

# تازه‌های شیمی

## شیمی جدید فسفر<sup>(۱)</sup>

فرایندهای زیستی دخالت می‌کند، این روش جدید می‌توانند به دست آوردن اجزای مورد عمل زیست‌شناختی «بدلی» را نیز امکان‌پذیر نماید تا به جای قسمت‌های طبیعی که فرایندهای حیاتی میکرو-ارگانیسم‌های زیان‌آور یا سلول‌های ناسالم آنها را از کار انداخته‌اند، جایگزین شوند. این ترکیبات همچنین می‌توانند ماده اصلی داروهای ضد میکروبی و ضد سرطانی به شمار آیند.

ترجمه ک. کوشا

## ترکیب آلومینیم - نیتروژن مشابه بورازین ساخته شد<sup>(۲)</sup>

نخستین ترکیب آلومینیم-نیتروژن مشابه بورازین توسط شیمیدانها در دانشگاه کالیفرنیا، دیویس [Engl. ۲۷، ۱۶۹۹ (۱۹۸۸)] سنتز و شناسایی شده و نام ساده «آلومازین» برای حلقه مسطح  $Al_2N_2$  که قلب این مولکول را تشکیل می‌دهد، پیشنهاد گردیده است.

ترکیب آلومازین با بازده زیاد از طریق یک واکنش حذفی دو مرحله‌ای بین تری‌متیل‌آلومینیم  $[Al(CH_3)_3]$  و یک مشتق آمین که دارای گروه ۲، ۶- ایزوپروپیل‌فیل است تولید می‌شود. این مولکول از یک حلقه شش‌عضوی مرکزی مسطح است که یک درمیان اتم‌های آلومینیم و نیتروژن دارد، تشکیل شده و متوسط طول پیوند  $Al-N$  آن برابر  $1.78 \text{ \AA}$  است. اتم‌های کربنی که با اتم‌های آلومینیم و نیتروژن حلقه پیوند دارند، با حلقه مرکزی هم‌صفحه‌اند.

این نوع پژوهش، که در دهه گذشته شتاب پیدا کرده، به گفته فیلیپ پاور استاد شیمی دانشگاه کالیفرنیا که مجری طرح سنتز آلومازین است، ادامه منطقی یک نظام در شیمی عناصر گروه اصلی است. اومی گوید «فکر اصلی این است که با دستکاری مناسب گروه‌های استخلافی می‌توان پیوندهای چندگانه‌ای را که عموماً تصور می‌شد ناپایدار باشند، پایدار ساخت.»

بورازین، که ترکیبی مشابه بنزن از بور-نیتروژن است، نخستین بار در سال ۱۹۲۶ سنتز شد. این مولکول بنزن مانده، ساختاری حلقوی و مسطح دارد و طول هر شش پیوند آن هم ارز بوده و الکترونی‌های پی در بالا و پایین صفحه مولکول نامستقرند.

پاور و همکاران او در سال ۱۹۸۶ سنتز و شناسایی ساختاری پیوند چندگانه بور-فسفر و در سال ۱۹۸۷ نخستین ترکیب مشابه بنزن را با بور-فسفر گزارش کردند.

اخیراً گروهی از پژوهشگران CNRS (مرکز ملی پژوهش‌های علمی) و مدرسه پلی‌تکنیک فرانسه روش جدیدی جهت سنتز پیوند دوگانه فسفر-کربن ابداع کردند. به این ترتیب سنتز یک رده جدید ترکیبات آلی-به‌ویژه مواد پلاستیکی-با خواص غیر قابل پیش‌بینی، امکان‌پذیر می‌شود.

از ده سال پیش، شیمیدانها جایگزین کردن بخشی از کربن اولفینها را که ترکیباتی با اهمیت زیاد صنعتی هستند، توسط فسفر مسورد پژوهش قرار داده‌اند. اما تا کنون روش‌های تولید این ترکیبات فسفردار که مشابه اولفینها هستند به اندازه کافی پیچیده و برای مولکول‌های شرکت‌کننده خطرناک بوده است. روش پژوهشگران فرانسوی دقیقاً بر این مشکل غلبه می‌کند.

ساخت ترکیبات فسفردار مشابه اولفینها می‌تواند بسیار سودمند باشد. اولفینها (یا هیدروکربن‌های اتیلنی) خصوصاً ماده اساسی مواد پلاستیکی یا بسپارهای بسیار متداول مانند پلی‌اتیلن هستند. این ترکیبات، مولکول‌هایی آلی با پیوند دوگانه کربن-کربن هستند به طوری که هر اتم کربن دو جفت الکترون را به اشتراک گذاشته است. حالت پیوند دوگانه  $P=C$  نیز چنین است. اما هنوز فسفردارای یک جفت الکترون آزاد است. در نتیجه فسفری که در روش باقیمانده مولکول را دستخوش آشفتنگی نمی‌کند، مانند قلاب کوچکی عمل می‌کند و می‌توان مولکول‌های دیگری را به مولکول آن متصل کرد تا خواص ویژه مورد انتظار حاصل شود.

بنابراین پیوند  $C=P$  از پیوند  $C=C$  واکنش‌پذیرتر است. به این دلیل است که تا کنون جز به کمک مراحل متعدد و پیچیده نمی‌توانستند آن را تولید کنند. از جمله این موارد مولکول‌هایی با ممانعت فضایی کافی بودند تا از منهدم شدن گروه  $C=P$  توسط محیط خارجی جلوگیری نمایند. پژوهشگران فرانسوی در حقیقت موفق به تغییراتی در روش ساده و ملایم موسوم به ویتیک شدند. برای این منظور پیوند دوگانه  $C=P$  را با متصل کردن به تنگستن به طور موقتی پایدار کردند. این اتصال را می‌توان بعداً حذف کرد. این کشف، چشم‌انداز بسیار هیجان‌انگیزی را می‌گشاید. در حقیقت از این پس دیگر هیچ چیز مانع از آن نخواهد بود تا تصور شود که می‌توان مثلاً پلی‌فسفاتیلن را سنتز کرد. این ماده به لطف فسفر خود قادر است به فلزات متصل شود و لذا خاصیت الکتریکی و مغناطیسی ویژه‌ای را دارا شود. همان‌طور که فسفر در بنیادی‌ترین

باشد بسیار نادر است، به طوری که ارزیابی میزان کوتاه شدن پیوند در این مورد، مشکل است.

پاور می گوید ساختار پرتو ایکس این ترکیب در حمایت از نامستقر بودن الکترونها بی است ولی طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون این ترکیب، هیچ گونه جابه‌جایی‌های غیرعادی که بتوان آن را به جریان چگالی الکترون در حلقه نسبت داد، نشان نمی‌دهد. وجود چنین جریانی در حلقه، که نشانه محکمی از خصیلت آروماتیسیته می‌باشد، در مورد حلقه‌های شش عضوی بور-فسفر توسط پاور و همکارانش دیده شده است.

ترکیب آلومازین از نظر گرمایی پایدار است ولی برعکس ترکیبات بور-فسفر مشابه بنزن، با اکسیژن و آب کاملاً واکنش پذیر است. پایداری ساختار حلقوی آلومینیم-نیتروژن به مقدار زیادی به اندازه گروه‌های استخلافی بستگی دارد. برای مثال، چنانچه گروه‌های ۲، ۶- ایزوپروپیل‌فنیل را به وسیله گروه‌های ۲، ۴، ۶- متیل‌فنیل جانشین کنیم در واکنش، پلی‌ایمینو آلانی از مرتبه بالاتر به دست می‌آید.

پژوهش‌های آتی در آزمایشگاه پاور روی سنتز و شناسایی انواع مشابهی از ترکیباتی که شامل آلومینیم و فسفر، و گالیوم و آرسنیک باشد و همچنین کوشش برای سنتز ایمینو آلانهای مونومر 'RAINR'، متمرکز خواهد بود.

ترجمه م. عابدینی

### ساختار ژئولیت بتا مشخص شد<sup>(۳)</sup>

ساختار فیزیکی ژئولیت بتا که یک ماده جاذب و در عین حال کاتالیزور است، در موسسه پژوهشی و مهندسی اکسون، مشخص گردید. جان نیوسام در سمپوزیومی که در مورد دانش غربال مولکولی تشکیل شده بود گفت که وی و همکارانش، ترکیبی از اندازه‌گیریهای مستقیم و الگوسازی کامپیوتری را برای بی‌بردن به این ساختار بسیار پیچیده به کار گرفتند. نیوسام می‌گوید که ژئولیت بتا پیچیده‌ترین ساختار ژئولیتی است که تا کنون مشخص شده است. با اینکه ژئولیت بتا، از همان تاریخ کشف آن در سال ۱۹۶۷، مورد استفاده قرار گرفته است، ولی ساختار آن تا کنون نامشخص باقی مانده بود.

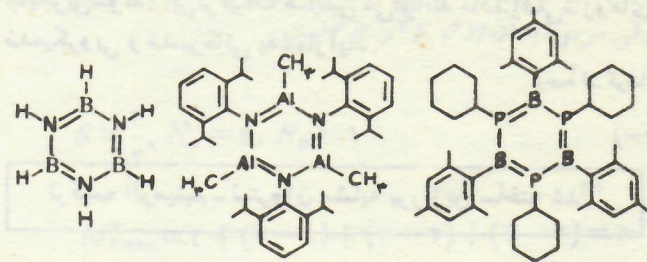
از داده‌های جذب و تفسیر کاتالیزوری چنین استنباط می‌شود که ژئولیت بتا احتمالاً دارای سیستم حلقه‌ای ۱۲ عضوی سه‌بعدی می‌باشد، این سیستم نشان می‌دهد که ساختار آن به ساختار فوجاسیت (Faujasite)، که یک ژئولیت تشکیل شده در طبیعت می‌باشد شبیه است. سرانجام، ساختار مزبور، با به کار گیری روشهای میکروسکوپی الکترون، پراش الکترون و الگوسازی کامپیوتری تعیین گردید. رهیافت حل این معمای ساختاری، متضمن ترکیب مدل حاصل از تصویر دوبعدی ساختار مشتق شده از تصویرگری با تفکیک بالا، با آگاهیهای مربوط به دو عنصر متقارن است که از پراش الکترون حاصل شده است. به کمک الگوسازی کامپیوتری، این داده‌ها، تولید الگوی ساختاری سه‌بعدی را ممکن ساختند.

ژئولیت بتا، هیبریدی است از دو ساختار متمایز، ولی در عین حال مرتبط به یکدیگر. هر دو، از واحد ساختاری نوع سوم که دارای

کوشش برای به وجود آوردن پیوندهای چندگانه بین عناصر سنگینتر گروه اصلی توسط تعدادی از پژوهشگران دنبال شده است. مشکل اصلی این است که مثلاً مولکولی مانند دی‌فسفن، با داشتن پیوند دوگانه فسفر-فسفر، تمایل دارد با مولکول دیگر دی‌فسفن ترکیب شده و مولکول دی‌میری با حلقه چهار عضوی اتمهای فسفر که با پیوندهای یگانه به یکدیگر متصلند به وجود آورد.

واکنش دی‌میر شدن از آن رو انجام می‌گیرد که چهار پیوند یگانه P-P از نظر ترمودینامیکی پایدارتر از دو پیوند دوگانه P=P است. این موضوع درباره پیوندهای دوگانه سیلیسیسیم-سیلیسیسیم و تعدادی از پیوندهای دوگانه بین عناصر گروه اصلی در ردیفهای اول و دوم جدول تناوبی، مثل کربن و سیلیسیسیم صدق می‌کند.

ترکیبات مشابه بورازین با ممانعت فضایی همراهند



بورازین

ترکیب آلومینیم - نیتروژن  
مشابه بورازین

ترکیب بور - فسفر  
مشابه بورازین

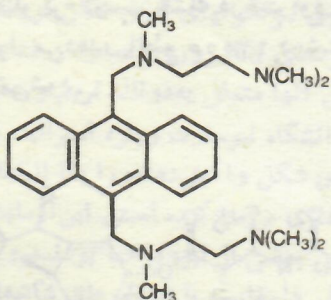
پاور به این نکته اشاره می‌کند که شیمی‌دانهایی مانند بروک در دانشگاه تورنتو، وست در دانشگاه ویسکانسین و یوشی فوجی در دانشگاه توکیو برای پایدار کردن سینتیکی پیوندهای دوگانه سیلیسیسیم - کربن، سیلیسیسیم - سیلیسیسیم و فسفر - فسفر از گروه‌های استخلافی حجیم استفاده کرده‌اند. پاور نیز برای سنتز پیوندهای چندگانه بور - فسفر از استراتژی مشابهی، البته با در نظر گرفتن عوامل یونی، استفاده کرده است.

پاور به این نکته اشاره می‌کند که آلومازین عضوی از یک گروه از ترکیباتی به نام پلی‌ایمینو آلانهاست. این مواد ترکیبات آلومینیم-نیتروژن با گروه‌های استخلافی مختلف آلکیل و آروماتیک می‌باشند. پلی‌ایمینو آلانها از نظر تنوع و تازگی ساختارهایی که می‌توانند اختیار کنند قابل توجه‌اند. ترکیباتی که با فرمول عمومی (RAINR)<sub>n</sub> مشخص می‌شوند عموماً یک استخوانبندی سه‌بعدی اختیار می‌کنند که در آنها هم آلومینیم و هم نیتروژن چهار کوئوردینانسی‌اند و مقدار n برابر چهار یا بزرگتر است. در ترکیبات (RAINR)<sub>n</sub> که مقادیر n آنها یک، دو یا سه است (مثلاً در مورد آلومازین، مقدار n مساوی ۳ است) حکایت از وجود پیوندهای چندگانه آلومینیم-نیتروژن دارند.

طول پیوند Al-N در پلی‌ایمینو آلانهای مرتبه بالاتر گستره‌ای از ۱۷۸۹ تا ۱۷۹۸ Å را در بر می‌گیرد و این یافته‌ها به گفته پاور حکایت از کوتاه شدن قابل ملاحظه طول پیوند در ترکیب آلومازین دارد. ولی، اطلاعات ساختاری روی ترکیباتی که شامل تشکیل پیوند بین آلومینیم سه کوئوردینانسی و نیتروژن سه کوئوردینانسی

### عامل کی لیت ساز جدیدی که شدیداً فلونورسان است<sup>(۴)</sup>

شیمیدانها در دانشگاه اوهایو عامل کی لیت ساز جدیدی را تهیه کرده اند که در اثر تشکیل ترکیب کمپلکس خاصیت فلونورسان آن ۱۰۰۰ برابر بیشتر می شود. ترکیباتی از این نوع را می توان در شناسایی و تعیین یونهای فلزی به روش فلونورسنجی به کار برد. عوامل موجود و مورد استفاده در فلونورسنجی تنها ۵۰ برابر افزایش فلونورسانس از خود نشان می دهند. ارائه پیشنهادهایی در باره مکانیسم افزایش فعالیت فلونورسانس می توانست منتهی به طراحی واکنشگرهای فلونورسان بهتر و مؤثرتری گردد. استادشیمی آلی آنتونی زارنیک و دانشجویانش دریافته اند که در محلولهایی با غلظت  $10^{-4}$  - ۱۰ مول از ۹، ۱۰- بیس [۲- دی متیل آمینو اتیل]- متیل آمینو [آنتراسن در استونیتریل، هنگامی که غلظت یون روی را از  $10^{-4} \times 0.5$  مول تا  $10^{-4} \times 2.5$  مول افزایش دادند، یا pH محلول را در همین غلظت تا زیر شش کاهش دادند، شدت فلونورسانس فزونی یافت.

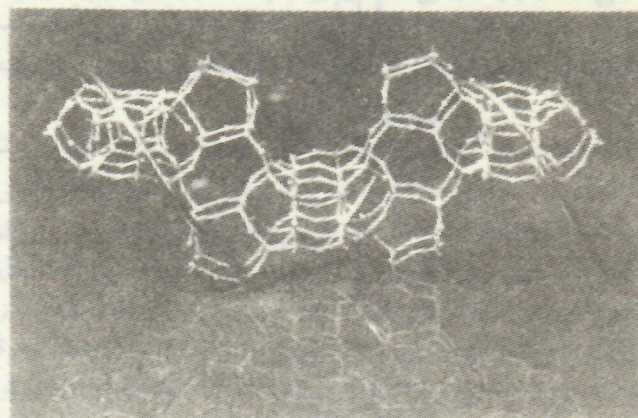
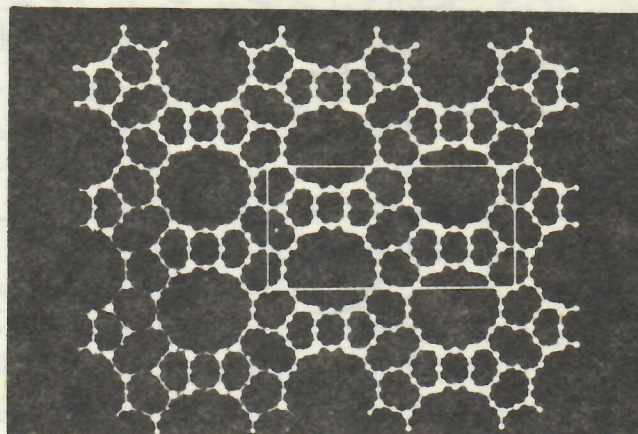


بر اثر کی لیت شدن، فعالیت فلونورسانس این واکنشگر افزایش می یابد

این گروه نتایج حاصل را بر اساس خاموش بودن فلونورسانس هسته آنتراسن در اثر دریافت الکترون از گروههای آمینی تفسیر کردند. هنگامی که گروههای آمینی با یونهای فلزی افزوده شده ترکیب کمپلکس تشکیل می دهند یا پروتون دار می شوند، دیگر زوج الکترونیهای خاموش کننده قابل عرضه نیستند و در نتیجه واکنشگر به صورت فزاینده ای فلونورسان می شود. در تأیید این نظر، آنها نشان دادند که با افزودن تترامیل اتیلن دی آمین به محلول ۹، ۱۰- دی متیل آنتراسن، شدت فلونورسانس محلول رو به کاهش می گذارد.

واکنشگر جدید برای تشخیص و شناسایی یون روی در محلولهای آبی قابل اعتماد نیست. علت این است که کی لیت در آب عمدتاً تفکیک می شود. پژوهشگران پیشنهاد می کنند که ترکیبات دیگری که با استفاده از کریپتانها ساخته می شوند، احتمالاً ثابتهای تجمع بزرگتری دارند و در نتیجه در محلولهای آبی نتایج بهتری به دست می دهند. به عنوان نمونه پژوهشگران در شرکت آلاید سیگنال واکنشگرهای فلونورسنجی را با استفاده از ۴- متیل کوماروکریپتانها ساخته اند که برای تشخیص و تعیین لیتیم، سدیم و پتاسیم مورد استفاده قرار می گیرند.

تقارن مرکزی می باشد حاصل گردیده و به صورت لایه هایی آرایش شده اند و ضمناً هردو دارای سیستمهای تخلخلی حلقه ای ۱۲ عضوی سه بعدی می باشند. زئولیت، چگالی بالایی از خطاهای انباشتگی را به نمایش می گذارد، زیرا لایه های متوالی باید به فرم دست چپ یا دست راست به هم متصل شوند. هردو نوع اتصال فوق، از احتمال یکسان برخوردارند.



نمایش ساختار زئولیت بتا به صورت گلوله و میله (عکس بالا)، واحد ساختاری اصلی به وسیله مستطیل نشان داده می شود. توجه کنید که این ساختار مسطح نیست. برخی گلوله ها در زیر و سایر گلوله ها در بالای سطح کاغذ قرار دارند. واحد ساختاری اصلی زئولیت بتا (عکس پایین) به فرمهای دست چپ و دست راست ملاحظه می شوند. سیم حلزونی، شکل «چوب پنبه کش» مانند این واحد را نشان می دهد. فرم دست چپ به کمک تصویر آینه ای تهیه شده است.

نیوسام می گوید که ساختار زئولیت بتا، در واقع، به چند دلیل، منحصر به فرد است. تنها زئولیت حاوی مقدار زیادی سیلیس، از سیستم تخلخلی حلقه ای ۱۲ عضوی سه بعدی کامل برخوردار است. این نوع زئولیت، تنها زئولیتی است که دارای یک درجه تقریباً تصادفی از اثرهای انباشتگی می باشد و باز هم ظرفیت جذب کامل خود را از دست نمی دهد. همچنین، این تنها زئولیت بسیار متخلخلی است که دارای نقاط تقاطع تخلخلی کایرالی است. این موضوع می تواند بسیار حایز اهمیت باشد زیرا الگوهای کایرال را می توان در روشهای در حال تکمیل سنتز زئولیت بتا به کار برد، و این زئولیتها را بعداً می توان در جداسازی مولکولهای کایرال که روش کار پژوهشی دقیق می باشد، به کار گرفت.

ترجمه م. ب. پورسید

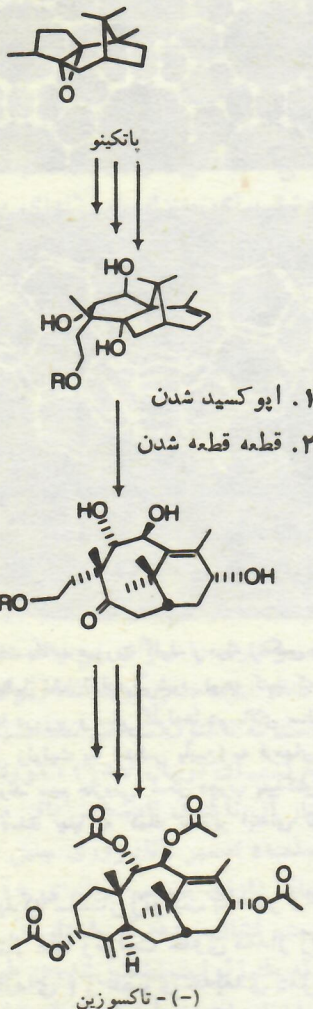
گامی مثبت در سنتز ترکیب کمیاب و ضد سرطان تاکسول (۵)

تاکسوزین در يك سمپوزیوم سنتز مواد آلی توضیح داد. همچنین این روش در يك مقاله کوتاه در [JACS, ۱۱۰, ۶۵۵۸ (۱۹۸۸)] گزارش شده است.

تاکسوزین، که از نظر ساختاری به پیچیدگی تاکسول نیست، مرحله دوم را در طرح سه مرحله‌ای هولتون برای تهیه ترکیبات گروه تاکسین تشکیل می‌دهد. او می‌گوید «هدف اولیه ما ساختن سیستم سه حلقه‌ای تاکسین بود که در سال ۱۹۸۴ گزارش شد».

البته تهیه خود تاکسول هدف نهایی این طرح است. هولتون ضمن اشاره به این نکته که گروه‌های متعدد دیگری نیز در صدد تهیه تاکسول هستند، می‌گوید «ساختن این ترکیبات

قطعه قطعه کردن حلقه يك مرحله کلیدی در سنتز تاکسوزین است.



آسان نیست. اسکلت اصلی آنها يك سیستم حلقه‌ای غیر عادی است و شامل يك حلقه هشت عضوی با پل اولفینی است. حلقه‌ها نسبتاً محکم‌اند و با وجود این باید گروه‌ها و عوامل زیادی با آرایش فضایی صحیح در آنها استخلاف شود.»

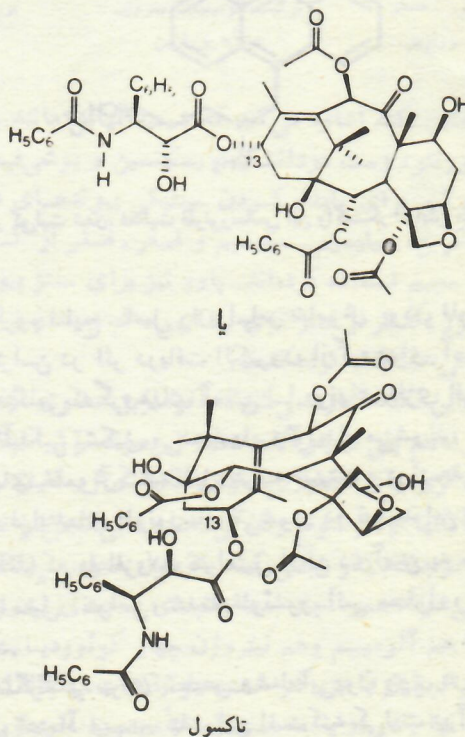
او می‌گوید «این کاری بسیار غیر قابل پیش‌بینی است. ما به عنوان شیمی‌دان می‌دانیم که اطلاعاتمان در مورد واکنش‌پذیری و هم‌صورت‌های حلقه‌های هشت عضوی کم است. ما بسیار

گروهی از شیمی‌دانهای دانشگاه فلوریدا گام مهمی را در سنتز تاکسول که يك ماده طبیعی کمیاب با فعالیت ضد سرطانی است، برداشتند. پروفیسور ا. هولتون و همکارانش با سنتز تاکسوزین، که اولین سنتز کامل يك ماده طبیعی دارنده اسکلت حلقوی تاکسول است، در يك مسیر صحیح به سوی هدف پیش می‌روند.

تاکسول، که نخستین بار در ۱۹۷۱ از پوست درخت سرخ‌دار *Taxus brevifolia* (yew tree)، استخراج گردید، توسط مؤسسه ملی سرطان آمریکا از نظر خواص ضد سرطانی آن مورد آزمایش‌های کلینیکی قرار گرفته است.

ماتیو سافنس شیمی‌دان و عضو شاخه مواد طبیعی مؤسسه ملی سرطان می‌گوید «در این زمینه نتایج امیدبخشی را در رابطه با سرطان تخمدان مشاهده کرده‌ایم. اما به علت کمبود این دارو هنوز مطالعات جامعی در این مورد صورت نگرفته است.»

مقدار اندکی تاکسول که در اختیار مؤسسه ملی سرطان قرار می‌گیرد، از جنگلهای کالیفرنیا، اورگون و واشنگتن تهیه می‌گردد. از آنجا که هر کیلوگرم پوست خشک درخت فوق‌الذکر فقط ۵۰ تا ۱۰۰ mg تاکسول می‌دهد، با قطع ۱۲۰۰۰ درخت تنها ۲۵ kg از این دارو تهیه می‌شود.



در این باره سافنس می‌گوید «مشکل اصلی در تهیه این ترکیب از منابع طبیعی این است که درختهای مذکور به کندی رشد می‌کنند در حالی که ما سریعتر از میزان رشد، آنها را درومی‌کنیم.» مؤسسه ملی سرطان چندین پروژه تحقیقاتی را که منظور آنها سنتز تاکسول است حمایت می‌کند. هولتون به‌تنهایی يك میلیون دلار بودجه مؤسسه را در اختیار دارد. او روش خود را در سنتز

محافظه کارانه عمل می کنیم و مولکول را به صورت قطعات نسبتاً کوچک می سازیم.»

واکنش اصلی درستت تا کسوزین، که شامل حدود ۳۰ مرحله است، قطعه قطعه کردن یک اپوکسی الکل دو حلقه ای است. نقطه شروع در این سنتز (-)  $\beta$ -پاتکولین اکسید است که با نام تجارتنی پاتکینو فروخته می شود. پس از بازآرایی حلقه پاتکولین و انجام چند مرحله دیگر، یک اولفین واسطه ای به دست می آید که کلید ورود به مرحله قطعه قطعه کردن است. این گروه اولفین را به اپوکسید تبدیل می کنند و سپس اپوکسید ناپایدار حاصل را بدون جدا کردن، مستقیماً قطعه قطعه می کنند؛ در نتیجه ترکیبی حاصل می شود که دارای دو حلقه از اسکلت سه حلقه ای تاکسان، از جمله حلقه هشت عضوی، می باشد. ادامه و تکمیل دیگر مراحل سنتز به تشکیل تا کسوزین با بهره کلی ۲۰ الی ۲۵٪ می انجامد.

هولتون در نظر دارد با ابداع واکنشهایی که به وسیله آنها قطعات بزرگتری را در مراحل کمتری بتوان به یکدیگر پیوند داد، روش خود را درستت تا کسوزین بهبود بخشد و اصلاح کند. نکته دیگر اینکه این گروه توانسته اند (-) تا کسوزین را سنتز کنند در حالی که ترکیب طبیعی انانتیومر (+) است. در این مورد هولتون معتقد است که با استفاده از انانتیومر دیگر پاتکینو [یعنی (+) - پاتکینو]، انانتیو طبیعی تا کسوزین را نیز با این روش می توان تهیه کرد.

هدف بعدی گروه هولتون تا کسول است. اما از تا کسوزین تا تا کسول راه درازی در پیش است که در طی آن گروههای عاملی زیادی باید به صورت فضاویژه در ترکیب گذاشته شود. برای انجام این مهم، مرحله الحاق زنجیر جانی به ۱۳-C، که عامل اصلی خواص ضد سرطانی تا کسول است، یک مانع جدی به شمار می آید. زیرا گروه هیدروکسیل در ۱۳-C داخل یک حفره مولکولی قرار دارد و در نتیجه استری کردن انتخابی آن بسیار مشکل می گردد. اما اخیراً گروهی از شیمی دانهای فرانسوی به رهبری آندره گرین از دانشگاه ژوزف فوریه (گرونوبل) روشی را گزارش کرده اند که با استفاده از آن می توان زنجیر جانی N-بنزیل فیل ایزوسرین را به مولکول متصل ساخت [JACS, 110, 5917, (1988)]

هولتون می گوید «ما امیدواریم سرانجام بتوانیم روشی را برای سنتز تا کسول توسعه دهیم که بهتر از روش استخراج این ترکیب از درخت سرخدار باشد. همچنین می کوشیم از چگونگی عمل تا کسول به عنوان یک ترکیب ضد سرطان سر در آوریم. با کسب این دانش ما خواهیم کوشید مولکولهای کوچکتری را بیابیم که عوامل ضد سرطان مؤثر و فعالی باشند.»

ترجمه س. ا. میرشکرای

### خواص کاتالیزوری الکهای مولکولی کربنی<sup>(۳)</sup>

خواص کاتالیزوری الکهای مولکولی کربنی در یک بررسی جدید در دانشگاه دلاوار مرکز علوم و تکنولوژی کاتالیزورها، مورد آزمایش مجدد قرار گرفته است. هنری فولی، یکی از پژوهشگران

این مرکز، در یک سمپوزیم مربوط به علوم الکهای مولکولی اظهار داشت که الکهای مولکولی کربنی با عوامل کاتالیزوری ضمیمه ممکن است علاوه بر تواناییهای جداسازی مانند گزینش پذیری بر اساس شکل واکنش دهنده، خواص کاتالیزوری نیز ارائه دهند.

الکهای مولکولی کربنی بی شکل اند و ابعاد متوسط منافذ آنها در گستره ابعاد بحرانی (قطرهای مولکولی) مولکولهای کوچک است. الکهای کربنی معمولاً از طریق گرما کافت پیش مواد کربن دار سنتزی و طبیعی تهیه می شوند. در صورت استفاده از محیطهای کلانده یا اکسند هین گرما کافت، می توان به سطوح الکهای کربنی ویژگیهای گوناگونی داد.

در سالهای اخیر، الکهای مولکولی کربنی به صورت غشاهای پهن و لوله های موین از طریق گرما کافت پلی آکریلونیتریل با شکلهای هندسی متنظر تولید شده اند. فولی اشاره می کند که با استفاده از این الکها، گزینش پذیریهای جداسازی عالی، حاصل شده است. اندازه منافذ از ۳ تا ۲۵ Å تغییر می کند. گزینش-پذیریهایی به بزرگی ۱۰۰ به ۱ بین مولکولهایی مشاهده شده است که ابعاد بحرانی آنها اختلافهای کوچکی در حد ۲ Å را دارند. در حال حاضر، الکهای مولکولی کربنی اصولاً به دلیل توانایی آنها در جداسازی مولکولهای گازی شکل کوچک، معروف اند. در این میان کاربردهای کاتالیزوری، معدود و نادر بوده اند. شاید، قابل توجه ترین آنها متعلق به دونالد تریم و همکاران او در بخش شیمی صنعتی دانشگاه نیوساوت ویلز، استرالیا، باشد. وی گزینش-پذیری بر اساس شکل واکنش دهنده را با الکهای کربنی حاوی کاتالیزورهای فلزی بررسی کرده است. این آزمایشها بیشتر در مورد واکنش ترجیحی بعضی از ایزومرها بودند و نشان دادند که اولفینهای خطی در مقایسه با ایزومرهای شاخه ای، ترجیحاً کاهش می یابند. سایر پژوهشهای گروه تریم در باره ایزومری شدن سیس-ترانس ۱، ۲-دی متیل سیکلوپنتان، آروماتیک شدن سیکلو هگزان و حلقه ای شدن با هیدروژن زدایی ایزواکتان بوده است.

فولی علاقه مند به تهیه و شناسایی الکهای مولکولی کربن-پایه جدید است که دارای عواملی از قبیل اکسیدهای آلی و فلزات گوناگون اند. هدف، درهم آمیختن خواص الک کنندگی مولکولی کربنها با خواص فیزیکی و شیمیایی سطحی اکسیدهای مهم در ساختارهای کامپوزیتی است. فایده کامپوزیتها در این است که قابل تطبیق برای کاربردهای ویژه هستند. اولین هدف، شناسایی الکهای مولکولی کربن اصلاح شده با اکسیدهای معدنی (IOM-CMS)\* است.

اکسیدهای معدنی مانند آلومین، سیلیس، سیلیس-آلومین، تیتان دیوکسید و تیتان دیوکسید زیر کونیم دیوکسید خواص مطلوبی دارند که در کربن خالص یافت نمی شود. این خواص عبارتند از اندازه بسیار متنوع منافذها در گستره درشت منافذ تا میان منافذ، برهم کنشهای متکی بر فلز، قدرت اسیدی یا بازی ذاتی. از سوی دیگر، کربنهای مشتق از بسیار منافذ فوق العاده ریزی دارند که برای الک کردن مولکولی ضروری است، اما از نظر شیمیایی نسبتاً

\* (IOM-CMS) مخفف Inorganic Oxides Modified-Carbon Molecular Sieves است.