

مقالات کوتاه

○ فوق اشباع- نظری نو به واژه‌ای کهنه

تبلور فرایندی است که از لحاظ اقتصادی اهمیت زیادی دارد. در این مقاله روش سنتی فوق اشباع‌شدگی نسبی، با نیروی محرکه حقیقی ترمودینامیکی تبلور مورد مقایسه قرار گرفته است. واژه فوق اشباع در اصل برای توصیف کیفی پدیده‌ای به کار برده می‌شود که به موجب آن غلظت جسم حل شده در یک محصول از مقدار مربوط به حلالیت تعادلی اش بیشتر باشد. در مروری تاریخی بر موضوع رشد بلور بوکلی^۱ قدیمیترین استفاده احتمالی از این واژه را به لمان^۲ در سال ۱۸۸۸ و پس از این دانشمند به استوالد^۳ نسبت داده است. سالیان متمادی فوق اشباع‌شدگی به یک معنی کمی به عنوان پارامتری که مبین نیروی محرکه‌ای برای تبلور باشد به کار می‌رفته است. و هنوز برای توصیف نظریه‌ها و فرایندهای رشد بلور به کار می‌رود که اغلب به شکل منحنیهای سرعت رشد بلور بر حسب فوق اشباع‌شدگی ظاهر می‌گردد.

معمولاً دانشجویان شیمی در مورد اهمیت اقتصادی تبلور و فرایندهای رشد بلور و اینکه در بیشتر صنایع شیمیایی تولید مواد حجیم به تبلور بستگی دارد اطلاعات اندکی دارند. سالیانه میلیونها تن از فراورده‌های بلوری شناخته شده مثل سدیم کلرید، اوره، ساکاروز یا آمونیوم نیترات تولید می‌شود. علاوه بر این تولید انبوه مواد شیمیایی به هم چسبیده مسئله تولید تک بلورها نیز وجود دارد که صنایع الکترونیکی و اپتیکی وابسته به وجود آنهاست. درای بورگ^۴ در مورد فرایند انشعابهای رشد بلور در صنایع جدید گزارشی ارائه نموده است. نظر به اهمیت اقتصادی و علمی فرایندهای صنعتی رشد بلور و مراجعه‌های مکرر به فوق اشباع‌شدگی در متون شیمی بجاست که این واژه آشنا را با دقت بیشتری بررسی کنیم. اگر فوق اشباع‌شدگی را تنها به صورت اختلاف بین غلظت یک محلول و حلالیت تعادلی حقیقی بیان کنیم، آن گاه به نظر می‌رسد که همان واحدهای به کار برده شده برای حلالیت را خواهد داشت، بنابراین کاری معمولی است که فوق اشباع شدن را به عنوان جزئی از حلالیت تعادلی بدانیم و به فوق اشباع نسبی که یک پارامتر فاقد دیمانسیون است برسیم.

$$\sigma = \frac{C - C_0}{C_0}$$

که در آن C غلظت محلول و C_0 حلالیت تعادلی ماده حل شده است.

1. Buckley 2. Lehmann 3. Ostwald 4. Dryburgh

علی‌رغم اینکه تعریف σ طوری انتخاب شده است که آن را مستقل از واحد می‌سازد اما مولین^۱ نشان داده است که مقدار عددی σ باز به واحدی که بیان‌کننده غلظت باشد، بستگی دارد. تحقیقات اخیر در نظریه تبلور با استفاده از عبارت ترمودینامیکی فعالیت انجام می‌شود که مسلماً روش مناسبتری است. کار وان لوون^۲ در زمینه این نظریه دقیقتر مثال خوبی است که در آن نیروی محرکه تبلور بر حسب تمایل به رشد (رشد خواهی) بیان شده است. با وجود این فوق اشباع‌شدگی اگر با احتیاط به کار گرفته شود باز هم پارامتر مفیدی خواهد بود و متون شیمی خود گویای این مطلب است.

استفاده از σ به عنوان شاخص نیروی محرکه تبلور بستگی به این فرض مستتر دارد که این عامل با برخی از نیروهای محرکه اساسی مانند اختلاف پتانسیل شیمیایی، یا انرژی آزاد، نسبت مستقیم دارد. اکثر محلولهای به کار برده شده در رشد بلور دارای غلظت زیاد هستند. برای عملیات رشد بلور در محلول به طور عمده ماده حل‌شونده‌ای با حلالیت زیاد و دمای مناسب ضریب حلالیت انتخاب می‌شود. این محلولها از حالت ایده‌آل بسیار دور هستند و در نتیجه خواص ترمودینامیکی آنها تابع ساده‌ای از غلظت نیست. لذا ما در موقعیتی هستیم که پارامتری را که فقط برای محلولهای رقیق یا ایده‌آل مناسب است برای محلولهای غلیظ غیر ایده‌آل به کار می‌بریم. در بیشتر متون مقدماتی شیمی فیزیک این کار بردرسماً توجیه نشده است، هر چند که کتاب اخیر بر ایس^۳ در زمینه فرایندهای رشد بلور تا حدودی این مسئله را مورد بحث قرار داده است. هدف این مقاله مقایسه فوق اشباع شدن نسبی با نیروی محرکه حقیقی ترمودینامیکی تبلور است و محدودیتهای آن را در مورد ترکیبات یونی شناخته شده مورد بحث قرار می‌دهد؛ ما در ابتدا تغییر انرژی آزاد مناسب را از اصول ساده نتیجه می‌گیریم. نخست انحلال یک جامد یونی دو تایی AB و تولید یونهای آبگرفته A^+ و B^- را در نظر بگیریم. در یک محلول ایده‌آل برای همه پتانسیلهای شیمیایی می‌توان عباراتی به صورت زیر نوشت:

$$\mu_j = \mu_{0j} + RT \ln x_j$$

که در آن μ_{0j} تنها تابعی از دما و فشار است و x_j جزء مولی ترکیب

1. Mullin 2. Van Leeuwen 3. Brice

تازه‌های شیمی

حجره ماندها را می‌سازند. با وجود این، آنتی‌بیوتیک‌های پلی‌اتر طبیعی با استفاده از زنجیرهای تتراهیدروپیران و تتراهیدروفوران که فاقد هرگونه ماکروسیکلی هستند، به خوبی با کاتیونها اتصال می‌دهند. برای مطالعه چگونگی انجام این عمل، پژوهشگران دانشگاه‌های کلمبیا و دلوار دوترکیب الگوساخته‌اند که دربردارنده زنجیرهایی از حلقه‌های تتراهیدروپیران هستند [J. Am. Chem. Soc., 111, 3439 (1989)]. این شیمیدانان دریافته‌اند که این ترکیب‌ها درست مانند ماکروسیکلها، آزادی صورتبندی بسیار محدودی دارند. آنها در صورتبندی‌هایی کم انرژی پیش‌سازمان یافته‌اند که برای اتصال کاتیون مساعد است و در مقایسه با سایر لیگاندهای دارای همان تعداد اکسیژن، کمپلکسهای قویتری با کاتیونهای فلزات قلیایی تشکیل می‌دهند.

لیزر، بلورهای بسیار را دوباره ردیف می‌کند^(۳)

طبق نظر رونالد سالوی استاد و رئیس بخش مهندسی شیمی دانشگاه کالیفرنیا جنوبی، یک دسته شعاع لیزر، می‌تواند بلورهای موجود در مواد بسیاری را به دقت دوباره ردیف کند. سالوی چند هفته پیش در کنفرانس فنی سالانه جامعه مهندسان پلاستیک در شهر نیویورک اظهار داشت که تکنیک لیزر، پیشرفتی در گرمایش برای این کار، یعنی کار دوباره ردیف شدن است. ذوب و سرمایش سنتی بسیاری نیم‌بلورین مانند پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، پلاستیکی با گویهای بلوری متقارن بی‌نظم تولید می‌کند. اگر نمونه به آهستگی از درون آونی رد شود، گویهای بلورین، طویل و ردیف می‌شوند. چنین تبلور جهت‌داری می‌تواند خواصی نظیر استحکام کششی و سخت‌پایی را بهبود بخشد. طبق نظر این دانشمند، برتری روش لیزر در دقت بسیار بالای آن است.

ترکیبهای هیدروکسی استیلین از راه نور شیمیایی ساخته شدند^(۴)

ترکیبهای هیدروکسی استیلین (انیولها) همدیفیایی با پیوند سه‌گانه از انولها، از طریق نور شیمیایی در یک ماتریس آرگون تولید شده‌اند که در آن طیف IR ترکیب مادر یعنی هیدروکسی استیلین (اتیول) به دست آمد [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 28, 181 (1989)]. در یک بررسی مشابه، دو ترکیب هیدروکسی استیلین برای اولین بار در محلول تولید شدند [J. Am. Chem. Soc., 111, 2355 (1989)]. این امر مطالعه سینتیک واکنش و سایر

ترکیبهای نوظهور گوگرد از پیاز به دست آمد^(۱)

در جستجوی عوامل ضدنفس تنگی از پیاز پژوهشگران دانشگاه ایالتی نیویورک، دانشگاه مونیخ و فرهنگستان علوم مجارستان دوترکیب فعال زیست‌شناختی نوظهور کشف کرده‌اند و آن را با استفاده از واژه آلمانی پیاز یعنی سویبل (Zwiebel)، سویبلانس می‌نامند [J. Am. Chem. Soc., 111, 3085 (1989)]. یکی از پژوهشگران اصلی اظهار می‌دارد که براساس داده‌های طیف‌بینی، این ترکیبها عبارت‌اند از ایزومرهای ۲،۳-دی‌متیل-۵،۶-دی‌تیا بی‌سیکلو [۲.۱.۲] هگزان-۵-اکسید که در پیاز از ۱-پروپن سولفونیک اسید منشأ می‌گیرد. براساس ملاحظات بیوستتزی پژوهشگران سنتز تک مرحله‌ای فضا ویژه و ساده این ترکیبها را تکامل بخشیده‌اند. این سنتز از طریق اکسایش ایزومرهای بیس (۱-پروپنیل) دی‌سولفید در 40°C توسط پراستیک اسید و گرم کردن بعدی تا 8°C و آماده سازی سریع انجام شده است. به گفته پژوهشگران طب سنتی مربوط به استفاده از پیاز برای معالجه زخم نیش حشرات و تنگی نفس الهام بخش این کار بوده است.

ابراهای تابان نشانه‌ای از متان اتمسفر^(۲)

طبق نظر گروهی از متخصصان علوم اتمسفری افزایش برخورد با ابرهای شب‌تاب، ابرهای درخشانی که در ارتفاعات بسیار بالا در شب دیده می‌شود، نتیجه‌ای از افزایش غلظت متان در اتمسفر است [Nature, 338, 490 (1989)]. پژوهشگران بخش علوم اتمسفری، سیاره‌ای و فیزیک نجومی دانشگاه کلرادو متوجه شدند که ابرهای شب‌تاب از یخ آبی تشکیل شده‌اند که در مرز بین استراتوسفر و مزوسفر متبلور می‌شود. بخار آب محصول واکنش متان با رادیکال هیدروکسیل است. بدین ترتیب افزایش تدریجی متان در اتمسفر که طی قرن گذشته به اثبات رسیده است نیز ممکن است موجب افزایش آب استراتوسفر و ابرهای شب‌تاب شده باشد. دانشمندان خاطر نشان می‌کنند که ابرهای شب‌تاب هرگز قبل از ۱۸۸۵ مشاهده نشده بودند. این امر با فرضیه آنها مبنی بر اینکه درخشندگی ابرها باید نشانه‌ای از میزان متان باشد، سازگاری دارد.

طبقه تازه‌ای از میزبانهای کاتیونی پیش‌سازمان یافته ساخته شدند^(۳)

متخصصان شیمی آلی برای تهیه یک لیگاند کاتیونی بهتر، معمولاً ماکروسیکلها یا از آن بهتر پلی‌ماکروسیکلها را به کار می‌گیرند.

بتوانند آرگون را اکسیدکنند، وجود ندارد. از این رو این سنتز مستلزم این است که ATF^+ یا F^+ به صورت پیش ماده تولید شده باشد. پژوهشگران اضافه می کنند: «بدین ترتیب سنتز يك نمك ATF^+ پاموانع سهمگینی همراه است، ولی این کاتیون باید يك اکسئنده با قدرتی بی سابقه باشد.»

راهی نو در کربوکسیلات زدایی توسط فوتوستنز^(۷)

شیمیدانان ژاپنی راهی نو برای کربوکسیلات زدایی از اسیدهای کربوکسیلی غیر فعال توسط انتقال الکترون فوتوستنزی یافته اند. پژوهشگران بخش شیمی دانشگاه اوزاکا اظهار می دارند که واکنش با به کارگیری تابشدهی نورمرئی در حلالهای آبی با بهره زیاد روی می دهد [J. Am. Chem. Soc., 110, 8736 (1988)]. ابتدا با استفاده از دیسیکلو هگزیل کربودی ایمید، يك N -آسیلوکسی فتال ایمیداز کربوکسیلیک اسید N -هیدروکسی فتال ایمید، تهیه می شود. آن گاه محلولی از N -آسیلوکسی فتال ایمید درایزوپروپیل الکل و آب در حضور ترسیو بوتیل تیول و يك حساسگر مانند ۱،۶-بیس (دی متیل آمینو) پیرن، تابش می بیند. بعد از حدود دو ساعت، محصول کربوکسیلات زدایی شده همراه بادی-ترسیو-بوتیل دی-سولفید، فتال ایمید و حساسگر، بازیابی می شود. پژوهشگران معتقدند که واکنش از طریق انتقال الکترون از حالت برانگیخته يك تایی حساسگر به N -آسیلوکسی فتال ایمید، روی می دهد. این روش را می توان در مورد گستره وسیعی از کربوکسیلیک اسیدها از جمله آمینو اسیدهای با N محافظت شده به کار برد.

ذرات سطحی همچون محلول رقیق عمل می کنند^(۷)

مجموعه هایی از ذرات کوچک ایندیم و پلانزول نقطه ذوبی را نشان می دهند که از قانون راول پیروی می کند. بدین معنی که اتمهای سطحی مانند ذرات حل شده در يك محلول رقیق عمل می کنند. این آزمایش توسط پژوهشگران انستیتوی فیزیک دانشگاه کولن آلمان غربی، انجام گرفته است [Science, 242, 1671 (1988)]. این پژوهشگران سیستمهای مزوسکوپی (mesoscopic) را مورد بررسی دقیق قرار دادند که خواصی بین خواص اتمها یا مولکولهای منفرد و خواص ماده توده ای دارند. در چنین سیستمهایی، که در میکروالکترونیک و پژوهش مواد مورد توجه اند، تعداد اتمها یا مولکولهای واقع در سطح، نزدیک تعداد آنها در حجم است. این پژوهشگران دمای ذوب مشاهده شده مربوط به ذرات فلز با اندازه های پایینتر از میکرومتر را برحسب اندازه ذره رسم کردند و دریافتند که نقطه ذوب با کاهش اندازه ذره چنان پایین می آید که گویی ذرات مولکولهای حل شده ای هستند که از قانون راول پیروی می کنند. به گفته ایشان «از این نتایج چنین برداشت می شود که برخی سیستمهای مزوسکوپی به جای يك ماده تک جزئی، محلولهای دوتایی را نمایش می دهند.»

تک لایه آلی رشد کانی را کنترل می کند^(۸)

در آزمایشی که تا حدی روشن می کند چگونه موجودات دریایی

رفتارهای محلولی را امکان پذیر می سازد. گونه های هیدروکسی استیلن در هردو مورد از راه نور شیمیایی تولید شدند. اولین دلیل تجربی مبنی بر وجود این طبقه از مولکولها تنها سه سال پیش هنگامی به دست آمد که ترکیب مادر در فاز گازی تولید و توسط طیف سنج جرمی متوالی شناسایی شد. هیدروکسی استیلن به عنوان يك جزء احتمالی تشکیل دهنده شعله ها، اتمسفرهای سیاره ای و ابرهای بین ستاره ای به حساب آمده است. کار جداسازی ماتریسی توسط پژوهشگران انستیتوی شیمی فیزیک دانشگاه بال سویس و بررسی محلولی توسط پژوهشگران بخش شیمی دانشگاه تورنتو همراه با شیمیدانان بال انجام گرفت.

ارتباط بین میزان کلسترول بالا و نقص ژنی مشخص شد^(۵)

از يك جهش که منجر به جایگزینی يك تك آمینو اسید با دیگری می شود به عنوان اساس وراثتی مقادیر بالای کلسترول لیپوپروتئین با چگالی کم (LDL)، پرده برداشته شد. این ماده با بیماری قلب ارتباط دارد. حدود دو سوم کلسترول موجود در پلاسماي خون توسط کلسترول LDL حمل و به هنگام اتصال بخش پروتئینی LDL به گیرنده های LDL در جگر و سایر سلولها، برداشته می شود. پژوهشهای پیشین نشان داده است که در برخی افراد دارای مقادیر بالای کلسترول LDL، نقصهای وراثتی در گیرنده ها وجود دارد. اینک پژوهشگران در انستیتوی پژوهشی قلب و عروق دانشگاه کالیفرنیا نشان داده اند که وجود يك نقص در ژنی که برای خود LDL رمز می دهد نیز منجر به مقادیر بالای کلسترول LDL می شود [Proc. Natl. Acad. Sci., 86, 587 (1989)]. این پژوهشگران و همکارانشان از دانشگاه تکزاس این موضوع را درباره خانواده های متعدد با اعضای دارای مقادیر بالای کلسترول LDL مطالعه کردند و دریافتند که همگی آنها يك دگرگونی مشترک در ژنی دارند که برای نیمه حاوی انتهای کربوکسی بخش پروتئینی LDL رمز می دهد. این دگرگونی منجر به يك استخلاف گلوتامین با آرژینین در ناحیه ای از مولکول می شود که به اتصال آن به گیرنده مربوط است.

مواردی برای ترکیبهای آرگون پیشنهاد شد^(۶)

آیا کریپتون سبکترین گاز نجیبی است که از نظر شیمیایی واکنش پذیر است یا آرگون را نیز می توان برای تشکیل ترکیبها به دام انداخت؟ گروهی از شیمیدانان نظری که در تلاش پاسخ به این پرسش اند اعتقاد دارند که محتملترین نامزد برای يك ترکیب آرگون باید نمکی از کاتیون ArF^+ باشد. طبق گزارشهای قبلی، این کاتیون را می توان به صورت يك گونه پایدار در فاز گازی تولید کرد. ولی تاکنون هیچ کس گزارشی در مورد ساختن يك نمک یا محلول پایدار حاوی آرگون یا یکی از گازهای نجیب سبکتر ارائه نکرده است. اخیراً یکی از پژوهشگران دانشگاه ماربورگ آلمان غربی محاسبات بسیار دقیقی انجام داده است که براساس آن $ArF^+AuF_6^-$ و $ArF^+SbF_6^-$ ممکن است در دمای پایین پایدار باشند. [J. Am. Chem. Soc., 111, 31 (1989)]. با وجود این به گفته یکی از «دانشمندان» دانشگاه مریلند، احتمال اینکه AuF_6^- یا SbF_6^-

که احتمالاً جریان را در این ابرساناهای جدید حمل می‌کنند. پژوهشگران یافته‌های خود را در [Nature, 336, 211 (1988)] به چاپ رساندند.

گیرنده‌های سنتزی با آدینها پیوند می‌دهند^(۱۰)

کی‌لیتهای مولکولی جدید که به طور گزینشی بامشتقهای آدین پیوند می‌دهند توسط شیمیدانان دانشگاه پیتمبورگ سنتز شدند [Science, 242, 266 (1988)]. این مولکولها آدنوزین و دزوکسی‌آدنوزین را بین لایه‌های آبی که توسط محلول کلروفرم جدا شده است، عبور می‌دهند ولی سیتیدین یا گوانوزین را حمل نمی‌کنند. مولکولها یک شکاف مولکولی دارند که توسط تراکم تری‌اسید کمپ با گروههای جداکننده‌ای چون دی‌آمینهای آروماتیک، ایجاد شده است. هسته پورین با گیرنده‌های سنتزی از طریق تشکیل پیوندهای هیدروژنی و همچنین برهم‌کنشهای توده‌ای آروماتیک، کی‌لیت می‌دهد. به گفته این پژوهشگران: «استفاده از گیرنده‌های سنتزی برای هدفهای زیست‌شناختی کوچک ممکن است در تحویل دارو کاربرد داشته باشد».

ماریچ دوگانه دور پنج یون مس حلقه می‌زند^(۱۱)

دومولکول که هر کدام شامل یک زنجیر خطی از پنج واحد پی‌یریدین هستند، به طور خود به خود دور پنج یون مس (I) در محلول حلقه می‌شوند تا یک کمپلکس ماریچی دو رشته‌ای مشابه DNA تشکیل دهند. این جدیدترین یافته برندگان جایزه نوبل اخیر یعنی ژان ماری لن و همکاران وی از دانشگاه لوئی‌پاستور در استراسبورگ فرانسه است [Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 27, 1095 (1988)]. گروه لن قبلاً کمپلکسهایی با استفاده از زنجیرهای کوتا‌تر واحد‌های بی‌پی‌یریدین ساخته بودند. در حالی که ماریچ دوگانه DNA توسط پیوندهای هیدروژنی و برهم‌کنشهای توده‌ای به هم پیوسته است، ساختار کمپلکس جدید مس به طور عمده توسط کوئوردیناسیون بین Cu^+ و نیتروژنهای واحد‌های بی‌پی‌یریدین تعیین می‌شود. به گفته لن، کمپلکس، یک نانو ساختار خورد سازمان یافته کایرال حاوی یک رشته از یونهای فلز است. از این رو، ممکن است در زمینه گونه‌های عاملی بامقیاس نانو و وسایل مولکولی مستعد باشد.

NMR سیلیسیم - ۲۹ کمی در جهت مطالعه لیگنینها^(۱۲)

به گفته یکی از شیمیدانان مرکز پژوهش بخش کشاورزی در مادیسون ویسکانسین، طیفهای رزونانس مغناطیسی هسته سیلیسیم ترکیبهای لیگنین سیلیدار، برای مطالعه بسیاری از پیچیده چوب بسیار مفید است. این پژوهشگر اظهار می‌دارد که طیفهای سیلیسیم - ۲۹ در مقایسه با NMR کربن - ۱۳ حساسیت بیشتری دارد و می‌توان آنها را سریعتر به دست آورد.

این شیمیدان، نتیجه پژوهشهای خود را در سمپوزیومی درباره شناسایی بسیاری از دیواره سلولی گیاهان توسط NMR که به طور عمده بر لیگنین متمرکز بود؛ ارائه داد. به گفته یکی از شیمیدانان

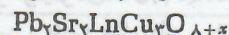
پوسته‌هایشان را می‌سازند، پژوهشگران انگلیسی دریافتند که یک تک‌لایه از استتاریک‌اسید شکل کلسیم کربناتی را کنترل می‌کنند که از یک محلول کلسیم بی‌کربنات فوق اشباع متبلور و خارج می‌شود [Nature, 334, 692, (1988)]. این پژوهشگران متوجه شدند که در غیاب تک‌لایه، بلورهای کلسیت لوزوجهی در سطح، دیواره‌ها و ته ظرف حاوی محلول تشکیل می‌گردد. ولی وقتی تک‌لایه‌اسید چرب اضافه می‌شود، شکل بلورین دیگر یعنی واتریت، در سطح آلی ظاهر می‌گردد. متراکم کردن جزئی فیلم استتاریک‌اسید آرایه بسیار منظمی از بلورهای واتریت تولید می‌کند. پژوهشگران اشاره می‌کنند که نتایج آنها بر اساس برهم‌کنشهای الکتروستاتیک و فضا شیمیایی در سطح مشترک آلی - معدنی قابل توجیه است. کار آنها تأییدی بر نظریه‌های زیست‌کافی شدن است که بر طبق آنها تب‌آور کانیها در پوسته‌ها و استخوانها توسط سطوح آلی دیکته می‌شود.

لیگاند بنزن به سیکلو هگزن تبدیل شد^(۹)

شیمیدانان دانشگاه استنفورد نشان داده‌اند که در شرایط ملایم بنزن کمپلکس شده به پنتا آمین اسمیم (II) را می‌توان به طور گزینشی هیدروژن دار و به سیکلو هگزن تبدیل کرد [J. Am. Chem. Soc., 110, 7906 (1988)]. در کمپلکس بنزن، فلز به یک تک موضع اولفینی پیوند می‌دهد. به گفته یکی از پژوهشگرانی که در گروه استاد هنری تاو به کار می‌کند، این شیوه پیوند غیر عادی به ظاهر آروماتیسیتی حلقه را می‌گسلد. وقتی کمپلکس بنزن - اسمیم به یک دوغاب متانول از پالادیم روی کربن اضافه می‌گردد و در ۱ اتمسفر فشار هیدروژن و دمای $30^\circ C$ به هم زده می‌شود، یک کمپلکس سیکلو هگزن - اسمیم با بهره کمی تشکیل می‌گردد. با اکسایش فلز، سیکلو هگزن آزاد می‌شود. کمپلکس بنزن - اسمیم اصلی، را می‌توان در حضور بنزن تازه، دوباره تولید کرد ولی این چرخه کاتالیزوری نیست. چون کمپلکس همدیف سیکلو هگزن روتینیم به آسانی لیگاند آلی خود را رها می‌کند، این شیمیدانان به امید ساختن کاتالیزوری سیکلو هگزن از راه هیدروژن دار کردن بنزن در محلولی از پنتا آمین روتینیم (II) هستند. در حال این واکنش، بنزن را در تمام مسیر تازسیدن به سیکلو هگزن همراه می‌برد.

طبقه جدیدی از ابرساناها کشف شد^(۹)

طبقه جدیدی از مس اکسیدهای لایه دار که نزدیک $70 K$ ابرسانا می‌شوند، به طور مستقل توسط دو گروه پژوهشی در آزمایشگاههای بل و دوپان، کشف شد. مواد جدید فرمول عمومی



دارند که Ln در آن ایتريم، يك لانتانيد يا مخلوطی از یکی از این دو یا استرانسیم یا کلسیم است. ویژگی ساختاری غیر عادی این طبقه جدید، وجود یک لایه از اتمهای مس بین دو لایه از سرب اکسید به صورت ساندویچ است. اتمهای مس که تک‌والانسی هستند، حالت اکسایش متوسط مس در این ترکیبها را تا زیر ۲، پایین می‌آورند. در سایر مس اکسیدهای ابرسانانده حالت اکسایش متوسط مس بین ۳ و ۲ است. لایه‌های سرب اکسید از طریق الکترونی مسهای تک‌والانسی را از صفحات اکسیژن - مس معمولی محافظت می‌کنند

بر گزار کننده این سمپوزیوم، هر چند متخصصان شیمی آلی دهه‌ها سال است که مشغول مطالعه لیگنین هستند ولی ساختار آن چنان پیچیده است و از درختی به درخت دیگر آن قدر تغییر می‌کند که جزئیات بسیاری برای دریافتن باقی مانده است. پیشرفت سریع تکنیکهای NMR جدید در دهه گذشته موجب ترغیب متخصصان شیمی لیگنین به بررسی مجدد این تکنیک شده است.

این پژوهشگر خاطر نشان می‌سازد که لیگنین، گروههای هیدروکسیل فنولی نوع اول و دوم متعددی دارد که می‌تواند ترکیبهای سیلیل اتری تشکیل دهد. با وجود این، تری‌متیل سیلیل دار کردن، که اغلب به طور متوالی با سایر اجزای مورد عمل به کار گرفته می‌شود، مشتقات لیگنینی به دست می‌دهد که خیلی پایدار نیستند. وی ترسیوبوتیل دی‌متیل سیلیل دار کردن را به جای آن توصیه می‌کند. محصولات در برابر گرما، کروماتوگرافی و آبکافت پایدارند ولی می‌توان آنها را به طور گزینشی جدا کرد. با نظارت بر شرایط واکنش، تنها هیدروکسیلهای فنولی یا فقط گروههای هیدروکسیل نوع اول و فنولی را می‌توان تبدیل کرد.

به گفته این پژوهشگر زمان آسایش بسیار طولانی هسته سیلیسیم- 29 در آزمایشهای NMR نوع برگشت اسپین، نیاز به درنگ نامناسب، بین تشها دارد. او تکنیکهای انتقال قطبش را توصیه می‌کند که در آنها یک انتقال آبی مغناطیس از پروتونها به اتمهای سیلیسیم وجود دارد. این روشها، افزایش سرعت تکرار را امکان پذیر می‌سازد و حساسیت را بسیار بالا می‌برد.

طبق نظر این پژوهشگر، طیفهای سیلیسیم لیگنینهای چوب نرم به طور مایوس کننده‌ای بی شکل است. ولی در طیفهای لیگنینهای سیلیل دار شده از چوبهای سخت پیکهای جدا از هم وجود دارد که می‌توان آنها را تشخیص داد. به ویژه، پیکهای آلیفاتیک و آروماتیک به خوبی از هم جدا هستند.

این شیمیدان اظهار می‌دارد که با انتخاب درست مشتقات، می‌توان لیگنین را توسط NMR پروتون، کربن یا سیلیسیم مورد مطالعه قرار داد. او می‌گوید: «فایده سیلیسیم این است که طیفها با سرعت بسیار زیادتری به دست می‌آیند و سیلیل دار کردن تهیه انواع وسیع مشتقات را برای کسب اطلاعات ساختاری امکان پذیر می‌سازد.»

خوشه‌ای که رفتار مغناطیسی غیرعادی دارد^(۱۳)

یک خوشه کروم-گوگرد که هم از نظر ساختار و هم خواص مغناطیسی بی نظیر است توسط پژوهشگران شرکت مهندسی و پژوهشی اکسان تهیه شد [Science, 241, 1479 (1988)]. در مرکز خوشه یک اتم گوگرد قرار دارد و به چهار اتم کروم که یک چهار وجهی تقریباً کامل تشکیل داده‌اند، متصل است. برخلاف ساختارهای هسته‌ای گوگرد-فلز مربوط که از نوع M_4S هستند و قبلاً ساخته شده‌اند، هریون کروم در خوشه جدید به صورت یک هشت وجهی کوئوردینانس شده است. این ساختار غیرعادی به ظاهر موجب بروز خواص مغناطیسی غیرعادی می‌شود. سه الکترون والانس جفت نشده مربوط به هر کروم چنان به هم می‌پیوندند که ۱۲ الکترون سیستم Cr_4S جفت نشده باقی می‌مانند. چون هر کروم اسپین برابر $3/2$ دارد، اسپین کل خوشه در حالت پایه روی هم 6 می‌شود.

به گفته این پژوهشگران «این یک نمونه شگفت آور از جفت شدن فرو مغناطیسی درون مولکولی است». کمپلکس اسپین-بالا مستعد کاربردهای گوناگون است. برای مثال می‌توان آن را به عنوان یک عامل تباین برای مصورسازی رزونانس مغناطیسی هسته پایه صورت یک جاذب گزینش پذیر که موج برای گرمایش موضعی ساختارهای گوناگون در یک میدان مغناطیسی، به کار برد.

سراجام گالان سنتز شد^(۱۲)

شیمیدانان دانشگاه آکسفورد موفق به سنتز گالان شدند. گالان هیدرید آزاد گالیم است که به سختی قابل دستیابی است. این شیمیدانان ترکیبی را که سالها در جستجوی آن بودند از طریق ترکیب مونوکلروگالان $[H_2GaCl]$ بالیتیم تتراهیدروگالات در $30^\circ C$ و در خلا تهیه کردند [J. Am. Chem. Soc., 111, 1936 (1989)]. محصولات واکنش گالیم عنصری، هیدروژن و حدود ۵٪ از یک ترکیب فرار است که معلوم شد گالان $[GaH_3]$ می‌باشد. طیف IR گالان در فاز بخار نشان می‌دهد که ترکیب آن Ga_7H_6 و ساختار آن مشابه دی بوران است، یعنی دو عدد از اتمهای هیدروژن بین دو اتم گالیم مشترک‌اند. مولکولهای گالان در فاز جامد متراکم می‌شوند و به ظاهر چند پاری با نوع دیگری از پلسازی هیدروژن تولید می‌کنند. این شیمیدانان طیف NMR گالان را نیز در تولون دوتریم دار به دست آوردند و واکنش گالان باتری متیل آمین رانیز مورد مطالعه قرار دادند.

الگوی مغناطیسی آلی ساخته شد^(۱۴)

در راه ایجاد فرو مغناطیسهای آلی که در دمای اتاق پایدار باشند، پژوهشگران شرکت مهندسی و پژوهشی اکسان قدمی برداشته‌اند. این پژوهشگران یک جامد آلی با چگالی اسپین بالاستز کرده‌اند که در دمای محیط پایدار است و این یکی از پیش شرطها برای مغناطیس دمای اتاق است [J. Am. Chem. Soc., 111, 1925 (1989)]. جزء کلیدی $3, 4, 6, 7, 10, 11$ -هگزامتوکسی تری فنیلین (HMT) است که یک حالت پایه سه تایی دارد ولی فاقد پایداری گرمایی است، با وجود این، پژوهشگران اکسان توانسته‌اند نمکهای انتقال-بار آلی پایداری تهیه کنند که چگالی اسپین-بالا و جفت شدن بین اسپین کوچکی دارند. این نمکها از طریق واکنش HMT با برخی مولکولهای پذیرنده و به دنبال آن ناخالصی زدن با آرسنیک پنتافلوئورید تهیه شده‌اند. بهترین پذیرنده مورد مطالعه آنها $3, 4, 6, 7, 10, 11$ -تترافلوئورو $8, 9, 10, 11, 12, 13$ -تتراسیانو کوئینودی متان ($TCNQF_4$) است. در حالت جامد $TCNQF_4$ اسپین - پایین مثل یک جدا کننده مولکولی بین مولکولهای HMT عمل می‌نماید و بدین ترتیب از زوج شدن اسپین بین رادیکالهای HMT همسایه جلوگیری می‌کند. به گفته پژوهشگران «کمپلکس $TCNQF_4$ -HMT ممکن است الگوی خوبی برای مطالعه فرو مغناطیسهای آلی باشد».

ساختار ماده سرطانزا بر اتصال DNA اثر دارد^(۱۵)

ایزومرهای ساختاری مصاد شیمیایی سرطانزا با DNA پیش سرطانزای *ras* به شیوه‌های گوناگون واکنش می‌دهند. این یافته

به صورت ناخالص اضافه می شود [Nature, 338, 240 (1989)]. فلئورینها، جایگزین اکسیژنهایی می شوند که به نئودیمیم موجود در لایه های بین ورقه های اکسیژن-مس، متصل اند. ترکیب با نسبت های شیمیایی صوری $Nd_4CuO_{37}F_{30}$ در $27 K$ ابررسانا می شود که طبق نظر سرپرست گروه پژوهشی، بالاترین آغازه دمای تبدیل است که تا به حال در این مواد ناخالصی زده شده با فلئور یافت می شود. از اندازه گیری های الکتریکی برداشت می شود که نمونه ها کاملاً همگن نیستند.

انگشتان نرم و انعطاف پذیر ربات تکامل یافت (۱۶)

انگشتان پلاستیکی انعطاف پذیر که عمل چنگ زدن آن توسط میدان های الکتریکی فعال می شود توسط دانشمندان ژاپنی تکامل یافته است. دستاوردهای آنها استعداد ماشینهای کاملاً بسپاری را برای تبدیل انرژی الکتریکی به مکانیکی نشان می دهد. به گفته یکی از این پژوهشگران، آنها توانسته اند نمایشی از این استعداد را به روی صحنه آورند. چهار عدد از این انگشتان متصل به بازوی یک ربات و ثابت اند ولی به اندازه کافی برای برداشتن، حمل و رها کردن یک تخم بلدرچین ۹ گرمی نرم اند. این پژوهشگران انگشتان را از یک ژل پلی وینیل الکل (PVA) مخلوط با پلی آکرلیک اسید (PAA) ساخته اند. آنها به طور پی در پی محلول های رزین را منجمد و آب کردند تا بتوانند میله هایی با 80 mm طول و 8 mm قطر بسازند. این میله ها استحکام کششی نسبتاً بالا در حد 33 psi و 145% اضافه طول در مرحله شکست دارند. این پژوهشگران میله ها را در محلول آبی رقیق سدیم هیدروکسید به حال تعادل در آوردند و با استفاده از الکترودهای پلاتین که در محلول غوطه ور بودند ولی با میله ها تماسی نداشتند، ولتاژهای تا 90 V ولت اعمال کردند. خمش در 2 V ولت شروع شد و در 10 V ولت به یک ماکسیمم 42% خمیدگی اختیاری رسید. این پژوهشگران از ولتاژهای بالاتر به منظور افزایش استحکام میدان برای عمل خمش سریعتر، استفاده کردند. در 83 V ولت در سانتی متر، برای مثال میله ها به اندازه 10% واحد در 30% ثانیه خم شدند و سپس با عکس شدن قطبیت میدان در عرض 25% ثانیه راست شدند. چون میله ها در اثر خم شدن افزایش وزن پیدا می کنند، به نظر این پژوهشگران این پدیده یک نوع تورم ناهمسانگرد است. عمل خم و راست شدن در محلول آبی سدیم هیدروکسید یا کربنات به طور نامحدود تکرار شد ولی در محلول های سدیم کلرید یا سولفات تکرار پذیری به سرعت افت پیدا کرد. این گروه در مرحله بعد انگشتان را از ژلهای PVA/PAA ساختند و آنها را به کاند های پلاتین نشسته در ژلهای PVA، وصل کردند. آنها این انگشتان را به بازوی یک ربات آزمایشگاهی محکم کردند تا تخمهای بلدرچین را از محلول های آبی بردارد.

ظهور اپوکسی سیلیکونهای پخت پذیر نوری (۱۷)

تکنولوژی ساخت رزینهای دی متیل سیلوکسان که دارای عامل اپوکسی است و با استفاده از نور فرابنفش پخت می شوند توسط جنرال الکتریک تکامل یافته است. این شرکت همچنین پوششهای رها شونده برای برجسبهای حساس به فشار را به عنوان اولین

را پژوهشگران انستیتوی ملی سرطان فردریک گزارش کرده اند [Chem. Res. Toxicol., 2, 12 (1989)]. این پژوهشگران متوجه شدند که بنزو [c] فنانتین دی هیدرو دیول اپوکسید (که متابولیت سرطان زای هیدروکربن آروماتیک پلی سیکلی بنزو [c] فنانتین است.) با ژن در دو موضع که اغلب مورد حمله عوامل سرطان زا قرار می گیرند، یعنی رزمینه های ۱۲ و ۶۱ واکنش می دهد. این ماده با اتصال به باقیمانده های آدنوزین عمل می کند که کدون ۱۲ یکی و کدون ۶۱ دو عدد از آن را داراست. دی هیدرو دیول اپوکسید بنزو [α] پیرن (یک هیدروکربن آروماتیک پلی سیکلی سرطان زای دیگر) به طور ترجیحی با رزمینه ۱۲ به جای رزمینه ۶۱ واکنش می دهد و توسط اتصال آدنوزین برهم کنش نمی دهد. این دو متابولیت شیمی فضایی مطابق یکسانی دارند ولی در باقیمانده های هیدروکربنی که دارند بایکدیگر متفاوت اند. قدرت واکنش دهندگی تشدید شده بنزو [c] فنانتین به باقیمانده های آدنوزین و بدین وسیله به کدون ۶۱ شاید به دلیل فعالیت تومورزایی شدید آن باشد.

حلالهای جانشینی که به جای CFC-113 استفاده خواهند شد (۱۴)

تعدادی حلال برای جایگزینی کلروفلئوروکربن-۱۱۳ تهیه می شوند. کلروفلئوروکربن-۱۱۳ در صنایع الکترونیک برای پاک کردن اجزای کامپیوتر و کارتهای مدار به طور گسترده کاربرد دارد. $C_2Cl_2F_4$ (CFC-113) یکی از ترکیبهای کاملاً هالوژن دار است که تولید آن طبق صورت جلسه مونترال، که یک قرارداد جهانی برای حفاظت لایه اوزون است، باید کاهش یابد. آلاید سیکنال، گروهی از حلالهای جانشین بر اساس $C_2H_2Cl_2F_2$ (CFC-141b) را تهیه کرده است. به همین ترتیب دویان تقاضای ثبت اختراع آمیزه ای از



و متانول و همچنین مخلوطی از حلالها و عوامل فعال سطحی را کرده است. فلئوروکربنهایی مثل CFC-141b و CFC-123 که حامل اتمهای هیدروژن هستند استعداد تخلیه اوزون بسیار کاهش یافته ای دارند زیرا آنها به طور عمده در اتمسفر پایین اکسید می شوند، قبل از اینکه به لایه اوزون استراتوسفری برسند. جانشینهای فلئوروکربن پایه احتمالاً تا حدود سال ۱۹۹۲ که آزمایشهای سمیت درازمدت احتمالاً تکمیل می شوند، راهی بازار نخواهند شد.

ابرساناهای الکترونی از فلئور ساخته می شوند (۱۵)

اوایل امسال، پژوهشگران ژاپنی گزارش کردند که زدن ناخالصی یونهای سریم (Ce^{4+}) به نئودیمیم مس اکسید (Nd_2CuO_4) یک ابررسانا با دمای تبدیل بالا تولید می کند که در آن الکترونها به جای حفره ها، حاملهای بار هستند (C & EN, Jan. 30, p5). این پژوهشگران آزمایشگاههای بل شیوه دیگر تبدیل Nd_2CuO_4 به یک ابررسانای الکترونی را گزارش می کنند، در این شیوه جدید به نئودیمیم مس اکسید، فلئور که یک گروه استخلافی آنیونی است،

این پژوهشگران خوشه جدید را یکی از مجموعه خوشه‌هایی می‌دانند که بر اساس بیست و جهمی ۱۳ اتمی ساخته شده‌اند. آنها در پژوهش‌های قبلی خود، خوشه‌های مرکب از یک، دو و سه بیست و جهمی را تهیه و شناسایی کرده‌اند. با توجه به این نتایج یکی از این پژوهشگران اظهار می‌دارد که خوشه‌های بزرگتر «ابر خوشه‌ها» هستند و اینکه رهیافت «خوشه از خوشه‌ها» ممکن است کلیدی برای خوشه‌های باز هم بزرگتر باشد. منظور وی گسترش این رهیافت به خوشه‌های بزرگتر در سیستم طلا و نقره و سیستم‌های دیگر نیز هست.

زمینه دیگری که در پژوهش آنها از اهمیت عملی برخوردار است طراحی کاتالیزورهای صنعتی است. بسیاری از این کاتالیزورها، ذرات فلز-پایه بسیار پاشیده با گستره اندازه‌ای هستند که در الکترونیک مورد توجه قرار می‌گیرند. تهیه، طراحی و اعمال آنها، بسته به محیط کاتالیزوری تا حد زیادی توسط خوشه‌ای تعیین می‌شود که ممکن است پیش ماده یا یک کاتالیزور عمل کننده باشد.

ساختار کاتیون $N_7H_7^+$ شناخته شد^(۱۹)

کاتیون $N_7H_7^+$ با ساختار $[H_7N-H...NH_7]^+$ توسط، برت هوئد، پرایش و فن هولت در یک ترکیب بلورین شناخته شد. ترکیب مونو آمونیاکاتی مربوط به آمونیوم یدید $NH_4I \cdot NH_3$ را می‌توان از تاثیر آمونیاک گازی بر آمونیوم یدید تهیه کرد. تحلیل ساختاری پرتو X- تک بلوری واحدهای $[H_7N-H...NH_7]^+$ فاصله $N-N$ را برابر 2.69 \AA نشان می‌دهد. این کاتیون شبیه یون شناخته شده $H_5O_2^+$ با ساختار $[H_5O-H...OH_5]^+$ است، که برای نظریه پیوند هیدروژنی، پلی بسیار جالب توجه می‌باشد.

گردآوری و ترجمه اعظم رحیمی

مراجع

1. C & EN News, April 17, 1989.
2. —, April 10, 1989.
3. —, May 8, 1989.
4. —, April 3, 1989.
5. —, February 13, 1989.
6. —, January 23, 1989.
7. —, January 2, 1989.
8. —, August 29, 1988.
9. —, November 21, 1988.
10. —, October 17, 1989.
11. —, September 26, 1988.
12. —, June 27, 1988.
13. —, September 19, 1988.
14. —, March 13, 1989.
15. —, March 20, 1989.
16. —, April 24, 1989.
17. —, November 28, 1988.
18. —, January 9, 1989.
19. Nachr. Chme. Tech. Lab, 36, 1988.

محصولات مبتنی بر تکنولوژی جدید معرفی کرده است. این رزینها با بیس (p - دودسیل فنوکسی) یدونیوم هگزافلوروئورو آنتیمونات تشکیل آمیزه می‌دهند. ترکیب اخیر یک آغازگر حساس به نور برای بسپارش کاتیونی است. در اثر تابش UV نمک به زوج رادیکال یون فنوکسی یدونیوم هگزافلوروئورو آنتیمونات تبدیل می‌شود. کاتیون رادیکال فنوکسی یدونیوم یک پروتون از محیط می‌گیرد و هگزافلوروئورو آنتی مونیک اسید تشکیل می‌دهد که پیوندهای عرضی بین زنجیرهای سیلوکسان از طریق گروه‌های اپوکسی ایجاد می‌کند. پوششها در دو فرمولبندی آسان رها شونده و سخت رها شونده موجودند. رزینهای آسان رها شونده برای جدا شدن از تکیه گاه خود تنها به ۳۰ تا ۶۰g نیرو بر ۵cm پهنا در سرعتهای آزمایش ۱۰ متر در دقیقه، نیاز دارند. برای دوره‌های با سرعت بالا که خطر لایه لایه شدن زودرس وجود دارد، مصرف کنندگان می‌توانند از یک رزین سخت رها شونده در مخلوط استفاده کنند که ۱۵۰ تا ۲۰۰g نیرو برای جدا شدن می‌خواهد. رزینهای سخت رها شونده زنجیرهای اپوکسی پلی دی متیل سیلوکسانی دارند که با پیوند زدن گروه‌های بنزوات روی آنها، بیشتر اصلاح شده‌اند. گروه‌های بنزوات انرژیهای سطحی پوششها را افزایش می‌دهند که نتیجه آن چسبندگی محکمتر است.

خوشه‌های عظیم سنتز شدند^(۱۸)

بزرگترین خوشه دوفلزی شناخته شده سنتز شده است. این خوشه ۴۶ اتمی از طلا و نقره که ساختار آن نیز مشخص شده است، توسط شیمیدانان دانشگاه ایلی نویز شیکاگو تهیه شد.

این پژوهش اهمیت نظری برجسته‌ای در تعیین اندازه ذره‌ای دارد که به انتقال بین ویژگی تک اتم و مجموعه‌های بزرگتر مربوط می‌شود که به عنوان مواد توده‌ای عمل می‌کنند. یکی از هدفهای فرعی عملیتر ممکن است کمک به تعریف اندازه نهایی سیستمهای حافظه مولکولی باشد. به تدریج که وسایل الکترونیکی کوچکتر می‌شوند، ساخت مواد بستگی بیشتری به اجزای سازنده در گستره اندازه ده تا صد آنگستروم پیدا می‌کند. این پژوهشگران روی این گستره کار می‌کنند.

خوشه عظیم فرمول $[(C_7H_5)_2P]_{12} Au_{22} Ag_{24} Cl_{10}$ دارد. چارچوب فلزاتی $Au_{22} Ag_{24}$ خوشه مرکب از چهار بیست و جهمی مرکز طلا دار سیزده اتمی (Au_7Ag_6) است که درشش طلای واقع در گوشه‌ها مشترک‌اند. ۱۲ عدد از اتمهای طلا در سطح بیست و جهمی و ۱۰ عدد در درون آن هستند. چهار عدد از این اتمهای طلای درونی در مرکز بیست و جهمی و شش عدد در گوشه‌های مشترک قرار دارند. ۱۲ لیگاندتری فتیل فسفین به ۱۲ اتم طلای بیرونی کوئوردینانس شده‌اند. ۱۰ لیگاند کلرید به ۴۴ اتم نقره کوئوردینانس داده‌اند.

