



می‌گذارد و چگونه این ژنها به اثرهای سمی مهم چون سرطان و ضعف سیستم ایمنی مربوط می‌شوند و «سرانجام يك دستاویز مولکولی برای درك وقایعی که می‌گذرد به‌دست آورده‌ایم».

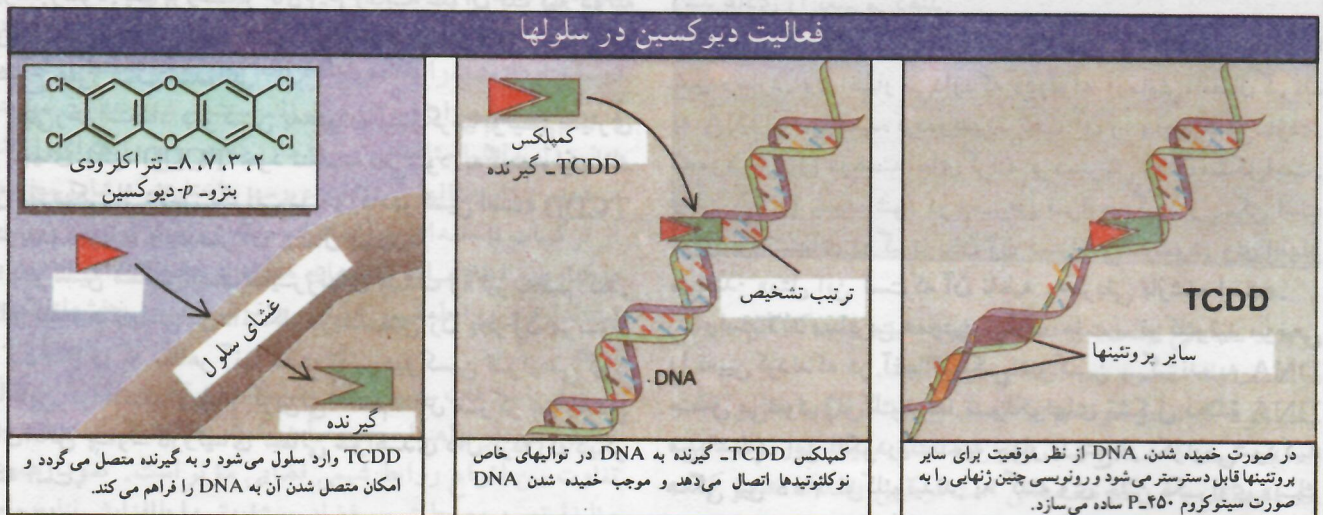
۷۵ نوع دیوکسین وجود دارد ولی قویترین آنها، ۲،۳،۷،۸-تتراکلرودی بنزو-*p*-دیوکسین، که TCDD یا به‌طور ساده دیوکسین نیز نامیده می‌شود، مورد مطالعه و بررسی دقیق قرار گرفته است. این ترکیب ضمن احتراق و به‌صورت آلاینده در پاره‌ای از فرایندهای تولید موادشیمیایی ایجاد می‌شود. مقادیر ناچیزی از این ماده در برگ‌زدای عامل نارنجی - مورد مصرف در جنگ ویتنام - وجود داشت. حادثه‌ای در يك واحد صنعتی شیمیایی در سوزوایتالیا منجر به آلودگی محلی گسترده‌ای در سال ۱۹۷۶ شد.

ادعاهایی مبنی بر اینکه علف‌کش مزبور به‌سربازان ویتنامی و کارگران واحد شیمیایی آسیب رسانده بود محرکی برای بسیاری از پژوهشگران شد. از آن زمان به بعد، داده‌های جانوری نشان داده است که TCDD در برخی دوزها کشنده است و مجموعه‌ای از آثار گوناگون از جمله سرطان، ضایع شدن غده تیموس، بیماری کبد، نقصهای مادرزادی و ضعف سیستم ایمنی را موجب می‌شود. این

○ دیوکسین سمی سودمند که به روشن شدن عملکرد ژنها کمک می‌کند

ماده‌ای که برای يك فرد سم به‌حساب می‌آید ممکن است برای دیگری نشاط آور باشد. حتی دیوکسین، که يك آلاینده بدنام در عامل نارنجی است، مورد علاقه بعضی‌هاست. این دسته‌ازپیروان نسبتاً خاموش مشغول ردیابی مکانیسمهای مولکولی این ترکیب سمی به‌مدت حدود بیست سال بوده‌اند و سعی آنها براین بوده است که از بحث وجدل علمی و سیاسی که درباره سمیت موادشیمیایی در گرفته است، دور بمانند.

پژوهشگران مشغول پرده برداشتن از جزئیات بغرنج فعالیت دیوکسین در سلولها می‌باشند. به نظر می‌رسد این ماده شیمیایی مقلد يك هورمون باشد. کشفهای آنها می‌تواند آثار زیست‌شناختی گوناگون دیوکسین را به نفع یا ضرر مطالعات همه‌گیری شناختی ضد و نقیض روشن سازد و همچنین می‌تواند اطلاعات با ارزشی در زمینه تظاهر ژنها و ژنهای هدف در کل فراهم آورد. بنابراین الی سیلبرگلد سم‌شناس مؤسسه دفاع از محیط زیست، «در پنج سال آینده مشخص خواهد شد که دیوکسین بر کدام ژنها اثر



گیرنده دیوکسین در انواع بسیاری از سلولهای متعلق به گونه‌های زیادی از جمله انسانها و کوسه‌ها مشاهده شده است. این امر تا حدودی اشاره براهمیت تکامل دارد. با اینکه تفاوت‌هایی در این گیرنده بین گونه‌ها وجود دارد، پژوهشگران اظهار می‌دارند که این تفاوت‌ها به‌تنهایی پاسخگوی سمیت متغیر مشاهده شده بین جانوران نیست. یک توضیح این است که سایر عوامل، همانند محیط یا آرایش ژنتیک، می‌تواند اثر TCDD را تعدیل کند. این ناحیه در DNA به گفته وایت لاک «شبهه یک کلید الکتریکی با یک وسیله تنظیم، یعنی TCDD است که می‌تواند آن را روشن کند ولی عامل دیگری ممکن است آن را کم یا زیاد کند».

دیوکسین به‌ظاهر صدمه‌ای به DNA نمی‌زند. این موضوع همراه با سایر شواهد آزمایشگاهی، پژوهشگران را بر آن داشت که بپذیرند این ماده ممکن است باعث پیشرفت سرطان شود تا ایجاد آن، بدین معنا که سایر عوامل می‌توانند آغازگر سرطان باشند ولی TCDD در پیشرفت آن کمک کند. در واقع آزمایش‌های جانوری نشان داده است که دیوکسین تشکیل تومورها را به محض اینکه یک عامل سرطان‌زا به‌درون سلول وارد شود، به‌پیش می‌برد.

در آزمایشگاه، نیز نشان داده شده است که TCDD بر رشد عادی و تغییر تدریجی سلولهای پوست انسان و سایر بافتها از جمله کبد موش صحرایی اثر می‌گذارد. جرج لوسیر^۱، زیست شیمی‌دان مؤسسه ملی علوم بهداشت محیط، دریافت کرده است که TCDD تنها در حضور استروژن موجب سرطان در کبد موش صحرایی می‌شود. در موشهای صحرایی ماده بعد از دریافت دوزهای از دیوکسین سرطان ظهور می‌کند ولی در موشهایی که تخمدان آنها برداشته شده است و موشهای نر، حتی بعد از دریافت دوزهای «زیاد» چنین چیزی مشاهده نمی‌شود. به گفته لوسیر «آثار سرطان‌زایی دیوکسین احتمالاً به‌تکثیر سلولی وابسته است که به‌دنبال خود» این مسیرها به‌استروژن ارتباط دارند».

با اینکه نقش TCDD در سرطان روشن نشده است، به گفته گرین لی^۲ «این ماده از این نظر منحصر به‌فرد است که چند ماده سرطان‌زا به‌یک گیرنده درون سلولی متصل می‌شوند». با تعقیب آن ممکن است روشن شود که چگونه مواد شیمیایی سرطان‌زا فرایندهای رشد عادی را تغییر می‌دهند.

اخیراً وایت لاک کشف کرد که TCDD ممکن است DNA را خمیده سازد. وی اظهار می‌دارد که «در لوله آزمایش، اتصال گیرنده به DNA آن را خمیده کرده و بدین ترتیب آن را واپیچیده می‌سازد». معمولاً DNA در هسته جای گرفته و دسترسی به آن مشکل است. وقتی DNA خمیده شود در معرض قرار می‌گیرد و ممکن است برای پروتئینهای درگیر در بیان ژن دست‌یافتنی‌تر شود. وی اظهار می‌کند: «مثل این است که آن ناحیه به‌طریقی باز شده است».

وایت لاک و سایرین همچنین ترادف هفت - نوکلئوتید موضعی را تعیین کردند که در آنجا کمپلکس دیوکسین - گیرنده به DNA متصل می‌شود (نوکلئوتیدها مولکولهای تشکیل دهنده DNA می‌باشند). این الگودریک ناحیه چهار یا پنج بار تکرار می‌شود که همگی بین ۴۰۰ نوکلئوتیدند. به گفته وی چنین تکراری «یک

آثار در مورد گونه‌های متفاوت متغیر است. مطالعات همه‌گیری شناختی که نشان دهنده رویداد فزاینده سارکومای بافت نرم و لیمفومای غیرهاجکینز در افراد آلوده به دیوکسین بوده است همواره مورد بحث داغ قرار گرفته است. به‌همین ترتیب مطالعاتی که چنین ارتباطی را نیافته است نیز به‌طور گسترده مورد انتقاد واقع شده است.

درک فعالیت زیست‌شناختی دیوکسین مستلزم یافتن مکانیسمی است که علت پاسخهای متفاوت گونه‌های متفاوت را توضیح دهد. برای نمونه پاسخ این سؤال که چرا یک دوز معین می‌تواند یک خوکچه هندی را بکشد ولی اثری بر موش بزرگ ندارد؟ چرا در موشهای صحرایی ماده پس از دریافت دوزهایی از TCDD سرطان کبد بروز می‌کند ولی در موشهای صحرایی نر چنین چیزی مشاهده نمی‌شود؟

پژوهشگران اینک می‌دانند که دیوکسین با اتصال برگشت‌پذیر به یک گیرنده درون سلولی اثر می‌کند که این گیرنده با ترکیبهای مشابه چون بی‌فنیل‌های چند کلردار نیز پیوند می‌دهد. این گیرنده انحلال‌پذیر است، یعنی به‌غشای سلول متصل نمی‌شود. به گفته آلان پولند^۳، استاد تومورشناسی دانشگاه ویسکانسین که گیرنده دیوکسین را در سال ۱۹۷۶ جداسازی کرد، تمام سمیت (مربوط به TCDDها) با میانجیگری این گیرنده اثر می‌گذارد. طبق توضیح جیمز وایت لاک^۴ داروشناس دانشگاه استنفورد، قدرت دیوکسینها یا بی‌فنیل‌های چند کلردار بازتاب مستقیم توانایی آنها در اتصال دادن به گیرنده است و TCDD محکمتر از همه اتصال می‌دهد. کمپلکس گیرنده - دیوکسین با DNA در موضعی که ممکن است یکی از چند موضع تشخیص دیوکسین باشد اتصال می‌دهد. این موضع یک ناحیه تنظیم‌کننده و در بالادست ژنی واقع است که یک آنزیم از خانواده سیتوکروم P-۴۵۰ را رمز می‌دهد. با اینکه دیوکسین موجب تظاهر سایر ژنها نیز می‌شود ولی این پاسخ از همه کاملاً ثابت شده است.

پروتئین سیتوکروم P-۴۵۰ با سم‌زدایی سلولها کار می‌کند. طبق توصیف پولند گرچه این «آنزیم رفتگر» کمک می‌کند تا چربیها شکسته شوند، ولی می‌تواند به‌تشکیل ترکیبهای بالقوه خطرناک نیز منجر شود. یک پژوهشگر P-۴۵۰ را به عنوان یک تیغ دولبه توصیف می‌کند. اثر دیوکسین روی سطوح P-۴۵۰ و آثار این سطوح هنوز کشف نشده‌اند.

علی‌رغم استعداد دیوکسین به عنوان آغازگر متابولیسم بسیاری ترکیبهای دیگر، TCDD خود شکسته نمی‌شود. به گفته وایت لاک این امر «یکی از دلایل نگرانی در مورد دیوکسین است» TCDD در بدن دیرپای و نیم عمر آن ۵ سال است.

دیوکسین ممکن است سایر ژنهای هدف را نیز تنظیم کند. میلبرگلد و همکارانش در دانشگاه مریلند شش ژن بجز ژن مربوط به P-۴۵۰ را که تظاهر آنها تحت تأثیر دیوکسین قرار می‌گیرد شناسایی کرده‌اند. ویلیام گرین لی^۱، سم‌شناس مرکز پژوهشی برای انگل پارس کارولینای شمالی شواهدی دال بر دوز ژن دیگر یافته است.

1. George W. Lucier

1. William F. Greenlee

پرسشهایی دربارهٔ يك علف کش مهم

در حالی که مباحثه پیرامون عامل نارنجی بر روی آلودگی دیوکسین متمرکز بوده است، اجزای اصلی برگ زدها نیز نگرانیهایی را ایجاد کرده است. عامل نارنجی که در ویتنام روی بیش از شش میلیون هکتار پاشیده شد، مخلوط يك به يك دو علف کش، یعنی ۰.۴، ۲-تری کلروفتوکسی استیک اسید (۲، ۴-۵-T) و ۰.۲، ۴-دی کلروفتوکسی استیک اسید (۲، ۴-۵-T) است. مصرف اولی، یعنی ۰.۴، ۲-T، در سال ۱۹۸۵ ممنوع شد. دومی، یعنی ۰.۲، ۴-T، اینک سومین مقام مصرف آفت کش را در ایالات متحده دارد. تخمین زده می شود مصرف این ماده در سال ۱۹۸۷ در امریکا بالغ بر ۲۳ تا ۳۰ هزار تن بوده است.

اینک حمله به ۰.۲، ۴-T تشدید شده است. دانشمندان مؤسسه ملی سرطان NCI در تابستان گذشته افزایش تا حد سه برابر لیمفومای غیر هاجکینز را در کشاورزان نبراسکا گزارش کردند. این کشاورزان علف کش ۰.۲، ۴-T را مخلوط می کردند یا به کار می بردند. علاوه بر آن خطر ابتلای آنها با فراوانی مصرف ۰.۲، ۴-T افزایش می یافت. يك متخصص همه گیری شناسی NCI که مطالعه کنترل شده ای را رهبری می کرد اظهار می دارد: «ما نمی گوئیم که ۰.۲، ۴-T به تنهایی علت است، این ماده ممکن است مخلوط با چیز دیگری باشد، ولی فکر نمی کنیم که این يك ارتباط پیچیده باشد».

یافته های این متخصص همه گیری شناسی یادآور بررسیهای ۱۹۸۶ این پژوهشگر دربارهٔ کشاورزان کانزاس است. در این مطالعه شش برابر افزایش لیمفومای غیر هاجکینز بین کشاورزانی مشاهده شد که علف کش را به مدت ۲۰ روز یا بیشتر در هر سال مصرف می کردند و در معرض آن قرار می گرفتند. پژوهشگران NCI اصلاحیهایی را برای تفاوت های بین کشاورزان و شاهدان و برای مصرف سایر آفت کشها در نظر گرفتند. ولی این تفاوتها ارتباط بین سرطان و ۰.۲، ۴-T را منتفی نمی کند. برخی دیگر عقیده دارند این مطالعه «لزوماً ثابت نمی کند که این يك ارتباط علت و معلولی است» و استدلال می کنند که عوامل بسیاری، از جمله تکیه بر حافظه، ممکن است روی نتایج اثر بگذارد. این دسته از پژوهشگران اظهار می دارند داده های مربوط به جانوران، یافته های انسانی را تأیید نمی کند.

داده های جانوری گزارش شده در سال ۱۹۸۶ که ۰.۲، ۴-T را با تومورهای مغزی ارتباط می دهد موجب بازنگری ویژه در مورد آفت کشها شد. مخالفین این نظر اظهار می دارند که داده های جانوری قابل توجه نیستند زیرا تومورهای مغزی تنها در موشهای صحرایی نر ظاهر شدند و در ماده ها و موش معمولی چنین امری مشاهده نشد. در حال هردو گروه مشغول برنامه ریزی و مطالعه بیشتر برای تأیید اعتبار یافته های خود هستند.

رویداد تصادفی نیست» و در تأیید این عقیده است که این موضوع در خدمت يك مقصود مفید تکاملی بوده است. وجود گیرنده و موضعهای اتصال پژوهشگران را به این فکر انداخته است که ممکن است TCDD مشابه يك هورمون باشد. جفت «واقعی» این گیرنده ممکن است ترکیبی باشد که هنوز کشف نشده است. به گفته میلبرگلد، «ترکیب طبیعی باید بسیار مهم باشد». وی اظهار می دارد «دیوکسین شبه هورمون است زیرا به

طور برگشت پذیر به يك گیرنده پروتئین ویژه متصل می شود». با وجود این، گیرنده ممکن است هیچ همتای فیزیولوژیک نداشته باشد. به قول پولند «ممکن است پاسخ سم شناختی يك رد پا باشد»، بدین معنا که گیرنده به چیزی خارجی متصل می شود که ممکن است دیگر وجود نداشته باشد و P-۴۵۰ را به عنوان پاسخی به محیط باقی گذارد. ولی پولند این سؤال را مطرح می کند که چرا ضعف سیستم ایمنی یا تکثیر سلولی باید توسط آلاینده های محیطی فعال شوند؟ ولی نتیجه هرچه باشد داده های تازه در مورد TCDD چیزی بیش از شواهدی تأیید کننده در مباحثه همه گیری شناختی است. درست مانند مورفین که منتهی به کشف اندورفینها شد، دیوکسین منجر به درکی از تظاهر ژن می شود. به گفته پولند «این يك بخش سیم-کشی شده سری بدن بود. دیوکسین دکمه را فشار داد و این موضع روشن شد». وی می افزاید «دیوکسین يك سم سودمند است و سموم می توانند فیزیولوژی را توضیح دهند».

ترجمه اعظم رحیمی

• Scientific American, November 1990

○ نمودار راهنمای تعیین روابط ایزومری

یکی از مراحل مشکل در آغاز مطالعه شیمی آلی هنگام ورود به مبحث شیمی فضایی پیش می آید. تمام کتابهای درسی به اندازه کافی تعاریفی را برای روابط ایزومری، با ذکر مثالهایی متنوع، ارائه می دهند. با وجود این، مشکل انتقال اشیای سه بعدی بريك سطح دوبعدی و ترکیب کردن آن با تعاریف جمع و جور شیمی فضایی اغلب بی نتیجه و سرانجام گمراه کننده است. در پایان کار، دانشجویان در تعیین روابط شیمی فضایی بین ساختارهای ایزومر ناتوان می شوند، توانایی که لازمه پیگیری و جستجو در مفاهیم فیزیکی و شیمیایی است.

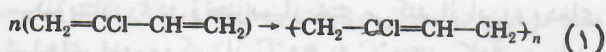
برای کمک به حل این مشکل يك «نمودار راهنما» یا «درخت تصمیم گیری» به سبک نمایش روابط ایزومری برای دانشجویان تهیه شده است. ساختار نمودار راهنما براساس یکی از متداولترین تمریناتی است که دانشجویان با آن برخورد می کنند و آن تعیین صحیح روابط شیمی فضایی بین دو ساختار ایزومر است. این نمودار دو ساختار داده شده را به درون يك فرایند تصمیم گیری منطقی که توسط آن روابط صحیح ایزومری می تواند استنتاج شود هدایت می کند. در نمودار راهنما مثالهایی وجود دارد که هر نوع رابطه ای را نشان می دهد. در این مثالها از يك تنوع رسم ساختاری که شامل مخلوطی از ترکیبات ناحلقه ای و آلیفاتیک حلقه ای است استفاده می شود. در کنار این اطلاعات مقدمه ای همراه با مجموعه ای از تعاریف استاندارد و روابط شیمی فضایی و توضیح برخی بخشهای نمودار ارائه می گردد.

از این اطلاعات سالها استفاده شده است و تجربه نشان داده که این نمایش نمودار راهنما مخصوصاً در کمک به دانشجویان برای درک تفاوت بین انواع روابط شیمی فضایی مؤثر است. نمودار همچنین وظیفه تعیین روابط شیمی فضایی مشابه تر را با افزایش نتایج حاصل از پیشروی در نمودار، تا موقعی که دانشجویان با تهیه يك روند

○ نئوپرن و پلی نوروبورن: توپهای شاد و ناشاد

يك نوآوری علمی که برای نشان دادن شماری اصول علمی، چه در نمایشهای درسی و چه در کارهای آزمایشگاهی، می تواند مورد بهره برداری قرار گیرد، يك جفت گوی جامد و سیاه به قطر يكسان ۲.۵ cm است. این گویها «توپهای شاد و ناشاد» نامیده می شوند. توپ سفت تر (به نام شاد) از لاستیک پلی کلروپرن (نئوپرن) و توپ نرم تر (به نام ناشاد) از پلی نوروبورن (با نام تجاری نوسورکس Norsorex) ساخته شده است.

نئوپرن، نخستین بار در سال ۱۹۳۱ توسط والاس هیوم کاروتز (۱۹۳۷-۱۸۹۶) از سپارش کلروپرن (۲-کلرو-۱،۳-بوتادیان) تهیه شد:



عدد n که ممکن است از ۲ تا چندین هزار تغییر کند، تعداد مولکولهای تکپار اولیه و نیز تعداد واحدهای تکراری موجود در بسپار را نشان می دهد. پلی کلروپرنی که عدد n برای آن تقریباً برابر با ۱۰۰ باشد، توسط حرارت دادن با روی اکسید یا منیزیم اکسید دارای پیوندهای عرضی می شود.

نئوپرن ولکانیده یا دارای پیوند عرضی، بسپاری است با شبکه سه بعدی که شامل زنجیرهای پلی کلروپرن خطی بوده و هرازگاهی با پیوندهای عرضی کووالانسی به هم وصل شده اند. این پیوندهای عرضی از لغزش برگشتناپذیر زنجیر بسپار جلوگیری می کنند. فاصله بین پیوندهای عرضی در يك کشپار بایستی به اندازه کافی زیاد باشد تا بخشهایی اصلی ایجاد شوند که پذیرای تاب خوردن و از تاب باز شدن باشند. پیوندهای عرضی اندك، انعطاف پذیری را چندان کاهش نمی دهند، ولی اگر پیوندهای عرضی زیاد باشند (چگالی پیوند عرضی زیاد باشد)، بسپار، جامدی گرماسخت، برگشتناپذیر، سخت و ناکشپار خواهد بود. برعکس، نئوپرنی که از چگالی پیوند عرضی کمی برخوردار است، افزایش برگشت پذیر طول آن ۵۰۰٪ بوده و دارای دمای تبدیل شیشه ای T_g ۴۲°C - است. دمای است که پایینتر از آن، بسپار نرم، سخت شده و بنابراین، توپ نئوپرن زیر ۴۲°C - جست و خیز نخواهد کرد.

نئوپرنها، لاستیکهای همه کاره خوبی هستند، ولی قیمت تمام شده بالای آنها، مصارفشان را به کارهایی محدود کرده است که نیاز به خواصی از قبیل پایداری در برابر روغنها، مواد شیمیایی، هوا، اوزون، گرما و شعله دارند.

نوسورکس (پلی نوروبورن)، کشپاری سنتزی است که در اواخر دهه ۱۹۷۰ در فرانسه تهیه شد و سپس توسط شرکتی در آمریکای شمالی به بازار عرضه گردید. نوروبورن (بی سیکلو [۱،۲،۲]

«ایزومرهای فضایی» قرار می گیرند و ما باید پیشروی خویش را به سمت تعیین درست و صحیح نوع ایزومرها ادامه دهیم. (ایزومرهای فضایی: ایزومرهایی هستند که ساختار اساسی-ترتیب اتصال اتمها- یکسان دارند، ولی آرایش فضایی اتمهایشان متفاوت است. اتمها در این ایزومرها جهتگیریهای متفاوتی نسبت به اتمهای دیگری در فضای سه بعدی دارند. این طبقه بندی کلی شامل ایزومرهای است که در طبقه بندیهای اختصاصی تر ایزومرهای صورتبندی و ایزومرهای پیکربندی-انانتیومرها و دیاستریومرها قرار می گیرند.)

۴. آیا ایزومرها با يك چرخش ساده حول پیوندهای یگانه می توانند قابل انطباق شوند؟

در این مرحله بینید آیا دو ساختار با يك چرخش ساده حول پیوندهای یگانه قابل انطباق می شوند. اگر چنین بود، واضح است که «ایزومرهای صورتبندی» اند. (ایزومرهای صورتبندی یا همصورتها: ایزومرهای فضایی هستند که با يك چرخش ساده حول پیوند یگانه می توانند بر هم منطبق شوند. ایزومرهای صورتبندی در میان ایزومرهای فضایی بی نظیرند، چرا که آنها به آسانی تبدیل داخلی می شوند و در دمای اتاق از هم جدا نمی شوند.)

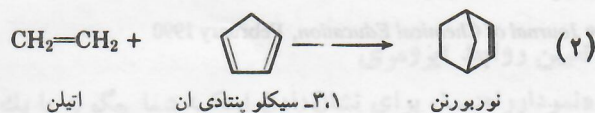
اگر آنها به ایزومرهای صورتبندی نسبت داده نشوند، در طرح کلی «ایزومرهای پیکربندی» قرار می گیرند. (ایزومرهای پیکربندی یا همپیکرها: ایزومرهایی هستند که فقط با شکستن و تشکیل دوباره پیوندها، چه سیگما و چه پی، می توانند بر هم منطبق شوند.) سپس ما باید راهمان را در میان نمودار برای تعیین نوع صحیح ایزومرهای پیکربندی ادامه دهیم. در طی مقایسه های ساختاری باقیمانده تغییرات پیکربندی در نظر گرفته می شوند.

۵. آیا ایزومرهای پیکربندی به شیء و تصویر آینه ای (غیر قابل انطباق) آن نسبت داده می شوند؟

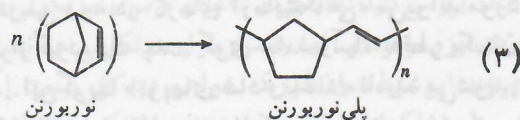
اگر چنین باشد، آنها «انانتیومر» ند. توجه داشته باشید که هر مقدار تغییر صورتبندی به هنگام بررسی این امکان مجاز است. (انانتیومرها: دو ایزومرنده که به شیء و تصویر آینه ای غیر قابل انطباق نسبت داده می شوند. به عنوان مثال، برای ترکیبی با يك مرکز کربنی کایرال يك ایزومر پیکربندی مطلق R و دیگری پیکربندی مطلق S خواهد داشت.)

اگر دو ایزومر پیکربندی، انانتیومر نباشند، «دیاستریومر» ند. (دیاستریومرها: دو ایزومر پیکربندی که به شیء و تصویر آینه ای غیر قابل انطباق نسبت داده نشوند. به عنوان مثال، اگر ایزومری دو مرکز کایرال R دارد، دیاستریومر این ترکیب يك مرکز کایرال R و يك مرکز کایرال S خواهد داشت - توجه کنید که انانتیومر آن دو مرکز کایرال S خواهد داشت. (ایزومرهای سیس و ترانس: این گروه فرعی دیاستریومرها شامل ایزومرهایی هستند که در پیکربندی اطراف يك پیوند دو گانه تفاوت دارند. بنابراین، ایزومرهای E و Z يك ترکیب، دیاستریومرند. ایزومری سیس و ترانس همچنین شامل ترکیبات حلقه ای دو استخلافی می باشد که تفاوت آنها در بودن استخلافها در يك طرف حلقه - رابطه سیس - یا در دو طرف مخالف - رابطه ترانس - است. يك نوع نامگذاری قدیمی، این

هپت-۲-ان) مولکولی است تحت کرنش که نخستین بار توسط تراکم دیلز-آلدِر اتیلن و ۲،۱-سیکلوپنتادی ان به دست آمد:



با استفاده از کاتالیزورهای مناسب، حلقه نوربورن باز شده و بسپارش آن به بسپاری خطی می انجامد که در هر واحد تکراری آن، یک حلقه پنج عضوی انعطاف ناپذیر و یک پیوند دو گانه وجود دارد:



پلی نوربورن به شکل گرد تهیه می شود و ذرات منفرد آن ساختاری پف کرده یا کمی متخلخل دارند. برخلاف نئوپرن و بیشتر کشپارهای دیگر، از جمله لاستیک طبیعی، نورسورکس حاوی مقادیر نسبتاً زیادی مایع غیر فرار و سازگار، مانند روغن نفتنی با گرانیوی بالا، است. این ماده افزودنی، برخی از خواص گروههای سخت کننده ای مانند سیکلوپنتان را در زنجیر بسیار خنثی می کند. از این رو، دمای تبدیل شیشه ای نورسورکس از 35°C به 60°C کاهش می یابد. نورسورکس، در دمای اتاق دارای افزایش طول ۴۰۰٪ و استحکام کششی ۲۰ MPa است و در 40°C افزایش طول آن ۲۰۰٪ و استحکام کششی آن ۳۰ MPa می باشد.

خواص اختصاصی نورسورکس به کاربردش در پاکسازی آلودگیهای نفتی، عایق کاری صدا، اطفای آتش، و درزگیرها انجامیده است. متورم شدن آن که در پاکسازی آلودگیهای نفتی رخ می دهد می تواند در نمایشهای درسی و کارهای آزمایشگاهی، برای نشان دادن پدیده «قطبیت» حلالهایی که قطبیت کمی دارند به کار گرفته شود.

آزمایشهای نمونه

ضریب اصطکاک: سطح شیب داری به طول یک متر، یعنی میزی که با گذاشتن چند کتاب در زیر پایه های یک طرف آن ۱۵ تا 20° کج شده فراهم می گردد، و دانشجویان دوتوپ را همزمان چندبار از بالا به پایین سطح می غلتانند. به علت ضریب اصطکاک کمتر، نخست «توپ شاد» (نئوپرن) به پایین می رسد. «توپ ناشاد» (پلی نوربورن) به دلیل ضریب اصطکاک بیشتر کندتر می غلتد. ضریب اصطکاک زیاد پلی نوربورن این لاستیک را برای تایر ماشینهای مسابقه مناسب ساخته است. با این همه، چسبندگی زیاد (ناشی از اصطکاک) با جاده باعث ایجاد گرما و فرسودگی بیش از اندازه تایر می شود. بنابراین، پلی نوربورن را باید با نوعی لاستیک که چسبندگی کمتری دارد، مخلوط کرد.

چگالی: دانشجویان، توپها را در آب می گذارند. توپ ناشاد، چگالتی از توپ شاد بوده و در آب فرو می رود، در حالی که توپ شاد شناور می ماند. چگالی هر توپ از وزن و حجم آن (تعیین شده از فرو بردن کامل در آب)، یا از راه شناوری در مایعاتی که چگالی

متفاوتی دارند، محاسبه می شود. سرعت جذب انرژی: هریک از توپها از ارتفاع یک متری، به روی سطح سختی رها می شود. توپ شاد می جهد، در حالی که توپ ناشاد نمی جهد.

نورسورکس، به علت حضور گروههای سیکلوپنتان در واحدهای تکراری آن، نسبت به نئوپرن کمتر کشپار است. هنگامی که کشپار کشیده می شود، تاب خوردگیهای بخش اصلی باز شده و آنتروپی (ΔS)، به دلیل تشکیل ساختار مولکولی منظمتری که در آن زنجیرها در راستای یکدیگر هستند، کاهش می یابد.

هم در نئوپرن و هم در نورسورکس، نیروهای بین مولکولی کم بوده، از این رو تمایل به محدود کردن چرخش آزاد زنجیرها در تشکیل صورتبندیهای مختلف (از طریق تاب خوردن و از تاب باز شدن)، ندارند. در محل پیوندهای عرضی که به اندازه کافی از هم دور هستند از چرخش آزاد ممانعت به عمل می آید. بنابراین، چرخش آزاد در بخشهای اصلی به آسانی انجام می گیرد.

گروه آویزان کلر در هر واحد تکراری نئوپرن، چرخش آزاد را زیاد می کند و لسی در نورسورکس چرخش آزاد توسط گروه انعطاف ناپذیر سیکلوپنتان موجود در هر واحد تکراری محدود می شود. در آزمایش دیگری، هردو توپ به مدت ۱۰ دقیقه در آب یخ یا یخچال قرار گرفته و دوباره رها می شوند. مشاهده می گردد که رفتار جهشی آنها وارونه شده است. با افت دما، سرعت بازگشت نئوپرن کم می شود، در حالی که برای پلی نوربورن افزایش می یابد. بنابراین، توپ شاد تا ارتفاعی که در دمای اتاق بالا می رفت نمی جهد، در حالی که توپ ناشاد که هرگز در دمای اتاق جهش نداشت اکنون می جهد (هرچند به اندازه توپ شاد در دمای اتاق). برای نشان دادن اینکه این خواص چندان با تغییر دما تغییر نمی کنند، می توان آزمایشهای ضریب اصطکاک و چگالی را با توپهای سرد نیز انجام داد.

ضریب بازگشت: هردو توپ، در دمای اتاق، با یک گیره یا انبر سنگین فشرده شده و پس از ۱۰ دقیقه سرد کردن در آب یخ اختلاف سرعت بازگشت به شکلهای نخستین آنها مورد مطالعه قرار می گیرد. توپ شاد، به ویژه سرد آن، به مراتب سریعتر از توپ ناشاد به شکل نخستین برمی گردد. بازگشت یا پسماند (تمایل یک جسم به بازگشت به شکل آغازین)، نوعی «حافظه مولکولی» از شکل اولیه است که در زمینه های گوناگون مورد استفاده قرار می گیرد.

در حالی که نتیجه های چهار آزمایش بالا متفاوت می نمایند، همگی ارتباط با ساختار مولکولی دارند. نیروی اصطکاک بین توپ و سطح شیب دار، با سطح مولکولهای کشپار مرتبط است. تقلون ضریب اصطکاک کمی دارد، زیرا اگر گروههای آویزان فلئور به آسانی روی سطح شیب دار می لغزند. همچنین، به علت حضور گروههای آویزان کلر، نئوپرن نسبت به نورسورکس - که در آن، بخشی از گروه انعطاف ناپذیر سیکلوپنتان با سطح شیب دار در تماس است - ضریب اصطکاک کمتری دارد.

همچنین، به دلیل گروه سخت کننده سیکلوپنتان و نرم کننده جذب شده، نورسورکس حجم کمتری داشته، از این رو چگالی اش بیش از نئوپرن است.

به دلیل وجود گروه آویزان کلر و نبود گروه سخت کننده، نئوپرن

دارای افزایش طول بیشتری است و تاب خوردگی اش به مراتب آسانتر از نورسورکس باز می شود. آسانی تاب خوردن و از تاب باز شدن نئوپرن، با کاهش دما کم می شود، این کشپار در دمای تبدیل شیشه ای 42°C -، ناکشسان می گردد. برعکس، تورم زنجیر سپار نورسورکس توسط نرم کننده ها، دمای تبدیل شیشه ای را تقریباً 100°C پایین می آورد. از این رو، در حالی که مولکولهای سرد شده نئوپرن، بر اثر کشیده شدن تمایل بیشتری به حالت بلورین دارند، زنجیرهای بی شکل سپار نورسورکس که در حلال متورم شده اند، آزادی چرخش خود را به میزان چشمگیری تادمای 60°C - حفظ می کنند.

همان گونه که معادله انرژی آزاد گیبس نشان می دهد، بازگشت سریعتر نئوپرن سرد و فشرده به شکل کروی نخستین، مبتنی است بر میل به بازگشت به حالتی با بی نظمی بیشتر، یعنی نمونه ای با آنتروپی بالاتر. در معادله انرژی آزاد گیبس، تغییر انرژی آزاد (ΔG) برابر است با تغییر آنتالپی (ΔH) منهای «تغییر آنتروپی (ΔS) ضربدر دمای کلین»:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

بنابراین، با بالا رفتن دما، بزرگی عبارت $T \Delta S$ - در معادله انرژی آزاد زیاد شده و از این رو جهندگی افزایش می یابد. در کشهای مخصوص دو که کف، ساق، و قوزک پا ضربه نسبتاً سنگین حاصل از دویدن روی سطح سخت را دریافت می کنند، خواص ضربه گیری کشپاری مانند توپ ناشاد بسیار مطلوب است. برعکس، جهش توپ شاد در ورزشهایی از قبیل هندبال سودمند خواهد بود.

ترجمه محترم اقدسی و بازبینی احمد خرم آبادی زاد

• Journal of Chemical Education, March 1990

○ رقابت در سنتز نامتقارن

سنتز ماده بسیار خالص برای یک فرمول مولکولی معین از مخلوط ایزومرهای ساختاری ممکن گرفته تا ترکیب منفردی که از خود خواص شیمیایی و فیزیکی یکتاخواهی نشان می دهد بهبود یافته است. لیکن مدت مدیدی است تشخیص داده اند تعداد کثیری از مولکولهای پیچیده دارای دو ساختار ممکن می باشند که نسبت آنها با یکدیگر تصویر آینه ای انطباق ناپذیر می باشد، یعنی آناتیومر یکدیگرند. هر سنتزی که توجه کافی به این مسئله نداشته باشد به مخلوطی ۵۰:۵۰ از آناتیومرها منتهی خواهد گشت. آناتیومرها بجز در دو مورد خواص شیمیایی و فیزیکی یکسانی دارند. اختلاف اول در برخورد با نور قطبیده است و اختلاف دوم در تأثیر متقابل بر سایر آناتیومرها. این اختلاف دوم است که توجه فزاینده ای را در سنتز ترکیبات خالص آناتیومری به خود معطوف داشته است.

اگر به تماشای طبیعت و فرایندهای سنتزی طبیعی بنشینیم خواهیم دید که آنزیمها کنترل کاملی را بر خلوص آناتیومری مولکولهای زیستی اعمال می کنند. آنزیمها بدین دلیل قادر به انجام این عمل می باشند که خود از آمینواسیدهای خالص آناتیومری ساخته شده اند. چنین آنزیمهایی همواره به عنوان یک وسیله برای سنتز تنها یکی از آناتیومرها مورد استفاده قرار می گیرد. افزون بر این تأثیر متقابل یک آنزیم با دو آناتیومر از یک مولکول متفاوت

خواهد بود. بنابراین مولکولهای مهم زیستی فعالیتهای مؤثر خود را اغلب هنگامی نشان می دهند که به صورت یک آناتیومر باشند، در غیر این صورت آناتیومر دیگر در بهترین حالات حداکثر می تواند بی تأثیر باشد و در بسیاری از موارد خطرناک و حتی کشنده است. در برخی حالات آناتیومر ناخواسته می تواند مزاحم سایر فرایندهای زیست شناختی شده و تأثیرات جانبی وحشتناکی را به همراه داشته باشد. لذا استفاده از ترکیبات خالص آناتیومری فعالیت دارویی مشخصتری را نوید داده و مقدار داروی مصرفی را کاهش می دهد حتی در مواردی که آناتیومر دیگر غیر فعال باشد، با سنتز ترکیب خالص آناتیومری از کاری که برای آناتیومر ناخواسته مورد نیاز است می توان اجتناب ورزید.

نمونه های فراوانی از تأثیرات متفاوت زیست شناختی آناتیومرها در دست است: یکی از آناتیومرهای «لیمون» بوی لیمو و آناتیومر دیگر بوی پرتقال می دهد. یکی از آناتیومرهای «کارون» بوی زیره سیاه و دیگری بوی نعناع را می دهد. این اختلافها طبعاً پیامدهای مهمی را در صنایع غذایی و عطرسازی به همراه دارد. هر دو آناتیومر ساکاروز شیرینی یکسانی دارند اما تنها نوع طبیعی آن یعنی آناتیومر D می تواند وارد سوخت و ساز بدن شود و لذا نوع سنتزی L آن شیرین کننده مناسبی برای رژیم غذایی می باشد. در حفظ مزارع در مقابل حشرات یک آناتیومر از یک ترکیب ممکن است دفع کننده، آناتیومر دیگر جذب کننده، و مخلوط آنها بی تأثیر باشد. یکی از آناتیومرهای پنی سیل آمین خاصیت ضد ورم مفاصل از خود نشان داده و آناتیومر دیگر کاملاً سمی است. تأثیرات سوء ژنتیکی ترکیب تالیدومید توسط یکی از آناتیومرها القا شده در حالی که آناتیومر دیگر تأثیرات سودمندی در مقابل ویار حاملگی از خود نشان می دهد. اگر قوانین دارویی سال ۱۹۶۳ بر آزمایشهای فارماکولوژی مجزایی بر آناتیومرها اصرار می ورزید فاجعه تالیدومید ممکن بود اتفاق نیفتد، هر چند شواهد جدید پیشنهاد می کند که ترکیب جور کایرال تالیدومید در شرایط فیزیولوژیکی راسمیک می شود.

تا چندی قبل سنتز ترکیبات خالص آناتیومری امکان پذیر نبود و جداسازی آناتیومرها علاوه بر مشکل، وقت گیر، و گران بودن همراه با بازده کمی بود. لیکن در طول دهه اخیر پیشرفت چشمگیری صورت گرفته است. مسلماً در آینده ای نه چندان دور مقامات مسئول در صنایع کشاورزی و دارویی به ارائه اطلاعات دقیق در مورد خواص زیست شناختی تک تک آناتیومرهای مورد استفاده در این صنایع اصرار خواهند ورزید. تقاضا برای ترکیبات خالص آناتیومری روبه افزایش است. چنین ترکیباتی هم اکنون در زمینه های الکترونیک مولکولی و ذخیره اطلاعات نوری مورد استفاده قرار می گیرند. به علاوه، سپارهای ویژه ای که از تکپارهای خالص نوری مشتق شده اند خواص جالبی از خود نشان می دهند و احتمالاً کاربرد وسیعی مانند مواد سبک بسیار مقاوم یا کاربرد در بلور مایع خواهند داشت. این رقابت نشانگر آینده ای روشن برای سنتز در شیمی آلی می باشد.

ترجمه محمد علی بیگدلی، جعفر عسگریان دماوندی

• Chemistry in Britain, March 1989

* در شماره های آینده مجله شیمی مقاله هایی در این زمینه تقدیم علاقه مندان خواهد شد. - م. ش.