

۱' دندرایمرها

۱-۱ مقدمه

دندرایمرها شاخه جدیدی از شیمی پلیمرها و درشت مولکولها هستند ، مطالعه و سنتز آنها از سال ۱۹۷۸ میلادی توسط پروفیسور آلمانی بنام وگتل^۱ مطرح گردید[۲]. بعد از آن در سالهای ۱۹۸۱ و ۱۹۸۵ میلادی دو دانشمند امریکایی به نام های تومالیا^۲ و نیوکام^۳ سنتز و مطالعاتشان را روی دندرایمرها متمرکز نمودند[۳،۴]. در دو دهه اخیر دندرایمرها به یک زمینه تحقیقاتی خوبی بدل گردیده اند. کلمه دندرایمرها از واژه یونانی دندور^۴ به معنی شاخه گرفته شده است، این نام برای اولین بار در یادداشت های تومالیا آورده شده است[۵]. نیوکام و همکارانش این ترکیب را آربرولس^۵ که از واژه لاتین آربر^۶ به معنای درخت است نام گذاری کرده اند[۶]. همچنین عبارت مولکولهای آبشاری برای این ترکیبات نیز استفاده می شود ولی کلمه دندرایمر عمومیت بیشتری دارد. دندرایمرها درشت مولکولهایی با تعداد زیادی شاخه هستند که از یک هسته به سمت بیرون رشد کرده اند. مولکول های دندرایمر دارای توزیع تک پاشیده^۷ بوده و دارای شکل و اندازه تقریباً معینی می باشند. علت این امر را می توان در رشد شاخه ایی دانست که از مرکزیک مولکول با اندازه ای تقریباً معین منشعب شده اند.

۲-۱ منشا تاریخی دندرایمر

ساخت ماکرومولکول های پرشاخه به سه دوره زمانی تقسیم می شود:

- ۱- دوره اول از سال ۱۹۶۰-۱۹۴۰ که در حین فرآیند پلیمر شدن، ماکرومولکول ها شکل گرفت و با شروع جنگ جهانی دوم تقاضای فراوانی، برای جایگزینی مواد جدید با مواد طبیعی بعمل آمد که به عنوان مثال لاتکس مصنوعی جایگزین نوع طبیعی آن شد.
- ۲- از سال ۱۹۴۰ تا حدود ۱۹۷۰ که طی این دوره ساختارهای شاخه دار شده از نقطه نظر تئوری مورد بررسی قرار گرفتند و با کوشش های ابتدایی تهیه بطریقه کلاسیک، پلیمریزاسیون با

1 - Vogel

2 - Tomalia

3 - Newkome

4 - Dendore in Greek "δενδρον"

5 - Arbor less

6 - Arbor

7 - Mono disperse

گروه های عاملی مختلف همراه بود. در سال ۱۹۵۲ توصیف تئوری با عدم امکان کنترل شاخه ها و وزن مولکولی مطرح شد که توسط فلوری^۱ مورد بحث و بررسی قرار گرفت. ۳- بعد از دهه ی هفتاد میلادی و تا سال ۱۹۸۰ پیشرفت های شایانی در مورد تجمع ماکرومولکول ها ثبت شد که بسیاری از آنها مهمترین جنبه های شیمی دندریتی بودند. بنابراین دوره سوم شروعی برای پیشرفت دندرایمرها بود.

اواخر سال ۱۹۷۰ علایق زیادی برای ایجاد طبقه جدیدی از شیمی میزبان - میهمان^۲ و فوق مولکولی^۳ مولکولی^۳ بوجود آمد [۷]. در تلاش برای سنتز لیگاندهایی که گزینش پذیری زیادی برای سوبسترا دارند، چندین گروه تحقیقاتی علاقمند به سنتز ترکیبات مولکولی شاخک دار^۴ و اختاپوسی^۵ شدند که که انشعابات طولانی از یک قطب مرکزی یا یک چرخه ماکرو منشعب می شوند [۸]. تحقیق اخیر منجر به اولین تلاش ها در سنتز دندرایمر توسط وگتل شد [۹]، که طی آن واکنش افزایش مایکل آکریلونیتریل به یک آمین و به دنبال آن، احیای گروه نیتریل به آمین های نوع اول می تواند به صورت تئوری و بی نهایت برای تولید لیگاندهای ماکرومولکولی با اتصالات زیاد تکرار شود، این روش سنتزی به سنتز آبشاری معروف شد [۱۰]. پلیمریزاسیون نوع خاصی از مونومر که قبلاً توسط فلوری پیشنهاد شده بود [۲۱] در سال ۱۹۵۲ از نقطه نظر تئوری نیز روی نتایج حاصل از این نوع واکنش مورد بررسی قرار گرفت [۹، ۱۱]. گروه تحقیقی به رهبری تومالیوا و والتر^۶ روشهایی را اتخاذ نمودند که به وسیله آن پلیمریزاسیون مرحله ای می تواند منجر به تولید پلیمرهایی با انشعابات فراوان و بسپاشیدگی کم گردد [۱۰]. سری های پلی (آمیدو آمین)^۷ PAMAM که در سال ۱۹۸۰ توسط تومالیوا سنتز شدند در زمره ی این گروه بودند. شکل (۱-۱) نمونه ایی از دندرایمر پلی آمیدو آمین را نشان می دهد. در حال حاضر واژه دندرایمر اغلب به صورت عمومی برای توصیف ترکیبات تک پاشیده با اتصالات فراوان استفاده می شود [۱۰].

1 - Flory

2 - Host – guest chemistry

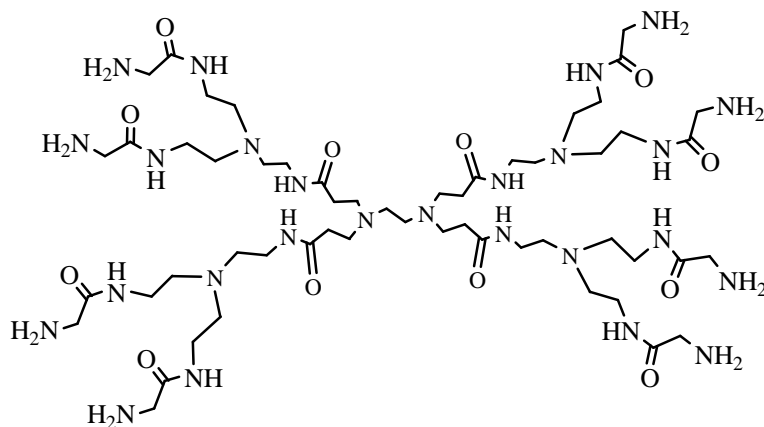
3 - Supramolecular chemistry

4 - Tentacle

5 - Octapous – azaparacyclophanes

6 - Denkwalter

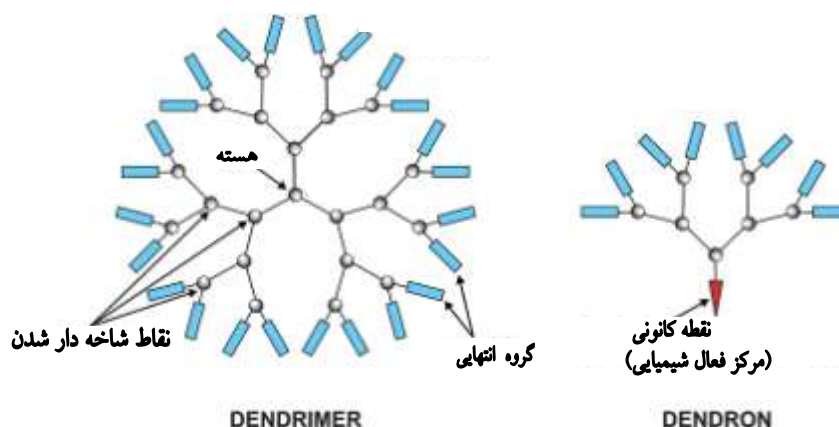
7 - Polyamidoamine (PAMAM)



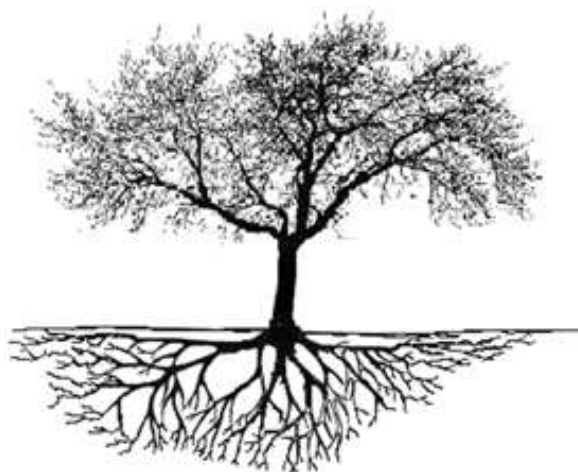
شکل ۱-۱ دندرایمر پلی آمیدوآمین .

مولکولهای دندرایمری شامل سه ناحیه مجزای می باشند: هسته، شاخه ها و گروههای پایانی (گروه های انتهایی) که در شکل (۱-۲) آورده شده اند. طبیعت، یکی از بارزترین الگوها برای محققین و دانشمندان جهت طراحی دندرایمرها مورد استفاده قرار داده است.

به یک درخت نگاه کنید، مخلوق خداوندی است که شما را کمی به تعمق بیشتر فرو می برد. دنیای ماکروسکوپی یک درخت شامل ریشه، ساقه و برگ است. این عناصر در شکل (۱-۳) آورده شده است. دندرایمر در مقیاس میکروسکوپی نیز که دارای هسته، شاخه و گروه های انتهایی است و در تشابه نزدیکی با یک درخت است. لذا به دندرایمرها مولکولهای درختی نیز اطلاق می شود.



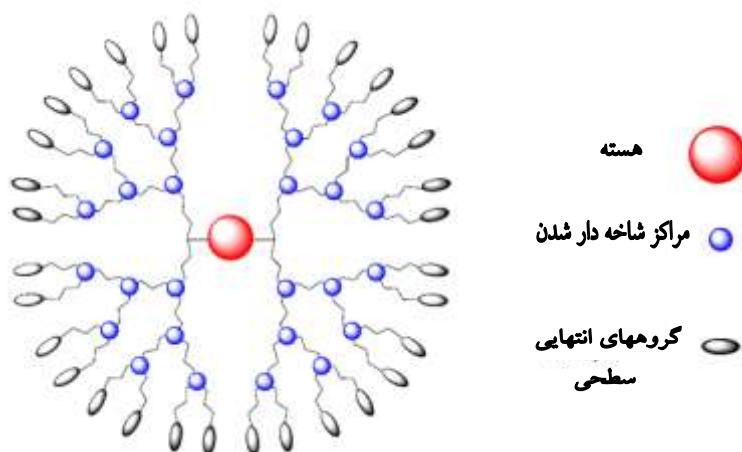
شکل ۱-۲ شمای کلی یک دندرایمر شامل هسته، شاخه ها و گروه های انتهایی.



شکل ۳-۱-۳ نمایی از درخت در تشابه با دندرایمر .

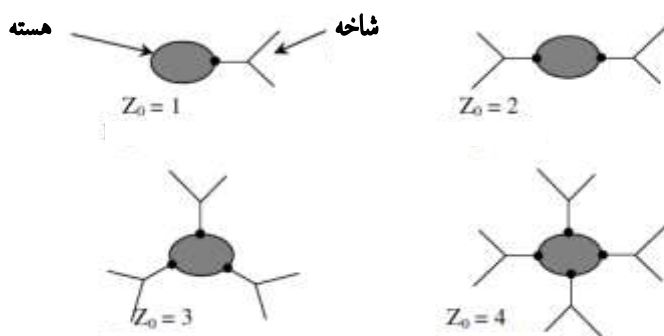
۳-۱ ساختار دندرایمر

یکی از جنبه های توپولوژی^۱ دندرایمرها مفهوم ساختار درخت مانند آن است. در نظر بگیرید انتهای شاخه روی یک دندرایمر به صورت یک تابع از نسل افزایش پیدا کند، در صورتی که مساحت سطح دندرایمر با مربع نسل و حجم با مکعب آن افزایش می یابد. افزایش دانسیته اتصال با نسل، اثر قابل توجهی روی ساختار دندرایمر دارد. دندرایمرها مولکول هایی تک پاشیده با سایز نانو هستند [۱۰] و در آنها همه پیوندها به صورت شعاعی از یک نقطه کانونی مرکزی یا هسته با یک طرح اتصال منظم و با تکرار واحدهایی که هر کدام در یک نقطه مشترکند، پدیدار می شوند. در شرح پلیمرهای ستاره ای، می توان گفت که آنها نماهایی ساختاری با سه مشخصه هستند (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱-۴ نمای ساختاری دندرایمرها.

هسته دندرایمر میتواند یک اتم ساده، یک مولکول و یا یک ترکیب آلی خاص باشد. هسته دندرایمر از نقاط مختلفی می تواند رشد کرده و دارای شاخه شود که به آن نقاط فعال هسته مرکزی می گویند و با علامت Z_0 نمایش داده میشوند [۱۲]. این نقاط میتواند اعداد ۱ و ۲ و ۳ و ۴ و... باشد. فرم کلی دندرایمر AB_n می باشد. مولکولهای AB ، AB_2 ، AB_3 از شایع ترین مولکولهای دندرایمر هستند. شمای نقاط فعال هسته مرکزی در دندرایمرهای نوع AB_2 در شکل (۱-۵) آورده شده است. اندیس n در دندرایمر AB_n بدان معناست که مولکول دندرایمر تک شاخه، دوشاخه و یا سه شاخه رشد میکند. در شیمی دندرایمرها ترکیبی از حالات مولکولی دندرایمرها نیز دیده میشود.



شکل ۱-۵ شمای نقاط فعال هسته مرکزی در دندرایمرهای نوع AB_2 [۱۳].

ساختار دندریتی، احتمالاً یکی از فراگیرترین توپولوژی های مشاهده شده در روی سیاره ما می باشد. مثال های بی شماری از این طرح (کریستال برفی، الگوی صاعقه ای) و در دنیای بیولوژیک (انشعاب درخت، ریشه، سیستم آوندی، رگهای خونی جانوران، سلولهای عصبی و...) پیدا شده اند. این الگوهای دندریتی می تواند در مقیاس های طولی ابعادی اندازه گیری شده بر حسب متر (درختان)، میلیمتر یا سانتیمتر (قارچ)، میکرون (سلولهای عصبی)، یافت شوند [۱۴].

دندرایمرها، مولکول هایی سه بعدی با شاخه های فراوان و ساختار معین که اطراف یک هسته مرکزی چند عاملی به صورت فرآیند سنتز مرحله ای یا تکراری سنتز شده اند، می باشند. دندرایمرها همچنین به صورت پلیمرهای درختی^۱، پلیمرهای ستاره ای^۲، پلیمرهای آبشاری و گل کلمی^۳ شناسایی شده اند.

-
- 1 - Arborols
 - 2 - Starburst
 - 3 - Cauliflower

دندرایمر ها، مواد پلیمری منحصر بفرد شبیه به توپ هستند که ساختار مولکولی آنها شامل یک هسته آغازی و واحدهای تکراری با اتصالات و گروه های انتهایی هستند.

۱- هسته ابتدایی (آغازگر)

۲- لایه های آغازگر از واحدهای تکراری لایه ای متصل شده به هسته

۳- سطح خارجی از گروه های عاملی انتهایی^۱

در نسل های بالا ازدحام فضایی مولکول دندریتی موجب پذیرش یک پیکربندی کروی می شود. انتهای شاخه ممکن است روی سطح مولکول یا سراسر ساختار درونی مولکول واقع شود که توسط فاکتورهایی مثل حلال و ساختار دندرایمر مشخص می شود. دندرایمرها یک طبقه از پلیمرهای شاخه ای منظم با یک ساختار دندریتی شبیه درخت نمایش می دهند. دندرایمرهای نوینی نیز گزارش شده اند که از یک هسته چند عاملی سنتز می شوند که با افزایش هر واحد اتصالی تکراری که موجب شاخه ای شدن کنترل شده می شود، تعداد منومرها از نسل n ام (G_n) تا نسل بعدی (G_{n+1}) به طور ثابتی افزایش می یابد [۴، ۱۱]. همانطور که در شکل (۱-۵) نشان داده شده است می توان تعداد کل شاخه های اتصالی به هسته دندرایمر را از طریق محاسبه بدست آورد. همچنین تعداد گروههای انتهایی نیز از یک سری اعداد ریاضی قابل تعیین است [۱۲].

برای اولین بار مدلی ابداعی تبیین شد که می توانست خصوصیات عددی یک دندرایمر نظیر شمار نسل، تعداد شاخه های اتصالی، تعداد گروه های سطحی فعال و از همه مهمتر جرم مولکولی دندرایمر نوع AB_2 را تعیین نماید [۱۲]. این مدل که مدل لوماس^۲ نام دارد، برگرفته شده از نامهای آقایان، مسعودی و لویی میباشد. مدل ابداعی فوق که در سال ۲۰۰۹ منتشر گردیده است توانایی تعیین جرم مولکولی دندرایمر AB_2 را از طریق محاسبه سریع امکان پذیر می سازد. در این بین، مجموعه اعداد لوماس^۳ نیز ارائه گردید. مجموعه اعداد لوماس اطلاعات عددی بسیار خاصی از جمله تعداد کل شاخه های اتصالی، تعداد گروه انتهایی را در هر نسل با توجه به نقاط فعال هسته مرکزی بیان می دارد.

1 - Surface terminal group

2 - LouMass Model

3 - Lou-Mass Number Collection

۲ خود تشابهی و اندیشه‌های ساختاری

۱-۲ مقدمه

امروزه ویژگی ای دندرایمرها یا درشت ملکولهای دنباله‌ای با ساختمان تکرار شونده از تجزیه دقیق خواص فیزیکی همچون جرم، اندازه و شکل‌های ملکولی پلیمرها بویژه پلیمرهای شاخه‌دار منتج گردیده اند.

با کنترل دقیق و سنجیده شده بر آرایش فضایی ماکرومولکولها بویژه دندرایمرهای سنتز شده با تراکم‌های تکراری با شاخه دار شدن ($1 \rightarrow 2$) منومرهای AB_2 تمایل عمومی به تقارن کروی یا شبه کروی از لحاظ فضایی مشاهده می گردد. توسعه این نوع از آنالیز برای دندرایمرهایی نوع AB_3 و AB_4 با هسته های دارای سه و چهار نقطه ی فعال هسته ی مرکزی که هر کدام به شاخه دار شدن ($1 \rightarrow 3$) و ($1 \rightarrow 4$) منجر می گردند احتمال مجموعه‌های کروی را بیشتر تقویت نموده و مدل‌های فضا پرکن را در اشکال کروی شاخصتر می نمایاند.

هدف شاخص در شیمی دندرایمرها نظارت بر کانفیگوراسیون آنهاست، بنابراین انشعاب‌ها به نقاط بیرونی ملکولی امتداد می‌یابند تا انتخاب بعضی پارامترها را بعنوان سختی داخلی و خارجی، چربی دوستی و قدرت آبدوستی، حجم‌های تهی و یا مستثنی، اختلاف جرم‌های حجمی، عاملیت و اثرات محیطی را در برداشته باشند. لذا، روش سنتزی تکراری با انعطاف خیلی زیادش، فرآیند دندرایمرهای چند شاخه‌ای را امکان پذیر می سازد.

۲-۲ معماری‌های شاخه‌دار - اولین مشاهدات

نخستین گزارشات دربارهٔ ارتباط پلیمری شاخه‌دار یا غیر خطی، بوسیله محققانی مانند زینکه^۱ [۱۵] در سال ۱۸۶۹، ارائه گردید. این محقق در آن سال، یک ماده نامحلول هیدروکربنی را جداسازی کرد.

شانزده سال بعد یعنی در سال ۱۸۸۵ فریدل^۲ و کرافتس^۳ [۱۶] نتایج یکسانی را در مورد واکنش بنزیل کلرید با ($AlCl_3$) ارائه نمودند. بنزیل کلرید در معرض عمل یک جفت روی-مس قرار داده شد، مواد آنالوگ^۴ بدست آمدند [۱۷].

-
- 1 -Zincke
 - 2 -Friedel
 - 3 -Crafts
 - 4 -Analog

ایده ی جدیدی که در آن زمان ارائه گردید، این بود که واقعاً هر ماده ای در یک حالت کلوئیدی مثل حالات گاز، مایع و جامد می تواند وجود داشته باشد [۱۸، ۱۹]. مواد کریستالوئیدی که توسط گراهام^۱ در سال ۱۸۶۱ بیان شد [۲۰]، پلیمرهایی به شکل بلورین با نسبت نفوذ پذیری ناچیزی در محلول بودند.

عموماً یک تغییر حالت فیزیکی ساده نمی تواند پلیمر را به ترکیبات اولیه اش تجزیه نماید. بتدریج این نظریه که پلیمرها با پیوندهای غیر کووالانسی حاصل شده اند، جانشین نظریه واحدهای بهم پیوسته کووالانسی در ساختار پلیمر گردید. مطالعه پلیمرها بدون وقفه ادامه یافت. در سال ۱۸۷۱، هاسیوتز^۲ و هابرم^۳ [۲۱] به این نتیجه رسیدند که پروتئینها و کربوهیدراتها، واحدهای پلیمری را با درجات متفاوت تراکم در برگرفته اند. کمی بعد، فلوری این دسته ها را به پلیمرهای کریستالی و غیر کریستالی تشبیه کرد [۲۲].

۳۵ سال بعد از مشاهدات گلدستون^۴ و تریب^۵ [۱۶] درباره واکنش کلرید بنزن با زوج روی - مس، گزارشات درباره تهیه مواد غیر قابل طبقه بندی ادامه یافت. هانتز^۹، ولتر^{۱۰} [۲۳]، سنتر یک ماده بی شکل را بوسیله پلیمریزاسیون نمکهای تری ید و فنولی و اسید سالیسیلیک شرح دادند.

در سال ۱۹۲۲، اینگولد^۵ و نیکولز^۶ [۲۴] تهیه ملکول کوچک شاخه دار بنام متان تترا استیک اسید را گزارش دادند، که این اولین مثال برای یک نمونه با ساختمان چند عاملی و چند شاخه ای می باشد.

در همین زمان استادینگر^۷ [۲۵] (برنده جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۵۳)، پیشنهاد کرد که موادی مثل لاستیک طبیعی، از زنجیرهای طویل ملکولهای با وزن ملکولی بالا ساخته شده اند و نباید بعنوان توده های ملکولهای کوچک در حالت کلوئیدی در نظر گرفته شوند. مطالعات کاروترز^۸ [۲۶] در بسپارش تراکمی، فرمول نظریه استادینگر را درباره یک

-
- 1 -Graham
 - 2 - Hasiwetz
 - 3 - Habermann
 - 7 - Glads tone
 - 8 - Tribe
 - 9-Hunter
 - 10-Woolter
 - 5 - Ingold
 - 6 - Nicolls
 - 7 - Staudinger
 - 8 -Carothers

ترکیب درشت ملکولی توسعه داد. در این هنگام یاکوبسن^۱ حضور ساختار سه بعدی را برای برای مواد نامحلولی که بعد از فرآیندهای پلیمریزاسیونی ایجاد می گردند را پیشنهاد نمود [۲۷].

۲-۱-۲ دومین دوران روشن در گسترش معماری های ماکرومولکولهای شاخه دار

دومین دوران روشن در گسترش معماری های ماکرومولکولهای شاخه دار، شامل محدوددهای زمانی از سالهای ۱۹۴۰ تا ۱۹۷۸ بود. قبل از سال ۱۹۴۰ میلادی، کهن^۲ [۲۸]، ابتدا استفاده روشهای آماری برای تجزیه و تحلیل یک پلیمر را گزارش نمود و معادلاتی برای توزیع وزنیهای ملکولی سلولز تجزیه شده ارائه کرد. از آن پس، آنالیزهای دقیق خواص و برهم کنشهای پلیمر همچنان ادامه یافت. شاید هیچ شخصی به تنهایی به اندازه پروفیسور پی. جی. فلوری (برنده جایزه نوبل شیمی در سال ۱۹۷۴) برستز و بررسی شیمی پلیمر خطی و غیرخطی تأثیر نگذاشته است.

برای فهم کلی تر گسترش تاریخ شیمی پلیمر لازم است یک نمودار فضایی ماکرومولکول با ساختار معین را ارائه نمود [۲۹]. یکی از شاخصه های پیشرفت در شیمی آلی سنتزی همانطور که فلوری در مقاله اش برای پلیمرها ذکر کرده است [۱۴] سنتز ماده جدید از مواد طبیعی و یا سنتزی حاصل شده با فرمول مولکولی مشخص، می باشد.

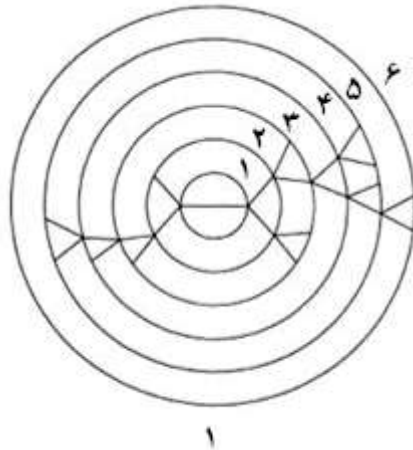
با گذر زمان، جامعه علمی جهانی بطور قابل توجهی شروع به شناختن و پذیرفتن مواد درشت ملکولی بسپاشیده نمودند [۳۰]. در طول سالهای ۱۹۴۱ و ۱۹۴۲ فلوری [۳۱، ۳۲] تئوری رابرای ظهور ماکرومولکولهای سه بعدی با زنجیر شاخه دار [۳۳، ۳۴، ۳۵] ارائه کرد. وی واکنشهای پلیمریزاسیونی را که زله ای شدن نامیده می شدند، مطرح نمود. در یک طبقه بندی پلیمری فلوری عبارات سُل و ژل را برای پلیمرهایی نامحلول و محلول بیان نمود.

مفهوم فلوری درباره درشت ملکول شاخه دار توسط یک نقشه دو بعدی ۰ و ۱ و ۲ و ۳ و ۴ (۱) در شکل (۲-۱) آورده شده است. پیشوند شماره گذاری به شماره نقاط شاخه دار که در هر توالی یافت می شوند، اشاره می کند.

1 -Jacobson

2 -Kuhn

بعد از آن اسکوت مایر^۱ [۳۶]، معادلات مربوط به توزیع‌های اندازه پلیمرهای با زنجیر شاخه‌دار و تشکیل ژل را گسترش داد. با این وصف که اتصالات شاخه‌دار با طول نامعین بوده اند.

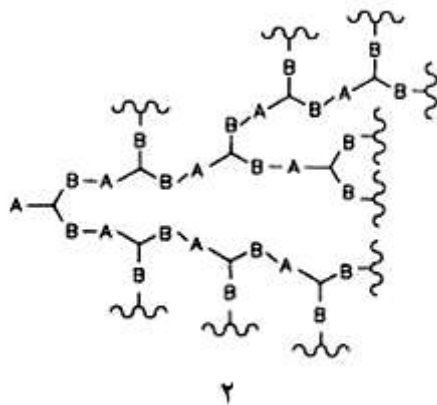


شکل ۱-۲ تعریف فلوری از یک ملکول شاخه‌دار ۰ و ۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۵ و ۶ [۱۴].

در سال ۱۹۴۹، فلوری خواص مقیاس‌بندی پلیمر شاخه‌دار را امتحان کرد [۳۷]، بعنوان مثال تعداد منومرهای زنجیر مربوط به میانگین مجذور فاصله ته به ته را بررسی نمود. با دنبال کردن آزمایشات سنتزی با پلیمرهای شاخه‌دار، او تهیه یک پلیمر بسیار شاخه‌دار را بدون تشکیل ژل نامحلول گزارش کرد [۱۴]. فلوری یک منومر AB_2 شاخه‌دار (۱ → ۲) را بکار گرفت، ساختار شاخه‌دار بکار رفته (۲) که در شکل (۲-۲) آورده شده است را بوجود آورد. او بسپاشیدگی با وزن ملکولی بالا را برای این ساختار ذکر نمود. در سال ۱۹۵۲ اولدبرگ^۲ [۳۸] یک تئوری را برای واکنش یک آنتی‌ژن چند والانس با یک پادتن یک ظرفیتی یا دو ظرفیتی، ارائه کرد. گلدبرگ [۳۹]، نظریه ایی را برای واکنشهای آنتی‌ژن و آنتی‌بادی های^۳ چند ظرفیتی بیان نمود. روژ^۴ [۴۰] نظریه ای را درباره خواص کشسانی خطی محلولهای رقیق پلیمرهای ماریپچی، روی حرکات کئوردیناسیونی

1 -Stockmayer
1- Goldberg
3 -Antibody
4 - Rouse

واحد های پلیمری گوناگون، بنا نهاد. زیم^۱ [۴۱] مسئله حرکات یک ملکول زنجیره ایی را در مایع ویسکوز که تحت تأثیر نیروهای خارجی قرار دارد را مورد توجه قرار داد.

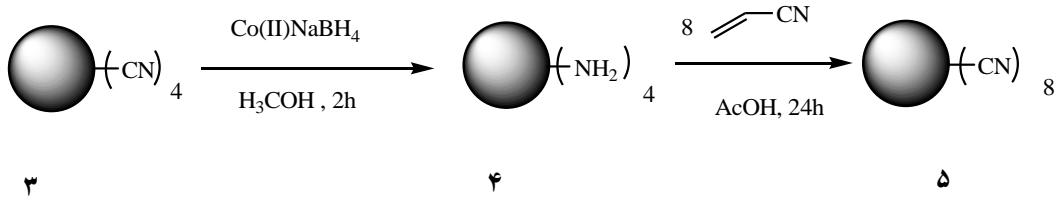


شکل ۲-۲ معماری پلیمر شاخه دار (۲) با مجموعه منومرهای نوع AB_2 [۱۴].

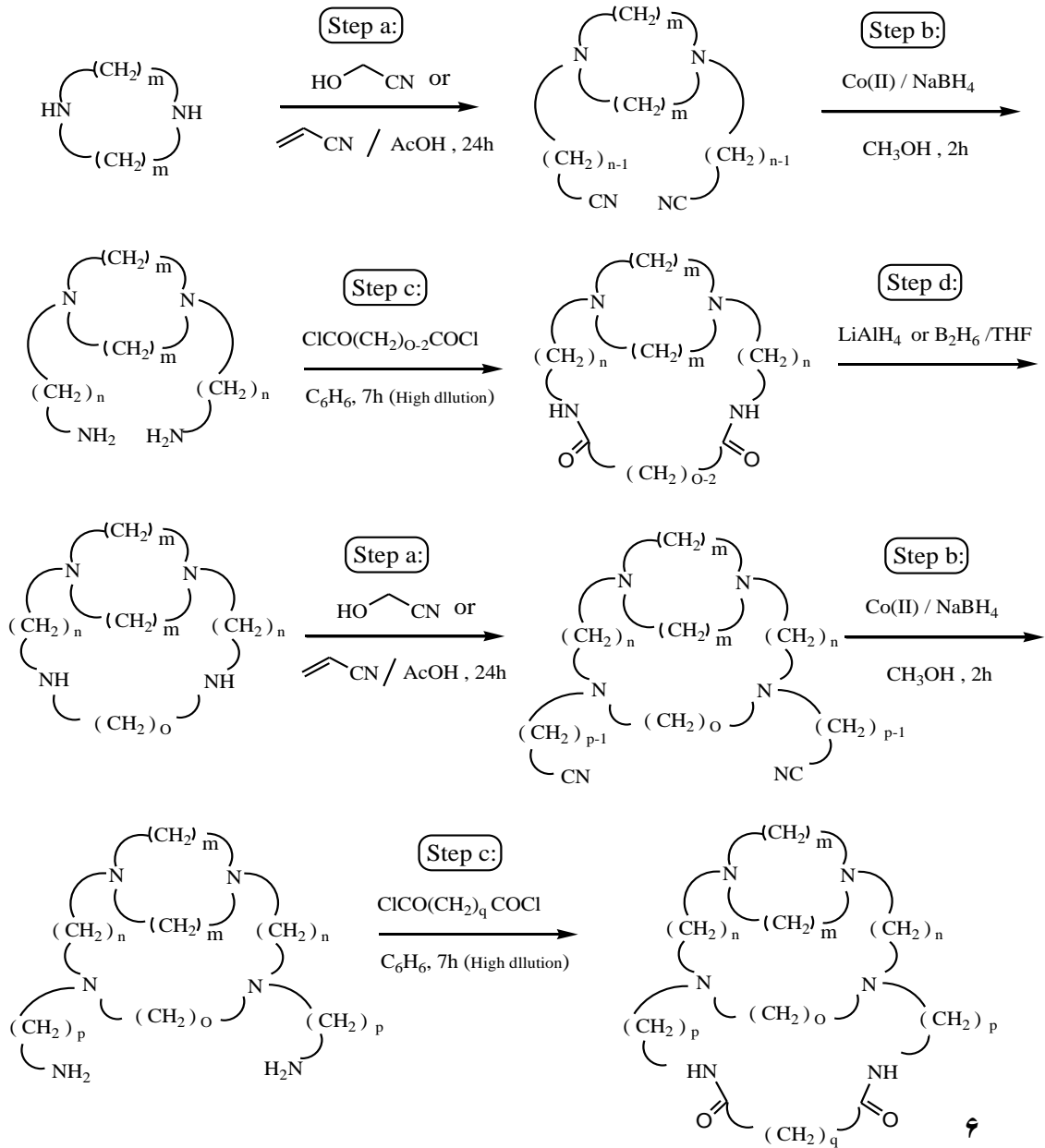
۲-۲-۲ اولین پیشرفت هادر سنتز ترکیبات درشت ملکول دندریتی ۱-۲-۲-۲ نخستین نظریه و تجربه

هنگامیکه وگتل در سال ۱۹۷۸ این جمله مقدماتی را در مقاله ایی با عنوان « توپولوژیهای حفره ملکولی در سنتزهای دنباله ای و زنجیر مانند » منتشر کرد، مسیرهای سنتزی با تکرار پذیری دائمی برای ساخت حفره ها و شبه حفره های ملکولی بزرگ در سنتز ماکرومولکولها میسر گردید [۴۲]. در آن زمان سومین دوره و دوره کنونی از شیمی دندرایمری به گونه ایی خاص پا به عرصه ی وجود گذاشت.

نمونه ای یک سنتز آبشاری، در شکل (۲-۳) آورده شده است [۴۳]. دو روش آلکیلاسیون و کاهش، در بردارنده توالی ($a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a \rightarrow b \rightarrow \dots$) می باشند، از آمیختن یک دی آمین با آکریلونیتریل، تترانیتریل (۳) منتج می شود این ماده با کبالت (II) کاهش یافته و تترآمین (۴) ایجاد می گردد. مجدداً، آلکیلاسیون آمین به اکتانیتریل نسل دوم (۵) منجر می شود. سنتز زنجیر مانند با توالی مشخص در شکل (۲-۲) نشان داده شده است. توالی تکراری در ساخت پلی سیکل (۶) در شکل (۲-۴) آورده شده است [۴۵]. توالی های چندگانه و تکراری واکنشها برای تولید مجموعه های ملکولی جدید نیز بکار گرفته شده است.



شکل ۳-۲ مفهوم سنتزهای دنباله‌ای یا تکراری [۴۴]

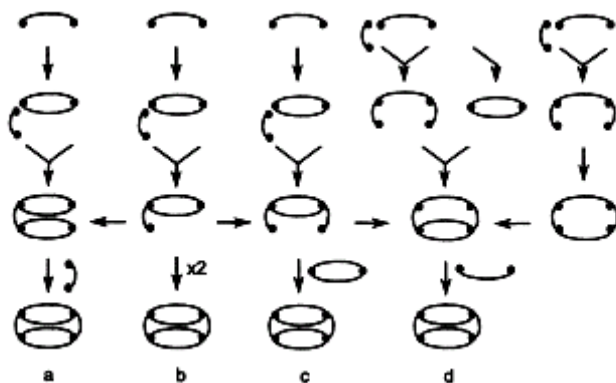


شکل ۳-۲ ۴ توالی‌های تکراری (a → b → c → d → ...). [۴۵]

۲-۲-۲-۲ ساخت ماکرومولکول‌هایی با توالی تکراری

گزارشات اولیه مویید پیشرفت در سنتزهای ماکرومولکولها بوده است. روش تکراری اشاره شده در شکل (۲-۵) که بوسیله لین^۱ [۴۵] (برنده جایزه نوبل شیمی، ۱۹۸۷) ارائه شده است را در نظر بگیرید، در این شکل استراتژیهای سنتزی مرحله‌ای را برای ساخت عامل‌های کمپلکس دهنده آلی درشت حلقه‌ای، نشان می‌دهد.

برای تهیه حلقه و قفس حفره‌های ملکولی از اتصال چندگانه (در این حالت دو)، استفاده می‌شود. همانطوریکه در کار کرم^۲ و همکارانش [۴۶] (برنده نوبل شیمی، ۱۹۸۷) با عنوان «شناسایی کایرال در تشکیل کمپلکس میهمانها با مولکولهای میزبان معین شده» شرح داده شده است، می‌توان استراتژیهای یکسانی را برای ساخت لیگاند مطرح نمود. سرانجام، لین [۴۷، ۴۷]، رینگ اسدرف^۳ [۴۸] و لیندسی^۴ برای تأکید واکنش‌های زنجیره‌ای ماکرو مولکولها [۴۹] که البته دندرایمرها را نیز در بردارند، سری واکنشهای تکراری را مورد مطالعه قرار دادند.

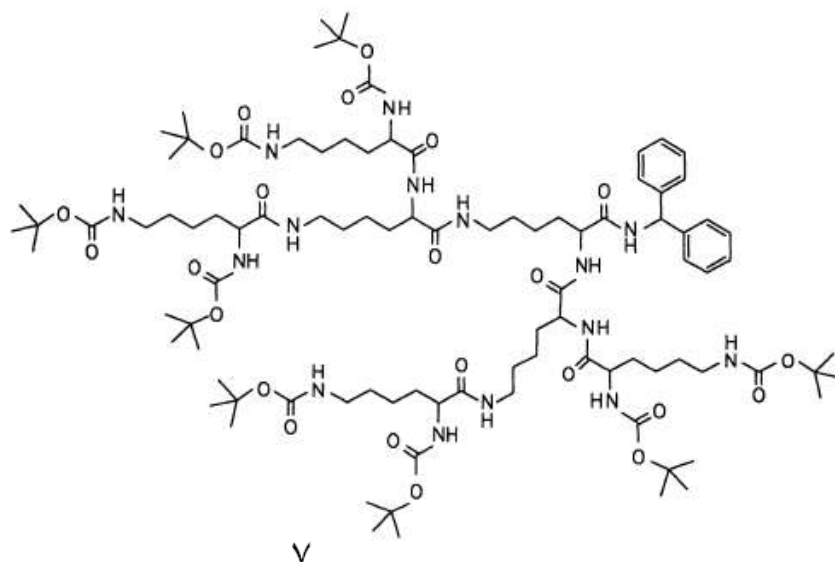


شکل ۲-۵ مسیره‌های ساخت حفره‌های ملکولی [۴۷].

- 1 -Lehn
- 2 - Cram
- 3 - Ring sdorf
- 4 - Lindsey

۳-۲-۲-۲ معماری‌های تناوبی

کاربرد روش سنتزی تکراری برای ساخت ماکرومولکول‌های چند عاملی، با گذشت زمان وسعت گرفت. معماری مواد شاخه دار یا همان دندریت نیز از این روش سنتزی مستثنی نبود. در شکل (۶-۲) یکی از معماری‌های شاخه‌دار آورده شده است.

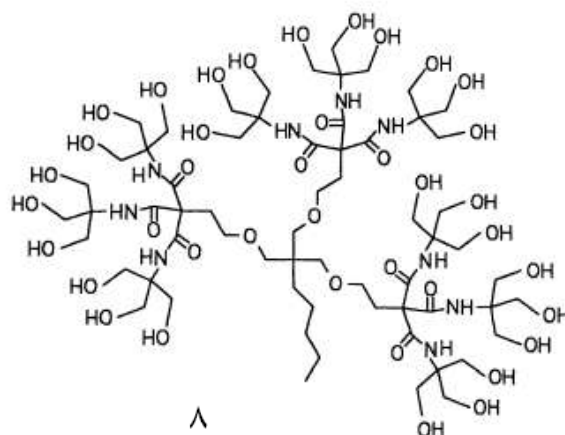


شکل ۶-۲ تصویر معماریهای شاخه‌دار گوناگون [۴۷].

دینک واتر^۱، کُلک^۲، لوک ساویج^۳ [۵۰]، روشی را برای سنتز دندرایمرهای برپایه پلی لیسین (۷) به ثبت رسانیدند. آهوری^۴، کرزبی^۵ ووالش^۶ [۵۱] دندرایمرهای لیسین را مطالعه کردند و گزارش نمودند که هر عضو از این سریها تکپاشیده است. کمی بعد از آن کریچلدل^۷، زانگ^۸ و اشوارتز^۹ [۵۲] روش خاصی را در توپولوژیهای شاخه‌دار شرح دادند.

- 1 - Denkwaltern
- 2 - Kolc
- 3 - Lukasavage
- 4 - Ahaori
- 5 - Crosby
- 6 - Walsh
- 7 - Kricheldorf
- 8 - Zang
- 9 - Schwartz

در سال ۱۹۸۵، دو معماری جدید بر اساس روش سنتزی تکراری در تهیه ماکرومولکولهای درخت مانند بزرگ همانند (آربورولها و دندرایمرها) ، استفاده شد. نیوکام^۱ و همکارانش [۵۳،۵]، برای ساخت پلی آل های (۸) بر پایه انشعاب (C ۳ → ۱) که دارای رشد تناوبی و تکرار پذیرند به آمیددار کردن تری استرباتریس، استناد کردند. نظریه ای که بعضی مواد شاخه دار می توانند میسل های تک ملکولی باشند در آن زمان پیشنهاد شد و چندین سال بعد به اثبات رسید [۵۴،۵۵].



ادامه شکل ۲-۶ تصویر معماریهای شاخه دار گوناگون [۴۷].

تومالیا و همکارانش [۵۶]، اولین تهیه سریهای از دندرایمرهایی (تا نسل هفتم) که مراکز انشعاب سه مرکزی بر پایه (N ۲ → ۱) را دارند، ارائه نمودند. جالب توجه است که ذکر کنیم در سال ۱۹۸۵ بید^۲ و ویتینگ^۳ [۵۷] نیز سنتز بر پایه تکرار یک سری خاص هیدروکربنهای آلکیلی خطی که دارای ۱۰۲، ۱۹۸، ۱۵۰، ۲۴۶، ۳۹۰ اتم کربن اند، را شرح دادند؛ اسلوب تهیه ای آنها، کاربرد جفت شدن تکراری و واکنشهای هیدرولیز استال حلقوی بوده است.

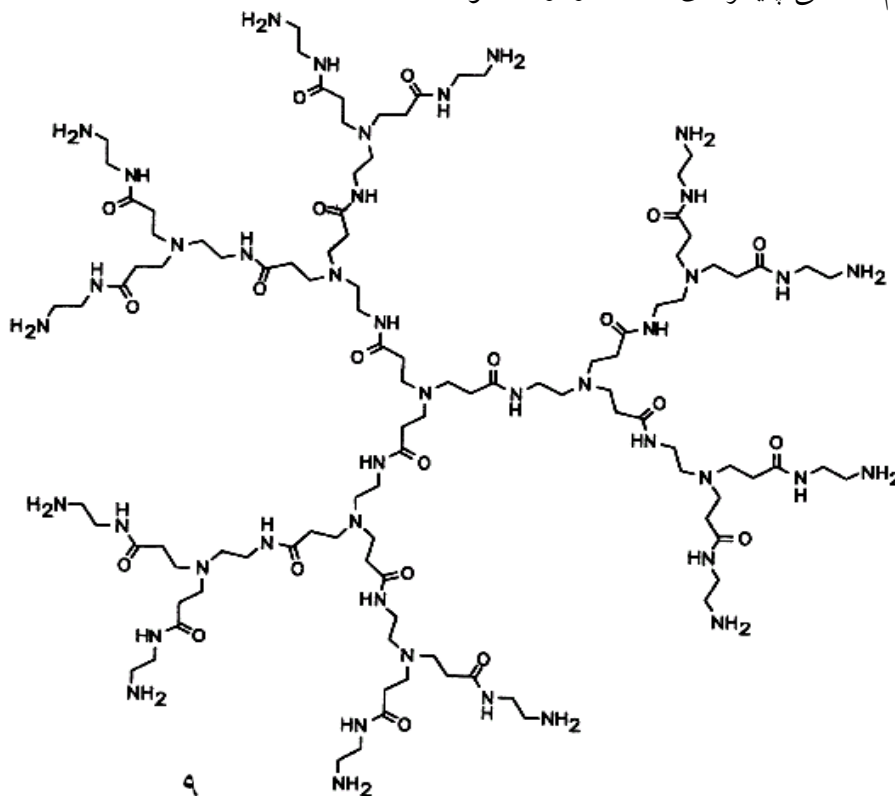
در سال ۱۹۹۰، اولین سنتز همگرای دندرایمرها در معماری پلی آریل اتر (۱۰) توسط فریچت^۴ و هاوکر^۵ گزارش شد [۵۸]. استفاده بدعت آمیز آنها از یک تناوب جایگزینی اساسی بر پایه فنوکسید بنزیل برمید، منجر به سنتز تعداد زیادی مجموعه های درشت ملکولی نوین گردید. در طول همان سال، میلر^۶ و نینان^۱ کوششهایشان را درباره روش سنتز همگرای اولین سری بر پایه آروماتیک

- 1 -Newkome
- 2 - Bidd
- 3 - Whiting
- 4 - Frechet
- 5 - Hawker
- 6- Miller

دندرایمرهای تمام هیدروکربنی (۱۱) منتشر کردند [۵۹]. از پیشگامان برجسته دیگر در عرصه توپولوژیهای دندرایمرهای شاخه‌دار میتوان به، مور^۲ و ژاوو^۳ اشاره نمود [۶۰].

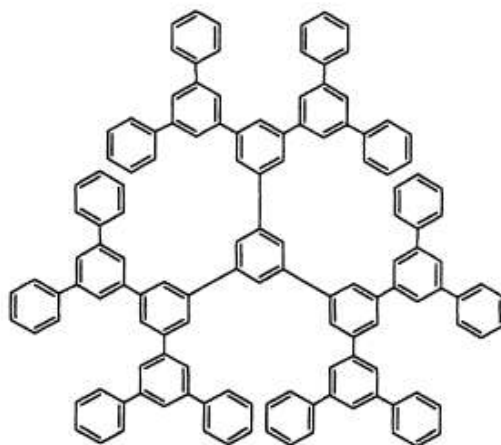
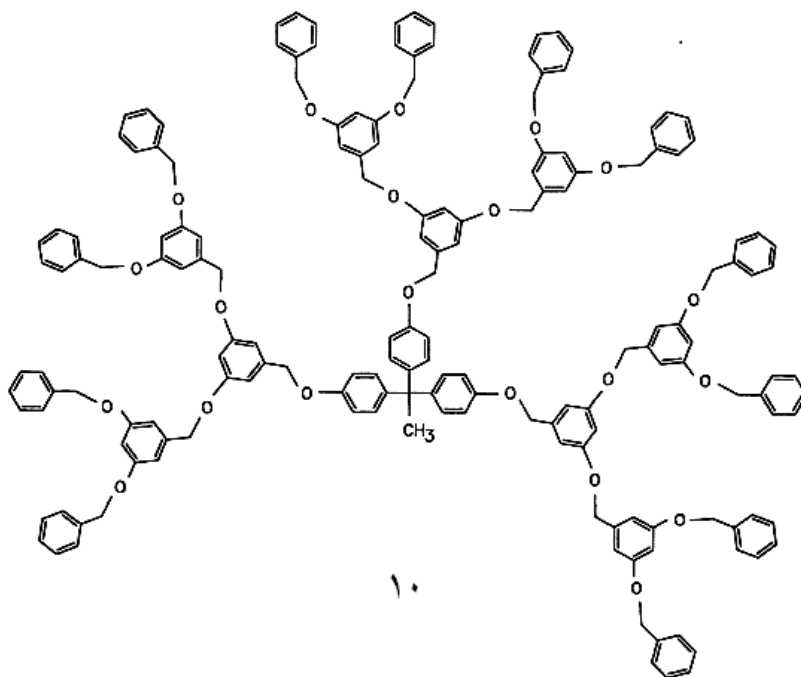
۲-۲-۳ ضمیمه کردن قالب تئوری^۴

بعد از این که فلوری [۶۱] و استوک مایر [۶۲] کتابهایی در زمینه مکانیک آماری ماکرومولکولها و سیالات ملکولی ارائه دادند، آزمایشات ماکرومولکولهای شاخه‌دار تا حد پیشرفته ایی ادامه یافت. در این زمان ماسی چوسفکی^۵ [۶۳] تحقیقات نظری قابل توجه از پلیمرهای شاخه‌دار ارائه نمود. وی به خواص دندریتی متعددی مانند حجم تهی ملکولهای حلال (یا میهمان) اشاره نمود [۵۳]. دانشمندانی چون سایتز^۶ و کلین^۷ [۶۴، ۶۵] نیز مقالاتی در مورد حجم مستثنی پلیمرهای شاخه‌دار ارائه نمودند [۶۶].



ادامه شکل ۶-۲

- 1 - Neenan
- 2 - Moore
- 3 - Xu
- 4 - Accompanying Theoretical Framework
- 5 - Maciejewski
- 6 - Seitz
- 7 - Klein



ادامه شکل ۲-۶ تصاویر معماریهای شاخه‌دار گوناگون

هنگامیکه مایکس^۱ و داسیک^۲ [۶۷] روش مونت کارلو را برای ساختارهای پلیمری درخت مانند بکار گرفتند. باچارد^۳، کاجی وارا^۴ و نرجر^۵ [۶۸] پراکندگی نور استاتیکی و دینامیکی ملکولهای ملکولهای منظم زنجیری شاخه‌دار را امتحان کردند و مدل ریزل کره نرم را مطرح کردند .

-
- 1 - Mikes
 - 2 - Dusek
 - 3 - Buchard
 - 4 - Kajiwara
 - 5 - Nerger

اسپاواگ^۱ [۶۹] میانگین وزنی جرمهای مولی برخی از پلیمر هایی که دارای ساختار درخت مانند بودند را ارائه نمود.

دِ جنیز^۲ (برنده جایزه نوبل فیزیک، ۱۹۹۱) و هرورت^۳ [۷۰] اختلاط آماری دندرایمرهای ستاره‌ای را منتشر کردند که از یک مدل رشد ریاضی منتج شده بود. مراکز شاخه‌ای متصل شده در دندرایمرها، ممانعت فضایی را جهت واکنش‌های تکرار پذیر از خود نشان می داد.

دهار^۴ و راماسوامی^۵ [۷۱] نمونه‌های دیگری از مولکولهای شبه درختی^۶ را گزارش دادند. آنها آنها فرآیند تراکمی را که فرم خوشه‌ای^۷ (کلاستر) را نتیجه می‌دهد، مطالعه کردند. کیم^۸ و ری^۹ [۷۲] یک روش جدید را برای تعیین نسبت ویسکوزیته‌های حقیقی پلیمرهای خطی و شاخه‌ای که وزنهای ملکولی یکسان دارند را ارائه نمودند. ماتیس^{۱۰} و سینیسکی^{۱۱} [۷۳] ارتباط بین مجذور شعاع مولکول و مجذور فاصله انتها به انتها زنجیرهای آزاد و تصادفی بهم پیوسته که در بردارنده^{۱۲} پیوند و دارای طول^{۱۳} L می‌باشند، را بیان نمودند. اخیراً شعاع مولکول بر مبنی ویسکوزیته ذاتی [۷۴] تحت بهسازی‌های حجم مستثنی دندرایمرهای محاسبه شده گزارش شده است. بیواز^{۱۴} و کرایلی^{۱۵} [۷۵]، خواص شعاعی پلیمرهای ستاره‌ای را مورد مطالعه قرار دادند [۷۶]. دیودیا^{۱۶} [۷۷] در تعیین خواص شعاعی دندرایمرها سهم بسزایی داشت [۷۸]. همچنین وزن ملکولی و حجم مولکولی بوسیله دیودیا ارزیابی شدند [۷۹، ۸۰].

آنروپی، انرژی آزاد و دیاگرامهای فازی برای دندرایمرها، پلیمرهای شاخه‌دار و ستاره‌ای با معماری‌های تناوبی [۸۱، ۸۲] گزارش گردید. کارل خواص ساختاری دندرایمرهای را مورد تجزیه و تحلیل قرار داد [۸۳، ۸۴].

-
- 1 - Spouge
 - 2 - De Gennes
 - 3 - Hervet
 - 4 - Dhar
 - 5 - Ramaswamy
 - 6 - Eden tree
 - 7 - Closters
 - 8 - Kim
 - 9 - Ree
 - 10 - Mattice
 - 11 - Sienicki
 - 12 - Biswas
 - 13 - Cherayil
 - 14 - Diudea

کای^۱ و چن^۲ [۸۵] جهت ارزیابی خواص ویسکوزیته دندرایمرها معلوم نمودند که رابطه ی غیرخطی میان ویسکوزیته و شمار نسل دندرایمر برقرار می باشد. آنها [۸۶] همچنین تجزیه و تحلیل دقیقتری با استفاده از تئوری مینفولد کلوشین^۳ [۸۷] را انجام دادند و نتیجه گرفتند که برهم کنشهای حجم مستثنی با قطر هسته در ارتباط می باشد.

یی^۴ [۸۸] روشی نظری برای ایزومری دندرایمرهای نامتقارن مطرح نمود. وی دسته ی جدیدی از نمودارهای درختی را الگو سازی نمود. سوتزو^۵ [۸۹]، مطالعه نظری از دمای تبدیل شیشه ای (T_g) پلیمرهای دندریتی را با آزمایش پارامترهایی مثل گروه انتهایی، هسته، واحد شاخه و عاملیت، بیان نموده است. او نشان داد که دماهای تبدیل شیشه ای تابعی از شمار نسل دندرون و وزن ملکولی آن هستند. وی همچنین مشخص کرد که شاخه ای شدن بر دمای تبدیل شیشه ای اثر می گذارد.

با استفاده از روشهای مکانیک کوانتوم تابع زمانی، الیکر^۶ و ایوانز^۷ [۹۰] دینامیک انتقال الکترون الکترون دندریتی را مورد مطالعه قرار داد. انتقال الکترون به اولین مکان برانگیختگی در مولکول دندرایمر وابسته بوده و ساختار دندرایمر و حلال نیز در این انتقال نقش بسزایی دارند.

گرم^۸ و اسمیت^۹ [۹۱، ۹۲] از شبیه سازی های دینامیکی ملکولی برای مطالعه تأثیر انعطاف پذیری واحد تکرار شونده بر صورتبندی دندرایمرها، استفاده کردند. برای ساختار نسل های گوناگون دندرایمرها چین خوردگی هایی نمایان گردید که با افزایش شمار نسل این چین خوردگیها بیشتر می شد. در سال ۱۹۵۹ اولین تجزیه و تحلیل نظری درباره دینامیک پلیمرهای شاخه دار توسط زیم^{۱۰} صورت پذیرفت [۹۳].

-
- 1 - Cai
 - 2 - Chen
 - 3 - Mansfield – Klushin
 - 4 - Yeh
 - 5 - Stutz
 - 6 - Elicker
 - 7 - Evans
 - 8 - Gorman
 - 9 - Smit
 - 10 - Zimm

۳-۲ شکل هندسی فرکتالی درشت ملکولها^۱

۱-۳-۲ مقدمه

درک شکل هندسی ملکولی، ما را به فهم بهتری از خواص فیزیکی ملکولی رهنمون می‌سازد. از آنجاییکه جهان خود نیز یک فرکتال است، یافتن الگویی مشخص برای چگونگی توزیع ماده می‌تواند راهنمایی برای حل برخی معماهای بزرگ کیهان‌شناسی و مولکولی باشد. برخی معتقدند ماده در جهان به صورت همگن پخش شده است و برخی دیگر بر این عقیده‌اند که الگوی پخش ماده به صورت سلسله مراتبی و خوشه‌ای است، درست همانند اشکال فرکتالی^۲ که نمونه‌ای از آن در شکل (۷-۲) آورده شده است. تقریباً همه‌ی فیزیک‌دان‌ها با فرکتالی بودن جهان در مقیاس‌های کوچک موافق هستند.



شکل ۷-۲ نمایش الگویی از یک فرکتال [۹۳].

زیبایی ذاتی هندسی تقارن شش گوشه‌ای بنزن، بطور لاینحل به خواص فیزیکی‌اش مربوط می‌گردد. بطور مثال هم ارزی شیمیایی و مغناطیسی کربنهای سازنده و هسته‌های هیدروژن (برای بنزن غیر استخلافی)، بطور مستقیم به پیوستگی اتمی مربوط می‌شود. بنابراین همانند شکل‌های هندسی اقلیدسی کلاسیک، مانند شش گوشه‌ای با قاعده دایره یا مخروط که برای یک بحث ملکولهای کوچک واجبند، شکل هندسی فرکتالی (جزئی)، بینش اصلی را بسوی ساختار و خواص ماکرومولکولهایی نظیر دندریمرها، رهنمون می‌سازد.

1 - The Fractal Geometry of Macromolecules

2 - Fractals