

به نام خدا



مرکز دانلود رایگان مهندسی متالورژی و مواد

www.Iran-mavad.com



کاربرد فناوری نانو در راکتورها

گلناز پرهیزگار - دکتری تخصصی - شیمی - دانشگاه اصفهان
امیر اندرانی اصفهانی - دکتری تخصصی - نانوشیمی - دانشگاه اصفهان دانشکده شیمی

نانوراکتورها محفظه های بسیار کوچکی با ابعاد نانومتر هستند که با محافظت از کاتالیزورها در برابر تاثیرات محیطی و نیز محصور کردن واکنشگرها و کاتالیزورها در فضایی کوچک به مدت طولانی، پتانسیل زیادی برای بهبود تبدیل های شیمیایی دارند. به طور کلی نانوراکتورها را می توان به دو گروه نانوراکتورهای طبیعی و سنتزی تقسیم نمود. گروه اول عملکردی انتخاب پذیرتر و در عین حال ساختاری پیچیده تر دارند در صورتی که گروه دوم دارای تنوع بیشتر و ساختاری ساده تر هستند. تاکنون مولکول های گوناگون و انواع درشت مولکول ها برای تهیه ی نانوراکتورهای سنتزی مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر طیف وسیعی از واکنش های شیمیایی، فضای درون نانوراکتورها محیط مناسبی برای تولید نانو ساختارهای مختلف می باشد.

مقدمه

در مقیاس ماکروسکوپی، یک راکتور شیمیایی محفظه ای است که انجام واکنش را در حجم مشخصی ممکن می سازد. از مزایای استفاده از راکتور، امکان کنترل دقیق شرایط واکنش نظیر حلال، دما و سرعت هم زدن می باشد. در مقیاس میکرو و نانو نیز می توان محفظه هایی ایجاد کرد که حجم مشخصی از مخلوط واکنش را از محیط توده (Bulk Medium) جدا می کنند. اگر یک واکنش شیمیایی درون چنین محفظه ای محصور شود، در این صورت این محفظه یک نانوراکتور تلقی می شود. از مزایای استفاده از نانوراکتورها می توان به اعمال کنترل بیشتر بر انجام واکنش، انتخاب پذیری، جدا کردن مواد سمی و ناپایدار از محیط توده و به دنبال آن کاهش سمیت سیستم یا افزایش پایداری کاتالیزور و ایده آل بودن در فرایندهایی مانند دارورسانی (به دلیل اندازه ی کوچک آنها) اشاره کرد. معمولاً مواد متخلخلی که یک بعد آنها کمتر از ۱۰۰ nm باشد [۲] یا محفظه هایی با قطر کمتر از ۵۰۰ nm به عنوان نانوراکتور در نظر گرفته می شوند. ولی در حالت کلی تر، قطر نانوراکتور را $\geq 1 \mu m$ در نظر می گیرند. در یک دسته بندی کلی نانوراکتورها به دو گروه نانوراکتورهای طبیعی و نانوراکتورهای سنتزی طبقه بندی می شوند. نانوراکتورهای طبیعی شامل میکرومحفظه های پروتئینی باکتریایی (Protein-based Bacterial Microcompartment)، قفس های پروتئینی (Protein Cages) و ویروس ها می باشند.

نانوراکتورهای سنتزی تنوع بیشتری دارند و مولکول ها، درشت-مولکول ها، نانوساختارها و مواد جامد متخلخل را در بر می گیرند. هر یک از این موارد نیز زیرگروه های دیگری را شامل می شوند.

نانوراکتورهای طبیعی

سلول ها و اندامک های سلولی که ایده آل ترین نانوراکتورها محسوب می شوند دارای غشاهای لیپیدی هستند. این نانوراکتورها انتخاب پذیر می باشند، بدین معنی که قادر به تمایز بین مولکول های مختلف بوده و تنها به مولکول های خاصی اجازه ی ورود به حفره ی داخلی خود را می دهند. علاوه بر انتخاب پذیری، سلول ها با دارا بودن منافذی در غشا که با محرک های بیرونی نظیر تغییر pH باز و بسته می شوند، دارای حساسیت نیز می باشند. انتخاب پذیری و حساسیت ویژگی همه ی نانوراکتورهای طبیعی است.

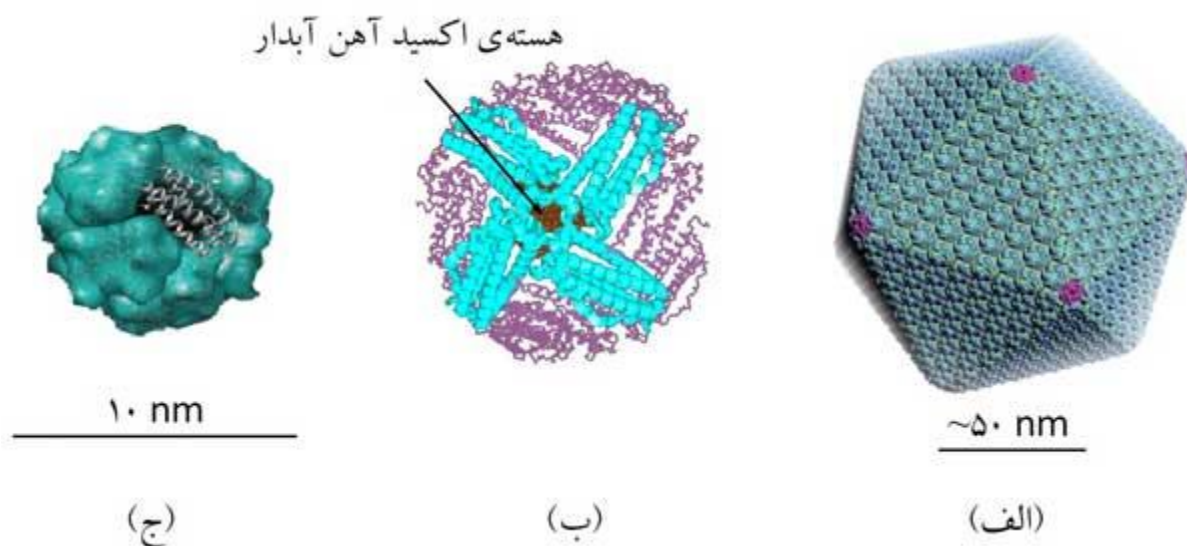
اخیرا محفظه های پروتئینی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. در طبقه بندی کلی، پروتئین ها در شاخه ی درشت مولکول ها قرار می گیرند اما از آنجا که این ترکیبات درشت-مولکول زیستی محسوب می شوند در بحث نانوراکتورهای طبیعی به آنها پرداخته خواهد شد.

میکرومحفظة های پروتئینی باکتریایی

نخستین نمونه از نانوراکتورهای طبیعی میکرومحفظة های باکتریایی هستند که به عنوان اندامک های پروتئینی در سلول های باکتری ها حضور دارند. در این نانوراکتورها، چند هزار پروتئین، پوسته ای با ساختار چندوجهی را تشکیل می دهند که قطری بین ۸۰ تا ۱۵۰ nm دارد و حاوی چندین آنزیم مختلف است. کربوکسیزوم ها (Carboxysomes) از این نوع میکرومحفظة ها هستند که در همه ی سیانوباکتری ها یافت می شوند و با کپسوله کردن (Encapsulating) آنزیم های فرایند سوخت و ساز، سبب افزایش تثبیت دی اکسید کربن (CO₂ Fixation) می گردند (شکل ۱-الف).

قفس های پروتئینی

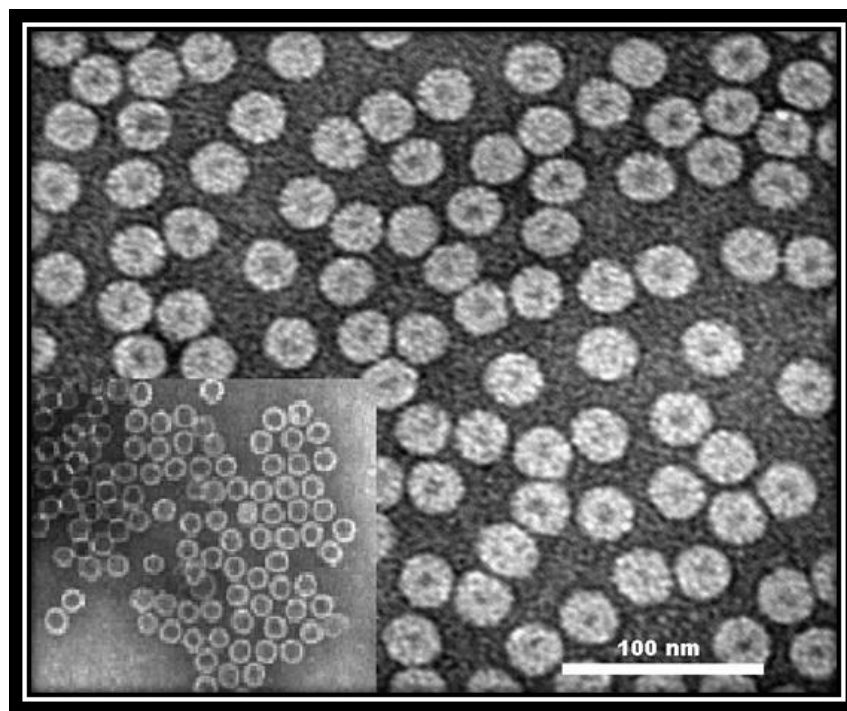
در مقایسه با میکرومحفظه های پروتئینی که در زمینه های زیستی مورد استفاده قرار می گیرند، قفس های پروتئینی به عنوان نانوراکتور کاربردهای غیر زیستی دارند. فریتین ها (Ferritins) که پروتئین ذخیره سازی آهن هستند و دارای هسته ی اکسید آهن (III) آبدار می باشند، نخستین قفس های پروتئینی محسوب می شوند که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند. فریتین قفسی کروی با قطر خارجی ۱۲ nm و حفره ی ۸ nm است (شکل ۱-ب). این ترکیب به طور گسترده برای تهیه ی نانوذرات معدنی به کار می رود. همچنین در واکنش هایی مانند احیای نوری برخی از ترکیبات آلی و احیای یون های فلزی نظیر کروم (VI) و مس (II) در محلول آبی، از فریتین به عنوان کاتالیزور استفاده شده است. علاوه بر فریتین، پروتئین های دیگری نظیر پروتئین های متصل به DNA که از آن در برابر آسیب های اکسایشی محافظت می کنند نیز، به عنوان قفس پروتئینی مورد مطالعه قرار گرفته اند (شکل ۱-ج)



شکل ۱- (الف) مدل پیشنهادی برای کربوکسیزوم، (ب) ساختار سه بعدی فریتین و (ج) پروتئین متصل به DNA

ویروس ها

قفس پروتئینی ویروس ها که نوکلئیک اسید آنها را در بر می گیرد، کپسید (Capsid) نامیده می شود. با وجود تنوع کپسیدهای شناخته شده، تاکنون فقط یک کپسید به عنوان نانوراکتور برون-تن (In-vitro) مورد استفاده قرار گرفته است. این کپسید که متعلق به CCMV (Cowpea Chlorotic Mottle Virus) که ویروس عامل بیماری در گیاه لوبیا است می باشد، دارای قطر خارجی ۲۸ nm بوده و از ۱۸۰ لایه ی پروتئینی تشکیل شده است که حفره ای با قطر ۱۸ nm را در بر می گیرند (شکل ۲). با استفاده از آنزیم پراکسیداز (Peroxidase) به عنوان کاتالیزور، اکسایش یک ترکیب غیر فلوروسانس (Non-fluorescent) و تبدیل آن به محصولی فلوروسانسی درون این نانوراکتور انجام شده است.



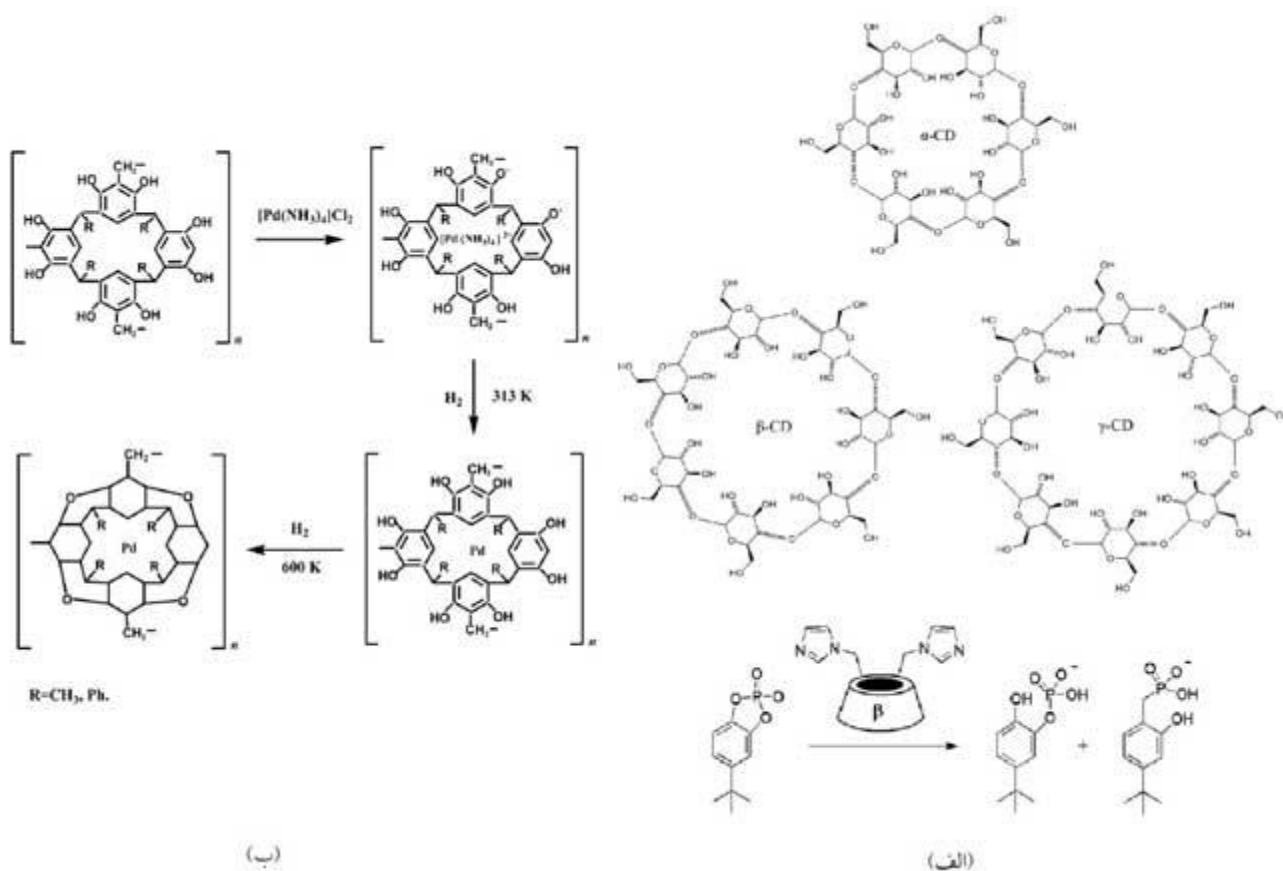
شکل ۲- تصویر TEM (Transmission Electron Microscopy) از CCMV (تصویر بزرگ) و کپسید خالی آن (تصویر کوچک)

نانوراكتورهای سنتزی

هرچند پوسته های پروتئینی ساختارهای طبیعی منحصر بفردی برای کاتالیز کردن واکنش ها در مقیاس نانومتر محسوب می شوند، اما این ترکیبات بسیار پیچیده هستند. مولکول های سنتزی نانوراكتورهای ساده تری هستند که نسبت به انواع طبیعی آسان تر می توان آنها را کنترل کرد.

نانوراكتورهای مولکولی

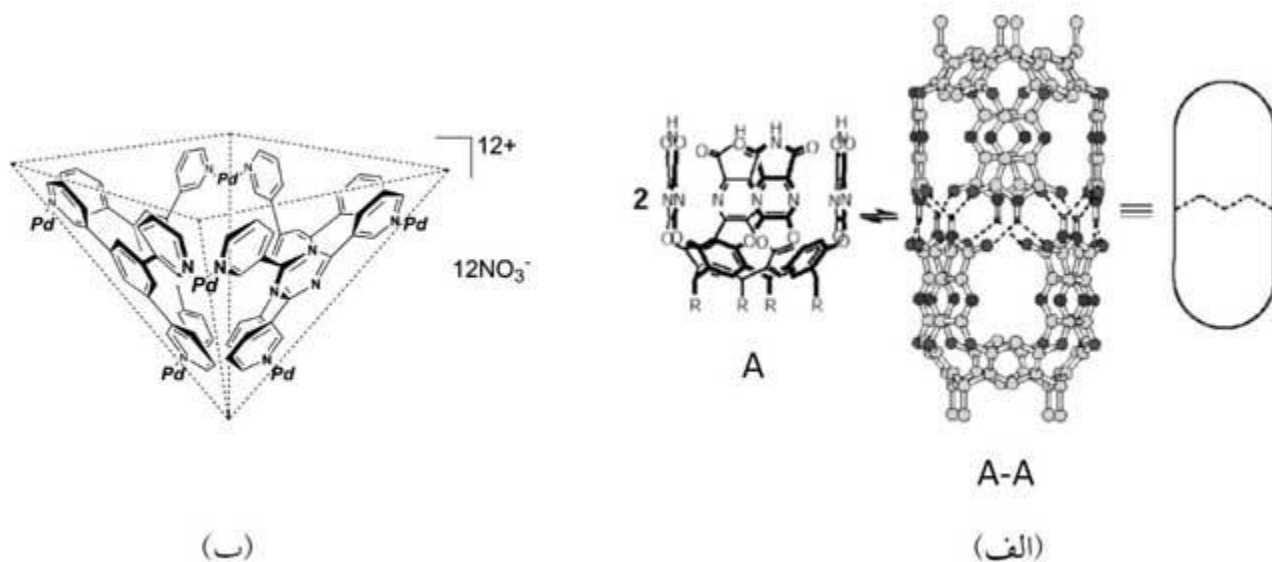
تجمع تعدادی مولکول در کنار هم و تشکیل یک حفره برای انجام واکنش شیمیایی، یک نانوراكتور مولکولی را ایجاد می کند. گرچه طیف گسترده ای از مولکول ها در این گروه جای می گیرند اما می توان همه ی آنها را از نظر ساختاری در یکی از سه دسته ی کپسول ها (Capsules)، میسل ها (Micelles) و وزیکول ها (Vesicles) جای داد. برهمکنش هایی که منجر به تشکیل یک کپسول می شوند به دو دسته ی برهمکنش های کووالانسی و غیر کووالانسی تقسیم می گردند. سیکلودکسترین ها (Cyclodextrins, CDs) که مولکول های طبیعی حفره دار هستند با اتصال کووالانسی به مولکول های دیگر، نانوراكتورهایی را ایجاد می کنند که می توانند به طور انتخاب پذیر واکنش های مختلفی را انجام دهند (شکل ۳-الف). کالیکسارن ها (Calixarenes) نیز که دارای حفره ی آگریز فنجان مانندی (Cup-like) هستند از این دسته اند. این مولکول که به وسیله ی گروه های آبدوست احاطه شده است، از نانوراكتورهای مولکولی به شمار می آیند که واکنش های مختلفی از جمله احیای فلزات را می توان در آنها انجام داد (شکل ۳-ب)



شکل ۳- الف) ساختار انواع سیکلودکستترین ها (بالا) و واکنش هیدرولیز فسفودی استرهای حلقوی که با یک- β سیکلودکستترین عامل دار شده کاتالیز می شود (پایین). ب) واکنش احیای یون پالادیم (II) در حفره ی یک پلی کالیکسارن

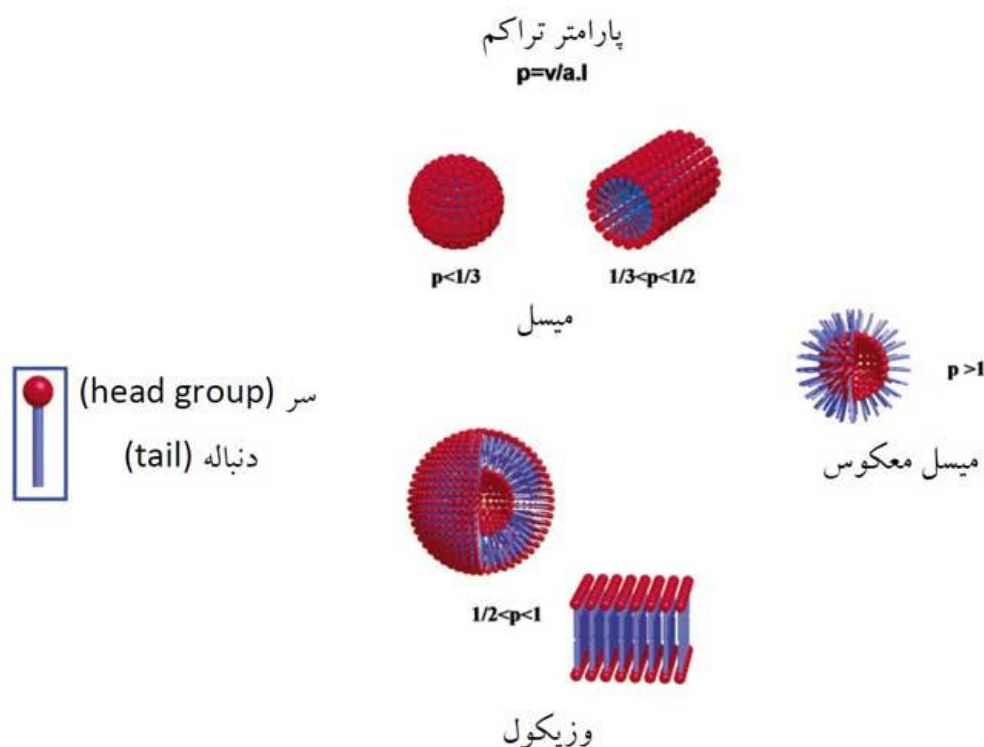
از آنجا که با افزایش مقدار و پیچیدگی محصولات، طراحی و تهیه ی نانوراکتورهای مبتنی بر برهمکنش های کووالانسی دشوارتر می شود، در سال های اخیر تولید ساختارهای دارای برهمکنش های غیرکووالانسی توسعه ی زیادی یافته است. از مهم ترین برهمکنش های غیرکووالانسی می توان به پیوند هیدروژنی و برهمکنش های فلز-

لیگاند اشاره کرد (شکل ۴).



شکل ۴- الف) کپسول A-A که به وسیله ی ۱۲ پیوند هیدروژنی پایدار می شود. ب) (قفسی نیمه باز که از برهمکنش های فلز- لیگاند به وجود آمده است

میسل ها و وزیکول ها تجمعی از مولکول های دوگانه دوست (Amphiphile) هستند. مولکول های دوگانه دوست دارای یک سر آبدوست (Hydrophile) و یک انتهای آبگریز (Hydrophobe) می باشند. یکی از شناخته شده ترین نمونه های آنها فسفولیپیدها هستند که بخش عمده ی غشای سلولی را تشکیل می دهند. بسته به مقدار شاخصی به نام پارامتر تراکم (Packing Parameter) که با p نشان داده می شود و به صورت $(p = v/l.a)$ تعریف می گردد (a سطح موثر گروهی است که در سر فسفولیپید واقع می شود و v و l به ترتیب حجم و طول زنجیره ی هیدروکربنی فسفولیپید می باشند)، تجمع مولکول های فسفولیپید به تشکیل میسل، میسل معکوس یا وزیکول می انجامد (شکل ۵). وزیکول در واقع ساختاری دولایه است که در مقایسه با میسل سطح منظم تری دارد. ذکر این نکته لازم است که وزیکول های دارای غشای فسفولیپیدی، لیپوزوم (Liposome) نامیده می شوند. همچنین اصطلاح نانوراکتورهای آنزیمی به نانوراکتورهایی اطلاق می شود که حاوی آنزیم های آزاد باشند و متداول ترین نوع آنها وزیکول های لیپیدی هستند که آنزیم ها در آنها کپسوله شده اند [۶]. همه ی این ساختارها ابعادی در محدوده ی نانومتر دارند.



شکل ۵- تشکیل میسل، میسل معکوس و وزیکول با توجه به پارامتر تراکم

نانوراکتورهای درشت مولکول

تنوع ساختاری بسپارها (Polymers) از نظر تکپارهای (Monomers) سازنده، جرم مولکولی، گروه های عاملی و شکل آنها سبب شده است تا در زمینه های بسیاری به کار روند. در زمینه ی نانوراکتور، بسپارها به صورت درشت مولکول هایی منفرد با درونی میان تهی یا به شکل ساختارهای خودآرا (Self-assembled) با یک یا چند حفره (مانند میسل های بسپاری) مورد استفاده قرار می گیرند.

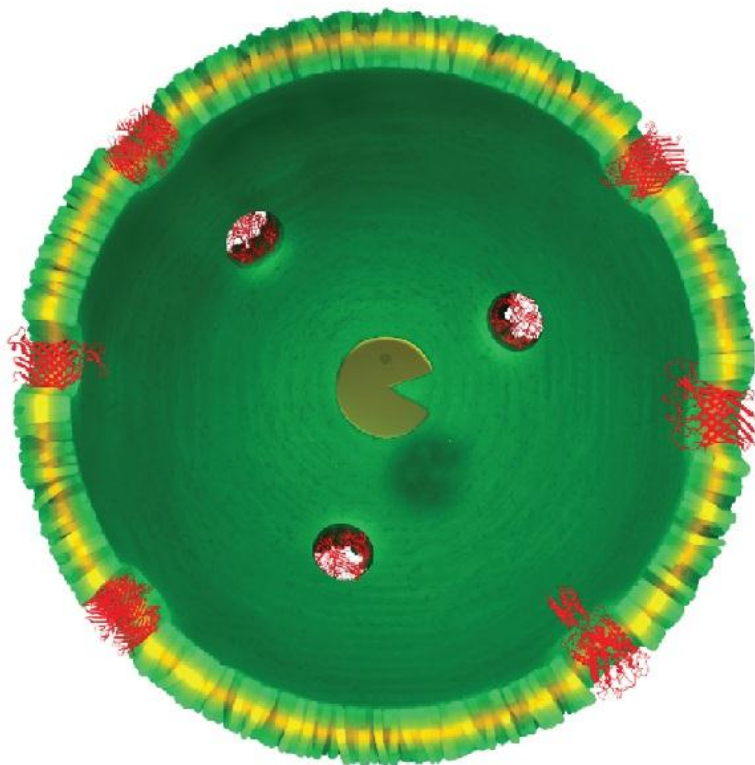
پلیمرزوم ها (Polymersomes)

اگر وزیکول از درشت مولکول های دوگانه دوست یعنی همبسپارهای دسته ای (Block Copolymers) تشکیل شده باشد، پلیمرزوم نامیده می شود. تاکنون همبسپارهای دو دسته ای (Diblock) و سه دسته ای

(Triblock) گوناگونی برای تهیه ی پلیمرزوم هایی با اندازه و ضخامت های مختلف غشا مورد استفاده قرار گرفته است (جدول ۱). مثال های متعددی در مورد استفاده از این ساختارها به عنوان نانوراکتور وجود دارد که در آنها آنزیم های فعال یا کمپلکس های فلزات واسطه کپسوله شده اند. برای کپسوله کردن مولکول ها درون پلیمرزوم ها چند روش وجود دارد که در ساده ترین آنها، مولکول مهمان پیش از تشکیل پلیمرزوم به محلول همبسیار دسته ای افزوده می شود. از آنجا که ضخامت غشای پلیمرزوم ها در مقایسه با لیپوزوم ها بیشتر است، نفوذ آب به داخل غشای آنها کندتر صورت می گیرد و برای رفع این مشکل از کانال های پروتئینی درون غشای این ساختارها استفاده می شود (شکل ۶).

جدول ۱- ساختار و نام اختصاری تعدادی از همبسیارهای دسته ای به کار رفته در تشکیل پلیمرزوم ها (دسته های آگریز با رنگ قرمز نشان داده شده است)

نام اختصاری	ساختار همبسیار دسته ای
PB-PEO	
PB-PGA	
PS-PAA	
PS-PIAA	
PPQ-PS-PPQ	
PMOXA-PDMS-PMOXA	
PMPS-PEO-PMPS-PEO-PMPS	
PS-dendr-(NH ₂) ₃₂	



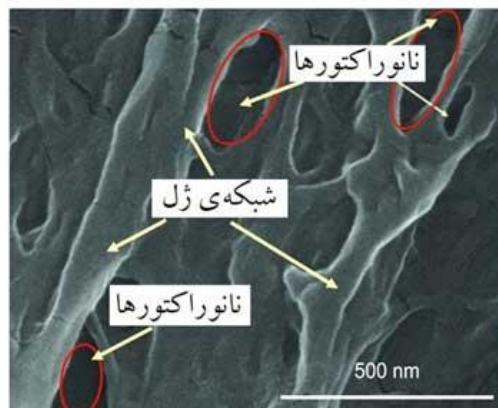
شکل ۶- برش عرضی یک پلیمرزوم که کانال های پروتئینی درون غشای آن را نشان می دهد

علاوه بر واکنش های تک آنزیم، واکنش های چند مرحله ای را نیز می توان درون پلیمرزوم ها انجام داد. به عنوان مثال با کپسوله کردن آنزیم گلوکز اکسیداز درون حفره ی پلیمرزوم، قرار دادن آنزیم لیپاز در غشای آن و اتصال کووالانسی نوعی آنزیم پراکسیداز به سطح خارجی آن، یک نانوراکتور سه آنزیمی به دست می آید که از آن برای واکنش چند مرحله ای اکسایش مشتقات گلوکز استفاده می شود.

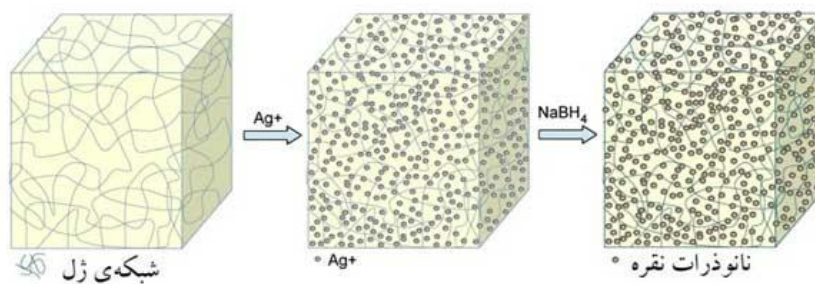
هیدروژل ها

هیدروژل ها بسپارهای اشباع از آب هستند که دارای فضای خالی زیادی بین اتصالات عرضی خود می باشند. از این فضاها می توان به عنوان نانوراکتور برای تشکیل هسته و رشد نانوذرات استفاده کرد. به عنوان مثال

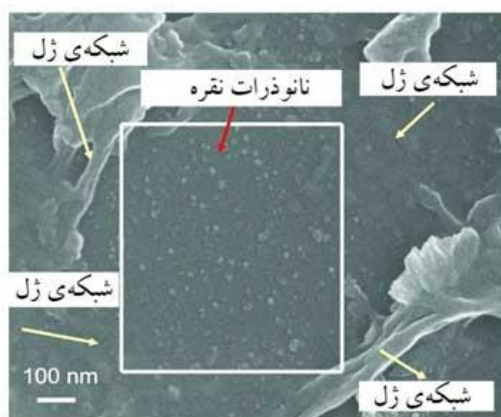
از این ترکیبات برای تهیه ی نانوذرات نقره استفاده شده است و با توجه به خاصیت ضد باکتری نانوذرات نقره، از هیدروژل های حاوی این نانوذرات به عنوان پوشش و بانداژ استفاده می شود (شکل ۷)



(الف)



(ب)



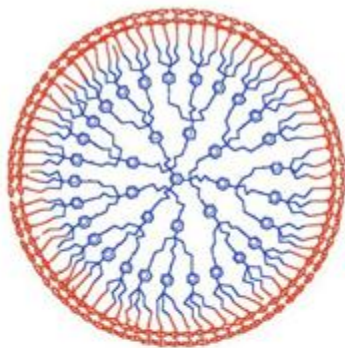
(ج)

شکل ۷- (الف) تصویر SEM (Scanning Electron Microscopy) هیدروژل خالص، (ب) تشکیل نانوذرات نقره در شبکه ی هیدروژل و (ج) تصویر SEM رشد نانوذرات نقره در نانوراکتور هیدروژل

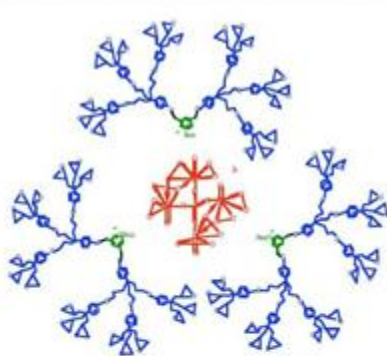
نانوراکتورهای تک مولکولی (Unimolecular Nanoreactors)

درختسان ها (Dendrimers) مولکول هایی منفرد هستند که دارای هسته ای مرکزی با شاخه های منظم شعاعی می باشند (شکل ۸-الف). کاربرد این ترکیبات در کاتالیز کردن واکنش ها به خوبی مورد مطالعه قرار گرفته است. محل ایجاد اتصال کووالانسی بین گونه ی کاتالیزوری و درختسان می تواند روی محیط، وسط یا در مرکز درختسان باشد. در سال های اخیر درختسان های انتخاب پذیر و دارای حساسیت توسعه یافته اند. نمونه ای از این نانوراکتورها که دارای شاخه های انتخاب پذیر و حساس به دما می باشد به عنوان یک کاتالیزور همگن در اکسایش تیول ها به کار رفته است.

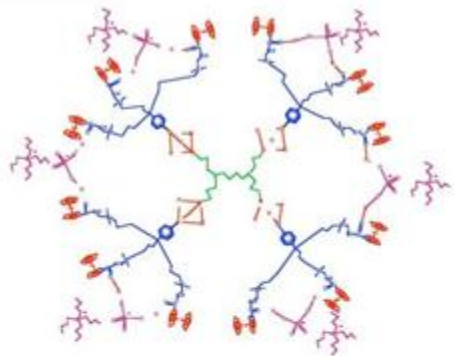
بسپارهای پرشاخه (Hyperbranched Polymers) و بسپارهای ستاره ای (Star Polymers) نیز در دسته ی نانوراکتورهای تک مولکولی جای می گیرند (شکل ۸-ب و ج). این نانوراکتورهای درشت مولکول، متناظرهای ارزان قیمت درختسان ها محسوب می شوند و قادرند کمپلکس های فلزی دارای فعالیت کاتالیزوری و نانوذرات را از طریق هسته ی خود کپسوله کنند.



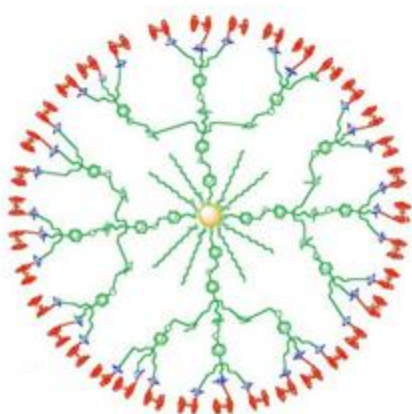
کروالانسی



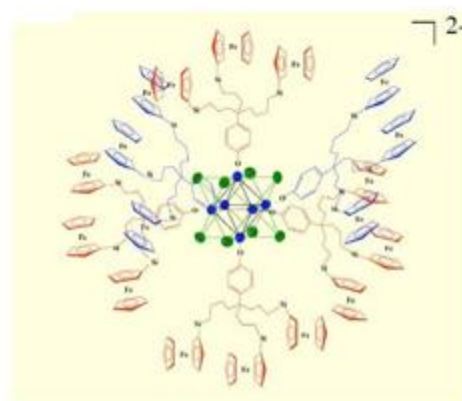
یونی



پیوند هیدروژنی



کوردیناسیونی (دارای هسته‌ی نانوذره)



کوردیناسیونی (دارای هسته‌ی کمپلکس فلزی)

(الف)



(ج)

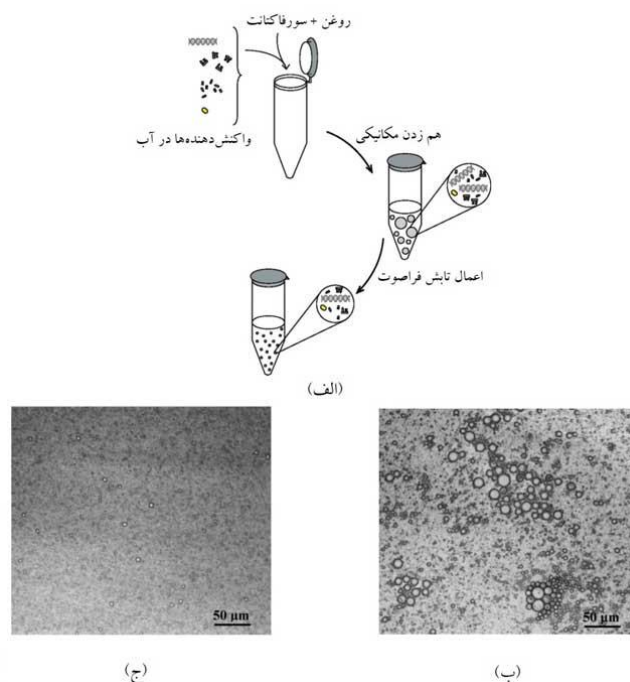


(ب)

شکل ۸- (الف) انواع برهمکنش های تشکیل دهنده ی درختسان ها، (ب) بسیار پرشاخه و (ج) بسیار ستاره ای [۴]

مینی امولسیون (Miniemulsion)

مینی امولسیون که با نام نانوامولسیون نیز شناخته می شود روشی برای تهیه ی ریزقطره های پایدار است که به عنوان نانوراکتور عمل می کنند. در این روش مخلوط دو مایع امتزاج ناپذیر مانند آب و روغن به همراه یک یا چند سورفاکتانت (Surfactant) با سرعت زیاد و با استفاده از تکنیک های گوناگون نظیر تابش فراصوت (ultrasonication) به هم زده می شود. در این حالت ماکرو ریزقطره هایی که توزیع اندازه ی گسترده ای دارند به نانو ریزقطره های دارای توزیع اندازه ی محدود شکسته می شوند (شکل ۹). محدوده ی اندازه ی این ریزقطره ها معمولا بین ۳۰ تا ۵۰۰ نانومتری است و هر ریزقطره به صورت یک نانوراکتور مستقل عمل می کند. کاربرد این روش در زمینه ی علوم دارویی در حال گسترش است چراکه به وسیله ی این نانوراکتورها می توان ترکیباتی با اندازه ی ذرات کوچک تر تهیه کرد که ظرفیت بیشتری برای حمل دارو خواهند داشت. به عنوان مثال، نانوراکتورهایی با اندازه ی قطرات 27 ± 7 nm برای تهیه ی نانوذرات لیپیدی جامد (Solid Lipid Nanoparticles, SLNs) مورد استفاده قرار گرفته اند.



شکل ۹- (الف) مراحل تهیه ی مینی امولسیون، (ب) تصویر میکروسکوپ نوری از ماکروامولسیون و (ج) مینی امولسیون

نانوساختارهای پوسته-هسته (Core-Shell)

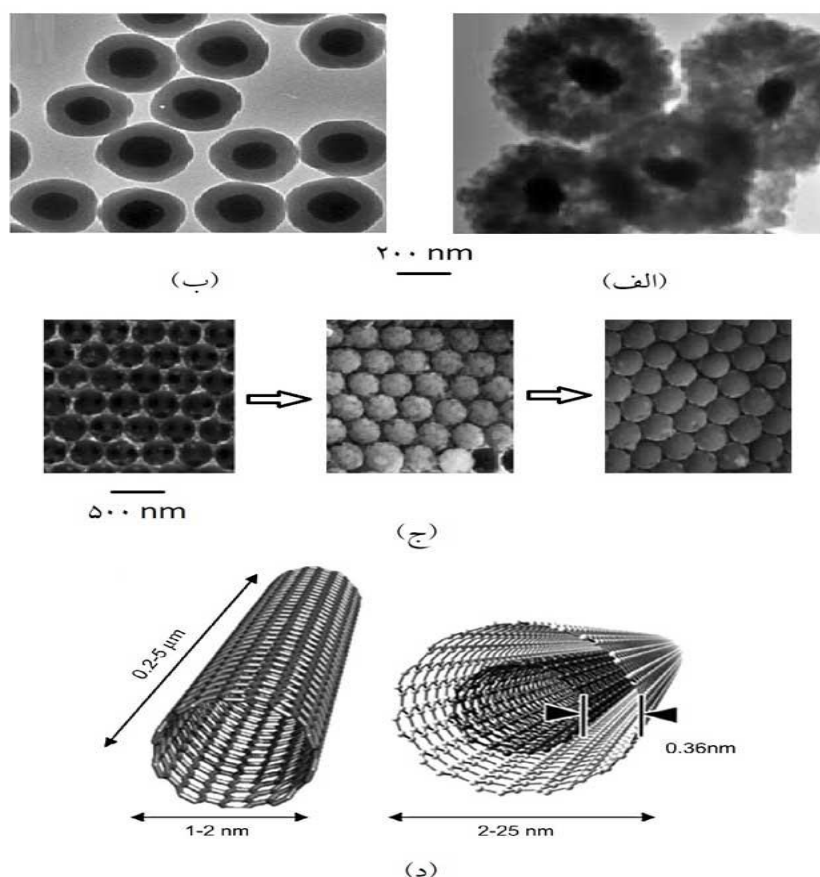
ساختارهای پوسته - هسته تنوع زیادی دارند و از نیمه رساناهای چند فازی تا نانوکامپوزیت-های فلز-اکسید فلزی را در بر می گیرند. در سال های اخیر تهیه ی ساختارهایی با هسته ی تغییرپذیر که درون پوسته ای توخالی قرار دارد، توسعه ی زیادی یافته است. اگر پوسته نسبت به واکنشگرها نفوذپذیر باشد، این نانوساختارهای پوسته - هسته به نانوراکتورهایی با هسته ی کاتالیزوری تغییرپذیر تبدیل می شوند. از جمله نانوراکتورهای پوسته - هسته می توان به نانوساختارهای Pt-CoO اشاره کرد که برای هیدروژن دار کردن اتیلن مورد استفاده قرار گرفته است. مثال دیگر نانوکامپوزیت $Au-TiO_2$ با فعالیت فتوکاتالیزوری است که فعالیت آن با واجذب (Desorption) یا تجزیه ی مولکول های آلی تثبیت شده روی هسته ی فلزی تحت تابش فرابنفش به اثبات رسیده است (شکل ۱۰-الف). همچنین ساختار هسته-پوسته ی $Au-SiO_2$ به عنوان نانوراکتوری برای احیای کاتالیزوری ۴-نیتروفنل به کار رفته است (شکل ۱۰-ب)

مواد جامد متخلخل

ساختارهای متخلخل سیلیکات و زئولیت از بارزترین و پرکاربردترین ترکیبات این گروه می باشند. زئولیت ها ترکیبات متخلخلی هستند که عمدتاً از آلومینوسیلیکات تشکیل شده اند. ابعاد حفره های داخل سیلیکات ها و زئولیت ها از چند آنگستروم تا چند نانومتر متغیر است. این ساختارها به عنوان نانوراکتور در فرایندهای مختلفی مورد استفاده قرار گرفته اند. به عنوان مثال، سیلیکات متخلخل عامل دار شده با گروه سیانو که دارای قطر حفره ی میانگین ۱۸ نانومتری است، برای فرایند پروتئین کافت (Proteolysis) به کار رفته است. همچنین از زئولیت هایی که درون حفره های خود دارای کمپلکس های فلزی با فعالیت کاتالیزوری هستند در واکنش های اکسایش، هیدروژن دار کردن، تبدیل ایزومری کاتالیز شده با اسید و واکنش های تسهیم نامتناسب استفاده شده است. به علاوه، این ساختارها برای تولید نانوذرات نیز به کار گرفته شده اند (شکل ۱۰-ج)

نانولوله ها

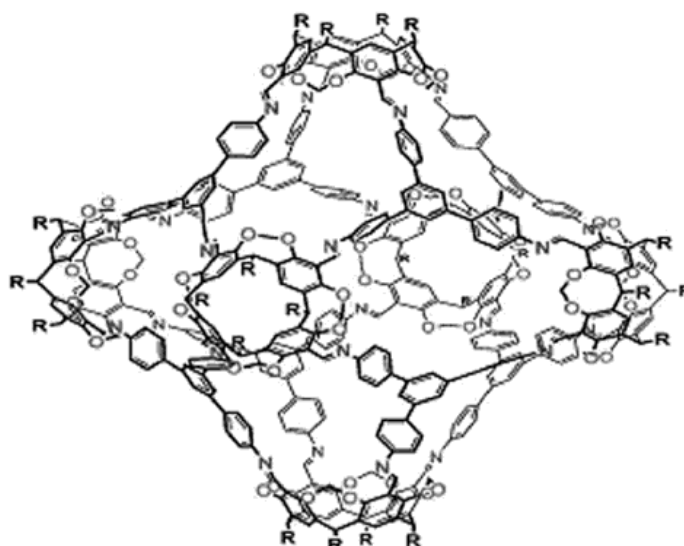
نانولوله ها صفحه هایی از اتم ها هستند که به صورت لوله ای سازمان یافته اند. این ترکیبات از نظر ساختاری از مواد آلی یا معدنی تشکیل شده اند و می توانند به شکل تک دیواره (Single-walled) یا چند دیواره (Multi-walled) تهیه شوند. نانولوله ها حجم داخلی زیادی دارند و سطح خارجی آنها به راحتی عامل دار می شود. از مهم ترین ترکیبات این گروه نانولوله های کربنی هستند که نخستین بار در سال ۱۹۹۱ کشف شدند. فضای داخلی نانولوله های کربنی به عنوان نانوراکتور برای تولید انواع نانوساختارها از جمله نانوسیم ها و نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱۰-د)



شکل ۱۰- (الف) تصویر TEM نانوراکتور هسته-پوسته ی Au-TiO_2 پس از رشد هسته های طلا، (ب) تصویر TEM نانوراکتور هسته-پوسته ی Au-SiO_2 و [۱۵]، (ج) تصاویر SEM از رشد نانوذرات در یک نانوراکتور ژئولیتی [۱۷] و (د) نانوتیوب های کربنی تک دیواره و چند دیواره

نانوراکتورهای مولکولی آلی

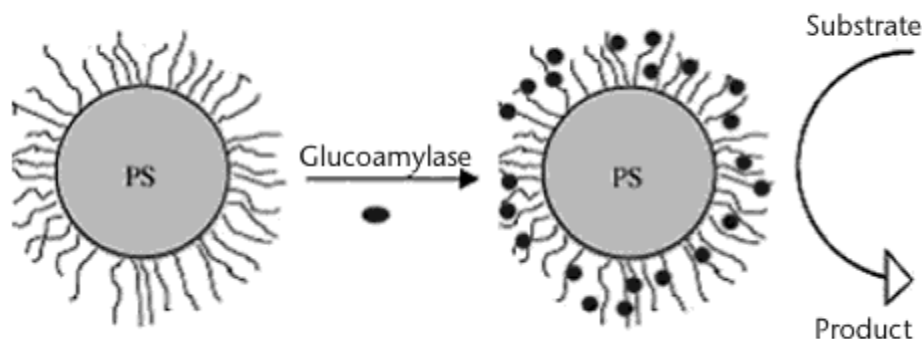
به طور کلی نانوراکتورهای آلی، تجمعی از مولکول‌ها و یا درشت‌مولکول‌ها (Macromolecules) هستند که شکل منحصر به فردی را ایجاد می‌کنند. حفره تشکیل شده در داخل این ساختار برای یک یا چند مولکول قابل نفوذ می‌باشد و مولکول‌های وارد شده در داخل آن تحت تغییرات شیمیایی خاص قرار می‌گیرند. طبق این تعریف محدوده‌ی وسیعی از مولکول‌ها نیز در دسته‌ی نانوراکتورها دسته‌بندی می‌شوند. در شیمی چنین ساختارهایی تحت عنوان سبدهای مولکول (Molecular Baskets) نامیده می‌شوند. واکنش انجام شده در نانوراکتورهای آلی بسته به طبیعت ساختاری واکنش دهنده‌های محصور شده در آنها را دارد. به عنوان مثال افزایش توان تجزیه‌ی متان در سبدهای مولکولی به توانایی سبد در جمع‌آوری اتانل از محلول پیرامونی دارد و یا کارایی نانو قفس‌های خود آرا (Self-assembled Nanocages) در بهره‌ی واکنش‌های حلقه‌زایی (Cycloaddition Reaction) ترکیبات آروماتیک از خاصیت مشابه بهره. یک نمونه بسیار جالب از این نانوراکتورهای آلی نانوکپسول مولکولی بسیار کوچک با قطر 4 nm تحت عنوان Rumbibicubooctahedral است (شکل ۱۱). یک کپسول ایجاد شده از ترکیب آروماتیک پیروکالول نیز نمونه جالب توجه دیگری است



شکل ۱۱ نانوکپسول Rumbibicubooctahedral (R= Phenyl)

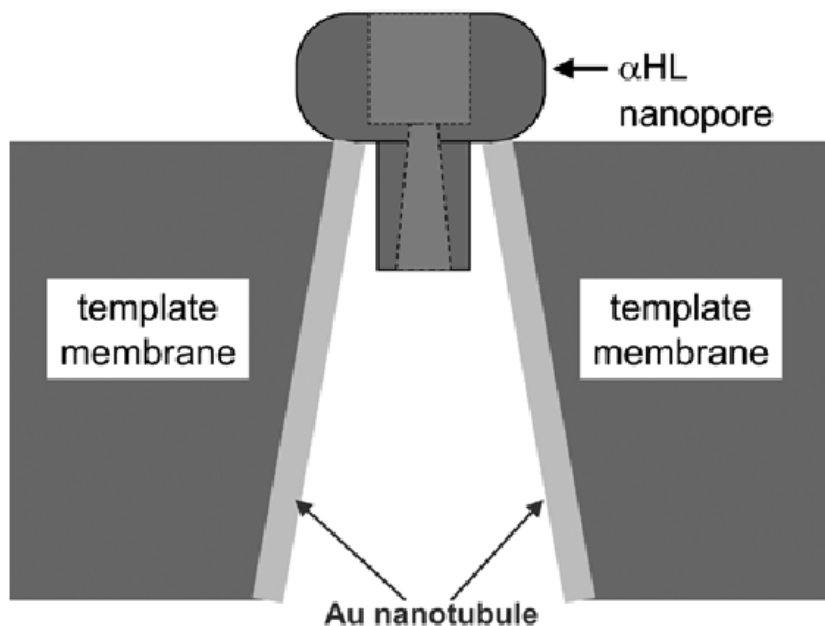
نانوراکتورهای درشت مولکول

نانوراکتورهای درشت مولکولی ساختارهای نانوراکتوری با واحدهای تکرار شونده هستند و این تعریف محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات را شامل می‌شود. نانوراکتورهای پلیمری آلی از جمله پلیمرزوم‌ها، دندریمرها و هیدروژل‌ها مثال‌هایی از این دست هستند. مواد پلیمری آلی به عنوان قفس‌های واکنش میکرومتری آنزیم (شکل ۱۲) و رنگ‌های فتوکرومیک‌بکار گرفته شده‌اند.



شکل ۱۲ -بستر پلیمری به عنوان جایگاهی برای آنزیم عمل کننده بکار گرفته میشود. این نانوراکتور حاوی یک هسته ی پلی استیرنی است که شاخه های پلی آکرلیک اسید از آن خارج شده اند. آنزیم به طور خود به خود به این شاخه هایی باردار متصل میشود.

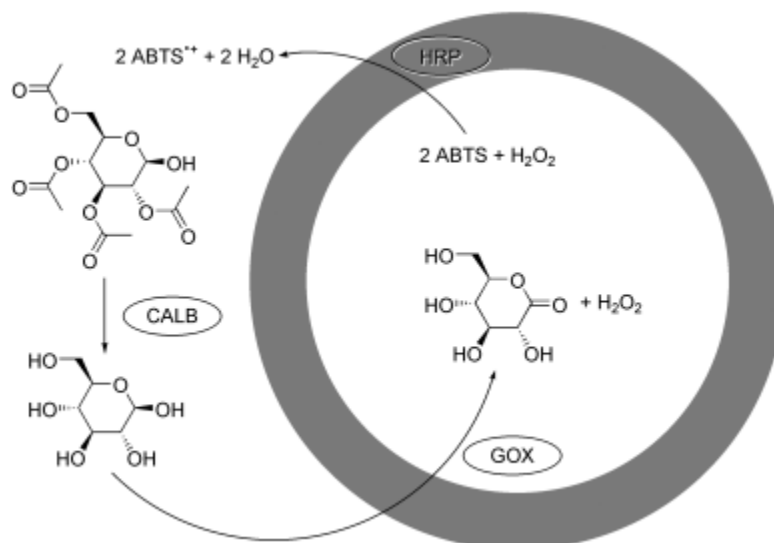
پروتئین‌ها به عنوان نانوراکتورهای طبیعی در سلولهای زنده عملکردهای بسیار زیادی دارند. از جمله این پروتئین‌ها آلفا-همولیزین می باشد. از حفره ی این پروتئین بر اساس برهمکنش های کوالانسی و غیر کووالانسی با متابولیت‌های مختلف به عنوان یک زیست‌حسگر استفاده شده است. فیبرهای سلولزی و سایر پروتئین‌ها نیز می توانند به عنوان نانوراکتور برای سنتز نانوذرات فلزی بکار گرفته شوند.



شکل ۱۳ شمایی از قرار گرفتن نانوراکتور آلفا-همولیزین بر روی یک نانوحفره

پلیمرزوم‌ها که طبق گفته برخی از محققین گام اولیه برای سنتز سلول سنتزی می‌باشند، یکی از مورد توجه ترین ساختارهای نانوراکتوری می‌باشند. این ساختارها از واحدهای هم‌بسپاری (Copolymer Blocks) متفاوتی ساخته می‌شوند و توانایی کپسوله کردن مواد مختلف را در قسمت مرکزی خود دارند. قسمت آبدوست بسیار بزرگ در پلیمرهای دو واحدی (Di-block) یک نیاز حیاتی برای سر هم شدن پلیمرزوم است از جمله ویژگی‌های پلیمرزوم‌ها استحکام بسیار زیاد، فاز شبه مایع در غشاء پلیمرزوم و توان نگه داری بالا برای مواد کپسوله شده است. پلیمرزوم تا یک ماه در سرم فیزیولوژیک پایدار بوده و نفوذ آب به آن در مقایسه با نانوکپسول‌های دیگر از جمله لیپوزوم بسیار کمتر است. این مواد می‌توانند حلال‌های مختلف از جمله آب، مواد محلول، فلزات، مواد نیمه رسانا و یا نانوذرات مغناطیسی باشند. پلیمرزوم‌ها می‌توانند آنزیم‌ها را در داخل خود کپسوله کرده و زنجیره‌ای از واکنش‌های آنزیمی را در داخل خود به انجام برسانند (شکل ۳). به عنوان مثال بسپارهای پلی الکترولیت و آبدوست می‌تواند برای ساخت نانوراکتورهای پلیمرزومی حساس به حرارت و حساس به pH بکار گرفته شوند. بعضی از این کمپلکس‌ها ی شرح داده شده برای سنتز نانوذرات طلا و نقره و سایر نانوذرات بکار گرفته شده اند.

[۲۷] بعضی از این نانوذرات می‌توانند به عنوان کاتالیست واکنش به کار گرفته شوند، به عنوان مثال فلز کبالت توانایی هیدرولیز اپوکسیدها (Epoxides) را با بازده بالا دارد.



شکل ۱۴ شمایی از واکنش چند مرحله ای که در یک سیستم پلیمروروم سه آنزیمه انجام می شود.

درخت‌سان‌ها (Dendrimers) مولکول‌های بسیار بزرگ با ساختار منظم و تک‌پخش (Monodispersed) هستند. دندریمرها دارای سه جزء ساختاری اصلی در ساختمان خود هستند که شامل یک هسته، شاخه‌ها و گروه‌های عاملی می‌باشند. سنتز آنها به صورت کنترل شده و سلسله‌وار است. به عنوان مثال در روش پایین به بالا، شاخه‌های متوالی به صورت نسل به نسل بر روی هسته اولیه اضافه می‌شوند توانایی درخت‌سان‌ها به عنوان نانوراکتور بسیار بالا تشخیص داده شده است و جهت کاربرد به عنوان نانوراکتورهای آنزیمی و یا در سنتز نانوذرات بسیار مستعداند. برای مطالعه بیشتر در این زمینه می‌توانید به مقالات اختصاصی مربوط به درخت‌سان‌ها مراجعه نمایید.

هیدروژل‌ها (Hydrogels) پلیمرهای اشباع از آب هستند که ویژگی‌های زیست‌سازگاری قابل توجهی دارند. طول عمر هیدروژل بسته به ماهیت اتصالات عرضی هیدروژل بوده و با گذشت زمان تخلخل و کشسانی زمینه آن تغییر می‌کند. به خاطر همین ویژگی، هیدروژل‌ها کاربرد گسترده‌ای در مهندسی بافت دارند. بدین شکل که

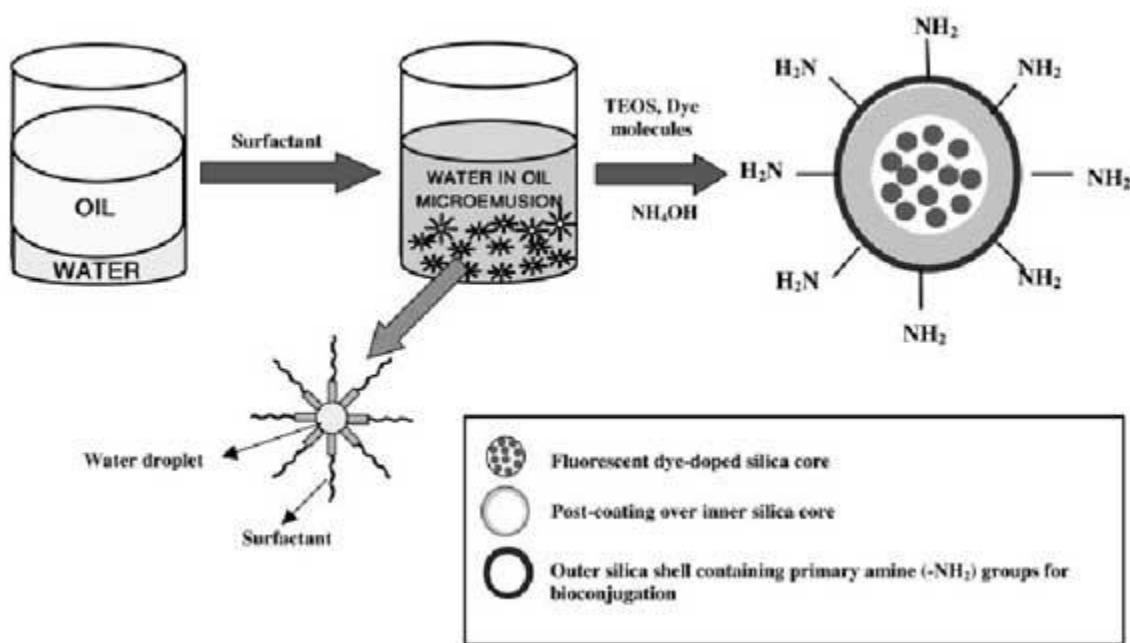
هیدروژل به نوعی طراحی می‌شود که مواد حاصل از متابولیسم بافت باعث ایجاد واکنش‌های تخریب کننده هیدروژل می‌شود. البته این ویژگی در کاربردهای دارورسانی نیز مفید می‌باشد. فضای حفرات داخل هیدروژل به عنوان نانوراکتور در نظر گرفته می‌شود. در این حفرات نیز مانند سایر نانوراکتورهای ذکر شده امکان سنتز نانوذرات فلزی و اکسید فلزی ایجاد می‌شود خاصیت آنتی باکتریال نانوذرات نقره شناخته شده است و از هیدروژل‌هایی که این نانوذرات در آنها تشکیل میشود، به عنوان پوشش و بانداژ میتوان استفاده کرد.

مایسل، لیپوزوم و امولسیون‌ها

این مواد به طور معمول از سورفاکتانت (Surfactants)، مولکولهای لیپیدی و یا سایر مواد مشابه ایجاد می‌شوند. روش‌های سنتز آنها معمولاً به گونه‌ای است که توزیع اندازه‌ی ذره‌ای مناسبی می‌دهند. مایسل‌ها به طور معمول از قطرات روغن محلول در آب (Normal) و یا برعکس (Reverse) تشکیل شده‌اند. نانوراکتورهای مایسلی با هسته‌ی روغنی برای فرایندهای تراکم (Condensation) بکار گرفته شده‌اند. نانوراکتورهای مایسل‌های معکوس، با هسته‌ی آبی به طور معمول برای سنتز نانوذرات مغناطیسی و سایر نانوذرات فلزی و همچنین بعنوان محیط واکنش آنزیم نیز استفاده شده‌اند.

لیپوزوم‌ها و وزیکول‌ها نانوراکتورهای با هسته‌ی آبی پوشیده شده با دو لایه‌ی از جنس لیپید هستند. آب موجود در قسمت هسته می‌تواند با مواد مختلفی پر شود و یا فضای بین لایه‌های مختلف لیپوروم‌های چند لایه برای سنتز لایه‌های نانوساختار فی مابین می‌تواند مورد استفاده واقع شود.

امولسیون‌ها برای سنتز نانوذرات مختلف فلزی و ساختارهای هسته‌پوسته‌ی سیلیکا نانوذرات مغناطیسی و سایر نانوذرات مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از طریق فرایند‌های مینی و میکروامولسیون، نانوذرات سیلیکا خالص و یا آلایش شده با رنگ‌های فلورسانس تهیه می‌شود. شکل زیر به صورت شمایی مراحل تشکیل این نانوذرات را نشان می‌دهد.



شکل ۱۵ شمایی از نحوه تولید نانوذرات سیلیکای آلائیده شده با رنگ از طریق فرایند مینی امولسیون: با اضافه شدن سورفاکتانت به ترکیب مخلوط نشدنی روغن و آب، قطرات آب ایجاد شده در سیستم میکرو امولسیون به عنوان نانوراکتورهای جهت سنتز نانوذرات عمل میکنند.

نانولوله‌های کربنی

لازم به ذکر است که برخی محققین از آنجایی که نانولوله‌های کربنی از تعداد بسیار زیادی اتم کربن تشکیل شده‌اند، آنها را نیز نوعی درشت‌مولکول آلی محسوب می‌کنند. قطر داخلی این نانولوله‌ها معمولاً کوچک است و در حد چند آنگستروم می‌باشد. از این فضا می‌توان به عنوان نانوراکتور جهت تولید نانوسیم و نانوذرات استفاده کرد. قسمت بیرونی نانولوله‌های کربنی را می‌توان با گروه‌های باردار عامل‌دار کرد. با توجه به ویژگیهای خاص کربن، اتم‌های کربن می‌توانند اشکال و ساختارهای متفاوتی را با اندازه‌های مختلفی به خود بگیرند. از جمله این موارد می‌توان نانولوله‌های تک دیواره و چند دیواره را نام برد که هر کدام ویژگی و ریخت‌شناسی خاصی را به نانوراکتورهای بر پایه کربن نانولوله القاء می‌کنند. همچنین می‌توانند نانوراکتورهای لوله‌ای یک لایه و چند لایه را ایجاد کنند. بعضی از این نانوراکتورها حاوی اکسید فلزات و یا لانتانیدها هستند.

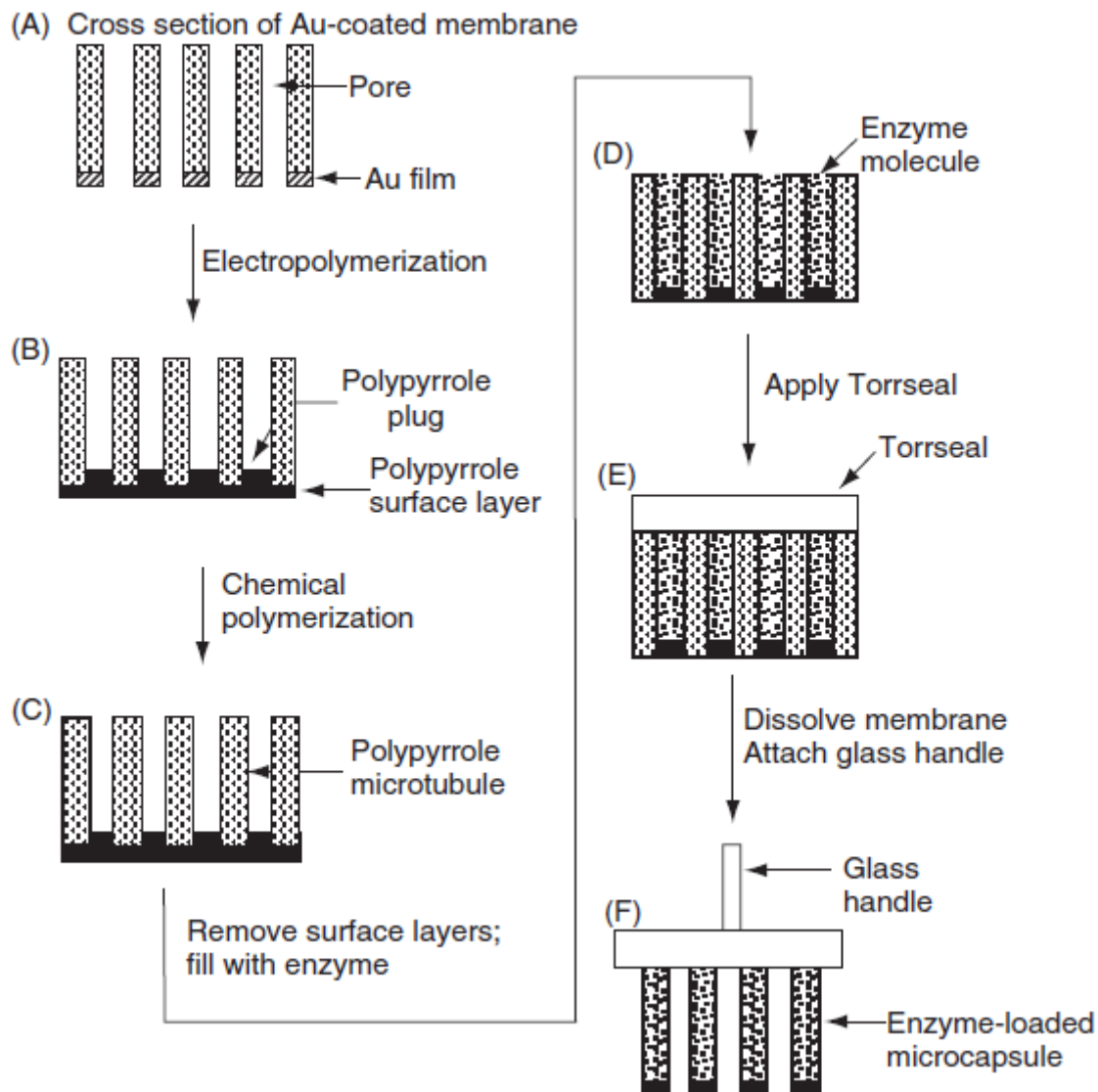
ساختار های جامد متخلخل

از مثال های واضح این گروه ساختارهای متخلخل سیلیکات و زئولیت را می توان نام برد. فضای خالی داخل این ذرات می تواند از چند آنگستروم تا چند نانومتر باشد. از حفرات داخل آنها می توان به عنوان نانوراکتور به منظورهای متفاوت استفاده کرد. این ساختار ها برای تولید نانوذرات، به عنوان سطحی برای قرار گرفتن آنزیم و سایر کاربرد ها مورد استفاده اند. ساختار حفرات آنها را می توان با اضافه کردن مولکول هایی از قبیل سیکلودکسترین دستکاری کرد. لازم به ذکر است که واکنش رخ داده در داخل حفرات این ساختارها نیز مانند سایر نانوراکتورها متفاوت از واکنش رخ داده در محیط اطراف (حلال توده ای) است.

جهت مطالعه بیشتر در این زمینه می توانید به مقالات مربوط به نانوذرات متخلخل مراجعه نمایید .

نانوراکتور های آنزیمی

در شکل ۱۶ نمایی شماتیک از روش سنتز یک زیست راکتور آنزیمی نشان داده شده است. در ابتدا غشای پلی کربناتی بر روی یک لایه نازک طلا کند و پاش (Sputtering) میشود (A). فیلم طلا به عنوان یک الکتروود برای بسپارش الکتریکی یک فیلم پلی پیرول (PolyPyrrole) مورد استفاده قرار میگیرد. مقداری پلی پیرول در داخل حفره به صورت یک پلاک رسوب داده می شود (B). در ادامه پلی پیرول اضافه شده با پلیمریزاسیون شیمیایی دیواره های حفره را می پوشاند (C). ضخامت لایه پلی پیرول از طریق کنترل شرایط واکنش تعیین می شود. ضخامت فاکتور بسیار مهمی است و تعیین کننده ی میزان نفوذ پذیری سیستم می باشد. در ادامه با شستشوی مواد واکنش نداده آنزیم در داخل سیستم بارگذاری میشود (D). سپس روی سیستم با یک چنبره از جنس اپوکسی (torrsel) پوشانده می شود (E) و کل سیستم در داخل حلال دیکلرومتان به منظور حل کردن غشاء مابین آرایه های نانوراکتور قرار داده می شود. زمان لازم برای اتصال قوی سیستم به پوشش اپوکسی داده می شود .

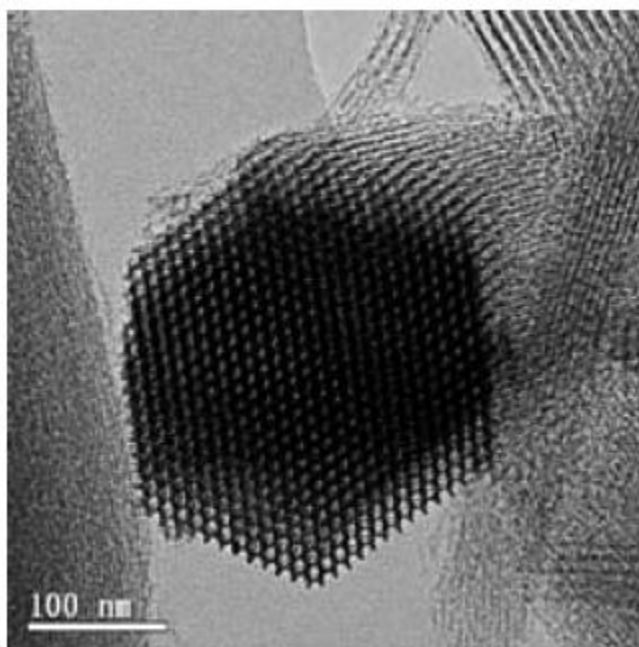


شکل ۱۶ شمایی از نحوی سنتز نانوراکتور های آنزیمی

با استفاده از این روش گلوکز اکسیداز، کاتالاز، الکل دهیدروژناز و چند آنزیم دیگر با موفقیت کپسوله شده‌اند. لازم به ذکر است که حلال توانایی عبور از پوشش پلیمری را دارد ولی آنزیم به علت بزرگی اندازه در داخل نانوراکتور باقی می ماند.

مشخصه یابی نانوراکتورها

روش‌های مشخصه‌یابی بسته به این دارد که نانوراکتور جزیی از یک سامانه بزرگ‌تر است و یا یک ساختار مجزا است متفاوت است. بعضی از روش‌ها بیشتر بررسی سایز و شکل حفره‌ی نانوراکتورها و دیواره‌ی تشکیل دهنده‌ی آنها را مد نظر قرار می‌دهند. برای نانوذرات محلول می‌توان اندازه‌ی آنها را از آنالیز DLS و روش‌های میکروسکوپی مناسب از جمله TEM، AFM، SEM بدست آورد. البته TEM به علت توانایی نشان دادن فضای حفره و دیواره نانوراکتورها بیشتر مورد توجه است. نفوذ پذیری را می‌توان با قرار دادن یک مولکول نشانگر (Probe) درون فضای نانوراکتور و مشاهده‌ی پاسخ مولکول و مولکول‌های مناطق اطراف از طریق روش‌های طیف‌سنجی اندازه‌گیری کرد. برای نانوراکتورهای موجود در داخل فضای جامد ماکروسکوپی بزرگ‌تر، روش‌های میکروسکوپی بسیار مورد توجه‌اند. با استفاده از میکروتوم قطعات نازک از نمونه تهیه شده و با میکروسکوپ‌های الکترونی بررسی می‌شود. بررسی XRD نیز اطلاعات مفیدی از اندازه و چگونگی پراکندگی نانوراکتورها در این ساختارها را می‌دهد.



شکل ۱۷ نمونه تصویر TEM ساختارهای جامد متخلخل

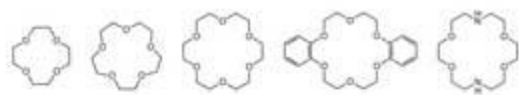
نانوراکتورهای خودآرا (Self-assembled Nanoreactors)

در طبیعت، تبدیل های شیمیایی در محیطی محدود و مشخص انجام می شوند و چنان به هم مرتبط و پیوسته هستند که محصول یک واکنش، ماده اولیه یا کاتالیزور واکنش بعدی است. چنین واکنش هایی که دارای پیوستگی در زمان و فضا هستند، مورد توجه روزافزون شیمیدانان قرار گرفته اند چرا که انتظار می رود از این راه، کارایی تبدیل های شیمیایی در مقیاس آزمایشگاهی تا صنعتی افزایش یابد. ایجاد پیوستگی بین واکنش ها و کنترل محصولات در طبیعت به وسیله ی استفاده از محیط های واکنش مناسب امکان پذیر می شود که از سامانه هایی نسبتا ساده در اندازه ی نانومتر نظیر آنزیم ها تا چیدمان هایی بسیار پیچیده و در اندازه ی میکرومتر نظیر سلول ها را در بر می گیرد. نخستین گام یک شیمیدان متخصص در زمینه ی سنتز برای پیوسته کردن واکنش ها در زمان و فضا، طراحی و ساخت محیط انجام واکنش یعنی یک راکتور است. برای این منظور سلول اولین الگو می باشد. ابتدا تلاش ها در جهت ساخت گیرنده هایی (Receptors) کاملا سنتزی با وزن مولکولی پایین که بتوانند واکنشگرها را درون کپسول جای دهند (Encapsulating) قرار گرفت؛ اما در بیشتر موارد ساخت چنین راکتورهای کووالانسی نیازمند سنتز چند مرحله ای پیچیده ای است که این امر برای کاربرد آنها در مقیاس های بزرگتر یک اشکال جدی محسوب می شود. از این رو، ساخت سامانه هایی دست یافتنی تر یعنی خودآرایی (Self-assembly) اجزای مولکولی کوچک نظیر فسفولیپیدها و تبدیل آنها به کپسول و وزیکول (Vesicle) توسعه یافت. آنچه در ادامه از نظرتان خواهد گذشت، شرح مختصری از نانوراکتورهایی است که از واحدهای سازنده ی (Building Blocks) سنتزی و زیستی ساخته شده اند و ساده ترین مشابه های سلول ها می باشند. این نانوراکتورهای خودآرا دارای حفره ای هستند که واکنش شیمیایی درون آن انجام می شود.

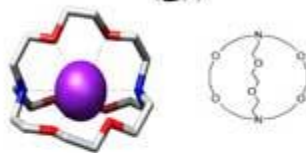
نانوراكتورهاى مولكولى

كپسول ها و جعبه ها

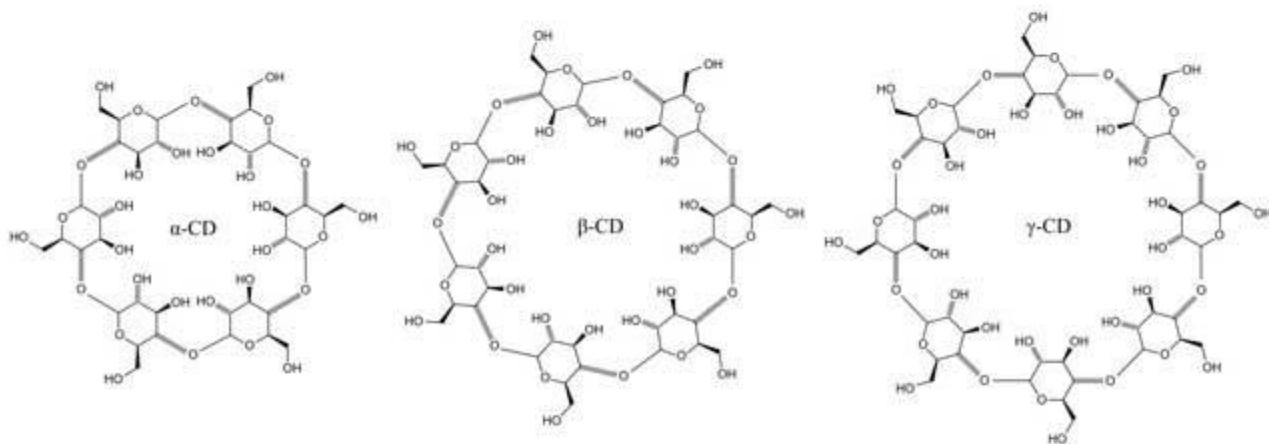
اين دسته از نانوراكتورها خود به دو شاخه ي اصلى ساختارهاى كووالانسى و ساختارهاى غير كووالانسى تقسيم مى شوند. از آنجا كه كارآمدترين كاتاليزورهاى شناخته شده آنزيم-هاى طبيعى هستند، اين تركيبات همواره در شاخه ي ساختارهاى كووالانسى الهام بخش شيمي دانان بوده اند تا با ساخت آنزيم هاى مصنوعى، از فعاليت و انتخاب پذيرى فوق العاده ي آنها استفاده كنند. مهم ترين ويژگى يك آنزيم اين است كه كمپلكس فعال شده ي آن به دليل حضور برهمكنش هاى اتصال دهنده ي اضافى در حالت گذار (Transition State) واكنش، بيش از كمپلكس آنزيم- ماده اوليه پايدار مى شود. بنابراين مولكول طراحى شده براى آنكه مشابه كارآمدى از آنزيم باشد نيازمند يك حفره يا جايگاه اتصال است تا به طور انتخاب پذير ماده اوليه ي مورد نظر را تشخيص داده و به آن متصل شود. نخستين نمونه هاى ساده از مشابه هاى آنزيمى، اترهاى تاجى (Crown Ethers) و تركيبات حفره دار مانند (Cryptands) با گروه هاى عاملى فعال بودند. از آغاز دهه ي ۷۰ ميلادى، سيكلودكسترين ها (Cyclodextrins, CDs) كه مولكول هاى طبيعى حفره دار هستند به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفتند. به طور مثال، پورفيرين هاى (Porphyrin) آهن كه به طور كووالانسى به يك يا تعداد بيشترى مولكول سيكلودكسترين متصل شده اند، به عنوان كاتاليزور در فرآيند اكسايش به كار مى روند. شكل ۱ نمونه هاىي از اين تركيبات مشابه آنزيم را نشان مى -دهد.



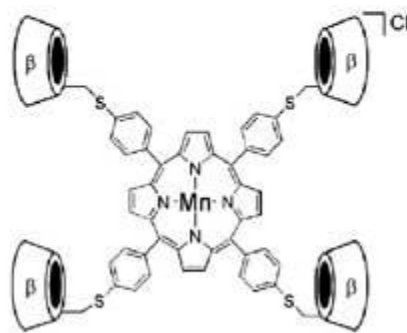
(الف)



(ب)



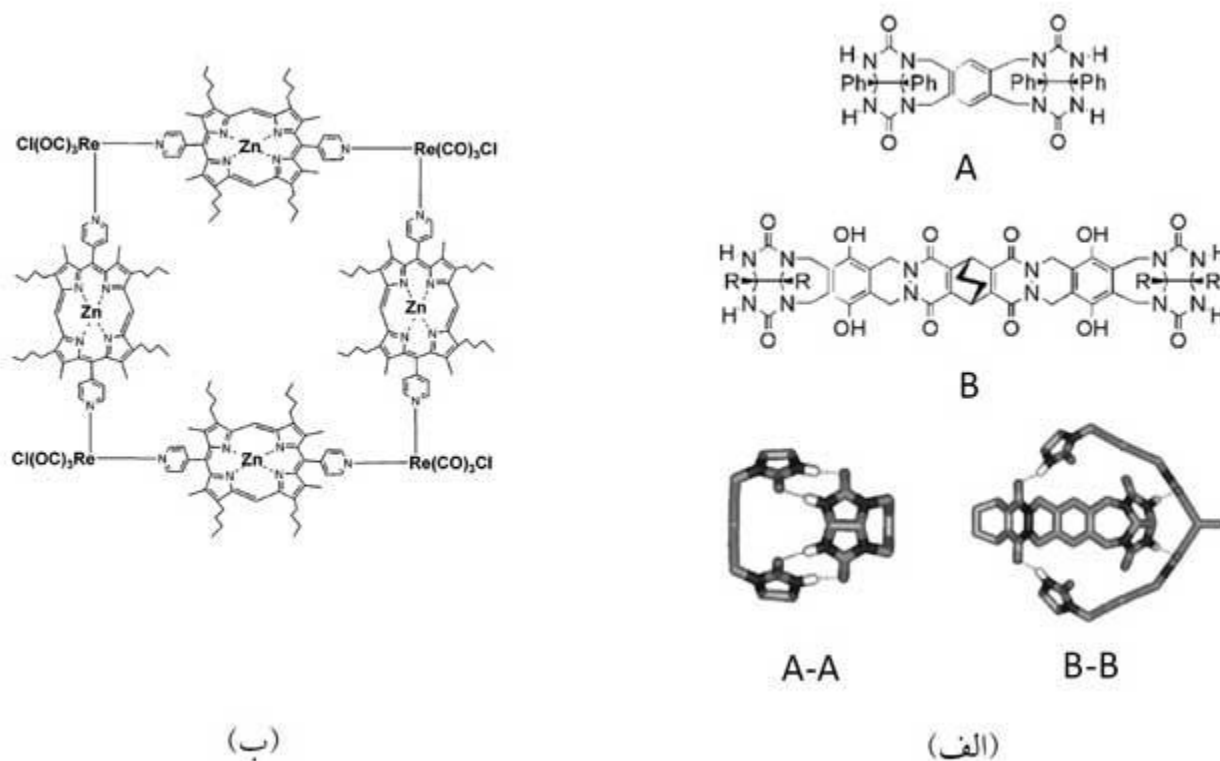
(ج)



(د)

شکل ۱۸) الف) ساختار تعدادی از متداول ترین اترهای تاجی، ب) یک ساختار حفره مانند (راست) و نمایی سه بعدی از همین ساختار با مولکولی که کپسوله شده است (چپ)، ج) ساختار انواع سیکلودکستیرین ها و د) یک پورفیرین منگنز که به چهار- β سیکلودکستیرین متصل شده است.

با آنکه کپسول های ساخته شده به شیوه ی کووالانسی در واکنش های شیمیایی بسیاری به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته اند اما، با افزایش مقدار و پیچیدگی محصولات واکنش، طراحی و تهیه ی کاتالیزورهای کپسول شکل به روش کووالانسی بسیار دشوار می-شود و مستلزم سنتزهای چند مرحله ای پرهزینه است. به همین دلیل در دو دهه ی اخیر، روش غیر کووالانسی برای ساخت این کاتالیزورها مورد توجه قرار گرفت. در این روش کپسول های خودآرا از طریق برهمکنش های برگشت پذیر غیر کووالانسی شامل پیوند هیدروژنی و برهمکنش های فلز-لیگاند تشکیل می شوند. در شکل ۲- الف دو نمونه از کپسول های خودآرا را که به وسیله ی پیوند هیدروژنی ایجاد شده اند مشاهده می کنید. خودآرایی دو مولکول A کپسولی کوچک و در مورد دو مولکول B کپسولی بزرگ تر ایجاد می کند. پیوندهای هیدروژنی بین دو زیرواحد (Subunit) هر کپسول از طریق اکسیژن های گروه کربونیل و هیدروژن های متصل به نیتروژن برقرار می شود. رابطه ی بین کپسول ها و مولکول هایی که درون آنها قرار می گیرند به صورت میزبان- مهمان (Host-Guest) است و از آنجا که کپسول ها دارای حجم داخلی مشخصی هستند (مثلا در مورد کپسول $(\sim 0.5/0.5) \text{ nm}^3$ ، برای ایجاد برهمکنش با مهمان های بزرگ تر از فاصله اندازهایی (Spacers) بین زیرواحدهای کپسول استفاده می شود تا اندازه ی آن تغییر یابد. شکل ۲- ب نمونه ای از کپسول های خودآرا با برهمکنش های فلز- لیگاند را نشان می دهد. به دلیل مشابه بودن شکل این ساختارها با جعبه ای با انتهای باز، جعبه ی مولکولی (Molecular Box) نامیده می شود. ابعاد حفره ی داخلی این نانوراکتور $1/1 \times 1/1 \times 1/1 \text{ nm}$ است و با قرار گرفتن کمپلکسی از منگنز (III) به عنوان مهمان درون آن، این سامانه ی کاتالیزوری برای اکسایش آلکن ها مورد استفاده قرار می گیرد.



شکل ۱۹ (الف) دو نمونه کپسول خودآرا که به وسیله ی پیوند هیدروژنی ایجاد شده اند، (ب) جعبه ی مولکولی با برهمکنش های فلز- لیگاند

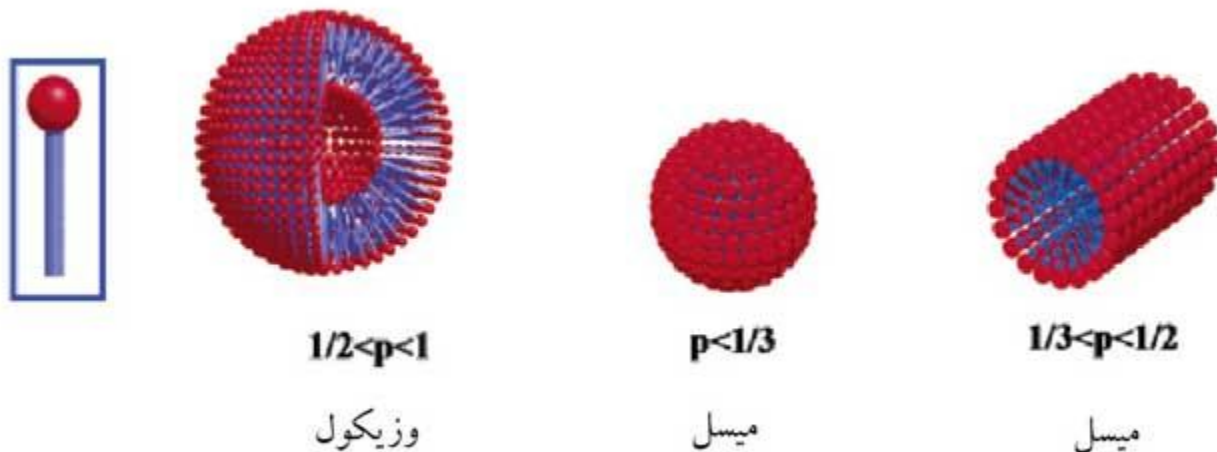
سامانه های مبتنی بر میسل و وزیکول (Micelle And Vesicle-based Systems)

ایده ی ساخت چنین نانوراکتورهایی از غشای سلولی گرفته شده است. بخش عمده ی غشای سلولی را فسفولیپیدها تشکیل می دهند که مولکول هایی دوگانه دوست (Amphiphilic) هستند و دارای یک سر فسفاتی باردار آبدوست و یک انتهای هیدروکربنی آبگریز می باشند. انواعی از این گونه های دوگانه دوست سنتز شده اند که خودآرایی آنها در محیط آبی که همراه با فرآیند انبوهه شدن (Aggregation) است، و منجر به تشکیل میسل (ساختار یک لایه) یا وزیکول (ساختار دولایه) می گردد (جدول ۲، شکل ۲۰). آنچه تعیین کننده ی تشکیل میسل یا وزیکول در محیط آبی است عامل تراکم (Packing Parameter) می باشد که با p نشان داده می شود و مقادیر آن برای هر یک از این گونه ها در شکل ۲۰ مشخص شده است. با قرار گرفتن گونه ای عامل دار یا کاتالیزوری درون میسل ها که ابعاد نانومتری دارند، یک نانوراکتور شکل می گیرد. در مورد وزیکول ها امکان انجام

واکنش در سطح یا درون غشای وزیکول و یا درون حفره ی آن وجود دارد. سطح وزیکول از سطح میسل منظم تر است و بهتر می تواند واکنشی را که در نزدیک آن انجام می شود تحت تاثیر قرار دهد. از مهم ترین کاربردهای حفره ی داخلی وزیکول می توان به استفاده از آن در فرآیند دارورسانی و انجام واکنش های آنزیمی به عنوان یک نانوراکتور زیستی اشاره کرد.

جدول ۲- انواعی از مولکول های دوگانه دوست و نام اختصاری آنها

نام اختصاری	ساختار مولکول
SDS	
DDP	
DHP	
DTAB	
CTAB	
CTACl	
OTACl	
DDDAB	
DHDAB	
DODAC	
DMPC	
DPPC	



شکل ۲۰ تشکیل میسل و وزیکول

نانوراکتورهای درشت مولکول (Macromolecular Nanoreactors)

پلیمرزوم ها (Polymersomes)

بسپارها (Polymers) به سبب ساختار، جرم مولکولی، گروه های عاملی و شکل های متنوع کاربردهای زیادی دارند و استفاده از آنها به عنوان نانوراکتور چه به صورت درشت-مولکولی منفرد با درونی میان تهی و چه به شکل ساختارهای خودآرا با یک یا چند حفره، زمینه ای جدید محسوب می شود. از درشت مولکول های دوگانه دوست یعنی همبسپارهای دسته ای (Block Copolymers) می توان وزیکول تهیه کرد که در این صورت به آن پلیمرزوم اطلاق می گردد. مزیت پلیمرزوم نسبت به وزیکول معمولی، پایداری بیشتر و استحکام غشای آن است که سبب افزایش طول عمر آن می شود. گستردگی تکپارها (Monomers) و امکان تغییر نسبت دو دسته در همبسپارهای دسته ای موجب می شود که بتوان ویژگی های پلیمرزوم نظیر اندازه، قطبیت، پایداری و سمیت آن را تغییر داد. به دلیل ضخامت بیشتر غشا در این ساختارها، نفوذپذیری آن کاهش می یابد و اغلب برای کیسوله کردن مولکول هایی مانند پروتئین ها از حفره ی داخلی آنها استفاده می شود.

میسل های بسپاری (Polymeric Micelles)

از بسپارها نیز می توان میسل تهیه کرد و به عنوان نانوراکتور مورد استفاده قرار داد. به طور کلی شکلی که هم بسپارهای دسته ای به خود می گیرند همان شکلی است که میسل داراست یعنی دسته ی قطبی در سمت خارج و دسته ی غیر قطبی در سمت داخل یا برعکس که این امر به قطبیت یا عدم قطبیت حلال بستگی دارد . چنین میسل هایی که دارای شکل هایی از قبیل کروی، میله ای و شش ضلعی هستند، دارای بخشی می باشند که توانایی تطبیق با حل-شونده را دارد و از آنها برای پایدار کردن نانوذرات فلزی استفاده می شود. وجود پوسته ی پلیمری اطراف ذرات فلزی از کلوخه ای شدن (Agglomeration) آنها جلوگیری می کند. در واقع میسل های هم بسپارهای دسته ای به دلیل آنکه نانوذرات فلزی در درون آنها ساخته می شوند نانوراکتور به حساب می آیند.

نانوراکتورهای تک مولکولی

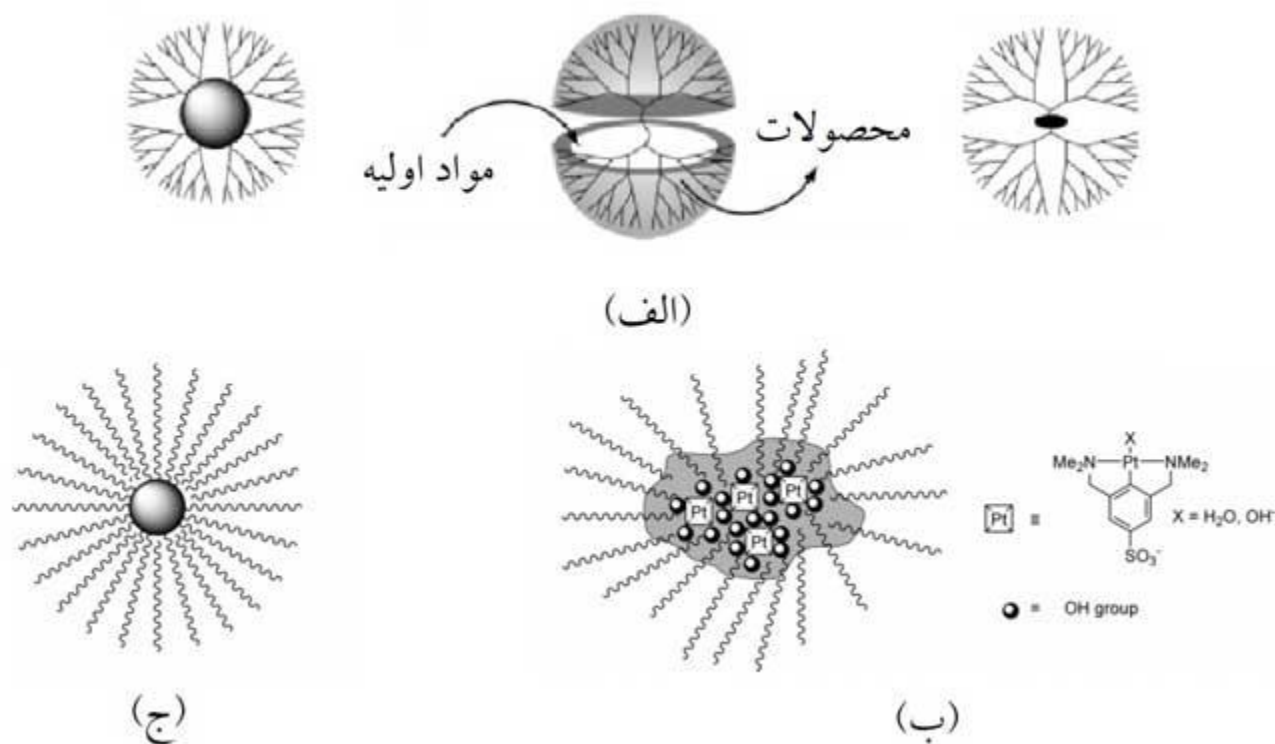
طبیعت پویای میسل های بسپاری سبب می شود که آنها به شرایط محیطی حساس باشند. برای رفع این مشکل، ساختارهای کووالانسی نظیر درختسان ها (Dendrimers) ، بسپارهای پرشاخه (Hyperbranched Polymers) و بسپارهای ستاره ای (Star Polymers) مورد استفاده قرار گرفته اند. این ترکیبات تک مولکولی (Unimolecular) از جهت دارا بودن قسمتی داخلی که قادر به تطبیق با مولکول های مهمان است، شبیه میسل ها هستند اما تفاوت اصلی آنها با میسل ها نداشتن چیدمان پویا و تغییرپذیر است. هرچند این ترکیبات بسپاری ساختارهای خودآرا محسوب نمی شوند اما به دلیل داشتن شباهت با میسل های بسپاری در این بحث گنجانده شده اند. یک درختسان، مولکولی منفرد با هسته ای مرکزی است که از آن شاخه هایی شعاعی به طور منظم خارج شده است. به طور کلی سه نوع نانوراکتور درختسان وجود دارد :

الف) درختسان هایی با هسته ای که از نظر کاتالیزوری فعال باشد.

ب) انواعی که مستقیماً در واکنش وارد نمی شوند.

ج) انواعی که کاتالیزورهای فعال نانوذرات فلزی را پایدار میکنند.

این سه نوع درختسان در شکل ۱۴-الف نشان داده شده اند.



شکل ۱۴-الف) درختسانی با هسته ای که از نظر کاتالیزوری فعال است (راست)، نوعی که مستقیماً در واکنش وارد نمی شود (وسط) و نوعی که کاتالیزورهای فعال نانوذرات فلزی را پایدار می کند (چپ)، (ب) نمونه ای از یک بسپار پرشاخه و (ج) بسپار ستاره ای

بسپارهای پرشاخه و ستاره ای متناظرهای ارزان قیمت درختسان ها محسوب می شوند چرا که این ساختارهای درشت مولکول سه بعدی را می توان به آسانی با استفاده از روش های بسپارش (Polymerization) متداول تهیه نمود. این ساختارها قادرند کاتالیزورهای فعال کمپلکس فلزی و نانوذرات را از طریق هسته ی خود به صورت کپسوله شده درآورند (شکل ۱۴-ب و ۱۴-ج).

نانوراکتورهای درشت مولکول های زیستی (Biomacromolecular Nanoreactors)

قفس های پروتئینی (Protein Cages)

در طبیعت انواع مختلف پروتئین ها وجود دارند که به عنوان وسایل حمل یا ذخیره سازی یون های فلزی و مواد معدنی عمل می کنند. از این میان فریتین (Ferritin) که پروتئین ذخیره سازی آهن است بیش از بقیه مورد مطالعه قرار گرفته است و استفاده از آن و دیگر پروتئین های ذخیره سازی به عنوان نانوراکتور توسعه ی زیادی یافته است. فریتین در جانوران، گیاهان و موجودات میکروبی یافت می شود. این ترکیب شامل یک هسته ی مرکزی اکسید آهن (III) آبدار است که به وسیله ی پوسته ی پروتئینی کپسوله شده است. فریتین ها پروتئین هایی قدرتمند هستند که می توانند دمای زیاد (۸۵ °C) و pH بالا (۹-۵/۸) را بدون آنکه درهم ریختگی قابل توجهی در ساختار چهارم آنها ایجاد شود به مدت زیادی تحمل کنند. مولکول های فریتین فاقد آهن (Apo ferritin)، از بیست و چهار زیرواحد پلی-پپتید تشکیل شده اند. قطر خارجی پروتئین ۱۲ nm و قطر داخلی آن ۸ nm است. حدود ۴۵۰۰ اتم آهن می توانند درون حفره ی پروتئین جای گیرند. از فریتین استفاده ی بسیاری شده است که از آن جمله می توان به تولید نانوبلورهای فرومغناطیس درون حفره ی آن و ساخت یک پروتئین مغناطیسی، استفاده از هسته ی اکسید آهن فریتین به عنوان کاتالیزور در واکنش های احیای نوری (Photoreduction) و اصلاح سطح پروتئین با آلکیل دار کردن آن اشاره کرد. مورد اخیر سبب گردیده است که فریتین در اغلب حلال های آلی قابل انحلال باشد و از این راه، پروتئین آلکیل دار شده به عنوان نانوراکتوری برای واکنش های تراکمی آلکوکسیدهای فلزی و سایر ترکیبات آلی- فلزی مشابه که فقط در محیط غیر آبی امکان پذیر است مورد استفاده قرار می گیرد. به غیر از فریتین از پروتئین های دیگری مانند آنزیم های باکتری ها نیز به عنوان نانوراکتور استفاده شده است.

ویروس ها

ذرات ویروس شامل چندصد تا چندهزار مولکول پروتئین هستند که با خودآرایی، ساختاری میان تهی ایجاد می کنند که نوکلئیک اسید را در بر می گیرد. این قفس پروتئینی خودآرا که کپسید (Capsid) نامیده می شود، ساختاری قدرتمند است که در اندازه و شکل های گوناگون وجود دارد. ویروس ها به عنوان قالب (Template) در تهیه نانومواد به کار برده می شوند. از آنجا که برخی انواع ویروس ها به مقدار زیاد در دسترس هستند، موقعیت منحصربفردی را برای کاربردهای سنتزی و کاتالیزوری فراهم می آورند. به عنوان مثال ویروس موزاییک تنباکو (Tobacco Mosaic Virus) که ویروسی میله ای شکل است، شناخته شده ترین ساختار خودآرای زیستی است. این ویروس توانایی تحمل دمای ۶۰ °C و pH بین ۲ تا ۱۰ را داراست و از ۲۱۳۰ واحد سازنده ی پروتئینی یکسان تشکیل شده است که لوله ای میان تهی با اندازه ی ۱۸×۳۰۰ nm و قطر داخلی ۴ nm ایجاد می کنند. با اصلاح سطح خارجی و داخلی قفس پروتئینی این ویروس، از آن در واکنش هایی نظیر نوکلئیک دار کردن جامدهای معدنی استفاده شده است. همچنین با کنترل شیمیایی بار سطح ویروس می توان، سطح خارجی یا داخلی کپسید را به طور انتخاب پذیر فلزدار (Metallation) کرد.

بحث و نتیجه گیری

از بسیاری ساختارهای زیستی و شیمیایی (سنتزی) می توان در نقش نانوراکتورها استفاده کرد. پیوند در میان اجزای این ساختارها کوالانسی یا غیر کوالانسی است. مینی امولسیون ها، میسل ها، اندامک های سلولی، پلیمرزوم، لیپوزوم، وزیکول، هیدروژل، درخت سان، ژئولیت و نانولوله کربنی نمونه ای از نانوراکتورها هستند. هریک از موارد ذکر شده خصوصیات خاص خود را دارند و می توانند به عنوان قالب یا محیط سنتز در تهیه نانومواد نیز به کار برده شوند. طبیعت، نانوکارخانه ی حیات را درون سلول ها قرار داده است. با آنکه تا رسیدن به ساخت یک سلول کامل فاصله ی زیادی وجود دارد اما مشابه های سلول ها که از خودآرایی واحدهای سازنده ی سنتزی و زیستی تشکیل می شوند، پیشرفت قابل ملاحظه ای به حساب می آیند. مولکول ها، درشت مولکول ها و درشت مولکول های

زیستی هر کدام مزایای قابل توجهی در تشکیل نانوراکتورهای خودآرا که بتوانند گونه ای را درون کپسول خود قرار دهند نشان می دهند. نکته ی حائز اهمیت آن است که با وجود پیچیدگی ها، هر چقدر از واحدهای سازنده ی طبیعی مانند گونه های دوگانه دوست مبتنی بر آنزیم و کپسید ویروس ها بیشتر استفاده شود به هدف مدل سازی سامانه های طبیعی نزدیک تر می شویم.