بسم الله الرحمن الرحيم

دانشکده علوم

گروه شیمی کاربردی

طراحی وسنتز نانو ذرات پلیمری قالب دار شده ی اتصال یافته با زنجیره های الکیلی و کاربرد آن در جداسازی

استاد راهنما:

دکتر طاهر علیزاده

استاد مشاور:

دکتر محمد رضا زمانلو

توسط:

ندا معمارباشی

دانشگاه محقق اردبیلی

بهار ۱۳۹۰

تـقـدیم بـه

خانواده‌ی عزیزم به‌ویژه پدر ومادر مهربانم

تقدیم به آنهایی که زیستن در جوارشان معنای واقعی خوشبختی برای من بوده است. آنهایی که با نثار سرمایه‌ی ارزشمند زندگیشان به من شهامت و فرصت زیستن، شناختن، آموختن، و اندیشیدن بخشیدند، با مهربانی، صبوری و فداکاری به من آموختند که در مقابل ناملایمات زندگی بایستم و یاریم کردند که در مقابل سختی‌ها و روزهای تاریک به صبح روشن امیدوار باشم. تحفه‌ی من ناچیزتر از آن است که بتواند درخور مهربانی و از خود گذشتگی آنها باشد لیکن برگ سبزی است تحفه‌ی درویش که امید دارم با بزرگواری و بلند نظریشان آن را از من بپذیرند.

تقدیر و تشکر

با نام و یادت گام در راهی گذاشتم که می‌دانستم سهل و آسان نخواهد بود و تو را ای یگانه معبود من سپاس می‌گویم که در لحظه لحظه‌ی این مسیر یاریم کردی و حال که به گذشته می‌نگرم رد حضورت را در تمام مسیر زندگی‌ام نظاره می‌کنم.

توسط این نوشته بنا دارم از تمام دوستان و بزرگوارانی که در این مدت بنده را همرا هی کرده‌اند تشکر و قدردانی بنمایم.

بر خود لازم می‌دانم در ابتدا از استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر طاهر علیزاده که با تلاش بی‌دریغ و خالصانه‌شان، مرا در انجام این پایان نامه یاری نموده‌اند تقدیر و تشکر نمایم. بی‌شک راهنمایی‌های ارزنده‌ی ایشان نقش سازنده‌ای در پیشبرد این پایان نامه داشته است.

از جناب آقای دکتر محمد رضا زمانلو، استاد مشاور این پروژه به جهت همکاریشان در انجام این پایان نامه ممنونم.

از سر کار خانم دکتر شبنم سهراب نژاد، داور داخلی و جناب آقای دکتر محمد حسین نصیر تبریزی ، داور خارجی که قبول زحمت نموده و با دقت نظر بالای خود مرا در بازخوانی این پایان نامه یاری کرده اند سپاسگزارم.

از تمامی مسئولین و اساتید دانشگاه محقق اردبیلی به جهت امکاناتی که در راستای انجام این پایان نامه در اختیار اینجانب گذاشته‌اند کمال تشکر و قدردانی را می‌نمایم..

از تمامی دوستانی که در این مدت، مرا در شادی هایشان سهیم نموده اند و ایام بودن در کنارشان، جزو بهترین روزهای عمر من است، بسیار ممنون و متشکرم.

از خانوادهٔ گرانقدرم به خصوص پدر و مادر بزرگوار و برادر مهربانم که همراهی‌شان همواره موجب دلگرمی من است، بسیار ممنونم و محبتهای بی دریغشان را ارج می نهم.

نام خانوادگی دانشجو: معمارباشي **نام:** ندا

عنوان پایان نامه: طراحي و سنتز نانو ذرات پليمري قالبدار شده‌ي اتصال يافته با زنجيره‌هاي الكيلي و كاربرد آن در جداسازي

استاد راهنما: دكتر طاهر عليزاده **استاد مشاور:** دكتر محمد رضا زمانلو

مقطع تحصیلی: كارشناسی ارشد **رشته:** شيمی **گرايش:** شيمی تجزيه **دانشگاه:** محقق اردبيلی

دانشکده: علوم **تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۰/۳/۱۰** **تعداد صفحه: ۹۵**

کلید واژه‌ها: پليمر قالب مولكولی- آتنولول- نانو ذرات MIP- ذرات اصلاح شده- غشاء مايع توده‌ای

چکیده:

سه نوع پليمر قالب‌زني شده‌ي مولكولي داراي حفرات گزينشي براي مولكول آتنولول، توسط سه روش پليمريزاسيون توده‌اي، پليمريزاسيون ترسيبي و پليمريزاسيون تعليقي در روغن سيليكون سنتز شدند. سپس ذرات MIP به‌عنوان عامل حمل كننده در غشاء مايع توده‌اي (BLM) مورد استفاده قرار گرفتند. قابليت انتقال آتنولول، توسط MIPهاي مختلف مورد بررسي قرار گرفت و نتايج به دست آمده با نتايج حاصل از NIPهاي متناظرمقايسه شدند. و مشخص شد كه MIPهاي نانو و ميكرو سايزي كه به‌ترتيب توسط روش‌هاي پليمريزاسيون تعليقي در روغن سيليكون و ترسيبي سنتز شده‌اند ،در مقايسه با NIPهاي متناظرشان قادر به انتقال مقدار بيشتري از آتنولول مي-باشند. اما MIPهاي نانومتري نسبت به MIPهاي ميكرومتري در انتقال آتنولول بهتر عمل مي‌كنند. همچنين MIP توده‌اي، به‌دليل شباهت ويژگي‌هاي انتقال دهندگي آن با NIP متناظرش، حامل مناسبي براي انتقال آتنولول در BLM نيست. علاوه براين ميزان گزينش پذيري يک BLM در حضورانواع مختلف MIP داراي چنين ترتيبي است: نانو-MIP > ميكرو-MIP > MIP توده‌اي. MIPهاي نانومتري به‌عنوان بهترين حامل آتنولول در غشاء پذيرفته شدند و سپس اثر پارامترهاي مختلف در قابليت انتقال آتنولول مورد بررسي قرار گرفت وبهينه سازي انجام شد. همچنين مشخص شد كه اصلاح ذرات MIP با ابعاد نانو و ميكرو توسط زنجيره‌هاي

الكيلي منجر به بهبود قابليت تشخيصي هردو نوع MIP اشاره شده، مي‌شود.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول : مقدمه

۱-۱- تشخیص مولکولی ۱

۱-۲-۱- پلیمر قالب‌زنی شده‌ی مولکولی (MIP)..... ۱

۱-۲- قالب زنی مولکولی ۲

۱-۳- مروری بر تاریخچه‌ی پیشرفت قالب‌گیری مولکولی ۳

۱-۴- روش‌های تشکیل کمپلکس مونومر عاملی/ آنالیت هدف ۴

۱-۵-اجزای موثر در تهیه‌ی پلیمرهای قالب مولکولی..... ۶

۱-۵-۱- آنالیت هدف..... ۶

۱-۵-۲- مونومرهای عاملی ۷

۱-۵-۳- مونومرهای شبکه ساز..... ۹

۱-۵-۴- آغازگر..... ۱۲

۱-۵-۵- حلال(پروژن)..... ۱۳

۱-۶- توصیف ویژگی‌های پلیمرهای قالب‌زنی شده‌ی مولکولی ۱۴

۱-۷-۱- تجزیه ی عنصری..... ۱۵

۱-۷-۲- اسپکتروسکوپی تبدیل فوریه ۱۵

۱-۷-۳- NMR- حالت جامد..... ۱۵

۱-۸- ویژگی‌های ریخت‌شناسی..... ۱۶

۱-۸-۱- تخلخل سنجی با جذب نیتروژن ۱۶
۱-۸-۲- تخلخل سنجی با وارد کردن جیوه ۱۶
۱-۹- روش‌های تهیه‌ی پلیمرهای قالب‌زنی شده‌ی مولکولی ۱۷
۱-۹-۱-پلیمریزاسیون توده‌ای ۱۷
۱-۹-۲ - روش پلیمریزاسیون ترسیبی ۱۸
۱-۹-۳- پلیمریزاسیون تعلیقی ۱۹
۱-۹-۵- قالب‌زنی آنالیت ثابت شده بر روی یک سطح جامد ۲۱
۱-۱۰- انواع کاربرد پلیمرهای قالب‌زنی شده‌ی مولکولی در شیمی تجزیه ۲۲
۱-۱۰-۱- سنجش‌های اتصالی ۲۲
۱-۱۰-۲- حسگرها ۲۳
۱-۱۰-۳- کاربرد MIP در جداسازی ۲۴
۱-۱۰-۳-۱- کروماتوگرافی مایع ۲۴
۱-۱۰-۳-۲- استخراج فاز جامد ۲۵
۱-۱۰-۴- الکتروکروماتوگرافی موئینه‌ای ۲۶
۱-۱۱- غشاء قالب‌زنی شده‌ی مولکولی ۲۶
۱- ۱۱-۱- روشهای تهیه‌ی MIM ۲۷
۱-۱۱-۲- روش ترتیبی ازMIP سنتز شده به MIM ۲۷
۱-۱۱-۳- تشکیل همزمان سایت‌هایMIP و ریخت شناسی MIM خود-تقویتی[۲] ۲۷
۱-۱۱-۴- تهیه کامپوزیت‌های MIM ۲۸

۱-۱۲- روشهای جداسازی توسط MIM ۲۸
۱-۱۲-۱- تراوایی تسهیل شده ۲۸
۱-۱۲-۲ انتقال تاخیری ۲۹
۱-۱۳- رفتار MIPها در محیط‌های قطبی ۲۹
۱-- نانو چیست ۳۱
۱-۱۴-۱- فناوری نانو ۳۱
۱-۱۴-۱-۱- تعاریف استاندارد تکنولوژی نانو ۳۲
۱-۱۴-۱-۲- شاخه های اصلی در نانو ۳۲
۱-۱۴-۲- کاربردهای فناوری نانو ۳۳
۱-۱۴-۳- تاریخچه‌ی فناوری نانو ۳۳
۱-۱۵- روشهای سنتز مواد در مقیاس نانو ۳۲
۱-۱۵-۱ روش بالا به پایین ۳۴
۱-۱۵-۲ روش پایین به بالا ۳۴
۱-۱۶- پلیمرهای قالب‌زنی شده‌ی مولکولی در ابعاد نانو ۳۴
۱-۱۷- غشاءچیست؟ ۳۵
۱-۱۷-۱-پیشینه‌ی تاریخی در مورد غشاءها ۳۶
۱-۱۷-۲- تکنولوژی جداسازیی غشایی ۳۷
۱-۱۷-۳- انواع غشاء ۳۸
۱-۱۸- غشاء مایع ۳۹

۱-۱۹- غشاء مایع توده‌ای (BLM) ۴۰
۱-۱۹-۱- BLM لایه‌ای ۴۱
۱-۱۹-۲- BLM با دو سطح مشترک ثابت در دیواره‌های میکرو متخلخل ۴۴
۱-۱۹-۳- غشاء مایع توده‌ای با امولسیون[1] (BLME) ۴۲
۱-۱۹-۴- BLM با سیستم تماس فیلمی ۴۳
۱-۲۰- غشاء مایع امولسیونی (ELM) ۴۵
۱-۲۱-غشاء مایع تقویت شده (SLM) ۴۶
۱-۲۱-۱- غشاء مایع تقویت شده به صورت لایه‌ی نازک ۴۶
۱-۲۱-۲- غشاء مایع تقویت شده به صورت فیبر های تو خالی ۴۷
۱-۲۲- روش های انتقال توسط غشاء مایع ۴۸
۱-۲۲-۱-نقش غشاء های مایع در موجودات زنده ۴۹
۱-۲۳- کاربردهای غشاء مایع ۵۰
۱-۲۳-۱- جداسازی انانتیومرها ۵۱
۱-۲۳-۱-۱- جداسازی انانتیومرهای آمینو اسیدها ۵۱
۱-۲۳-۱-۲- جداسازی انانتیومرگزین داروها ۵۲
۱-۲۳-۲- حذف وبازیابی مواد با ارزش از پساب‌ها ۵۲
۱-۲۴- داروهای بلوک‌کننده‌ی گیرنده‌های بتا ۵۳
۱-۲۴-۱- آتنولول ۵۴
۱-۲۴-۱-۱- مزایای آتنولول ۵۴

۱-۲۵-۱-۲- اثرات جانبی آتنولول ۵۵

فصل دوم: مواد و روشها

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده ۵۶

۲-۳- تهیه‌ی پلیمرهای قالب مولکولی به روش رسوبی برای مولکول آتنولول ۵۷

۲-۳-۱- شستشوی MIP یا خارج‌سازی مولکول هدف از MIP ۵۹

۲-۴- تهیه‌ی پلیمر قالب مولکولی به روش توده‌ای برای مولکول آتنولول ۶۰

۲-۴-۱- شستشوی MIP یا خارج‌سازی مولکول هدف از MIP ۶۰

۲-۵- تهیه‌ی نانو پلیمر قالب مولکولی بر پایه‌ی متاآکریلیک اسید برای مولکول آتنولول ۶۱

۲-۶- روش اصلاح MIP های سنتز شده ۶۲

۲-۶-۱- مفهوم استری شدن ۶۲

۲-۶- ۲مفهوم استری شدن ۶۲

۲-۶-۳- مراحل انجام واکنش ۶۳

۲-۷- روش بررسی نحوه‌ی انتقال آنالیت هدف در غشاء مایع توده‌ای ۶۳

فصل سوم : نتایج

۳- اهداف کلی پروژه ۶۶

۳-۱-سنتز MIP های آتنولول در ابعاد نانو ۶۸

۳-۲-بررسی رفتارانتقال دهندگی MIP های سنتز شده برای مولکول آتنولول ۶۹

۳-۳- بررسی اثر اندازه ی ذرات در رفتار انتقال دهندگی MIP ها ۷۲

۳-۴-برر.سی گزینشگری MIPهای حامل در حضور مولکول های مشابه ساختاری ۷۶

۳-۵- مقایسه گزینش پذیریMIP های سنتز شده به سه روش متفاوت ۷۶

۳-۶-بهینه سازی عوامل موثر در انتقال آتنولول توسط MIPهای نانومتری..... ۸۰

۳-۶-۱-بررسی اثر pHمحلول تغذیه در پاسخ های به دست آمده..... ۸۰

۳-۶-۲-بررسی اثر pH فاز دریافت کننده در مقادیر انتقال یافته ۸۲

۳-۷- بررسی اثر سرعت چرخش فاز آلی..... ۸۳

۳-۸- بررسی اثر مقدار MIP استفاده شده در فاز آلی به عنوان حامل ۸۴

۳-۹- اثر اصلاح بر رفتار انتقال دهند گی MIPها ۸۵

۳-۹-۱ - مقایسه ی رفتار MIP های اصلاح شده ی با اندازه ی ذرات متفاوت..... ۸۶

۳-۹-۲-گزینش پذیری نانو ذرات استری شده ۸۷

۳-۱۰-بررسی برخی از عوامل موثر بر میزان انتقال دهندگی MIP ها ی اصلاح شده ۸۸

۳-۱۰-۲-اثر مقدار حامل استفاده شده در فاز آلی..... ۸۹

۳-۱۰-۳-اثر pHفاز دریافت دریا.....

فت کننده ۹۰

۳-۱۰-۴-اثر pH منبع ۹۱

فهرست منابع ۹۴

فهرست اشکال

عنوان اشکال ..... صفحه

شکل۱- ۱- نمایش شماتیک قالب زنی مولکولی ۲

شکل۱- ۲- ساختار شیمیایی تعدادی از مونومرهای عاملی ۹

شکل ۱-۳- ساختار شیمیایی تعدادی از شبکه سازهای متداول ۱۱

شکل ۱ -۴- ساختار شیمیایی تعدادی از آغازگرهای متداول ۱۳

شکل ۱- ۵- نمایش شماتیک پلیمریزاسیون توده‌ای ۱۸

شکل ۱- ۶- (A): سنتز پلیمر قالب زنی شده‌ی مولکولی برای مولکول کلسترول به روش امولوسیونی ۲۱

شکل ۱-۶-(B): قالب گیری از مولکول تئوفیل ثابت شده بر روی یک سطح جامد ۲۱

شکل ۱- ۷ - غشاء مایع توده ای ۴۰

شکل ۱- ۸- طرحی ازBLMهای لایه‌ای ۴۱

ششکل ۱- ۹- سیستم سه فازی جداسازی غشاءی مایع از طریق غشاءهای مایع با دو سطح مشترک ساکن ۴۲

شکل ۱-۱۰ -.سیستم سه فازی با یک سطح مشترک ثابت بین فاز تغذیه/ غشاء و امولسیون فاز دریافت کننده در غشاء ۴۴

شکل ۱- ۱۱- انواع غشاءمایع توده ای ۴۴

شکل ۱- ۱۲-.غشاء مایع امولسیونی ۴۶

شکل ۱- ۱۳- انواع غشاء مایع تقویت شده ۴۷

شکل ۱- ۱۴ - دو نوع روش انتشار ۴۸

بخش تجربی

شکل ۲- ۱- شمای کلی فرایند تهیه ی پلیمر قالب مولکولی بر پایه متااکریلیک اسید برای مولکول آتنولول ۵۹

شکل ۲- ۲-روش استخراج توسط سوکسوله ۶۰

شکل ۲- ۳- طیف UV آتنولول ۶۴

شکل۲- ۴-تغییرات ارتفاع طول موج ماکسیمم آتنولول نسبت به زمان ۶۵

شکل ۲- ۵-نمودار کالیبراسیون تغییرات غلظت آتنولول ۶۵

فصل: سوم بحث ونتایج

شکل ۳-۱-تصاویر SEM مربوط به (الف)MIPو(ب)NIPدر روش پلیمریزاسیون توده ای ۶۸

شکل ۳- ۲- تصاویر SEMمربوط به (الف)-MIPو(ب)-NIP در روش ترسیبی ۶۸

شکل ۳- ۳- تصاویر SEMمربوط به (الف)-MIP (ب)-NIP در روش تعلیقی ۶۹

شکل ۳- ۴- تغییرات غلظت ATE نسبت به زمان در مورد دونوع پلیمر متفاوت و در محیط بدون حضور پلیمر ۷۱

شکل ۳- ۵-تغییرات غلظت آتنولول نسبت به زمان در حضورMIP های سنتز شده به سه روش متفاوت ۷۲

شکل ۳- ۶- توصیف شماتیک از توزیع مکان های اتصال موثر در مواد توده ای قالب زنی شده و ذرات قالب زنی شده ی نانو متری ۷۴

شکل ۳-۷ - تغییرا ت غلظت آتنولول نسبت به زمان در حضور پلیمر های شبکه ای متفاوت که به روش های مختلف سنتز شده اند ۷۵

شکل ۳- ۸-ساختار شیمیایی تعدادی از ترکیبات مشابه و غیرمشابه با آتنولول ۷۷

شکل ۳- ۹-تغییرات غلظت آتنولول،پروپانولول،سالبوتامول و پرومتازین نسبت به زمان در حضور MIP سنتز شده برای آتنولول..... ۷۷

شکل ۳- ۱۰- - تغییرات غلظت آتنولول و پروپانولول نسبت به زمان درحضور پلیمر های شبکه ای سنتز شده به سه روش متفاوت ۷۹

شکل ۳- ۱۱--بهینه سازی pH فازتغذیه برای پلیمر های قالب مولکولی نانو متری ۸۰

شکل ۳- ۱۲- توضیح شماتیکی مکانیسم اتفاق افتاده در سطح مشترک دو فاز آبی وآلی ۸۱

شکل ۳- ۱۳- برهمکنش مولکولی آتنولول با مونومرهای متاآکریلیک اسید..... ۸۳

شکل ۳-۱۴- بهینه سازی pH فاز دریافت کننده برای پلیمر های قالب مولکولی نانو..... ۸۴

شکل ۳- ۱۵- مقادیرآتنولول انتقال یافته نسبت به زمان در سرعت های چرخش متفاوت ۸۵

شکل ۳- ۱۶- تغییرا ت غلظت آتنولول نسبت به زمان در مقادیر متفاوتMIPنانومتری به عنوان حامل ۸۶

شکل ۳- ۱۷- اثر اصلاح برمیزان انتقال آتنولول..... ۸۷

شکل ۳- ۱۸- تغییرات غلظت آتنولول نسبت به زمان در حضور MIPهای میکروی اصلاح شده واصلاح نشده..... ۸۸

شکل ۳- ۱۹- مقایسه ی رفتار انتقال دهندگی MIPهای اصلاح شده با اندازه های نانو ومیکرو ۸۹

شکل ۳-۲- تغییرات غلظت مولکول های آتنولول،پروپانولول،سالبوتامول و پرومتازین نسبت به زمان در حضور MIPنانومتری استری شده..... ۹۰

شکل ۳-۲۱- بررسی اثر سرعت چرخش بر مقدار آتنولول انتقال یافته در طول زمان..... ۹۱

شکل ۳- ۲۲ -بررسی اثر مقدار پلیمر حامل ۹۲

شکل ۳-۲۳- بررسی اثر تغییرات pH فاز دریافت کننده دررفتار انتقال دهندگی پلیمر ها ی استری شده..... ۹۳

شکل ۳-۲۴- تاثیر تغییرات pH فاز دریافت کننده بر میزان انتقال آتنولول ۹۳

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تشخیص مولکولی

عبارت تشخیص مولکولی اشاره به برهمکنشی دارد که به‌صورت ویژه بین دو یا تعداد بیشتری از مولکول‌ها انجام می‌شود و این مولکول‌ها از نظر شکل مکمل همدیگرمحسوب می‌شوند. تشخیص مولکولی دارای نقش مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی می‌باشد و پدیده‌ی قابل مشاهده در بین آنتی‌ژن- آنتی‌بادی، DNA- پروتئین، قند-لیستین و RNA- ریبوزم است. به‌عنوان مثال آنتی‌بیوتیک ونکومایسین با تشکیل پنج پیوند هیدروژنی به صورت گزینشی با پپتیدهایی از دیواره‌ی سلول باکتریایی برهمکنش می دهد که دارای گروهD- آلانیل-D- آلانین انتهایی هستند و به این ترتیب باعث تخریب دیواره‌ی سلول شده و باکتری را نابود می‌کند.

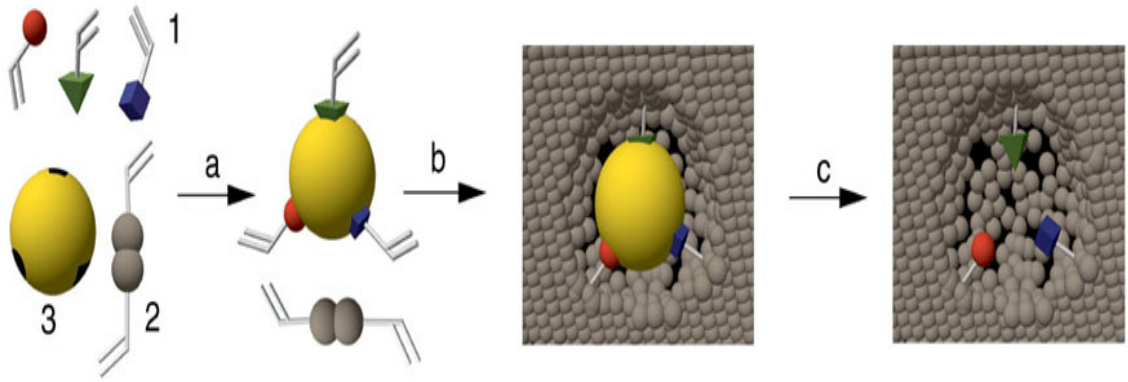
۱-۲- قالب زنی مولکولی[۱]

در علم شیمی، قالب‌زنی مولکولی تکنیکی است که برای ایجاد حفره‌هایی با شکل قالب[۲] در پلیمر استفاده می‌شود. پلیمر تشکیل شده، پلیمر قالب‌زنی شده‌ی مولکولی[۳] (MIP) نامیده می‌شود. ماتریکس ایجاد شده دارای حافظه، نسبت به مولکول آنالیت می‌باشد و می‌تواند در تشخیص مولکولی، مورد استفاده قرار بگیرد. اساس این تکنیک مدل" قفل- کلید" فیشر[۴] است که توسط آنزیم‌ها برای تشخیص سابستریت‌ها استفاده می‌شود. سایت‌های پیوندی فعال یک آنزیم، دارای ساختار هندسی منحصر به فردی هستند که به‌صورت ویژه مناسب یک سابستریت خاص می‌باشد و سابستریتی که شکل مشابه با این سایت را دارا باشد با یک پیوند گزینشی با آنزیم تشخیص داده می‌شود در حالی که یک مولکول با شکل نامناسب که تطبیقی با ساختار سایت پیوندی ندارد توسط سایت‌ها قابل تشخیص نخواهد بود.

1- Molecular Imprinting
2 - Template
3 - Molecularly Imprinted Polymers
4 -- Emil Fisher ' Lock & Key theory

۱-۲-۱- پلیمر قالب‌زنی شده‌ی مولکولی (MIP)

سنتز MIP روش ارزان وآسانی است. به طور خلاصه، سنتزمواد قالب‌زنی شده‌ی مولکولی از مخلوط کردن مولکول‌های آنالیت هدف با مونومرهای عاملی[۱]، مونومرهای شبکه‌ساز[۲] و آغازگر[۳] رادیکالی در یک حلال مناسب که غالبا حلال غیر پروتونی و غیر قطبی است به دست می‌آید. متعاقبا، این مخلوط پیش پلیمریزاسیون در معرض نور و یا گرما قرار می‌گیرد تا پلیمریزاسیون آغاز شود. در طول پلیمریزاسیون، کمپلکسهای تشکیل شده بین مولکول‌های آنالیت هدف و مونومرهای عاملی، درون یک ساختار پلیمری شبکه‌ای مستحکم قرار گرفته و پایدار می‌شود. بعد از انجام پلیمریزاسیون، مولکول‌های آنالیت هدف توسط شتستشو با یک مخلوط اسیدی یا بازی استخراج شده و ماتریکس را ترک می‌کنند [۱۴۰] و حفره های سه بعدی که هم در شکل و هم در نظم قرارگیری گروه‌های عاملی، مکمل الگو در ماتریکس هستند در پلیمر باقی می‌مانند و میزان بالای اتصالات عرضی به این حفره‌ها اجازه می‌دهد که بعد از حذف قالب، شکل خود را حفظ بکنند و بنابراین گروه‌های عاملی در پیکربندی مناسب برای پیوند مجدد با الگو قرار می‌گیرند که به گیرنده‌ها اجازه‌ی تشخیص سابستریت اصلی را می‌دهد و به این ترتیب ماتریکس به‌دست آمده دارای یک حافظه‌ی دائم برای گونه‌ی الگویی که از روی آن ساخته شده است خواهد بود .



شکل ۱-۱- نمایش شماتیک قالب زنی مولکولی:۱: مونومرهای عاملی،۲: مونومرهای شبکه‌ساز،۳: آنالیت هدف
a: تشکیل کمپلکس بین مونومرهای عاملی و آنالیت هدف (در اینجا به صورت خود تجمعی)، b : پلیمریزاسیون، c : استخراج آنالیت هدف از سایت گزینشی

1- Functional Monomers
2 - Cross Linker
3 - Initiator

پلیمر شبکه‌ای به‌دست آمده معمولا در زمینه‌های مختلف علوم به‌عنوان پلیمر قالب‌زنی شده‌ی مولکولی (MIP) شناخته می‌شود. وجود این حافظه‌ی دائم به پلیمر حاصله این امکان را می‌دهد که به صورت گزینش پذیر[1] با مولکولهای آنالیت، پیوند مجدد تشکیل داده و آنها را از بین مخلوطی از ترکیبات مشابه و مرتبط تشخیص دهد. MIP پایداری گرمایی و شیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهد و در شرایط سخت نیز می‌توان از آن استفاده کرد. MIP داری مزیت‌های متعددی است که قیمیت پایین، روش آماده سازی آسان، عملکرد تکرارپذیر بدون از دست دادن قابلیت فعالیت، قدرت مکانیکی بالا، پایداری در مقابل گرما و فشار و قابلیت کاربرد در محیط‌های شیمیایی خشن برخی از آنها می‌باشند. قالب‌زنی مولکولی به‌عنوان تکنیکی مطلوبی در زمینه‌ی سنسورها، آنتی بادی‌های مصنوعی، جاذب برای استخراج فاز جامد و فاز ساکن کروماتوگرافی مورد توجه قرار گرفته است.

۱-۳- مروری بر تاریخچه‌ی پیشرفت قالب‌گیری مولکولی

قالب‌زنی مولکولی اصولا علم جدیدی نیست. اولین گزارش‌ها در مورد قالب‌زنی مربوط به سال ۱۹۳۰ می‌باشد. ام وی پلی یاکوف[2] که یک شیمیست روسی بود، تعدادی سیلیکا ژل تهیه کرد و مشاهده کرد که وقتی ژل در حضور یک حلال افزوده شده، تهیه می‌شود سیلیکای حاصله قابلیت پیوند ترجیحی برای حلال از خود نشان می‌دهد[۹۹]. در سال ۱۹۴۹ فرانک دیکی[3] نتایج آزمایشی را منتشر کرد که سیلیکا ژل‌ها در حضور رنگ دندانه‌ها تهیه می‌شدند. دیکی مشاهده کرد که بعد از حذف رنگ الگو، سیلیکا قادر به پیوند مجدد با همان رنگدانه‌ها در حضور سایر رنگدانه‌ها است. قالب‌زنی سیلیکا در طی سالهای ۱۹۵۰ و۱۹۶۰ ادامه داشت اما نتایج منتشر شده در این زمینه کم هستند. در سال ۱۹۷۲ یک مرحله تغییر در قالب‌زنی مولکولی به‌وجود آمد. دراین سال والف[4] و گروهش خبر سنتز موفقیت آمیز یک پلیمر آلی قالب‌زنی شده را منتشر کردند. والف روشی را که امروزه به‌عنوان روش "کووالانسی" نامیده می‌شود برای تهیه پلیمرهای قالب‌زنی شده‌ای استفاده کرد که قادر به تمییز بین انانتیومرهای اسید

1- Selectivity
2 - M.V. Polyakov
3 -Frank Dickey
4 - Wullf

گلیسیریک بودند. در سالهای ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰ گروه والف موارد فراوانی از کاربردهای این روش را منتشر کردند. دومین پیشرفت اصلی در قالب‌زنی پلیمرهای آلی در سال ۱۹۸۱روی داد. در این سال موسباخ[1] و ارشادی[2] اعلام کردند که MIP های آلی را تنها با برهمکنش‌های غیرکووالانسی سنتز کرده‌اند [۹]. این روش را "روش غیرکووالانسی" نامیدند. در سال ۱۹۹۵ وایت کومب[3] و گروهش روش ترکیبی را گزارش کردند که دارای ترکیبی از مزایای هر دو روش بود [۱۳۱].

۱-۴- روش‌های تشکیل کمپلکس مونومر عاملی/ آنالیت هدف

اساسا دو نوع استراتژی قالب‌زنی مولکولی وجود دارد که براساس پیوندهای کوالانسی یا برهمکنش‌های غیرکووالانسی بین مولکول آنالیت و مونومرهای عاملی استوار است. در قالب‌زنی کووالانسی برهمکنش‌های کوالانسی بین مونومرهای عاملی و مولکول الگو انجام می‌شود. سپس این کمپلکس در طول پلیمریزاسیون، در درون ماتریکس پلیمر شرکت می‌کند. بعد از اتمام پلیمریزاسیون، مولکول قالب به وسیله‌ی شکستن پیوندهای کووالانسی به روش‌های شیمیایی استخراج می‌شود. معمولا استخراج توسط هیدرولیز اسیدی انجام می‌شود. این پیوندهای کووالانسی باید به راحتی قابل شکست باشند. مولکول‌های آنالیت بدون گروه‌های عاملی مناسب برای ایجاد پیوند با این روش باید تبدیل به مشتق مناسبی بشوند.

در روش قالب‌زنی غیرکووالانسی مولکول‌های آنالیت در طول قالب‌گیری و همچنین در پیوند مجدد با پلیمر از طریق بر همکنش‌های غیرکووالانسی پیوند می‌دهند. از جمله‌ی برهمکنش‌های غیرکووالانسی می‌توان برهمکنش‌های یونی، پیوندهای هیدروژنی و برهمکنش‌های آب گریز را نام برد. سایت‌های پیوندی ویژه‌ای در اثر "خود تجمعی"[3] بین مونومرهای عاملی و مولکول قالب تشکیل می‌شود و در ادامه شبکه سازها کوپلیمریزاسیون انجام می‌دهند و برای خارج کردن آنالیت هدف یک روش استخراج ملایم کفایت می کند [۱۲۳]. مولکول‌های آلی با وزن کم و بدون گروه‌های عاملی معین مانند حلال‌های آلی و

1- Mosbach
2 - Arshady
3 - Selfe- Assembly