

حسگرهای نوری بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی (معرفی تا کاربرد)

سعید حسینی^۱، علی اصغر صباغ الوانی^{۲*}، رضا سلیمی^۳، حسن سامعی^۴، علی امیری زرنندی^۱، شیما موسی خانی^۴،
فریناز کوچک^۴، سید محمد معروفی^۱

^۱دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۳دانشیار پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۴دانشجوی دکتری پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

Sabbagh_Alvani@aut.ac.ir

چکیده

فناوری قالب مولکولی، یک روش بسیار خوب برای بهبود انتخاب پذیری حسگرها از طریق تشکیل پلیمرهای قالب مولکولی بر روی سطح نقاط کوانتومی می باشد. بنابراین اگر انتخاب پذیری بالای فناوری قالب مولکولی و خصوصیات نوری عالی نقاط کوانتومی با یکدیگر ترکیب شود، ماده‌ی جدیدی ایجاد شده که علاوه بر قدرت جذب انتخابی، می توان از طریق بررسی تغییر رفتار نوری نقاط کوانتومی، اطلاعات سودمندی بدست آورد. چنین حسگرهایی که متناسب با نیاز مراکز تحقیقاتی، صنعتی و پزشکی طراحی می شوند، بهتر از روش های معمول آزمایشگاهی می توانند غلظت مواد مورد نظر را اندازه گیری کنند. طرح پلیمرهای قالب مولکولی از مسائل تحقیقاتی مهم یک دهه اخیر در مراکز علمی به شمار می رود. در این مقاله ابتدا به معرفی پلیمرهای قالب مولکولی، قالب زنی مولکولی، اصول قالب گیری مولکولی و سپس مقدمه ای از نقاط کوانتومی به عنوان نانوذره نوری پرداخته می شود و بعد از آن مطالبی در مورد چگونگی قرارگیری پلیمرهای قالب مولکولی بر روی نقاط کوانتومی و عملکرد آن ها به عنوان حسگر نوری ارائه می شود.

کلمات کلیدی: پلیمرهای قالب مولکولی، نانو ذره، نقاط کوانتومی، حسگر نوری، مولکول الگو

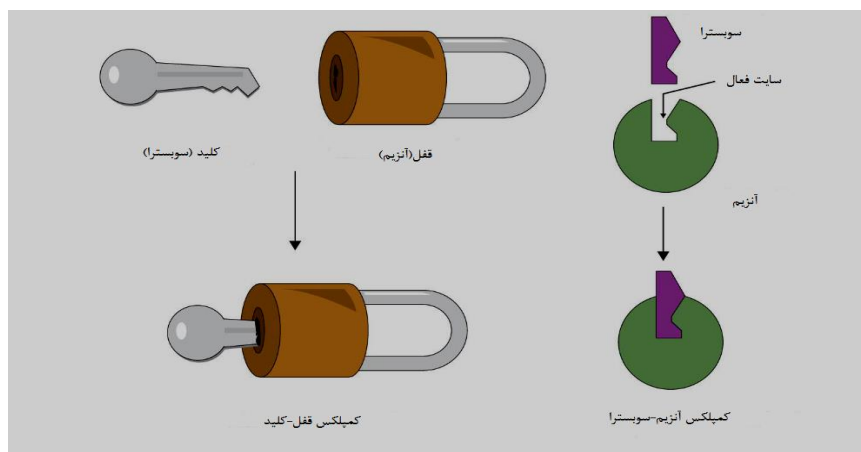
مقدمه

الگو تهیه می شوند. در سال ۱۹۸۴ امیل فیشر نظریه ی مشهور خود را تحت عنوان قفل و کلید برای برهمکنش های بین آنزیم و سوبسترا بیان کرد. این مواد که به آن ها پادتن های مصنوعی هم گفته می شود،

پلیمرهای قالب مولکولی (MIP Molecular Imprinted Polymers) پلیمرهایی هستند که توسط فناوری قالب مولکولی، به منظور تشخیص مولکول

به گونه‌ای ساخته می‌شوند که با توجه به ویژگی‌های مولکولی مواد، به شکل قالب آن‌ها در می‌آیند و فقط ماده مورد نظر را جذب می‌کنند و از این رو پلیمر قالب مولکولی نام گرفته‌اند. این روش در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است و به سرعت در حال پیشرفت می‌باشد. روش قالب گیری مولکولی سریع‌تر، ارزان‌تر و آسان‌تر از سایر روش‌های دیگر بوده و کاربرد فراوانی در زمینه‌های جداسازی (کروماتوگرافی، الکتروفورزکاپیلاری، استخراج فاز جامد و غشاهای جداسازی)، کاتالیزور واکنش‌های شیمیایی، آنزیم‌های سنتزی، سیستم‌های نوین دارورسانی و حسگرها دارد. پلیمرهای قالب مولکولی مطمئناً راه را برای پیشرفت‌های بیشتر در علوم و فناوری در آینده باز خواهد کرد (۱).

پلیمرهای قالب مولکولی، از واکنش بین مولکول الگو و یک یا دو مونومر، شبکه‌ساز و آغازگر ایجاد می‌شوند. در حین پلیمریزاسیون، ساختار پیچیده‌ای بین مونومر و مولکول الگو ایجاد می‌شود و ترکیب به وسیله شبکه‌ساز (Cross-linker) احاطه می‌شود. شبکه سه بعدی ایجاد شده در نهایت موجب به دام اندازی مولکول الگو می‌شود. پیوند پلیمر با مولکول الگو مانند پیوند آنتی‌ژن-پادتن است. با شستشوی پلیمر، مولکول الگو خارج شده و حفراتی هم اندازه و هم شکل با گروه‌های عاملی مولکول الگو ایجاد می‌گردد. این پلیمرها تمایل زیادی به مولکول الگو دارند و در جداسازی شیمیایی، کاتالیزورها و یا حسگرهای مولکولی مورد استفاده قرار می‌گیرند. تشریح پیوند MIP در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱- شمای کلی از روش قالب گیری مولکولی

مهم‌ترین فایده پلیمرهای قالب مولکولی، تمایل پیوند آن‌ها با مولکول الگو است. از دیگر فواید این پلیمرها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

بازی قوی و همچنین در حلال‌های آلی مورد استفاده قرار داد.

۲- تهیه این پلیمرها بسیار ساده و ارزان قیمت است و نیازی به سنتز آلی پیچیده نیست.

۳- در این جا آزادی عمل برای طراحی مولکول وجود دارد و کیفیت شیمیایی سایت‌های تشخیص را می‌توان

۱- ماهیت اتصال عرضی این نوع پلیمرها سبب مقامت شیمیایی و مکانیکی بالایی در این ترکیبات شده، به‌طوری که می‌توان آن‌ها را در محیط‌های اسیدی و

فضایی گروه عاملی مولکول هدف می‌باشد، آرایش پیدا می‌کنند. در مرحله‌ی بعد انتهای دیگر این منومرها که در واقع گروه‌های پلیمریزه شونده هستند، از طریق اتصال دهنده‌های عرضی به همدیگر متصل می‌شوند.

اصول قالب‌گیری مولکولی

در سال‌های اخیر علاقه‌ی زیادی به کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی در نمونه‌های زیستی و بیولوژیکی مشاهده شده است. در روش قالب‌گیری مولکولی، از داروها و مواد مشابه مثل آنتی‌بیوتیک‌ها در انواع مختلف استفاده شده است. توانایی پلیمرهای قالب مولکولی، پلیمریزاسیون منومرهای عاملی با شبکه‌سازها در حضور مولکول الگو است. جدا کردن مولکول الگو از ساختار پلیمری سخت، باعث به وجود آمدن حفراتی با توانایی انتخاب‌پذیری مولکول الگو می‌شود. باور بر این است که مولکول‌های منومر به وسیله‌ی پیوندهایی که با مولکول الگو تشکیل می‌دهند، در ساختار پلیمری قرار می‌گیرند. نتیجه‌ی این فرآیند، ایجاد منافذی است که هم از نظر استوکیومتری و هم از نظر شیمیایی، می‌توانند با لیگاندهای مولکول الگو، پیوند برقرار کنند. این نوع ساختار، توانایی ایجاد پیوند پلیمر به صورت اختصاصی با مولکول الگو حتی در حضور مولکول‌های مشابه را ایجاد می‌کند (شکل ۲).

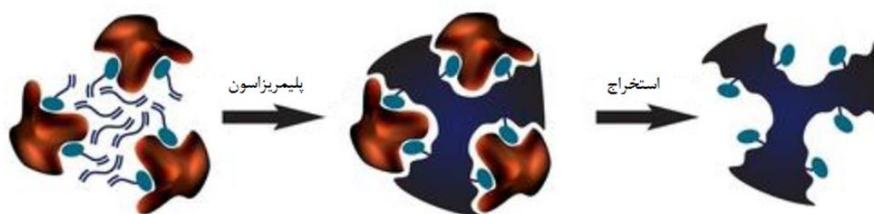
به راحتی توسط ترکیبی از منومرهای مناسب و عامل شبکه‌ای کننده تنظیم نمود. پلیمرهای قالب مولکولی را می‌توان برای گونه‌های شیمیایی و بیولوژیک مختلف با ساختارهای گوناگون (از کاتیون‌های فلزی گرفته تا ترکیبات بسیار پیچیده نظیر پروتئین‌ها و بیوارگان‌ها) تهیه نمود.

۴- پلیمرهای قالب مولکولی در شکل‌های فیزیکی مختلف (از فیلم‌های نازک پلیمری گرفته تا نانوذرات)، قابل تهیه می‌باشند.

پلیمرهای قالب مولکولی، به عنوان جاذب در روش‌های تجزیه‌ای شامل کروماتوگرافی فاز مایع، الکتروفورز کپیلاری، کروماتوگرافی کپیلاری و جداسازی فاز جامد، مورد استفاده قرار می‌گیرند. خصوصیت قابل توجه این پلیمرها، توانایی پیوند با یک مولکول خاص است.

قالب‌زنی مولکولی

قالب‌گیری مولکولی در داخل پلیمرها، عملیاتی است که در آن منومرهای عاملی و مولکول‌های اتصال دهنده‌ی عرضی با آنالیت شیمیایی، کمپلکس به وجود می‌آورند و در ادامه با انجام پلیمریزاسیون، گروه‌های عاملی این منومرها در محل خود از طریق ایجاد اتصالات عرضی باقی می‌مانند. در واقع این عمل شبیه آن است که ابتدا منومرها از طریق گروه‌های عاملی خود با یک آرایش فضایی ویژه که وابسته به محل



شکل ۲- قالب‌گیری مولکولی و باقی ماندن گروه‌های عاملی

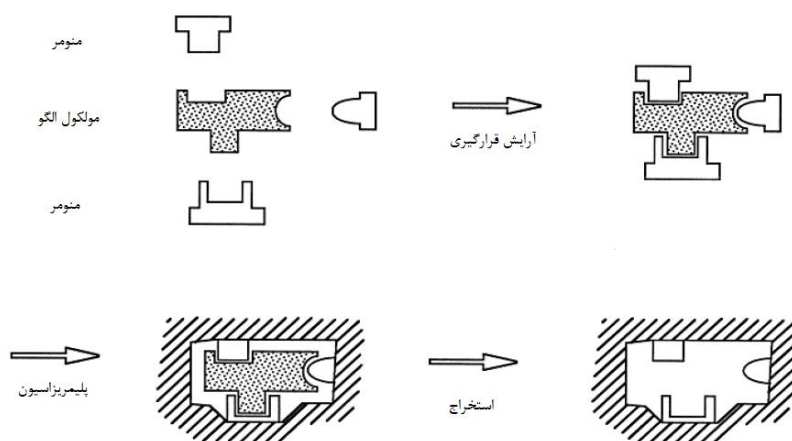
سه مرحله تشکیل می‌شود:

- ۱- تهیه یک کمپلکس کووالانسی یا غیرکووالانسی بین منومر عاملی و مولکول الگو
 - ۲- پلیمریزاسیون این کمپلکس
 - ۳- خروج مولکول الگو از این کمپلکس
- در مرحله اول، منومر عاملی و مولکول الگو با اتصال کووالانسی به یکدیگر متصل می‌شوند (در قالب‌گیری کووالانسی (Covalent molecular imprinting) یا از طریق برهمکنش‌های غیرکووالانسی کنار یکدیگر قرار می‌گیرند (قالب‌گیری غیرکووالانسی)). در مرحله دوم، ساختارهای این کمپلکس‌ها، در یک شبکه‌ی سه بعدی پلیمری تثبیت و در نهایت مولکول‌های الگو از پلیمر خارج می‌شوند. در این حال، فضایی که ابتدا با مولکول الگو در پلیمر اشغال شده بود، به صورت یک حفره باقی می‌ماند. تحت شرایط مناسب، این حفره‌ها اندازه، ساختار و سایر خواص فیزیکوشیمیایی مولکول الگو را به یاد داشته و به طور انتخابی و موثر به این مولکول متصل می‌شوند (۲).

برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی، مقاله‌های زیادی به چاپ رسیده است. سنتز پلیمرهای قالب مولکولی، شامل پلیمریزاسیون منومر در حضور مولکول الگو است. بر حسب نوع آزمایش، منومر با مولکول الگو به وسیله‌ی پیوند کووالانسی، غیرکووالانسی و یا نیمه کووالانسی پیوند برقرار می‌کند. پیوند غیرکووالانسی از بقیه روش‌ها کاربرد بیشتری دارد. در روش غیرکووالانسی قبل از پلیمریزاسیون، مولکول الگو به راحتی با منومر و شبکه‌ساز در حلال مناسب مخلوط می‌شود.

یکی از عوامل موفقیت در روش غیرکووالانسی، پایداری ترکیب مولکول الگو و منومر در قسمت پیش پلیمریزاسیون است. بیشترین کارایی پلیمرهای قالب مولکولی، زمانی به بیشترین حد خود می‌رسد که در تهیه پلیمر از حلال بی‌پروتون و غیرقطبی استفاده شود. استفاده از این نوع حلال، قدرت پیوندهای غیرکووالانسی که به شدت وابسته به قطبیت حلال هستند را به حداکثر می‌رساند.

مراحل مختلف روش قالب‌گیری مولکولی در شکل ۳ نشان داده شده است. فرآیند قالب‌گیری مولکولی از



شکل ۳- مراحل تشکیل حفراتی که دارای توانایی پیوند با مولکول الگو هستند

کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی

تعیین گزینش‌پذیر و حساس تعداد زیادی از ترکیبات آلی و بیولوژیکی در مقادیر بسیار کم، اهمیت زیادی در بسیاری از زمینه‌ها شامل صنایع غذایی، صنایع نظامی، محیط‌زیست، حمل و نقل هوایی، فناوری زیستی و بهداشت و درمان برای تشخیص بیماری‌ها دارد. در سال‌های اخیر، حسگرهای مختلفی برای تشخیص مقادیر بسیار کم این ترکیبات توسعه یافته‌اند (۳۱). در این بین، حسگرهای زیستی به دلیل نوع کاربرد، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند. این وسایل غالباً از یک ترکیب بیولوژیکی مانند آنتی‌بادی‌ها، آنزیم‌ها، گیرنده‌ها یا یک سلول کامل به عنوان جزء شناساگر استفاده می‌کنند. نیاز به حسگرهای زیستی و تجارت آن‌ها سالانه به میلیاردها بالغ می‌شود، اما تهیه و استفاده از حسگرهای زیستی همواره با محدودیت‌ها و معایبی مانند هزینه‌ی بالای استفاده از مواد بیولوژیکی به عنوان جزء شناساگر، عدم کارایی در شرایط محیطی سخت، نگهداری و طول عمر حسگر روبه‌رو است (۲). به همین دلیل تلاش‌های فراوانی برای یافتن جایگزین مناسب برای آن‌ها انجام گرفته است. طی چند سال اخیر، پلیمرهای قالب مولکولی به دلیل مزایای فراوان، به عنوان جایگزین مواد بیولوژیکی به کار رفته در زیست حسگرها و اجزاء تشخیصی در حسگرها، برای تعیین داروها، آفت‌کش‌ها و غیره مطرح شده‌اند (۷-۴). با این وجود کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی (MIP) در زمینه‌ی حسگرها، دارای قدمت چندانی نیست و هنوز به صورت تجاری توسعه نیافته است. ولی طی سال‌های اخیر تحقیقات در این زمینه رشد و توسعه‌ی روز افزون داشته است و امیدهای زیادی برای تولید

تجاری حسگرها و حسگرهای زیستی مبتنی بر این دسته از مواد وجود دارد.

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد پلیمرهای قالب مولکولی، باعث کارایی بالای آن‌ها شده است. این مواد مقاومت فیزیکی و شیمیایی بالایی را در مقابل دما، فشار و تنش مکانیکی نشان می‌دهند. در مقایسه با سایت‌های تشخیصی طبیعی که اغلب پروتئینی و ناپایدار هستند، این خاصیت از امتیازات مهم فناوری قالب‌گیری محسوب می‌شود. فناوری ساخت MIP و توسعه‌ی آن، طی دو دهه‌ی اخیر کاربردهای فراوانی را به صورت بالقوه و بالفعل برای MIP مطرح ساخته است. کاربردهای اصلی MIP را می‌توان به دسته‌های کلی زیر تقسیم‌بندی کرد (۸):

۱- کاربردهای تجزیه‌ای (جداسازی، حسگرها، بیوحسگرها، ایمنی سنتزی)

۲- کاربردهای غیرتجزیه‌ای (سنتز، کاتالیز، تحویل دارو، کشف دارو، زیست پزشکی)

در کاربردهای تجزیه‌ای آزمایش برای شناسایی یک یا چند جز از یک نمونه (شناسایی مواد) یا به تعیین مقدار یک گونه خاص موجود در نمونه (تعیین درصد ترکیب در مخلوط‌ها یا اجزای ساختمانی یک ماده) به کار می‌رود. اما در کاربردهای غیرتجزیه‌ای، برای کاربردهای دیگری به جز زمینه‌های ذکر شده در بالا به کار برده می‌شود. روش پلیمرهای قالب مولکولی در تهیه سایت‌های پیوندی مصنوعی، کاربردهای تجزیه‌ای متنوعی دارد. نظیر تهیه فازهای ثابت برای کروماتوگرافی، جداسازی مولکول‌های فعال نوری (۹-۱۰)، کاتالیز گزینشگر فضایی (۱۲-۱۱)، پادتن‌های مصنوعی (۱۳) و عناصر تشخیصی در حسگرهای شیمیایی (۱۴). در طول دو دهه‌ی اخیر، فناوری

قالب‌گیری مولکولی تبدیل به یک ابزار تجزیه‌ای مناسب شده است. پس از کاربرد در جداسازی، توسعه و ساخت حسگرها به ویژه حسگرهای الکتروشیمیایی، کاربرد زیادی پیدا کرده است. این حسگرها کاربردهای متنوعی در زمینه‌ی شیمی کلینیکی (۱۶-۱۵)، کنترل کیفیت در صنعت داروسازی (۱۷)، صنایع غذایی و سموم کشاورزی (۱۸) دارند. پلیمرهای قالب مولکولی از نظر تئوری برای هر نوع ترکیبی قابل تهیه است. مثال‌های متعددی از این ترکیبات که با موفقیت در فناوری قالب‌گیری مولکولی استفاده شده‌اند، در مراجع و منابع علمی گزارش شده است، مثل آنیلین و مشتقات آن‌ها، فنول و مشتقات آن‌ها، داروها، هتروسیکلیک‌ها، یون‌های فلزی، میکروارگانیزم‌ها، نوکلئیک اسیدها، پروتئین‌ها، استروئیدها و غیره.

۵- نقاط کوانتومی

نقاط کوانتومی، نانوکریستال‌های نیمه رسانای فلئورسنتی هستند که اندازه ذره آن‌ها در محدوده ۱-۲۰ نانومتر بوده و کنترل ذرات در این محدوده بسیار حائز اهمیت است. از مزایای آن‌ها می‌توان به پایداری نوری خوب، راندمان لومینسنسی بالا و طیف جذبی پهن و نشر باریک اشاره کرد. چنین ویژگی‌هایی، این مواد را تبدیل به ابزار کارآمدی برای کاربردهایی مختلف نظیر LEDها، سلول‌های خورشیدی، لیزرها و به خصوص حسگرها کرده است.

در سال‌های اخیر، تولید نقاط کوانتومی به دلیل خواص ویژه نوری، شیمیایی و الکتریکی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این نانو ذرات، جریان الکتریکی توسط الکترون‌ها و حفره‌ها جابجا می‌شود. این مواد یک نوار هدایت و ظرفیت دارند که توسط

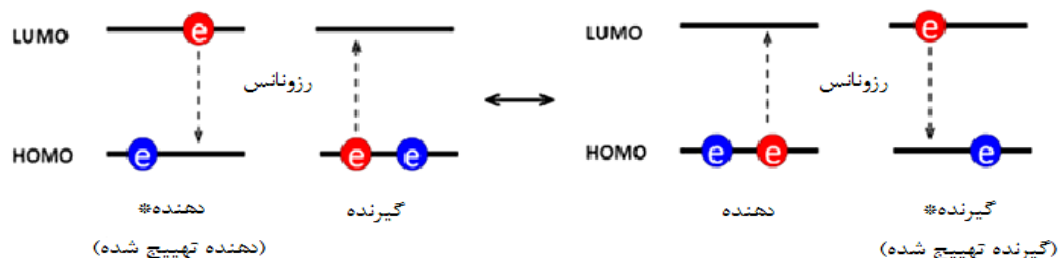
یک شکاف انرژی (Bandgap) از هم جدا می‌شوند. در حقیقت شکاف انرژی، حداقل انرژی لازم برای انتقال الکترون از باند ظرفیت به هدایت است. خواص نقاط کوانتومی به شدت وابسته به اندازه‌ی ذره‌ی آن‌ها می‌باشد و کنترل ذرات بسیار حائز اهمیت است، چرا که با افزایش اندازه‌ی نانوذرات، شکاف انرژی کاهش یافته و طول موج انتشار یافته افزایش می‌یابد.

طیف وسیع جذب نقاط کوانتومی سبب می‌شود که در محدوده‌ی بسیار بزرگتری امکان تهییج وجود داشته باشد. همچنین باریک‌تر بودن طیف نشر آن‌ها سبب شناسایی دقیق‌تر آن‌ها می‌شود. از آنجایی که نقاط کوانتومی قادر به جذب در مناطق UV و مرئی و نشر در مناطق مرئی و IR هستند، در زمینه‌های نمایشگرها، لیزرها، وسایل الکترونیکی-نوری (Opto-electronic devices)، LEDها (۱۹)، سلول‌های خورشیدی (۲۰)، جوهرهای امنیتی، رنگ‌های بسیار درخشان، رنگ‌های IR و همچنین زمینه‌های پزشکی کاربرد دارد. یکی از کاربردهای عمده نقاط کوانتومی در حسگرهای زیستی است که اغلب با مکانیزم FRET (Fluorescence resonance energy transfer) عمل می‌کند. این مکانیزم انتقال انرژی بین دو مولکول فلئورسنت، در صورتی که فاصله‌ی آن‌ها کمتر از ۱۰ نانومتر باشد را توضیح می‌دهد. فاصله بین دو کروموفر به پارامترهای دیگری نظیر زاویه‌ی بین آن‌ها، ضریب خاموشی گیرنده، بازده کوانتومی دهنده و میزان هم‌پوشانی طیف نشر دهنده (Donor) و تهییج گیرنده (Acceptor) بستگی دارد. در این مکانیزم، طول موج نشر کروموفر اولیه با طول موج تهییج کروموفر ثانویه یکسان است. بنابراین نشر کروموفر اولیه سبب تهییج کروموفر ثانویه می‌شود که در شکل ۴ نشان

"حسینی و همکاران، حسگرهای نوری بر پایه پلیمرهای قالب ..."

کوانتومی می‌توانند هم به‌عنوان دهنده و هم به‌عنوان گیرنده در این مکانیزم به‌کار روند که در این حسگرها مولکول الگو به‌عنوان گیرنده عمل می‌کند (۲۱).

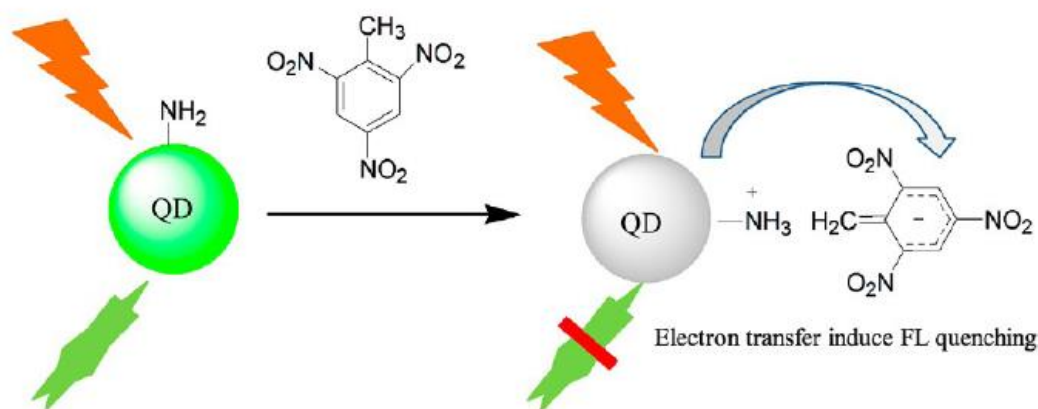
داده شده است. از آن جایی که طیف نشر نقاط کوانتومی، بسیار باریک و متقارن است، به راحتی می‌توان منشأ نشر حاصله را تشخیص داد. نقاط



شکل ۴- شکل شماتیک از برهمکنش کولنی در مکانیزم FRET

شده بین مولکول الگو و نقاط کوانتومی nm ۶۵۰- ۳۵۰ می‌باشد، بنابراین یک همپوشانی عالی برای دو طیف وجود دارد که می‌تواند باعث انتقال انرژی رزونانسی فلئورسنسی (FRET) شود. انرژی نقاط کوانتومی، به کمپلکس ذکر شده منتقل می‌شود که این باعث خاموش شوندگی فلئورسنسی نقاط کوانتومی می‌شود و در نتیجه حضور TNT می‌تواند به صورت فلئورسنسی حس شود (۲۲).

به عنوان مثال، مکانیزم خاموش شوندگی در شکل ۵ در حسگری که زو و همکارانش در سال ۲۰۱۳ برای ۲،۴،۶-تری نیترو تولوئن (TNT) سنتز کردند، نشان داده شده است. با حضور و افزایش مقدار TNT، کمپلکسی بین TNT و گروه‌های آمینو که توسط اصلاح سطحی روی نقاط کوانتومی قرار گرفته‌اند، ایجاد می‌شود. از طرفی طول موج تهییج برای نقاط کوانتومی CdTe استفاده شده در این مقاله، nm ۵۸۰- ۴۵۰ می‌باشد و طول موج جذب برای کمپلکس ایجاد

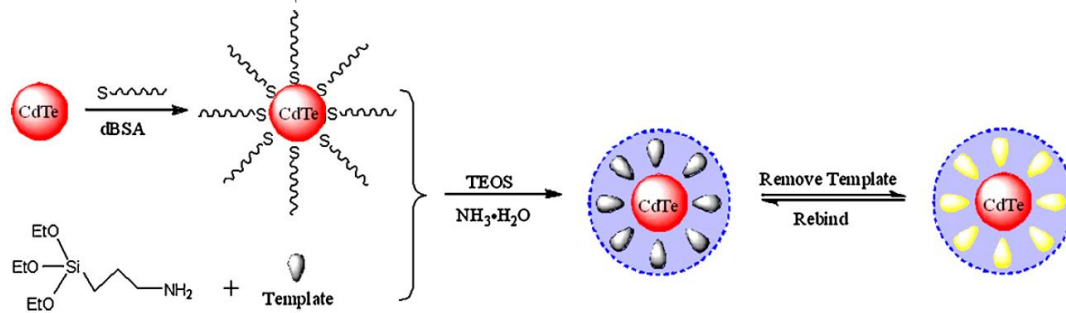


شکل ۵- مکانیزم خاموش شوندگی QDs بر اساس انتقال انرژی رزونانسی فلئورسنسی (FRET) (۲۲)

روش سنتز

برای سنتز این نوع از حسگرها، ابتدا نقاط کوانتومی ساخته می‌شوند. سپس جهت عامل‌دار کردن و اصلاح سطحی برای از بردن عیوب سطحی و افزایش پایداری در محیط، سطح نقاط کوانتومی توسط یک پایدار کننده‌ی مناسب اصلاح می‌شود. در ادامه برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی فعال شده با نقاط کوانتومی، نانو ذره سنتز شده به همراه منومر عاملی، شبکه‌ساز و مولکول الگو با یکدیگر ترکیب می‌شوند. پس از سنتز پلیمرهای قالب مولکولی فعال شده با نقاط کوانتومی، برای خارج کردن مولکول الگو، با حلال مناسب شستشو و سانتریفیوژ می‌شوند. برای

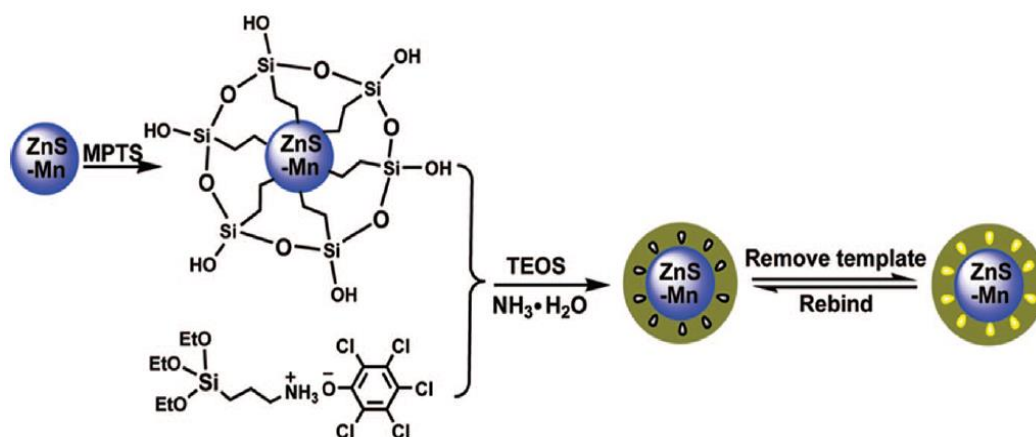
تهیه پلیمرهای قالب‌گیری نشده نیز مراحل مشابه قبل ولی بدون اضافه کردن مولکول الگو صورت می‌گیرد. به عنوان مثال، روش سنتزی که ژنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۱ برای شناسایی نوعی از پروتئین‌ها به کار بردند، بدین صورت بود که ابتدا نقاط کوانتومی CdTe را سنتز کردند. سپس با dBSA روی نقاط کوانتومی، اصلاح سطحی انجام دادند. بعد از آن مولکول‌های الگو را به همراه نقاط کوانتومی اصلاح سطحی شده و منومر عاملی APTES با یکدیگر مخلوط کرده و پس از آن منومر شبکه‌ای کننده TEOS را به همراه $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ به مخلوط اضافه کردند تا پلیمریزاسیون انجام شود (۲۳).



شکل ۶- فرآیند ساخت نقاط کوانتومی CdTe پوشیده شده با پلیمرهای قالب مولکولی (MIP-coated CdTe QDs) به عنوان گیرنده‌ی مصنوعی فلئورسنت (۲۳)

در مقاله دیگری که توسط ونگ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ برای شناسایی Pentachlorophenol در آب انجام شد، روش سنتز بدین‌گونه بود که ابتدا نقاط کوانتومی Mn doped ZnS را سنتز کردند. سپس با MPTS روی نقاط کوانتومی اصلاح سطحی انجام دادند. بعد از آن مولکول‌های الگو را به همراه نقاط

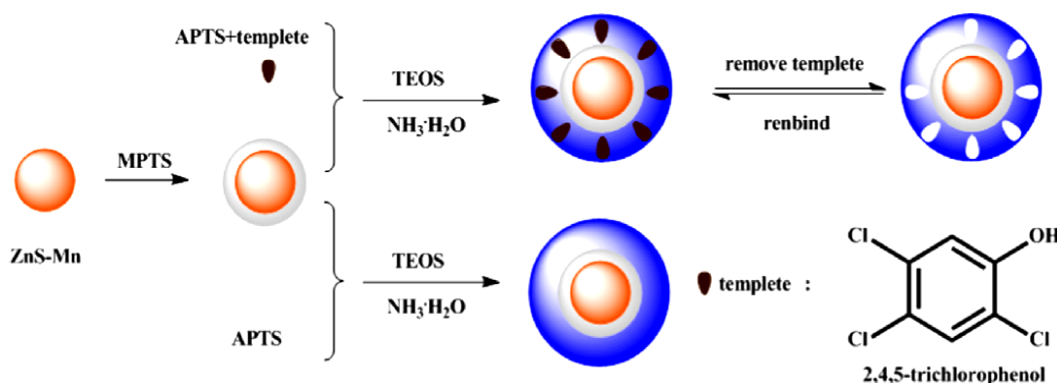
کوانتومی اصلاح سطحی شده و منومر عاملی APTES با یکدیگر مخلوط کرده و پس از آن منومر شبکه‌ای کننده TEOS را به همراه $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ به مخلوط اضافه کردند تا پلیمریزاسیون انجام شود. NIP هم به همین صورت، فقط بدون اضافه کردن مولکول الگو تهیه شد (۲۴).



شکل ۷- نمایش شماتیک برای ساخت نقاط کوانتومی ZnS پوشیده شده با Mn پوشیده شده با پلیمرهای قالب مولکولی (MIP-capped Mn-ZnS QDs) (۲۴).

انجام دادند نیز مراحل سنتز مشابه مقاله قبل می باشد (شکل ۸) (۲۵).

در مقاله دیگری که توسط وی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ برای شناسایی 2,4,5-trichlorophenol



شکل ۸- شکل شماتیک فرآیند ساخت نقاط کوانتومی پوشیده شده با پلیمرهای قالب مولکولی و پلیمرهای قالب گیری نشده (۲۵).

مولکول مشابه بررسی و با مولکول الگو مقایسه می شود. هرچقدر انتخاب پذیری حسگر بیشتر باشد، میزان خاموش شوندگی آن در حضور مولکول الگو در مقایسه با مولکول های دیگر بیشتر خواهد بود (۲۵).

۷-۱- منحنی کالیبراسیون

برای بررسی میزان جذب مولکول الگو توسط پلیمر، نیاز است غلظت های مولکول الگو در محلول به

بررسی انتخاب پذیری حسگر

زمانی کارایی یک حسگر مورد توجه قرار می گیرد که حسگر در محیط های مختلف و همچنین حضور مولکول های مشابه، توانایی پاسخ گویی داشته باشد. به همین دلیل، مولکول الگو در محیط های پیچیده مختلف حل می شود و سپس شدت لومینسنسی حسگر در آن محیط مورد بررسی قرار می گیرد و همچنین شدت لومینسنسی حسگر در حضور چندین

دست آورده شود. بنابراین نیاز است که در ابتدا منحنی کالیبراسیون جذب UV، جهت بررسی و تبدیل جذب‌های حاصل از دستگاه اسپکتروفتومتر به غلظت‌های معادل مولکول الگو در شرایط ایده‌آل رسم شود.

مقدار کاهش شدت لومینسنس به وسیله‌ی معادله استرن-والمر قابل محاسبه است. اندازه‌گیری ثابت استرن والمر در بسیاری از شاخه‌های شیمی، مانند تعیین سرعت واکنش‌های شیمی نور و زیست مولکولی، انتقال انرژی و خیلی از فرآیندهای کنترل شده به وسیله‌ی انتشار کاربرد دارد (۲۶).

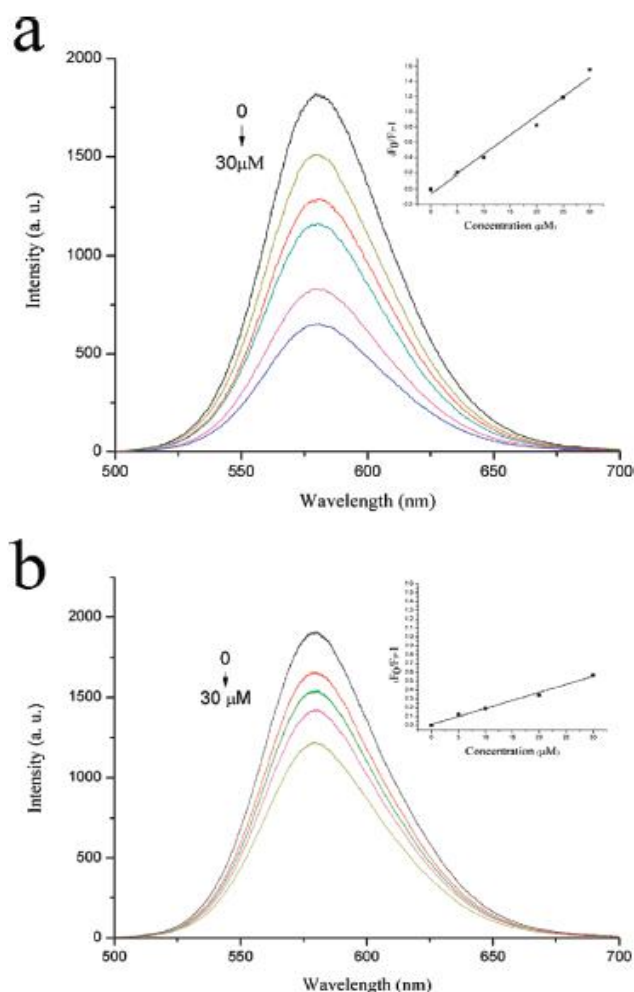
$$F^0/F = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1)$$

[Q] غلظت عامل کاهنده شدت لومینسنس (مولکول الگو)، K_{SV} ثابت استرن-والمر، F_0 شدت لومینسنس بدون حضور عامل کاهش دهنده و F شدت فلورسانس در حضور عامل کاهنده فلورسانس است. با رسم نمودار (F_0/F) بر حسب [Q] می‌توان شیب نمودار که متناسب با K_{SV} است را به دست آورد. بنابراین هرچه شیب نمودار بیشتر باشد (K_{SV} بیشتر باشد)، نشان دهنده‌ی حساس‌تر بودن سیستم است. در معادله استرن-والمر پارامتری برای غلظت ماده‌ی لومینسنس وجود ندارد که این نشان می‌دهد مقدار کاهش شدت لومینسنس، مستقل از غلظت ماده دارای خاصیت لومینسنس (QDs) و وابسته به غلظت مولکول الگو می‌باشد. نسبت K_{SV} MIP به K_{SV} NIP نشان دهنده‌ی فاکتور IF (Imprinting Factor) است که برای بررسی میزان انتخاب‌پذیری حسگر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

لیو و همکارانش در سال ۲۰۱۰ برای ساخت حسگر

بر پایه پلیمرهای قالب مولکولی بر روی سطح نقاط کوانتومی ZnS تلقیح شده با Mn برای شناسایی ۴-نیترو فنول پژوهشی انجام دادند. در سنتز این حسگرها نیز از MPTS برای اصلاح سطحی نقاط کوانتومی و APTES و TEOS به ترتیب به‌عنوان منومر عاملی و شبکه‌ای‌کننده استفاده شده است. برای بررسی کارایی و انتخاب‌پذیری حسگر ساخته شده، میزان خاموش شوندگی MIP و NIP، با افزایش غلظت مولکول الگو بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، هم MIP و هم NIP سنتز شده در حضور مولکول الگو، باعث خاموش شوندگی می‌شوند که این به دلیل کمپلکس‌هایی است که بین مولکول الگو و گروه‌های آمینو نقاط کوانتومی ایجاد می‌شود. ولی خاموش شوندگی در MIP نسبت به NIP بیشتر است که این نشان‌دهنده‌ی انتخاب‌پذیری حفراتی است که در MIP ایجاد شده است. میزان خاموش شوندگی فلوئورسنس در این سیستم می‌تواند با استفاده از معادله استرن-والمر (معادله ۱) صورت گیرد.

از طرفی میزان خاموش شوندگی MIP و NIP سنتز شده در حضور فنول که مولکولی مشابه با مولکول الگو می‌باشد نیز بررسی شد. نتایج این بررسی در جدول ۱ آورده شده است. نسبت K_{SV} (MIP) به K_{SV} (MIP)، داده‌ی مهمی برای ارزیابی انتخاب‌پذیری مواد سنتز شده می‌باشد که به آن ثابت قالب‌گیری گفته می‌شود. اختلاف زیاد ثابت قالب‌گیری، انتخاب‌پذیری بهتر مواد سنتز شده برای مولکول الگو را نشان می‌دهد و همچنین ثابت قالب‌گیری بیشتر، نشان دهنده‌ی سایت‌های پیوندی مناسب‌تر بر روی مواد سنتز شده می‌باشد (۲۷).



شکل ۹- تغییر شکل طیف نشر فلئورسنس یون Mn در (a) نقاط کوانتومی ZnS تلخیص شده با Mn پوشیده شده با MIP (b) نقاط کوانتومی ZnS تلخیص شده با Mn پوشیده شده با NIP با افزایش غلظت مولکول ۴-نیتروفنول در محلول آبی. در کنار منحنی‌ها، نمودار استرن-والمر برای در (a) نقاط کوانتومی ZnS تلخیص شده با Mn پوشیده شده با MIP (b) نقاط کوانتومی ZnS تلخیص شده با Mn پوشیده شده با NIP با افزایش غلظت مولکول ۴-نیتروفنول (۲۷).

جدول ۱- خلاصه‌ی ثوابت خاموش شوندگی نقاط کوانتومی ZnS تلخیص شده با Mn که با MIP و NIP پوشیده شده‌اند (۲۷).

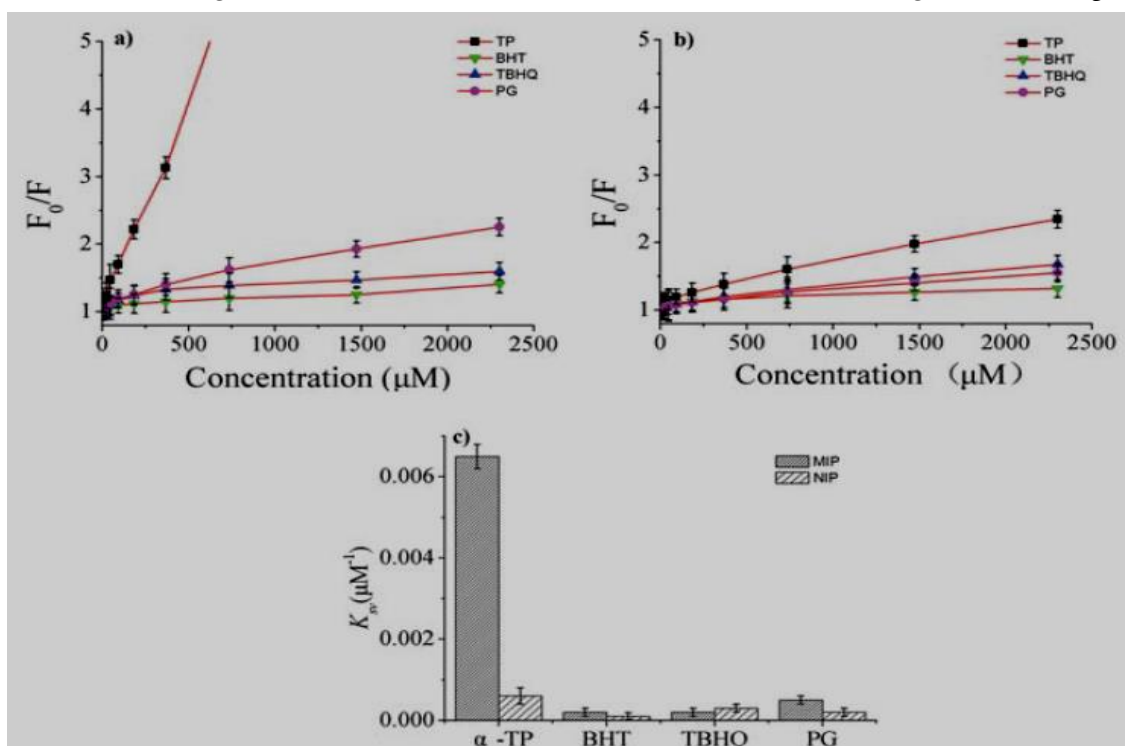
	$K_{sv} (MIP)$	$K_{sv} (NIP)$	$K' \{ K_{sv} (MIP) / K_{sv} (NIP) \}$
۴-نیتروفنول	$4.015/36 M^{-1}$	$1.8936/67 M^{-1}$	۲/۱۱۳
فنول	$2.0149/14 M^{-1}$	$1.9654/54 M^{-1}$	۱/۰۲۵

شد، همان‌طور که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، عملکرد حسگر ساخته شده توسط پیوند رقابتی، بررسی شد. چندین نمونه از فنول‌ها مثل BHT، PG،

در مقاله‌ی دیگری که توسط لیو و همکارانش برای ساخت حسگری با حساسیت و انتخاب‌پذیری بالا برای شناسایی tocopherol (TP) در سال ۲۰۱۲ انجام

شده با NIP، برای TP و ساختارهای آنالوگ آن نیز مشابه بود. هیچ سایت تشخیصی در NIP وجود ندارد، بنابراین NIP، مولکول الگو را در مقایسه با MIP بسیار کمتر جذب می‌کند و تفاوت قابل توجهی بین ظرفیت اتصال مولکول الگو و ترکیبات آنالوگ وجود ندارد. همان طور که در شکل ۱۰-۲ مشاهده می‌شود، حفره‌های ایجاد شده با شستشوی مولکول الگو به TP دسترسی آسان‌تری به سایت‌های دریافتی می‌دهد، بنابراین برای یک فنول مخصوص، حسگر ساخته شده با MIP، K_{SV} بیشتری را در مقایسه با حسگر ساخته شده با NIP نشان می‌دهد. در مجموع، K_{SV} برای TP در مقایسه با K_{SV} برای ساختارهای آنالوگ آن به مراتب بزرگتر بود و نسبت $K_{SV,MIP}$ به $K_{SV,NIP}$ نیز برای TP از همه بزرگتر و برابر با $۱۰/۸۳$ بود که موثرترین قالب‌گیری را نشان می‌داد (۲۸).

TBHQ و TP که دارای ساختار مشابه با مولکول الگو بودند، برای ارزیابی انتخاب‌پذیری حسگر ساخته شده، استفاده شدند. پیوند این ترکیبات با استفاده از آزمایش‌های پیوند تعادلی در غلظت اولیه ۴۰ mg L^{-1} ترکیبات مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۰-۲ مشاهده می‌شود، تغییرات فلورسنسی حسگر ساخته شده بین TP و ساختارهای آنالوگ آن آشکار است. با وجود آن که اتصالات هیدروژنی مشابه می‌تواند بین ساختارهای آنالوگ و منومر عاملی تشکیل شود، به دلیل ساختار مشابه با مولکول الگو، ظرفیت جذب برای آن‌ها، در مقایسه با مولکول الگو به مراتب کمتر بود. این نتیجه مکانیزم تشخیصی برای MIP که بر اساس برهمکنش اندازه، شکل و عاملیت مولکول الگو می‌باشد را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۰-۲b مشاهده می‌شود، تغییرات حسگر ساخته



شکل ۱۰- انتخاب پذیری MIP و NIP برای TP، PG، TBHQ و BHT. شرایط برای اندازه گیری بدین گونه می‌باشد: پلیمر، 20mg، غلظت اولیه ترکیبات، 40 mg L^{-1} ، زمان جذب، 7.5 h، در دمای اتاق (۲۸).

اثر pH بر شدت نشر نقاط کوانتومی در حسگر

شدت نشر نقاط کوانتومی، معمولاً تحت تاثیر pH قرار می‌گیرد. در ساختارهای یونیزه شده و یونیزه نشده، طول موج و شدت انتشار ممکن است متفاوت باشد. برای مثال در مقاله‌ای که ژنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۰ برای شناسایی cytochrome c (Cyt) انجام دادند، پس از سنتز حسگر، به بررسی عملکرد آن در pH های مختلف پرداخته شد. مقدار pH بر روی شدت فلورسنسی نقاط کوانتومی به شدت تاثیرگذار است که این عمدتاً به این دلیل است که pH نه تنها بر روی سطح بیرونی حسگر بلکه بر روی بار مولکول الگو نیز تاثیر دارد. جدول ۲ تاثیر pH بر روی تغییرات فلورسنسی نقاط کوانتومی پوشیده شده با MIP و

NIP را در حضور مولکول الگو نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تغییرات در شدت فلورسنسی نقاط کوانتومی پوشیده شده با MIP، بیشتر از نقاط کوانتومی پوشیده شده با NIP می‌باشد. به محض افزایش pH، تغییرات شدت فلورسنسی نقاط کوانتومی به سرعت کاهش می‌یابد که این به دلیل یونیزه شدن سطح نقاط کوانتومی در pH بالا و حمله OH به صورت نوکلئوفیلی به سطح حسگر می‌باشد که می‌تواند بر روی برهمکنش بین حسگر و مولکول الگو تاثیر بگذارد. بهترین اثر قالب‌گیری در pH= ۷/۰ با IF ۲/۳۷ مشاهده و برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد (۲۹).

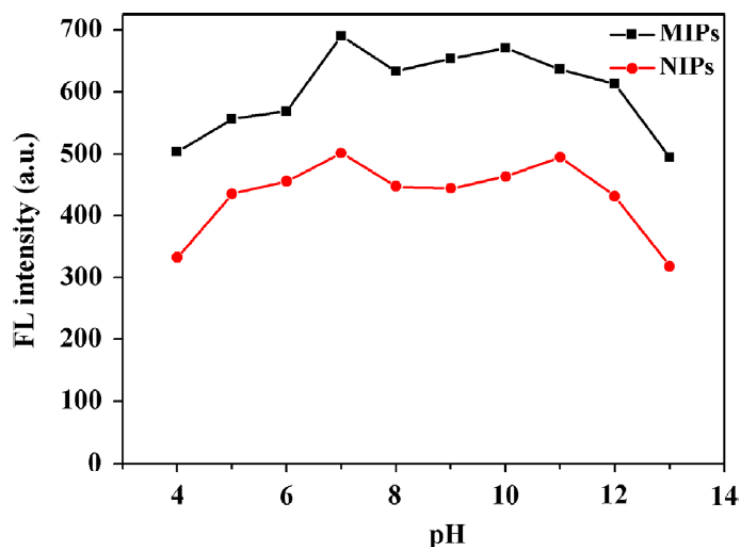
جدول ۲ - وابستگی تغییرات شدت فلورسنسی نقاط کوانتومی CdTe پوشیده شده با MIP و NIP در حضور مولکول الگوی Cyt^a (۲۹).

pH	ΔF_{MIP}	ΔF_{NIP}	$IF = \Delta F_{MIP} / \Delta F_{NIP}$
۵/۸	4254 ± 323	۲۳۷۵	۱/۷۹
۶/۲	3455 ± 172	۱۹۴۳	۱/۷۷
۶/۶	2731 ± 119	۱۴۰۷	۱/۹۴
۷/۰	2264 ± 292	۹۵۵	۲/۳۷
۷/۴	1481 ± 66	۶۹۹	۲/۱۲
۷/۸	954 ± 182	۴۸۴	۱/۹۷
۸/۰	830 ± 57	۴۹۳	۱/۶۸

a غلظت مولکول الگو Cyt ۸/۰ μM در نظر گرفته شده است.

در مقاله‌ی دیگری که توسط وی و همکارانش در سال ۲۰۱۴ برای تشخیص انتخابی λ -cyhalothrin که نوعی آفت‌کش است، انجام شد، پس از سنتز حسگر، عملکرد آن در pH های مختلف بررسی شد (۳۰). همان‌طور که می‌دانیم در pH زیر ۳، فلورسنسی به طور کامل خاموش می‌شود (۳۱). اثر pH در محدوده‌ی بین ۴ و ۱۳ برای CdTe@SiO₂@MIPs

CdTe@SiO₂@NIPs در شکل ۱۱ مورد بررسی قرار گرفته است. همان‌طوری که در شکل نشان داده شده است، شدت فلورسنسی CdTe@SiO₂@MIPs در فاصله بین ۶/۰ تا ۱۱/۰ به طور قابل توجهی پایدار است. نتایج نشان می‌دهند که سیلیکا اثر محافظتی بر روی QDs دارد. در نهایت pH=۷/۰ برای انجام آزمایش‌های بعدی انتخاب شد.

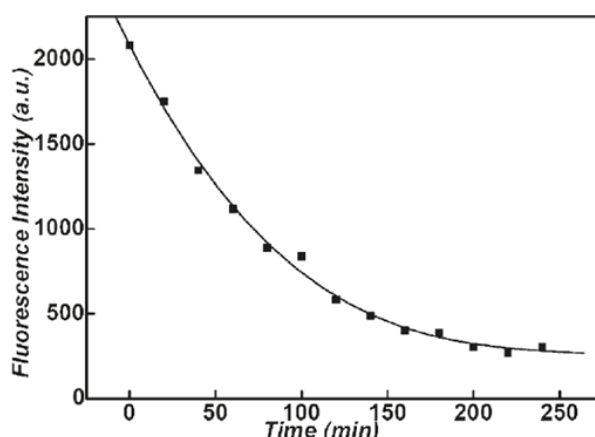


شکل ۱۱- اثر PH بر روی لومینسنسی MIPs (مربعات) و NIPS (نقاط) (۳۰).

نیروهای هیدروفوب) بین مولکول الگو و سایت‌های تشخیص، مولکول الگو (diazinon) به سرعت درون حفرات تشخیص دوباره پیوند برقرار می‌کند. شکل ۱۲، نمودار سینتیک جذب diazinon را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، در مرحله‌ی اول، شدت فلورسنسی به‌طور چشم‌گیری کاهش پیدا می‌کند. در شرایطی که زمان قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو به ۱۲۰ دقیقه می‌رسد، شدت فلورسنسی کمی کاهش می‌یابد و تعادل جذب بعد از ۱۸۰ دقیقه قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو، ظهور می‌یابد که این نشان دهنده‌ی بیشترین ظرفیت جذب می‌باشد و همچنین این که اثر قالب‌گیری به‌طور رضایت بخشی مشاهده شده است (۳۲).

تاثیر زمان قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو، بر شدت نشر نقاط کوانتومی در حسگر

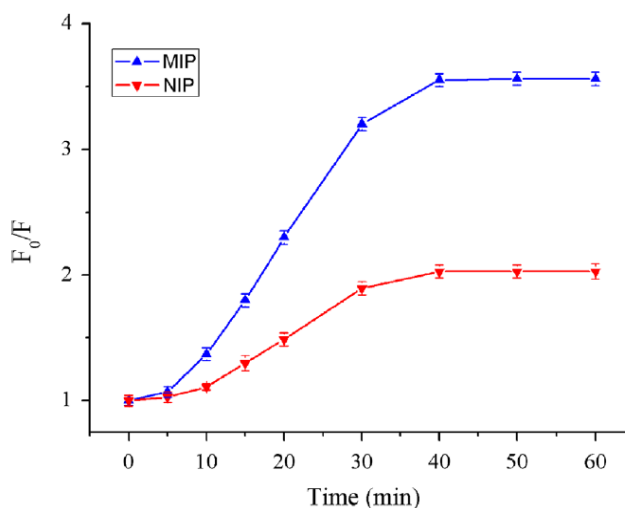
برای اطمینان از این که مولکول‌های الگو، دوباره با سرعت و به‌طور کامل در سایت‌های تشخیص درون حسگر قرار می‌گیرند، اثر زمان قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو بر شدت فلورسنسی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. به‌عنوان مثال در مقاله‌ای که ژائو و همکارانش در سال ۲۰۱۲ برای ساخت حسگری برای شناسایی diazinon که نوعی آفت‌کش در محیط آبی می‌باشد، انجام دادند، پس از ساخت حسگر به بررسی تاثیر زمان قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو بر شدت نشر نقاط کوانتومی پرداخته شد. در این کار به دلیل اندازه‌ی کوچک ذرات MIP و برهمکنش‌های غیرکووالانسی (نیروهای واندروالس و



شکل ۱۲- تاثیر زمان قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو برخاموش شونده فلورسنسی نقاط کوانتومی در حسگر در اثر واکنش بین نانوذرات MIP (120 µg/mL) و diazinon (450 ng/mL) (۳۲)

سرعت انتقال جرم سریع تر است. به گونه ای که زمان بهینه جذب مولکول الگو برای MIP و NIP، ۴۰ دقیقه می باشد. تغییرات در شدت فلورسنسی برای MIP به طور قابل توجهی بیشتر از NIP بود که این نشان دهندهی این است که سایت های پیوندی و حفرات بیشتری در فرآیند تهیه MIP در مقایسه با NIP بعد از شستشوی مولکول الگو شکل گرفته است (۳۳).

در مقاله ی دیگری که توسط لئو و همکارانش در سال ۲۰۱۴ برای تشخیص ractopamine انجام دادند، پس از سنتز حسگر، به بررسی ظرفیت جذب حسگر ساخته شده پرداختند. بدین منظور آنالیز پیوند تعادلی با استفاده از $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ از مولکول الگو انجام شد. همان طوری که در شکل ۱۳ مشاهده می شود، یکی از مزایای قابل توجه مواد سنتز شده،



شکل ۱۳- سینتیک جذب مولکول های RAC بر روی حسگرهای MIP و NIP. غلظت RAC، $1.51 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ (۳۳).

بیوشیمیایی، عنصر تشخیص دهندهی آن است. این عنصر تشخیص، مسئول تشخیص و اتصال گزینشی و

کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی در حسگرها قسمت اصلی و عمده یک حسگر شیمیایی یا

اختصاصی مولکول هدف در یک ماتریس پیچیده می‌باشد. دومین قسمت مهم یک حسگر، مبدل می‌باشد که سیگنال شیمیایی به وجود آمده در اثر اتصال آنالیت شیمیایی را به یک سیگنال خروجی قابل اندازه‌گیری ترجمه و تبدیل می‌کند. بیوحسگرها از عناصر بیولوژیکی مثل پادتن‌ها، آنزیم‌ها، پذیرنده‌ها و یا یک بافت کامل به عنوان عنصر تشخیص دهنده استفاده می‌کنند. با تولید پادتن‌های مصنوعی که بتوانند به‌طور برگشت‌پذیر با آنالیت شیمیایی اتصالات اختصاصی ایجاد کنند، می‌توان عناصر تشخیصی مناسبی را برای آنالیت‌هایی که برای آن‌ها پذیرنده‌های طبیعی بیولوژیکی وجود ندارد، ایجاد کرد. بنابراین تلاش‌های بسیار زیادی برای تولید پذیرنده‌های سنتزی و مصنوعی برای جایگزینی پادتن‌ها و پذیرنده‌های طبیعی وجود دارد. امروزه از طریق بیومهندسی، قطعه‌های پادتن، مثل قطعات پادتن تک زنجیری متغیر که در بیوحسگرها قابل استفاده می‌باشند، توسعه داده شده‌اند. از این طریق پذیرنده‌هایی تولید می‌شوند که می‌توانند در ساخت بیوحسگرها مورد استفاده قرار گیرند. این پذیرنده‌ها شامل قطعات آپادتن، پروتئین و پذیرنده‌هایی مثل نوکلئیک اسیدها و پپتیدها هستند. متأسفانه پایداری بسیار پایین شیمیایی و بیوشیمیایی این پذیرنده‌ها، استفاده از آن‌ها را در محیط‌های پیچیده با مشکلات جدی مواجه می‌سازد. یک راه‌حل جایگزین برای این نقص، استفاده از پذیرنده‌ی تقلیدی از سیستم‌های بیولوژیک مانند پلیمرهای قالب مولکولی است که بتوانند با آنالیت و یا مولکول‌های هدف همانند پذیرنده‌های بیولوژیک، اتصال اختصاصی برقرار کنند. برای گونه‌های شیمیایی کوچک مثل یون‌های فلزی و

معدنی، سنتز پذیرنده‌های شیمیایی، یک روش معمول و ساده می‌باشد.

اکثر مقالات چاپ شده در خصوص حسگرهای MIP مربوط به حسگرهای الکتروشیمیایی و پیزوالکتریک می‌باشد. با این وجود حسگرهای نوری در حال توسعه روزافزون در منابع چاپی می‌باشند که این عمدتاً به خاطر انعطاف‌پذیری بالایی است که تعیین لومینسنسی به این فناوری می‌دهد (۳۴).

نتیجه‌گیری

در این مقاله پس از معرفی پلیمرهای قالب مولکولی و کاربرد آن‌ها به عنوان حسگرهای نوری و همچنین نقاط کوانتومی به عنوان نانو ذرات نوری به معرفی ترکیب آن‌ها و ایجاد حسگرهای بر پایه‌ی پلیمرهای قالب مولکولی فعال شده با نقاط کوانتومی پرداخته شد. سپس روش سنتز این نوع از حسگرها مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلفی بر روی حسگر ساخته شده تأثیرگذار است، از جمله pH محیط، زمان قرارگیری حسگر در حضور مولکول الگو، ضخامت فیلم MIP و غیره. این حسگرها روش امیدبخشی برای توسعه‌ی حسگرهای زیستی است و توانایی چیره شدن بر تعدادی از محدودیت‌های مرسوم حسگرهای زیستی، به دلیل قابلیت استفاده مجدد، پایداری آن در محیط‌های سخت و زمان ماندگاری بالا را دارد. تنوع و انعطاف‌پذیری روش قالب‌گیری مولکولی در تکنولوژی حسگرها بسیار مفید است. این حسگرها ارزان هستند و توانایی حمل و نقل آسانی دارند. به دلیل این که MIPها پایدار، بی‌اثر و سخت هستند، این حسگرها می‌توانند برای اندازه‌گیری در محیط‌های سخت در زمینه‌های صنعتی گوناگون (شیمیایی، دارویی، غذایی) به کار روند.

محدودیت اصلی مربوط به جفت کردن آن‌ها به مبدل و در بعضی حالات نبود حساسیت در تبدیل وقایع پیوند به یک سیگنال قابل اندازه‌گیری می‌باشد. چنین حسگرهایی به دلیل کاربرد در مراکز تحقیقاتی، صنعتی و پزشکی و همچنین به دلیل این‌که بهتر از روش‌های معمول آزمایشگاهی می‌توانند حضور مواد را شناسایی و غلظت مواد مورد نظر را اندازه‌گیری کنند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند.

فهرست منابع

References

- 1- **Carter S and Rimmer S. (2002).** Molecular recognition of caffeine by shell molecular imprinted core-shell polymer particles in aqueous media. *Adv.Mater.*14.
- 2- **Pauling L. (1940).** A theory of the structure and process of formation of antibodies. *J. Am. Chem. Soc.* 62: 2643-2657.
- 3- **O'Connor N.A. (2007).** Investigation in molecular recognition: molecular imprinted polymers and fluorescent molecular probs. Ph.D. thesis, university of California, Irvine.
- 4- **Wulf G and Sarhan A. (1972).** The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates. *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* 11: 341.
- 5- **Wulff G., Vesper R., Grobe-Einsler R and Sarhan A. (1977).** Enzyme-analogue built polymers. *Chem.* 178: 2799-2816.
- 6- **Arshady R. and Mosbach K. (1981).** Synthesis of substrate-selective polymers by Host-Guest polymerization. *Makromol. Chem.* 182: 687-692.
- 7- **Voet D. and Pratt J. G. (1999).** Fundamental of biochemistry. Wiley. New York.
- 8- **Komiyama M. Takeuchi T. Mulkawa T and Asanuma H. (2002).** Molecular imprinting: from fundamentals to applications. Wiley-VCH VerlagGmbH& Co. KGaA, Weinheim.
- 9- **Yoshimi Y., Ohdaira R., Liyama C. and Sakai K. (2001).** A real-time heparin sensor using a gate effect of molecularly imprinted polymer". *Sensors and Actuators B.* 73: 49-53.
- 10- **Panasyuk-Delaney T., Mirsky V. M., Ulbritch M. and Wolfbeis O.S. (2001).** Impedometric herbicide chemosensors based on molecularly imprinted polymers. *Anal. Chim.Acta*, 435: 157-162.
- 11- **Cormack P.A.G. and Elorza A.Z. (2004).** Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. *J.Chromatography B.* 804: 173-182.
- 12- **Henry O. Y. F, Cullen D.C. and Piletsky S.A. (2005).** Design and realization of setup for SPR measuring method. *Anal. Bioanal. Chim.* 382: 947.
- 13- **Hoshino Y., Kodama T., Okahata Y. and Shea K. (2008).** Peptide Imprinted Polymer Nanoparticles: A Plastic Antibody. *J. AM. CHEM. SOC.* 130: 15242-15243.
- 14- **Kostrewa S., Emgenbroich M., Klockow D. and Wulff G. (2003).** Surface-enhanced raman scattering on molecularly imprinted polymers in water. *Chim. Phys.* 204: 481.
- 15- **Liu M., Lu J., He Y. and Du J. (2005).** Molecular imprinting-chemiluminescence sensor for the determination of brucine. *Anal. Chim. Acta.* 541: 99-104.
- 16- **Piletsky S.A., Karim K., Piletska E.V., Day C.J., Freebairn K.W., Legge C. and Turner A. P. F. (2001).** Recognition of ephedrine enantiomers by molecularly imprinted polymers designed using a computational approach. *Analyst.* 126: 1826-1830.
- 17- **Gubualt G. (1990).** Practical Fluorescence. 6nded. New York: Marcel Dekker. 75-126.

- 18- Gao S., Wang W. and Wang B. (2005). In molecularly imprinted materials. Sci. and Tech. 6332: 701-726.
- 19- Kim T.H. and Cho K.S. (2011). Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing. Nature photonics. 5: 176-182.
- 20- Böer K.W. (2011). Cadmium sulfide enhances solar cell efficiency", Energy conversion and management. 52: 426-430.
- 21- Piston D.W. and Kremers G.J. (2007). Fluorescent protein FRET: the good, the bad and the ugly. Trends Biochem Sci. 32: 407-414.
- 22- Xu S., Lu H., Li J., Song X., Wang A., Chen L. and Han S. (2013). Dummy molecularly imprinted polymers-capped CdTe quantum dots for the fluorescent sensing of 2,4,6-trinitrotoluene. ACS Appl. Mater. Interfaces. 5(16): 8146-8154.
- 23- Zhanga W., Hea X., Chena Y., Li W. and Zhang Y. (2012). Molecularly imprinted polymer anchored on the surface of denatured bovine serum albumin modified CdTe quantum dots as fluorescent artificial receptor for recognition of target protein. Biosensors and Bioelectronics. 31: 84-89.
- 24- Wang H., He Y., Ji T. and Yan X. (2009). Surface Molecular Imprinting on Mn-Doped ZnS Quantum Dots for Room-Temperature Phosphorescence Optosensing of Pentachlorophenol in Water. Anal. Chem. 81: 1615-1621.
- 25- Wei X., Zhou Z., Dai J. and Hao T. (2014). Composites of surface imprinting polymer capped Mn-doped ZnS quantum dots for room-temperature phosphorescence probing of 2,4,5-trichlorophenol. Journal of Luminescence. 155: 298-304.
- 26- Desilets D., Kissinger P. and Lytle F. (1987). Improved method for determination of Stern-Volmer quenching constants. Anal. Chem. 59: 1244-1246.
- 27- Liu J., Chen H., Lin Z. and Lin J. (2010). Preparation of Surface Imprinting Polymer Capped Mn-Doped ZnS Quantum Dots and Their Application for Chemiluminescence Detection of 4-Nitrophenol in Tap Water. Anal. Chem. 82: 7380-7386.
- 28- Liu H., Fang G., Li C. and Pan M. (2012). Molecularly imprinted polymer on ionic liquid-modified CdSe/ZnS quantum dots for the highly selective and sensitive optosensing of tocopherol. J. Mater. Chem. 22: 19882-19887.
- 29- Zhanga W., Hea X., Chena Y., Li W. and Zhanga Y. (2011). Composite of CdTe quantum dots and molecularly imprinted polymer as a sensing material for cytochrome c. Biosensors and Bioelectronics. 26: 2553-2558.
- 30- Wei X., Meng M., Song Z., Gao L., Li H. (2014). Synthesis of molecularly imprinted silica nanospheres embedded mercaptosuccinic acid coated CdTe quantum dots for selective recognition of λ -cyhalothrin. Journal of Luminescence. 153: 326-332.
- 31- Xu S.F., Li J.H. and Chen L.X. (2011). Molecularly imprinted core-shell nanoparticles for determination of trace atrazine by reversible addition-fragmentation chain transfer surface imprinting. J. Mater. Chem. 21: 4346.
- 32- Zhao Y., Ma Y., Li H. and Wang L. (2012). Composite QDs@MIP Nanospheres for Specific Recognition and Direct Fluorescent Quantification of Pesticides in Aqueous Media. Anal. Chem. 84: 386-395.
- 33- Liu H., Fang G. and Wang S. (2014). Molecularly imprinted optosensing material based on hydrophobic CdSe quantum dots via a reverse microemulsion for specific recognition of ractopamine. Biosensors and Bioelectronics. 55: 127-132.
- 34- María C.M. and Fernando N.V. (2008). Molecularly Imprinted Polymers as Selective Recognition

Elements in Optical Sensing, Current Analytical Chemistry. 4: 316-340.

Optical sensors based on molecular imprinting polymer (Introduction to Application)

Saeed Hosseini^{1,2}, Ali Asghar Sabbagh Alvany^{3*}, Reza Salimi⁴, Hassan Sameie⁴, Ali Amiri Zarandi^{1,2}, Shima Moosakhani⁴, Farinaz Koochak⁴, Seyed Mohammad Maroofi^{1,2}

¹ MSC of Polymer Engineering and color technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

² MSC of Polymer Engineering and color technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

³ Associate Professor of Polymer Engineering and color technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

⁴ PhD student of Polymer Engineering and color technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Sabbagh_Alvani@aut.ac.ir

Abstract

Technology of molecular imprinting is a great way to improve selectivity of sensors through the formation of molecular imprinted polymers on the surface of the quantum dots. So if high selectivity of molecular imprinted technology and excellent optical properties of quantum dots get combined, a new material created that has selective absorption and useful information can be obtained by examining the optical behavior of quantum dots. These sensors that are designed according to the research, medical and industrial centers, can be used to measure concentrations better than conventional laboratory methods. Molecular imprinted polymers are important research issues in the centers in the past decade. In this paper, we introduce molecular imprinted polymers, molecular imprinting, principles of molecular imprinting and also the introduction of quantum dots as an optical nanoparticle and then explain about the placement of molecular imprinted polymers on the quantum dots and their application as an optical sensor.

Keywords: Molecular imprinting polymer, nanoparticles, quantum dots, optical sensor, template molecule