

## پلیمرهای قالب مولکولی و کاربردهای تجزیه‌ای آن\*

علی محمدیان دوپیه آباد

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

*Ali\_md6425@iau-ahar.ac.ir*

دکتر محمد تقی وردینی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، تبریز، ایران

دکتر امیر سپهریان آذر

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

### چکیده:

پلیمر قالب مولکولی پلیمرهایی با اتصالات عرضی می‌باشند که نسبت به شکل، ابعاد، نوع و تعداد گروه‌های عاملی مولکول، الگوی انتخاب‌گری نشان می‌دهند. این پلیمرها در محدوده وسیع pH، دما و همچنین در حلال‌های آلی مختلف پایدار می‌باشند. از کاربردهای تجزیه‌ای پلیمرهای قالب مولکولی می‌توان به کاربرد این مواد به عنوان فاز ساکن در کروماتوگرافی مایع، الکتروکروماتوگرافی موئین، استخراج با فاز جامد و میکرواستخراج با فاز جامد اشاره نمود. در این تحقیق کاربرد های تجزیه‌ای پلیمرهای قالب مولکولی در جذب  $Pb^{+2}$  از نمونه‌های آزمایشگاهی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.

**کلید واژه‌ها:** پلیمرهای قالب مولکولی، استخراج فاز جامد، کاربردهای پلیمر قالب مولکولی.

## مقدمه

آن، پایداری شیمیایی و حرارتی در شرایط و حلال‌های مختلف را دارا می‌باشند. در سال‌های اخیر از این پلیمرها به اشکال مختلف در استخراج، تخلیص و تغلیظ ترکیبات مختلف استفاده شده است. از جمله می‌توان به کاربرد آن در میکرو استخراج با فاز جامد (SPME) اشاره نمود. با تلفیق ساده‌گی روش میکرو استخراج با فاز جامد با انتخاب‌گری پلیمرهای قالب مولکولی، روش بسیار مؤثری در استخراج برخی داروها از محیط‌های بیولوژیکی به منظور آنالیز آن‌ها ابداع شده است [۲].

## انواع روش‌های تهیه پلیمرهای قالب مولکولی

به طور کلی سه روش مختلف برای تهیه پلیمرهای قالب مولکولی گزارش شده است که عبارتند از کوالانسی، غیر کوالانسی و شبه کوالانسی یا نیمه کوالانسی.

## روش‌های مختلف ساخت پلیمرهای قالب

## مولکولی

الف) پلیمریزاسیون رادیکال آزاد.

ب) کوپلیمریزاسیون رادیکال آزاد.

ج) پلیمرهای اتصال عرضی.

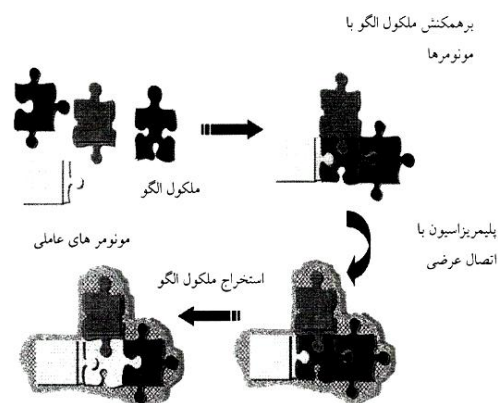
## کاربرد پلیمرهای قالب مولکولی در استخراج

## استخراج با فاز جامد (SPE)

تکنیک استخراج فاز جامد با استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی (MISPE) بسیار مشابه SPE معمول می‌باشد. مقدار کمی از پلیمر قالب‌گیری شده در یک کارتریج (در کاربرد به صورت off-line) و یا در یک ستون کوتاه HPLC (در کاربرد به صورت on-line) برای آنالیز نمونه به کار می‌رود.

آندرسون و همکارانش (۲۰۰۷) پیش تغلیظ سامریدین به وسیله جاذب‌هایی استخراج فاز جامد که توسط پلیمرهای قالب مولکولی تهیه شده بود را با موفقیت انجام دادند [۵].

در سال‌های اخیر پلیمرهای قالب مولکولی، در بسیاری از زمینه‌های شیمی و بیوشیمی توجه زیادی را به خود جلب نموده است. پلیمرهای قالب مولکولی از واکنش کوپلیمریزاسیون بین منومرهای عاملی و اتصال دهنده‌های عرضی در حضور یک مولکول تمپلت، به صورت یک شبکه سه بعدی پلیمری با اتصال عرضی قوی حاصل می‌شوند. پلیمرهای قالب‌گیری شده با الگوهای مختلف مانند داروها، آفت‌کش‌ها، قندها، نوکلئوتیدها، اسیدهای آمینه و پروتئین‌ها [۱] در زمینه‌های تجزیه‌ای مانند کروماتوگرافی مایع، الکتروکروماتوگرافی موئین، سنسورهای الکتروشیمی، استخراج با فاز جامد و کاتالیز در فرآیندهای سنتزی کاربرد یافته‌اند [۲]. این ساختارها، مولکول‌های تمپلت را از ساختار حاصل خارج می‌کنند که نتیجه آن ایجاد سایت‌های پیوندی با شکل، اندازه و گروه‌های عاملی منطبق با مولکول تمپلت (آنالیت) می‌باشند. بنابراین، این مواد سنتزی حاوی سایت‌های تشخیصی ویژه‌ای هستند قادرند به طور بسیار انتخابی با ترکیب تمپلت نسبت به سایر ترکیبات با ساختمان مشابه پیوند مجدد برقرار کنند. ساخت این پلیمرها به طور شماتیک در شکل ۱-۱ قابل مشاهده می‌باشد [۳].



شکل ۱-۱- نمایش شماتیک ساخت MIPs

این پلیمرها مزایایی مانند تمایل بالا و انتخاب‌گری برای مولکول هدف (آنالیت) [۴]، سادگی و هزینه پایین ساخت

می‌باشد که نبود انتخاب‌گری مورد نیاز در فرآیند استخراج را موجب می‌شود. استفاده از پوشش‌های جدید به‌عنوان جاذب (فاز استخراج‌کننده) یکی از جنبه‌های مهم توسعه این روش می‌باشد. پلیمرهای قالب مولکولی با توجه به خصوصیتی که از نظر توانایی انتخاب‌گری ذاتی دارند و نیز پایداری و سهولت تهیه آن‌ها هدف مطالعات در این زمینه در چند سال گذشته بوده‌اند.

اولین مطالعه صورت پذیرفته در این زمینه به سال ۲۰۰۱ باز می‌گردد که توسط موولت و همکارانش صورت پذیرفت [۱۳]. آن‌ها پلیمرهای قالب مولکولی سنتز شده خود را به صورت In-tube به منظور استخراج پروپرانول در سیال‌های بیولوژیکی مورد استفاده قرار دادند. پیش تغلیظ صورت گرفته بر روی جاذب پلیمرهای قالب مولکولی حساسیت روش را بالا می‌برد، به طوری که حد تشخیص مطالعه انجام شده برای پروپرانول با دتکتور UV ۰/۲۳ میکروگرم بر میلی‌لیتر می‌باشد.

اولین کسانی که از پوشش‌های پلیمر قالب مولکولی در فیبر استخراج فاز جامد استفاده نمودند کاستر و همکارانش [۱۴] بودند. برای این منظور آن‌ها سطح سیلیکاتی گداخته را سیلانیزه نمودند و پلیمرزاسیون در محل برای قالب کلن بوترول با استفاده از استونیتربل به‌عنوان حلال پلیمرزاسیون تحت تأثیر حرارت انجام دادند.

### بخش تجربی

#### به‌طور کلی مراحل اجرایی مقاله حاضر را می‌توان در چهار مرحله توضیح داد

مرحله اول شامل بهینه‌سازی اجزای سازنده پلیمر قالب مولکولی است. در این مرحله نسبت‌های مولی متفاوت اجزای سازنده انتخاب گردیده و طی پلیمرزاسیون رادیکال آزاد به پلیمر قالب مولکولی تبدیل می‌گردند. سپس مراحل آماده سازی پلیمرهای مذکور جهت واکنش با مولکول هدف (سرب) که شامل هیدرولیز و شسته شدن پلیمرهای تهیه شده است صورت می‌پذیرد و نهایتاً پلیمرهای تهیه شده

زندر و همکارانش در (۲۰۰۸) تجزیه نیکوتین و محصولات حاصل از اکسیداسیون نیکوتین را در آدامس‌ها به وسیله جاذب‌های پلیمرهای قالب مولکولی استفاده شده در استخراج فاز جامد مورد بررسی قرار دادند [۶].

تامایو و همکارانش (۲۰۰۳) توانستند پلیمرهای قالب مولکولی با قابلیت انتخاب‌گری بالا و جایگاه‌های یکنواخت پیوندی برای فنورون به وسیله پلیمرزاسیون رسوبی را تهیه نمایند که از این پلیمرهای قالب مولکولی برای پاک کردن نمونه‌های محیطی از فنورون به صورت موفقیت‌آمیزی استفاده نمودند [۷].

کاجو و همکارانش (۲۰۰۹) با استفاده از پلیمرهای قالب‌دار شده پروپازین و استفاده از شیوه پلیمرهای قالب مولکولی در استخراج فاز جامد موفق به حذف تریازین از نمونه‌های سزيجات شدند [۸].

زنق و همکارانش (۲۰۰۶) با استفاده از روش فتومتریک برای اندازه‌گیری  $Pb^{2+}$  با استفاده از روش‌های جداسازی و پیش تغلیظ نمونه با استفاده از رزین‌های تبادل‌کننده یون اقدام کردند [۹].

### میکرو استخراج با فاز جامد

به‌عنوان یک روش جذب و واجذب موثر و ساده می‌باشد که جهت تغلیظ ترکیبات فرار یا غیر فرار و وارد سازی آن‌ها به دستگاه‌های کروماتوگرافی به کار می‌رود [۱۰]. این روش که اولین بار، در سال ۱۹۹۰ توسط پاولیزین و همکارانش [۱۱] معرفی شد، بر پایه توزیع آنالیت ما بین نمونه و فایبر SPME می‌باشد. این تکنیک به سه روش می‌تواند جهت استخراج آنالیت به کار رود: SPME فضای فوقانی (HS)، SPME داخل محلول (DI) [۱۱] و روش نمونه برداری مستقیم محافظت شده با غشاء [۱۲].

سادگی اجزاء و ماهیت عاری از حلال، میکرو استخراج با فاز جامد را به‌عنوان یکی از تکنیک‌های پر جاذبه با کاربرد های ویژه مطرح کرده است. با این وجود تنوع فیبرهای تجاری کم است و معیار انتخاب‌گری این فیبرها تنها قطبیت

نکته: ما در این مقاله فقط مرحله اول پروژه تحقیقاتی را مورد مطالعه قرار دادیم.

### سنتز پلیمرهای قالب مولکولی

برای بدست آوردن بهترین شرایط تهیه پلیمرهای قالب مولکولی با راندمان بالا جهت شناسایی و جذب یون سرب به عنوان مولکول هدف از محیط‌های آبی مانند آب شهری و پساب صنعتی به علت به کار گیری روش غیرکوالانسی جهت قالب‌زنی مولکولی مستلزم مطالعه در مورد استوکیومتری میان مونومر عاملی و قالب در طول فرآیند تهیه پلیمر می‌باشد.

پلیمرهای قالب مولکولی با توجه به نسبت‌هایی که در جدول زیر مشاهده می‌گردد، سنتز می‌شوند.

شماره	سرب (mmol)	لیگاند (mmol)	MAA (mmol)	EGDMA (mmol)	AIBN (g)
۱	۱	۴	۴	۲۰	۰/۰۳
۲	۱	۲	۴	۲۰	۰/۰۳
۳	۱	۱	۴	۲۰	۰/۰۳
۴	۱	۰/۵	۴	۲۰	۰/۰۳
۵	۲	۰/۵	۴	۲۰	۰/۰۳

### شناسایی بهترین نسبت‌های استوکیومتری

بعد از سنتز پلیمرهای قالب گذاری شده، مقدار یون جذب شده توسط این پلیمرها را با استفاده از دستگاه جذب اتمی اندازه می‌گیریم که نتایج زیر را حاصل می‌گردد:

وارد واکنش با سرب گردیده‌اند و توانایی جذب یون سرب توسط پلیمر تهیه شده با دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی مورد بررسی گردیده است. هم‌زمان با مراحل اجرائی مرحله اول، پلیمر قالب گذاری نشده (NIP) نیز تهیه گردیده و توانایی‌های جذب مولکول هدف توسط این پلیمر با دستگاه اسپکتروسکوپی جذب اتمی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مرحله دوم شامل بهینه سازی و تعیین حداکثر غلظت یون سرب است. برای این منظور مقادیر ثابتی از پلیمر قالب مولکولی و پلیمر قالب گذاری نشده را وزن کرده و بر روی آن غلظت‌های متفاوتی از محلول سرب اضافه گردیده و برای مدت زمان مشخصی بر هم کنش میان سرب و پلیمر تهیه شده صورت می‌پذیرد. نهایتاً توانایی‌های جذب پلیمرهای تهیه شده توسط اسپکتروسکوپی جذب اتمی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مرحله سوم بهینه‌سازی pH نمونه و تأثیر pH بر قابلیت استخراج سرب توسط پلیمر تهیه شده است. برای این منظور مقادیری از پلیمر تهیه شده قالب‌دار مولکولی و قالب گذاری نشده وارد واکنش با نمونه‌های حاوی سرب در pHهای مختلف گردیده و توانایی‌های استخراج یون سرب توسط پلیمرهای مذکور توسط دستگاه جذب اتمی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مرحله چهارم بررسی و قابلیت پلیمر قالب مولکولی تهیه شده در استخراج سرب از نمونه‌های حقیقی است. برای این منظور نمونه‌های حقیقی که شامل آب شهرهای تبریز و اهر و پساب صنعتی تهیه شده از اداره محیط زیست استان آذربایجان شرقی می‌باشد که طی دو مرحله: (۱) بدون تزریق یون سرب به نمونه‌های حقیقی (۲) با تزریق یون سرب به نمونه‌های حقیقی همراه است که وارد واکنش با پلیمر قالب مولکولی تهیه شده می‌گردد و توانایی پلیمر تهیه شده در استخراج یون سرب از نمونه حقیقی توسط دستگاه جذب اتمی مورد مطالعه قرار گرفته است.

سایر فلزات سنگین ایجاد نمی‌گردید چه خطرهای سلامتی انسان را تهدید می‌کرد.

فلزات سنگین به صورت فلزی هیچ نقشی در بدن ندارند و می‌توانند بسیار سمی باشند. این فلزات ممکن است در محیط رها شوند: در هوا، آب آشامیدنی، غذا یا تعداد محدودی تولیدات شیمیایی توسط انسان. فلزات سنگین از طریق تنفس، همراه غذا یا جذب از طریق پوست وارد بدن می‌شوند که اگر با سرعتی بیش از راه‌های سم زدایی بدن در بافت‌ها تجمع کنند، به تدریج سمیت خود را آشکار می‌کنند. آشکار شدن غلظت‌های بالا برای ایجاد حالت سمی در بدن لازم نیست. همان‌طور که فلزات در بافت‌های بدن تجمع می‌کنند بعد از مدتی به سطوح غلظتی سمی می‌رسند.

پس برای جلوگیری از این نوع مسمومیت‌ها که بعضی از آن‌ها خطرات غیر قابل جبران از جمله فلج‌شدگی را به دنبال دارد، باید با اختصاصی‌تر کردن این پلیمرها برای فلزات سنگین و سایر فلزاتی که برای سلامتی انسان خطرناک هستند، کمکی به سلامتی جامعه بشریت نمود.

بعد از انجام تحقیقات و انجام آزمایشات مربوطه، می‌توان به نتیجه زیر به عنوان داده‌ها در این پروژه اشاره نمود.

نسبت‌های مولی به کار گرفته شده جهت قالب‌گذاری مولکولی (لیگاند و سرب، قالب و مونومر عاملی، مونومر عاملی و اتصال دهنده عرضی) تأثیر بسیار زیادی بر روی جذب مولکول هدف از محیط واکنش در مراحل بعد از تهیه پلیمر دارد.

همچنین با توجه به نتایج بدست آمده از کار تحقیقاتی فوق، می‌توان به این نتیجه رسید که پلیمر قالب‌دار تهیه شده در این پروژه قادر به جذب ۷۶٪ یون  $Pb^{+2}$  که جزو فلزات سنگین و خطرناک برای سلامتی می‌باشد، گردید. همچنین مزیت دیگر این نوع پلیمر قالب‌دار در استفاده چندباره از پلیمر و بازگرداندن آن به چرخه مصرف می‌باشد.

شماره پلیمر	(mg.l <sup>-1</sup> ) غلظت اولیه	(mg.l <sup>-1</sup> ) غلظت ثانویه	راندمان استخراج %
۱	۱	۰/۴۰	۶۰
۲	۱	۰/۳۹	۶۱
۳	۱	۰/۵۰	۵۰
۴	۱	۰/۲۴	۷۶
۵	۱	۰/۶۷	۳۳

همان‌طور که از داده‌های جدول می‌توان نتیجه گرفت، پلیمر شماره چهار با راندمان استخراج ۷۶٪ بهترین نسبت استوکیومتری را دارا می‌باشد.

بعد از به‌دست آوردن نسبت ایده‌آل، پلیمر غیر قالب‌گذاری شده را نیز با توجه به این نسبت ایده‌آل، سنتز می‌کنیم، به‌طوری که فقط در این نسبت یون سربی نمی‌ریزیم. نتایج به صورت زیر خواهد بود:

شماره پلیمر	غلظت اولیه (mg.l <sup>-1</sup> )	غلظت ثانویه (mg.l <sup>-1</sup> )	راندمان استخراج %
۶	۱	۰/۹۴	۶

### بحث و نتیجه‌گیری

استفاده از پلیمرهای قالب مولکولی در زندگی روزمره افزایش چشم‌گیری داشته که افزایش تحقیقات و مقالات در این زمینه بیانگر این مسئله می‌باشد. اهمیت پلیمرهای قالب مولکولی زمانی بهتر نمود پیدا می‌کند که ما بدانیم اگر این پلیمرها برای عناصر خاص از جمله سرب، جیوه، کادمیوم و

## منابع:

- [14]. Pap, T., Horvath, V., Tolokan, A., Horvai, G. Sellergren, B. 2007. *Effect of solvents on the selectivity of terbutylazine imprinted polymer sorbents used in solid-phase extraction*. J. Chromatogr. A973: 1–12. DOI: 10.1016/S0021-9673(02)01084-1.
- [1]. Wulff, G., Vesper, R., Grobe, M. and sarahan, A., 1977. *A Enzyme-analogue built polymers, on the synthesis of polymers containing chiral cavities and their use for the resolution of racemates*. Makromol. Chem. 178:2799–2816.
- [2]. Sellergen, B. and Anderson, L. 1990. *Molecular recognition in macroporous polymers prepared by a substrate analog imprinting strategy*. J. Org. Chem.,55:3381-3383.
- [3]. Whitcombe, M. J., Rodriguez, M. E., Villar, P. and Vulfson, E. N. 1995. *A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting : synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol*. J. Am. Chem. Soc., 117: 7105-7111.
- [4]. Arshady, R., and Mosbach, K., 1981 . *synthesis of substrate-selective polymers by host-guest polymerization*. Makromol. Chem., 182: 687-692.
- [5]. Andersson, LL, Paprica, A., Arvidsson, T. 2007. *A highly selective solid phase extraction sorbent for pre-concentration of sameridine made by molecular imprinting*. Chromatographia 46: 57–62.
- [6]. Zander, A., Findlay, P., Renner, T., Sellergren, B., Swietlow, A. 2008 *Analysis of nicotine and its oxidation products in nicotine chewing gum by a molecularly imprinted solid phase extraction*. Anal. Chem. 70: 3304–3314. DOI: 10.1021/ac971272w.
- [7]. Tamayo, FG., Casillas, JL., Martin-Esteban, A. 2003. *Highly selective fenuron-imprinted polymer with a homogeneous binding site distribution prepared by precipitation polymerisation and its application to the clean-up of fenuron in plant samples*. Anal. Chim. Acta 482: 165–173. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00213-7
- [8]. Cacho, C., Turiel, E., Marti'n-Esteban, A., Pe'rez-Conde, C., Ca'mara, C. 2009. *Clean-up of triazines in vegetable extracts by molecularly-imprinted solid-phase extraction using a propazine-imprinted polymer*. Anal. Bioanal. Chem. 376: 491–496. DOI: 10.1007/s00216-003-1915-0.
- [9]. Bae, SY., Zeng, XF., Murray, GM. 2006. *Photometric method for the determination of Pb2 following separation and preconcentration using a templated ion-exchange resin*. J. Anal. Atom. Spectrosc. 13: 1177–1180. DOI: 10.1039/a705520j.
- [10]. Piletsky, S. A., Andersson, H.S. and Nicholls, I. A. 1999. *Combined hydrophobic and electrostatic interaction-based recognition in molecularly imprinted polymers*. Macromolecules, 32: 633-636.
- [11]. Kempe, M., and Mosbach, K., 1991. *binding studies on substrate and enantio-selective molecularly imprinted polymers*, Anal. Lett., 24:1137-1145.
- [12]. Lanza, F. and Sellergren, B. 2004. *Molecularly imprinted polymer via high-throughput and combinatorial techniques*. Macromol. Rapid Commun. 25:59-68.
- [13]. Mullett, M., Martin, P. and Pawliszyn, J. 2001. *In tube molecularly imprinted polymer Solid-phase Microextraction for the selective Determination of Propranolol*. Anal. Chem., 73:2383-2389.