

واژه‌های کلیدی:

پلیمرهای قالب مولکولی،
چارچوب‌های فلز-آلی،
چارچوب‌های آلی-
کووالانسی،
کامپوزیت‌ها و آماده‌سازی
نمونه

توسعه کامپوزیت‌های پلیمری ساخته‌شده از پلیمرهای قالب مولکولی با تلفیق آن‌ها با چارچوب‌های آلی-کووالانسی و فلز-آلی برای کاربردهای زیست‌محیطی، علوم پزشکی و ایمنی غذایی

زهرا سلیمی بروجنی، سیده بنت‌الهدی حسینیان، میلاد غنی*
مازندران، دانشگاه مازندران، دانشکده شیمی، گروه شیمی تجزیه، آزمایشگاه جداسازی

چکیده ...

به‌کارگیری جاذب‌هایی با ساختارهای جدید و مهندسی‌شده، با قابلیت برقراری ارتباط اختصاصی با گونه هدف و دامنه کاربرد گسترده، رویکردی نوآورانه و کارآمد در روش‌های تجزیه‌ای خصوصاً با کاربردهای زیست‌محیطی، به‌شمار می‌آید. فناوری‌های آماده‌سازی نمونه مبتنی بر پلیمرهای با قالب مولکولی، این قابلیت را دارند که بخش عمده‌ای از الزامات سامانه ایده‌آل آماده‌سازی نمونه را برآورده کنند. با این حال، به‌دلیل برخی محدودیت‌ها و کاستی‌های ذاتی، همچنان تردیدهایی در مورد بهره‌وری و قابلیت کاربرد عملی Molecularly Imprinted Polymers (MIPs) متداول وجود دارد. ادغام MIPها با مواد عملکردی پیشرفته، نه‌تنها راهکار مؤثری برای رفع این چالش‌ها فراهم می‌کند، بلکه دامنه کاربرد این کامپوزیت‌ها را به‌طور چشمگیری گسترش می‌دهد. این مقاله، مروری به بررسی تازه‌ترین پیشرفت‌ها در راهبردهای سنتز و کاربردهای کامپوزیت‌های مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) و چارچوب‌های آلی-کووالانسی (COFs) در روش‌های مختلف آماده‌سازی نمونه می‌پردازد. برای این منظور، ابتدا مقدمه‌ای در خصوص چارچوب‌های فلز-آلی و آلی-کووالانسی مطرح خواهد شد. افزون بر این، ویژگی‌های خاص MIPها مرور شده و خصوصیات ساختاری و عملکردی MOFها و COFها به‌عنوان جاذب‌های پیشرفته مورد بحث قرار می‌گیرد. در ادامه، جدیدترین دستاوردها در طراحی و ساخت کامپوزیت‌های MIP مبتنی بر MOF و COF با تأکید بر کاربردهای عملی آن‌ها جمع‌بندی شده و در پایان، چالش‌ها و چشم‌اندازهای آینده برای توسعه روش‌های تجزیه‌ای مبتنی بر این مواد تشریح می‌شود.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.ghani@umz.ac.ir

۱ مقدمه

فرایند تجزیه‌ی نمونه، عموماً شامل چهار مرحله‌ی اصلی است: نمونه‌برداری، آماده‌سازی اولیه نمونه، اندازه‌گیری تجزیه‌ای و پردازش داده‌ها. در میان این مراحل، آماده‌سازی نمونه به‌عنوان بخش کلیدی در تجزیه و تحلیل شیمیایی و زیستی شناخته می‌شود و اغلب، بخش تعیین‌کننده‌ی اصلی کل فرایند تجزیه‌ای به‌شمار می‌آید. مرحله‌ی آماده‌سازی اولیه نمونه، بیشترین سهم از زمان، منابع و مصرف مواد شیمیایی را به خود اختصاص می‌دهد و بخش عمده‌ای از خطاهای تجزیه‌ای نیز در همین مرحله رخ می‌دهد. اهداف اصلی آماده‌سازی نمونه عبارتند از: غنی‌سازی نمونه‌های هدف، حذف تداخل‌های بافتی پیچیده یا مشتق‌سازی مولکول‌های هدف برای سازگار شدن آن‌ها با روش‌های تجزیه‌ای. در انتخاب روش مناسب آماده‌سازی نمونه برای تجزیه‌های کیفی و کمی، عواملی مانند حالت فیزیکی نمونه (جامد، مایع، نیمه‌جامد یا گاز)، ویژگی‌های مولکولی نمونه هدف (نظیر pKa، حالیت، آب‌گریزی، قطبیت و پایداری)، پیچیدگی بافت نمونه و منابع و امکانات موجود مدنظر قرار می‌گیرند [۱]. فارغ از نوع روش آماده‌سازی نمونه، ویژگی‌های فاز استخراج‌کننده، تعیین می‌کند که چه طیفی از ترکیبات، از قطبی تا غیرقطبی، می‌توانند به‌طور هم‌زمان استخراج شوند. از این رو، عدم‌گزینش‌پذیری و حساسیت نسبت به تداخل‌های بافتی، دو نقطه‌ضعف مهم در بسیاری از روش‌های رایج به‌شمار می‌روند که پژوهشگران را به سوی توسعه‌ی مواد عملکردی گزینش‌پذیر، سوق داده است. به همین دلیل، فن‌های استخراج مبتنی بر جاذب، مانند استخراج فاز جامد (Solid Phase Extraction)، محبوبیت روزافزونی یافته‌اند. در این راستا، طیف وسیعی از جاذب‌ها با قطبیت‌ها و تخلخل‌های متفاوت و سازوکارهای شناسایی گوناگون توسعه یافته‌اند تا گزینش‌پذیری و حساسیت روش‌های تجزیه‌ای را به‌طور چشمگیری افزایش دهند. علاوه بر این، قابلیت بازیافت بالا و قابلیت استفاده‌ی مجدد جاذب‌ها می‌تواند هزینه‌ها را کاهش دهد و نگرانی‌های زیست‌محیطی را برطرف سازد. نکته‌ی مهم دیگر آن است که بسیاری از جاذب‌ها را می‌توان از طریق رویکردهای مقیاس‌پذیر، سبز و پایدار سنتز کرد و آن‌ها را به انتخاب‌هایی امیدبخش برای کاربرد در روش‌های تجزیه‌ای تبدیل کرد [۲]. در این میان، پلیمرهای قالب‌مولکولی (MIPs) با جایگاه‌های اتصال طراحی‌شده به‌صورت تقلید از پادتن‌ها، ساخته می‌شوند تا توانایی شناسایی اهداف شیمیایی و زیستی متنوع را داشته باشند. MIPها به‌دلیل گزینش‌پذیری بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی، سهولت سنتز و هزینه‌ی کم، به‌طور گسترده در آماده‌سازی اولیه نمونه، حسگرهای شیمیایی و زیستی،

کانالیزگر، پاک‌سازی محیط‌زیست و سایر حوزه‌ها، مورد استفاده قرار گرفته‌اند. با این حال، پلیمرهای قالب‌مولکولی متداول، هنگام ایفای نقش به‌عنوان فاز استخراج‌کننده در روش‌های آماده‌سازی نمونه با چالش‌هایی روبه‌رو هستند؛ از آن جمله می‌توان به کندی سینتیک اتصال، ظرفیت جذب محدود، نشت الگو (Template Leakage) و ضعف در شناسایی و استخراج طیف گسترده‌ای از اهداف، اشاره کرد. این کاستی‌ها را می‌توان تا حد زیادی با به‌کارگیری راهبردهای قالب‌گذاری متفاوت، از قبیل قالب‌گذاری سطحی، نانوقالب‌گذاری، قالب‌گذاری با الگوی ساختگی (Dummy Template)، قالب‌گذاری چندالگو و قالب‌گذاری با مونومرهای چندکارکردی برطرف کرد [۳]. راهبردهای نوین قالب‌گذاری، شامل ترکیب MIPها با مواد عملکردی دیگر و تولید کامپوزیت‌های چندمنظوره موسوم به کامپوزیت‌های MIP، رویکردی کارآمد و رو به‌گسترش است. این کامپوزیت‌ها را می‌توان با اهداف گوناگون از جمله افزایش سطح ویژه، ارتقای ظرفیت جذب، بهبود پایداری فیزیکی - شیمیایی و افزایش دسترسی به جایگاه‌های اتصال در MIPها، طراحی کرد. ادغام MIPها با مواد عملکردی، می‌تواند از طریق برهم‌کنش‌های کووالانسی یا غیرکووالانسی مانند پیوند هیدروژنی، نیروهای واندروالس، برهم‌کنش‌های یونی یا آب‌گریز انجام شود [۴]. تاکنون، انواع مختلفی از مواد عملکردی در مقیاس میکرو/نانو مانند Fe_3O_4 ، گرافن، نقاط کوانتومی، پلی‌استایرن، کیتوسان و نانوذرات TiO_2 با موفقیت در ترکیب با MIPها به کار رفته‌اند و کارایی آن‌ها را در حالت‌های مختلف SPE به‌طور قابل‌توجهی بهبود داده‌اند. در این میان، کامپوزیت‌های MIP مبتنی بر چارچوب‌های فلز-آلی (Metal Organic Framework) و چارچوب‌های آلی-کووالانسی (Covalent Organic Frameworks)، به‌دلیل تطبیق‌پذیری بالا، ویژگی‌های شناسایی مطلوب و کارکرد عملی چشمگیر در آماده‌سازی نمونه مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵،۶]. نکته‌ی قابل توجه آن‌که ادغام MIPها با MOFها/COFها می‌تواند بر محدودیت‌های ذاتی MIPها از جمله سطح ویژه پایین، تخلخل محدود و کندی انتقال جرم غلبه کند. معیارهای انتخاب MOF/COF مناسب برای سنتز کامپوزیت‌های MIP معمولاً به عواملی نظیر شرایط سنتز، پایداری ساختار MOF/COF، ماهیت نمونه هدف، گروه‌های عاملی MIP و نوع کاربرد مورد نظر بستگی دارد. از این رو، این مطالعه به ویژگی‌های مولکولی، خصوصیات شناسایی و کاربردهای کامپوزیت‌های MOF/COF-MIP در آماده‌سازی نمونه، می‌پردازد. همچنین در ابتدا، معیارهای ضروری در به‌کارگیری MIPها در آماده‌سازی

توجه قرار گیرد. برای نمونه، مدل همدمای فروندلیش می تواند درک دقیقی از میزان یکنواختی جایگاه‌های پیونددهی در بیشتر پلیمرهای با قالب مولکولی غیرکووالانسی ارائه کند. در این مدل، شاخص ناهمگنی بین ۰ تا ۱ متغیر است؛ مقدار ۱ بیانگر همگنی کامل و مقادیر نزدیک به صفر بیانگر افزایش ناهمگنی هستند [۱۴]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که به‌طور کلی، MIPها جایگاه‌های پیونددهی ناهمگن‌تری نسبت به NIPها دارند. پس از تهیهی NIPها، در مرحله‌ی خشک کردن، مولکول‌های حلال به‌دام‌افتاده در اسکلت پلیمر، تبخیر شده و منافذی در بافت NIP ایجاد می‌کنند. در مقابل، MIPها علاوه بر این منافذ، حفره‌های قالب‌گذاری شده (حافظه‌ی قالب) را نیز در ساختار خود دارند و به همین دلیل، ناهمگنی بیشتری نسبت به NIPها نشان می‌دهند. برای افزایش همگنی جایگاه‌های پیونددهی در MIPها، روش‌های قالب‌گذاری سطحی جهت‌دار توسعه یافته‌اند. در این روش، مولکول‌های قالب ابتدا از طریق تعاملات اختصاصی روی سطح زیرلایه تثبیت می‌شوند، سپس، قبل از انجام قالب‌گذاری، ضخامت لایه‌ی پلیمری به‌گونه‌ای کنترل می‌شود که از فرورفتن بیش از حد قالب جلوگیری شود. این راهبرد، به‌ویژه برای قالب‌های بزرگ مولکولی با محدودیت انتقال جرم، مزایای چشمگیری فراهم می‌کند؛ زیرا تنها بخشی از مولکول‌های قالب، نقش فعال در فرایند قالب‌گذاری دارند و سایر مولکول‌ها نیازی به نفوذ عمیق به ساختار پلیمر در مرحله‌ی شناسایی ندارند. قطبیت، ثابت دی‌الکتریک و سایر ویژگی‌های حلال، نقش مهمی در میزان تورم MIPها ایفا می‌کنند. رسیدن کامل جایگاه‌های پیونددهی به حالت اشباع، شرطی اساسی برای انجام صحیح و قابل اعتماد آزمایش‌های جذب به‌شمار می‌رود. از این رو، معمولاً محلول‌های استاندارد نمونه با غلظت‌های بالا، به‌کار می‌روند. در تهیهی این محلول‌ها، اغلب پژوهشگران نمونه را در همان حلالی حل می‌کنند که در سنتز MIPها استفاده شده است؛ زیرا چنین حلالی معمولاً حلالیت بالاتری برای مولکول هدف دارد. معمولاً مشاهده می‌شود که کمترین میزان تورم MIPها، زمانی رخ می‌دهد که در معرض حلال تخلخل‌زا (پوراژن) قرار می‌گیرند. از آنجا که بیشترین گزینش‌پذیری و قوی‌ترین پیونددهی MIPها، زمانی به‌دست می‌آید که نمونه در همان حلال مورد استفاده در سنتز پلیمر حل شده باشد، استفاده از محیط استخراج متفاوت از پوراژن می‌تواند باعث شود که برخلاف نتایج آزمایش جذب، MIP پیونددهی اختصاصی کافی نشان ندهد. بنابراین، برای ارزیابی دقیق توان پیونددهی MIPها، آزمون‌های جذب باید در همان محیطی انجام گیرند که MIP قرار است در آن مورد استفاده قرار گیرد [۱۵].

آغازگر/کاتالیزور و همچنین متغیرهای موثر در سنتز مانند دما و زمان پلیمری‌شدن یا نسبت مولی مواد، مرحله‌ی حذف قالب نیز نقشی تعیین‌کننده در گزینش‌پذیری پلیمر نهایی ایفا می‌کند [۱۱]. پس از پلیمری‌شدن، معمولاً MIPها با حجم زیادی از حلال شوینده شسته می‌شوند تا مولکول‌های قالب به‌طور کامل حذف شوند. با این حال، با وجود پایداری بالای MIPها، قرار گرفتن طولانی‌مدت آن‌ها در معرض حلال‌ها، می‌تواند به غیرفعال‌شدن جایگاه‌های اتصال و کاهش گزینش‌پذیری منجر شود. پدیده‌ای مشابه، در روش‌های بدون استفاده از حلال، مانند تکلیس برای حذف قالب، نیز مشاهده می‌شود؛ زیرا گروه‌های عاملی آلی، به‌دماهای بالا حساسند و ممکن است در اثر تماس طولانی‌مدت با حرارت، دچار تجزیه‌ی حرارتی شوند. ارزیابی گزینش‌پذیری MIPها معمولاً با محاسبه‌ی ضریب قالب‌گذاری (Imprinting Factor) و ضریب گزینش‌پذیری (Selectivity Factor) انجام می‌شود. با این حال، دو خطای رایج در این فرایند وجود دارد که این دو خطا به شرح زیر است [۱۲]: نخست، برخی پژوهشگران مرحله‌ی حذف قالب را برای پلیمرهای بدون قالب (Non-Imprinted Polymers) حذف می‌کنند، زیرا در سنتز آن‌ها از مولکول قالب استفاده نشده است. این کار معمولاً با هدف کاهش مصرف حلال و کاهش تولید پسماند انجام می‌شود. اما، حذف این مرحله، سبب می‌شود ظرفیت جذب NIPها، به‌ویژه در پلیمرهای متورم‌شونده، به‌طور غیرواقعی پایین گزارش شود و در نتیجه، مقدار IF محاسبه‌شده معتبر نباشد. دوم، هنگام بررسی ظرفیت جذب MIPها و NIPها نسبت به ترکیبات مزاحم (که معمولاً مشابه‌های ساختاری هستند)، غالباً از روش‌های سوانگاری برای محاسبه‌ی SF استفاده می‌شود. اما، معمولاً هیچ بهینه‌سازی اختصاصی برای اندازه‌گیری غلظت این ترکیبات مزاحم انجام نمی‌گیرد و همان شرایط سوانگاری بهینه‌شده برای نمونه اصلی به‌کار می‌رود. در نتیجه، غلظت ترکیبات مزاحم کمتر از مقدار واقعی اندازه‌گیری می‌شود و این امر می‌تواند به تفسیر نادرست ظرفیت جذب پایین MIPها نسبت داده شود.

۲-۲ حساسیت

حساسیت MIPها ناشی از میل پیونددهی بالا و ظرفیت غنی‌سازی قابل توجه آن‌ها است. این پارامترها را می‌توان با استفاده از مدل‌های همدمای مختلفی، از جمله ایزومرهای لانگمویر، فروندلیش، تمکین، دوینین‌رادوشکویچ یا تیتراکورد همدمای رنگ‌سنجی مورد ارزیابی قرار داد [۱۳]. ناهمگنی جایگاه‌های پیونددهی، از دیگر عواملی است که باید مورد

۲-۳ سینتیک پیوند

فرایند شناسایی مولکولی توسط MIPها شامل چند مرحله است: انتقال جرم مولکول‌های نمونه از محلول به سطح پلیمر، ایجاد تغییرات ساختاری در مولکول هدف و در نهایت نفوذ مولکول به داخل حفره‌های قالب‌گذاری‌شده. این فرایند معمولاً زمان‌بر است و در نتیجه، MIPها اغلب سینتیک پیوند کندی از خود نشان می‌دهند. سرعت پیوند این پلیمرها تحت تأثیر عواملی مانند موقعیت فضایی حفره‌ها در بافت پلیمر، نوع سازوکار شناسایی، ویژگی‌های مولکول هدف (اندازه، گروه‌های عاملی و بار سطحی) و شرایط محیطی است. یکی از مسائل مهم این است که MIPهای سنتز شده از طریق قالب‌گذاری کووالانسی به‌طور معمول سینتیک پیوند کندتری دارند، زیرا پیوندهای کووالانسی تشکیل شده طی فرایند قالب‌گذاری بسیار محکمند و تشکیل کمپلکس میان مونومرهای عاملی و مولکول قالب با سرعت کمتری انجام می‌شود. در نتیجه، رسیدن به تعادل دشوار شده و سرعت جداسازی کاهش می‌یابد. نمونه بارز این گروه، MIPهای مبتنی بر بورات‌ها هستند که قادرند با طیف وسیعی از مولکول‌های دارای گروه سیس‌دیول پیوند برقرار کنند [۲]. در مقابل، در MIPهای غیرکووالانسی، نوع برهم‌کنش میان مونومرهای عاملی و مولکول قالب، بسته به ماهیت مولکول‌ها متفاوت است. اگرچه قدرت این پیوندها از پیوندهای کووالانسی ضعیف‌تر است، اما همان‌طور که اشاره شد، ناهمگنی جایگاه‌های شناسایی در این پلیمرها بیشتر است. بهبود سینتیک پیوند در این سامانه‌ها معمولاً با افزایش تعداد حفره‌های قالب‌گذاری‌شده همراه است که نیازمند مقدار بیشتری مولکول قالب در پلیمری شدن است. با این حال، مصرف بیش از حد مولکول قالب می‌تواند پایداری پیوند را مختل کند. از سوی دیگر، برای حفظ ساختار حفره‌ها معمولاً از مقادیر زیاد پیونددهنده‌های عرضی استفاده می‌شود. این موضوع باعث ایجاد بافت پلیمری بسیار متراکم شده و دسترسی به مکان‌های شناسایی و تعداد آن‌ها در واحد جرم را محدود می‌کند، که در نهایت منجر به کند شدن سینتیک پیوند می‌شود. افزون بر این، حذف ناقص مولکول قالب ممکن است تعداد مکان‌های شناسایی واقعی را کاهش داده و ظرفیت جذب و میل ترکیبی را پایین بیاورد. قالب‌گذاری سطحی یکی از راهکارهای مؤثر برای بهبود انتقال جرم است. با ایجاد لایه نازک از MIPها روی بسترهای مختلف و کنترل دقیق ضخامت آن، پیشرفت چشمگیری در سرعت پیوند حاصل شده است. ضخامت و چگالی لایه، نقش بسیار مهمی در انتقال جرم دارند؛ بنابراین روش‌هایی مانند پلیمری شدن سل-ژل و الکتروپلیمری شدن که امکان کنترل دقیق ساختار لایه را فراهم

می‌کنند، ترجیح داده می‌شوند. البته لایه‌های بسیار ضخیم همان مشکلات قالب‌گذاری عمده را ایجاد می‌کنند و لایه‌های بیش از حد نازک نیز ممکن است ظرفیت پیوند اختصاصی را کاهش دهند. یکی دیگر از راهکارهای مهم برای بهبود سینتیک پیوند، افزایش تخلخل MIPها است که انتقال جرم را تسریع می‌کند. این هدف از چند مسیر قابل دستیابی است [۲]:

۱. استفاده از میسل‌های سطح‌فعال برای ایجاد ساختارهای متخلخل در شبکه پلیمری. این روش محدود به مسیرهای خاصی مانند سل-ژل یا قالب‌گذاری فلزی است و حذف کامل سطح‌فعال نیز نیازمند شرایط سختی مانند تکلیس است که ممکن است به مواضع شناسایی آسیب برساند.
۲. ساخت لایه‌های MIP روی قالب‌های موقت و حذف این قالب‌ها برای تولید ساختارهای توخالی. حذف این بسترها اغلب با محلول فلوریده‌یورژن انجام می‌شود که ممکن است به مکان‌های پیوند آسیب بزند. همچنین لایه‌های بسیار نازک حاصل، شکننده بوده و ممکن است منجر به کاهش میل ترکیبی شوند.
۳. ترکیب MIPها با مواد متخلخل با سطح ویژه و نظم منافذ بالا. این دسته از مواد، قابلیت تنظیم گسترده در اندازه منافذ داشته و مزایای هم‌افزایی قابل توجهی از MIPها و مواد عملکردی ایجاد می‌کنند.

۳ انتخاب مواد عملکردی برای تهیه ترکیبات MIP

همان‌طور که اشاره شد، ترکیب کردن MIPها با مواد عملکردی نه تنها بسیاری از محدودیت‌های ذاتی MIPهای سنتی را به‌طور چشمگیری برطرف می‌کند، بلکه می‌تواند ویژگی‌های جدید و ارزشمندی را نیز به ترکیب نهایی بیفزاید و کارایی عملی آن را افزایش دهد. نمونه‌های شاخص این حوزه، شامل MIPهای مغناطیسی، مقاوم در برابر حرارت، فلورسانس‌محور و مبتنی بر مایعات یونی هستند [۱۶]. در طراحی و مهندسی ترکیبات MIP، معمولاً لایه‌ی MIP به‌صورت پوشش خارجی بر سطح کامپوزیت قرار می‌گیرد؛ زیرا این لایه، وظیفه‌ی شناسایی اختصاصی هدف، تسهیل انتقال جرم و ایجاد سینتیک پیوند سریع را بر عهده دارد. هنگام انتخاب مواد عملکردی، باید پارامترهایی همچون هزینه، سمیت، گروه‌های عاملی موجود، سهولت سنتز، ویژگی‌های پیونددهی و پایداری فیزیکی و شیمیایی مدنظر قرار گیرند؛ این موارد در شکل ۲ نیز نشان داده شده‌اند. قابلیت طراحی، تنظیم‌پذیری دقیق و امکان عملکردی‌سازی ساختارهای متخلخل MOFها و COFها، این مواد را به گزینه‌هایی بسیار مناسب برای کاربردهای گسترده

را برای کاربردهای مورد نظر به طور دقیق تنظیم کنند [۱۹]. اصلاحات ساختاری مختلف نیز قادرند میل ترکیبی و گزینش پذیری MOFها را افزایش دهند. برای نمونه، پیونددهی لیگاندهای نیتروژن دار ویژه فلز می تواند میل ترکیبی را افزایش دهد و آب گریزی را کاهش دهد. همچنین وجود گروه های عاملی دهنده ی اکسیژن یا گوگرد بر سطح MOFها موجب بهبود عملکرد جذب و گزینش پذیری برای یون های فلزی از گروه ها و حالت های اکسایشی متفاوت می شود. این اصلاحات، ابزار ارزشمندی برای تنظیم خواص MOFها در کاربردهای جذب و جداسازی به شمار می روند. تغییر ویژگی های الکترونی MOFها از طریق فرایندهای عملکردی سازی نیز، می تواند با ترکیبات یونی هدف را فراهم کند. این امر، ظرفیت جذب را افزایش داده، دامنه ی کاربرد MOFها را در جذب گونه های قطبی گسترش می دهد. همچنین ایجاد نقایص کنترل شده یا انجام اصلاحات پساستتزی، مانند ایجاد مکان های فلزی باز در گره های MOF، موجب افزایش برهم کنش با گازهای آلیکالی لوئیس شده و ظرفیت جذب را به ویژه در غلظت های پایین افزایش می دهد. افزون بر این، اصلاح سطوح دیواره ی منافذ MOF با گروه های قطبی، راهبردی کارآمد برای افزایش جذب گازهای قطبی از طریق پیوند هیدروژنی یا برهم کنش های یونی است [۲۰]. به دلیل تخلخل بالا و سطح ویژه ی بزرگ، MOFها بسترهایی بسیار مناسب برای ترکیب با MIPها محسوب می شوند. ترکیبات MOF-MIP معمولاً از طریق پوشش دهی لایه ی نازک از MIP روی سطح MOF تهیه می شوند. این مواد ترکیبی، ضمن حفظ ویژگی های ممتاز MOF و MIP، بسیاری از ضعف های هر دو ماده را جبران می کنند و کارکردی متمایز ایجاد می کنند. از آنجا که MOFها ترکیباتی کوئوردیناسیونی هستند که در آن ها اتم فلزی مرکزی به عنوان اسید لوئیس و لیگاند به عنوان باز لوئیس عمل می کند، در محیط های آبی، احتمال جایگزینی لیگاند با مولکول های آب وجود دارد. اسیدیته ی مرکز فلزی، قلیابیت لیگاند، نوع برهم کنش میان آن ها و همچنین موانع فضایی، همگی بر پایداری MOFها اثر گذارند. در مقابل، اسکلت انعطاف پذیر MIPها نیز به دلیل وجود پیوندهای C-C تک گانه، مستعد تغییر شکل و تجمع است؛ موضوعی که می تواند منجر به افت گزینش پذیری، کاهش ظرفیت جذب و افت پایداری مکانیکی شود. معرفی MOFها با اسکلت سخت به ساختار MIP می تواند از تغییر شکل حفره های قالب گذاری شده جلوگیری کرده و در عین حال، لایه ی MIP نیز با ایجاد چسبندگی بالا بر سطح MOF موجب افزایش پایداری شیمیایی و مکانیکی



شکل ۲. نکات مهم برای انتخاب مواد کاربردی برای تهیه کامپوزیت های مبتنی بر MIP

تبدیل می کند. مشابه MIPها، چارچوب های MOF و COF نیز به طور ذاتی دارای منافذ و حفره هایی هستند که بخشی از ساختار هندسی آن ها را تشکیل می دهد. از این رو، به کارگیری MOFها و COFها به عنوان بستری متخلخل برای سنتز MIPها می تواند به طور قابل توجهی کیفیت و کارایی کامپوزیت های حاصل را بهبود دهد. این بهبود عمدتاً ناشی از افزایش تعداد منافذ، بالا رفتن حساسیت و تقویت توانایی شناسایی انتخابی است. در بخش های بعد، فرایند آماده سازی و ویژگی های هر دو گروه ترکیبات MOF-MIP و COF-MIP به طور جداگانه مورد بررسی قرار خواهد گرفت [۱۷، ۱۸].

۳-۱ ترکیبات MOF-MIP

MOFها دسته ای از مواد بلوری متخلخل هستند که از شبکه ی منظم و دوره ای تشکیل شده اند. این شبکه از اتصال مراکز فلزی معدنی (یون های فلزی یا خوشه های فلزی) به لیگاندهای آلی، از طریق فرایندهای خودآرایی ایجاد می شود. ساختارها و ویژگی های بسیار متنوعی از MOFها را می توان با تنظیم نوع مرکز فلزی و نوع لیگاند آلی سنتز کرد. چنین تنظیماتی، امکان کنترل اندازه ی منافذ و افزودن گروه های عاملی را فراهم می کند و در نهایت، MOFهایی با کاربردهای اختصاصی فراهم می آورد. متغیرهای سنتزی نیز نقش تعیین کننده ای در ویژگی های MOFها دارند. پارامترهایی مانند دمای واکنش، ترکیب حلال و زمان واکنش می توانند بر درجه ی بلورینگی، نظم منافذ و فعالیت سطحی MOFها اثر بگذارند. با کنترل دقیق این متغیرها در حین سنتز، پژوهشگران قادر خواهند بود خصوصیات MOFها

۳-۲ ترکیبات COF-MIP

COFها، دسته‌ای از مواد متخلخل هستند که از طریق پیوندهای کووالانسی میان واحدهای آلی ساخته می‌شوند. این مواد، دارای سطح ویژه بسیار بالا، پایداری حرارتی مناسب، توزیع محدود اندازه‌ی منافذ و چگالی پایین هستند. افزون بر این، COFها در مقایسه با MOFها از پایداری شیمیایی و قابلیت بازیافت بالاتری برخوردارند. مجموعه‌ی این ویژگی‌ها، COFها را به جاذب‌هایی کارآمد با ظرفیت جذب بالا و سینتیک جذب سریع تبدیل کرده و موجب شده است که در شیمی تجزیه، به‌عنوان بسترهای جداسازی و مواد جاذب، کاربردهای گسترده‌ای پیدا کنند. در حال حاضر، COFها عمدتاً از طریق روش‌هایی مانند گرمایش یونی، سنتز حلال‌گرمایی و سنتز به کمک مایکروویو تهیه می‌شوند. با توجه به تخلخل قابل تنظیم و امکان مهندسی دقیق اندازه‌ی منافذ، این مواد در ذخیره‌سازی و جداسازی گازهایی همچون هیدروژن، متان و دی‌اکسیدکربن کاربرد فراوانی دارند. افزون بر این، به دلیل ساختار متخلخل و امکان اصلاح ترکیب شیمیایی، COFها به‌عنوان کاتالیزور در واکنش‌های آلی و سنتزهای نامتقارن مورد استفاده قرار می‌گیرند و مزایایی مانند بازده بالا، گزینش‌پذیری مناسب و قابلیت بازیافت ارائه می‌کنند [۲۳]. همچنین، COFها به دلیل خواص ساختاری و الکترونی ویژه، در طراحی مواد نوری-الکترونیکی و حسگرها نیز جایگاه خود را پیدا کرده‌اند. فرایند توسعه‌ی COFها، مشابه روند پیشرفت MOFها است. نخست، روش‌های سنتزی در حال بهبود هستند تا امکان تهیه‌ی COFها به صورت ساده‌تر، کاراتر و با کنترل بیشتر فراهم شود. دوم، طراحی ساختارهای جدید COF سبب شده است که مجموعه‌ای از این مواد با ویژگی‌ها و کارکردهای اختصاصی تولید شوند که در جذب گاز و الکتروکاتالیز کارایی قابل توجهی نشان داده‌اند. سوم، اصلاح عملکردی COFها، حوزه‌ای رو به گسترش است و پژوهشگران با بررسی گروه‌های عاملی متنوع، در پی افزودن قابلیت‌ها و کاربردهای جدید به این مواد هستند. ویژگی‌هایی همچون سنتز نسبتاً ساده، اندازه‌ی منافذ قابل تنظیم و بلوک‌های ساختمانی مهندسی‌پذیر، COFها را گزینه‌ای مناسب برای ترکیب با MIPها کرده است. برای نمونه، ژائو و همکاران، هفت نوع MIP با ساختار COF مغناطیسی سنتز کردند که از پاسخ‌دهی مغناطیسی، سطح ویژه بالا و توانایی شناسایی مولکولی برخوردار بودند و کارایی بسیار خوبی در جداسازی سیانامیدو-۳-۱-گلوکوزید (C3G) از نمونه‌های پیچیده نشان دادند [۲۴]. در یک راهبرد سنتزی در دمای محیط، نوعی COF جدید حاوی مکان‌های قالب‌گذاری شده از طریق

MOF می‌شود [۲۱]. بدین ترتیب، نواقصی مانند سطح ویژه‌ی پایین، تخلخل محدود و کندی انتقال جرم که در MIPهای خالص وجود دارد، به‌طور مؤثری برطرف می‌شوند و در نتیجه گزینش‌پذیری و کارایی کامپوزیت به صورت قابل توجهی افزایش می‌یابد. برای نمونه، درحالی‌که کاربردهای MIPها در ذخیره‌سازی، جداسازی و تشخیص گازها محدود است، MOFها ظرفیت بالایی در حوزه‌های جداسازی مانند جداسازی CO₂، جداسازی گازهای بی‌اثر، نم‌زدایی (از بین بردن سولفور)، گنجایش مولکولی، جداسازی کایرال و بسیاری موارد دیگر نشان داده‌اند. روند توسعه‌ی MOFها را می‌توان در سه محور اصلی به شرح زیر خلاصه کرد:

(۱) بهبود مستمر روش‌های سنتز برای دستیابی به سنتزی ساده‌تر، کارآمدتر و کنترل‌پذیرتر. ظهور راهبردهای نوین سنتزی، امکان تولید مؤثر به‌ویژه در مقیاس بزرگ را فراهم ساخته است.

(۲) طراحی منطقی ساختار و سنتز MOFهای جدید برای کنترل دقیق ویژگی‌هایی مانند ساختار منافذ و شیمی سطح، که موجب گسترش کاربردهای MOF در جذب، جداسازی، کاتالیز و حسگری شده است.

(۳) توسعه‌ی عملکردهای جدید از طریق اصلاح سطح یا سنتز ساختارهای هسته-پوسته، که MOFها را به مواد چندمنظوره با قابلیت‌های کاربردی گسترده تبدیل کرده است. معیارهای انتخاب MOF مناسب معمولاً به عواملی مانند پایداری، شرایط سنتز، ماهیت نمونه هدف و نوع کاربرد بستگی دارد. تاکنون طیف گسترده‌ای از MOFها با MIPها ترکیب شده‌اند؛ از جمله مجموعه‌ی MILمانند MIL-101، MIL-100، MIL-53، MIL-10، مجموعه‌ی UiOمانند UiO-66، مجموعه‌ی ZIFمانند ZIF-8، مجموعه‌ی HKUSTمانند HKUST-1 و MOFهای دیگر مانند MOF-5 و MOF-808.

برای نمونه، وو و همکاران، نوعی ترکیب نوین MOF-MIP را با عملکردی‌سازی سطح هسته‌ی MOFهای مغناطیسی از طریق پیونددهی اسیدبوریک تهیه کردند [۲۲]. نانوذرات ترکیبی (MIPs/TBA/MIL-101@FeO) به دست آمده، ظرفیت اتصال بسیار بالا برای گلیکوپروتئین‌ها در pH فیزیولوژیکی، رسیدن سریع به تعادل جذب و گزینش‌پذیری مطلوب را نشان دادند. همچنین، این ترکیبات حتی پس از پنج چرخه‌ی استفاده‌ی مجدد، عملکرد جذب قابل توجهی را حفظ کردند و تنها کاهش ۴/۷ درصدی در ظرفیت جذب مشاهده شد. افزون بر این، نانوذرات مذکور توانایی چشمگیری در جذب، غنی‌سازی و جداسازی گلیکوپروتئین‌ها از نمونه‌های زیستی واقعی از خود نشان دادند.

در بخش‌های بعد، نمونه‌هایی از کاربردهای شاخص و عملی ترکیبات MOF/COF-MIP در آماده‌سازی اولیه نمونه، با تمرکز بر حوزه‌های زیست‌پزشکی، ایمنی غذایی و پایش محیط‌زیست مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۴-۱ کاربردهای زیست‌پزشکی

شیمی تجزیه در زیست‌پزشکی نقشی بنیادین ایفا می‌کند؛ زیرا ابزارها، روش‌ها و رویکردهای ضروری را برای درک سامانه‌های زیستی، تشخیص بیماری‌ها، پایش اثربخشی درمان و توسعه‌ی راهکارهای درمانی نوین فراهم می‌سازد. در این حوزه، اندازه‌گیری دقیق نشانگرهای زیستی، متابولیت‌ها، داروها و سایر مولکول‌ها اهمیت حیاتی دارد؛ چراکه این اندازه‌گیری‌ها، مبنای تشخیص بیماری، پیش‌آگاهی و اتخاذ راهبردهای درمانی شخصی‌سازی‌شده را تشکیل می‌دهند. روش‌های تجزیه‌ای، این امکان را فراهم می‌کنند که مولکول‌های زیستی در نمونه‌های پیچیده‌ای همچون خون، ادرار، سرم و انواع بافت‌ها با دقت و صحت بالا شناسایی و اندازه‌گیری شوند. علاوه بر این، شیمی تجزیه در توسعه‌ی سامانه‌های نوین انتقال دارو، طراحی مواد زیستی پیشرفته و ساخت ابزارهای تشخیصی نقش محوری دارد؛ نقشی که به پیشرفت‌های چشمگیر در پزشکی دقیق و ارتقای کیفیت مراقبت‌های درمانی منجر شده است [۲۵]. به‌عنوان مثال، فیروزی چاهک و همکاران، نانو‌ساختار مغناطیسی هسته-پوسته از نوع $(\text{Fe})\text{Fe}_3\text{O}_4@(\text{SiO}_2/\text{PAEDTC})@(\text{MIL}-101)$ سنتز کردند و سپس سطح آن را با لایه‌ی MIP پوشش دادند [۲۶]. این ترکیب برای ریزاستخراج فاز جامد مغناطیسی پخشی (Disper- sive Magnetic Solid Phase Extraction) سریع، گزینش‌پذیر و بسیار حساس دیازینون از نمونه‌های ادرار، پیش از تحلیل با سوانگاری گازی-آشکارساز یونش شعله، مورد استفاده قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، روش پیشنهادی حساسیت بالایی از خود نشان داد و به حدود تشخیص (Limit of Detection) و حد کمی‌سازی (Limit of Quantification) به ترتیب برابر با 0.005 و 0.017 نانوگرم بر میلی‌لیتر دست یافت. این روش آماده‌سازی نمونه، بازیابی بالا، بازه‌ی خطی گسترده، ضریب پیش‌تغلیظ قابل‌توجه و دقت رضایت‌بخش ارائه کرد. بر این اساس، روش توسعه‌یافته گزینه‌ای مناسب برای تعیین مقادیر جزئی دیازینون در نمونه‌های واقعی ادرار است. ترکیبات MOF/COF-MIP همچنین در سامانه‌های انتقال دارو و پلتفرم‌های تشخیصی پزشکی چشم‌انداز بسیار امیدبخشی نشان می‌دهند. سامانه‌های انتقال دارو مبتنی بر MOF/COF-MIP قادرند هدف‌گیری اختصاصی، بارگذاری دارویی بالا و رهایش

ادغام مرحله‌به‌مرحله‌ی ۱،۶-هگزاندی‌آمین در سطح نانوذرات مغناطیسی اصلاح‌شده تهیه شد. ترکیب حاصل، علاوه بر سادگی تهیه، ظرفیت جذب بالا و گزینش‌پذیری برتر برای C3G نسبت به سایر فلاونوئیدها و اسیدهای فنولیک نشان داد. همچنین، MOF/COF-MIP‌های مغناطیسی پایداری بسیار مطلوبی در طی ده چرخه‌ی متوالی جذب و جذب از خود ارائه کردند. این مطالعه رویکردی نوآورانه برای استخراج و جداسازی آنتوسیانین‌های خالص و حتی ترکیبات طبیعی ناپایدار ارائه می‌کند.

۴ کاربردهای ترکیبات MOF/COF-MIP در آماده‌سازی اولیه‌ی نمونه

ترکیبات MOF/COF-MIP به دلیل برخورداری از ویژگی‌های ساختاری و عملکردی ممتاز، قادرند نیازهای متنوع آماده‌سازی اولیه‌ی نمونه را در شرایط گوناگون برآورده سازند. این ترکیبات دامنه‌ی گسترده‌ای از کاربردها را پوشش می‌دهند که مهم‌ترین موارد آن‌ها عبارتند از:

۱. جذب و جداسازی گازها: ترکیبات MOF/COF-MIP به دلیل وجود منافذ منظم، سطح ویژه‌ی بسیار بالا و قابلیت شناسایی اختصاصی، می‌توانند به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای انواع گازها عمل کرده، جذب انتخابی آن‌ها را برای اهداف جداسازی، خالص‌سازی و ذخیره‌سازی امکان‌پذیر سازند.
۲. به‌عنوان بستر کاتالیزوری: این ترکیبات قابلیت ایفای نقش به‌عنوان حامل یا بستری مناسب برای تثبیت کاتالیزورها را دارند. حضور مکان‌های فعال و قابلیت تنظیم ساختار منافذ، سبب می‌شود که جداسازی انتخابی بستر و افزایش کارایی و سرعت واکنش‌های کاتالیزوری به‌طور مؤثری تسهیل شود.
۳. کاربرد در انتقال دارو: ترکیبات MOF/COF-MIP ظرفیت بالایی برای استفاده به‌عنوان حامل‌های دارویی نشان داده‌اند. کنترل‌پذیری آزادسازی دارو، پایداری مناسب و امکان اصلاح سطحی این ترکیبات، آن‌ها را برای توسعه‌ی سامانه‌های پیشرفته‌ی انتقال دارو مناسب می‌سازد. افزون بر این، این مواد می‌توانند به‌عنوان جاذب‌های مؤثر برای آلاینده‌ها نیز عمل کرده، در حوزه‌های محیط‌زیست، به‌ویژه در تصفیه‌ی آب، حذف آلاینده‌های آلی و جداسازی گازهای مضر کاربرد داشته باشند.
۴. کاربردهای زیست‌پزشکی: این ترکیبات در حوزه‌ی زیست‌پزشکی در کاربردهایی همچون تصویربرداری زیستی، زیست‌حسگری، تشخیص مولکولی و جداسازی انتخابی سلول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ساختارهای قابل‌مهندسی و قابلیت اصلاح سطحی، کارکردهای متنوعی را در این حوزه فراهم کرده است.

آن‌ها در ترکیب با MIPها تاکنون به‌طور کامل بهره‌برداری نشده و کاربردهای موجود همچنان محدود است. انعطاف‌پذیری فضایی و قابلیت تغییر شکل پویا در ساختار COFها هنگام ورود مولکول مهمان، که از دیدگاه نظری مزیتی منحصر به فرد برای ساخت کامپوزیت‌های MIP محسوب می‌شود، در عمل کمتر مورد استفاده قرار گرفته است. توسعه‌ی پژوهش‌ها در این حوزه می‌تواند افق‌های جدیدی را برای کاربرد COF-MIPها بگشاید.

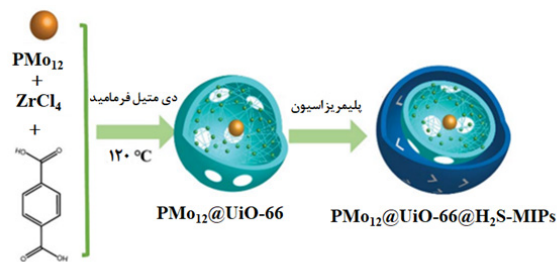
۲. MIPها نقش مهمی در آزمون‌های تجزیه‌ای ایفا می‌کنند، اما سازوکار دقیق برهم‌کنش‌های آن‌ها با مولکول‌های هدف همچنان به‌طور کامل شناخته نشده است. درک عمیق‌تر از سازوکار شناسایی مولکولی می‌تواند به بهینه‌سازی دقیق‌تر پارامترهای عملکردی، بهبود گزینش‌پذیری و افزایش بازده این پلیمرها کمک کند.

۳. اندازه‌ی کوچک منافذ MOFها محدودیتی اساسی در انتشار و انتقال جرم ترکیبات بزرگ مولکول ایجاد می‌کند. این مسئله کارایی آن‌ها را در جذب و حذف مولکول‌های حجیم کاهش می‌دهد. با وجود پیشرفت‌ها در توسعه‌ی MIPهای ویژه‌ی مولکول‌های زیستی درشت، کاربرد کامپوزیت‌های MOF/COF-MIP برای شناسایی اهداف بزرگ مولکول مانند سلول‌های کامل هنوز بسیار محدود است. رفع این چالش می‌تواند حوزه‌ی کاربرد این کامپوزیت‌ها را به‌طور چشمگیری گسترش دهد.

۴. اگرچه ساختارهای گوناگون MOFها به‌خوبی توصیف شده‌اند، ارتباط میان نوع ساختار و عملکرد هدفمند همچنان کمتر بررسی شده است

۵. با اینکه کامپوزیت‌های MOF/COF-MIP عمدتاً در مرحله‌ی «اثبات مفهوم» قرار دارند، توسعه‌ی دستگاه‌های قابل حمل و ریزسامانه‌های کاربردی مبتنی بر این مواد ضروری است. تجاری‌سازی این فناوری‌ها می‌تواند مسیر انتقال آن‌ها از محیط پژوهشگاهی به کاربردهای صنعتی و بالینی را هموار کند.

در مجموع، کامپوزیت‌های MOF-MIP و COF-MIP اگرچه دارای ویژگی‌های چشمگیر هستند، اما توسعه‌ی کامل ظرفیت‌های آن‌ها مستلزم پژوهش‌های گسترده‌تر در زمینه‌ی طراحی، سنتز، کاربرد و شناسایی سازوکارهای مولکولی است. با پیشرفت روش‌های سنتز، افزایش مقیاس‌پذیری و حرکت به‌سوی فناوری‌های سبز، انتظار می‌رود این ترکیبات به‌سمت کارایی بالاتر، سازگاری محیطی بیشتر، هزینه‌ی کمتر و قابلیت حمل مطلوب‌تر حرکت کنند. در نتیجه، دامنه‌ی کاربردهای آن‌ها در حوزه‌های زیست‌پزشکی، ایمنی غذایی و پایش محیط‌زیست به‌طور قابل‌توجهی گسترش خواهد یافت.



شکل ۴. طرح‌واره‌ی فرایند آماده‌سازی $\text{PMo}_{12}\text{-MIP@UiO-66@H}_2\text{S}$ با ساختار هسته-پوسته.

طرح‌واره‌ای از مراحل ساخت این ساختار هسته-پوسته در شکل ۴ ارائه شده است. این نانوکامپوزیت، در دمای محیط ظرفیت جذب بسیار بالایی برای H_2S نشان داد و حتی در حضور بخار آب، توانایی جداسازی کارآمد $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ را حفظ کرد. احیا و بازیابی جاذب از طریق تصفیه‌ی هوای عبوری در 180°C درجه‌ی سانتی‌گراد و نیز تیمار با اوزون در دمای اتاق امکان‌پذیر بود و این ترکیب توانست ظرفیت پایدار گوگردزدایی خود را طی حداقل شش چرخه‌ی متوالی حفظ کند. در طی فرایند جذب، H_2S به گوگرد تبدیل شد و این کامپوزیت نقش عامل اکسایش-کاهش (Redox) را در فرایند گوگردزدایی ایفا کرد. این یافته‌ها چشم‌اندازهای جدیدی را در حوزه حذف، جداسازی و بهره‌برداری از H_2S گشوده و زمینه را برای توسعه فناوری‌های پیشرفته در پایش و کنترل آلاینده‌های گازی فراهم می‌کند.

۵ نتیجه‌گیری و چشم‌اندازها

آماده‌سازی اولیه‌ی نمونه یکی از مهم‌ترین مراحل در فرایند تجزیه‌ی نمونه است و نقشی اساسی در افزایش دقت، صحت و قابلیت اطمینان نتایج دارد. بهره‌گیری از فناوری‌های مبتنی بر جاذب، به‌ویژه در سال‌های اخیر، به‌دلیل کارایی بالا و تنوع کاربردی گسترده، مورد توجه چشمگیر قرار گرفته است. در این میان، استفاده از مواد عملکردی پیشرفته موجب تحول در روش‌های آماده‌سازی نمونه شده است. کامپوزیت‌های MOF/COF-MIP به‌عنوان نسل جدیدی از جاذب‌های هوشمند، با برخورداری از ویژگی‌های ساختاری و عملکردی ارتقا یافته، ظرفیت قابل توجهی برای توسعه و کاربرد در حوزه‌های گوناگون دارند. با وجود این پیشرفت‌ها، چالش‌ها و فرصت‌های مهمی در مسیر توسعه‌ی این کامپوزیت‌ها باقی مانده است که در ادامه به آن‌ها پرداخته می‌شود.

۱. با وجود ویژگی‌های بسیار مطلوب COFها، ظرفیت واقعی

مراجع

1. Qin H, Liu H, Liu Y, Di S, Bao Y, Zhai Y, Zhu S. Recent Advances in Sample Preparation and Chromatographic Analysis of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Environment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 164, 117112, 2023.
2. Wen Y, Sun D, Li J, Ostovan A, Wang X, Ma J, You J, Muhammad T, Chen L, Arabi M. The Metal-and Covalent-Organic Frameworks-Based Molecularly Imprinted Polymer Composites for Sample Pretreatment. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 178, 117830, 2024.
3. Boontongto T, Santaladchaiyakit Y, Burakham R. Biomass waste-Derived Magnetic Material Coated with Dual-Dummy-Template Molecularly Imprinted Polymer for Simultaneous Extraction of Organophosphorus and Carbamate Pesticides. *Food Chemistry*, 441, 138325, 2024.
4. Sun D, Song Z, Zhang Y, Wang Y, Lv M, Liu H, Wang L, Lu W, Li J, Chen L. Recent Advances in Molecular-Imprinting-Based Solid-Phase Extraction of Antibiotics Residues Coupled with Chromatographic Analysis. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 2, 703961, 2021.
5. Li S, Ma J, Ji X, Ostovan A, Li J, Yu J, Wang X, Sun X, Chen L. Nitrogen-Doped Metal-Organic Framework Derived Porous Carbon/Polymer Membrane for the Simultaneous Extraction of Four Benzotriazole Ultraviolet Stabilizers in Environmental Water. *Journal of Chromatography A*, 1695, 463929, 2023.
6. Cheng J, Ma J, Li S, Wang Q, Lv M, Li J, Wang X, Wang H, Chen L. The Covalent Organic Framework Based Nylon Membrane Extraction Coupled with UHPLC-MS/MS for Highly Efficiency Determination of Hexabromocyclododecanes in Environmental Water. *Journal of Hazardous Materials*, 451, 131191, 2023.
7. Elattar RH, El-Deen AK. Porous Material-Based QuEChERS: Exploring New Horizons in Sample Preparation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 172, 117571, 2024.
8. Chen D, Zhao X, Jing X, Zhao R, Zhu G, Wang C. Bio-inspired Functionalization of Electrospun Nanofibers with anti-Biofouling Property for Efficient Uranium Extraction from seawater. *Chemical Engineering Journal*, 465, 142844, 2023.
9. Zhang N, Zhang N, Xu Y, Li Z, Yan C, Mei K, Ding M, Ding S, Guan P, Qian L, others. Molecularly Imprinted Materials for Selective Biological Recognition. *Macromolecular Rapid Communications*, 40, 1900096, 2019.
10. Mahon CS, Fulton DA. Mimicking Nature with Synthetic Macromolecules Capable of Recognition. *Nature Chemistry*, 6, 665–72, 2014.
11. Huang Y, Li Y, Wu Y, Huang X. Computer-Aided Design-Based Green Fabrication of Magnetic Molecularly Imprinted Nanoparticles for Specific Extraction of Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs. *Chemical Engineering Journal*, 452, 139440, 2023.
12. Gu Z, Guo Z, Gao S, Huang L, Liu Z. Hierarchically Structured Molecularly Imprinted Nanotransducers for Truncated HER2-Targeted Photodynamic Therapy of Therapeutic Antibody-Resistant Breast Cancer. *ACS Nano*, 17, 10152–63, 2023.
13. Zangiabadi M, Bahrami F, Ghosh A, Yu H, Agrahari AK, Chen X, Zhao Y. Synthetic Catalysts for Selective Glycan Cleavage from Glycoproteins and Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 146, 4346–50, 2024.
14. Arabi M, Ghaedi M, Ostovan A. Development of a Lower Toxic Approach Based on Green Synthesis of Water-Compatible Molecularly Imprinted Nanoparticles for the Extraction of Hydrochlorothiazide from Human Urine. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 3775–85, 2017.
15. Li P, Liu Z. Glycan-specific Molecularly Imprinted Polymers Towards Cancer Diagnostics: Merits, Applications, and Future Perspectives. *Chemical Society Reviews*, 53, 1870–91, 2024.
16. Wang JL, Zhang CY, Li X, Wang XD, Cao M, Asami T, Xiong XH, Chen JS, Lu YC. “UV-Driven Self-Cleaning” Magnetic Molecularly Imprinted Absorbents Coupled with LTP-MS and LC-TQ-MS for Rapid High-Throughput Screening and Quantification of Organophosphorus Pesticides in Agro-Products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 71, 7891–903, 2023.
17. Peng Y, Sanati S, Morsali A, Garcia H. Metal-organic Frameworks as Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition*, 62, e202214707, 2023.
18. Lahcen AA, Surya SG, Beduk T, Vijjapu MT, Lamaoui A, Durmus C, Timur S, Shekhah O, Mani V, Amine A, Others. Metal-Organic Frameworks Meet Molecularly Imprinted Polymers: Insights and Prospects for Sensor Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14, 49399–424, 2022.
19. Wang L, Yu J, Wang X, Li J, Chen L. Molecular Imprinting-Based Nanocomposite Adsorbents for Typical Pollutants Removal. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 4, 100073, 2023.
20. Lee G, Yoo DK, Ahmed I, Lee HJ, Jung SH. Metal-organic Frameworks Composed of Nitro Groups: Preparation and Applications in Adsorption and Catalysis. *Chemical Engineering Journal*, 451, 138538, 2023.

21. Lai H, Li G, Zhang Z. Advanced Materials on Sample Preparation for Safety Analysis of Aquatic Products. *Journal of Separation Science*, 44, 1174–94, **2021**.
22. Wu X, Chen X, Zhong G, Chen C, Cai C. A Novel Wulff-type Boronate Acid-Functionalized Magnetic Metal-Organic Framework Imprinted Polymer for Specific Recognition of Glycoproteins Under Physiological pH. *Journal of Separation Science*, 43, 3785–92, **2020**.
23. Zhang Y, Zhao Y-G, Muhammad N, Ye M-L, Zhu Y. Ultrasound-Assisted Synthesis of Clover-Shaped Nano-Titania Functionalized Covalent Organic Frameworks for the Dispersive Solid Phase Extraction of N-Nitrosamines in Drinking Water. *Journal of Chromatography A*, 1618, 460891, **2020**.
24. Zhao Q, Zhang H, Zhao H, Liu J, Liu J, Chen Z, Li B, Liao X, Regenstein J Mac, Wang J, others. Strategy of Fusion Covalent Organic Frameworks and Molecularly Imprinted Polymers: a Surprising Effect in Recognition and Loading of Cyanidin-3-O-Glucoside. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12, 8751–60, **2020**.
25. Xiao Y, Zhang Z, Yin S, Ma X. Nanoplasmonic Biosensors for Precision Medicine. *Frontiers in Chemistry*, 11, 1209744, **2023**.
26. Firoozchahak A, Rahmani A, Mehregan F, Rahimpour R. Sensitive and Selective Magnetic Dispersive Microextraction of Diazinon from Urine Samples by Molecularly Imprinted Polymer Based on Core-Shell Metal-Organic Frameworks. *Journal of Chromatography B*, 1207, 123364, **2022**.
27. Han Y, Yang W, Luo X, He X, Zhao H, Tang W, Yue T, Li Z. Carbon Dots Based Ratiometric Fluorescent Sensing Platform for Food Safety. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 62, 244–60, **2022**.
28. Hatamluyi B, Sadeghian R, Malek F, Boroushaki MT. Improved Solid Phase Extraction for Selective and Efficient Quantification of Sunset Yellow in Different Food Samples Using a Novel Molecularly Imprinted Polymer Reinforced by $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{UiO}-66\text{-NH}_2$. *Food Chemistry*, 357, 129782, **2021**.
29. Zhao Q, Zhang H, Zhao H, Zhu H, Liu J, Li B, Li M, Yang X. Construction of a Biomimetic Receptor Based on Hydrophilic Multifunctional Monomer Covalent Organic Framework Molecularly Imprinted Polymers for Molecular Recognition of Cyanidin-3-O-Glucoside. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 71, 18024–36, **2023**.
30. Huang Y, Wang R. Highly Selective Separation of H_2S and CO_2 Using a H_2S -Imprinted Polymers Loaded on a Polyoxometalate@Zr-based Metal-Organic Framework with a Core-Shell Structure at Ambient Temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, 7, 12105–14, **2019**.