

حسگرهای زیستی مبتنی بر ساختارهای دورگه دیانای- نانو لوله‌ی کربنی

غلامرضا نبیونی، نادر احمدوند

دانشکده علوم، دانشگاه اراک

چکیده

ویژگی اصلی ساختار هیبرید متشکل از دیانای و نانو لوله‌های کربنی این است که پایه‌های دیانای که تقریباً در صفحه‌ای عمود بر محور مارپیچ آن قرار گرفته‌اند معمولاً روی سطح نانو لوله‌ی کربنی استک می‌کنند و ستون فقرات آن‌ها آب پوشیده می‌شود. چسبندگی بین پایه‌های دیانای و نانو لوله‌ی کربنی آرایش دورگه (هیبرید) را ایجاد می‌کند، کاهش آنتروپی در جذب سطحی و افزایش برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک از جمله سهم‌های بالقوه در اختلاف انرژی آزاد بین دورگه و اجزای آن است. همچنین خم شدن، کشیده شدن و پیچش دیانای پیرامون نانو لوله‌ی کربنی باعث تغییر آنتالپی و ساختار آن می‌شود در این مقاله به این گونه ساختارها و استفاده از آنها به عنوان حسگرهای زیستی می‌پردازیم.

واژه‌های کلیدی: دیانای، حسگرهای زیستی، نانو لوله‌های کربنی

G.Nabiyouni@araku.ac.ir

۱- مقدمه

در کل اندرکنش‌های دیانای و نانو لوله‌های کربنی را در دو گروه تقسیم بندی کرد (شکل ۱)؛

- دیانای‌های جاسازی شده درون نانو لوله‌های کربنی پهن

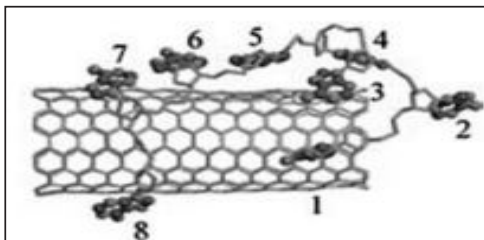
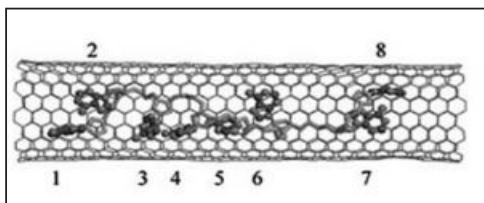
- پیچش دیانای پیرامون نانو لوله‌های باریک

اندرکنش نانو لوله‌های تک دیواره زیگزاگ و آرمچیر با دیانای نشان می‌دهد که هر گونه شکستگی موضعی ساختار اتمی دیانای درون نانو لوله‌ها که به وسیله دیواره‌ی کناری آنها ایجاد می‌شود می‌تواند ساختار الکترونی خود نانو لوله را تغییر دهد. بررسی خطوط هم دمای جذب سطحی برای پایه‌های مختلف دیانای (آدنین، گوانین، سیتوسین و تایمین) در فصل مشترک آب گرافیت نشان می‌دهد که پایه‌های آب گریز به این علت که تمایل به تشکیل تک لایه‌های خود مونتاژ شونده (SAM) دارند جذب سطحی بزرگ‌تری دارند به طوری که $C < T < A < G$ به عبارت دیگر پایه‌هایی که از مشتقات خانواده پیورین هستند نسبت به پایه‌های خانواده پیریمیدین به دلیل داشتن حلقه ایمیدازول (بزرگ‌تر بودن) جذب سطحی متفاوتی دارند.

به دنبال کشف مواد جدید با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خوب، معرفی و ابداع این مواد درون ساختمان حسگرهای زیستی بسیار مورد توجه جامعه علمی قرار گرفته است. در گذشته قابلیت تکثیر سنسوری به سنسور دیگر و همچنین پایداری نسبتاً ضعیف سیگنال تأثیر منفی روی تولید انبوه حسگرهای زیستی و استفاده تجاری آن‌ها داشت، اما امروزه فناوری نانو در توسعه حسگرهای زیستی نقش عمده‌ای را ایفا می‌کند. یکی از مهم‌ترین این حسگرهای زیستی ساختارهایی از خانواده‌ی دورگه‌های دیانای و نانو لوله‌های کربنی موسوم به حسگرهای زیستی دیانای هستند. دیانای یا همان دیاکسی ریبونوکلو اسید، بیوپلیمری با واحد منومر نوکلئوتید است که از سه قسمت؛ پایه، ستون فقرات فسفاتی و حلقه‌های قندی پنج کربنه تشکیل شده است. آب گریزی و انعطاف پذیری ستون فقرات و آرومات بودن پایه‌های دیانای باعث می‌شود که دیانایها از طریق اندرکنش‌های آب گریز و برهم‌کنش‌های اوربیتال‌های $\pi-\pi$ موسوم به $\pi-\pi$ Stacking به راحتی درون نانو لوله‌های کربنی انباشته شوند و یا پیرامون آن‌ها دور پیچ گردند. علاوه بر این بار منفی ستون فقرات باعث این ترکیبات می‌شود.

۲- حسگرهای زیستی مبتنی بر ساختارهای هیبریدی دیانای - نانو لوله‌ی کربنی

ساختمان الکتروشیمیایی حسگرهای زیستی دیانای بر عدم تحرک دیانای تک پیچ و دو پیچ روی سطح یا درون الکتروود کار، پایه‌گذاری شده است. در هم آمیختن موادی مانند نانو ذرات با دیانای که امروزه بسیاری از محقق‌ها پیرامون آن پژوهش می‌کنند، در وسیله‌های الکترونیکی جدید، سیستم‌های پاسخگویی دارویی، مواد بیولوژیکی و نانو پزشکی کاربردهای بسیاری دارد. مهم‌ترین دست آورد استفاده از نانو مواد برای حسگرهای زیستی الکتروشیمیایی دیانای در بهبود عدم تحرک مولکول‌های دیانای، افزایش شناسایی مولکولی و نیز شناسایی فرایندهای انتقال سیگنال بین دیانای‌ها است. طرز کار اصلی حسگرهای زیستی بر پایه رهگیری اندرکنش‌هایی مانند؛ پیوند زنی دیانای‌ها، همبستگی اندرکنش‌ها که منجر به ترکیب‌های با وزن مولکولی پایین‌تر می‌شوند و همچنین رهگیری آسیب‌های ساختاری دیانای، پایه گذاری شده است.



شکل ۱. انواع اندرکنش‌های هیبرید دیانای- نانو لوله‌ی کربنی

همان‌طور که مدل مولکولی (شکل ۲- بالا) و تصویر AFM (شکل ۲- پایین) اشاره می‌کند که دیانای تک پیچ به طور مارپیچ پیرامون نانو لوله‌ی کربنی می‌پیچد (شکل ۲). مدل‌های مولکولی محدوده اندازه گام‌ها را بین ۲-۸ نانومتر پیشنهاد می‌کنند.

نتیجه طول کوهن به مراتب بلندتر است بنابراین به خاطر اینکه کاهش آنتروپی به علت حبس شدن ستون فقرات کوچک است در مقایسه با انرژی چسبندگی، انرژی آزاد افزایش می‌یابد.

۲-۱-۳- انرژی الکترواستاتیک

به ویژه در قدرت‌های یونی کوچک اندرکنش‌های الکترواستاتیک بین بارهای ستون فقرات با یون‌ها و بین این‌ها و نانو لوله نقش بسیار مهمی را بازی می‌کند. برای تشخیص مقیاس این اندرکنش انرژی الکترواستاتیک را با استفاده از تئوری counteion condensation برای یک خط بار به صورت زیر بدست می‌آید:

$$U_{el} = -\frac{1}{2} \left(2 - \frac{1}{z\xi} \right) \log(1 - e^{-kb}) - \frac{1}{z} + \frac{1}{z^2\xi}$$

که

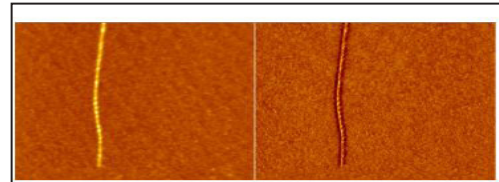
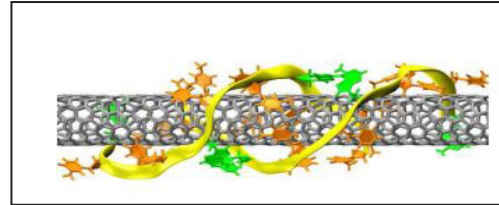
$$\xi = \frac{l_B}{b} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 K_B T b}$$

که ξ نسبت طول بجروم به فاصله جدایی است. T دما، ϵ ثابت دی الکتریک آب، l_B گذردهی خلأ، q بزرگی بار یک الکترون و k وارون طول اسکریپینگ دبابی است. اندازه‌گیری‌های molecule single spectroscopy force نشان می‌دهد که اندرکنش بین بارهای روی ستون فقرات دیانای و سطح گرافیت ناچیز و قابل اغماض است. پس اندرکنش‌های بین بارهای روی ستون فقرات دیانای باردار و نانو لوله را نادیده می‌گیریم. می‌توانیم نتیجه بگیریم که در ازاء قدرت‌های یونی کاهشی سهم الکترواستاتیک ناشی از بارهای دیانای و یون‌های شمارشگر بر جمله آنتروپی چیره خواهد شد.

۲-۱-۴- تغییر آنتالپی در اثر خم شدن، کشیدگی و پیچش

چون سختی انبساطی دیانای فقط در رویکرد کشیدگی طول کانتور نقش ایفا می‌کند و چون هیچ فشاری روی طول ستون فقرات دیانای تک پیچ در روی نانو لوله‌ی کربنی وارد نمی‌شود این خیلی غیر محتمل است که این سختی نقش برجسته‌ای ایفا کند. اگر دیانای را به عنوان شیای با طول کوهن $1/6$ نانومتر یا بزرگ‌تر در نظر بگیریم واضح است که هنگام پیچیدن این شی پیرامون استوانه‌ای با قطری از مرتبه یک نانومتر انرژی بستگی الاستیک مهم خواهد بود به عبارت دیگر اگر طول کوهن به طور عمده ناشی از انبساط الکترواستاتیکی باشد و با توجه به اینکه دیانای تک پیچ خنثی انعطاف‌پذیرتر است. پس آنتالپی خم شدگی و پیچش ممکن است مهم نباشند.

شبه سازی مولکولی این نتیجه را تایید می‌کند. بنابراین در محاسبه مستقیم اثرهای الکترواستاتیکی می‌توانیم از خم شدگی ذاتی و سختی پیچشی دیانای تک پیچ چشم‌پوشی کنیم. اما در ورای یک قطر بحرانی، چسبندگی بین نانو لوله‌های کربنی شدیداً به این امر بستگی دارد که دیواره‌های کناری آن‌ها برای افزایش سطح تماس به چه میزان توانایی تغییر شکل مجدد داشته باشد. بنابراین برای نانو لوله‌های کربنی‌ای با قطری بیشتر از قطر بحرانی (حدود 10 نانومتر) این احتمال وجود دارد که چسبیدن دیانای روی آن‌ها باعث تغییر شکل‌های عمده‌ای شود.



شکل ۲- ساختار هیبرید دی ان ای-نانو لوله‌ی کربنی. مدل مولکولی (بالا)، تصویر AFM (پایین)

۲-۱-۱- ساختار دوره دیانای- نانو لوله‌ی کربنی

۲-۱-۱-۱- چسبندگی پایه دیانای - نانو لوله‌ی کربنی

علی رغم اینکه چسبندگی نقش مهمی در تعیین ساختار دوره‌گه و ترمودینامیک آن دارد تخمین کمی خوبی برای چسبندگی پایه‌های دیانای به نانو لوله‌های کربنی وجود ندارد. اصولاً چسبندگی توسط اندرکنش‌های مطلوب بین پایه‌های دیانای و نانو لوله‌ی کربنی به علت اندرکنش‌های آب گریز و واندروالسی کنترل می‌شود. همان‌گونه که دیدیم مطالعات مقایسه‌ای نشان می‌دهد که انرژی بستگی در دنباله $C < T < A < G$ کاهش می‌یابد. که مثلاً برای آدنین حدود 10 KJ/mol یا 8 KBT است. اما با توجه به اینکه فاصله جدایی بین اتم‌های فسفر $6-7$ آنگستروم است و همچنین اینکه طول کوهن برای دیانای تک پیچ در غلظت نمکی 150 mM برابر $1/6$ نانو متر است. انرژی چسبندگی خیلی بزرگ‌تر از 8 KBT به ازای هر طول کوهن است. برای مثال انرژی چسبندگی پایه آدنین زمانی که جزئی از ساختار پلیمری است (poly-dA) اگر همه پایه‌ها متصل باقی بمانند بین $12/5$ تا 30 KBT به ازای هر نانومتر از نانو لوله است. اختلاف چسبندگی پایه‌ها اصولاً به علت اندازه‌های متفاوت پیورین و پای‌ریمیدین و همچنین اختلاف در آب گریزی است. این باور نیز وجود دارد که سهم مهمی از انرژی بستگی ناشی از پیوند هیدروژنی است زیرا در موارد بسیاری پایه‌ها به شکل دادن تک لایه‌هایی که به وسیله پیوند هیدروژنی بین پایه‌ای شکل می‌گیرند معروف هستند. در اصل این قدرت دور پیچی که با استفاده از اسپکتروسکوپی نیرو بدست آمده به صورت $C < A < T$ است.

۲-۱-۲- تغییر آنتروپی در اثر حبس شدن ستون فقرات دیانای

برای اینکه مرتبه بزرگی کاهش آنتروپی که به علت ایجاد محدودیت بر درجه‌های آزادی ستون فقرات ایجاد می‌شود را دریابیم میزان هزینه انرژی آزاد که برای کشیدن (افزایش) فاصله R انتهای آزاد زنجیر متصلی که طول کوهن آن K_b و تعداد حلقه‌های N ، نیاز است را برابر

$$U_e = \frac{3}{2} K_b T \frac{R^2}{N b^2}$$

در نظر بگیرید. برای بدست آوردن مرتبه بزرگی انرژی آزاد آنتروپی فقط کافی است R را با $N K_b$ جابجا کنیم. یعنی 8 KBT به ازای هر طول کوهن، اما چون با غلظت‌های نمکی خیلی کمتر سروکار داریم و در

منابع

1. Manhor S, Amber R M, Kevin E B, Peeling Single Stranded DNA from Graphite Surface to Determine Oligonucleotide Binding Energy by Force Spectroscopy, *Nano Lett*, 8(12), 4365-4372, 2008.
2. Eftekhary A, Alkire R, Gogotsi Y, Simon P, *Nanostructure Materials in Electrochemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, 2008.
3. Bonner D, William A, *Origins of Chiral Homogeneity in Nature*, *Stereochemistry*, 18, 1-96, 1988.
4. Hofmann w, on *Insolinic Acid*, the Royal Society 8, 1-3, doi:10.1098/rspl.1856.0002, 1855.
5. Beaucage S, Caruthers M H, *Deoxynucleoside phosphoramidites*, *Tetrahedron Letters*, 22, 1859-1862, 1981.
6. Gilchrist, T L, *Heterocyclic chemistry*, Prentice Hall, 1997.
7. Merkoci A, a *Biosensor Based on Graphite Epoxy Composite Electrode for Aspartame and Ethanol Detction*, *Analytica Chimica Acta*, 570, 165, 2006.
8. Flory P J, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, New York, USA, 1953.
9. Battaglia M R, Buckingham A D, Williams J H, *The Electric Quadrupole Moments of Benzen and Hexafluorobenzen*, *Chem Phys Lett*, 3, 421-423, 1981.

۲-۱-۵- استک کردن و پیوند هیدروژنی

استک کردن پایه‌های همسایه با استک کردن پایه‌ها روی سطح نانو لوله‌ی کربنی رقابت می‌کند و انرژی آن از همان مرتبه بزرگی است. سهم این استکی که بین پایه‌های همسایه رخ می‌دهد به این صورت است که قسمت مشخصی از پایه‌های یک زنجیری که به طور سرتاسری متصل شده از سطح نانو لوله‌ی کربنی آزاد شده و با پایه مجاور استک می‌کند.

نتایج شبیه سازی‌های مولکولی انجام شده نشان می‌دهد که کسر پایه‌های غیر استک شده ذاتاً از زاویه مارپیچ مستقل است. بنابراین می‌توانیم این فاکتور را درون ترم کاهش انرژی چسبندگی موثر بر واحد طول لحاظ کنیم.

اما پیوند هیدروژنی بین پایه‌ها خیلی قوی‌تر از انرژی چسبندگی می‌تواند باشد که برای جفت‌های GC و AT به ترتیب در خلأ ۱۱ تا ۲۸KBT و در آب ۴ تا ۶ KBT است.

۲-۲- نتیجه گیری

- در حد قدرت‌های یونی ضعیف سهم اصلی انرژی سیستم از اندرکنش چسبندگی بین دیانای و نانو لوله‌ی کربنی و همچنین از دفع الکترواستاتیک بین بارهای ستون فقرات دیانای (که به وسیله حضور نانو لوله‌ی کربنی مدوله شده‌اند) ناشی می‌شود.
- رقابت بین این دو برای قدرت یونی جزئی منجر به هندسه پوششی مارپیچ بهینه می‌شود.
- بی‌استک شدن پایه‌ها چسبندگی موثر را کاهش می‌دهد و قدرت نسبی اتصال هموسپار را تغییر می‌دهد.
- بهره انرژی آزاد آنتروپیک به علت حبس شدن ستون فقرات به طور قابل ملاحظه‌ای از کاهش انرژی آزاد چسبندگی کمتر است.
- در قدرت‌های یونی بالا احتمالاً اندرکنش پیوندهای هیدروژنی متوالی بین زنجیرهای چندگانه در شکل گیری یک ساختار شناخته شده پیرامون نانو لوله‌های کربنی نقش مهمی را ایفا می‌کند.