

槲皮素-铜(Ⅱ)配位分子印迹聚合物的制备 及其结合特性研究*

单娟娟 王 兵**

(天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部级国家重点实验室培育基地 天津工业大学环境与化学工程学院 天津 300160)

摘 要 以槲皮素-铜(Ⅱ)配合物(Qu-Cu)为模板分子、 α -甲基丙烯酸为功能单体在强极性溶剂甲醇中合成了一种新型的配位分子印迹聚合物。紫外-可见光谱研究表明槲皮素与铜(Ⅱ)形成 1:2 配合物,槲皮素、铜(Ⅱ)和功能单体 α -甲基丙烯酸三者发生了络合作用。利用透射电镜及平衡结合实验研究了溶剂用量对配位分子印迹聚合物形貌及其吸附性能的影响,结果表明溶剂用量对印迹聚合物的吸附性能有显著的影响。同时系统研究了印迹聚合物对模板分子的结合特性及不同正、负离子对印迹聚合物结合能力的影响。研究结果表明该印迹聚合物在铜离子存在的条件下对槲皮素表现出良好的结合性能,对槲皮素-铜(Ⅱ)配合物的最大结合量达到 61.09 $\mu\text{mol/g}$;同时该印迹聚合物具有优良的洗脱与再生性能。

关键词 槲皮素,铜(Ⅱ),配位分子印迹聚合物,识别性能

槲皮素为一些中草药的有效成分,是一种典型的黄酮类化合物,它具有多种药理和生理作用,如治疗心血管疾病、抗炎、抗菌及调节免疫功能等作用^[1-3]。但是由于中草药中所含天然黄酮类化合物种类繁多、结构相似,使其分离和提取有较大的困难。

采用分子印迹技术合成仿生高分子材料,即分子印迹聚合物(MIPs,类似于大孔吸附树脂的高分子吸附材料^[4-6])应用于中草药有效成分的提取^[7-10],正逐渐受到人们的重视。分子印迹技术是为获得在空间结构和结合位点上与某一分子(模板分子即待测或待分离物质)完全匹配的聚合物的实验制备技术,该技术制备的分子印迹聚合物中模板分子留下的孔穴及孔穴上活性基团与模板分子的形状及官能团互补,对难以分离的物质可进行检测和分离。目前 MIPs 的制备和识别主要是依靠模板分子与功能单体间的氢键作用、静电作用、疏水作用以及范德华力等弱的分子间力实现,并且绝大多数的分子印迹聚合物是在弱极性的有机溶剂中制得的,在极性溶剂如水、醇体系中制备分子印迹聚合物的报道较少。而半数以上的中草药成分在应用及分离检测时都处于水、醇等极性较强的溶剂中,因此制备一种能在极性较

强的溶剂中发挥作用的印迹聚合物是势在必行的。

金属配位作用在生物体系中有着重要作用,许多药物以金属配合物的形式在人体中起到药效。这归功于金属配位作用自身的优点,即金属配位键强于氢键和范德华力,并且金属配位键在水、醇体系中比较稳定,所形成的金属配合物空间构型更具特殊性^[11]。

基于分子印迹技术和金属配位作用的优点,本文以槲皮素-铜(Ⅱ)金属配合物为模板分子,在强极性溶剂甲醇中合成了金属配位分子印迹聚合物,并研究其对模板分子的吸附性能。利用透射电镜和吸附实验分析溶剂用量对聚合物吸附能力的影响,利用紫外光谱研究槲皮素、铜与 α -甲基丙烯酸的络合情况。槲皮素-铜(Ⅱ)配位分子印迹聚合物的制备以期对槲皮素的分离、富集提供一种补充手段,为分子印迹技术和生物识别过程及机理的进一步理解奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验材料

槲皮素(Qu,陕西慧科植物开发有限公司),纯度 $\geq 98\%$; α -甲基丙烯酸(MAA,天津市化学试

* 2010-01-15 收稿,2010-04-08 修稿;天津市自然科学基金(基金号 10JCZDJC21900)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

bingwang666@yahoo.com.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10012

剂研究所), 使用前采用减压蒸馏除去阻聚剂; 二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA, 上海海曲化工有限公司), 纯度 $\geq 98\%$; 2, 2'-偶氮二异丁腈 (AIBN, 上海四赫维化工有限公司), 化学纯, 使用前要在乙醇中重结晶; 硫酸铜、硫酸锌、乙酸铜、氯化铜 (北京化工厂), 分析纯; 四氢呋喃, 甲醇, 乙酸, 无水乙醇, 均为市售分析纯试剂。

UV-4200 型紫外可见分光光度计 (北京瑞利分析仪器公司); H-7650 型透射电镜 (日立公司); WE-1 恒温水浴振荡器 (天津市欧诺仪器仪表有限公司); 真空干燥箱 (天津市中环实验电炉有限公司); TG16-WS (1650D) 高速离心机 (上海卢湘仪离心机仪器有限公司); 索式提取器。

1.2 紫外光谱研究

以甲醇为溶剂, 固定 Q_u 的浓度为 0.02 mmol/L , 逐渐增加 Cu^{2+} 的浓度, 配制 Q_u 和 Cu^{2+} 的配比为 $1:0, 1:0.4, 1:0.6, 1:1, 1:2$ 的系列混合溶液。室温下振荡各组溶液 $3 \sim 4 \text{ h}$ 使之充分作用, 取下静置 15 min 后, 在 $200 \sim 550 \text{ nm}$ 的波长范围内进行测试, 得到一系列差示紫外吸收光谱。

以甲醇为溶剂, 保持 $Q_u/\text{Cu}^{2+} = 1:2$ 配合比不变的情况下, 固定 Q_u 的浓度为 0.02 mmol/L , 逐渐增加 MAA 的浓度, 用上述同样的方法检测 $Q_u\text{-Cu}$ 的紫外光谱变化。

1.3 分子印迹聚合物的合成

准确称取 338.3 mg 槲皮素 (1 mmol) 和 499.4 mg 硫酸铜 (2 mmol) 溶于一定量四氢呋喃/甲醇 ($V/V = 1:3$) 混合溶液中 (印迹聚合物 P_1 , 10 mL ; 印迹聚合物 P_2 , 15 mL ; 印迹聚合物 P_3 , 20 mL), 超声震荡 2 h 使其充分配位。再加入 4 mmol MAA, 超声震荡 2 h , 使模板分子、金属离子和功能单体三者充分作用; 然后加入 40 mmol EGDMA ($7928 \mu\text{L}$) 和 50 mg AIBN, 超声震荡 10 min , 通氮气 10 min 后真空密封, 60°C 恒温水浴热引发聚合 12 h 。最终得系列块状聚合物, 将其烘干后研磨粉碎过 200 目筛, 于甲醇溶液中反复清洗除去过细粒子。将得到的聚合物在索氏提取器中用乙酸/甲醇 ($V/V = 1:9$) 的溶液中抽提洗脱模板分子, 直至回流液中用紫外光谱检测不到槲皮素为止; 然后用 0.1 mmol/L 的 EDTA 溶液洗涤除去残留在聚合物中的金属离子, 最后用水和甲醇重复洗涤数次, 放入 60°C 真空干燥箱干燥备用。

制备空白聚合物 (1) 印迹聚合物 P_4 是单独以槲皮素为模板分子不加硫酸铜; (2) 印迹聚合

物 P_5 是不加槲皮素和硫酸铜, 溶剂用量均为 15 mL , 其余步骤如上所述。

1.4 透射电镜分析

将洗脱后的一定细度分子印迹聚合物按适当浓度配制成为无水乙醇的悬浮液, 于超声波振荡器中超声分散 15 min 后, 迅速用捞样法和点样法将粉末样品挂到透射电镜样品专用铜网上, 制成待测样品。待乙醇完全挥发后放入透射电镜中进行观察。

1.5 不同溶剂用量的印迹聚合物吸附行为研究

移取 5 mL 浓度为 2 mmol/L 的槲皮素溶液 (含有 Cu^{2+} , $n_{\text{Cu}}^{2+}:n_{Q_u} = 2$), 置于 25 mL 具塞锥形瓶中, 加入 50 mg 印迹聚合物。将其放入恒温振荡器中于 28°C 下振荡, 分别间隔一定时间取出溶液, 用高速离心机离心分离后测定上清液中槲皮素的浓度, 按照公式 (1) 计算出印迹聚合物对槲皮素的结合量, 平行测定 3 次取平均值, 绘制结合量对时间的关系曲线。

$$Q = (c_0 - c_t) \times V/m \quad (1)$$

式中 Q 为印迹聚合物对配合物的结合量 ($\mu\text{mol/g}$); c_0 为槲皮素的初始浓度 (mmol/L); c_t 为吸附后槲皮素的平衡浓度 (mmol/L); V 为溶液的体积 (mL); m 为印迹聚合物的质量 (g)。

1.6 印迹聚合物结合性能的研究

将 5 mL 一系列浓度变化的槲皮素溶液 (含有 Cu^{2+} , $n_{\text{Cu}}^{2+}:n_{Q_u} = 2$) ($0.25 \sim 6 \text{ mmol/L}$) 分别置于 25 mL 具塞锥形瓶中, 再分别加入 50 mg 印迹聚合物, 同上述方法计算出印迹聚合物对槲皮素的结合量, 并绘制平衡结合量对平衡浓度的关系曲线。

1.7 不同正、负离子对印迹聚合物结合性能的影响

将 5 份 5 mL 浓度为 2 mmol/L 的槲皮素甲醇溶液, 分别含有不同的介质 (硫酸铜、硫酸锌、硫酸钴、氯化铜、醋酸铜, 其中 $n_{\text{Cu}}^{2+}:n_{Q_u} = 2$, $n_{\text{Zn}}^{2+}:n_{Q_u} = 2$), 置于 25 mL 具塞锥形瓶中, 再分别加入 50 mg 印迹聚合物。按照上述 1.5 节的方法分别计算出印迹聚合物对槲皮素的结合量。

1.8 再生和可重复性性能研究

将 5 mL 初始浓度为 0.5 mmol/L 、 2 mmol/L 的槲皮素、硫酸铜甲醇溶液 ($n_{\text{Cu}}^{2+}:n_{Q_u} = 2$) 分别置于 25 mL 具塞锥形瓶中, 再分别加入 50 mg 印迹聚合物, 按照上述 1.5 节的方法分别计算出印迹聚合物对槲皮素的结合量。然后将悬浮液进行过滤, 所得聚合物进行洗脱, 再重复上边的吸附实

验,如此操作 5 次,记录每次印迹聚合物对槲皮素的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 紫外光谱分析

槲皮素(结构式见图 1)在 280 和 367 nm 有 2 个吸收峰,分别属于 $n-\pi^*$ (A 环) 电子跃迁和 $\pi-\pi^*$ (B 环) 电子跃迁,分别对应两个生色团,367 nm 吸收带由肉桂酰生色团产生,为 I 带,280 nm 吸收带由苯甲酰生色团产生,为 II 带。其存在的羟基为酚羟基和烯醇式羟基,即 C 环中 3-羟基-4-酮, B 环中 3', 4'-二羟基,以及 5-羟基-4-酮,都很容易作为电子供体与金属离子形成配位^[12]。

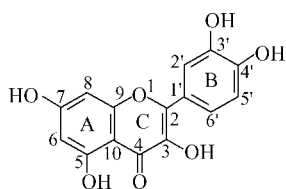


Fig. 1 Chemical structures of Qu

实验中固定槲皮素的浓度不变,逐渐增大 Cu^{2+} 的浓度,如图 2 所示,280 nm 处的吸收峰强度显著下降,367 nm 处的吸收峰强度逐渐减小;当 $\text{Cu}^{2+}/\text{Qu} = 2$ 时,在 367 nm 处的吸收峰基本消失,而在 451 nm 处形成了新的特征吸收峰,说明槲皮素已经与铜离子形成了一种配合物。

由槲皮素的结构及紫外光谱变化可以推断 C 环中 3-羟基-4-酮首先参与配位,3', 4'-二羟基接着参与配位。配位后带 I 的共轭体系中电子云密度降低,增加了 π 电子的流动性,只需要较低的能量就可以使电子发生能级的跃迁,从而使带 I 发生了显著的红移。5-羟基-4-酮并没有参与配位,这是因为在中性介质中槲皮素分子的各配位点与金属离子配位时,其配位能力大小为 3-羟基-4-酮 $> 3', 4'-$ 二羟基 $> 5-羟基-4-酮$ ^[13],由于 5-羟基质子相对酸性较弱,并且当 3-羟基-4-酮与 3', 4'-二羟基参与配位后存在一定的空间位阻导致 5-羟基-4-酮很难再参与配位。

在甲醇溶液中保持 $\text{Cu}^{2+}/\text{Qu} = 2$,逐渐增大 MAA 的浓度,由图 3 可知,随着功能单体 MAA 用量的增加,280 nm 处的吸光度逐渐减小,在 451 nm 处的吸收峰发生蓝移,表明 Qu、 Cu^{2+} 及 MAA 三者发生络合作用。因此槲皮素与铜离子可以按图 4 所示形成配合物并且被印迹在 MAA 和

EGDMA 共聚体的母体中,随后进行洗脱制备出对模板分子具有高选择性的金属配位分子印迹聚合物。

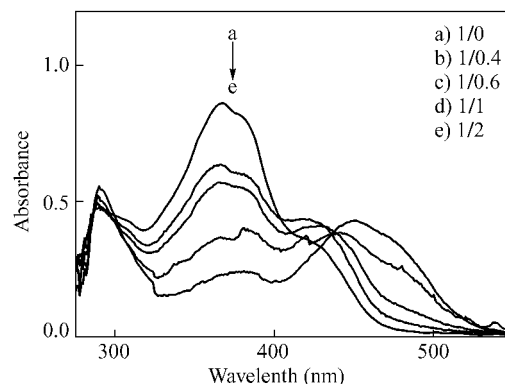


Fig. 2 UV-Vis spectra of free Qu and Qu-Cu mixtures with different ratios in methanol

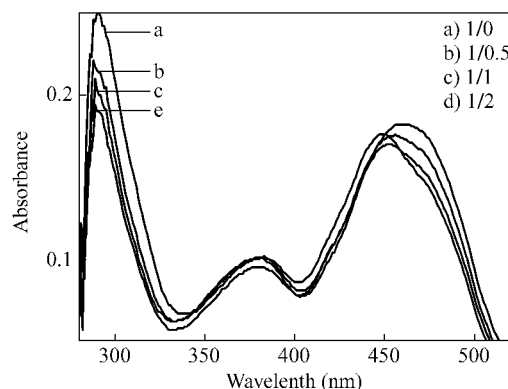


Fig. 3 UV-Vis spectra of Qu-Cu and MAA with different ratios in methanol

2.2 溶剂用量对吸附性能的影响

分子印迹聚合物合成过程中,溶剂发挥着重要的作用,它为印迹分子和功能单体提供了反应场所,会影响材料的微观结构。因此在制备印迹聚合物过程中必须对溶剂用量进行优化。为考察溶剂用量对印迹聚合物吸附性能的影响,利用透射电镜观察了不同溶剂用量下分子印迹聚合物的微观形貌和网络结构,同时利用平衡结合实验将分子印迹聚合物的高性能与其微观结构相结合,以此说明 MIPs 不同微观结构对吸附性能的影响。

对比图 5 中 3 组照片可知,在不同溶剂用量下合成的 MIPs 形态上有着明显的差别。当溶剂用量较小时(图 5a),聚合物形成了大块的堆积结构,材料基体粗细不均,并且从图 6 中(a)曲线可以看出 P_1 的吸附量在短时间内达到饱和且吸附量很小。这是因为溶剂用量较小则导致溶液浓度

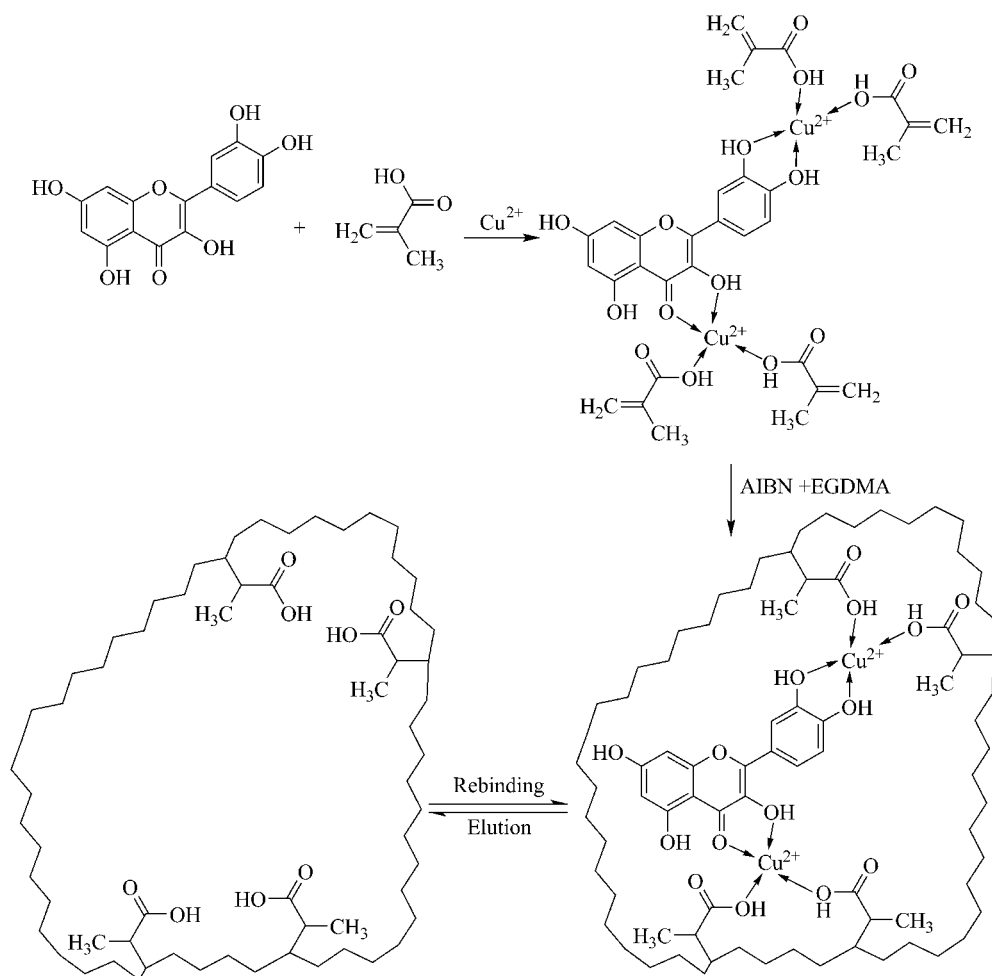
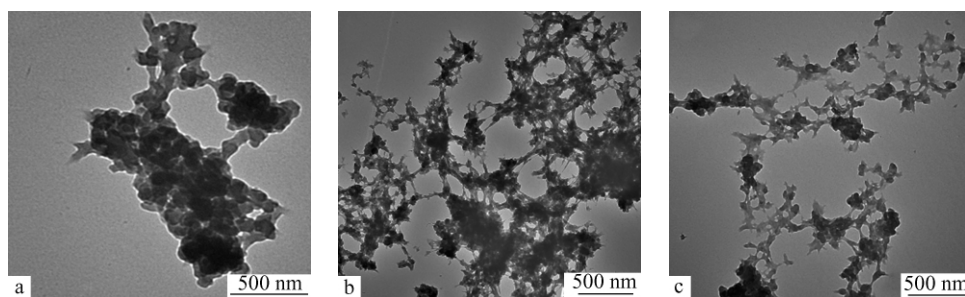


Fig. 4 Schematic diagram of Qu-Cu molecular imprinting process

Fig. 5 TEM images of P_1 (a), P_2 (b) and P_3 (c) obtained with different amounts of THF/methanol mixed solvent

偏大,聚合反应体系黏度迅速增大,溶剂不能充分进入聚合物网络形成大孔结构,影响了模板单体复合物被网络包埋的程度,使印迹点的包埋程度严重,不利于传质。当溶剂用量过大时(图5c),MIPs聚集态结构疏松,聚合度较低,并且从图6中(c)曲线可以看出 P_3 吸附速度较快,但最大吸附量较小。这是因为溶剂用量较大时,反应溶液浓度较低,自由基引发聚合反应速度较慢,产物聚合度降低,导致聚合物在宏观上表现为结构松散,比

表面积较大,使结合位点易于接近,吸附时避免了模板分子向分子印迹聚合物内部深处扩散,因此吸附速度较大,但是由于聚合度较低,降低了MIPs的刚性,硬度小,机械强度低,易粉碎,使其在研磨过程中易遭到空腔破坏,减少了有效结合位点的数量,进而导致饱和吸附量降低。在溶剂用量适中的情况下(图5b),材料基体呈现立体网状交联形态,其孔道为内部贯穿分布的,这些贯穿交错的孔道的存在,一方面可极大地增加MIPs材料

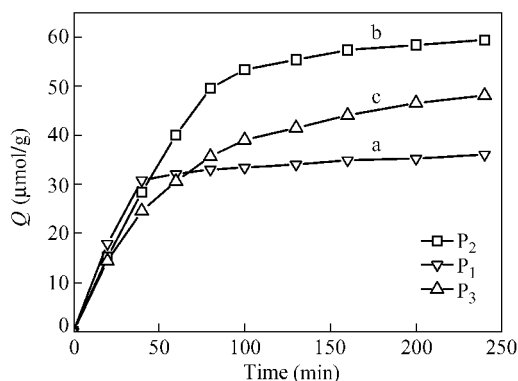


Fig. 6 Adsorption dynamic curves of MIPs
 $V = 5 \text{ mL}$, $C = 2 \text{ mmol/L}$, $T = 28^\circ\text{C}$

的比表面,减少印迹分子的包埋,提高结合位点的可进性,有利于达到高效印迹与有效识别的目的,另一方面,在 MIPs 材料用于分子识别的过程中,也为介质提供了内部传动的通道,有助于实现材料的吸附与结合特性.如图 6 中 (b) 曲线所示,聚合物 P_2 吸附性能较为稳定,并且具有较大的吸附量.因此,在制备槲皮素-铜 (II) 配位分子印迹聚合物过程中, P_2 所用溶剂量为最佳.

2.3 印迹聚合物的结合性能分析

实验中采用平衡结合实验测定了各聚合物对 Qu-Cu 和 Qu 的吸附量 (Q),结果如图 7、8. 图 7 和图 8 中的结合等温线表明,聚合物的吸附均符合朗缪尔单分子层吸附模型^[4]. 图 7 中比较 P_2 、 P_4 、 P_5 3 种聚合物对 Qu-Cu 的结合等温线可知,随着底物初始浓度的增大,3 种聚合物对底物的吸附量也随着增加,但 P_2 对模板分子的结合量总是显著大于 P_4 和 P_5 ,表现出更优越的结合性能,并且在高浓度范围内吸附趋于饱和. P_4 和 P_5 对 Qu-Cu 的吸附等温线却难以达到饱和,说明 P_4 和 P_5 对 Qu-Cu 的吸附是非选择性吸附,而 P_2 对 Qu-Cu 的吸附为选择性吸附. 由于 P_5 对 Qu-Cu 和 Qu 均是非特异性吸附,所以从图 7、图 8 中显示出 P_5 对 Qu-Cu 和 Qu 的吸附量几乎一致. 同时比较图 7 和图 8 中 P_2 的吸附量可知, P_2 对 Qu-Cu 的吸附量总是大于对 Qu 的吸附量;这是因为分子印迹聚合物 P_2 在合成过程中以 Qu-Cu 为模板而不是 Qu,当洗脱后印迹聚合物留下了 Qu-Cu 配合物的印迹空穴,只有当 Cu^{2+} 存在的情况下分子印迹聚合物 P_2 才能对 Qu 表现出良好的结合特性. 这正是分子印迹效应的体现,即印迹聚合物内部形成了立体形状和官能团位置均与模板分子相互匹配

的特定结构的空穴. 这些印迹空穴和空穴上的活性结合位点使印迹聚合物具有良好的选择性结合能力.

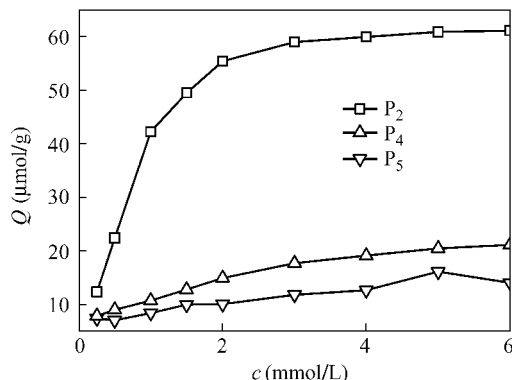


Fig. 7 Adsorption isotherms of different polymers to Qu-Cu with different initial concentrations

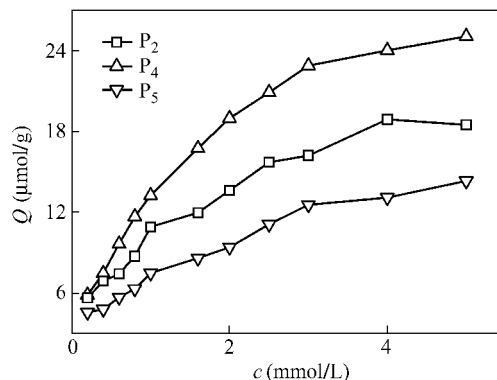


Fig. 8 Adsorption isotherms of different polymers to Qu with different initial concentrations

虽然 P_4 是以 Qu 为模板分子制备的,但是其对 Qu 的吸附量 (图 8) 却远远小于 P_2 对 Qu-Cu 的结合量 (图 7). 这是因为 P_4 对模板分子 Qu 的印迹要通过 Qu 与 MAA 之间的非共价作用 (如氢键、静电作用等) 在聚合前的溶液自组装中形成稳定的复合物,非共价键的强弱直接影响模板分子与功能单体之间形成复合物的稳定性,进而影响印迹聚合物对模板分子的印迹效果. 因此在非共价印迹聚合物的制备过程中溶剂的选择至关重要,要尽量选择极性低,对非共价作用影响弱的有机溶剂 (如甲苯、氯仿、乙腈等),而强极性溶剂 (如水、醇体系) 对静电作用、氢键作用等影响较大,在非共价印迹聚合物的制备过程中较少使用. 实验中 P_4 对 Qu 结合量远小于 P_2 对 Qu-Cu 的结合量,正是因为甲醇强极性溶剂环境中,溶剂的强极性干扰或破坏 Qu 与 MAA 之间的氢键作用

或静电作用.同时从图中也可以看出 P_4 对 Q_u 和 Q_u -Cu 的结合量基本一致,这也是因为溶剂的极性影响了 P_4 模板分子 Q_u 与功能单体之间的作用力,进而使其对 Q_u 的吸附量减少.实验结果也进一步验证了金属配位键比氢键和范德华力等非共价作用力要强,且在水-醇体系中比较稳定,预组织性要比其他作用力好的特点.

2.4 不同正离子和负离子对印迹聚合物结合性能的影响

为了进一步验证金属配位分子印迹聚合物具有高度选择性,选用了与制备分子印迹聚合物不同的正离子和负离子作为参比,研究了它们对模板分子结合量的影响,结果如表 1.

Table 1 Effect of cations and anions on binding capacity of MIPs

MIPs	Binding capacity ($\mu\text{mol/g}$)				
	CuSO_4	ZnSO_4	CoSO_4	CuCl_2	$\text{Cu}(\text{Ac})_2$
P_2	61.09	15.01	17.23	19.36	19.87

实验中选用硫酸锌、硫酸钴代替硫酸铜作为底物的介质,考察正离子对配位分子印迹聚合物结合量的影响.尽管 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 也易于与槲皮素和 MAA 形成三元配合物,但表 1 中数据表明 P_2 在硫酸铜介质中对槲皮素的选择性吸附明显大于在硫酸锌介质中的吸附.比较离子的半径, $\text{Cu}(\text{II}) = 0.072 \text{ nm}$, $\text{Zn}(\text{II}) = 0.074 \text{ nm}$, $\text{Co}(\text{II}) = 0.0745$,三者相差不大,说明决定 P_2 选择性结合作用的不是结

合位点中金属离子半径,而是分子印迹效应的结果.铜(II)配合物很容易产生姜-泰勒效应^[5],姜-泰勒效应是指八面体络合物有畸变为正方形或三角形的倾向,而 $\text{Zn}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 却不具备这种特征.所以分子印迹聚合物的特定空间仅对槲皮素-铜(II)体系的三元配合物表现出高度的选择性,改换成其他金属离子以后,形成的三元配合物的空间几何构型与印迹分子洗脱后聚合物中留下的几何构型不符,从而导致印迹聚合物对槲皮素的结合能力大大降低.

选用氯化铜与醋酸铜代替硫酸铜考察了更换负离子后 P_2 对槲皮素的吸附能力.从表 1 中数据可知,以硫酸铜、槲皮素为底物时,金属配位分子印迹聚合物 P_2 对槲皮素显示出了高的结合能力,而当硫酸铜被氯化铜或醋酸铜替代后,印迹聚合物对槲皮素几乎无吸附能力.这表明氯离子、醋酸根离子不能使 P_2 对槲皮素产生有效的结合能力,这可能是由于负正离子结合强度差异所致.

2.5 解吸附和重复性实验

分子印迹聚合物应用时需要循环使用,因此循环使用次数是一个非常重要的参数.实验中将印迹聚合物解吸附后再次吸附,在测定的浓度范围内得到如表 2 的结果.从实验数据可看出槲皮素金属配位分子印迹聚合物仍具有较高的强度和刚性,在洗脱再生过程中基本没有软化及溶解流失的现象,重复使用性较好.

Table 2 Reproducibility of MIPs

Qu initial concentration (mmol/L)	Binding capacity ($\mu\text{mol/g}$)				
	The first time	The second time	The third time	The forth time	The fifth time
0.5	22.39	22.29	21.88	21.39	21.01
2.0	55.41	53.21	52.49	51.97	51.13

$V = 5 \text{ mL}$; $c = 0.5 \text{ mmol/L}$ and 2.0 mmol/L ; Adsorption time = 10 h; Sample quantity = 50 mg; $T = 28^\circ\text{C}$

3 结论

以 MAA 为功能单体、槲皮素-铜(II)配合物为模板分子在强极性溶剂中合成了基于金属配位键的印迹聚合物,紫外光谱研究表明槲皮素、铜

(II)和 MAA 发生了络合作用.透射电镜分析及吸附实验表明溶剂用量对印迹聚合物吸附性能有着显著影响.平衡结合实验表明制备的槲皮素-铜(II)配位分子印迹聚合物在铜(II)的调节作用下,对槲皮素具有很好的结合特性.

REFERENCES

- 1 Torreggiani A, Tamba M, Trinchero A, Bonora S. Journal of Molecular Structure, 2005, 744: 759 ~ 766
- 2 Hollman P, Hertog M, Katan M. Food Chem, 1996, 57: 43 ~ 46
- 3 Yao Xinsheng(姚新生), Wu Lijun(吴立军), Wu Jizhou(吴继洲). The Medicine Chemistry of Nature Products(天然药物化学). Beijing(北京): People's Medical Publishing House(人民卫生出版社), 2004. 177 ~ 180

- 4 Li Ping(李萍), Rong Fei(戎非), Zhu Xinle(朱馨乐), Hu Xunzhe(胡濬喆), Yuan Chunwei(袁春伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 724 ~ 727
- 5 Zhang Shengzu(张圣祖), Fu Xinjian(付新建), Wang Hong(王宏), Yang Yajiang(杨亚江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (3): 244 ~ 248
- 6 Zeng Qingbin(曾庆斌), Wu Jian(吴健), Xu Zhikang(徐志康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (8): 809 ~ 814
- 7 Liu S, Yi L Z, Liang Y Z. J Sep Sci, 2008, 31(11): 2113 ~ 2137
- 8 Ma Xiuling(马秀玲), Chen Riyao(陈日耀), Zheng Xi(郑曦), Chen Liqin(陈力勤), Chen Zhen(陈震). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (4): 416 ~ 422
- 9 Zhu Quanhong(朱全红), Feng Jianyong(冯建涌), Luo Jiabo(罗佳波). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2008, 39(2): 294 ~ 297
- 10 Guo Lifei(郭利飞), Song Chengcheng(宋承成), Chen Yongqiang(陈永强), He Minqiang(贺敏强). Chinese Journal Pharmaceutical Analysis(药物分析杂志), 2009, 29(6): 1055 ~ 1062
- 11 Ma Xiangxia(马向霞), Li Wenyao(李文友), He Xiwen(何锡文), Zhang Yukui(张玉奎). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(18): 1681 ~ 1685
- 12 Cornard J P, Merlin J C. J Inorg Biochem, 2002, 92: 19 ~ 27
- 13 Jovanovic S V, Steenken S, Tosic M, Marjanovic B, Simic M G. J Am Chem Soc, 1994, 116: 4846 ~ 4851
- 14 Andersson L I. Anal Chem, 1996, 68(1): 111 ~ 117
- 15 Shriver D F, Atkins P W, Langford C H. Inorganic Chemistry. Landon: Oxford University Press, 1990. 222

PREPARATION OF QUERCETIN-Cu(II) COMPLEX MOLECULARLY IMPRINTED POLYMER AND ITS BINDING CHARACTERISTICS

SHAN Juanjuan, WANG Bing

(State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes(Tianjin Polytechnic University),
School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract A series of complex molecularly imprinted polymers were prepared in THF/methanol mixed solvents, using quercetin-Cu(II) complex as template and methacrylic acid as functional monomer. The interaction between quercetin (quercetin is a kind of flavonoids which are important active ingredients of Chinese herbs) and Cu(II) was investigated by UV-Vis spectroscopy, which reveals the formation of 1:2 complex in the system. The results of UV-Vis spectroscopy also indicated the interaction among quercetin, Cu(II) and methacrylic acid. The effect of solvent on the morphology and network structure of complex molecularly imprinted polymer and its binding capacity were studied by transmission electron microscopy and equilibrium binding experiments. It turned out that binding capacity was greatly influenced by solvent amount. Systematic study on recognition properties of imprinted polymer was carried out and effect of different anions and cations on binding capacities of complex molecularly imprinted polymer was investigated. It was found that complex molecularly imprinted polymer showed good binding characteristics to quercetin in the presence of Cu(II) and the max binding amount reached 61.09 $\mu\text{mol/g}$. Besides quercetin-Cu(II) complex molecularly imprinted polymer has excellent elution property, and it is easy to be regenerated and reused.

Keywords Quercetin, Cu(II), Complex molecularly imprinted polymer, Recognition characteristics