

电子束辐射聚合制备槲皮素-镍(Ⅱ)金属配位分子印迹聚合物及其识别性能研究*

王玉洁¹ 王 兵^{1**} 刘 伟²

(¹天津工业大学 中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地 环境与化学工程学院 天津 300387)

(²天津市技术物理研究所 天津 300192)

摘 要 以电子束为辐照射线源,采用辐射聚合法成功制备了槲皮素-Ni(Ⅱ)金属配位分子印迹聚合物.通过紫外光谱研究了槲皮素与 Ni(Ⅱ)之间的配位结构、配位作用方式及配位比,并按照 1:2 的比例形成稳定配合物,同时也验证了槲皮素、Ni(Ⅱ)及功能单体甲基丙烯酸三者发生了金属配位印迹作用.利用红外光谱对产物的结构进行了表征.透射电镜、扫描电镜、吸附动力学实验分别考察辐射剂量对聚合物的微观形貌、吸附动力学性能的影响,结果表明辐射剂量对印迹聚合物的吸附性能有显著影响.同时选择性吸附实验结果显示该印迹聚合物对槲皮素-Ni(Ⅱ)配合物表现出明显的吸附选择性和特异性,最大结合量可达 82.22 $\mu\text{mol/g}$.对黄芩素和柚皮素的吸附选择性较差,分离因子分别为 3.915 和 5.443.

关键词 电子束辐射聚合, 辐射剂量, 金属配位, 分子印迹聚合物, 槲皮素-镍(Ⅱ)

分子印迹技术是指制备对某一特定的模板分子具有特异选择性的聚合物的过程^[1~3].分子印迹聚合物(molecularly imprinted polymer, MIP)是一类人工合成具有专一识别位点的新型仿生分析试剂,能够根据不同的需要,按照模板分子定做.因此在多个领域展现出广阔的应用前景^[4~7].近年来,MIP 在手性物质分离^[8]、仿生传感器^[9]、固相萃取^[10]、抗体模拟^[11]、催化剂^[12]和微反应器^[13]等领域应用广泛.传统的印迹聚合物的制备多采用热引发本体聚合,但其反应时间过长(一般 12 h)且印迹聚合物的收率较低.电子束辐射聚合是一种优于本体聚合的制备方法,具有方便、快捷、准确性好等优点,在各种领域中的应用已逐渐得到了人们的认可^[14].同时,辐射聚合过程中不需要添加引发剂或催化剂,生成的聚合物更加纯净,且在常温或低温下短时间内即可完成.在印迹聚合反应中,制备分子印迹聚合物的方法是影响分子印迹聚合物结合位点、吸附量、传质阻力、印迹因子等印迹效果指标的一个重要因素.因此选择适宜的引发方式是制备识别性好、选择性高的印迹聚合物的关键.而目前关于以电子束辐射聚合为引发方式制备金属配位分子印迹聚合物的

研究尚鲜见报道.

迄今,在模板聚合物应用于分子识别研究中氢键作用报道较多,而金属配位的研究较少.实际上,金属配位在生物体系中有着重要的作用.许多药效学实验的结果显示,配体在与金属离子形成配合物后,生物活性和药理作用明显增强.同时生物识别过程的相互作用的研究表明,生物或药物分子和金属离子的结合具有高度专一性及温和的结合和断裂条件,即金属离子配位作用具有强度优于传统印迹聚合物中的非共价键作用力,且在极性溶剂体系中较稳定等优势^[15,16].

槲皮素是一种具有多种生物活性黄酮类化合物,化学命名为 3,3',4',5,7-五羟基黄酮,具有很高的药用价值,且对金属离子具有强烈的螯合作用.中药配位化学学说认为,中药的有效成分不单纯是有机分子,也不单纯是微量元素,而主要是有机分子与微量元素组成的配合物.

据此,本文利用电子加速器的高能电子束辐射聚合的方法,即辐射引发自由基聚合成功制备了槲皮素-镍(Ⅱ)金属配位分子印迹聚合物,结合本实验分析结果与所查文献中热引发本体聚合制备槲皮素金属配位分子印迹聚合物分析结果相比

* 2012-09-03 收稿,2012-10-25 修稿;天津市自然科学基金重点项目(基金号 10JCZDJC21900)资助.

** 通讯联系人, E-mail: bingwang666@ yahoo. com. cn

较^[17],利用此方法所制备的槲皮素-镍(Ⅱ)金属配位分子印迹聚合物具有对底物的吸附容量更高,分离效果更佳等优势.同时系统讨论了辐射剂量对印迹聚合物材料的结构与性能的影响,通过紫外和红外光谱研究分析了槲皮素、Ni(Ⅱ)及甲基丙烯酸之间的金属配位印迹过程及机理,有助于加深对分子印迹技术中分子识别机理的理解.并为应用该聚合物分离与富集中药有效成分提供了一定的实验基础和理论依据.

1 实验部分

1.1 实验材料

槲皮素(quercetin)、柚皮素(naringenin),纯度均 $\geq 98\%$,陕西慧科植物开发有限公司;黄芩素(baicalein),纯度 $\geq 98\%$,陕西慈缘生物技术有限公司;甲基丙烯酸(MAA),天津市化学试剂研究所;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EDMA),纯度 $\geq 98\%$,上海海曲化工有限公司;乙酸镍,分析纯,纯度 $\geq 98\%$,天津光复科技有限公司;四氢呋喃、甲醇、乙酸和无水乙醇,均为市售分析纯试剂.甲基丙烯酸使用前需减压蒸馏除去阻聚剂.

地那米型电子加速器(江苏无锡爱邦辐射技术有限公司);H-7650型透射电镜(日立公司);扫描电镜QUANTA-200(德国BRUKER公司);紫外分光光度计TU-1901(北京普析通用仪器有限责任公司);TENSOR-37型傅里叶变换红外光谱仪(德国BRUKER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).

1.2 紫外光谱研究

为了研究 quercetin 与 Ni^{2+} 配位关系,在甲醇溶液中固定 quercetin 的浓度为 0.03 mmol/L ,逐渐增加 Ni^{2+} 的浓度,配制 quercetin 和 Ni^{2+} 的物质的量之比为 $1:0, 1:0.3, 1:0.5, 1:0.7, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4$ 的系列混合溶液,室温下各组溶液振荡 2 h 使之充分配位,取下静置 15 min 后,对各组溶液进行紫外光谱扫描,检测紫外吸收光谱的变化.

以甲醇为溶剂,保持 $n(\text{quercetin}):n(\text{Ni}^{2+}) = 1:2$ 配合比例不变的情况下,逐渐增加 MAA 的浓度,用上述同样的方法检测各组溶液紫外光谱的变化.

1.3 电子束辐射聚合制备槲皮素-镍(Ⅱ)分子印迹聚合物

将 1 mmol 槲皮素和 2 mmol 乙酸镍溶于 10

mL 四氢呋喃/甲醇($V/V = 1:3$)混合溶液中,震荡 2 h 使其充分配位,然后加入 4 mmol MAA,震荡 2 h,使金属配合物和功能单体之间充分作用;然后加入 30 mmol EDMA,继续震荡 10 min,通氮气 30 min 后真空密封于塑料袋中并移入辐照室进行电子束辐照(MIP_1 ,辐射剂量为 15 kGy ; MIP_2 ,辐射剂量为 20 kGy ; MIP_3 ,辐射剂量为 25 kGy).辐照完成后,将材料移出辐照室.得系列固体聚合物经烘干后研磨粉碎过 $75 \mu\text{m}$ 筛,于索氏提取中以甲醇/乙酸($V/V = 8:2$)的混合液洗至无模板分子,然后用 0.2 mmol/L 的 EDTA 溶液浸泡 24 h,用以除去聚合物内未完全反应的金属离子,之后放入 60°C 真空干燥箱干燥备用.

按照上述类似方法在辐照剂量为 20 kGy 条件下制备空白印迹聚合物 NIP(不加槲皮素和乙酸镍).同时制备槲皮素- Ni^{2+} 的配合物.

1.4 红外光谱研究

将槲皮素、槲皮素- Ni^{2+} 配合物、洗脱前后的印迹聚合物及空白聚合物经溴化钾压片制样后,用 TENSOR-37 型傅立叶变换红外光谱仪测定其红外光谱,比较各组红外谱图变化,分析聚合物的结构.

1.5 不同辐射剂量的印迹聚合物吸附动力学性能研究

将 50 mg 印迹聚合物加入 10 mL 浓度为 2 mmol/L 的槲皮素配合物溶液($n(\text{quercetin}):n(\text{Ni}^{2+}) = 1:2$),放入恒温水浴振荡器中于 25°C 振荡,每隔一段时间取样,高速离心 15 min,取适量离心液,用甲醇稀释至一定体积,使用紫外光谱仪以标准曲线法定量确定底物的平衡浓度.按照公式(1)计算出聚合物对底物的结合量,平行测定 3 次取平均值,绘制平衡结合量对时间的关系曲线.

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

式中, Q 为底物在分子印迹聚合物上的结合容量($\mu\text{mol/g}$); c_0 底物的初始浓度(mmol/L); c_t 为吸附后底物在溶液中的平衡浓度(mmol/L); V 为所用的测试溶液的体积(mL); m 为印迹聚合物的质量(g).

1.6 不同底物的吸附选择性测定

将 50 mg 印迹聚合物分别加入 10 mL 浓度为 2 mmol/L 的 $n(\text{quercetin}):n(\text{Ni}^{2+}) = 1:2$, $n(\text{baicalein}):n(\text{Ni}^{2+}) = 1:2$ 及 $n(\text{naringenin}):n(\text{Ni}^{2+}) = 1:2$ 的甲醇溶液.再称取每份 50 mg 聚

合物, 分别加入 10 mL 浓度为 2 mmol/L 的 quercetin, baicalein 及 naringenin 甲醇溶液 (均不含 Ni^{2+}). 放入恒温振荡器上进行等温吸附实验, 吸附时间为 24 h, 同上方法测定各组聚合物对底物的结合量, 并按照公式 (2)、(3) 分别求出静态分配系数 K 及分离因子 α . 考察聚合物对不同底物的吸附选择性.

$$K = c_p / c_s \tag{2}$$

$$\alpha = K_i / K_j \tag{3}$$

公式 (2) 中 c_p 表示聚合物结合底物的浓度 ($\mu\text{mol/g}$), c_s 表示溶液中底物的平衡浓度 (mmol/L); 公式 (3) 中 i 和 j 分别表示模板分子和底物分子, 规定 $i=j$ 时, $\alpha=1.000$.

2 结果与讨论

2.1 槲皮素与 Ni^{2+} 配合物的紫外光谱分析

槲皮素 (结构式见图 1) 在结构上具有较高的超离域度, 完整的大 π 键共轭体系, 强配位氧原子与合适的空间构型, 可作为 Ni^{2+} 的良好螯合配体^[18]. 本文在纯甲醇溶剂中, 采用等摩尔连续变化法研究槲皮素与 Ni^{2+} 的配位作用.

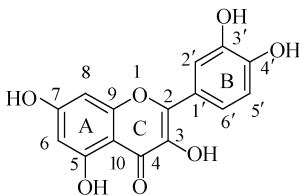


Fig. 1 Chemical structures of quercetin

图 2 中谱线 a 所示, 槲皮素在 256 和 378 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 2 个生色团组成; 378 nm 吸收带由肉桂酰生色团产生, 为带 I; 256 nm 吸收带由苯甲酰生色团产生, 为带 II. 实验过程中保持槲皮素的浓度不变, 逐渐增大 Ni^{2+} 的浓度. 随着 Ni^{2+} 浓度的不断增加, 带 I 和带 II 均发生显著红移且吸收峰强度均减弱 (如图 2 所示). 带 I 由 378 nm 不断红移至 429 nm; 带 II 由 256 nm 红移至 307 nm, 同时带 II 主峰伴肩峰上的肩峰逐渐减弱. 当 $\text{Ni}^{2+}/\text{quercetin} \geq 2$ 时, 继续增大 Ni^{2+} 的浓度, 带 I 在 429 nm 处的吸收峰基本消失, 而在 388 nm 处形成新的特征吸收峰; 带 II 的肩峰完全消失成为单峰. 并且由图 2 可以看出两处的最大吸收波长及吸光度不再发生变化, 说明槲皮素与 Ni^{2+} 已形成一种稳定配合物, 且由摩尔

比法计算得两者的配位比为 1:2.

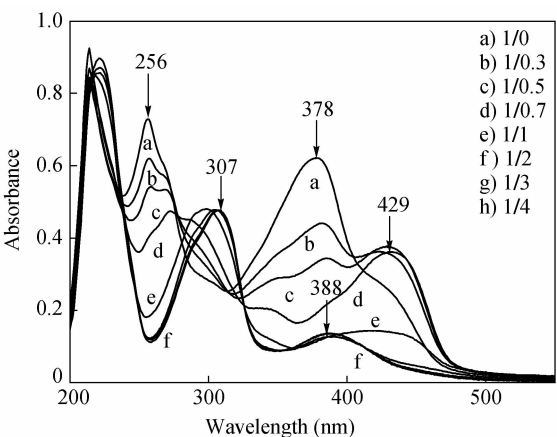


Fig. 2 UV-Visible spectra of quercetin and Ni^{2+} with different ratios in methanol

根据槲皮素的结构及紫外光谱变化可以推断, A 环苯甲酰官能团和 B 环肉桂酰官能团均参与金属配位, 即 5-羟基-4-酮与 3', 4'-二羟基分别与 Ni^{2+} 发生配位作用. 5-羟基-4-酮配位后使苯甲酰共轭体系延长, 共轭体系中电子云密度降低, 电子流动性增强, 只需要更低的能量即可使电子发生能级的跃迁, 从而使带 II 发生了显著的红移. 而 3', 4'-二羟基与 Ni^{2+} 的配位作用, 一方面来自于 3' 和 4' 位羟基的氧原子超离域度值最大, 是最容易与金属离子配位的位置, 另一方面, 这是由于当 B 环 3' 和 4' 位同时存在羟基时, 主峰伴肩峰是带 II 的特征峰, 而图 2 结果显示, 带 II 的特征峰逐渐消失, 最后成为单峰, 说明 3', 4'-二羟基不断与 Ni^{2+} 的发生配位作用, 溶液中 3', 4'-二羟基数量减少, 从而使带 I 发生显著红移, 当 3', 4'-二羟基反应完全时, 带 I 吸收峰强度急剧减弱, 并形成稳定新峰. 而 3-羟基-4-酮并没有参与配位作用, 这是因为当 5-羟基-4-酮参与配位后存在一定的空间位阻使 3-羟基难于配位.

2.2 槲皮素、 Ni^{2+} 及甲基丙烯酸三元配合物的紫外光谱分析

图 3 为不同比例 quercetin- Ni^{2+} /MAA 的紫外吸收光谱 ($\text{Ni}^{2+}/\text{quercetin}=2$). 随着功能单体 MAA 用量的增加, quercetin- Ni^{2+} 在 307 nm 处的吸收峰蓝移至 291 nm, 吸光度由 0.43 逐渐增大到 0.48; 在 388 nm 处的吸收峰红移至 436 nm, 吸光度由 0.12 逐渐增大到 0.21. 且观察两处的吸光度基本呈均匀增加趋势. 同时从图 3 紫外-可见光谱的叠加图可以看出在 301 和 326 nm 处出现

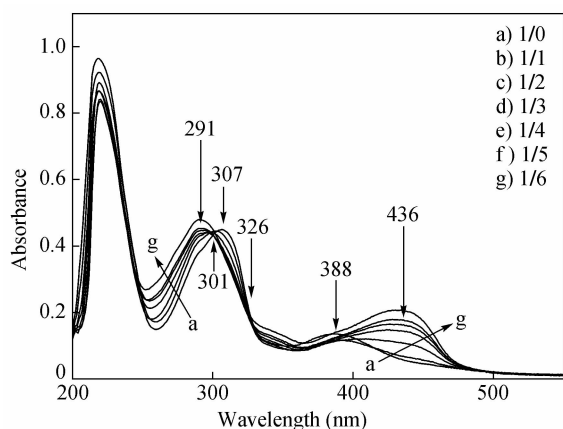


Fig. 3 UV-Visible spectra of quercetin- Ni^{2+} and MAA with different ratios in methanol

2 个等吸收点,这说明 quercetin- Ni^{2+} 配合物与 MAA 之间形成了三元的配位作用。

2.3 印迹聚合物红外光谱分析

图 4 为槲皮素和聚合物的红外光谱。由图 4 可以看出,NIP 与洗脱前的 MIP(谱线 a 与 d)有一些相吻合的吸收峰,都存在 2959 cm^{-1} 的饱和 C—H 伸缩振动吸收峰, 1724 cm^{-1} 为 MAA 和 EDMA 中 C=O 伸缩振动吸收峰, 1157 cm^{-1} 为 EDMA 中酯键 C—O—C 的伸缩振动吸收峰;比较谱线 a 和 b 可知,当含有三元配合物的聚合物经过洗脱后,谱线 b 与 NIP 的红外光谱几乎没有差别。结果表明,不论模板分子存在与否,EDMA 和 MAA 在本实验的合成条件下均能实现交联共聚,且聚合后模板分子可以洗脱掉,经洗脱后的印迹聚合物和非印迹聚合物含有相同的官能团,只是在孔结构等微观环境上存在差异。

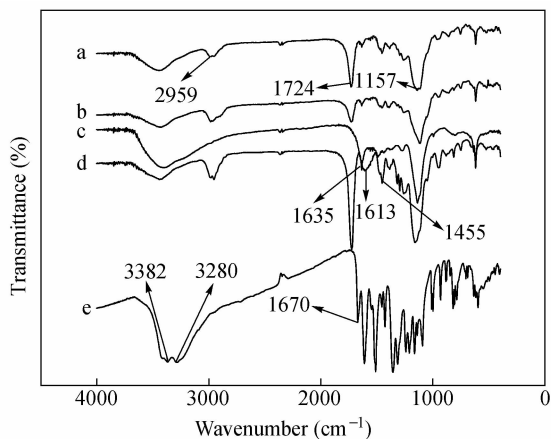


Fig. 4 Infrared spectra of quercetin, quercetin- Ni^{2+} complexes and MIP: (a) NIP, (b) MIP after elution, (c) quercetin- Ni^{2+} complexes, (d) MIP before elution and (e) quercetin

此外,由图 4 中谱线 e 可知,黄酮类化合物槲皮素在 3382 和 3280 cm^{-1} 处有 2 个主要的羟基吸收峰,在 1670 cm^{-1} 有一羰基吸收峰。谱线 c 和 d 与谱线 e 相比,当槲皮素与 Ni^{2+} 金属配位后,谱线 c 和 d 的羟基吸收峰均减少为一个且向高波数方向移动;羰基吸收峰均向低波数方向位移,谱线 c 向低波数方向位移 57 至 1613 cm^{-1} ,谱线 d 向低波数方向位移 35 至 1635 cm^{-1} 。这是由于羰基上的氧与金属离子之间形成配位键后引起羰基成键电子密度更加偏离键的几何中心而移向氧原子,使 C=O 键电子云密度降低,故羰基的伸缩振动吸收谱带向低频位移。谱线 c 和 d 的羰基吸收峰的移动趋势一致,由此可见,Quercetin- Ni^{2+} 分子印迹聚合物与 Quercetin- Ni^{2+} 配合物中 4 位羰基氧均参与配位。比较谱线 b 和 d 可知,谱线 d 在 1724 和 1157 cm^{-1} 的吸收峰明显增强,在 1455 cm^{-1} 有芳烃骨架 C=C 伸缩振动,在 1319 和 1295 cm^{-1} 出现新的吸收峰,且在 952 和 813 cm^{-1} 出现较强的吸收峰,与图中槲皮素的红外谱线 e 相比,这些吸收峰的变化正好与槲皮素的特征吸收峰相对应,即是由体系中槲皮素的存在产生的。以上谱图的变化说明 MAA 和 EDMA 聚合后将印迹分子的配合物固定下来,并且可以实现印迹分子的洗脱,为识别再吸附创造条件。

由以上紫外、红外光谱分析结果可推断,印迹分子的合成路线及识别机理如图 5 所示。

2.4 不同辐射剂量的印迹聚合物的 TEM 及 SEM 分析

在辐射聚合过程中,由于辐射产生的化学效应主要取决于辐射剂量的大小,因此在辐射聚合过程中,电子束辐射剂量大小的选择至关重要。为考察辐射剂量对所合成印迹聚合物的交联程度、表观形态及孔分布的影响,利用透射电镜及扫描电镜对 3 种不同辐射剂量的 MIP 进行观察(如图 6 和图 7 所示)。

由 TEM 及 SEM 照片可知,所制备的 3 种 MIP 在形态上有着明显的差别。当辐射剂量较小时,反应物的吸收剂量相对减少,电子束引发聚合反应速度减慢,产物聚合度降低,不易于空间构结,交联网络相对稀松(如图 6(a)),印迹聚合物的表面(如图 7(a))存在很多大小不一的孔,聚集态结构比较疏松,在宏观上聚合物表现为硬度小,机械强度低,易粉碎,物理性能差;而辐射剂量偏大时,反应物的吸收剂量相应增加,聚合反应发生时

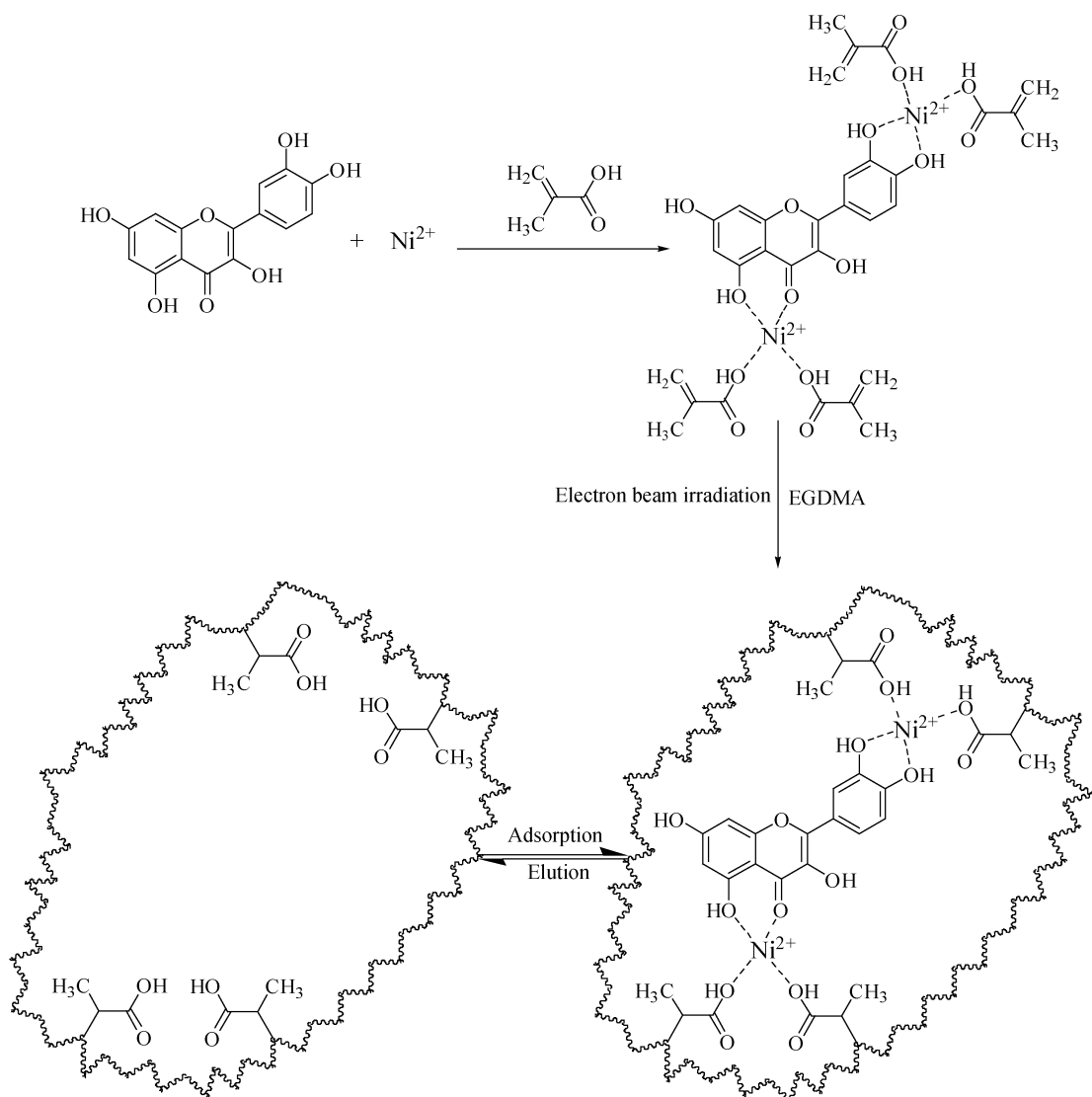


Fig. 5 Schematic diagram of quercetin- Ni^{2+} molecular imprinting process

聚合度和黏度迅速增大,致使模板单体复合物被网络包裹的程度急速加剧,图中的聚合物(如图6(c))形成了大块的复合堆积结构,材料基体粗细不均,印迹聚合物的表面(如图7(c))较为平滑,且交错的孔洞结构不明显,可以推断,印迹位点的包埋程度严重,不利于传质过程.在辐射剂量相对适中的情况下,MIP基本呈不规则立体网状交联形态(如图6(b)),其孔道为内部贯穿分布且较为均匀(如图7(b)),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,从而达到高效印迹与有效识别的目的.

2.5 辐射剂量对印迹聚合物吸附动力学性能的影响

测定聚合物动力学吸附曲线是研究其吸附动力学性能的一个重要手段,它反映了吸附量 Q 随

着时间 t 不断变化的关系.聚合物对模板分子的动力学吸附曲线如图8所示.

从图8可以看出,(a),(b),(c)3条曲线相比,印迹聚合物 MIP_3 的吸附量上升缓慢,短时间内不易饱和; MIP_1 吸附速度快,在较短的时间内即达到饱和.但在所测时间范围内两者的最大吸附量均小于 MIP_2 的饱和吸附量.这可能是因为当辐射剂量较大时,聚合物的聚合度过高,使印迹点被包埋形成深空腔,不利于孔内传质,吸附速度缓慢,吸附容量最小;当辐射剂量较小时,材料结构松散,比表面积大,空间位阻较小,使结合位点易于接近,吸附速度较快,但是,由于材料的聚合度过低,降低了印迹聚合物的刚性,减少了材料中有效印迹结合位点的数量,使得其饱和和吸附量较低;而辐射剂量适中时,由于聚合度适中制备的聚

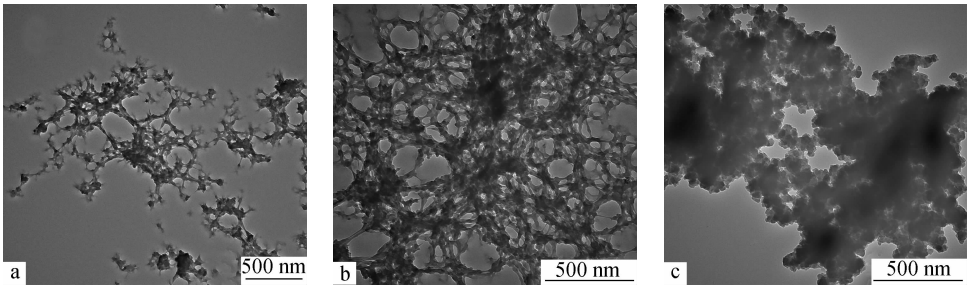


Fig. 6 TEM images of polymers a with different radiation doses: (a) MIP₁ for 15 kGy, (b) MIP₂ for 20 kGy and (c) MIP₃ for 25 kGy

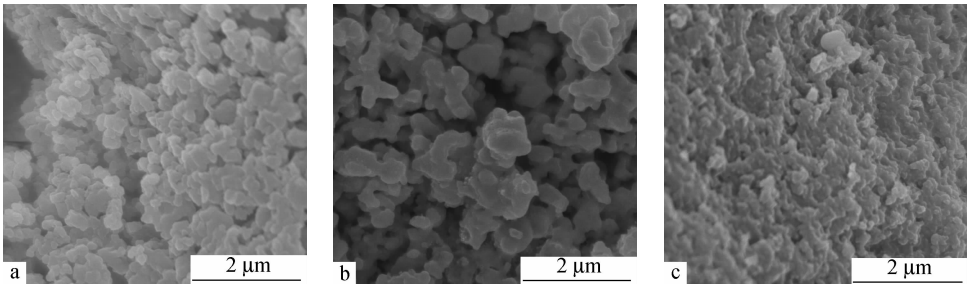


Fig. 7 SEM images of polymers with different radiation doses: (a) MIP₁ for 15 kGy, (b) MIP₂ for 20 kGy and (c) MIP₃ for 25 kGy

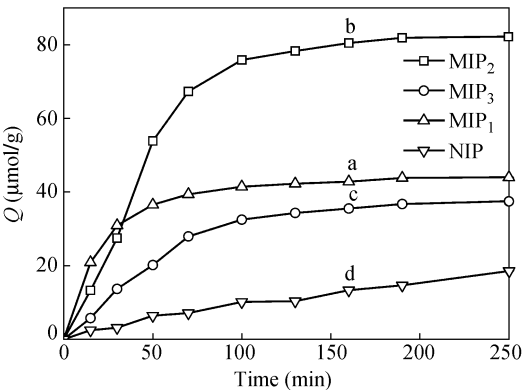


Fig. 8 Adsorption dynamic curves of MIP and NIP: (a) MIP₁ for 15 kGy, (b) MIP₂ for 20 kGy, (c) MIP₃ for 25 kGy and (d) NIP for 20 kGy

合物具有最多的有效结合位点,故 MIP₂ 的吸附容量最大.

同时从图 8 曲线 (b) 可以看出, MIP₂ 对 Quercetin-Ni²⁺ 的结合量在 1 h 内迅速增加,之后逐渐变得平缓,在 2 h 后基本平衡,结合其 TEM 图片分析,这是由于聚合物内部为立体空穴结构,其分布不可能完全均匀,孔穴的深度也必然存在差异,较浅的空穴有利于聚合物对 quercetin-Ni²⁺ 的吸附,所以吸附实验开始阶段呈现出很快的吸附速度.但是浅孔被吸附饱和后,quercetin-Ni²⁺ 向

深孔的传质存在一定的位阻,导致吸附速度下降.其结合速率由快到缓再到基本保持不变的变化趋势,说明了聚合物中存有模板分子可以通过的通道,也进一步验证了在辐射聚合制备印迹聚合物的过程中辐射剂量对聚合度有重要影响,合适的辐射剂量可以使聚合物形成多孔网状形态,减少印迹空穴的包埋,同时也便于待测物进入材料内部,提高识别位点与模板分子的结合几率.而 NIP 的吸附曲线 (d) 基本呈线性关系,难于达到饱和,吸附量最小,即 NIP 对 quercetin-Ni²⁺ 为非选择性吸附^[19,20]. 吸附动力学实验研究表明, MIP₂ 的辐射剂量 (20 kGy) 为最佳.

2. 6 不同辐射剂量的分子印迹聚合物对底物的选择性

为进一步考察印迹聚合物对模板分子的选择性吸附能力,选用槲皮素的结构类似物黄芩素和柚皮素 (结构式如图 9) 为对照. 选择性吸附实验

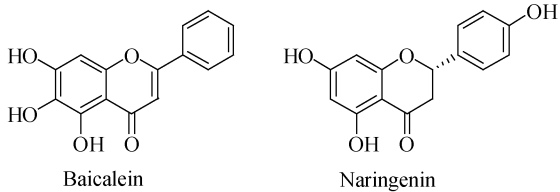


Fig. 9 Chemical structures of quercetin's structural analogues

结果如图 10 及表 1 所示.

Table 1 Values of K and α of different substrates on MIP_1 , MIP_2 , MIP_3 and NIP

Substrates	MIP_1		MIP_2		MIP_3		NIP	
	K	α	K	α	K	α	K	α
Quercetin- Ni^{2+}	20.596	1.000	51.745	1.000	16.089	1.000	7.839	1.000
Baicalein- Ni^{2+}	9.333	2.207	13.216	3.915	6.931	2.321	6.427	1.219
Naringenin- Ni^{2+}	7.719	2.668	9.506	5.443	6.163	2.611	6.901	1.135
Quercetin	10.383	1.000	12.126	1.000	8.294	1.000	6.943	1.000
Baicalein	9.245	1.123	10.549	1.149	6.498	1.276	7.102	0.978
Naringenin	7.936	1.308	9.380	1.292	6.258	1.358	6.028	1.152

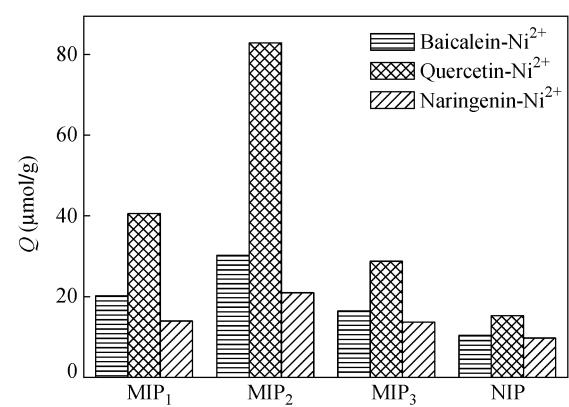


Fig. 10 Selective adsorption capacity for substances with Ni^{2+} of MIP: MIP_1 for 15 kGy, MIP_2 and NIP for 20 kGy and MIP_3 for 25 kGy

从图 10 和表 1 看出,3 种不同辐射剂量的 MIP 对 quercetin- Ni^{2+} 的吸附量明显高于对 baicalein- Ni^{2+} , naringenin- Ni^{2+} 的吸附量,其中 MIP_2 (辐射剂量较为合适)对 quercetin- Ni^{2+} 的吸附量可达 82.22 $\mu\text{mol/g}$,对 baicalein- Ni^{2+} 和 naringenin- Ni^{2+} 的分离因子最大,分别为 3.915 和 5.443,说明 MIP_2 对模板分子的选择性优于 MIP_1 和 MIP_3 . 同时 3 种 MIP 在含有 Ni^{2+} 溶液中对 baicalein 和 naringenin 的分离因子均大于未加入 Ni^{2+} 溶液中的分离因子,说明 Ni^{2+} 在选择性识别中起到了桥梁及牵引作用,在与 quercetin 配位后并引领 quercetin 进入 MIP 的特定的空间孔道中

完成识别. 而 3 种 MIP 在未加入 Ni^{2+} 的溶液中对 baicalein 和 naringenin 分离因子较小,均略大于 1,说明 MIP 对 baicalein 和 naringenin 为非选择性吸附,这是因为两者的立体构型和结合位点都与洗脱后 MIP 中的空穴和结合位点不相匹配,另外柚皮素与槲皮素相比其 C 环不含双键,属二氢黄酮, A 环和 C 环不再处于同一平面之内,其空间构型立体性更强,较难进入由模板分子 quercetin- Ni^{2+} 形成的印迹空穴,因此选择性较差. NIP 对几种底物的吸附量均较小且其分离因子均接近于 1,即底物溶液中是否含有金属离子对分离因子的影响较小,可知 NIP 对 6 种底物的吸附也是非选择性的.

3 结论

本文采用高能电子束辐射聚合法成功制备了 Quercetin- Ni^{2+} 金属配位分子印迹聚合物. 其中槲皮素、 Ni^{2+} 离子与功能单体 MAA 通过金属印迹方式形成了三元配合物, SEM,TEM 分析及选择性吸附试验表明辐射剂量对印迹聚合物的吸附性能有显著影响,且此金属印迹方式制备的分子印迹聚合物可以用于氢键不易形成或易受干扰的极性溶剂中进行分子识别,识别环境更接近于天然分子识别系统. 本文制备的金属分子印迹聚合物对槲皮素具有良好的特异性识别能力,具有可观的应用前景.

REFERENCES

1 Alexander C, Andersson H S, Andersson L I, Ansell R J, Kirsch N, Nicholls I A, O' Mahony J, Whitcombe M J. J Mol Recogni, 2006, 19(2): 106 ~ 180

2 Shi H Q, Tsai W B, Garrison M D, Ferrafi S, Rather B D. Nature, 1999, 398: 593 ~ 597

3 Peter A G, Amaia Z E. J Chromatogr B, 2004, 804: 173 ~ 182

4 Apodaca D C, Pernites R B, Ponnepati R, Del Mundo F R, Advincula R C. Macromolecules, 2011, 44(17): 6669 ~ 6682

5 Gupta R, Kumar A. J Sol-Gel Sci Tech, 2011, 58(1): 182 ~ 194

6 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

7 Li Ding(李丁),Gao Baojiao(高保娇),Xu Wenmei(许文梅). Acta Chimica Sinica(化学学报),2011,69(24):3019~3027

8 S un Yan(孙妍),Wang Bing(王兵). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2012,33(04):838~842

9 Reimhult K,Yoshimatsu K,Risveden K,Chen S,Ye L,Krozer A. Biosens Bioelectron,2008,23(12):1908~1914

10 Jiang T H,Zhao L X,Chu B L,Feng Q H,Yan W,Lin J M. Talanta,2009,78(2):442~447

11 Skottrup P D,Nicolaisen M,Justesen A F. Biosens Bioelectron,2008,24(3):339~2348

12 Chen Z Y,Hua Z D,Wang J,Guan Y,Zhao M P,Li Y Z. Appl Catal A-Gen,2007,328(2):252~258

13 Wu Y F,Zhuang Y F,Liu S Q,He L. Anal Chim Acta,2008,630(2):186~193

14 Wu Zhihong(吴志宏),Jiang Bo(蒋波),Zhang Xingdong(张兴栋). Materials Review(材料导报),2005,19(2):27~30

15 Zhou Jie(周杰),He Xiwen(何锡文),Shi Huiming(史慧明). Journal of Analytical Science(分析科学学报),1999,15(2):89~93

16 Zheng Ning(郑宁),Li Yuanzong(李元宗),Wang Zongmu(王宗睦). Acta Chimica Sinica(化学学报),2001,59(10):1572~1576

17 Shan Juanjuan(单娟娟),Wang Bing(王兵). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011(1):100~106

18 Yao Xinsheng(姚新生),Wu Lijun(吴立军),Wu Jizhou(吴继洲). The Medicinal Chemistry of Natural Products(天然药物化学),Beijing(北京):People's Mdeical Publishing House(人民卫生出版社),2004. 177~18

19 Gautam L,Scott K S,Cole M D. J Anal Toxicol, 2005,29(5):339~344

20 Hawkins D M,Trache A,Stevenson D,Holzenburg A,Meininger G,Reddy S M. Biomacromolecules,2006,7(9):2560~2564

PREPARATION OF QUERCETIN-NI(Ⅱ) IMPRINTED POLYMER BY ELECTRON BEAM RADIATION POLYMERIZATION AND ITS RECOGNITION CHARACTERISTICS

Yu-jie Wang¹, Bing Wang¹, Wei² Liu

(¹ State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes (Tianjin Polytechnic University), School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

(² Tianjin Institute of Technical Physics, Tianjin 300192)

Abstract A series of molecularly imprinted polymers were synthesized *via* the electron beam radiation polymerization of functional monomer (methacrylic acid) and crosslinking agent (ethylene glycol dimethacrylate) in the presence of quercetin-Ni(Ⅱ) as template and were used as a highly selective separation material for quercetin which is an important active ingredient of Chinese herbs. The interaction between quercetin and Ni(Ⅱ) was investigated with UV-Visible spectroscopy, which reveals the formation of 1:2 complex in the system. At the same time, the ternary complexation of quercetin, Ni(Ⅱ) and methacrylic acid was verified by similar methods. The characterization of the molecularly imprinted polymer prepared and pure quercetin was analyzed by Fourier transform infrared spectra. The result indicated that the template molecule could be fixed in molecularly imprinted polymer and also could achieve being eluted. Furthermore, the transmission electron microscopy and adsorption dynamic experiments were used to characterize the effect of radiation dose on the morphology and adsorption capacity of molecularly imprinted polymer. The result showed that the three-dimensional cross-linked network structure of the molecularly imprinted polymer prepared in condition of 20 kGy radiation dose was more uniform, and the presence of these internal pores greatly increased the surface area of molecularly imprinted polymer and reduced the embedding of imprinting sites, which was conducive to adsorb the template molecule. In addition, the selective adsorption experiments showed that the molecularly imprinted polymer prepared exhibited significant adsorption selectivity for quercetin compared with the quercetin's structural analogs (baicalein and naringenin) in the presence of Ni(Ⅱ) and the max adsorption amount reached 82.22 μmol/g. The separation factors were 3.915 and 5.443, respectively.

Keywords Electron beam radiation polymerization, Radiation dose, Metal coordination, Molecularly imprinted polymer, Quercetin-Ni(Ⅱ)