

L-肉碱分子表面印迹聚合物的制备及其识别性能研究*

侯茵桐¹ 陈娇娇^{2**} 傅宏俊³ 薛静² 程立伟²

(¹ 天津工业大学材料科学与工程学院 天津 300387)

(² 天津工业大学环境与化学工程学院 中空纤维膜材料与膜过程省部级共建国家重点实验室培育基地 天津 300387)

(³ 天津工业大学纺织学部 天津 300387)

摘要 以L-肉碱(L-carnitine)作为印迹模板分子,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA)为交联剂,采用硅胶表面分子印迹技术合成了L-肉碱分子印迹聚合物(MIP)和非印迹聚合物(NMIP).通过紫外光谱研究了MAA与L-肉碱之间的结合作用.利用IR和SEM测试分别对产物进行了结构表征和表面形貌观察,说明分子印迹聚合物成功接枝到了硅胶表面.吸附动力学实验结果表明,MIP对L-肉碱有较好的识别性和吸附性;Scatchard分析表明该印迹聚合物中存在着一类等价的结合位点,最大表观结合量为71.00 $\mu\text{mol/g}$,离解常数 $K_d = 2.76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;选择性吸附实验结果表明,MIP对L-肉碱的吸附结合量高于其D-型异构体和其他类似物;拆分实验结果表明,MIP对DL-肉碱的拆分有一定作用.

关键词 分子表面印迹, L-肉碱, 甲基丙烯酸, 手性识别, 特异吸附

分子印迹技术(molecular imprinting technique, MIT)是从仿生角度,采用人工方法制备对特定分子(模板分子)具有专一性结合作用的聚合物的技术^[1~3].这种聚合物被称为分子印迹聚合物(molecular imprinting polymers, MIP),其原理是在交联反应时目标分子和功能单体相互作用形成稳定的复合物,聚合完成后,目标分子被洗脱,在合成材料上留下与目标分子结构、官能团互补的吸附位点,它对目标分子表现出特异的选择性和识别能力^[4].由于其具有优良的分子识别能力和稳定性,在液相色谱^[5]、固相萃取^[6]以及生物传感器^[7]等方面显示出广泛的应用前景,尤其是在手性分离方面显示出巨大应用潜力^[8~15].

L-肉碱(L-carnitine)又叫左旋肉碱或卡尼丁,是一种促使脂肪转化为能量的类氨基酸,近年来在医药、食品等行业得到广泛应用. L-肉碱的主要生理功能是促进脂肪酸的 β -氧化作用,使其在线粒体内代谢并转变为能量.研究证明,只有L-肉碱具有生理活性,而D-肉碱则抑制线粒体脂肪酸氧化和能量的形成,过量服用还可能会产生肌肉酸痛,严重可能导致肌肉萎缩^[16,17].因而,DL-肉碱已趋淘汰,L-肉碱的手性拆分越来越受到重视.

目前国内外文献报道表明现有的DL-肉碱的拆分方法主要为化学拆分和生物拆分^[18],而用分子印迹拆分方法实现DL-肉碱分离方面研究甚少,仅有李晓桃等^[19,20]采用本体聚合的方法制备了L-肉碱分子印迹聚合物,并将其应用于手性色谱分离.在此基础上,作者希望制备一种更具有实际应用价值的L-肉碱分子印迹聚合物.因此,本文以硅胶为载体,L-肉碱为模板,甲基丙烯酸(MAA)为功能单体,采用表面印迹法制备了硅胶基L-肉碱分子印迹聚合物,对其结构和形貌进行了表征,深入地研究了其吸附、识别性能,以及模板分子和功能单体的作用机制;并将其作为固相萃取剂,考察了其拆分性能,为DL-肉碱的手性拆分提供可能的方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅胶(200~300目,青岛海洋化工厂分厂); γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷(MPT,天津市圣滨化工有限公司);L-肉碱、D-肉碱和DL-肉碱(L-carnitine、D-carnitine和DL-carnitine,纯度分别为99%、99%和90%,湖北恒绿源科技有限公

* 2013-08-05 收稿,2013-10-15 修稿;国家自然科学基金(基金号20904039和51003075)和天津市应用基础及前沿技术 Research 计划(项目号10JCYBJC02900)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: chenjiaojiao@tjpu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13268

司);甲基丙烯酸(MAA,天津市化学试剂研究所,减压蒸馏后使用);乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDMA,广州谛科复合材料技术有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN,天津市光复化学试剂研究所,乙醇重结晶后使用);L-亮氨酸(L-Leu,郑州福润德生物工程有限公司);L-苯丙氨酸(L-Phe,天津市华东试剂厂).其他化学品均为市售分析纯试剂,未经处理直接使用.

Tensor-37 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR,德国 BRUKER 公司);S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM,日本日立公司);TU-1901 型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);SGWzz-1 型自动旋光仪(上海申光仪器仪表有限公司).

1.2 模板分子和功能单体相互作用的紫外光谱研究

固定 L-肉碱甲醇溶液浓度为 0.2 mmol/L,分别加入 0.2~1.6 mmol/L 的功能单体 MAA,配制 L-肉碱与 MAA 的摩尔比分别为 1:1,1:2,1:4,1:6 和 1:8 的混合溶液,25 °C 恒温下振荡 2 h 使之充分作用,静置 30 min 后,在 190~300 nm 扫描紫外吸收光谱.

1.3 分子印迹聚合物的制备

1.3.1 硅胶表面接枝修饰

偶联剂改性后的硅胶(silica-MPT)制备参考文献[21].

1.3.2 L-肉碱分子印迹聚合物的制备

取 1 mmol L-肉碱溶于 5 mL 甲醇中,加入 15 mL 氯仿和功能单体甲基丙烯酸 4 mmol,置入恒温振荡器中振荡 2 h,使模板分子与功能单体充分作用,加入 2 g Silica-MPT,恒温振荡 2 h,使反应物充分混合,再加入 20 mmol 交联剂(EGDMA)和 0.015 g 的引发剂(AIBN),通 5 min N_2 气,将反应器密封,放入恒温振荡器中,50 °C 下反应 48 h 后,得到的聚合物在索氏提取器中用甲醇抽提洗去模板分子,直到用紫外分光光度计在 206 nm 波长处检测不到 L-肉碱为止,用丙酮漂洗,除去少量细小的聚合物碎片,得到 L-肉碱分子印迹聚合物(MIP),放入 40 °C 真空干燥 24 h 后备用.除不加 L-肉碱外,按照上述类似方法制备空白印迹聚合物(NMIP).

1.4 红外光谱分析

将 Silica、Silica-MPT 及 MIP 用 KBr 压片法制样,在 Tensor-37 型傅里叶变换红外谱仪上扫描

各物质的红外谱图.

1.5 场发射扫描电镜分析

取少量 Silica、Silica-MPT 及 MIP 粉末铺散到贴有导电胶的金属板上,室温下自然干燥后对样品进行喷金处理,放在场发射扫描电子显微镜下观察各物质在真空干燥状态下的形貌情况.

1.6 吸附性能的研究

称取 MIP 和 NMIP 各约 200 mg,加入到 50 mL 浓度为 100 mmol/L 的 L-肉碱甲醇溶液中,25 °C 下振荡,于不同时刻准确移取 1 mL 上层清液定容至 10 mL,206 nm 下测其吸光度.根据工作曲线确定不同吸附时间溶液的浓度,并根据公式(1)计算 MIP 和 NMIP 在不同时间内对 L-肉碱的吸附量 Q ,绘制吸附动力学曲线.

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

式中, Q 为 t 时刻 MIP 和 NMIP 的吸附量($\mu\text{mol/g}$); c_0 为实验使用的 L-肉碱甲醇溶液的初始浓度(mmol/L); c_t 为 t 时刻 L-肉碱甲醇溶液的浓度(mmol/L); V 为所用的测试溶液的体积(mL); m 为 MIP 或 NMIP 的质量(g).

称取 MIP 和 NMIP 各约 200 mg,加入到不同浓度(20, 40, 60, 80 和 100 mmol/L,体积为 50 mL)的 L-肉碱甲醇溶液中,25 °C 下振荡 12 h,准确移取 1 mL 上层清液定容至 10 mL,196 nm, 257 nm 和 194 nm 下测其吸光度,根据公式(1)计算 MIP 和 NMIP 在不同浓度 L-肉碱甲醇溶液中吸附量 Q .

1.7 选择性能的研究

分别称取 MIP 约 200 mg,分别加入到 50 mL 浓度为 100 mmol/L 的 L-肉碱、D-肉碱甲醇溶液中,25 °C 下振荡并于不同时刻准确移取 1 mL 上层清液定容至 10 mL,206 nm 下测其吸光度,根据公式(1)计算 MIP 在不同时间内对 L-肉碱和 D-肉碱的吸附量 Q ,绘制吸附动力学曲线.

分别称取 MIP 约 200 mg,分别加入到 L-肉碱、L-苯丙氨酸和 L-亮氨酸水溶液 50 mmol/L,体积为 50 mL),25 °C 下分别振荡 60, 120 和 240 min 后,立刻准确移取 1 mL 上层清液定容至 10 mL,196 nm, 257 nm 和 194 nm 下测其吸光度,根据公式(1)计算 MIP 在不同时间内对 L-肉碱、L-苯丙氨酸和 L-亮氨酸的吸附量 Q .

1.8 拆分性能的研究

取浓度 80 mmol/L DL-肉碱甲醇溶液 50 mL 放入烧杯中,加入 200 mg MIP,25 °C 下振荡,分别

于不同时刻准确移取 1 mL 上层清液定容至 15 mL,用自动旋光仪测定肉碱对映体甲醇溶液比旋光度随时间的变化.通过比旋光度值的变化,可以求得分离率(η_t),其中分离率(η_t)是指在 t 时刻溶液的比旋光度与光学纯 D-肉碱的比旋光度(31°)-比的百分率.

2 结果与讨论

2.1 L-肉碱与 MAA 相互作用的紫外光谱分析

固定 L-肉碱浓度为 0.2 mmol/L, 分别加入 0.2 ~ 1.6 mmol/L 功能单体 MAA, 在 190 ~ 300 nm 测定其甲醇混合溶液的紫外光谱(图 1). 由图可见,随着功能单体浓度的增加,吸收峰强度逐渐增强,最大吸收波长向长波长移动大约 10 nm,吸收光谱中最大吸收波长发生红移^[22]. 碱性模板分子一般选用酸性功能单体^[23],由于 L-肉碱分子结构中含有一C=O 和—OH 可与 MAA 的中的一COOH生成氢键或离子键,使光谱发生变化.

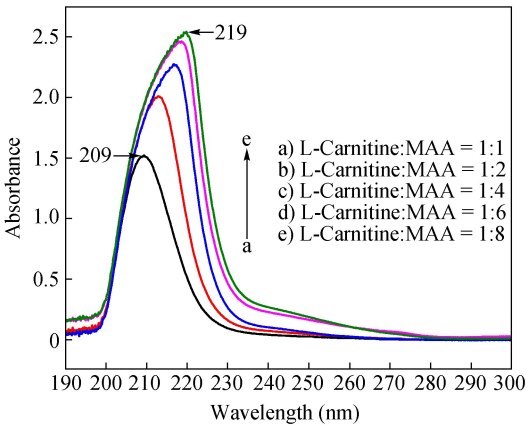
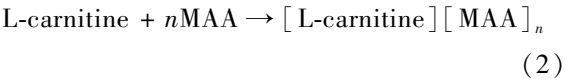


Fig. 1 UV-Vis spectra of L-carnitine and MAA with different molar ratios in methanol

假设 L-肉碱(L-carnitine)的初始浓度为 a_0 , 甲基丙烯酸(MAA)的初始浓度为 b_0 , n 为配合物的化学配位比,则结合反应如下:



$$K = \frac{[\text{L-carnitine}][\text{MAA}]_n}{[\text{L-carnitine}][\text{MAA}]^n} \tag{3}$$

根据物料平衡定律和 Lamber-Beer 定律推导可得^[24,25]:

$$\frac{\Delta A}{b_0^n} = -K\Delta A + K\Delta\xi_c la_0 \tag{4}$$

式中 K 是结合常数, ξ_c 为模板分子与功能单体复合物的吸光度系数, ΔA 表示功能单体与模板分子

在甲醇溶液中作用前后吸光度差.可取简单正整数,用尝试法分别取 n 为 1、2 和 3 时,以 $\Delta A/b_0^n$ 对 ΔA 作图(图 2),当 $n=1$ 时, $\Delta A/b_0$ 与 ΔA 有线性函数关系,回归方程为 $\Delta A/b_0 = -1.0431\Delta A + 1.7316$, $r=0.9943$,推测在此聚合反应中,模板分子与功能单体通过氢键形成 1:1 型配合物,结合常数 K 为 $1.043 \times 10^6 \text{ L}^2/\text{mol}^2$,从而表明模板分子和功能单体之间产生了相互作用并形成了较稳定的复合物.

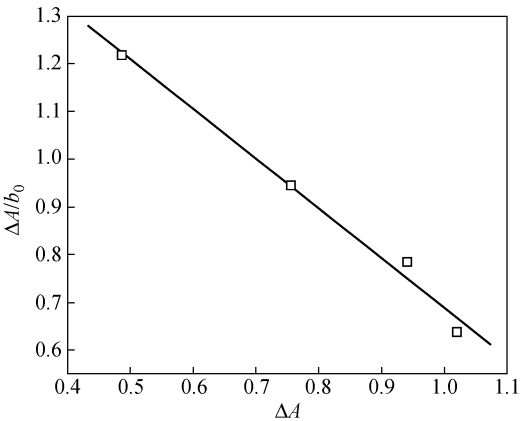


Fig. 2 The binding constant plot between L-carnitine and MAA in methanol

2.2 分子印迹聚合物结构、表面形貌表征

所制备的 MIP 红外表征结果如图 3 所示,谱线(a)、(b)、(c)分别为 Silica、Silica-MPT 及 MIP 的红外光谱谱线.与 Silica 谱线(a)相比,Silica-MPT 谱线(b)在 1706 cm^{-1} 处出现了与碳碳双键共轭的酯羰基中碳氧伸缩振动,表明硅胶上已经成功衍生化甲基丙烯酸酯,并且硅羟基的吸收明显降低,表明硅胶表面的羟基数量明显减少,但硅胶表面的羟基未能完全衍生化.从谱线(c)可以

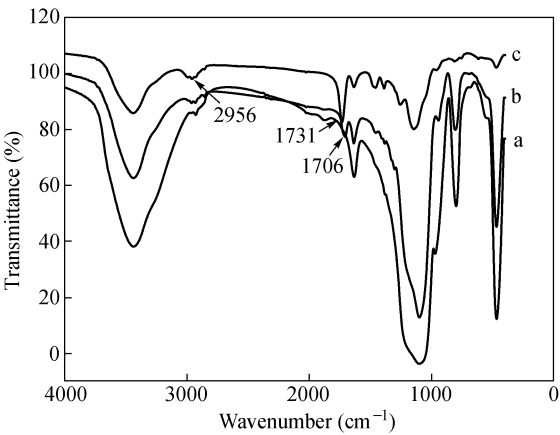


Fig. 3 IR spectra of (a) silica, (b) Silica-MPT and (c) MIP

看到,由于交联聚合物中带有重复的乙二醇二甲基丙烯酸酯单元(来自交联剂 EGDMA),因此在 1731 cm^{-1} 附近出现了酯基峰,同时 2956 cm^{-1} 处的饱和碳氢伸缩振动峰的强度也明显增强. 以上说明以交联聚合得到的聚合物中存在羰基和饱和碳氢吸收大大加强,表明接枝聚合成功.

图 4 为 Silica (a)、Silica-MPT (b)、MIP (c)、NMIP (d) 和放大 50000 倍的 MIP (e) 的 SEM 照片,图 4 (e) 是进一步放大的 MIP 图像. 与 Silica (a) 相比,可以看出 Silica-MPT (b) 表面较光滑,接枝到硅胶表面后的硅烷偶联剂,由于其分子量相对很小,其体积到不了纳米级别,在扫描电镜中几

乎看不到变化,只能通过红外光谱才能得到较明显的结果. 但当硅胶表面发生聚合反应后,聚合产物 MIP (c) 和 NMIP (d) 表面明显粗糙很多,看起来比较蓬松,说明功能单体与交联剂在硅胶表面发生聚合后,形成了多孔状结构. 相较于 NMIP (d),MIP (c) 体现出的层次性和立体感更强,同时进一步放大的 MIP (e) 显示出硅胶表面的聚合层中存在着大量的孔隙,这是由于当印迹分子被洗脱除去后,留下了与其互补的空间和结合位点,并且在聚合物表面的大孔中不断存在较小的孔隙,有利于印迹分子的吸附和分离. 也为印迹分子的扩散或洗脱提供了良好的通道.

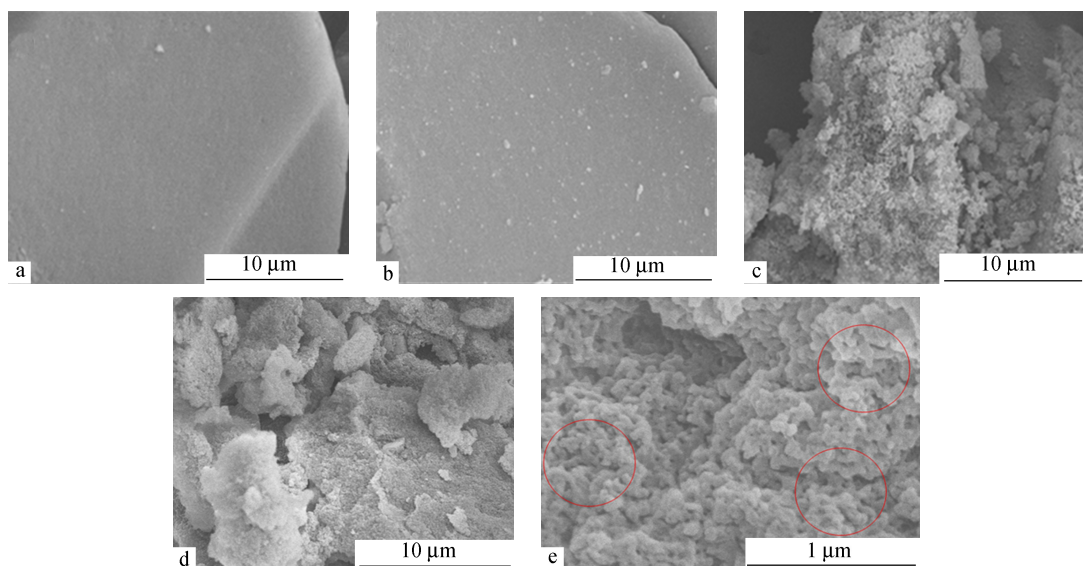


Fig. 4 SEM micrographs of silica (a), Silica-MPT (b), MIP (c), NMIP (d) and high magnification MIP (e)

2.3 分子印迹聚合物的吸附动力学研究

图 5 所示为 L-肉碱印迹聚合物 (MIP) 和非印迹聚合物 (NMIP) 对 L-肉碱的吸附动力学研究结果, 可以看到, MIP 在开始阶段吸附量增加很快, 3 h 后吸附量增加速度趋缓并逐渐达到平衡, 其最大平衡吸附量为 $40.84\text{ }\mu\text{mol/g}$. 与之相比, NMIP 对 L-肉碱的吸附没有太大的变化, 且在任何时间 MIP 对模板分子的吸附量均明显高于 NMIP 的吸附量, 表现出优越的特异性识别性能.

吸附动力学是研究吸附过程中化学反应速率和反应机制的方法. 通过动力学研究, 可以知道如何控制反应条件, 提高反应速率. 吸附动力学可分为一级反应动力学模型和二级反应动力学模型, 其表达式分别如下^[26]:

(1) 一级反应动力学模型

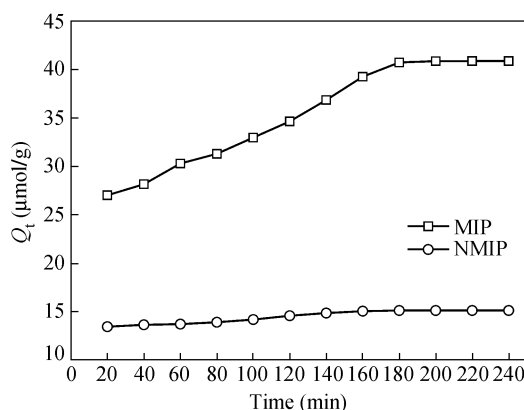


Fig. 5 Absorption kinetics of L-Carnitine for MIP and NMIP

$$\lg(Q_e - Q_t) = \lg Q_1 - k_1 t / 2.303 \quad (5)$$

(2) 二级反应动力学模型

$$t/Q_1 = 1/k_2 Q_2^2 + t/Q_2 \quad (6)$$

式中, Q_e 和 Q_t 分别为吸附平衡时刻及 t 时刻的 L-肉碱吸附量($\mu\text{mol/g}$); Q_1 和 Q_2 分别为一级动力学和二级动力学 L-肉碱的理论吸附量; K_1 和 K_2 分别为一级动力学常数($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)和二级动力学常数($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

根据图 6 和表 1,通过比较一级动力学和二级动力学的线性相关系数(R),可以得到 MIP 和 NMIP 对 L-肉碱的吸附过程都较为符合二级动力学模型,Chang 等^[27]研究表明,二级动力学吸附速

率模型包含了吸附的所有过程(外部液膜扩散、表面吸附和颗粒内扩散等),能够真实地反映吸附机理,但从吸附量来看,NMIP 对 L-肉碱的吸附量明显小于 MIP,可以考虑 NMIP 对 L-肉碱的吸附更倾向于表面物理吸附,而 MIP 对 L-肉碱的吸附过程存在较为复杂的化学作用,不仅包括 MIP 对 L-肉碱单纯的表面吸附,同时还存在 L-肉碱分子扩散到 MIP 内与结合位点作用,进一步说明了制备得到的 MIP 对 L-肉碱具有优越的识别性.

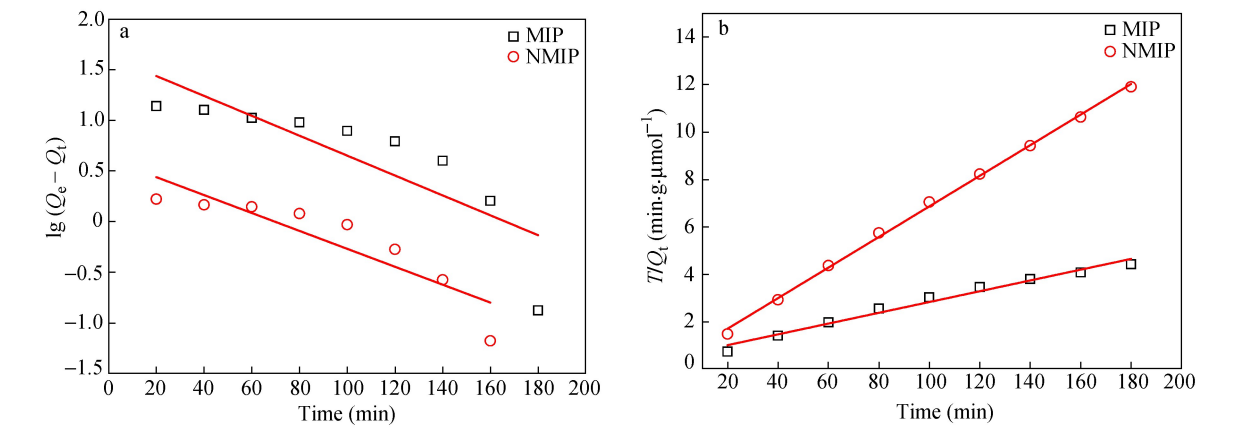


Fig. 6 (a) First-order-kinetics and (b) second-order-kinetics of MIP and NMIP on L-carnitine

Table 1 Equilibrium model parameters for adsorption of L-Carnitine by MIP and NMIP

Polymer	First-order-kinetic model			Second-order-kinetic model			
	Q_e ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	Q_1 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_1 ($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R_1^2	Q_2 ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	k_2 ($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R_2^2
MIP	40.839	43.073	2.26×10^{-2}	0.65864	44.033	9.16×10^{-4}	0.99823
NMIP	15.128	4.138	2.06×10^{-2}	0.77128	15.521	9.93×10^{-3}	0.97693

2.4 分子印迹聚合物的静态吸附分析

用静态平衡结合法得到 L-肉碱在 20 ~ 100 mmol/L 范围内的结合等温线如图 7(a) 所示. 由图可见,在所考察的浓度范围内,MIP、NMIP 和活化硅胶对 L-肉碱均有吸附;随着 L-肉碱浓度的增大,MIP、NMIP 和活化硅胶的结合量也随之增加,且 MIP 对 L-肉碱的结合量明显高于 NMIP 和活化硅胶的. 当浓度达到 60 mmol/L 及以上时,NMIP 和活化硅胶对 L-肉碱的结合量变化不大,而 MIP 对 L-肉碱的结合量始终不断增加,即使浓度达到 100 mmol/L 时仍未见有饱和趋势.

利用 Scatchard 方程处理 MIP-L-肉碱等温曲线,以 Q/c 对 Q 作图得到一条直线,即为 Scatchard 曲线,如图 7(b),图中的点具有统一的线性,表明在所研究的浓度范围内,MIP 中存在一类等价的

结合位点,它对 L-肉碱呈现出均匀的亲和力. 对图中的线性部分进行拟合,可以得到拟合线性方程: $Y = 2.56935 - 0.03619X$. 由直线的斜率和截距可以求得,此印迹聚合物结合位点的 $K_d = 2.76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,最大表观结合量 $Q_{\text{max}} = 71.00 \mu\text{mol/g}$.

通过模板分子与功能单体结合实验表明 L-肉碱与甲基丙烯酸通过氢键形成 1:1 型配合物,同时 Scathard 曲线表明 MIP 中存在一类等价的结合位点,因此,由以上紫外、分子印迹聚合物吸附性能分析结果可推断,印迹分子的合成路线及识别机理如图 8 所示.

2.5 分子印迹聚合物的选择性能分析

为进一步考察印迹聚合物对模板分子的选择性吸附能力,选用其 D 型对映体(D-肉碱)和氨基

酸类似物(L-亮氨酸、L-苯丙氨酸)为对照. 选择性

吸附实验结果如图 9 所示.

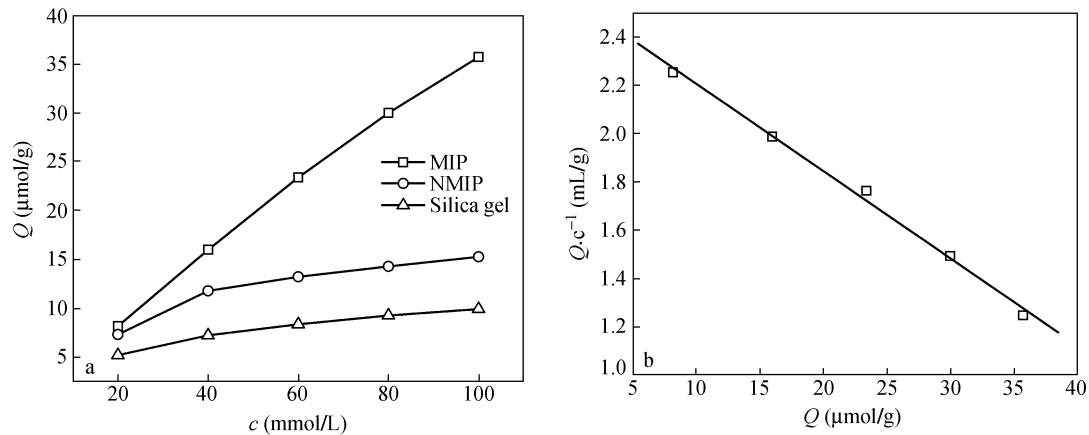


Fig. 7 (a) Isotherms of L-carnitine adsorbed to MIP and NMIP and (b) scatchard plot of L-carnitine imprinted polymer

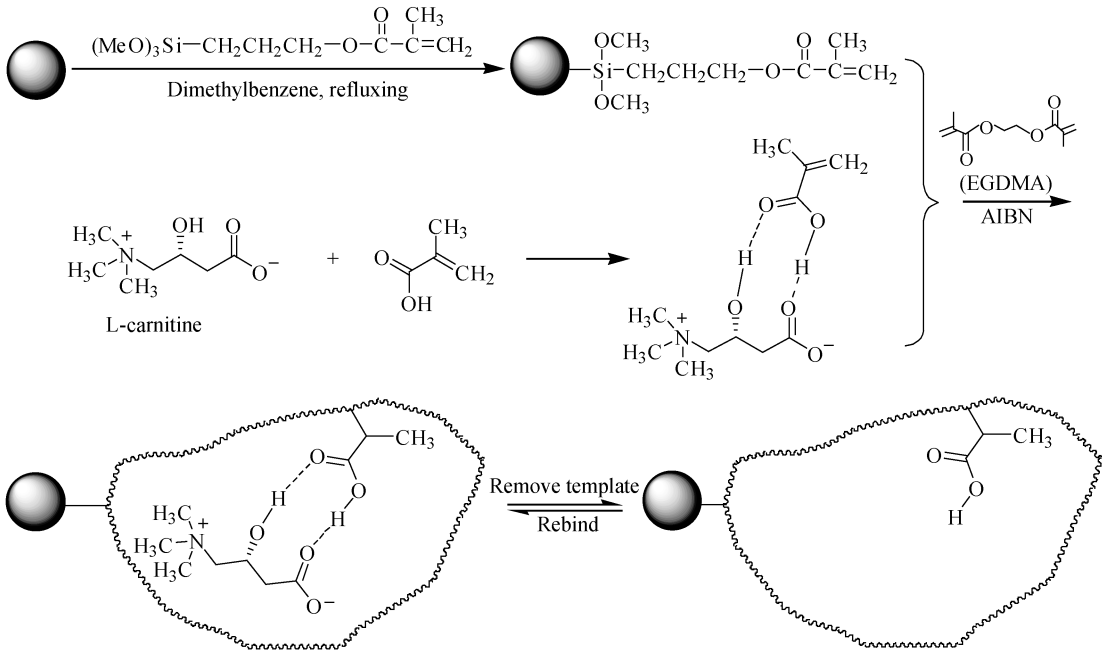


Fig. 8 Procedure for preparing L-carnitine imprinted polymer

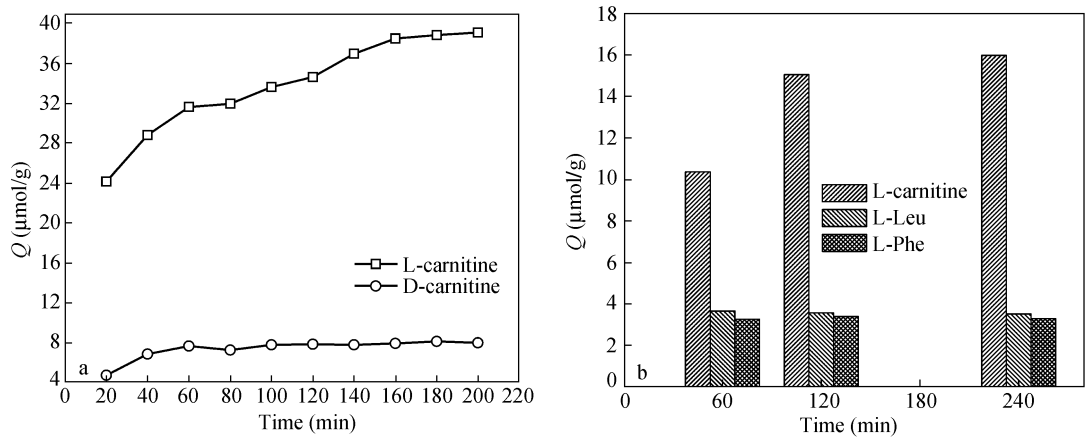


Fig. 9 (a) Absorption kinetics of D/L-carnitine for MIP and (b) binding isotherms of MIP for different substrates; L-carnitine, L-Leu and L-Phe

由图 9(a) 可见, MIP 对 L-肉碱的结合量显著高于对 D-肉碱的, 表现出优越的特异性识别性能. 这是由于模板分子洗脱后在 MIP 中产生了与 L-肉碱相匹配的功能单体的配基的空穴, 并留下了到达结合位点的三维空间立体结构孔道使模板分子能与功能单体进行相互作用, 而 D-肉碱与 L-肉碱存在着空间结构上的差异, 其结构不能与 MIP 中的印迹空穴的形状吻合, 表明 MIP 对模板分子及其对映异构体有较好的选择性. 图 9(b) 为 MIP 分别吸附 L-肉碱及其结构类似物 L-亮氨酸、L-苯丙氨酸的结合量. MIP 对 3 种手性物质的吸附量大小依次为: L-肉碱 > L-亮氨酸 > L-苯丙氨酸. 由于 L-亮氨酸和 L-苯丙氨酸与 L-肉碱的结构不同, 其分子结构难以与 MIP 的空穴匹配, 在三维空间结构识别上就会造成差异, 因此 MIP 对这两种氨基酸的吸附量都较小.

2.6 分子印迹聚合物的拆分性能分析

从图 10 中可以看出, 一开始由于溶液中有等量的 DL-肉碱, 使得对映体溶液的比旋光度值为零度; 随着时间的推移, 由于 MIP 中有与模板分子空间结构相一致的空穴, 所以选择吸附 L-肉碱, 从而使混合溶液中 L-肉碱含量逐渐减少, 因此混合溶液的比旋光度变为正值且越来越大, 最后达到平衡, 平衡时拆分率可达到 58.6%.

3 结论

本文尝试以当下最流行的减肥药品 L-肉碱为模板分子, 以硅胶为载体, MAA 为功能单体, 利用表面分子印迹技术成功制备了 L-肉碱分子印迹聚合物. 通过紫外光谱分析研究了 L-肉碱与 MAA 的相互作用以及主客体的主要存在形式; 探

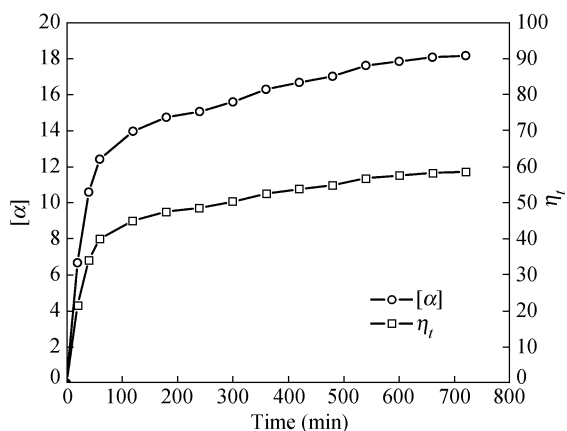


Fig. 10 Optical rotation $[\alpha]$ and separation rate η_t of DL-carnitine methanol solution for MIP

究了印迹聚合物的吸附动力学, 并建立了一、二级动力学模型, 结果表明 MIP 对 L-肉碱的吸附过程较为符合二级动力学模型, 说明其吸附过程存在较为复杂的化学作用. 通过 Scatchard 分析得出 MIP 的最大表观结合量 $Q_{\max} = 71.00 \mu\text{mol/g}$ 和平衡离解常数 $K_d = 2.76 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 表明分子印迹聚合物对 L-肉碱具有较好的特异性吸附. 与 D-肉碱、L-亮氨酸和 L-苯丙氨酸相比, MIP 对 L-肉碱具有更好的选择性, 并对 DL-肉碱对映体具有一定的拆分能力. 本文所制备的硅胶基 L-肉碱分子印迹聚合物, 其制备方法简单, 成本低廉, 硅胶载体的引入有利于增加其表面分子印迹层的比表面积、维持印迹孔隙以及提高机械强度, 因此更有利于对 L-肉碱的吸附和识别. 该分子印迹聚合物为 L-肉碱的分离提供了一种新的途径, 可以应用于手性固相萃取、色谱分离等更为广泛的领域, 显示出更好的应用前景.

REFERENCES

- Asanuma H, Hishiya T, Komiyama M. Adv Mater, 2000, 12(14): 1019 ~ 1030
- He Tianbai(何天白), Hu Hanjie(胡汉杰). New Progress of Overseas Polymer Science(海外高分子科学的新进展). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997. 193 ~ 214
- Lei Jiandu(雷建都), He Xiangling(贺湘凌), Tan Tianwei(谭天伟). Modern Chemical Industry(现代化工), 2001, 21(4): 17 ~ 20
- Zheng Ximing(郑细鸣), Tu Weiping(涂伟萍). Materials Review(材料导报), 2004, 18(10): 57 ~ 59
- Kempe M. Anal Chem, 1996, 68(11): 1948 ~ 1953
- Ying Hanjie(应汉杰), Chang Yonghui(常勇慧), Lv Hao(吕浩), Wu Yonghong(吴永宏). Journal of Nanjing University of Technology(南京工业大学学报), 2006, 28(1): 11 ~ 14
- Dickert F L, Lieberzeit P, Tortschanoff M. Sens Actuators B, 2000, 65(1): 186 ~ 189
- Piletsky S A, Alcock S, Turner A P F. Trends Biotechnol, 2001, 19(1): 9 ~ 12
- Prasad B B, Madhuri R, Tiwari M P, Sharma P S. Talanta, 2010, 81(1-2): 187 ~ 196
- Zhang Zhaohui(张朝晖), Zhang HuaBin(张华斌), Hu Yufang(胡宇芳), Liu Li(刘丽), Li Hui(李辉), Yao Shouzhou(姚守拙). Chemical Journal of Chines University(高等学校化学学报), 2008, 29(10): 1941 ~ 1946

- 11 Wei Jun(魏俊), Sun Xiangying(孙向英), Liu Bin(刘斌). Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2006, 23(12): 1336 ~ 1341
- 12 Wang Chaoli(王超丽), Hu Xiaoling(胡小玲), Guan Ping(管萍), Pu Dong(蒲东). Membrane Science and Technology(膜科学与技术), 2012, 32(2): 70 ~ 79
- 13 Chen Yingxin(陈迎鑫), Gao Baojiao(高保娇), Jiang Guiming(姜桂明), Zhang Ruixia(张瑞霞). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2011, 69(14): 1705 ~ 1714
- 14 Li Peng(李萍), Rong Fei(戎非), Zhu Xinyue(朱馨乐), Hu Junzhe(胡潜喆), Yuan Chunwei(袁春伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 724 ~ 727
- 15 Sun Yan(孙妍), Wang Bing(王兵). Chemical Journal of Chineses University(高等学校化学学报), 2012, 33(4): 838 ~ 842
- 16 Yang Neng(杨能), Zhang Weijie(张惟杰). Progress in Biochemistry and Biophysics(生物化学与生物物理进展), 1992, 19(2): 81 ~ 85
- 17 Zhou Youya(周友亚), Wang Xue(王雪). Journal of Hebei Normal University(河北师范大学学报), 2001, 25(1): 99 ~ 101
- 18 Wang Yuanyang(王鸳鸯), Zhao Yanhua(赵彦华). China Food Additives(中国食品添加剂), 2006, 1: 143 ~ 146
- 19 Li Xiaotao(李晓桃), Jiang Guangguang(蒋光光), Shi Yuehua(史月华), Xu Zhude(徐铸德). Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 2002, 30(4): 388 ~ 391
- 20 Li X T, Jiang G G, Shi Y H, Xu Z D. Chinese Chem Lett, 2002, 13(2): 157 ~ 158
- 21 Zhu yi(朱毅), Ni Caihua(倪才华), Shao Dan(邵丹), Jiang Xiang(蒋翔). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (8): 765 ~ 769
- 22 Yan Shoulei(严守雷), Gao Zhixian(高志贤), Fang Yanjun(房彦军). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (1): 160 ~ 163
- 23 Hugon-Chapuis F, Mullot J U, Tuffal G, Hennion M C, Pichon V. J Chromatogr A, 2008, 1196 ~ 1197: 73 ~ 80
- 24 Yan S L, Gao Z X, Fang Y J, Zhou H Y, Wang H Y. Dyes and Pigments, 2007, 74 (3): 572 ~ 577
- 25 Lu Chunyang(卢春阳), Ma Xiangxia(马向霞), He Xiwen(何锡文), Li Wenyou(李文友), Chen Langxing(陈朗星). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2005, 63(6): 479 ~ 483
- 26 Keskin O, Goksu M Z L, Basibuyuk M, Forster C F. Bioresour Technol, 2004, 92(2): 197 ~ 200
- 27 Chang M Y, Yuang R S. J Colloid Interface Sci, 2004, 278(1): 18 ~ 25

Preparation of L-Carnitine Molecularly Imprinted Polymers and Recognition Characteristics

Lin-tong Hou¹, Jiao-jiao Chen^{2*}, Hong-jun Fu³, Jing Xue², Li-wei Cheng²

(¹School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

(²State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

(³Textile Division, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387)

Abstract A molecularly imprinted polymer (MIP) with specific molecule identification properties for L-carnitine was synthesized on the surface of modified silica, using L-carnitine as template molecule, ethyleneglycol dimethacrylant (EGDMA) as the cross-linker, methacrylic acid (MAA) as functional monomer and 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) as the initiator respectively. The binding effect of the complex formed between the template and the functional monomer were obtained by UV spectrophotometry. The MIP was characterized by IR spectroscopy and SEM, and the results demonstrated the formation of a grafted polymer layer on the modified silica gel surface. The absorption kinetics experiments indicated that compared with non-imprinted polymer, MIP showed better recognition ability and absorptivity. Moreover, the polymer was investigated in static adsorption equilibrium experiments and the Scatchard analysis to evaluate the adsorption characteristics. The results showed that the homogeneous binding sites were formed in the MIP, and the dissociation constants (K_d) and the apparent maximum number ($Q_{\max}$) of binding sites were estimated to be 2.76×10^{-4} mol/L and 71.00 μ mol/g, respectively. The selective binding experiment for substrates shows that the affinity and selectivity of the MIP for L-carnitine are higher than those for D-carnitine and two other different substrates. MIP also showed good selectivity for L-carnitine through the resolution experiments.

Keywords Surface-molecular imprinting, L-carnitine, Methacrylic acid, Chiral recognition, Specific adsorption

* Corresponding author; Jiao-jiao Chen, E-mail: chenjiaojiao@tjpu.edu.cn