

L-薄荷酮分子印迹体系的计算模拟及聚合物的制备

张文成, 洪礼乐, 任少伟, 董秀丽, 李兵

(合肥工业大学, 农产品生物化工教育部工程研究中心, 安徽合肥 230009)

摘要: 以L-薄荷酮为模板分子, 通过Hyperchem8.0计算模拟, 从4种单体: 对乙烯基苯甲酸(VBA)、甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)中优化出功能单体, 制备出L-薄荷酮分子印迹聚合物。通过红外光谱分析、场发射扫描电镜、静态吸附实验、Scatchard分析及等温吸附模型分析对聚合物的外貌形态、吸附性能及印记效果进行了表征。结果表明, L-薄荷酮与-甲基丙烯酸所形成复合物的作用力最强, 由红外光谱研究发现, L-薄荷酮与甲基丙烯酸之间存在氢键, 与分子模拟的结果一致。与非印迹聚合物相比, 印迹聚合物对模板分子有较强的吸附作用, 最大表现吸附量是47.84 $\mu\text{mol/g}$, 且在研究浓度范围内印迹聚合物对印迹分子只存在一种结合位点, 符合Langmuir等温吸附模型。

关键词: L-薄荷酮; 分子印迹聚合物; 吸附模型

文章篇号: 1673-9078(2014)2-140-146

Molecular Simulation and Preparation of Molecularly Imprinted Polymers with L-Menthone as Template

ZHANG Wen-cheng, HONG Li-le, REN Shao-wei, DONG Xiu-li, LI Bing

(Engineering Research Center of Bio-process, Ministry of Education, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: A molecular simulation method was presented for molecularly imprinted polymerization system using L-Menthone as template and 4-Vinylbenzoic acid (VBA), methacrylic acid (MAA), acrylamide (AM), and acrylic acid (AA) as functional monomers. The optimal geometry configuration, energy, reaction ratio and binding energy of the pre-polymerization systems were simulated by a semi-empirical method (PM3) and Amber MM methods with Hyperchem 8.0 software. The monomer which provided the largest binding energy was then chosen for the synthesis of molecularly imprinted polymers (MIPs). The results showed that MAA gave stronger bonding interaction with L-Menthone than other monomer molecules. The resultant MIPs were characterized by field emission scanning electron microscope (FESEM), FT-IR analysis, static adsorption test, Scatchard analysis and adsorption model evaluation. FT-IR analysis demonstrated that the hydrogen bonding interaction was the main force between L-Menthone and MAA, which was conformed to the simulation results. The static adsorptive experiment indicated that the adsorption amount of MIPs to L-Menthone was stronger than non-molecularly imprinted polymers (NMIPs). Scatchard analysis and adsorption isotherms model evaluation indicated that there was only one kind of recognition site in L-Menthone-MIPs with the max adsorption capacity (Q_{max}) of 47.84 $\mu\text{mol/g}$, and adsorption process of MIPs was in accord with Langmuir adsorption model.

Key words: L-Menthone; molecularly imprinted polymers; adsorption model

分子印迹聚合物 (Molecular imprinted polymers, MIPs) 是一种通过分子印迹技术合成的可特异性识别目标分子, 具有特定的功能性识别位点的高分子聚合物^[1-2]。由于其选择性好、制备简单且使用寿命长, 在固相萃取^[3-4]、化学仿生传感器^[5]、模拟酶催化^[6-7]、离^[8]及膜分食品检测^[9]等领域日益显示出良好的应用

收稿日期: 2012-09-21

基金项目: 安徽省自然科学基金项目(11040606M191)

作者简介: 张文成 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为天然产物有效成分提取分离新技术

通讯作者: 洪礼乐 (1989-), 女, 硕士, 研究方向为农产品生物化工

前景。单体的选择是 MIPs 制备过程中的重要环节, 影响着 MIPs 分子识别性能的优劣^[10]。但多种因素的影响使印迹体系的筛选困难, 实验可预见性差, 且缺乏理论指导。近年来, 随着量子化学的发展, 分子动力学模拟方法被尝试用于 MIPs 的合成研究中^[11]。以计算机模拟取代部分常规实验, 减少了不必要的浪费, 提高了 MIPs 的制备效率, 并为印迹体系的优化提供了理论指导^[12]。

L-薄荷酮是 GB2760-96 规定为允许使用的食用香料, 具有淡的椒样薄荷香气, 主要用以配制薄荷型香精, 且是良好的凉味剂, 研究表明, 只有具备这种立

体构型的薄荷酮及其衍生物,其凉味才纯正,否则,就带有杂味^[13]。目前,L-薄荷酮的生产方法主要是采用氧化法,以L-薄荷醇为原料,经氧化反应而得,该法消耗溶剂多,易造成环境污染,且副产物多,产物难以分离。而天然高纯度L-薄荷酮主要通过减压蒸馏法获得,该方法对设备要求高,生产工艺复杂能耗大^[14]。因此,一种简便宜行从薄荷油等精油中提取出高纯度的L-薄荷酮的方法,对科研及化工的发展具有重要的意义。

本文以L-薄荷酮为模板分子,选择不同的功能单体预组装了分子印迹聚合物体系。采用量子化学中的PM3半经验算法计算了印迹分子和功能单体所形成的复合物的结合能,以此表征二者之间相互作用的强弱并指导单体的选择。在最佳模拟条件下,合成了L-薄荷酮的印迹聚合物,利用扫描电镜、Scatchard分析及等温吸附模型对MIPs的表面形态及吸附性能进行了研究。本文方法为分子印迹体系的筛选及性能预测提供了有效的参考,为获得L-薄荷酮提供了另一种思路。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

L-薄荷酮(99%, Alfa Aesar),天津,化学品有限公司;二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA, Alfa Aesar)(天津)化学品有限公司; α -甲基丙烯酸(MAA, 分析纯),阿拉丁;偶氮二异丁腈(AIBN, 化学纯),上海试四赫维化工有限公司;其余试剂均为分析纯,供于国药集团。

ZD-8 气浴恒温摇床器,江苏金坛市金城国胜实验仪器厂;Sigma 3K15 多管架自动平衡离心机,博励行仪器有限公司;DZF-6020 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱,美国 Thermo Scientific Instrument 公司;SU8020 场发射扫描电子显微镜,日本日立;GC-MS Clarus 600,美国 PerkinElmer 公司。

1.2 分子模拟

运用 Hyperchem 8.0 软件研究了 L-薄荷酮与各功能单体之间的相互作用,优化各复合物的稳定构型,并计算结合能。首先采用分子力学 Amber MM 算法对模板-单体复合物进行几何优化,再采用 PM3 算法对构象进行进一步优化,并进行了结合能的计算。以 $\Delta E_{\text{binding}}$ 最小值为最稳定的相互作用。分子之间的作用

力包括范德华力和氢键力,相互作用能 $\Delta E_{\text{binding}}$ 用下式计算:

$$\Delta E_{\text{binding}} = E_{\text{complex}} - (E_{\text{monomer}} + E_{\text{template}})$$

注: E 为各组分优化后的单点能。

1.3 MIPs 的合成

称取 0.1 mmol 的 L-薄荷酮(LM, 模板分子)溶于 10 mL 的乙腈溶剂中,加入定量的功能单体,超声 10 min 后于低温 4 °C 下,预聚合 6 h,使模板分子与单体充分作用,然后加入交联剂 EGDMA 和与模板分子等摩尔量的引发剂 AIBN 0.1 mmol,充分混合溶解后,向混合液中通入氮气 15 min 以除去其中溶解的氧气,密封后置于恒温气浴摇床中,于 55 °C 下,200 r/min,热聚合 24 h。聚合物取出冷却至室温,以 8000 r/min 离心分离 10 min 后获得 MIPs。然后将 MIPs 放入到锥形瓶中,加用一定量的甲醇/乙酸(V/V=9:1)溶液,放入恒温摇床中,转速 180 r/min,振荡 8 h 取出,离心分离后再加入甲醇/乙酸(V/V=9:1)溶液,连续几次,每次离心分离后,取上层清液用 GC-MS 检测是否有印迹分子,直至洗脱液中检测不到 LM 后,再用甲醇洗去过量的乙酸,于真空干燥烘箱中 40 °C 干燥,将所得的 MIPs 装入聚乙烯管中备用。同时按同样方法不加模板分子制备空白聚合物微球(NMIPs)。

1.4 分子印迹聚合物的表面形态的研究和红外光谱分析

用扫描电镜测定了微球的表面形态、大小,用傅立叶变换红外光谱仪测定 L-薄荷酮、被洗脱完毕后印迹微球及非印迹微球的红外光谱,研究聚合物是否存在与模板分子相互匹配的官能团以及模板分子与功能单体之间是否存在氢键。

1.5 L-薄荷酮分子印迹聚合物的平衡吸附实验

采用静态吸附法,测定印迹聚合物的吸附性能。分别取 50 mg MIPs 和 NMIPs 加入锥形瓶中,再分别加入 10 mL 不同浓度(0~2.5 mmol/L)的 L-薄荷酮正己烷溶液,于转速为 150 r/min 的恒温气浴摇床中 25 °C 振荡 24 h,5000 r/min 离心 10 min,精密移取上清液 1 mL,用正己烷定容至 10 mL,用 GC-MS 测定平衡吸附液中 LM 的浓度,根据吸附前后溶液中 LM 的浓度变化,计算单位质量聚合物对底物(LM)的结

含量 Q ，平行测定三次取平均值，并作 Scatchard 图。

$$Q = \frac{(C_{initial} - C_{free}) \times V}{m}$$

注： Q 是 L-薄荷酮的平衡吸附量， $\mu\text{mol/g}$ ； $C_{initial}$ -吸附前溶液中 LM 的浓度， mmol/L ； C_{free} -吸附后 LM 在溶液中的平衡浓度， mmol/L ； V -溶液的体积， mL ； m -聚合物的质量， mg 。

1.6 Scatchard 分析及等温吸附模型

为了评价 MIPs 的识别特性，实验采用 Scatchard 曲线对吸附等温线数据进行分析。其公式为：

$$\frac{Q}{C_{free}} = -\frac{Q}{K_D} + \frac{Q_{max}}{K_D}$$

其中， Q 及 C_{free} 为 L-薄荷酮的平衡吸附量及平衡浓度， Q_{max} 为 L-薄荷酮的最大表现吸附量， $\mu\text{mol/g}$ ； K_D -结合位点的平衡解离常数， mol/mL 。

以 Q/C_{free} 对 Q 作图，即可得到 Scatchard 曲线。根据所作图形，可以根据分析出 K_D 及 Q_{max} 。

利用印迹聚合物对模板分子的吸附等温线 Langmuir、Freundlich 及 Langmuir-Freundlich 模型进行拟合以获得它们之间的结合能及结合位点类型等信息是目前研究 MIPs 吸附性能的一个方法。

其等温吸附方程分别为：

$$Q = \frac{Q_{max} \times K \times C_{free}}{1 + K \times C_{free}}$$

$$Q = a \times C^m$$

$$Q = \frac{Q_{max} \times a \times C^m}{1 + a \times C^m}$$

注： Q 及 C_{free} 为 L-薄荷酮的平衡吸附量及平衡浓度； K 为吸附作用的平衡常数，也成为吸附系数， K 的大小代表了吸附能力的强弱； a 同样为平衡吸附常数； m 为反映吸附剂表面能量不均匀性的系数， $0 < m < 1$ ； Q_{max} 、 K 、 a 、 m 可以通过数据分析软件对吸附平衡数据非线性拟合确定。

2 结果与讨论

2.1 计算机模拟

2.1.1 模板和功能单体的分子模拟

采用 Hyperchem8.0 软件模拟得到的模板分子 L-薄荷酮以及功能单体丙烯酸 (Acrylic acid, AA)、丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酸 (MAA) 和对乙烯苯甲酸 (VBA) 的分子结构及其电荷分布图 (图 1)，为了方便起见，只在图中标注了可能会发生非共价作用基团的原子的电荷分布。

由图 1 知，LM 的羰基 O 原子电荷数为-0.314，

理论上讲，电负性较强的原子易于和 H 原子发生作用形成氢键。功能单体 AA、MAA、VBA 均含有一个羧基基团，但羧基 H 原子的电荷数大小不同，AA、MAA 和 VBA 的电荷数分别为 0.226、0.227 和 0.228。由于苯环的离域大 π 键电子云分布作用，且羰基 O 与苯环形成共轭，使得 VBA 中羰基 O 的电负性比 MAA 及 AA 大，羧基 H 的电荷数较大。AM 含有一个氨基，氨基 H 的电荷为 0.06 和 0.043，与其它 3 种功能单体相比，酸性最弱。模板-单体复合物之间作用力的强弱除与功能基团的电荷分布有关外，还与化合物的空间结构及功能基团所处的空间位阻的大小有关。空间位阻大的功能基团，较难形成稳定结构的复合物。

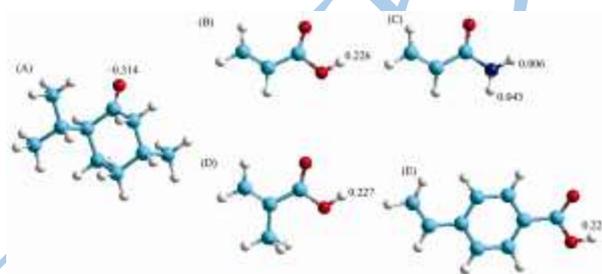


图 1 模板分子及各单体的最低能量构象及可能的结合位点的电荷分布

Fig.1 Net-charge distribution of template (A) and monomers AA (B), AM(C), MAA (D), VBA(E).

Note: Data in the figure refer to the net charge on each atom. O, N, C, and H are represented in red, blue, cyan and white, respectively.

2.1.2 模板和功能单体之间作用力的分子模拟

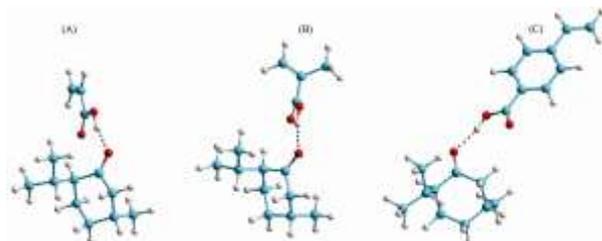


图 2 不同单体与 L-薄荷酮形成的复合物最优几何构象
Fig.2 Optimized geometries of the complexes formed between LM and function monomers

Note: (A) LM-AA; (B) LM-MAA; (C) LM-VBA. The presence of hydrogen bond is indicated by the dashed lines. O, C and H are represented in red, cyan, and white, respectively.

通过图 1 的电荷分布可以看出，理论上，LM 均可与各单体发生氢键作用。利用 1.2 节所述方法对 LM 与各功能单体之间形成的复合物的构型进行模拟并计算其结合能。结合能为负值的最低能量的复合物的构型如图 2 所示，其中，LM 与 AM 较难形成结合能为负值的复合物，原因可能是因为丙烯酰胺中胺基 H 的

电子云密度较小, 吸电子效率低, 不能与模板分子产生氢键作用。在图 2 所示的复合物结构中, LM-AA、LM-MAA 和 LM-VBA 的 $\Delta E_{\text{binding}}$ 分别为 -4.4181、-4.4850 和 -4.4498 kcal/mol。原因是因为甲基丙烯酸的 van der Waals 体积较小, 相比之下, 其空间位阻小, 从而和 L-薄荷酮的结合力较大。丙烯酸虽然空间位阻小, 但是其羧基 H 的电荷数较小, 电子云密度不及甲基丙烯酸, 与 L-薄荷酮的结合力较小。而对乙烯基苯甲酸虽然羧基 H 的吸电子作用较强, 但是它的空间位阻最大, 较难靠近 L-薄荷酮, 结合力也比较小。因此, 选择 α -甲基丙烯酸为功能单体。

2.1.3 功能单体用量对 MIPs 印迹因子的影响

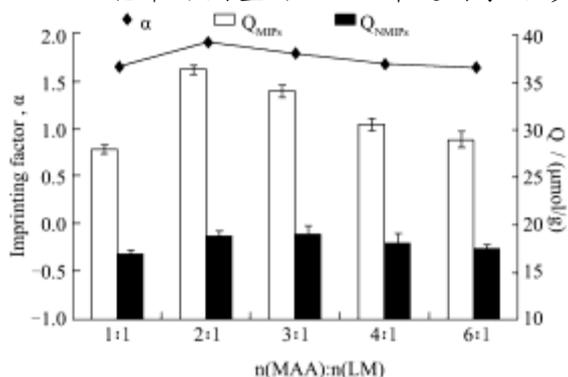


图 3 功能单体的用量对印迹因子及 MIPs 吸附量的影响

Fig.3 Effect of different concentrations of functional monomer on imprinting factor and binding amount of MIPs

功能单体的用量对 MIPs 特异性结合能力具有很大的影响, 本实验在固定模板分子及交联剂用量的情况下, 改变功能单体与模板分子的比例, 以印迹因子 α 及 MIPs 的吸附量为指标来考察不同用量的功能单体所合成的聚合物对模板分子的特异吸附性能, 其中

$$\alpha = \frac{Q_{\text{MIPs}}}{Q_{\text{NMIPs}}}$$

在印迹聚合的反应体系中, 固定模板分子为 0.1 mmol, 交联剂为 1 mmol, 分别加入与模板分子摩尔比为 1:1、2:1、3:1、4:1、6:1 的功能单体 MAA, 制备聚合物。由图 3 可以看出, 在不同比例下, MIPs 在 1.0 mmol/L 的 L-薄荷酮正己烷溶液中对模板分子的吸附量都高于 NMIPs, 表现出较好的吸附性能, 在功能单体与模板分子比例为 1:2 时, 印迹因子最大且 MIPs 的吸附量也是最大, 随着 MAA 量的增加, 印迹因子逐渐降低。分析原因, 在 n(MAA):n(LM)=1:1 时, 由于功能单体较少, 未能将所有的模板分子都有效印迹, 印迹聚合物形成的结合位点密度较低; 随着功能单体摩尔量的增加, 模板分子与功能单体之间可以充分地进行相互作用, 形成的结合位点数增加, 与 L-薄荷酮结构相匹配的孔穴就增多, MIPs 的吸附量也随之增

加; 但功能单体用量过高时, 由于印迹聚合物中非组装的功能基团的增加, 过量的功能单体引起本身的缔合, 使得非选择性的结合位点增多, 导致 MIPs 选择性结合位点数降低, NMIPs 的非特异性结合量增加, 印迹因子 α 逐渐减小。因此, 选择模板分子与功能单体的比例为 1:2。

2.2 交联剂用量对 MIPs 吸附性能的影响

在制备印迹聚合物中, 通常添加过量的交联剂, 使形成的聚合物骨架有足够的强度, 便可在洗脱模板后形成的识别位点能可逆结合模板分子。由 2.1 实验结果可知, L-薄荷酮与 α -甲基丙烯酸的比例确定为 1:2。在印迹聚合的反应体系中, 改变交联剂的添加量, 分别加入与模板分子摩尔比为 2:1、4:1、6:1、8:1、10:1 的交联剂 EGDMA, 制备分子印迹印聚合物。从表 1 可知, 随着交联剂用量的增加, MIPs 在 1.0 mmol/L 的 L-薄荷酮正己烷溶液中对模板分子的吸附量逐渐增加, 在交联剂与模板分子比例是 6:1 时, 吸附量达 36.2 $\mu\text{mol/g}$, 继续增加交联剂, 吸附量并没有显著的增加, 且在比例为 10:1 时, 吸附量有所减小。分析原因, 是因为在交联剂用量不足时, 聚合物中产生的印迹孔穴不能均一稳定, 就不能达到对目标分子的识别性结合; 而当交联剂 EGDMA 的用量过多时会导致凝胶的形成, 造成模板分子不能完全洗脱或不能形成与模板分子相匹配的空穴。考虑实验结果和成本, 故选择交联剂用量为模板分子的 6 倍, 即模板分子:功能单体:交联剂=1:2:6。

表 1 交联剂用量对 MIPs 吸附性能的影响

Table 1 Effect of different concentrations of cross-linker on binding amount of MIPs

MIPs	EGDMA/LM (摩尔比)	Q/($\mu\text{mol/g}$)
MIPs ₁	2:1	19.01±0.36
MIPs ₂	4:1	27.31±0.41
MIPs ₃	6:1	36.23±0.45
MIPs ₄	8:1	36.47±0.53
MIPs ₅	10:1	36.29±0.51

2.3 分子印迹聚合物的表征

2.3.1 分子印迹聚合物的红外表征

通过红外光谱测定, 我们可以看到模板分子与功能单体之间发生作用的官能团。对比 L-薄荷酮的标准图谱, 发现 L-Menthone 图谱中, 1809 cm^{-1} 及 2980~2950 cm^{-1} 是 L-薄荷酮的特征吸收峰, 其中, 1809 cm^{-1} 是 C=O 的伸缩振动强吸收峰, 而 2980~2950 cm^{-1} 是饱和 C-H 的反对称伸缩振动强吸收峰。在 NMIPs

曲线中, 3597 cm^{-1} 处为-OH的宽吸收带伸缩振动峰。1812 cm^{-1} 处的强吸收伸缩振动峰为 MAA 和 EGDMA 聚合物中的-C=O的峰。同理在 MIPs 曲线中, 3952 cm^{-1} 处为聚合物中羧基的-OH的吸收峰, 1739 cm^{-1} 处的强吸收峰为印迹聚合物中的-C=O 峰。

将 NMIPs 与 MIPs 的曲线相比, NMIPs 图谱中 -OH 基团的吸收由 3597 cm^{-1} 迁移至低波数 3592 cm^{-1} , 发生红移。而将 L-Menthone 的曲线与 MIPs 比较, 可以发现, L-Menthone 图谱中-C=O 的吸收峰由 1809 cm^{-1} 迁移至 MIPs 中的 1739 cm^{-1} 处, 很明显的发生红移, 证明了在 MIPs 中, L-Menthone 确实与 MAA 及 EGDMA 发生了氢键作用。

综上所述, MIPs 中的 L-薄荷酮与甲基丙烯酸发生了氢键作用, 结果与模拟结果一致。

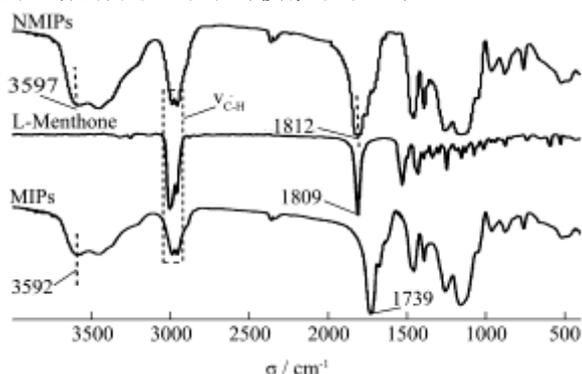


图 4 NMIPs、L-薄荷酮和 MIPs 的红外图谱

Fig.4 IR of NMIPs, L-Menthone and MIPs

2.3.2 分子印迹聚合物的场发射扫描电镜 (FESEM) 表征

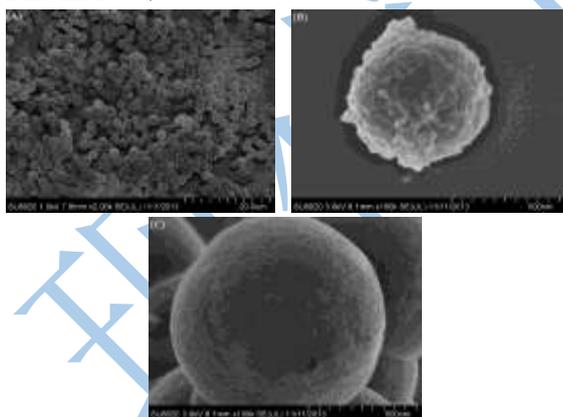


图 5 聚合物场发射电镜扫描图

Fig.5 FESEM images of MIPs and NMIPs

采用 FESEM 对 MIPs 的表面形态进行表征, 结果见图 5, 由图 (A) 可知, 聚合物微粒呈较为规则的微球形状。选取其中一颗粒, 放大至 500 nm 后见图 (B), 可见微球表面结构疏松, 比表面积大, 形成了特异性的结合位点。再看图 (C), 非印迹聚合物微球的表面光滑且不含交错的纹理结构, 这也说明制备的印迹聚

合物是一种多孔的交联聚合物, 由于模板分子的加入在洗脱后形成了多孔结构, 这些结构为溶质的扩散提供了相匹配的场所和通道。

2.4 LM-MAA 分子印迹聚合物的形成机制及作用机理

通过计算模拟及红外光谱分析, 可以知道: L-薄荷酮与 α -甲基丙烯酸通过氢键作用, 形成预组装系统, 经过交联剂的处理后, 其印迹结构被固定住, 洗脱模板分子后, 形成与模板分子大小和形状相匹配的孔穴, 其印迹过程如图 6 所示。

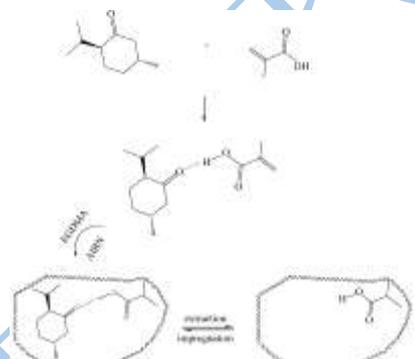


图 6 L-薄荷酮的分子印迹过程示意图

Fig.6 Schematic representation of the process for imprinting LM

2.5 MIPs 对模板分子的等温吸附线

2.5.1 MIPs 的等温吸附性能及 Scatchard 分析
采用静态吸附法, 测定了印迹聚合物对 LM 的结合等温线。NMIPs 与 MIPs 的吸附试验结果如图 7 所示。比较两曲线可知, LM 在 0~2.5 mmol/L 的浓度范围内, MIPs 的吸附量随着溶液浓度的增大而增加, 而 NMIPs 的吸附量却趋于饱和, MIPs 对模板分子的吸附量显著大于 NMIPs 的吸附量, 具有较高的选择性。表明印迹聚合物对 L-薄荷酮确实具有印迹能力, L-薄荷酮可通过氢键和空间匹配达到吸附, 而对于 NMIPs, 虽然 L-薄荷酮也能与聚合物上的 -OH 形成氢键, 但由于位置关系, 不具有作用位点的匹配性。这种空间空穴的选择性吸附使得两种聚合物的吸附量存在差值。再看 MIPs 曲线, 吸附开始时印迹分子主要与浅层较易接近的结合点作用, 由于其表面存在较多的结合点, 结合位点未饱和, 因此吸附速度较快; 当浅层结合点被饱和后, 印迹分子要传递到分子 MIPs 内部与内层结合点作用, 且已吸附在浅层的印迹分子会造成传质过程的空间阻力的增加, 因此吸附速度明显减慢, 在 1.5 mmol/L 浓度后, 聚合物

的特异性位点逐渐饱和, 吸附量的增加已不明显, 此时可以认为吸附基本达到平衡。

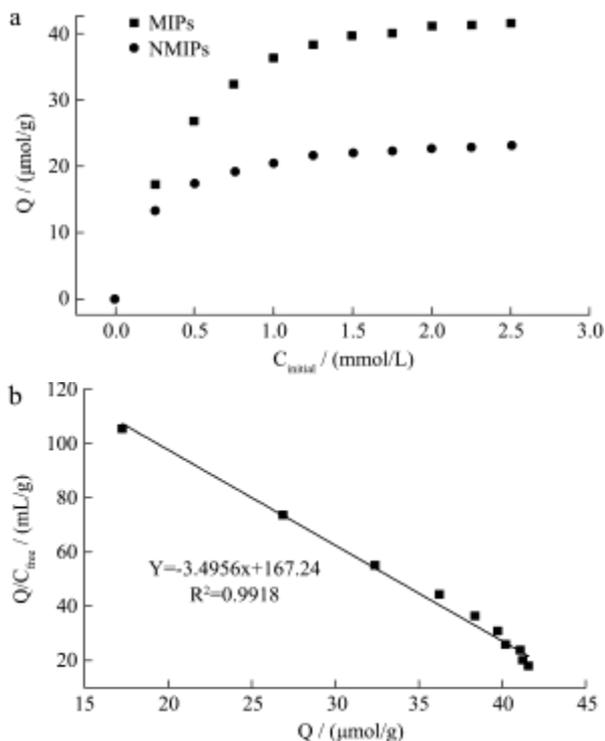


图7 MIPs 和 NMIPs 的等温吸附曲线及 MIPs 的 Scatchard 分析

Fig.7 Adsorption isothermals of MIPs and NMIPs, and the binding of L-Menthone to MIPs

以 Q/C_{free} 对 Q 作图, 得到 Scatchard 图。由图可见, Q/C_{free} 对 Q 呈线性关系, 表明在研究浓度范围内印迹聚合物对印迹分子存在等价的结合位点, 这是分子印迹聚合物的吸附特征, 证明 MIPs 中确实存在分子印迹效果, 对 L-薄荷酮存在均匀的亲和力。从图中的直线的斜率和截距可求得, MIPs 对 L-薄荷酮的平衡离解常数常数 $K_D=0.2861 \mu\text{mol/mL}$, 最大表观吸附量 $Q_{max}=47.84 \mu\text{mol/g}$ 。

2.5.2 吸附等温方程

表 2 各吸附等温线参数

Table 2 Fitting parameters for the fits to the experimental adsorption isotherms of L-Menthone in MIPs

吸附模型	方程	参数			
Langmuir	$Q = \frac{Q_{max} * K * C}{1 + K * C}$	$Q_{max}/(\text{mol/g})$	K/mmol^{-1}		
		47.33	3.67		
Freundlich	$Q = a * C^m$	a/mmol^{-1}	M		
		35.40	0.27		
LF	$Q = \frac{Q_{max} * a * C^m}{1 + a * C^m}$	$Q_{max}/(\text{mol/g})$	a/mmol^{-1}	m	K_0/mmol^{-1}
		45.23	4.87	1.16	3.93

3 结论

以 L-薄荷酮为模板分子, 以 AA, AM, MAA 及

根据 Langmuir、Freundlich 及 Langmuir-Freundlich 等温线方程的公式, 对实验所得数据进行拟合, 其结果如图 8 所示。由图 8 可见, Langmuir 模型及 Langmuir-Freundlich 模型的相关系数为 0.99 以上, 拟合效果较好。其中, 拟合后的各等温线方程参数如表 2 所示, 其中, 在 LF 方程中, m 是指聚合物的结构不均匀性指数, 且 $K_0=a^{1/m}$ 。理论上, $0 < m < 1$, 当 m 趋向于 1 时, LF 模型即等价于 Langmuir 模型, 当溶液浓度较低时, LF 模型即是 Freundlich 模型。从表 2 可知, 在 LF 吸附模型中, 参数 $m=1.16 > 1$, 表明吸附较难进行。由此可见, Langmuir 等温线是更符合本实验的吸附模型, 其最大表观吸附量 $Q_{max}=47.333 \mu\text{mol/g}$, 与 Scatchard 分析结果较为一致。说明, L-薄荷酮分子印迹聚合物对模板分子 L-薄荷酮具有均一等价的结合位点, 吸附分子间无作用或只有很弱的作用力, 且吸附过程为单层吸附。结合 MIPs 的电镜图, 可见, 分子印迹聚合物呈均匀大小的微球型颗粒, 粒径小, 表面疏松, 比表面积较大, 存在与模板分子相匹配的空穴, 能与目标分子之间形成氢键, 从而达到对 L-薄荷酮的特异性吸附。

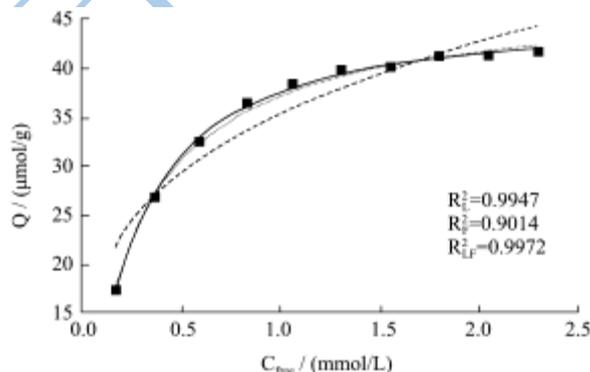


图 8 L-薄荷酮分子印迹聚合物的吸附模型分析

Fig.8 Plots of the adsorption isotherms for LM-imprinted polymers in equilibrium experiments

注: Langmuir (点线), Freundlich (虚线), LF (实线)。

VBA 为功能单体预构建了分子印迹聚合物体系。采用计算机模拟考察了单体与模板分子之间的结合能, 以此作为筛选单体的依据。计算结果表明, MAA 与 L-

薄荷酮可以形成稳定的氢键复合物。以计算结果为辅助, 结合实验, 选择模板分子与功能单体及交联剂的比例为 1:2:6, 采用沉淀法合成 MIPs。对具有良好识别性能的 MIPs 的吸附等温线进行 Scatchard 和等温吸附模型分析, 结果表明, MIPs 对目标分子的吸附为单层吸附且表面存在均一等价的选择性吸附位点, 最大表观吸附量为 $47.84 \mu\text{mol/g}$, 且符合 Langmuir 等温吸附模型。上述结果证明分子计算模拟技术在分子印迹聚合物的设计和合成中具有良好的应用前景, 且本文研究结果或为 L-薄荷酮的分离纯化提供一种新的思路方法。

参考文献

- [1] 谭天伟. 分子印迹技术及应用[M]. 北京: 化工出版社, 2010
TAN Tian-wei. Molecular imprinting and its applications [M]. Beijing, CIP, 2010
- [2] Yoshida M, Hatate Y, Uezu K, et al. Chiral-recognition polymer prepared by surface molecular imprinting technique [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 169: 259-269
- [3] Prasad B B, Srivastava A, Prasad A, et al. Molecularly imprinted micro solid-phase extraction technique coupled with complementary molecularly imprinted polymer-sensor for ultra trace analysis of epinephrine in real samples [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.08.046>
- [4] Ambrosini S, Shinde S, Lorenzi E De, et al. Glucuronide directed molecularly imprinted solid-phase extraction: isolation of testosterone glucuronide from its parent drug in urine [J]. Analyst, 2012, 137: 249-254
- [5] Mujahid A, Iqbal N, Afzal A. Coupling biocatalysis with molecular imprinting in a biomimetic sensor [J]. Angew. Chem., 2013, 125: 1-6
- [6] Wulff G. Enzyme-like catalysis by molecularly imprinted polymers [J]. Chemical reviews, 2002, 102 (1): 1-27
- [7] Visnjeviski A, Yilmaz E, Brüggemann O. Catalyzing a cycloaddition with molecularly imprinted polymers obtained via immobilized templates [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 260(2): 169-174
- [8] Zhang Q, Zhang X, Zhang W, et al. Preparation and adsorption properties of PA6/PSMA-OA molecularly imprinted composite membranes in supercritical CO₂ [J]. Bull. Korean Chem. Soc., 2011, 32(9): 3348-3354
- [9] 赵晓娟, 陈海光. 分子印迹技术及其在食品分析检测中的应用[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(8): 166-169
ZHAO Xiao-juan, CHEN Hai-guang. Molecular imprinting technology and its application in food analysis and detection [J]. Food Research and Development, 2011, 32(8): 166-169
- [10] 卢春阳, 王华芳, 何锡文, 等. 杯芳烃衍生物和丙烯酰胺作为复合功能单体的分子印迹聚合物对海因类化合物的选择性识别研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(10): 1820-1824
LU Chun-yang, WANG Hua-fang, HE Xi-wen, et al. Molecularly imprinted polymer with Bi-functional monomers of calix arene derivative and acrylamide for selective recognition of hydantoin-based compounds [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2005, 26 (10): 1820-1824
- [11] Barkaline V V, Douhaya Y V, Tsakalof A. Computer simulation based selection of optimal monomer for imprinting of tri-O-acetyladenosine in polymer matrix: vacuum calculations [J]. J. Mol. Model., 2013, 19: 359-369
- [12] 李文静, 胡艳云, 韩芳, 等. 三唑酮分子印迹预组装体系的分子模拟与吸附性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1219-1225
LI Wen-jing, HU Yan-yun, HAN Fang, et al. Molecular simulation and adsorption property of molecularly imprinted polymerization system using triadimefon as template [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(5): 1219-1225
- [13] 王海波. 清凉剂薄荷酮缩甘油的合成[J]. 化工时刊, 2001, 8: 30-32
WANG Hai-bo. Synthesis of cooling-agent menthone glycerin ketal [J]. Chemical Industry Time, 2001(8): 30-32
- [14] 司红岩, 孙国富, 祝贞科. 铬酸氧化法制备薄荷酮[J]. 山东化工, 2010, 39(3): 15-17
SI Hong-yan, SUN Guo-fu, ZHU Zhen-ke. Preparation of menthone by chromic acid oxidation [J]. Shandong Chemical Industry, 2010, 39(3): 15-17