

СРАВНЕНИЕ МЕТОДИК ПОЛУЧЕНИЯ МАГНИТНЫХ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННЫХ СМОЛ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КВЕРЦЕТИНА И НАРИНГЕНИНА

Мухутдинов Д. Р.¹, Булатова Е. В.¹

Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Петрова Ю. Ю.¹

¹Сургутский государственный университет

muhutdinov_dr@surgu.ru

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (проект 2023-227-28 “Функциональные пищевые продукты и микроинкапсулированные ингредиенты на основе комплекса биологически активных соединений, выделенных из северных растений, выращенных в гидропонике с применением технологии микроклонального размножения (Юграбиофарм)”.

Введение

Флавоноиды кверцетин и нарингенин являются ценными биологически активными соединениями, однако их селективное извлечение из сложных природных матриц остается актуальной задачей [1]. Перспективным подходом к решению этой проблемы является использование методов дисперсионной твердофазной экстракции в сочетании с магнитными молекулярно-импринтированными смолами (ММИС), которые сочетают высокую селективность узнавания целевых молекул с простотой отделения сорбента магнитным полем [2]. Особый интерес представляет синтез флороглюцин-меламин-формальдегидных смол (ФМФ) методом поверхностного молекулярного импринтинга на магнитных носителях, обеспечивающий высокую доступность центров связывания [3]. В данной работе провели сравнение двух методик получения ММИС на основе флороглюцин-меламин-формальдегидных смол путем поликонденсации флороглюцина и меламин на поверхности силанизированных магнитных наночастиц Fe–O (МНЧ).

Основная часть

Были получены магнитные молекулярно-импринтированные флороглюцин-меламин-формальдегидные смолы (мольное соотношение меламин/флороглюцин = 1:3) с молекулярными отпечатками кверцетина (Qu-ММИС) и нарингенина (Nar-ММИС). При синтезе Qu-ММИС формальдегид вносили в реакционную смесь в виде водного раствора, при синтезе Nar-ММИС формальдегид получали *in situ* путем гидролиза гексаметилентетрамина (ГМТА). Контрольные неимпринтированные смолы (МНИС) синтезировали в аналогичных условиях в отсутствие соответствующих темплатов. Удаление темплата проводили последовательной отмывкой смесью ацетонитрил/вода = 1:1 (кверцетин) или 40 % этанолом (нарингенин).

Структуру синтезированных смол подтвердили методом ИК-Фурье-спектроскопии (Spectrum 100, Perkin Elmer) в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (таблетки с KBr). В спектрах обоих типов ММИС идентифицированы характерные полосы поглощения валентных колебаний O–H и N–H (3400–3500 см⁻¹), ароматических C=C (около 1500 и 1620 см⁻¹), C=N триазинового кольца (1330–1385 см⁻¹), эфирной связи C–O–C (1080–1190 см⁻¹), а также полосы Fe–O (~560 см⁻¹) и Si–O–Si (1060–1100 см⁻¹), подтверждающие включение магнитного ядра и кремнеземного слоя в структуру сорбента.

Морфологию и размер частиц изучали методами сканирующей электронной микроскопии (Phenom XL G2) и лазерной дифракции (SALD-2300). Установлено, что образцы ММИС представляют собой агрегаты микросфер с бимодальным

распределением частиц, образуя агрегаты в субмикронном диапазоне (0.25–1.5 мкм) и более крупные агломераты (до 30 мкм). Nar-ММИС характеризуется меньшим медианным размером частиц (0.28 мкм) и большей объемной долей субмикронных фракций по сравнению Qu-ММИС (648 мкм), что связано с различиями в условиях синтеза и природе носителя. Параметры распределения, полученные методом лазерной дифракции, хорошо согласуются с данными СЭМ.

Сорбционные свойства смол изучали в статических условиях спектрофотометрическим методом (кверцетин λ 373 нм, нарингенин λ 289 нм). Эффективность импринтинга оценивали по величине импринтинг-фактора (IF) как отношение сорбционной емкости ММИС к МНИС.

Установлено, что сорбционные характеристики зависят от природы темплата и условий синтеза. Для Qu-ММИС максимальная сорбционная емкость по отношению к кверцетину достигает 3.8 мкмоль/г при IF 1.75. Кинетику сорбции кверцетина лучше описывает модель псевдо-второго порядка, а изотермы – модель Фрейндлиха, что указывает на гетерогенность поверхности сорбента.

Для Nar-ММИС сорбционная емкость по отношению к нарингенину достигает 8.13 мкмоль/г (IF 1.50). Кинетику сорбции лучше описывает модель Еловича ($R^2 = 0.95$), что свидетельствует о хемосорбционном характере взаимодействия и гетерогенности сорбционных центров. Лимитирующей стадией является внутридиффузионный механизм (подтверждено моделями Бойда и Морриса-Вебера). Изотермы сорбции нарингенина на ММИС соответствуют модели Ленгмюра ($R^2 = 0.978$), что указывает на мономолекулярную адсорбцию на однородных центрах связывания. В отличие от ММИС, сорбция на МНИС описывается моделью Фрумкина-Фаулера-Гуггенгейма ($R^2 = 0.999$), учитывающей латеральные взаимодействия между адсорбированными молекулами.

Выводы

Методом поверхностного молекулярного импринтинга синтезированы магнитные флороглюцин-меламин-формальдегидные смолы, селективные к кверцетину и нарингенину. Сорбционные свойства определяются природой темплата и условиями синтеза. Для сорбционная емкость кверцетин-импринтированной смолы составила 3.8 мкмоль/г (IF 1.75), а нарингенин-импринтированной – 8.13 мкмоль/г (IF 1.50). Полученные материалы обладают магнитной восприимчивостью, что упрощает их отделение, и могут быть рекомендованы для магнитной твердофазной экстракции флавоноидов из растительных объектов. Перспективным является расширение области применения ММИС для извлечения других флавоноидов.

Литература

1. Jahankhah S., Sabzehmeidani M., Ghaedi M., Dashtian K., Abbasi-Asl H. Hydrophilic magnetic molecularly imprinted resin in PVDF membrane for efficient selective removal of dye // Journal of Environmental Management. 2021. Vol. 300. P. 113707.
2. Zhao Y., Xu L., Yang C., Chen T., Yu L. Design and preparation of magnetic mesoporous melamine–formaldehyde resin: A novel material for pre-concentration and determination of silver // Applied Organometallic Chemistry. 2019. Vol. 33.
3. Li H., Long R., Tang C., Liu Y., Shi S. Shell thickness controlled hydrophilic magnetic molecularly imprinted resins for high-efficient extraction of benzoic acids in aqueous samples // Talanta. 2019. Vol. 194. P. 969–978.