

МИНОБРНАУКИ РОССИИ  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра общей и неорганической химии  
наименование кафедры

**Возможность применения импринтированного кремнезёма для  
извлечения имзамокса: теоретическое и экспериментальное изучение**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студента 4 курса 413 Группы

направления 04.03.01 — «Химия»  
код и наименование направления

Института химии  
наименование факультета

Меняйло Ильи Евгеньевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

доцент, к.х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

М.В. Пожаров

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2024

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы:** Современное сельское хозяйство активно применяет гербициды для борьбы с сорняками при выращивании различных культур. Негативным фактором применения гербицидов является их способность длительное время оставаться в почве, что может приводить к загрязнению продуктов переработки сельскохозяйственных культур. Анализ содержания гербицидов в сложных, многокомпонентных объектах включает стадии предварительной пробоподготовки и концентрирования образцов. Методы твердофазной экстракции являются одними из наиболее используемых для выделения целевых объектов из сложных матриц [1,2]. В то же время, эти материалы обладают некоторыми существенными ограничениями, включая неселективную экстракцию и трудности при многократном использовании [1–3]. Это обуславливает необходимость перехода к дешёвым и высокоселективным сорбентам. Перспективным направлением получения таких материалов является модификация поверхности неорганических наночастиц с помощью молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) [4,5]. Для оптимизации подходов к получению МИП перспективным является их моделирование с использованием квантовохимических вычислений [4–6].

**Целью работы** является получение сорбентов на основе коммерческих наночастиц диоксида кремния Aerosil® 200 (Аэросил) модифицированных МИП, селективных к имазамоксу и их применение для инактивации имазамокса в почвах. Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Проведено квантовохимическое моделирование взаимодействия между рядом производных тетраэтоксисилана и имазамоксом, имидазолом, никотиновой кислотой;
2. Получены сорбенты, модифицированные импринтированными ТЭОС, МАПС, ГЛИМО и АПТЭС, специфичные к имазамоксу;

3. Проведена оценка сорбционных свойств сорбентов модифицированных МИП при экстракции имазамокса из модельных растворов;

4. Изучена возможность применения полученных МИП сорбентов для инактивации имазамокса в почве.

**Краткая характеристика материалов исследования.** Для решения поставленных в данной работе задач применяли комплекс физических и вычислительных методов исследования: ИК-спектрометрия, спектрофотометрия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), квантовохимическое моделирование. Объекты исследования - МИП, синтезированные на поверхности наночастиц диоксида кремния.

**Описание структуры работы.** Данная работа состоит из введения, трёх глав (литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов), заключения, списка использованных источников, правила техники безопасности. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы и графические иллюстрации. Общий объем работы составляет 41 страницы, включая 6 таблицы и 11 рисунков. Проанализировано 50 литературных источников.

#### **Научная значимость работы:**

- Получены МИП на основе наночастиц диоксида кремния Aerosil® 200, селективные к имазамоксу
- Охарактеризована поверхность МИП
- Определена оптимальна методика очистки МИП
- Получены аналитические характеристики МИП
- Изучена возможность использования МИП в полевых условиях

#### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении описана актуальность темы исследования, раскрыта научная новизна работы и определены основные цели и задачи.

В **первой главе** рассмотрен механизм действия имазамокса и негативные факторы его применения. Кратко описаны работы по получению МИП и общий принцип молекулярного импринтинга. Отмечены преимущества МИП, в частности импринтированных материалов на основе диоксида кремния. Также рассмотрен основной подход при квантовохимическом моделировании.

По результатам анализа литературы показана и обоснована необходимость получения импринтированного полимера на основе диоксида кремния, селективного к имазамокса, с применением квантовохимического моделирования.

Во **второй главе** приведена информация об используемых реагентах, материалах, оборудовании, и методикам импринтинга частиц диоксида кремния, их очистке и установления аналитических характеристик полученных импринтированных наночастиц.

Поверхностный импринтинг на поверхности наночастиц проводили по адаптированной методике [7]: навески имазамокса (20 мг) и ЦТАБ (0,72 г) растворяли в смеси этанол (2 мл) - БД (22 мл), после УЗ обработки (10 мин) в раствор добавляли ТЭОС или замещенный органосилан (1 мл) Реакционную смесь подвергали УЗ обработке (10 мин) и оставляли на 18 ч без перемешивания при температуре 4 °С. К раствору добавляли ТЭОС (3 мл), этанол (20 мл), NaOH (10 М, 0,2 мл) и навеску частиц Aerosil (200 мг), смесь перемешивали в горизонтальном шейкере 24 ч при комнатной температуре. В качестве контрольных образцов по аналогичной методике, но без добавления навески молекул шаблона готовили неимпринтированные полимеры (НИП).

Для очистки МИП/НИП использовали методы статической десорбции ( $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{COOH} = 9:1$  об. и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_3\text{COOH} = 9:1$  об.), непрерывной циклической экстракции, с помощью фотодеградаци и динамической десорбции.

В **третьей главе** обсуждаются полученные результаты и приводятся аналитические характеристики полученных МИП. Для подбора наиболее

оптимальной пары мономер-молекула шаблон определены энергия взаимодействия с помощью квантовохимического моделирования (Рисунок 1).

Шаблон	Имидазол	-346	-36	-37	-35
	НК	-328	-39	-17	-33
	Имазамокс	-343	-55	-27	-102
		АПТЭС	ТЭС	МАПС	ГЛИМО

Рисунок 1 — Тепловая карта значений  $\Delta E_{\text{синт.}}$  для изучаемых комплексов

Установлено, что наиболее оптимальной молекулой шаблоном является имазамокс, так как он относительно хорошо связывается со всеми изучаемыми молекулами органосиланов. Также высказано предположение, что для сшивающего агента нужно выбрать мономер с наименьшим  $\Delta E_{\text{синт.}}$ , так как он меньше будет влиять на связывание.

Для проверки успешности модификации поверхности наночастиц регистрировали ИК спектры функционализированных и нефункционализированных частиц (рисунок 2)

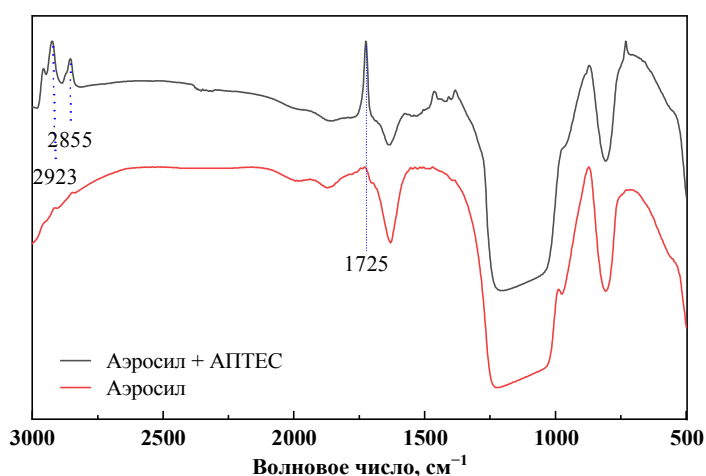


Рисунок 2 — ИК спектры функционализированных и нефункционализированных частиц Аэросила

Согласно данным ИК-Фурье спектроскопии, модификация наночастиц Аэросила с помощью полимеризации АПТЭС приводит к появлению полос отвечающим колебаниям связи аминогруппы. Для подтверждения успешной модификации и изучения коллоидной стабильности изучен  $\zeta$ -потенциал немодифицированного и модифицированного молекулами АПТЭС Аэросила при различных концентрациях наночастиц (Рисунок 3).

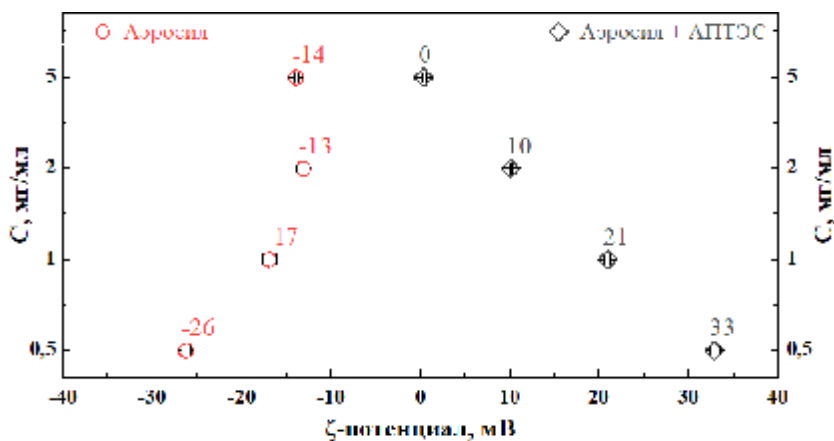
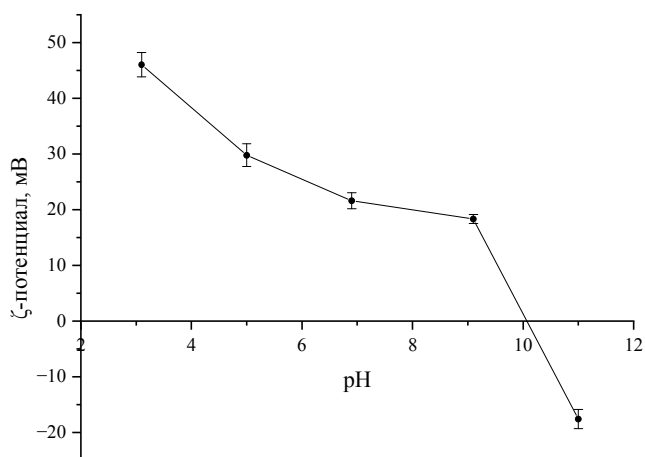


Рисунок 3 — Влияние концентрации наночастиц на значения  $\zeta$ -потенциала для модифицированных и немодифицированных частиц Аэросила

Модификация частиц Аэросила с использованием АПТЭС приводит к изменению знака  $\zeta$ -потенциала с отрицательного на положительный. Среди рассмотренных концентраций наночастиц максимальная коллоидная стабильность наблюдается при 0,5 мг/мл. Данная концентрация использована для изучения влияния рН раствора на коллоидную стабильность наночастиц (Рисунок 4).



#### Рисунок 4 — Зависимость поверхностного потенциала частиц от pH

Установлено, что максимальная коллоидная стабильность частиц в растворе достигается при pH 3, а минимальная — при pH 11. Выдвинуто предположение, что наилучшие сорбционные свойства проявляются для коллоидностабильных частиц МИП.

Образцы МИП и НИП полученные в ходе выполнения работы изучены с помощью ПЭМ (Рисунок 5).

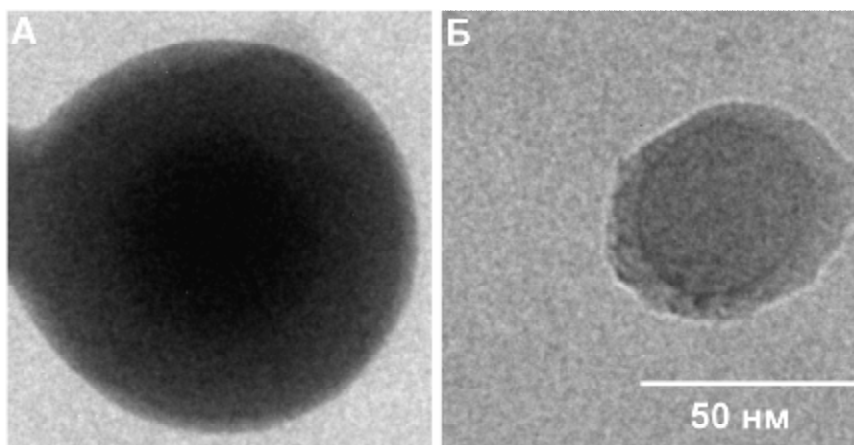


Рисунок 5 — ПЭМ-изображения частиц Aerosil® 200, модифицированных НИП (А) и МИП (Б)

Результаты ПЭМ свидетельствуют об успешном образовании слоя полимера как на образцах НИП так на образцах МИП и влиянии имазамокса на протекание процесса полимеризации АПТЭС. Успешно проведено получения сорбента типа «ядро-оболочка».

Для выбора более эффективного способа очистки частиц изучена возможность десорбции имазамокса с использованием различных методик. Установлено, что наиболее оптимальной методикой очистки является динамическая десорбция. Также показано, что предварительная УФ-обработка загрязнённых имазамоksom частиц МИП приводит к уменьшению объёма элюента для очистки. Согласно полученным данным, методика непрерывной циклической экстракции не позволяет полностью очистить МИП от молекулы шаблона.

В ходе работы исследовали сорбционные свойства полученных наночастиц. Установлено, что наибольшая сорбционная ёмкость наблюдается для частиц модифицированных молекулой АПТЭС, а наилучший импринтинг фактор наблюдается для частиц, покрытых слоем ГЛИМО.

Для проверки правильности теоретической модели проведено сопоставление полученных сорбционных свойств наночастиц с расчётными значениями (Рисунок 6).

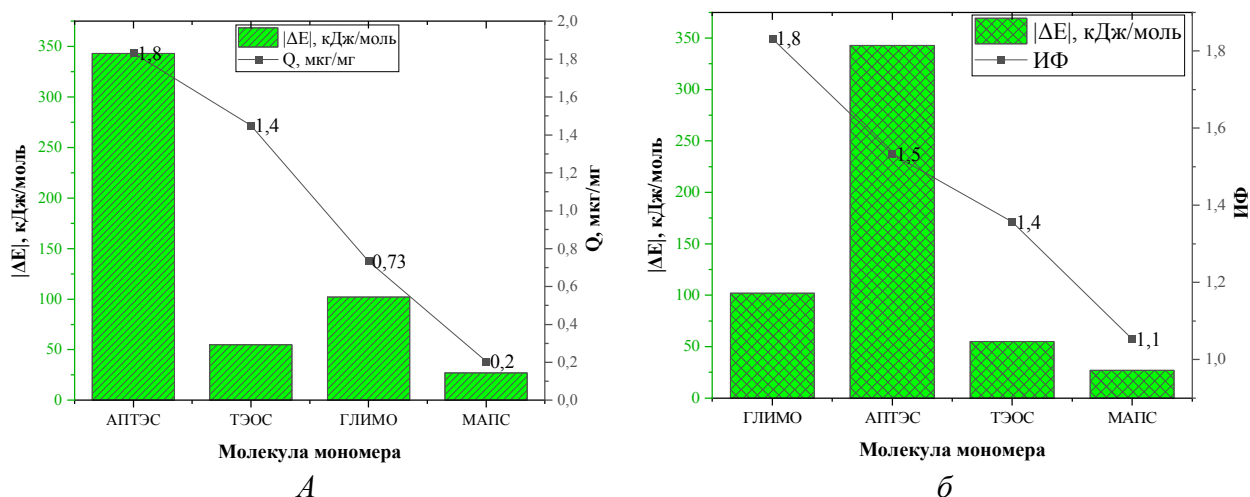


Рисунок 6 — Сопоставление  $\Delta E$  и сорбционных свойств модифицированных частиц Аэросила

Установлено, что модель частично согласуется с экспериментом. Для корректировки модели нужно добавить в расчёт дополнительные диффузионные функции, а также учёт электронной корреляции.

Эффективность полученных частиц модифицированных АПТЭС проверена на росте корневой системы огурцов. Согласно полученным данным, обработка огурцов имазамоксом приводила к уменьшению длины корней, однако добавление импринтированного полимера при внесении имазамокса приводило к некоторому увеличению длины корня относительно контрольного образца, обработанного гербицидом. Это говорит о том, что полученный импринтированный полимер может деактивировать имазамокс в почве. НИП не приводит к увеличению длины корня.



**Заключение:** в результате работы получены частицы импритированного полимера на основе коммерчески доступного кремнезема AeroSil® 200, селективные к имазамоксу, что подтверждено испытаниями в полевых условиях. Квантовохимически определена энергия взаимодействия между органосиланами и молекулами шаблонов — наибольшее связывание наблюдается между молекулой имазамокса и молекулой АПТЭС ( $\Delta E_{\text{синт}} = -343$  кДж/моль). Охарактеризована поверхность МИП с помощью ПЭМ, ИК-Фурье, а также  $\zeta$ -потенциала. Изучена коллоидная стабильность наночастиц при различной концентрации частиц диоксида кремния и при различных рН.

Наиболее эффективной методикой очистки является динамическая десорбция, так как она является наиболее быстрой, требует наименьшее количество элюента и имеет возможность автоматизации. Эту методику можно улучшить, если использовать внешний источник давления для увеличения скорости прохождения элюента, а, следовательно, уменьшить время очистки, также можно предварительно обработать частицы УФ-излучением для уменьшения времени очистки.

Наибольший импринтинг-фактор ( $1,8 \pm 0,1$ ) наблюдается для МИП на основе ГЛИМО, а наибольшая сорбционная ёмкость ( $1,8 \pm 0,3$  мкг/мг) — для МИП на основе АПТЭС. Расчётная модель не полностью согласуется с экспериментальными данными и требует улучшения. Полученный импритированный кремнезём способен инактивировать имазамокс в полевых условиях, неимпритированный кремнезём — нет.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Sanganyado E., Majoni S. Herbicide Residues.
2. Ricardo Teixeira Tarley C. et al. Development of selective preconcentration/clean-up method for imidazolinone herbicides determination in natural water and rice samples by HPLC-PAD using an imazethapyr imprinted poly(vinylimidazole-TRIM) // Food Chem. 2021. Vol. 334. P. 127345.
3. Casarin J. et al. Insight into the performance of molecularly imprinted poly(methacrylic acid) and polyvinylimidazole for extraction of imazethapyr in aqueous medium // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 343. P. 583–596.
4. Nicholls I.A. et al. Theoretical and Computational Strategies for the Study of the Molecular Imprinting Process and Polymer Performance // Adv. Biochem. Eng. Biotechnol. 2015. Vol. 150. P. 25–50.
5. Cowen T., Karim K., Piletsky S. Computational approaches in the design of synthetic receptors - A review // Anal. Chim. Acta. 2016. Vol. 936. P. 62–74.
6. Karim K. et al. How to find effective functional monomers for effective molecularly imprinted polymers? // Adv. Drug Deliv. Rev. 2006. Vol. 57. P. 1795–1808.
7. Yagüe C. et al. Synthesis and stealthing study of bare and PEGylated silica micro- and nanoparticles as potential drug-delivery vectors // Chem. Eng. J. 2008. Vol. 137, № 1. P. 45–53.