

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

**Синтез сорбентов на основе модифицированных микрочастиц оксида  
кремния на гербициды имидазолиноновой группы**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и наименование направления

Института химии

наименование факультета

Миловой Анастасии Сергеевны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

профессор, д.х.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

Н.А. Бурмистрова

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.х.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_

дата, подпись

И.Ю. Горячева

инициалы, фамилия

Саратов 2023

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность исследования.** Гербициды – химические вещества, применяемые для борьбы с сорными растениями. Гербициды, в том числе имидазолиноны, оказывают угнетающее действие на почвенную микрофлору. Даже если пестицидами обрабатывают зеленые части сорняков, они могут повлиять на полезные микроорганизмы, попадая в почву с корневыми выделениями или после гибели растений. Кратковременное воздействие пестицидов, вызвавшее сильное подавление почвенных бактерий, приводит к долговременным последствиям, выражающимся в изменении водного баланса почвы, уменьшении концентрации гумуса, падении интенсивности процессов фиксации азота. В связи с этим, разработка эффективных и коммерчески доступных методов обнаружения и определения гербицидов имидазолиноновой группы является актуальной проблемой для решения задач в агропромышленном комплексе, ветеринарии и пищевой промышленности.

Одним из перспективных методов выделения и концентрирования гербицидов в цикле их аналитического определения является молекулярный импринтинг. Интерес к молекулярно-импринтированным полимерам (МИП) обусловлен в первую очередь редким сочетанием уникальных свойств этих материалов с простотой и низкой стоимостью получения.

**Цель работы** - синтез молекулярно-импринтированного полимера на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС), селективного к гербицидам имидазолиноновой группы, на поверхности микрочастиц диоксида кремния.

**Задачи** исследования включали: поиск и анализ литературных данных, посвященных свойствам и методам определения имидазолинонов; изучение влияния и выбор оптимальных условий синтеза МИП на поверхности микрочастиц диоксида кремния для выделения имазамокса; оценка сорбционных свойств МИП, полученного с использованием имазамокса в качестве молекул шаблона.

**Материалы и методы исследования.** Для решения задач, поставленных в работе, применяли ряд физико-химических методов: спектрофотометрия (UV-1800 Spectrophotometer, SHIMADZU, Япония), спектрофлуориметрия (Cary Eclipse Fluorescence Spectrometer, Agilent Technologies, США), ВЭЖХ с УФ-детектором (LC-20AD Shimadzu, Япония, 268 нм, колонка Waters Spherisorb ODS2 C18 Column). Объекты исследования: имазамок [5-(methoxymethyl)-2-(4-methyl-5-oxo-4-propan-2-yl-1H-imidazol-2-yl)pyridine-3-carboxylic acid] и его структурные аналоги: никотиновая кислота [pyridine-3-carboxylic acid], имидазол [1H-Imidazole]. Синтез МИП на основе АПТЭС проводили на поверхности коммерческих микрочастиц диоксида кремния (AEROSIL® 200, Германия).

**Структура и объем работы.** Выпускная квалификационная работа (ВКР) состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение), списка использованных источников, инструкции по охране труда и технике безопасности. В тексте работы содержатся рисунки, таблицы и уравнения. Общий объем ВКР составляет 40 страниц, включая 15 рисунков, 4 таблицы. Проанализировано 45 литературных источника

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении описана актуальность темы исследования, определены основные цели и задачи. В **главе 1** представлен обзор литературы, в котором обсуждаются свойства имидазолиноновых гербицидов и их влияние на почвенную микрофлору, а также некоторые методы определения. Обсуждены достоинства и перспективы выделения гербицидов методом молекулярного импринтинга [1-39].

В **главе 2** описаны материалы и методы, используемые в работе. Приведены характеристики объектов исследования.

В **главе 3** обсуждаются экспериментальные результаты, включая авбор метода определения имазамокса, синтез МИП на поверхности микрочастиц диоксида кремния, оптимизацию условий вымывания имазамокса после синтеза МИП, изучение сорбционных характеристик МИП.

Для определения имазамокса использовали электронную абсорбционную спектроскопию. Вид спектров поглощения водного раствора имазамокса и зависимость оптической плотности от его концентрации представлены на рисунке 1. Определены аналитические характеристики спектрофотометрического определения имазамокса: предел обнаружения по правилу  $3\sigma$  составил  $1,5 \mu\text{M}$ , линейный диапазон  $6 - 102 \mu\text{M}$ .

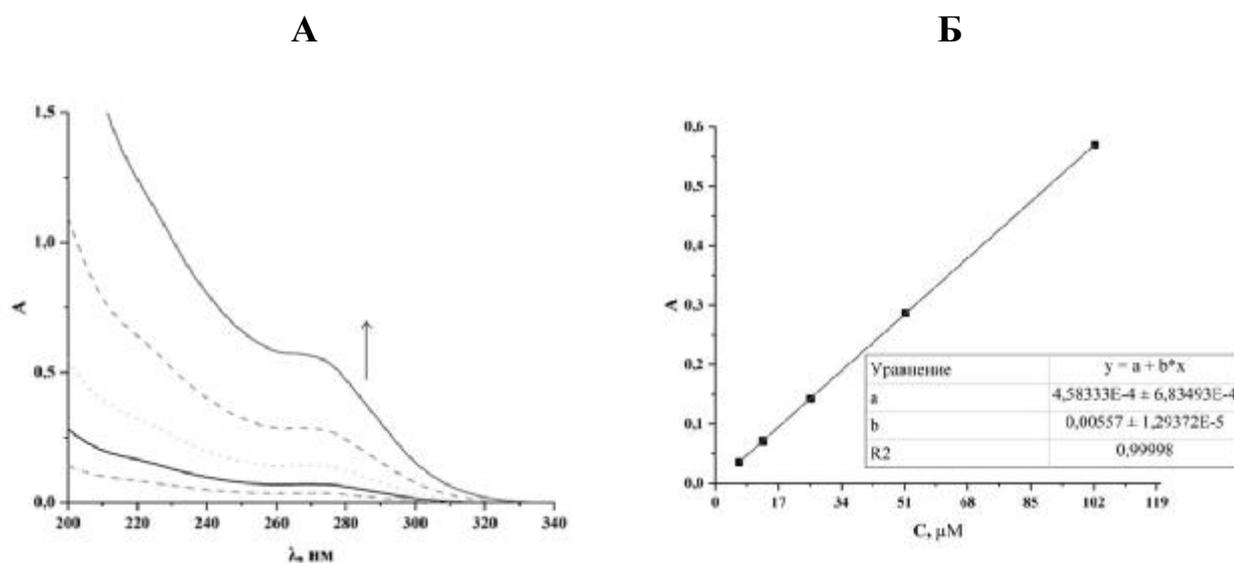


Рисунок 1 – А. Спектры поглощения водных растворов имазамокса при различных концентрациях ( $3 - 100 \mu\text{M}$ ). Б. Градуировочная зависимость оптической плотности ( $\lambda = 268 \text{ nm}$ )

Для повышения чувствительности, воспроизводимости результатов и снижения ПрО имазамокса целесообразно использовать его хроматографическое определение, методом ВЭЖХ с УФ детектированием. На рисунке 2 показан вид хроматограммы раствора имазамокса (50  $\mu\text{M}$ ), время выхода имазамокса составляет 1 мин 34 сек.

Синтез МИП на частицах aerosil-200 имазамокс проводили в соответствии с [39]. Важным этапом синтеза является удаление молекулы-шаблона. В работе изучено влияние соотношения этанола и уксусной кислоты на процесс очистки МИП от молекул-шаблона. Установлено, что удовлетворительные результаты удается получить при проведении многостадийного вымывании имазамокса, которое включало: (стадии 1-5) - этанол:уксусная кислота 9:1 об., 30 мин; стадия

6 – 12 час.; стадия 7 - СНЗСООН 1%, масс., 30 мин, стадии 8-10 – БД 3 раза. Отсутствие имазамокса в надосадочном растворе после проведения последней промывки БД предполагает его полное вымывание.

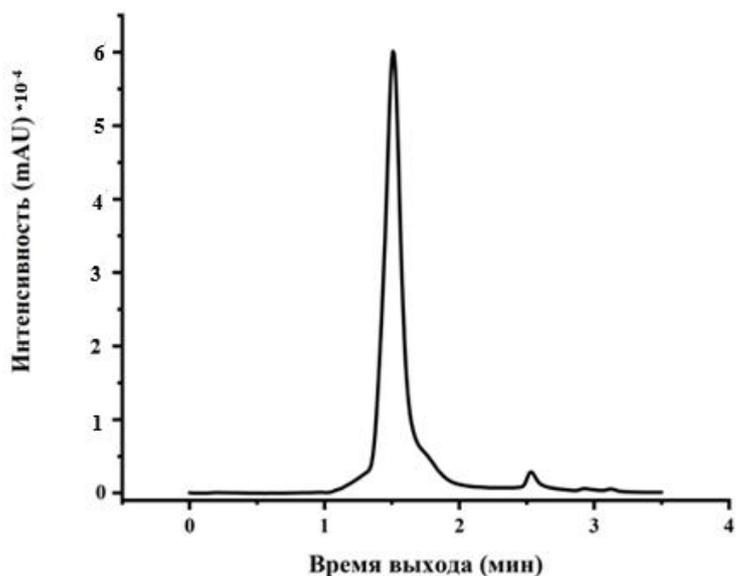


Рисунок 2 – Хроматограмма раствора имазамокса ( $C_{\text{имаз}} = 51 \mu\text{M}$ )

Диаграмма зависимости оптической плотности и хроматографического сигнала имазамокса после экстракции МИП и НИП представлены на рисунке 3.

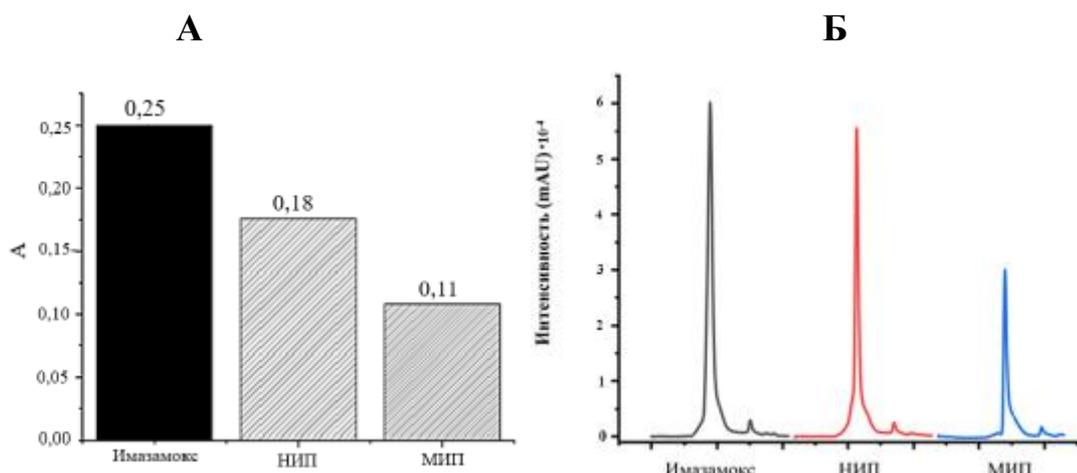


Рисунок 3 – А. Диаграмма зависимости оптической плотности ( $\lambda = 268$  нм) имазамокса ( $C_{\text{имаз}} = 50 \mu\text{M}$ ) после его экстракции на частицы НИП и МИП, Б. Хроматограммы раствора имазамокса ( $C_{\text{имаз}} = 50 \mu\text{M}$ ) после его экстракции на частицы НИП и МИП

Полученные данные использовали для расчета ряда сорбционных характеристик, согласно следующим формулам:

$$A = \frac{I(S)_н - I(S)_к}{I(S)_н} * 100\%,$$

где A- степень извлечения, I(S)<sub>н</sub> – оптическая плотность/площадь хроматографического пика исходного раствора, I(S)<sub>к</sub> – оптическая плотность/площадь хроматографического пика раствора после экстракции; импринтинг фактор (ИФ) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{A(S)_{нип}}{A(S)_{мип}}$$

где A – импринтинг фактор, (S)<sub>нип</sub> – оптическая плотность/площадь хроматографического пика супернатанта после экстракции на НИП, а A (S)<sub>мип</sub> оптическая плотность/площадь хроматографического пика супернатанта после экстракции на МИП;

$$A = \frac{(C_0 - C_{ост}) \times V}{m}$$

где A – сорбционная емкость [мг/мл]; C<sub>0</sub> – начальная концентрация адсорбата [мг/мл]; C<sub>ост</sub> – равновесная концентрация адсорбата [мг/мл]; V – объем раствора адсорбата [мл]; m – масса сорбента [мг],

Изменение концентрации после экстракции на МИП составило 6 мкг/мл при массе МИП = 10 мг, что может свидетельствовать о связывании имазамокса частицами МИП. Диаграммы степени извлечения и импринтинг фактора, рассчитанные из двух наборов данных представлены на рисунке 4, сорбционная емкость составила 160 мкг/г.

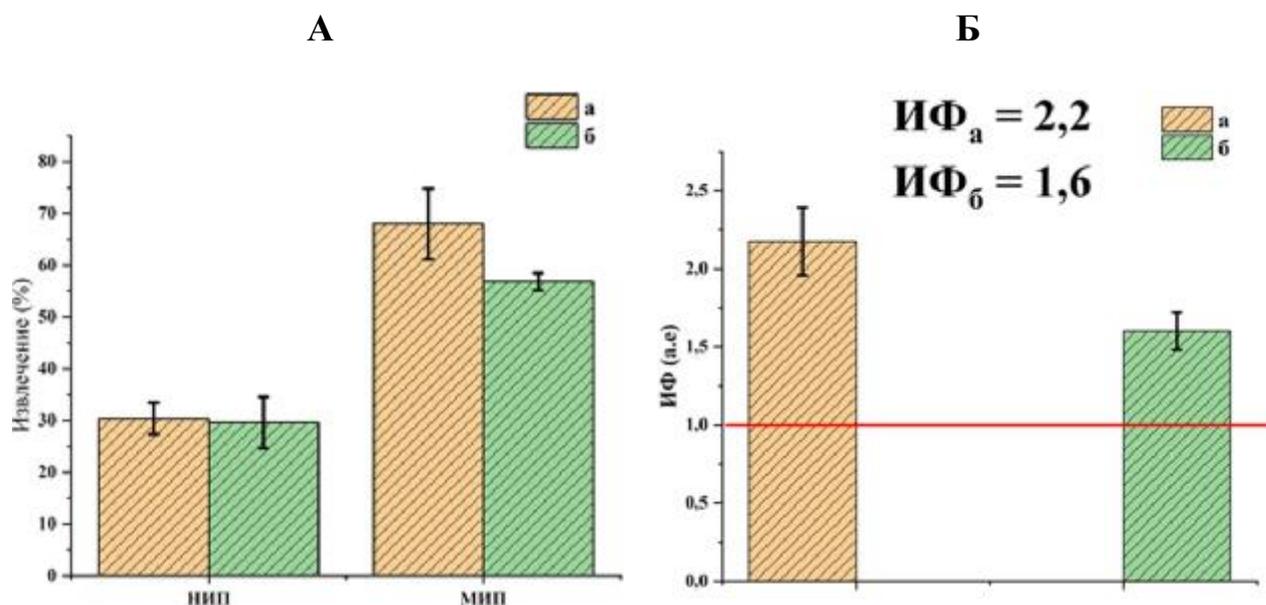


Рисунок 4 – Диаграммы А. степени извлечения и Б. импринтинг фактора для спектральных (а) и хроматографических данных (б)

### Заключение:

1. Проведен синтез молекулярно-импринтированного полимера на основе 3-аминопропилтриэтоксисилана селективного к имазамоксу – гербициду имидазолиноновой группы на поверхности микрочастиц диоксида кремния.
2. Анализ литературных данных, посвященной свойствам и методам определения гербицидов имидазолиноновой группы, в том числе имазамокса, показал, что метод молекулярного импринтинга ранее не использовался для выделения имазамокса.
3. Изучено влияние и выбраны оптимальные условия модификации поверхности микрочастиц диоксида кремния молекулярно-импринтированными полимерами, полученными с использованием имазамокса в качестве молекулы шаблона. Показана необходимость многоэтапной промывки МИП для полной десорбции имазамокса после синтеза.
4. Изучены сорбционные характеристики синтезированных МИП и показана возможность экстракции имазамокса из модельных растворов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Официальный портал правительства Саратовской области: область занимает первое место в России по намолоту подсолнечника [электронный ресурс]. UPD:[http://saratov.gov.ru/news/oblast\\_zanimaet\\_pervoe\\_mesto\\_v\\_rossii\\_po\\_namolotu\\_podsolnechnika/](http://saratov.gov.ru/news/oblast_zanimaet_pervoe_mesto_v_rossii_po_namolotu_podsolnechnika/) (дата обращения: 28.05.2022)
2. Демиденко Г.А., Фомина Н.В. Оценка влияния гербицидов на почвенную микрофлору // Вестн. ГАУ. – 2013. – № 8. – С. 49-53.
3. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // Успехи биол. химии. – 2002. – №46 – С. 149-192.
4. Poma A., Turner A.P., Piletsky S.A. Advances in the manufacture of MIP nanoparticles // Trends Biotechnol. – 2010. – Vol. 2. – № 28. – P. 629-637.
5. Rao K. S., El-Hami K., Kodaki T., Matsushige K., Makino K. A novel method for synthesis of silica nanoparticles // J. Colloid Interface Sci. – 2005. – Vol. 289. – №. 1. – P. 125-131.
6. Куликова Н.А., Лебедева Г. Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения: Учебное пособие – М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2010. – с. 152.
7. Болтухина Е.В., Чернышев В.П., Шешенев А.Е., Каракотов С.Д. Перспективы применения гербицида имазамокс // Вестн. защиты растений – 2017. – Т. 1. – № 91. – С. 38–42.
8. Куликова Н.Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения // М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ” – 2010. – с. 152.
9. J. Stetter Herbicides inhibiting branched-chain amino acid biosynthesis – recent developments // Chem. Plant. Prot. – 1994. – Vol. 10. – P. 219.
10. Имидазолиноны [электронный ресурс] // Stylab URL: <https://stylab.ru/directory/pesticides/imidazolinones/> (дата обращения: 15.03.2022).
11. Имазапир [электронный ресурс] // RuPest.ru URL: <https://rupest.ru/ppdb/imaazaru.html> (дата обращения: 28.03.2023).

12. Имазамокс [электронный ресурс] // RuPest.ru URL: <https://rupest.ru/ppdb/imazamox.html> (дата обращения: 28.03.2023).
13. Имазетапир [электронный ресурс] // RuPest.ru URL: <https://rupest.ru/ppdb/imazethapyr.html> (дата обращения: 28.03.2023).
14. Urraca J.L., Marazuela M.D., Merino E.R [et al.] Molecularly imprinted polymers with a streamlined mimic for zearalenone analysis // J. Chromatogr. A. – 2006. – Vol. 1116. – P. 127-134.
15. Shalini K., Sharma P. K., Kumar N. Imidazole and its biological activities: A review // Der Chemica Sinica. – 2010. – Vol. 3. – №1. – P. 36-47.
16. Imidazole [электронный ресурс] // Wikipedia URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Imidazole> (дата обращения: 21.03.2023).
17. Олейникова И. Ю., Шинкаренко А. С. Никотиновая кислота как объект фармацевтической химии // Молодой ученый. — 2017. — Т. 160. — № 26. — С. 62-64.
18. Витамин PP - никотиновая кислота [электронный ресурс] // Электронная медицина URL: [https://elm.su/articles/vit/PP\\_vit.html](https://elm.su/articles/vit/PP_vit.html) (дата обращения: 28.03.2023).
19. Abraham M.H., Acree W.E. On the solubility of nicotinic acid and isonicotinic acid in water and organic solvents // J. Chem. Thermodynamics. – 2013. – №61. – P. 74–78.
20. Krynitsky A., Stout S., Nejad H., Cavalier T. Multiresidue Determination and Confirmation of Imidazolinone Herbicides in Soil by High-Performance Liquid Chromatography/Electrospray Ionization Mass Spectrometry // J. AOAC Int. – 1999. – Vol. 82. – № 4. – P. 956-962.
21. Батян А. Н., Маскевич С. А., Позняк С. С. Сахаровские чтения 2018 года // экологические проблемы XXI – Минск: ИВЦ Минфина – 2018. – Ч. 2. – С. 31-32.
22. Кислушко П.М., Арашкович С.А. Определение остаточных количеств имазамокса в растениях гороха, почве и воде методом газожидкостной хроматографии // Защита растений – 2017. – С. 287-295.

23. Илларионова Е. А., Сыроватский И. П. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Теоретические основы метода: учебное пособие // Иркутск: ИГМУ, – 2018. 50 с.
24. Зяблов, А.Н. Определение аминокислот в водных растворах пьезоэлектрическими сенсорами на основе молекулярно импринтированных полимеров: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02: защищена 19.05.2014: утв. 19.06.2014 / / Зяблов Александр Николаевич; науч. рук. Селеменев В.Ф. – Воронеж, 2014. – 330 с.
25. Ye L., Mosbach K. Molecular imprinting: Synthetic materials as substitutes for biological antibodies and receptors // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – № 3. – P.859-868.
26. Ansari S., Masoum S. Molecularly imprinted polymers for capturing and sensing proteins: Current progress and future implications // Trends Anal. Chem. – 2019. – Vol. 114. – P.29-47.
27. Hongyuan Y., Kyung H.R. Characteristic and Synthetic Approach of Molecularly Imprinted Polymer // Int. J. Mol. Sci. – 2006. – Vol. 7. – № 5. – P. 155-178.
28. Nicholls I.A., Karlsson B.C.G., Olsson G.D., Rosengren A.M. Computational Strategies for the Design and Study of Molecularly Imprinted Materials // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – Vol. 52. – № 39. – P. 13900-13909.
29. Ren G., Su H., Wang S. The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2020. – Vol. 96. – №. 1. – P. 108-120.
30. Zhao D., Jia J., Yu X., Sun X. Preparation and characterization of a molecularly imprinted polymer by grafting on silica supports: a selective sorbent for patulin toxin // Anal. Bioanal. Chem. – 2011. – Vol. 401. – №. 7. – P. 2259.
31. Alexander C., Andersson H.S., Andersson L.I. [et al.] Molecular imprinting science and technology: a survey of the literature for the years up to and including 2003 // J. Mol. Recognit. – 2006. – Vol. 19. – № 2. – P. 106-180.

32. Fu H., Xu W., Wang H. [et al.] Preparation of magnetic molecularly imprinted polymers for the identification of zearalenone in grains // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2020. – Vol. 412. – №. 19 – P. 4725-4737.
33. Huang Y., Li P., Zhao R. [et al.] Silica nanoparticles: Biomedical applications and toxicity // *Biomed. Pharmacoter.* – 2022. – Vol. 151. – P. 1-25.
34. Jia H., Hou W., Wei L. [et al.] The structures and antibacterial properties of nano-SiO<sub>2</sub> supported silver/zinc–silver materials // *Dent. Mater.* – 2008. – Vol. 24. – № 2. – P. 244-249.
35. Ren, G., Su, H., Wang, S. The combined method to synthesis silica nanoparticle by Stöber process // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2020. – Vol. 96. – №. 1. – P. 108-120.
36. Измерение концентраций имазамокса в атмосферном воздухе населенных мест методом высокоэффективной жидкостной хроматографии: Методические указания. — М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2015. — 15 с.
37. Rao K. S., El-Hami K., Kodaki T. [et al.] A novel method for synthesis of silica nanoparticles // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Т. 1. – № 289. – P. 125-131.
38. Zuo H.G., Lin Y., Ma X. [et al.] Preparation of a Novel Restricted Access Material Combined to Core-Shell Magnetic Molecularly Imprinted Polymers for Determination of Dimethyl phthalate in Soils // *Soil Sediment Contam.* – 2019. – Vol. 28. – № 6. – P. 529-546.
39. Sun, Y. Molecularly imprinted polymer for 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid prepared by a sol-gel method // *J. Chem. Sci.* – 2014. – Т. 126. – № 4 – P. 1005–1011.