

УДК 543.054:547.466

ПРИМЕНЕНИЕ ПЬЕЗОСЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ИМПРИНТИРОВАННОГО ПОЛИИМИДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОФЕИНА В ЧАЕ

© Као Ньят Линь^{1*}, О.В. Дуванова², А.Н. Зяблов², Нгуен Ань Тьен³

¹ Приморское отделение, Совместный Российско-Вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, ул. Нгуен Тхьен Тхуат, 30, Нячанг, Кхань Хоа, 57127 (Вьетнам), e-mail: cnlinh0812@gmail.com

² Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 (Россия)

³ Хошиминский государственный педагогический университет, ул. Ан Зьонг Вьонг, 280, Хошимин, 72711 (Вьетнам)

В настоящей работе проведен синтез молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) на поверхности пьезосенсоров. Исходным полимером для получения МИП являлась полиамидокислота (ПАК), представляющая собой сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. В качестве темплата (шаблона) служил кофеин. На предварительном этапе для упрощения синтеза МИП с отпечатками кофеина (МИП-кофеин) проводили квантово-химическое моделирование программой Gaussian 09 гибридным методом функционала плотности B3LYP в базисе 6-31G(d,p) с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов BSSE (basis set superposition error). Предполимеризационные комплексы были рассчитаны с целью установления межмолекулярных взаимодействий и выбора оптимального соотношения между полиамидокислотой и темплатом. Показано, что элементарные звенья ПАК взаимодействуют с молекулой кофеина за счет образования Н-связей через свои карбоксильные группы. При повышении молярного соотношения импринтинга энергия взаимодействия сначала увеличивается, потом уменьшается. На основании проведенных квантово-химических расчетов установлено оптимальное соотношение реагентов в предполимеризационной смеси 1 : 3 с наибольшей энергией взаимодействия (96.7 кДж/моль). Методом нековалентного импринтинга при термомидизации раствора ПАК в присутствии темплата получен молекулярно-импринтированный полиимид. Экспериментально оценена способность полученных пьезосенсоров к распознаванию темплата в модельных растворах. Установлено, что диапазон определяемых концентраций кофеина составляет $3 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-1} моль/дм³, предел обнаружения кофеина равен 10^{-6} моль/дм³. Правильность определения кофеина в модельных растворах проверена методом «введено-найденно». Пьезосенсоры на основе МИП-кофеин апробированы при анализе сортов чая. Показано, что с увеличением времени заваривания концентрация кофеина в водном растворе увеличивается. Относительное стандартное отклонение проведенных измерений не превышает 8%.

Ключевые слова: кофеин, полиамидокислота, полиимид, молекулярно-импринтированные полимеры, пьезосенсоры.

Введение

Као Ньят Линь – кандидат химических наук, ассистент-исследователь отдела тропикостойкости, e-mail: cnlinh0812@gmail.com

Дуванова Ольга Васильевна – кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры аналитической химии, e-mail: duvanovaov@mail.ru

Зяблов Александр Николаевич – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, e-mail: alex-n-z@yandex.ru

Нгуен Ань Тьен – кандидат химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии, e-mail: tienna@hcmue.edu.vn

Кофеин (1,3,7-триметилксантин) представляет собой хорошо известное соединение, которое содержится во многих растениях и напитках, таких как кофе, чай, кола, шоколад. Открытие кофеина принадлежит немецкому химику Фридриху Фердинанду Рунге, который в 1819 году экстрагировал его из кофейных зерен. Позднее в 1821 году французский химик Пьер Жан Робике не только экстрагировал кофеин, но и описал его свойства. Кофеин

* Автор, с которым следует вести переписку.

можно классифицировать как лекарство, которое используют в качестве стимулятора для снижения физической усталости, однако при этом он обладает вызывающими привыкание свойствами [1–3]. За два столетия было проведено большое количество исследований по экстракции и определению кофеина. Большинство используемых методов, таких как экстракция органическим растворителем, экстракция сверхкритическим диоксидом углерода и экстракция водой являются сложными и дорогостоящими [4–6]. В связи с расширением ассортимента кофе и чая и повышением их потребления возникает необходимость в разработке простых и дешевых способов оценки количественного содержания кофеина в предлагаемых продуктах.

В последнее время все большее внимание уделяется экспрессным методам анализа, позволяющим определять вещества в различных средах. Особый интерес представляют химические сенсоры, селективность которых достигается модифицированием поверхности их электродов различными материалами, в частности, молекулярно-импринтированными полимерами (МИП) или полимерами с молекулярными отпечатками (ПМО) [7–9].

Технология молекулярного импринтинга представляет собой быстро развивающийся способ синтеза полимерных материалов, способных «распознавать» целевые молекулы, которые использовались в качестве темплата (шаблона) при синтезе полимера. Благодаря специфическим свойствам МИП часто применяют в процессах выделения и разделения веществ, а также в качестве селективных покрытий химических сенсоров [10–12].

В работах [13–15] на предварительном этапе для упрощения синтеза молекулярно-импринтированного полимера использовано квантово-химическое моделирование с целью установления межмолекулярных взаимодействий между реагентами, а также выбора их оптимального соотношения в предполимеризационных комплексах, что позволяет повысить селективность полученных полимеров и сократить время их синтеза.

Цель работы: синтез молекулярно-импринтированного полимера с отпечатком кофеина на поверхности пьезосенсоров с учетом оптимальных условий, полученных на основе квантово-химических расчетов, и апробация МИП-сенсоров при определении кофеина в разных сортах чая.

Экспериментальная часть

Компьютерные вычисления структур и энергий проводились с использованием программных пакетов Gaussian 09 и Gaussview 5.0 [16]. В качестве расчетного метода был применен выбор B3LYP/6-31G (d,p) с коррекцией ошибки суперпозиции базисных наборов BSSE (basis set superposition error), имеющий наиболее оптимальное соотношение точности и вычислительных затрат для больших структур [17–19]. Энергию взаимодействия темплата с элементарными звеньями ПАК рассчитывали как разность между полной энергией оптимизированного комплекса и суммой энергий структурных элементов:

$$\Delta E = |E_{\text{комплекс}} - [E_{\text{темплат}} + E_{\text{звена(ПАК)}}]|, \quad (1)$$

где ΔE – энергия взаимодействия; $E_{\text{комплекс}}$ – энергия комплекса, состоящего из темплата и звеньев ПАК; $E_{\text{темплат}}$ – энергия темплата; $E_{\text{звена(ПАК)}}$ – энергия звеньев ПАК.

В качестве химических сенсоров использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», г. Москва) с номинальной резонансной частотой 4.607 МГц. Измерительная установка состояла из частотомера АКТАКОМ-АСН-8322, генератора и пьезосенсора [8].

Получение сенсоров, модифицированных молекулярно-импринтированным полимером с отпечатком кофеина, проводили в несколько этапов. Вначале по результатам квантово-химического моделирования готовили полимеризационную смесь, содержащую ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбонной кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (синтезирован на ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва) и водно-спиртовой раствор кофеина [20, 21]. Затем проводили термоимидизацию при 80 °С в течение часа и при 180 °С в течение 30 мин. После чего пленки полимеров охлаждали и помещали на 24 ч в дистиллированную воду для экстракции темплата из полимеров. В идентичных условиях, но в отсутствие темплата, получали неимпринтированный полимер или полимер сравнения (ПС). Схема синтеза МИП-кофеин представлена на рисунке 1 [22, 23].

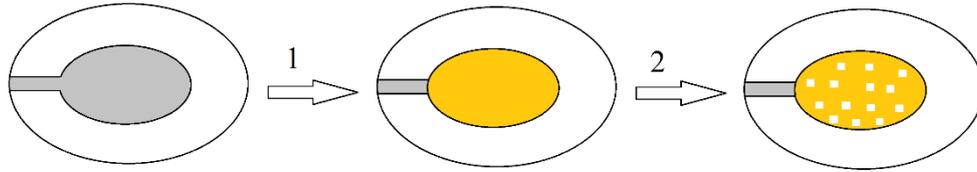


Рис. 1. Схема синтеза МИП-кофеин на поверхности пьезосенсора: 1 – образование полиимида с темплатом на электроде пьезосенсора, 2 – удаление темплата с образованием в полимере отпечатков

Для исследований готовили стандартные водные растворы кофеина из реактива квалификации «ч» в интервале концентраций 10^{-6} – 10^{-1} моль/дм³ по навеске, взятой на аналитических весах с точностью до 0.0002 г. Для определения кофеина в чае были взяты китайские сорта чая: Тайваньский улун «Алишань», Уишаньский улун «Да Хун Пао», черный чай «Шу Пуэр», белый чай «Шоу Мэй», красный чай «Дянь Хун» и зеленый чай «Мао Цзянь».

Образцы чая, используемые для эксперимента, брали навеской 25 г на весах с точностью до 0.0002 г. Для чистоты эксперимента из анализируемого чая удаляли лишние примеси (стебли), оставляя только сушенный чайный лист. Навеску переносили в стакан объемом 500 см³. После чего при помощи мерной колбы отбирали объем 250 см³ кипяченой дистиллированной воды ($t \leq 90$ °С). Для анализа из завариваемого чая отбирали три пробы по времени заваривания 0.5–5.0 мин.

Регистрировали изменение частоты колебаний пьезосенсора при контакте с жидкостями и вычисляли относительный сдвиг частоты Δf по формуле

$$\Delta f = f_1 - f_2, \tag{2}$$

где f_1 – частота колебаний пьезосенсора с холостой пробой, кГц; f_2 – частота колебаний пьезосенсора с анализируемым раствором, кГц. Измерения проводили, начиная с более разбавленных растворов.

Способность пьезосенсоров с МИП распознавать свой темплат была оценена по величине импринтинг-фактора

$$IF = \frac{\Delta f_{\text{МИП}}}{\Delta f_{\text{ПС}}}, \tag{3}$$

где $\Delta f_{\text{МИП}}$ – разностная частота колебаний пьезосенсора на основе МИП, кГц; $\Delta f_{\text{ПС}}$ – разностная частота колебаний пьезосенсора, модифицированного полимером сравнения, кГц.

Обсуждение результатов

В работе были рассчитаны энергии комплексов (темплат – составное повторяющееся звено ПАК) в разных соотношениях (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3; 1 : 4; 1 : 5) с вычислением соответствующих ИК-спектров для проверки устойчивости структур. Устойчивая структура относится к ситуации, когда вычисляются только положительные (не мнимые) частоты. Элементарные звенья ПАК взаимодействуют с молекулой кофеина за счет образования Н-связей через свои карбоксильные группы. Показано, что при повышении молярного соотношения импринтинга энергия взаимодействия сначала увеличивается, потом уменьшается (табл. 1). Так как при большом количестве звеньев ПАК в комплексах происходит явление самоассоциации ПАК и появляется стерическое препятствие, которое уменьшает стабильность комплексов. Таким образом, методом теоретического моделирования предложено оптимальное молярное соотношение кофеин – ПАК (1 : 3) с наибольшей энергией взаимодействия (96.7 кДж/моль) для синтеза МИП-кофеин. Оптимизированная структура их комплекса представлена на рисунке 2.

На следующем этапе работы по полученным в ходе квантово-химического моделирования данным проводили синтез МИП непосредственно на поверхности пьезосенсора. Полученный из предполимеризационного комплекса в соотношении (1 : 3) полиимид с молекулярным отпечатком кофеина обладает высокой распознающей способностью, которая подтверждается экспериментальным значением импринтинг-фактора ($IF = 7.9$).

Таблица 1. Энергия взаимодействия темплата с элементарными звеньями ПАК

Соотношение темплат – ПАК	Энергия взаимодействия комплексов темплат – ПАК ΔE , кДж/моль
1 : 1	23.9
1 : 2	59.2
1 : 3	96.7
1 : 4	93.6
1 : 5	91.3

к частоте колебаний пьезосенсора для дистиллированной воды. Установлено, что диапазон определяемых концентраций кофеина составляет $3.1 \cdot 10^{-6} - 10^{-1}$ моль/дм³, предел обнаружения кофеина равен 10^{-6} моль/дм³.

Методом «введено-найдено» проверена правильность определения кофеина в модельных растворах с помощью модифицированных пьезосенсоров (табл. 2). Относительное стандартное отклонение проведенных измерений не превышает 7%.

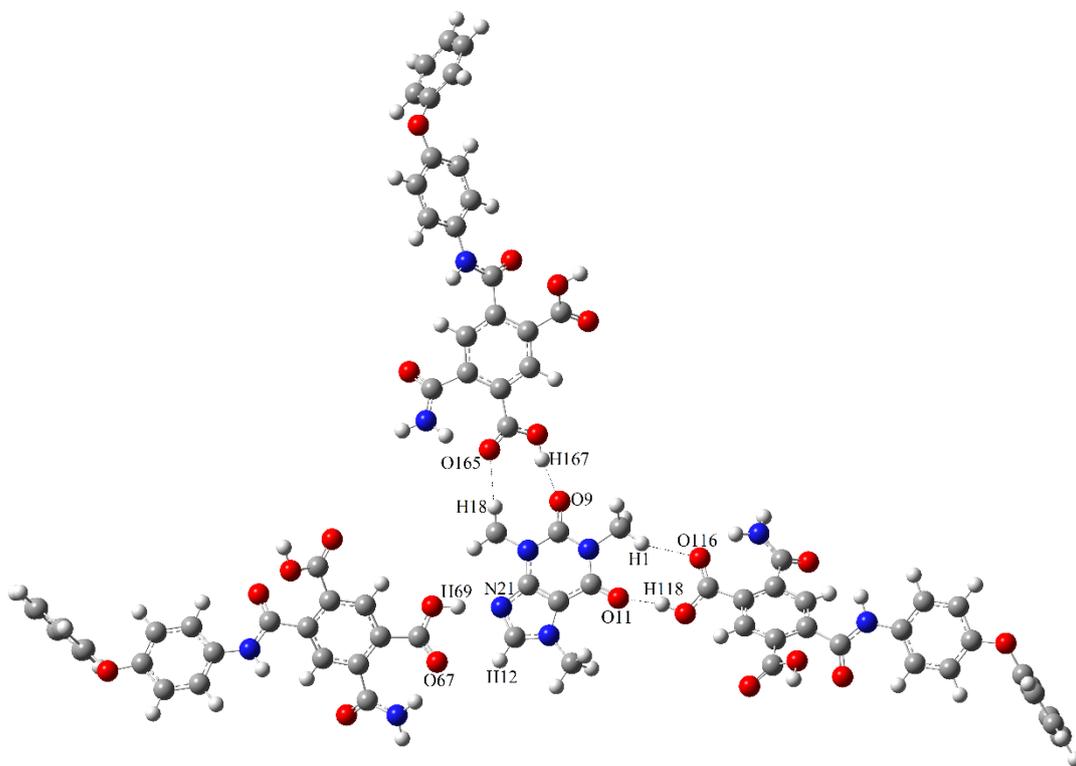


Рис. 2. Оптимизированная структура комплекса кофеина и элементарных звеньев ПАК (1 : 3)

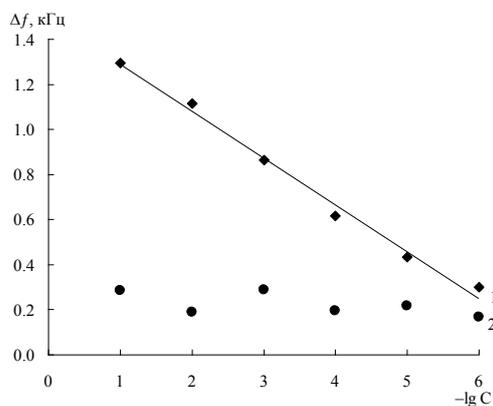


Рис. 3. Зависимость разностной частоты пьезоэлектрического сенсора от логарифма концентрации кофеина: 1 – МИП; 2 – ПС

Пьезосенсор на основе МИП-кофеин апробирован при анализе сортов чая. Из полученных данных (табл. 3) следует, что с увеличением времени заваривания концентрация кофеина в водном растворе увеличивается. Чем сильнее чай подвергался сушению и ферментации, тем лучше регистрируется содержание кофеина, ввиду разрушения остальных веществ во время обработки чая. Относительное стандартное отклонение измерений не превышает 8%.

Таблица 2. Определение кофеина в модельных растворах по методу «введено-найдено» ($n = 5, P = 0.95$)

С, моль/дм ³		S _r , %
Введено	Найдено	
0.1	0.12±0.07	5
0.01	0.01±0.0005	7
0.001	0.0011±0.0002	4
0.0001	0.00012±0.00003	4

Таблица 3. Определение кофеина в чае модифицированными пьезосенсорами ($n = 5, P = 0.95$)

Чай	Время заваривания, мин	С, моль/дм ³	S _r , %
Зеленый чай «Мао Цзянь»	0.5	(5.3±0.4)·10 ⁻⁶	8
	2.5	(20.3±1.6)·10 ⁻⁶	3
	5.0	(34.2±1.3)·10 ⁻⁶	1.6
Уишаньский улун «Да Хун Пао»	0.5	(5.6±0.3)·10 ⁻⁶	7
	2.5	(37.2±1.6)·10 ⁻⁶	4
	5.0	(212±7.7)·10 ⁻⁶	2
Тайваньский улун «Алишань»	0.5	(4.5±0.2)·10 ⁻⁶	4
	2.5	(9.8±0.3)·10 ⁻⁶	1.8
	5.0	(39.8±2.6)·10 ⁻⁶	3
Белый чай «Шоу Мэй»	0.5	(7.4±0.5)·10 ⁻⁶	6
	2.5	(59.0±5.1)·10 ⁻⁶	8
	5.0	(68.6±0.3)·10 ⁻⁶	2
Черный чай «Шу Пуэр»	0.5	(4.4±0.2)·10 ⁻⁶	4
	2.5	(76±1.5)·10 ⁻⁶	1.9
	5.0	(192±6.7)·10 ⁻⁶	3
Красный чай «Дянь Хун»	0.5	(29.2±1.3)·10 ⁻⁶	4
	2.5	(45.7±2.6)·10 ⁻⁶	4
	5.0	(131±3.1)·10 ⁻⁶	1.9

Выводы

При синтезе молекулярно-импринтированного полимера с отпечатком кофеина применен метод компьютерного моделирования для определения оптимального количественного соотношения между исходным полимером и темплатом в предполимеризационной смеси.

Пьезосенсоры на основе МИП-кофеин апробированы при анализе кофеина в различных сортах чая. Установлено, что диапазон определяемых концентраций кофеина составляет 3.1·10⁻⁶–10⁻¹ моль/дм³, предел обнаружения кофеина равен 10⁻⁶ моль/дм³. Относительное стандартное отклонение проведенных измерений не превышает 8%.

Список литературы

1. Mehamod F.S., Ku Bulat K., Yusof N.F., Othman N.A. The development of molecular imprinting technology for caffeine extraction // International Journal of Technology. 2015. Vol. 6. N4. Pp. 546–554. DOI: 10.14716/ijtech.v6i4.1701.
2. Farrington K., Magner E., Regan F. Predicting the performance of molecularly imprinted polymers: Selective extraction of caffeine by molecularly imprinted solid phase extraction // Analytica chimica acta. 2006. Vol. 566. N1. Pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.aca.2006.02.057.
3. Davies M.P., De Biasi V., Perrett D. Approaches to the rational design of molecularly imprinted polymers // Analytica Chimica Acta. 2004. Vol. 504. N1. Pp. 7–14. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00812-2.
4. Nwuha V. Novel studies on membrane extraction of bioactive components of green tea in organic solvents: part I // Journal of Food Engineering. 2000. Vol. 44. N4. Pp. 233–238. DOI: 10.1016/S0260-8774(00)00031-5.
5. Kim W.J., Kim J.D., Kim J., Oh S.G., Lee Y.W. Selective caffeine removal from green tea using supercritical carbon dioxide extraction // Journal of Food Engineering. 2008. Vol. 89. N3. Pp. 303–309. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.05.018.

6. Lou Z., Er C., Li J., Wang H., Zhu S., Sun J. Removal of caffeine from green tea by microwave-enhanced vacuum ice water extraction // *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 716. Pp. 49–53. DOI: 10.1016/j.aca.2011.07.038.
7. Као Ньят Линь, Акимова М.Г., Зяблов А.Н. Определение уксусной кислоты в промежуточных фракциях производства этанола модифицированным пьезосенсором // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. №1. С. 30–36. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/645.
8. Duvanova O.V., Krivonosova I.A., Zyablov A.N., Falaleev A.V., Selemenev V.F., Sokolova S.A. Use of piezoelectric sensors for the determination of oleic and palmitic acids in vegetable oils // *Inorganic Materials*. 2018. Vol. 54. N14. Pp. 1387–1391. DOI: 10.1134/S002016851814008X.
9. Королёв А.И., Заварыкина С.А., Као Ньят Линь, Никитина С.Ю., Зяблов А.Н. Определение содержания карбоновых кислот в производственных растворах пьезоэлектрическими датчиками модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. №2. С. 271–276. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2782.
10. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. Использование полимеров с молекулярными отпечатками в процессах разделения и концентрирования органических соединений // *Журнал аналитической химии*. 2004. Т. 59. №9. С. 902–912.
11. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65. №1. С. 93–95.
12. Дмитриенко Е.В., Пышная И.А., Мартьянов О.Н., Пышный Д.В. Молекулярно-импринтированные полимеры для биомедицинских и биотехнологических применений // *Успехи химии*. 2016. Т. 85. №5. С. 513–536.
13. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Зяблов А.Н. Применение полимера с молекулярными отпечатками на основе полиимида в качестве селективного покрытия пьезосенсора для определения олеиновой кислоты в маслах // *Аналитика и контроль*. 2019. Т. 23. №1. С. 120–126. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.006.
14. Marć M., Kupka T., Wiczorek P.P., Namieśnik J. Computational modeling of molecularly imprinted polymers as a green approach to the development of novel analytical sorbents // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 98. Pp. 64–78. DOI: 10.1016/j.trac.2017.10.020.
15. Khan M.S., Wate P.S., Krupadam R.J. Combinatorial screening of polymer precursors for preparation of benzo [a] pyrene imprinted polymer: an ab initio computational approach // *Journal of molecular modeling*. 2012. Vol. 18. N5. Pp. 1969–1981. DOI: 10.1007/s00894-011-1218-x.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. GAUSSIAN 09. Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
17. Dai Z.Q., Liu J.B., Tang S.S., Wang Y., Li B., Jin R.F. Theoretical design and selectivity researches on the enrofloxacin imprinted polymer // *Structural Chemistry*. 2016. Vol. 27. N4. Pp. 1135–1142. DOI: 10.1007/s11224-015-0735-0.
18. Zhao W., Liu J., Tang S., Jin R. Theoretical research of molecular imprinted polymers formed from formaldehyde and methacrylic acid // *Journal of Molecular Modeling*. 2020. Vol. 26. N4. Pp. 1–8. DOI: 10.1007/s00894-020-04362-z.
19. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Vu Hoang Yen, Zyablov A.N., Nesterenko P.N. Modeling of butyric acid recognition by molecular imprinted polyimide // *Journal of Molecular Modeling*. 2020. Vol. 26. N8. Pp. 1–7. DOI: 10.1007/s00894-020-04462-w.
20. Dmitrienko E.V., Bulushev R.D., Haupt K., Kosolobov S.S., Latyshev A.V., Pyshnaya I.A., Pyshnyi D.V. A simple approach to prepare molecularly imprinted polymers from nylon-6 // *Journal of Molecular Recognition*. 2013. Vol. 26. N8. Pp. 368–375. DOI: 10.1002/jmr.2281.
21. Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Никитина С.Ю., Зяблов А.Н. Применение пьезосенсоров для определения карбоновых кислот в промежуточных продуктах производства пищевого этанола // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. №4. С. 11–16. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-4-11-16.
22. Као Ньят Линь, Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Селеменев В.Ф. Сорбция карбоновых кислот молекулярно-импринтированными полимерами // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63, вып. 2. С. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6071.
23. Зяблов А.Н., Хальзова С.А., Селеменев В.Ф. Сорбция красных пищевых красителей полимерами с молекулярными отпечатками // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60, вып. 7. С. 42–47. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5595.

Поступила в редакцию 7 июля 2020 г.

После переработки 25 января 2021 г.

Принята к публикации 4 февраля 2021 г.

Для цитирования: Као Ньят Линь, Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Нгуен Ань Тьен. Применение пьезосенсоров на основе молекулярно-импринтированного полиимида для определения кофеина в чае // *Химия растительного сырья*. 2021. №2. С. 173–180. DOI: 10.14258/jcrpm.2021028239.

Cao Nhat Linh^{1*}, Duvanova O.V.², Zyablov A.N.², Nguyen Anh Tien³ APPLICATION OF PIEZOSENSORS BASED ON THE MOLECULARLY IMPRINTED POLYIMIDE FOR DETERMINATION OF CAFFEINE IN TEA

¹ Coastal Branch, Vietnam-Russia Tropical Centre, Nguyen Thien Thuat st., 30, Nha Trang, Khanh Hoa, 57127 (Vietnam), e-mail: cnlinh0812@gmail.com

² Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh, 394018 (Russia)

³ Ho Chi Minh City University of Education, An Duong Vuong st., 280, Ho Chi Minh, 72711 (Vietnam)

In this article the molecularly imprinted polymers (MIPs) have been synthesized on the surface of piezosensors. The starting polymer for MIPs production was polyamic acid, which is a copolymer of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid and 4,4'-diaminodiphenyl ether. The caffeine served as the template. The quantum-chemical simulation was performed by the Gaussian 09 software using the DFT method at the B3LYP/6-31G(d,p) level with the basis set superposition error (BSSE) at the preliminary stage of the synthesis of the MIP for caffeine. The prepolymerization complexes were calculated to establish intermolecular interactions and obtain the optimum molar ratio between the template and polyamic acid. It is shown that the constitutional repeating units of polyamic acid interact with the caffeine by forming H-bonds via carboxyl groups. The interaction energy first increases and then decreases with increasing the molar ratio of imprinting. Based on the quantum-chemical calculations, the optimal ratio of the reagents in prepolymerization mixture was set to 1 : 3 with the highest interaction energy (96.7 kJ/mol). Applying thermal imidization of solution of polyamic acid in the presence of a template, the molecularly imprinted polyimide has been synthesized by the non-covalent imprinting method. The ability of the obtained piezosensors to recognize the template in model mixtures was experimentally evaluated. It was found that the range of detectable concentrations of caffeine is $3.1 \cdot 10^{-6}$ – 10^{-1} mol/dm³ and the detection limit is 10^{-6} mol/dm³. Correctness of the caffeine determination in model solutions was verified in the spike/recovery tests. Piezosensors based on MIP were approved for the determination of the caffeine in tea varieties. It is shown that the concentration of caffeine in the aqueous solution increases with increasing brewing time. The relative standard deviation is less than 8%.

Keywords: caffeine, polyamic acid, polyimide, molecularly imprinted polymers, piezosensors.

References

1. Mehamod F.S., Ku Bulat K., Yusof N.F., Othman N.A. *International Journal of Technology*, 2015, vol. 6, no. 4, pp. 546–554. DOI: 10.14716/ijtech.v6i4.1701.
2. Farrington K., Magner E., Regan F. *Analytica chimica acta*, 2006, vol. 566, no. 1, pp. 60–68. DOI: 10.1016/j.aca.2006.02.057.
3. Davies M.P., De Biasi V., Perrett D. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 504, no. 1, pp. 7–14. DOI: 10.1016/S0003-2670(03)00812-2.
4. Nwuha V. *Journal of Food Engineering*, 2000, vol. 44, no. 4, pp. 233–238. DOI: 10.1016/S0260-8774(00)00031-5.
5. Kim W.J., Kim J.D., Kim J., Oh S.G., Lee Y.W. *Journal of Food Engineering*, 2008, vol. 89, no. 3, pp. 303–309. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2008.05.018.
6. Lou Z., Er C., Li J., Wang H., Zhu S., Sun J. *Analytica Chimica Acta*, 2012, vol. 716, pp. 49–53. DOI: 10.1016/j.aca.2011.07.038.
7. Cao Nhat Linh, Akimova M.G., Zyablov A.N. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2019, vol. 19, no. 1, pp. 30–36. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/645. (in Russ.).
8. Duvanova O.V., Krivososova I.A., Zyablov A.N., Falaleev A.V., Selemenev V.F., Sokolova S.A. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, no. 14, pp. 1387–1391. DOI: 10.1134/S002016851814008X.
9. Korolev A.I., Zavarykina S.A., Cao Nhat Linh, Nikitina S.Iu., Zyablov A.N. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020, vol. 20, no. 2, pp. 271–276. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2782. (in Russ.).
10. Dmitriyenko S.G., Irkha V.V., Kuznetsova A.Yu., Zolotov Yu.A. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2004, vol. 59, no. 9, pp. 902–912. (in Russ.).
11. Zyablov A.N., Kalach A.V., Zhibrova Yu.A., Selemenev V.F., D'yakonova O.V. *Zhurnal analiticheskoy khimii*, 2010, vol. 65, no. 1, pp. 93–95. (in Russ.).
12. Dmitriyenko Ye.V., Pyshnaya I.A., Mart'yanov O.N., Pyshnyy D.V. *Uspekhi khimii*, 2016, vol. 85, no. 5, pp. 513–536. (in Russ.).
13. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Zyablov A.N. *Analitika i kontrol'*, 2019, vol. 23, no. 1, pp. 120–126. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.006. (in Russ.).
14. Marć M., Kupka T., Wiczorek P.P., Namieśnik J. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, vol. 98, pp. 64–78. DOI: 10.1016/j.trac.2017.10.020.
15. Khan M.S., Wate P.S., Krupadam R.J. *Journal of molecular modeling*, 2012, vol. 18, no. 5, pp. 1969–1981. DOI: 10.1007/s00894-011-1218-x.
16. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. *GAUSSIAN 09*. Gaussian Inc.: Wallingford CT, 2009.
17. Dai Z.Q., Liu J.B., Tang S.S., Wang Y., Li B., Jin R.F. *Structural Chemistry*, 2016, vol. 27, no. 4, pp. 1135–1142. DOI: 10.1007/s11224-015-0735-0.
18. Zhao W., Liu J., Tang S., Jin R. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, vol. 26, no. 4, pp. 1–8. DOI: 10.1007/s00894-020-04362-z.
19. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Vu Hoang Yen, Zyablov A.N., Nesterenko P.N. *Journal of Molecular Modeling*, 2020, vol. 26, no. 8, pp. 1–7. DOI: 10.1007/s00894-020-04462-w.

* Corresponding author.

20. Dmitrienko E.V., Bulushev R.D., Haupt K., Kosolobov S.S., Latyshev A.V., Pyshnaya I.A., Pyshnyi D.V. *Journal of Molecular Recognition*, 2013, vol. 26, no. 8, pp. 368–375. DOI: 10.1002/jmr.2281.
21. Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Nikitina S.Iu., Zyablov A.N. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2019, vol. 85, no. 4, pp. 11–16. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-4-11-16. (in Russ.).
22. Cao Nhat Linh, Zyablov A.N., Duvanova O.V., Selemenev V.F. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*, 2020, vol. 63, no. 2, pp. 71–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.6071. (in Russ.).
23. Zyablov A.N., Khalzova S.A., Selemenev V.F. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*, 2017, vol. 60, no. 7, pp. 42–47. DOI: 10.6060/tcct.2017607.5595. (in Russ.).

Received July 7, 2020

Revised January 25, 2021

Accepted February 4, 2021

For citing: Cao Nhat Linh, Duvanova O.V., Zyablov A.N., Nguyen Anh Tien. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 173–180. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021028239.