

文章编号:1674-2869(2017)04-0313-07

TiO₂负载三氮大环锰配合物催化剂的合成及催化性质

张静妮,程清蓉,张华丽,潘志权*

武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘要:将三氮大环锰配合物负载于二氧化钛(TiO₂)纳米颗粒表面,制备了一种新型具有超氧化物歧化酶(SOD)活性的催化剂.通过红外光谱、扫描电镜、粉末衍射、比表面积测定对催化剂的结构进行了表征,以及通过一种改进的氯化硝基四氮唑蓝(NBT)还原方法评定了该催化剂的SOD活性.结果表明,催化剂材料的形状为六边形片状.该催化剂最佳SOD活性IC₅₀ = 0.04 g/L.催化剂经过多次循环试验后,对NBT溶液光还原的抑制率仍保持在95%以上,证明催化剂具有优良的SOD活性.

关键词:二氧化钛;超氧化物歧化酶;金属-框架结构;负载材料;催化性质

中图分类号:O643.32 文献标识码:A doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2017.04.002

Synthesis and Catalytic Property of Three Nitrogen Macrocyclic Mn(II) Complexes Loaded on Titanium Dioxide

ZHANG Jingni, CHENG Qingrong, ZHANG Huali, PAN Zhiquan*

School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: A new catalyst with high superoxide dismutase (SOD) activity was synthesized by loading three nitrogen macrocycle manganese complex on the surface of nanoparticles titanium dioxide. The structure was characterized by infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and surface area measurements, and the SOD activity of the catalyst was evaluated using an improved nitrotetrazolium blue chloride (NBT) method. The results show that the shape of the catalyst is hexagon, and the catalyst exhibits an optimal SOD activity at IC₅₀ = 0.04 g/L. The inhibition rate of photoreduction of NBT solution keeps above 95% after several cyclic experiments, proving that the catalyst has excellent SOD activity.

Keywords: titanium dioxide; superoxide dismutase; metal-organic frames; loaded materials; catalytic property

近年来,人们逐渐发现超氧阴离子自由基对环境、食物以及人体具有很大的影响^[1].为了去除超氧阴离子自由基,超氧化物歧化酶(superoxide dismutase, SOD)^[2],开始逐渐展现在大家的视野中. SOD可以将超氧阴离子自由基转化成为过氧化氢和氧气,而过氧化氢则可以通过过氧化氢酶

催化转化成为水和氧气. 科学家们对天然的超氧化物歧化酶的活性基团构型以及活性原理有了大量的研究,在这个基础上有越来越多的模拟天然酶开始被开发^[3].金属-有机框架配合物以及二氧化钛材料分别在模拟超氧化物歧化酶^[4-6]和负载材料^[7-9]方面有很好的应用前景.

收稿日期:2017-02-14

基金项目:国家自然科学基金(2130113);湖北省自然科学基金(2013 CFB313,2015 CFB664)

作者简介:张静妮,硕士研究生. E-mail: e2008nini@sina.com

*通讯作者:潘志权,博士,教授,博士研究生导师. E-mail: zhiqpan@163.com

引文格式:张静妮,程清蓉,张华丽,等. TiO₂负载三氮大环锰配合物催化剂的合成及催化性质[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(4): 313-319.

ZHANG J N, CHENG Q R, ZHANG H L, et al. Synthesis and catalytic properties of three nitrogen macrocyclic Mn(II) complexes loaded onto titanium dioxide[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(4): 313-319.

金属-有机框架结构材料是近几年刚进入人们视野的一种新型材料,对于该材料由于其结构的特殊性让科学家们发现其在吸附^[10],催化^[11],荧光^[12]以及磁性^[13]等方面有很好的应用;例如,Cay S.等研究了一种新型对称卟啉配体,并得到多种金属配合物,对这些配合物的SOD活性进行了研究,Mn的金属配合物表现出很好的SOD活性^[14];另外,李庆祥等^[15]通过对1,4,7-三氮环壬烷及其衍生物形成的金属配合物的研究,发现其结构性质稳定,对其催化活性进行了研究,他们将两个三氮环通过乙基桥连,与铜进行配位,得到了双核铜配合物 $[\text{Cu}_2 \text{ II} (\text{ENOTA})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,与天然的Cu/Zn-SOD结构相似, IC_{50} 为 $1.53 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 与其他的人工模拟酶相比具有较高的SOD活性.而本文中的有机膦酸大环化合物也是属于其中的一种.一方面,与含羧酸基团的配体相比,含有膦酸基团的配体与金属离子能够形成强力化学键,因此,含膦酸的金属配合物具有很好的化学性和热稳定性^[16],这样的话,配合物在酸性或者高温环境中进行催化反应的时候可以比较稳定不会分解;另一方面,与含羟基的配合物相比,膦酸基团具有更优良的亲水性.

为了满足实际运用的要求,越来越多的酶被固定在特殊材料上,例如二氧化硅^[17]、四氧化三铁^[18]等,这样既有利于催化剂的回收循环使用,又能保护环境不受污染.在本文中采取二氧化钛(TiO_2)作为负载材料,将已报道过的含膦酸的金属-有机框架配合物 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ^[19]负载在 TiO_2 上,制备出一种催化剂,通过傅里叶变换红外(fourier transform infrared, FTIR)、扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)配备能量色散谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)以及粉末衍射(X-ray diffraction, XRD)来进行表征.催化剂的SOD活性是使用一种改进氯化硝基四氮唑蓝方法来评估.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

1.1.1 主要仪器及化学试剂 VECTOR 22 spectrometer 傅里叶红外检测仪; D8-FOCUS X-ray diffractometer 粉末衍射(德国 Bruker AXS D8-Focus); UV-2450 紫外分光光度计(日本 Shimadzu); Universal 320R 离心机(德国 Hettich); STA 409 PC 热重分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司); Vario EL III 元素分析仪; SU8010 扫描电子显微镜(日本日立公

司); Micrometrics ASAP2010 测定比表面积和介孔参数量(美国 Micromeritics 公司).

蛋氨酸(methionine, MET)、乙二胺四乙酸(ethylenediamine tetraacetic acid, EDTA)、维生素B2、十二水硫酸氢二钠和二水硫酸氢钠均为分析纯,购自国药控股的化学试剂有限公司(中国). 1, 4, 7-三亚膦酸-1, 4, 7-三氮环壬烷(notpH₆)配体的合成方法参照文献^[20]. 二氧化钛光催化剂通过钛酸四丁酯制备. 化合物 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 通过水热法制备. 其他原料全部用的是分析级试剂.

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 催化材料的制备 二氧化钛通过钛酸四丁酯按照文献^[21]所述方法进行制备,并在500℃下将二氧化钛材料制备成为锐钛型结构的稳定物质.将制备好的二氧化钛材料浸泡在0.02 mol/L $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中,搅拌过夜,在真空干燥箱中干燥得到产物. IR(KBr, cm^{-1}): 3 423(s), 1 635(m), 1 565(w), 1 425(w), 1 059(s), 997(w), 567(w), 483(w).

1.3 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的SOD活性研究

$\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的SOD活性的测定主要采用氮蓝四唑(NBT)还原法^[22].在光照和有氧的条件下,核黄素可以将氧气转化为超氧阴离子自由基(O_2^-),这种离子能够将氮蓝四唑还原为蓝色的甲瓚,它在560 nm处有强烈的吸收^[23].由于SOD可以清除超氧阴离子,从而可以抑制蓝甲瓚产物的形成.因此反应液蓝色越深则说明SOD活性越低.而SOD活性单位可以抑制NBT光还原50%所需酶量作为一个酶活性单位(IC_{50})^[24].具体实验过程:首先,取出一定量的 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 分散在8 mL的PBS缓冲溶液中,包括0.05 mol/L 蛋氨酸, $1.16 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的NBT, $8.50 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的核黄素和 $2.55 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ EDTA(反应液中添加EDTA是移除微量金属离子干扰测量).在反应前,在避光的环境中,向反应液通入空气并搅拌5 min.之后,在光照条件下反应进行10 min.在560 nm的样品光照前吸光度(A_0)和光照后吸光度(A_m)用紫外可见光谱仪测量.所有的实验都在30℃空调房内进行.

1.4 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的可循环性的研究

一般固体催化剂的可循环性研究的程序如

下:在进行SOD活性研究后,将催化剂进行收集,使用离心机将催化剂从反应液中分离出来,然后使用相对溶剂纯化.最后,将该催化剂再次投入新鲜反应溶液中,重复实验.应该注意的是,对于每一个循环处理,体系中催化剂都会有一定的损失,因此会影响实验结果.所以本文选择了一种无需反复分离催化剂的实验方法来测模拟物循环:催化剂与反应液在反应后,直接作为一个新的体系,并且继续向该体系中加入新鲜的反应液,循环往复地进行实验.

2 结果与讨论

2.1 催化剂形貌及结构表征

2.1.1 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 的晶体

结构 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的晶体结构属于高对称的 $\text{R}\bar{3}$ 三角形空间群. 这个结构是由三个独特 Mn^{2+} 与 notp^{6-} 配体上磷酸酯中 9 个氧原子配位形成一个十二元环的二维 ab 平面结构 (如图 1 和图 2). 图 1 所示. Mn1 处于一扭曲八面体配体环境中, 赤道面由配体 notpH6 提供的三个氮原子 ($\text{N1}, \text{N1A}, \text{N1B}$) 以及磷酸酯上提供的三个氧原子 ($\text{O1}, \text{O1A}, \text{O1B}$) 组成; 轴向由 N1B 与 O1A 所占据. 由于 O1-Mn1-N1B (104.81°) 角度较大, 所以使得赤道面整体向轴向 Mn1-O1A 方向偏移.

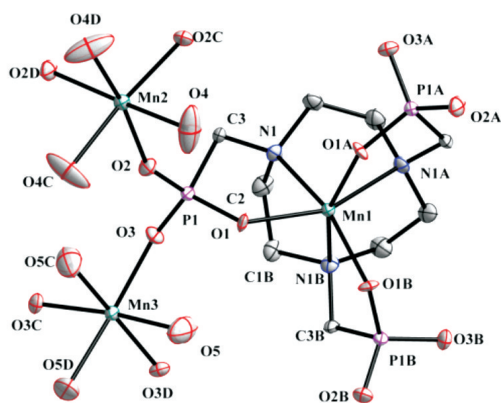


图1 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的晶体的结构椭球图

Fig. 1 The ellipsoidal model of crystal structure of $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$

注:对称代码为 A: $-x+y, 2-z, z$; B: $1-y, 1+x-y, z$; C: $-y, 1+x-y, z$; D: $-x+y, 1-x, z$

2.1.2 催化剂的 FTIR 图 图 3b 中的催化剂的 FTIR 图有显示氨基, 羟基和磷酸基的特征峰. 在 $3\ 100\text{ cm}^{-1} \sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 范围内是 N—H 和 O—H 伸展的振动的特征. 在 $3\ 427.76\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 处的特征吸收峰属于胺和羟基的伸缩振动. 在 $2\ 900\text{ cm}^{-1} \sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$

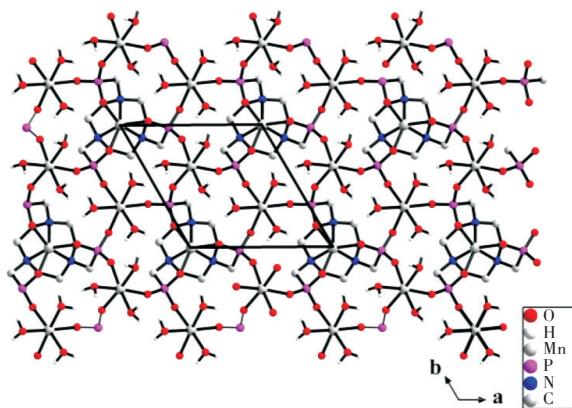


图2 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的晶体二维平面结构

Fig. 2 Two-dimensional plate structure of $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$

附近有轻微振动属于烷基的伸缩振动. 在 $1\,565.27\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 处的吸收峰归属于碳氮键的伸缩振动. $1\,100\text{ cm}^{-1}\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 的特征峰归属于碳氧键伸缩振动, 位于 $1\,059.93\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 以及 $997.48\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 附近的吸收峰分别归属于 $\text{P}-\text{OH}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动. 证明配合物已经成功负载到二氧化钛上.

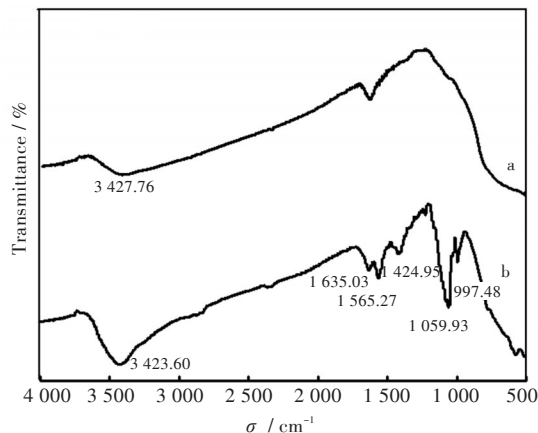


图3 (a) 二氧化钛(锐钛矿), (b) $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 的红外图谱

Fig. 3 FTIR spectra of (a) TiO_2 (anatase) and (b) $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$.

2.1.3 催化剂的扫描电镜图及能谱分析 图4为催化剂的SEM图,可以看到 $\text{Mn}_3\{\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ (图4a和图4b)的形状为是六边形,这种六边形的形状与金属配合物的晶形类似,与二氧化钛(图4c和图4d)明显不同.二氧化钛的形状为球形.而在表1中展示了在图4a中EDS测量的结果.因此,可以推测二氧化钛表面负载上了金属配合物.这表明 $\text{Mn}_3\{\text{C}_6\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 成功合成.

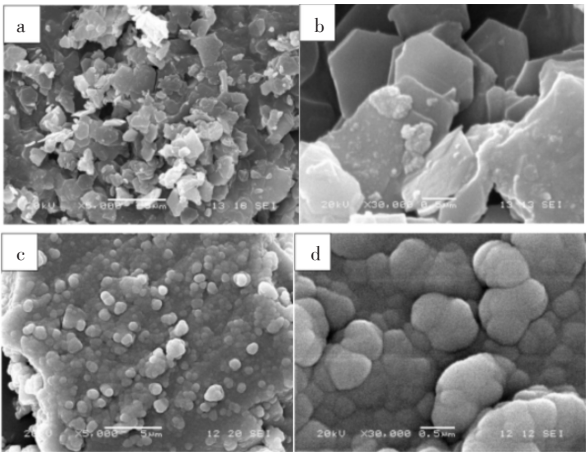


图4 不同放大倍数下 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 和二氧化钛(锐钛矿)的扫描电镜图
(a) 5 000;(b) 30 000 ;(c) 5 000 ;(d) 30 000
Fig. 4 SEM images of $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ and $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ atations under different magnifications
(a) 5 000;(b) 30 000; (c) 5 000 ;(d) 30 000

表 1 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 能谱分析
Tab. 1 Energy dispersive spectrometer analysis of $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$

元素 element	原子百分比 atomic percent/ %	质量百分比 mass fraction/ %
C	5.94	2.78
N	5.19	2.84
O	51.30	32.03
P	5.19	6.28
Ti	20.94	39.15
Mn	3.22	6.91

2.1.4 催化剂的晶相分析 图5为一系列样品的XRD图,从图中可以看到,样品 TiO_2 、 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}@\text{TiO}_2$ 材料均呈现出良好的锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS card no. 21-12720)特征衍射峰,对应(101)、(400)、(200)、(105)、(211)、(204)晶面。在图5b中二氧化钛的特征峰在 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 复合材料中仍占主导地位。然而,只有检测到微弱的衍射峰属于 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$,这可能是由于 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 含量较少和结晶度相对较低。不过通过(101)晶面计算得到二氧化钛的粒径大小为 $D_{101}=12\text{ nm}$,而经过负载后的样品粒径为 $D_{101}=15\text{ nm}$ 。

2.1.5 催化剂的吸附性能分析 图6为 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 的氮气吸附-脱附曲线,插入图是这种材料的孔隙大小分布

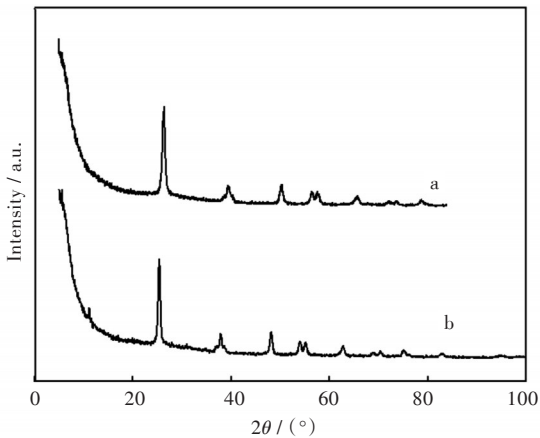


图5 (a)二氧化钛(锐钛矿)和(b) $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 催化材料的XRD图
Fig. 5 XRD patterns of (a) $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ and (b) $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$

图。由图6氮吸附-脱附曲线属 IUPAC 分类中的IV型, H1 滞后环,得曲线具有微介孔结构。该样品的比表面积为 $26.3052\text{ m}^2/\text{g}$,孔隙体积为 $0.04761\text{ cm}^3/\text{g}$,在0.5和0.9之间的相对压力 p/p_0 ,等温线也展现样品急剧变化。这显示催化剂具有微介孔结构。

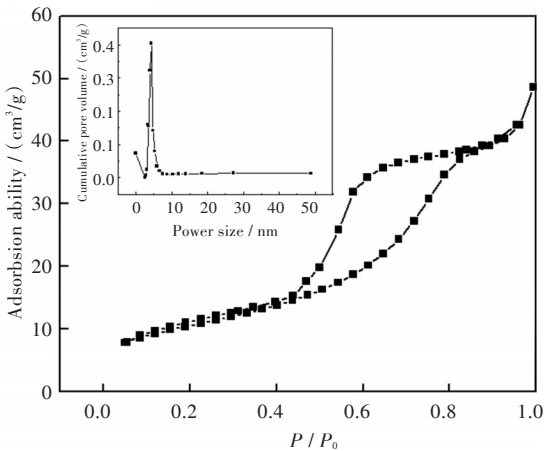


图6 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 的 N_2 吸附-脱附曲线(插图:孔径分布图)
Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms of $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$
(Inset: pore size distribution from adsorption data)

2.2 催化剂的SOD活性

催化剂的SOD活性测量是通过氮蓝四唑(NBT)还原法。在空白实验中,核黄素可以将氧气转化为超氧阴离子自由基(O_2^-),这种离子能够在空气的光照环境中将氮蓝四唑还原为蓝色的甲瓩,它在560 nm处有强烈的吸收。紫外可见光谱仪测量的数据和计算 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 抑制率在表2中列出。如果样品的净吸光度低于获得空白实验,则表明样品具有明显

的 SOD 的 活 性. $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 抑制率与浓度的关系将在图 7 中展示. 在 $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 的存在下,吸光度在 560 nm 处的吸收急剧下降,表明超氧化物阴离子被 $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \}$

$(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 移除. 抑制 NBT 光还原 50% 所需酶量(IC_{50})为 0.04 g/L. 用以下方程计算抑制率的百分比^[25]:

$$\eta = \frac{(A_{\text{blank}} - A_{\text{sample}})}{A_{\text{blank}}} \times 100\%$$

表 2 紫外测量数据和 NBT 还原的抑制率

Tab. 2 UV measurement data and inhibition rate of the NBT reduction

样品 sample	质量浓度 mass concentration / (g/L)	560 nm 处的吸光度 absorbance at 560 nm		$A_m - A_n$	抑制率 inhibition rate / %
		A_n^{a*}	A_m^{b*}		
空白样	0	0.003	1.169	1.166	
样品 1	0.24	0.018	0.167	0.149	87.22
样品 2	0.12	0.014	0.261	0.247	70.81
样品 3	0.06	0.008	0.431	0.423	63.72
样品 4	0.03	0.005	0.677	0.672	42.36
样品 5	0.015	0.003	0.974	0.971	16.72

* a. 光照射前的吸光度; b. 光照射后的吸光度

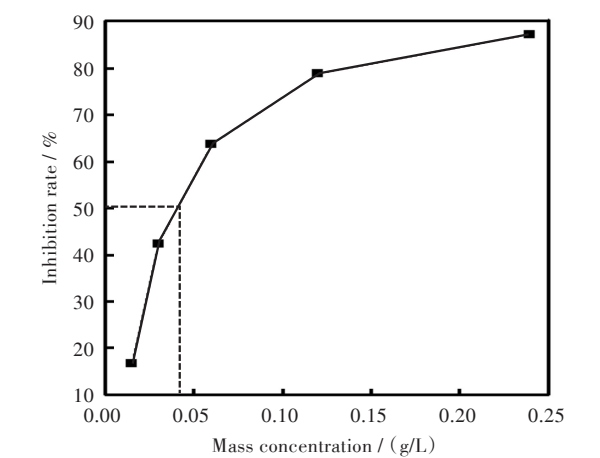


图 7 $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 浓度对 NBT 还原的抑制率的影响
Fig. 7 Effect of mass concentration of $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ on the inhibition rate of NBT reduction

2.3 催化剂的循环性

由于可循环性是催化剂在工业中应用的重要参数之一,因此在这项工作中在重复使用催化剂进行. 在总体积为 4 mL 的 PBS 缓冲溶液反应溶液的中制备,反应液中包含 0.05 mol/L 蛋氨酸, 1.16×10^{-3} mol/L 的 NBT, 8.50×10^{-5} mol/L 的核黄素和 2.55×10^{-6} mol/L EDTA. 取 2 mg $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 悬浮在反应溶液中,使用超声波振动 45 s 左右,在黑暗中向反应液通入空气 5 min. 在此之后,将该反应液在光照下进行反应 10 min 后测量反应液在 560 nm 处的吸收光. 所产生的反应液,包括测量的溶液被标记为反应溶液

II. 在第一次循环处理后,将新鲜的反应溶液 I 与反应溶液 II 混合,并进行循环实验. 上述步骤重复几次,在每次运行中,将所得的反应液被标记为反应液 II. 空白实验按所述进行 4 次. 由表 3 的数据可以看出,催化剂经过多次循环后所测活性依然保持在 95.7% 左右.

表 3 $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 的循环测试数据

Tab. 3 Recycling test data of $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$

样品 编号 sample	560 nm 处的吸光度 absorbance at 560 nm		$A_m - A_n$	抑制率 inhibition rate / %
	A_n^{a*}	A_m^{b*}		
空白样	0.002	1.061	1.059	—
样品 1	0.429	0.474	0.045	95.7
样品 2	0.248	0.287	0.039	96.3
样品 3	0.199	0.244	0.045	95.7
样品 4	0.154	0.185	0.031	97.0

* a. 光照射前的吸光度; b. 光照射后的吸光度

2.4 催化剂的稳定性

为了探索在反应溶液 I 中的 $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 催化材料的稳定性,记录了在该区域的 200 nm~800 nm 的样品溶液的紫外-可见光谱数据. 通过将少量的样品分散到上述样品溶液中,用超声波振动 45 s,随后用离心法得到不含催化剂的反应液. 结果如表 4 所示. 样品溶液的光谱与空白溶液相比,溶液只有 5.48% 的抑制率, $\text{Mn}_3 \{ \text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18} (\text{PO}_3)_3 \} (\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 催化材

料表现出较好的稳定性。

表 4 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 的
稳定性测试数据

Tab. 4 Stability test data of
Mn₃{C₉N₃H₁₈(PO₃)₃}(H₂O)₆•1.5H₂O @ TiO₂

样品 sample	560 nm 处的吸光度		A _m -A _n	抑制率
	absorbance at 560 nm			inhibition
	A _n ^{a*}	A _m ^{b*}		rate / %
空白样	0.002	0.916	0.914	—
样品 1	0.004	0.849	0.845	5.48

* a. 光照射前的吸光度; b. 光照射后的吸光度

3 结 语

根据天然 MnSOD 的活性中心结构,合成了以
膦酸为配体的金属锰配合物,负载到二氧化钛纳
米颗粒上,得到了 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot$
 $1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 催化材料,通过红外表征可以发现
在 $1\,059.93\text{ cm}^{-1}(\text{s})$ 和 $997.48\text{ cm}^{-1}(\text{w})$ 附近的吸收
峰分别归属于膦酸基团的伸缩振动. 另外在 SEM
图中所显示的负载的催化剂材料形态为六边形,
与二氧化钛形态具有很大区别. 实验证明,模拟物
 $\text{Mn}_3\{\text{C}_9\text{N}_3\text{H}_{18}(\text{PO}_3)_3\}(\text{H}_2\text{O})_6\cdot 1.5\text{H}_2\text{O} @ \text{TiO}_2$ 不仅模
仿了天然 MnSOD 的活性中心,其表现出的最佳活
性 $\text{IC}_{50} = 0.04\text{ g/L}$,而且可以进行循环使用,在多次
循环后的抑制率保持在 95.7% 左右,并且具有稳定
性.

参考文献:

[1] HE J, JIANG B H. Interplay between reactive oxygen species and microRNAs in cancer [J]. Current Pharmacology Reports, 2016, 2(2): 1–9.

[2] BARMAN S K, CHATTERJEE S K, MAJI R C, et al. Hexacoordinate nickel(II)/(III) complexes that mimic the catalytic cycle of nickel superoxide dismutase [J]. Angewandte Chemie, 2014, 126(38): 10348–10353.

[3] LINSS M, WESER U. The Di-schiff-base of pyridine-2-aldehyde and 1, 4-diaminobutane, a flexible $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ chelator of significant superoxide dismutase mimetic activity [J]. Inorganica Chimica Acta, 1986, 152(2): 117–121.

[4] 李晨, 庠梦尧, 杨征, 等. 超氧化物歧化酶化学模拟的新进展 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(9): 2046–2061.

LI C, SHE M R, YANG Z, et al. Recent progress in superoxide dismutase mimics [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2011, 32(9): 2046–2061.

[5] 徐靖. 超氧化物歧化酶及其应用研究进展 [J]. 食品工

业科技, 2013, 34: 387–391.

XU J. Research progress in superoxide dismutase and its application [J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34: 387–391.

[6] FELIX K, MUELLER J, MAICHLE C, et al. Phenyl-substituted copper di-schiff base, a potent Cu/Zn superoxide dismutase, mimic surviving competitive biochelation [J]. Inorganica Chimica Acta, 1995, 233(12): 11–19.

[7] 饶蔚兰, 潘志权, 向守信. 稀土固体超强酸的制备及其对硬脂酸酯化反应的催化 [J]. 应用化学, 2011, 28(8): 907–912.

RAO W L, PAN Z Q, XIANG S X. Preparation of rare earth solid superacid and catalysis on the esterification reactions of stearic acid [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2011, 28(8): 907–912.

[8] 郭秀盈, 霍明亮, 颜秀茹, 等. $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ce-TiO}_2$ 光催化降解二甲基二氯乙烯基磷酸酯 [J]. 应用化学, 2003, 20(7): 668–671.

GUO X Y, HUO M L, YAN X R, et al. Photocatalytic degradation of DDVP over nanosized $\text{SO}_4^{2-}/\text{Ce-TiO}_2$ [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2003, 20(7): 668–671.

[9] 李平, 贾振斌, 张萍, 等. 硫酸浓度对纳米级 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 固体超强酸的影响 [J]. 河北师范大学学报, 2003, 27(5): 493–496.

LI P, JIA Z B, ZHANG P, et al. The influence of sulphuric acid concentration on the nanograde $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ solid super acid [J]. Journal of Hebei Normal University, 2003, 27(5): 493–496.

[10] MA S Q, WANG X S, YUAN D, et al. Preparation and gas adsorption studies of three mesh-adjustable molecular sieves with a common structure [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48: 2072–2077.

[11] LI C B, KONG Z G, WANG Q W, et al. Synthesis, structure and photocatalytic property of a novel 3D (3, 8)-connected metal-organic framework based on a flexible triphosphonate and a pentanuclear $\text{Cu}(\text{II})$ unit [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2012, 25: 1–4.

[12] ADELANI P O, ALBRECHTSCHMITT T E, OLIVER A G. Hydrothermal synthesis and structural characterization of organically templated uranyl diphosphonate compounds [J]. Crystal Growth & Design, 2011, 11(3): 1966–1973.

[13] BAO S S, MA L F, ZHENG L M, et al. Anion-directed self-assembly of lanthanide-ntop compounds and their fluorescence, magnetic, and catalytic properties [J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13: 2333–2343.

[14] ÇAY S, KÖSE M, TÜMER F, et al. SOD activity and DNA binding properties of a new symmetric porphyrin schiff base ligand and its metal complexes [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2015, 151: 821–838.

[15] 栾峰平, 李庆祥, 向爱华. 双核铜配合物的结构和 SOD 活性及电化学性质 [J]. 武汉工程大学学报, 2011, 33(9): 12–15.

LUAN F P, LI Q X, XIANG A H. Structure and superoxide dismutase activity and electrochemical property of binuclear copper (II) complex [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(9): 12–15.

[16] GAGNON K J, PERYY H P, CLEARFIELD A. Conventional and unconventional metal-organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs [J]. Chemical Reviews, 2011, 112: 1034–1054.

[17] KARIMI M, CHAUDHURY I, CHENG J, et al. Immobilization of endo-inulinase on non-porous amino functionalized silica nanoparticles [J]. Journal of Molecular Catalysis B Enzymatic, 2014, 104 (6): 48–55

[18] ISAAD J. Acidic ionic liquid supported on silica-coated magnetite nanoparticle as green catalyst for one-pot diazotization-halogenation of the aromatic amines [J]. Rsc Advances, 2014, 4 (90): 49333–49341.

[19] BAO S S, LUO Q H, ZHENG L M, et al. Immobilization of triazacyclononane into the metal phosphonate backbones [J]. Inorganic Chemistry, 2006, 45(3): 1124–1129.

[20] ATKINS T J, RICHMAN J E, OETTL W F. Macrocyclic polyamines: 1, 4, 7, 10, 13, 16-hexaazacyclooctadecane [J]. Organic Syntheses, 1978, 58: 86–98.

[21] ATASHBAR M Z, GHANTASALA M K, WOJTEK W. Characterization of sol-gel prepared TiO₂ thin film for O₂ sensing [J]. Smart Materials Structures & Integrated Systems, 1997, 3241: 382–388.

[22] SINGH U P, SINGH R K, ISOGAI Y, et al. Design and synthesis of de novo peptide for manganese binding [J]. International Journal of Peptide Research and Therapeutics, 2006, 12: 379.

[23] RUKMINI B, D'SOUZA B, D'SOUZA V. Superoxide dismutase and catalase activities and their correlation with malondialdehyde in schizophrenic patients [J]. Indian Journal of Clinical Biochemistry, 2004, 19: 114.

[24] BEAUCHAMP C, FRIDOVICH I. Superoxide dismutase: improved assays and an assay applicable to acrylamide gels [J]. Analytical Biochemistry, 1971, 44: 276.

[25] LI Y, OBERLEY L W, SUN Y. A simple method for clinical assay of superoxide dismutase [J]. Clinical Chemistry, 1998, 34(3): 497–500.

本文编辑:张 瑞