

胺基酞菁/杂多酸荷移复合物的制备、表征及抑菌性能研究

尹彦冰 张 迅 杨 杭

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006)

摘 要 以两种不同胺基取代的酞菁钴和两种 Keggin 型杂多酸为原料, N,N -二甲基甲酰胺为溶剂, 在 35°C 下通过电荷转移的方式制得 4 种胺基酞菁/杂多酸荷移复合物。利用紫外-可见光谱、红外光谱对其结构进行了表征, 利用热重分析对其热稳定性进行了考察; 将 4 种复合物用于不同菌种的抑菌试验中, 研究其抑菌性能。结果表明: 产物是通过化学键键合所得的一种新型荷移复合物, 且复合物热稳定性较好, 从抑菌实验结果可知复合物 α -四二甲胺基酞菁/磷钼钒杂多酸对枯草芽孢杆菌具有较好的抑制作用。

关键词 胺基酞菁, 杂多酸, 荷移复合物, 抑菌实验

中图分类号 TB34

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2020)07-0271-04

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.061

Preparation, characterization and bacteriostatic property of amino phthalocyanine/heteropoly acid charge transfer complex

Yin Yanbing Zhang Xun Yang Hang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006)

Abstract Four amino phthalocyanine/heteropoly acid charge transfer complex were prepared by charge transfer process at 35°C , while two kinds of amino phthalocyanine and two Keggin-type heteropoly acids were used as raw materials, DMF as solvent. Structure of the complex were characterized by UV-visible spectroscopy and infrared spectroscopy, thermal stability were inspected by thermogravimetric analysis. The complex were applied in the antibacterial test of different strains to study their bacteriostatic property. The results shown that the product was a novel charge-transfer complex connected by chemical bond, and the complex had good thermal stability. It can be seen that the complex α -tetramethylamino cobalt phthalocyanine/phosphomolybdate heteropoly acid had a good inhibitory effect on *Bacillus subtilis*.

Key words amino phthalocyanine, heteropoly acid, charge transfer complex, bacteriostatic test

金属酞菁具有较高的化学稳定性和优良的光、电、热、催化等性能, 因此被广泛应用于光限幅材料、燃料电池、脱硫脱硝、催化氧化材料及医学等领域^[1-7]。杂多酸是由杂原子和多原子按一定结构通过氧原子配位桥联的含氧多酸, 被广泛应用于绿色催化、脱硫脱硝、药物化学和抑菌等领域^[8-9]。

抑菌材料是指其自身具有杀灭或抑制微生物生长的一类新型功能材料, 这是一类均具有特定基团的有机、无机材料以及部分矿物质、天然物质等, 更多的是通过添加抗菌剂从而使材料具有抑制或者杀灭表面细菌的性能。酞菁类化合物以及杂多酸类化合物由于其所具有的优异性能, 在抑菌方面均具有

一定的应用^[10-11], 但是鲜有将二者进行复合的报道。鉴于此, 本研究将胺基酞菁与 Keggin 型杂多酸通过电荷转移的方法进行复合以期发挥二者的优势, 得到新型的抑菌材料, 并应用于抑菌性能测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-硝基邻苯二甲腈、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺、尿素、磷酸氢二钠、钼酸钠、偏钒酸钠、钨酸钠、无水乙醚、六水合硝酸钴, 均为分析纯; 正丁胺、二甲胺水溶液, 均为化学纯; 琼脂粉、胰蛋白胨、酵母提取物, 均为生物试剂。

基金项目: 黑龙江省教育厅基本业务专项面上(135309439); 齐齐哈尔大学研究生创新项(YJSCX2018-020X)

作者简介: 尹彦冰(1970-), 男, 博士, 教授, 主要从事有机合成及有机智能材料的研究。

电子分析天平(BS-223S 型),北京赛多利斯天平有限公司;集热式磁力搅拌器(DF-II 型),金坛市荣华仪器制造有限公司;循环水真空泵(SHZ-III A 型)、暗箱式紫外分析仪(ZF-20D 型),巩义市予华仪器有限责任公司;酸度计(PHS-25 型),上海伟业仪器厂;高速离心机(TGL-16C 型),无锡市瑞江分析仪器有限公司;立式高压蒸汽灭菌锅(BXM-30R 型),浙江赛德仪器设备有限公司;电热恒温培养箱(303-00A 型),天津赛多利斯实验分析仪器制造厂;紫外-可见分光光度计(UV-8000 型),上海元析仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectrum One B 型、TG 热分析仪(TG, THA449F3 型),美国 PE 公司。

1.2 前体化合物的合成

胺基邻苯二甲腈、 α -四-二甲胺基酞菁钴、 α -四丁胺基酞菁钴、磷钼钒杂多酸、磷钨钒杂多酸的合成参照文献[12-13]的方法。

1.3 胺基酞菁/Keggin 型杂多酸荷移复合物的制备

将胺基酞菁与杂多酸按物质的量比为 1:4 的比例称量好加入 50mL 圆底烧瓶中,加入适量的 DMF,于 35℃ 下恒温搅拌 12h,反应结束后,将反应液倒入烧杯中,滴加无水乙醚,产生褐色沉淀,离心,水洗至中性,于真空干燥箱中烘干备用。4 种产物均为墨绿色,复合物分别为 α -四-二甲胺基酞菁钴/磷钼钒杂多酸(α -TDMACoPc/P-Mo-V)、 α -四-二甲胺基酞菁钴/磷钨钒杂多酸(α -TDMACoPc/P-W-V)、 α -四丁胺基酞菁钴/磷钼钒杂多酸(α -TnBACoPc/P-Mo-V)、 α -四丁胺基酞菁钴/磷钨钒杂多酸(α -TnBACoPc/P-W-V)。

1.4 抑菌实验

称取酵母提取物 2.5g、胰蛋白胨 5g、氯化钠 5g 和琼脂粉 7.3g 依次加入到 250mL 锥形瓶中,并加水至满,同时做两组,后放入高压蒸汽灭菌锅中加热,稳定压力在 1.0~1.5MPa,30min 后取出,趁热均分倒入 16 个洁净干燥的培养皿中,待冷却至室温后于紫外灯照射下继续灭菌 30min,备用。

用微量移液枪分别移取大肠杆菌、蜡样芽孢杆菌、枯草芽孢杆菌和金黄色葡萄球菌各 200 μ L 滴在上述培养基上,并用玻璃刮刀涂抹均匀。将 4 种复合物分别等量加入到 4 种含有细菌的培养基上,且每种复合物在单个培养基上加 3 次,以减小误差。完成后盖上盖子,将培养皿放入恒温培养箱中,24h 后,取出拍照,并测量抑菌圈,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 紫外-可见光谱分析

用 DMF 作溶剂,将 4 种荷移复合物分别配制成 10^{-4} mol/L 的稀溶液,测定其特征吸收,结果见图 1。

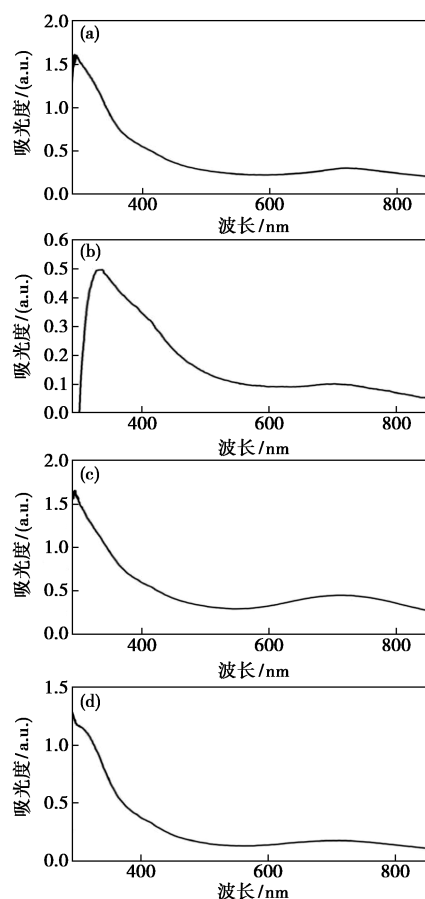


图 1 4 种荷移复合物的紫外-可见光谱图

[(a) α -TDMACoPc/P-Mo-V; (b) α -TDMACoPc/P-W-V; (c) α -TnBACoPc/P-Mo-V; (d) α -TnBACoPc/P-W-V]

由图可见,复合物 α -TDMACoPc/P-Mo-V 在 296nm 和 726nm 处出现了特征吸收峰,与 α -TDMACoPc 的 Q 带相比蓝移了 24nm,较 B 带蓝移了 39nm,与 P-Mo-V 杂多酸特征吸收峰相比蓝移了 13nm;复合物 α -TDMACoPc/P-W-V 在 331nm 和 703nm 处出现了特征吸收峰,与 α -TDMACoPc 的 Q 带相比蓝移了 47nm,较 B 带蓝移了 4nm,与 P-W-V 杂多酸特征吸收峰相比红移了 39nm;复合物 α -TnBACoPc/P-Mo-V 在 298nm 和 711nm 处出现了特征吸收峰,与 α -TnBACoPc 的 Q 带相比蓝移了 50nm,较 B 带蓝移了 25nm,与 P-Mo-V 杂多酸特征吸收峰相比蓝移了 11nm;复合物 α -TnBACoPc/P-

W-V 在 291nm 和 716nm 处出现了特征吸收峰,与 α -TnBACoPc 的 Q 带相比蓝移了 45nm,较 B 带蓝移了 32nm,与 P-W-V 杂多酸特征吸收峰相比蓝移 1nm。

从以上结果可以看出,复合物较单体而言特征吸收峰均发生了不同程度的蓝移或者红移,由此证明产物并非是胺基 CoPc 与杂多酸之间简单的物理掺杂,而是通过化学键键合所得的一种新型荷移复合物。

2.2 红外光谱分析

4 种荷移复合物经 KBr 压片,在 4000~400cm⁻¹ 范围内的红外光谱(FT-IR)谱图见图 2。

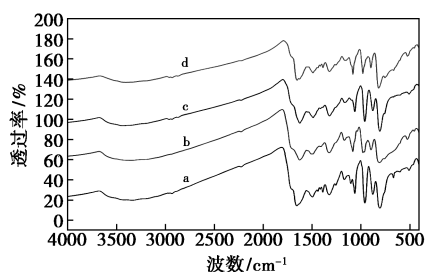


图 2 α -TDMACoPc/P-Mo-V(a)、 α -TDMACoPc/P-W-V(b)、 α -TnBACoPc/P-Mo-V(c)和 α -TnBACoPc/P-W-V(d)的 FT-IR 谱图

由图可见,复合物 α -TDMACoPc/P-Mo-V 在 803cm⁻¹、875cm⁻¹、956cm⁻¹ 和 1059cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 P-Mo-V 杂多酸部分的特征吸收,在 1412cm⁻¹、1492cm⁻¹ 和 1650cm⁻¹ 处的特征吸收峰为酞菁中苯环骨架的特征吸收;复合物 α -TDMACoPc/P-W-V 在 808cm⁻¹、894cm⁻¹、977cm⁻¹ 和 1080cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 P-W-V 杂多酸部分的特征吸收,在 1403cm⁻¹、1500cm⁻¹ 和 1624cm⁻¹ 处的特征吸收峰为酞菁中苯环骨架的特征吸收;复合物 α -TnBACoPc/P-Mo-V 在 803cm⁻¹、875cm⁻¹、957cm⁻¹ 和 1059cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 P-Mo-V 杂多酸部分的特征吸收,在 1413cm⁻¹、1485cm⁻¹ 和 1622cm⁻¹ 处的特征吸收峰为酞菁中苯环骨架的特征吸收;复合物 α -TnBACoPc/P-W-V 在 815cm⁻¹、895cm⁻¹、977cm⁻¹ 和 1079cm⁻¹ 处的特征吸收峰为 P-W-V 杂多酸部分的特征吸收,在 1413cm⁻¹、1487cm⁻¹ 和 1624cm⁻¹ 处的特征吸收峰为酞菁中苯环骨架的特征吸收。由此可知,复合物中存在酞菁与杂多酸的基本结构单元,且两者之间发生了相互作用,杂多酸中活泼氢转移到胺基酞菁中的一NH₂上形成—NH³⁺,失去活泼氢的杂多酸形成杂多负

离子,使得复合物以离子键进行了键合。

2.3 热失重分析

在流速为 60mL/min 的 N₂ 氛围下对 4 种荷移复合物进行吹扫,起始温度为 20℃,终止温度为 850℃,升温速率设定为 10℃/min,热失重(TG)曲线见图 3。

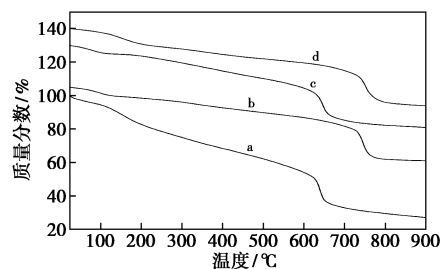


图 3 α -TDMACoPc/P-Mo-V(a)、 α -TDMACoPc/P-W-V(b)、 α -TnBACoPc/P-Mo-V(c)和 α -TnBACoPc/P-W-V(d)的 TG 曲线图

由图可见,4 种复合物均在 100~140℃ 之间开始失重,此过程为复合物失去结晶水的过程;复合物 α -TDMACoPc/P-Mo-V 和 α -TnBACoPc/P-Mo-V 在 650℃ 左右开始明显失重,复合物 α -TDMACoPc/P-W-V 和 α -TnBACoPc/P-W-V 在 770℃ 左右才开始明显失重,此过程为复合物中酞菁环与杂多酸的基本结构单元已经开始被破坏。

因此,胺基酞菁/杂多酸的复合物均在较高温度下才开始有明显的失重,表明复合物具有较好的热稳定性,其中胺基酞菁/磷钨钒杂多酸复合物的热稳定性更好。

2.4 抑菌实验结果分析

取出在恒温培养箱中放置 24h 后的培养皿,进行拍照,结果见图 4,其中 1—4 号培养皿内的细菌

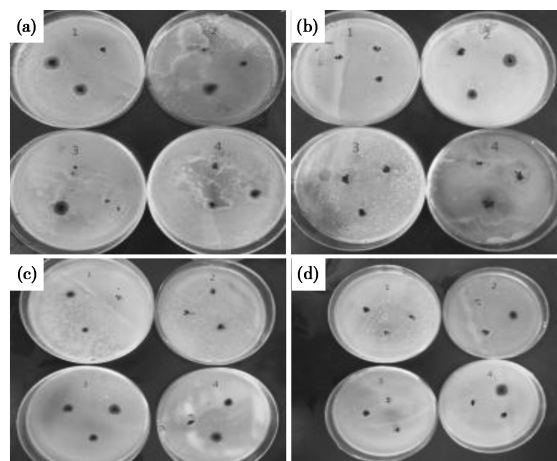


图 4 α -TDMACoPc/P-Mo-V(a)、 α -TDMACoPc/P-W-V(b)、 α -TnBACoPc/P-Mo-V(c)和 α -TnBACoPc/P-W-V(d)对不同菌种的抑菌实验结果图

依次为枯草芽孢杆菌、金黄色葡萄球菌、大肠杆菌、蜡样芽孢杆菌。

对每一个培养皿中的抑菌圈直径进行测量,取平均值,将所得数据绘制成抑菌圈直径分布柱状图,见图 5,其中纵坐标为抑菌圈直径(cm)。

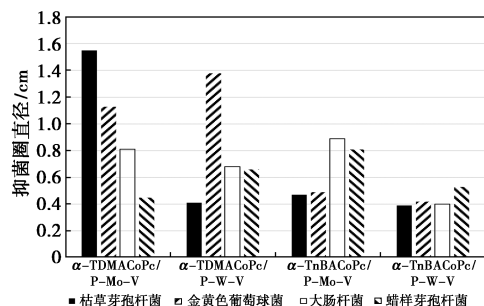


图 5 α -TDMACoPc/P-Mo-V、 α -TDMACoPc/P-W-V、 α -TnBACoPc/P-Mo-V 和 α -TnBACoPc/P-W-V 对不同菌种的抑菌圈直径分布图

由图可见,复合物 α -TDMACoPc/P-Mo-V 对枯草芽孢杆菌有较好的抑制作用,复合物 α -TDMACoPc/P-W-V 对金黄色葡萄球菌有较好的抑制作用,复合物 α -TnBACoPc/P-Mo-V 对大肠杆菌和蜡样芽孢杆菌具有较好的抑制作用,复合物 α -TnBACoPc/P-W-V 对 4 种菌种的抑制效果相差不大,对蜡样芽孢杆菌的抑制作用更好,其中复合物 α -TDMACoPc/P-Mo-V 对枯草芽孢杆菌的抑制效果最佳。

3 结论

通过离子交换法制备了 4 种新型的胺基酞菁/Keggin 杂多酸荷移复合物,利用紫外-可见光谱、红外光谱等手段对复合物的结构进行了表征,证明了产物并非是酞菁与杂多酸简单的物理掺杂,而是通过化学键键合。热失重分析表明,复合物均具有较好的热稳定性,其中胺基酞菁/磷钨钼杂多酸复合物的热稳定性优于胺基酞菁/磷钼钒杂多酸复合物,抑菌实验结果表明复合物 α -TDMACoPc/P-Mo-V 对枯草芽孢杆菌具有较好的抑制作用。

参考文献

- [1] 陈军,王双青,杨国强.有机金属酞菁类化合物及其非线性光限幅特性[J].物理化学学报,2015,31(4):595-611.
- [2] Mecheri B, Ficca V C A, de Oliveira M A C, et al. Facile synthesis of graphene-phthalocyanine composites as oxygen reduction electrocatalysts in microbial fuel cells[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237(5): 699-707.
- [3] 黄文姣,张浩宇,胡硕真,等.酞菁钴催化剂载体表面含氮官能团对其在燃料电池中氧还原性能的影响[J].化学学报,2018, 76(9): 723-728.
- [4] 刘荣稳,程华农,谭心舜,等.电极电位法测定酞菁钴磺酸盐脱硫液中硫离子含量[J].天然气化工(C1 化学与化工),2017, 42(6): 108-112.
- [5] 崔娜.羧基苯氧基酞菁化合物的合成及催化氧化硫醇钠性能研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2016.
- [6] Hu Liu, Zhang Hongjuan, Gao Aiqin, et al. Functional modification of cellulose fabrics with phthalocyanine derivatives and the UV light-induced antibacterial performance[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 201: 382-386.
- [7] 姚楚笛,葛燕丽,胡学雷,等.硅酞菁衍生物的合成、光学性质及对 DNA 的光切割活性研究[J].化学研究与应用,2018, 30(10): 1616-1620.
- [8] 司徒嘉俊,单秋杰,刘璐,等. $K_8[Ni(H_2O)MnW_{11}O_{39}]/PA-NI/TiO_2$ 复合材料的制备、表征及光催化性能[J].印染助剂, 2018, 35(9): 15-19.
- [9] 温欣荣,涂常青,黄韶锋.磷钼杂多酸光度法测定药物中对乙酰氨基酚含量[J].化学世界,2018, 59(10): 652-658.
- [10] 尹彦冰,王会淞,裴笠舟,等.双活性中心抗菌剂磷钼钒杂多酸季铵盐的抑菌性能研究[J].化学试剂,2017, 39(6): 589-592.
- [11] Dobrovolný K, Ulbrich P, Svecová M, et al. Copper nanoparticles in glycerol-polyvinyl alcohol matrix: in situ preparation, stabilisation and antimicrobial activity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 697: 147-155.
- [12] 赵明,李坚,纪俊玲,等.可溶性近红外吸收剂氨基酞菁的合成及应用[J].化工学报,2015, 66(4): 1577-1584.
- [13] 尹彦冰,王会淞,金洺函,等. Keggin 型磷钼钒杂多酸季铵盐的合成与表征[J].昆明理工大学学报(自然科学版),2015, 40(4): 100-103.

收稿日期:2019-03-19

修回日期:2020-04-29

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org