

4-氨基安替比林 Cu^{2+} 配合物的合成及其催化染料降解

江银枝,孙红英,傅珠婷,徐火英

(浙江理工大学化学系,杭州 310018)

摘要: 合成对苯二甲醛双缩 4-氨基安替比林(L^1),研究其与 CuCl_2 的配位反应。发现 Cu^{2+} 催化 L^1 的分解,得到 4-氨基安替比林(L)的 Cu 配合物 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,推测可能的分解机理。利用分光光度法考察 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化酸性蓝 9 的降解过程,发现配合物能有效催化酸性蓝 9 的降解,降解过程符合酶促特性,6 h 后降解率达到 80%。利用 HPLC 法测定了降解产物,发现降解产物有马来酸。推测可能的降解机理和催化机理,为开发新的染料废水的有效治理技术提供参考。

关键词: 合成;配合物;仿生催化;染料降解;废水

中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851 (2016) 02-0159-06 **引用页码:** 030201

0 引言

有机染料具有生物难降解性和致癌、致畸、致突变等毒性,其废水是主要的工业废水,对水体、土壤环境和人类健康造成了伤害^[1-3],成为印染行业发展瓶颈,寻找有效的染料降解方法迫在眉睫。目前含有机染料废水的处理方法主要有:物理法^[4]、化学法^[5-6]、生物法^[7-8]。物理法和化学法难以规模化、成本高。生物法中活性淤泥法和投菌法都是利用真菌^[9-10]等降解有机物而达到清除目的。但是不断产生的降解淤泥和对结构多样性有机染料降解难以完全等缺陷,使得染料降解的新方法和技术的研究成为热点。菌法降解染料的机制表明主要是有效酶系

的作用^[11-13],诸如漆酶、过氧化物酶等。酶法存在不稳定、产酶量不高、难以重复利用等缺陷,限制了其进一步发展。近 10 年来,金属配合物已成为化学模拟酶领域的热点研究方向^[14-15],尤其是席夫碱配合物^[16-18]。本文拟合成对苯二甲醛双缩安替比林 L^1 ,进而与 CuCl_2 进行配位反应(图 1),期望得到双核 Cu 配合物,但结果发现 L^1 在配位反应过程中发生水解,得到一个安替比林(L) Cu 配合物: $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。对其催化酸性蓝 9 的降解性能进行考察,发现其具有仿酶催化特性,降解产物有顺丁烯二酸,推测可能的降解机理和催化机理,为解决染料的难降解问题提供理论和实践依据。

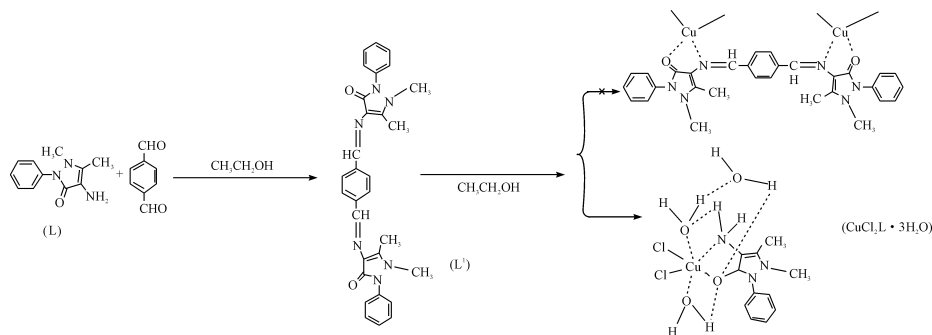


图 1 配合物的合成

收稿日期: 2015-05-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(21472174);浙江省自然科学基金项目(LY13B010004, LY14B010005)

作者简介: 江银枝(1973-),女,湖北鄂州人,副教授,博士,主要从事有机化学、配位化学方面的研究。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

所有试剂均为市售商品,未经进一步处理。

Bruker 400 UltraShield™ (400 MHz) 核磁共振谱仪(^1H NMR 谱, 氘代 CDCl_3 , 内标 TMS(四甲基硅烷))。Avatar 370 FI-IR (Nicolet) 红外光谱仪(KBr 固体压片法)。Carlo-Erba 1106 元素分析仪(C、H、N 元素分析)。EDTA 络合滴定测定 Cu^{2+} 含量, 指示剂为 PAN (1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚)。CARY 50 Cone 分光光度计跟踪染料降解过程。SPD-15C&LC-15C-HPLC 仪测定降解产物。

1.2 合成方法

在室温下搅拌, 0.5 h 内将对苯二甲醛的无水乙醇溶液(0.72 g/20 mL, 5 mmol)缓缓滴入到 4-氨基安替比林的无水乙醇溶液中(2 g/10 mL, 10 mmol)中。滴加完毕后, 室温搅拌, TLC(薄层色谱)跟踪反应进程。结束反应, 抽滤, 滤渣甲醇洗涤 3 次, 50°C 真空干燥得到配体 L^1 。黄色粉末; IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3434, 1654, 1617, 1592, 1485, 1453, 1132; ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.51(s, 6H), 3.16(s, 6H), 7.32~7.50(m, 10H), 7.899(s, 4H), 9.77(s, 2H)。

将 L^1 (5 mmol) 溶解于 20 mL 95% 乙醇中, 搅拌回流条件下缓慢滴入氯化铜的 95% 的乙醇溶液(15 mmol/20 mL), TLC 跟踪反应进程。结束反应, 趁热过滤, 滤饼用无水乙醇、蒸馏水反复洗涤至无 Cu^{2+} (PAN 指示剂检测滤液, 不变红色)。滤饼在真空干燥箱 60°C 干燥 24 h 备用。 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Cu C}_{11}\text{Cl}_2\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$), 红褐色固体, 熔点 230°C 出现分解; IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3436, 1624, 1492, 1318, 602, 508, 490; Cu 元素分析: 测定值为 16.56%, 理论值为 16.22%。

1.3 酸性蓝 9 的降解实验

选择水中酸性蓝 9 的起始浓度为 25 mg/L 进行试验, 氧源为 H_2O_2 , $n_{\text{配合物}} : n_{\text{染料}} : n_{\text{双氧水}} = 1 : 10 : 1000$ 。分光光度计跟踪降解过程, 监测波长 630 nm。

采用 HPLC 进行降解产物的分析, 采用外标法确定降解产物。

HPLC 条件: Wondasil C18 柱, $4.6 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$, $5 \mu\text{m}$; SPD-15C 型 UV 检测器, 波长 285 nm; 流动相 $V_{\text{甲醇}} : V_{\text{水}} = 4 : 6$, 流速 1.00 mL/min , 进样量 $20 \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成及分析

考虑到配体 L^1 是双席夫碱配体, 于是选择了 $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}} = 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3$, 进行配体与 CuCl_2 的配位反应, 发现当 $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}} = 1 : 1$ 时, 难以有产物析出; 当 $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}} = 1 : 2$ 和 $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}} = 1 : 3$ 时, 析出大量红色沉淀。对不同 $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}}$ 的产物进行红外谱图的采集, 实验结果见图 2。

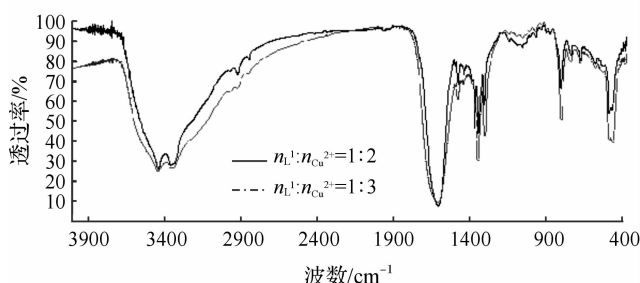


图2 不同反应比的产物红外图

从图 2 可以发现二者在 4000 cm^{-1} 到 400 cm^{-1} 区间, 吸收情况基本一致, 说明二者的骨架、基团相同, 生成的可能是同一配合物。利用络合滴定金属元素分析结果 $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}} = 1 : 2$ 产物中 $\text{Cu}\%$ = 16.66%; $n_{\text{L}^1} : n_{\text{Cu}^{2+}} = 1 : 3$ 产物中 $\text{Cu}\%$ = 16.46%, 进一步证实这一结论。利用元素分析仪进行 C、H、N 元素分析, 测定结果依次为: 33.54%、4.78%、10.68%; 碱破坏吸收, 用莫尔法进行氯含量的测定, 测定结果为 17.83%; 推测配合物中原子比为: $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} : n_{\text{Cu}} : n_{\text{Cl}} = 11 : 19 : 3 : 1 : 2$, 分子量为 394.06, 分子式为 $\text{C}_{11}\text{Cl}_2\text{CuH}_{19}\text{N}_3\text{O}_4$ (391.78, C、H、N、Cu、Cl 元素含量分别为: 33.72%、4.90%、10.73%、16.22%、18.10%)。可见测定结果与理论推算结果吻合很好。元素分析结果显示配体 L 和 Cu 原子的摩尔比为 $n_{\text{L}} : n_{\text{Cu}} = 1 : 1$ 。图 2 显示了 NH_2 的吸收峰为 $3348 \sim 3350 \text{ cm}^{-1}$ 和 3446 cm^{-1} , 对比 4-氨基安替比林(图 3)的 NH_2 吸收峰 3327 cm^{-1} 和 3430 cm^{-1} , 发生了明显的蓝移, 且峰变宽, 说明 NH_2 参与了配位; 配合物在 $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 之间的宽吸收, 说明发生氢键的 $-\text{OH}$ 存在; 在 490 cm^{-1} 和 602 cm^{-1} 的吸收, 说明配位水的存在; 配合物在 1624 cm^{-1} 的宽强吸收, 相对于 4-氨基安替比林在 $1647, 1590, 1592 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收, 说明 $\text{C}=\text{O}$ 参与配位, 同时配位以后分子的整体刚性增强。说明在配位反应过程中 L^1 分解生成了 4-氨基安替比林的配合物。推测配合物可能的结构(图 1)。

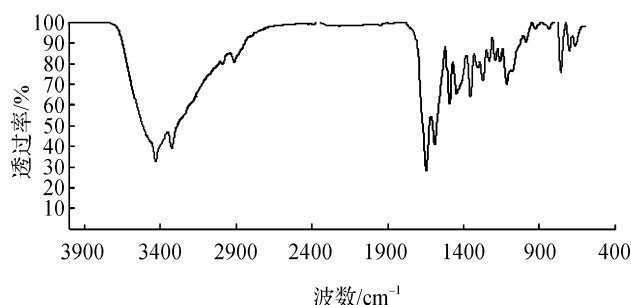
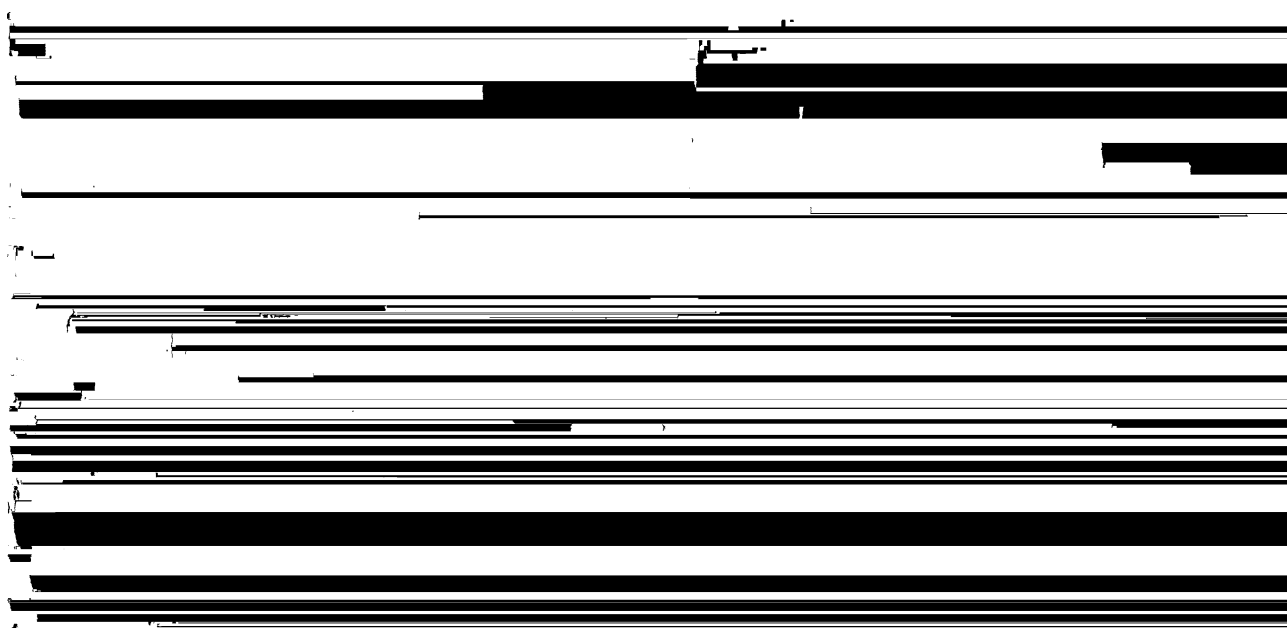


图 3 4-氨基安替比林红外图

参考文献[16]推导 Cu^{2+} 催化下的水解络合机理如图 4。从图 4 发现, L^1 在与 Cu^{2+} 发生络合反应时, 由于 Cu^{2+} 的电荷诱导, 使得 $-\text{CH}=\text{N}-$ 上的 C 原子具有部分正电性, 这时 H_2O 中的 O 原子进攻 $-\text{CH}=\text{N}-$, 同时 H_2O 中的一个 H 原子与 $-\text{CH}=\text{N}-$ 上 N 原子发生氢键, 导致 $-\text{CH}=\text{N}-$ 中的双键断裂, H_2O 也发生断裂, 生成 1 a 和 2 a。 H_2O 中的 O 原子进一步进攻 1 a, 同时 H_2O 中的 H 原子与 2 a 上 N 原子以氢键相连, 导致 H_2O 也发生断裂, 生成 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 1 c。

图 4 L^1 的分解和配合物的生成机理

2.2 配合物催化酸性蓝 9 的降解

2.2.1 配合物催化酸性蓝 9 的降解效率

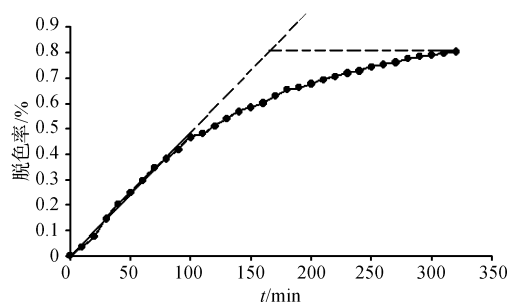
选择废水的起始浓度 25 mg/L , $\lambda = 630 \text{ nm}$, pH 值为 7.2, $T = 37^\circ\text{C}$, 以 H_2O_2 为氧源, $n_{\text{配合物}} : n_{\text{染料}} : n_{\text{双氧水}} = 1 : 10 : 1000$, 进行配合物催化酸性兰 9 的降解实验, 每 1 h 记录 1 次吸光值, 计算其脱色率, 降解效果见表 1。

表 1 酸性蓝 9 的降解

降解时间/h	1	2	3	4	5	6
Blank	0.82	1.01	1.24	1.45	1.75	2.08
$\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29.61	51.27	65.46	72.86	78.18	80.88

注: 脱色率 $= \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100$, A_0 为起始浓度, A_t 为 t 时刻浓度。

从表 1 的数据说明, $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 能有效的催化酸性蓝 9 的降解, 2h 后催化酸性蓝 9 的降解率达到 80%。为了进一步了解 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化酸性蓝 9 的脱色动力学过程, 每 10 min 记录一次吸光值, 计算其脱色率, 绘制了脱色率- t 曲线(图 5)。

图 5 酸性蓝 9 的脱色率- t 曲线

从图 5 可以发现, $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化酸性蓝 9 的动力学曲线, 出现了明显的线性期和底物耗尽期, 与酶反应速度曲线吻合[8]。

2.2.2 酸性蓝9的降解产物

对降解8 h后的降解液进行 HPLC 检测,采用外表保留时间定性,结果发现 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为氧化酶的模型物催化酸性蓝9的氧化降解,降解产

物有顺式丁烯二酸。

2.2.3 催化机理和降解机理

结合文献[17-18]和降解产物的跟踪推测可能的催化剂循环机理见图6。

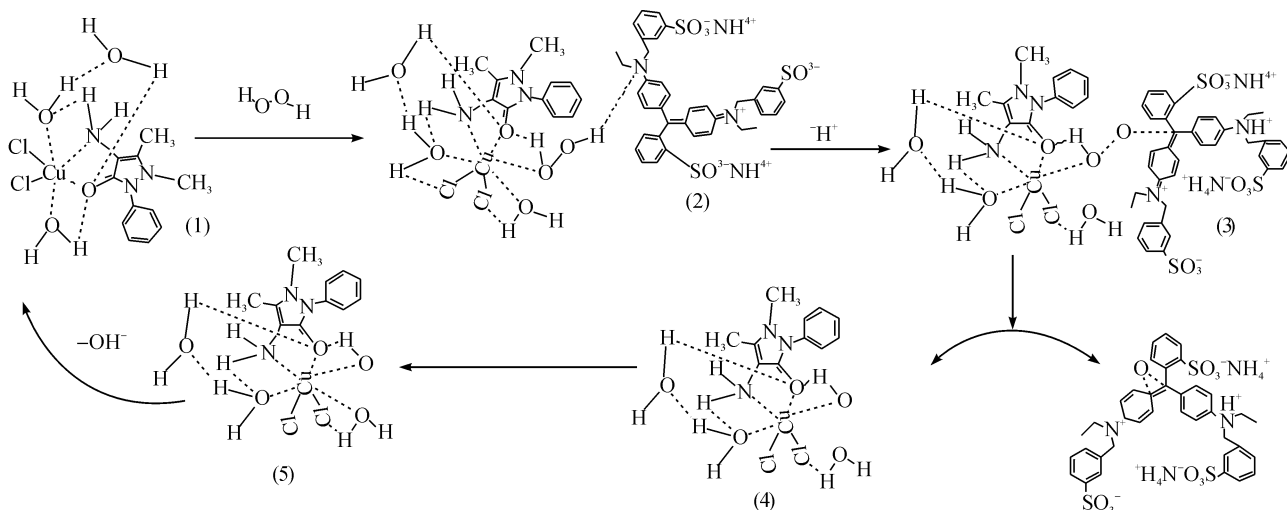


图6 配合物的催化机理

金属酶的活性中心除了金属配位中心,还包括周围的氢键环境。 H_2O_2 作为底物之一,其上的一个 H 原子与催化剂(1)的羰基以氢键结合,一个 H 原子与底物酸性蓝9发生氢键结合;其上的一个 O 原子与催化剂中心 Cu^{2+} 形成配位,同时一个配位 H_2O 离去,生成催化剂-底物复合物(2),如图6。由于 Cu^{2+} 的诱导激化作用和氢键网的作用,导致 H_2O_2 的一个 H^+ 离去,使得酸性蓝9的正电性增加, H_2O_2 的另一个 O 原子进攻酸性蓝9中的三苯甲烯 C 原子,生成催化剂-底物复合物(3)。中间体(3)进一步转化,催化剂转化成中间体(4),酸性蓝9得到一个活性 O,生成加氧物,可以进一步降解。(4)中有一个 HO^- 配体离去, H_2O 参与配位生成(1),实现催化剂的循环过程。可见由于配位中心的这种配位诱导极化和周围的氢键作用,加快了 H_2O_2

的过氧键的断裂,生成活性 O 原子,加快了染料的降解进程,而且降解彻底。

为了进一步了解三苯甲烷类染料的降解机理,选择甲基紫(图7a)进行降解,采用外标法定性,利用 TLC 进行跟踪,发现降解过程有米氏酮(图7b)和对酞亚胺(图7c)化合物产生(图7)。采用外标法定性,利用 HPLC 跟踪发现酸性蓝9和甲基紫的降解产物都有顺丁烯二酸的存在。结合图6、图7推测酸性蓝9可能的降解机理(图8)。

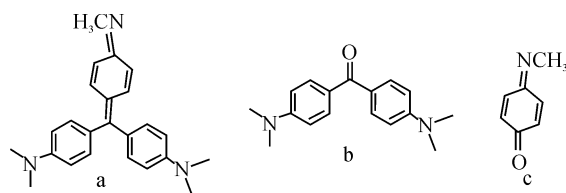


图7 甲基紫及其降解中间产物

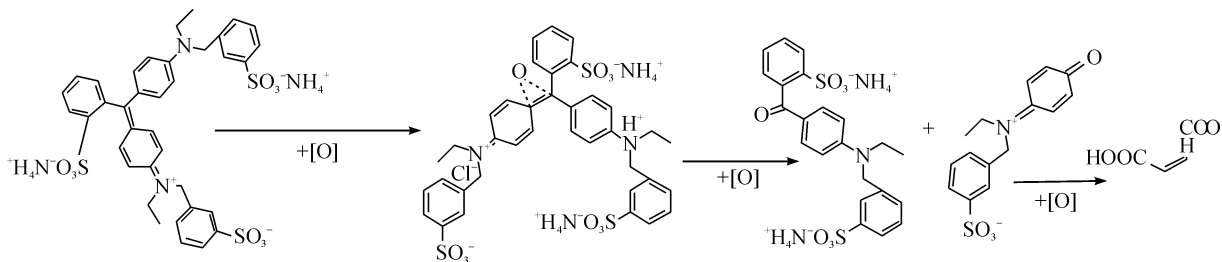


图8 酸性蓝9的降解

3 结 论

a)发现 Cu^{2+} 促进对苯二甲醛双缩 4-氨基安替比林的水解过程,得到了 4-氨基安替比林铜配合物 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。

b)发现 $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 对三苯甲烷类染料的催化降解效果,降解 6h 后脱色率达 80%,且具备酶促特性;发现这类染料降解过程是二苯基苯甲烯键断裂,生成中间体二苯甲酮衍生物和对醌亚胺衍生物,继而进一步氧化开环生成丁烯二酸。推测了催化剂的催化循环机理和酸性蓝 9 的降解机理。这为开发染料降解新技术和方法,解决染料处理难题提供了理论和实践参考。

参考文献:

- [1] ROZZI A F E, CELLAMARE C M, BORTONE G. Characterization of textile wastewater and other industrial wastewaters by respirometric and titration biosensors[J]. *Wat Sci Tech*, 1999, 40(1):161-168.
- [2] AFSANEH S, FATEMEH S, HAMIDREZA S, et al. Facile approach to the synthesis of carbon nanodots and their peroxidase mimetic function in azo dyes degradation[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(12):7367-7370.
- [3] GULAYS H. Process for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewater[J]. *Wat Sci Tech*, 1997, 36(1): 9-16.
- [4] Mehdi B, Erfan O, Hadi S, et al. Preparation and application of chitin and its derivatives: a review[J]. *Iran Polym J*, 2014, 23(2):307-326.
- [5] ARJUNAN B, KARUPPAN M. A review on fenton and improvements to the fenton process for wastewater treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(2):557-572.
- [6] SHAMIK C, RAJASEKHAR B. Graphene/semiconductor nanocomposites (GSNs) for heterogeneous photocatalytic decolorization of wastewaters contaminated with synthetic dyes: a review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 160(2):307-324.
- [7] LEVIN L, MELIGNANI E, RAMOS A M. Effect of nitrogen sources and vitamins on ligninolytic enzyme production by some white-rot fungi. Dye decolorization by selected culture filtrates [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(12): 4554-4563.
- [8] LAURA C C, JOSÉ-LUIS S M, BLANCA E B H. Biodegradation of organic pollutants in saline wastewater by halophilic microorganisms: a review[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2014, 21(12):9578-9588.
- [9] PHALE P S, BASU A, MAJHI P D, et al. Metabolic diversity in bacterial degradation of aromatic compounds [J]. *Omics*, 2007, 11(1): 252-279.
- [10] KULKARNI M, CHAUDHARI A. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: an overview [J]. *J Environ Manage*, 2007, 85(2): 496-512.
- [11] VERNEKAR M, LELE S S. Laccase properties and applications[J]. *Bioresources*, 2009, 4(6): 1694-1717.
- [12] CIULLINI I, GULLOTTO A, TILLI S. Enzymatic decolorization of spent textile dyeing baths composed by mixtures of synthetic dyes and additives [J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2012, 96(1):1-11.
- [14] LOULOU DI M, MITOPOULOU K, EVAGGELOU E. Homogeneous and heterogenized copper (II) complexes as catechol oxidation catalysts[J]. *J Mole Cata A*, 2003, 198(1):231-240.
- [15] SIXT T, KAIM W. Copper(I) complexes with N,O-donor Schiff base ligands related to intermediate forms of the TPQ cofactor in amine oxidases[J]. *Inorg Chim Acta*, 2000, 300(2):762-768.
- [16] ARINDAM M, INDRANIL R, SUNIL G N. Role of copper ion in bacterial copper amine oxidase: spectroscopic and crystallographic studies of metal-substituted enzymes [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(3):1041-1055.
- [17] MALLAYAN P, KUSALENDIRAN V. Mononuclear non-heme iron (III) of linear and tripodal tridentate ligands as functional models for catechol dioxygenase: effect of N-alkyl substitution on regioselectivity and reaction rate[J]. *J Am Chem Sci*, 2011, 123(2):145-162.
- [18] TUNDE V, JOZSEF S P. Iron(III) complexes with meridional ligands as functional models of intradiol-cleaving catechol dioxygenase[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(4): 1559-1569.

Cu^{2+} Complexes with 4-Aminoantipyrine: Synthesis and Catalysis Dye Degradation

JIANG Yinzhi, SUN Huoying, FU Zhuting, XU Huoying

(Department of Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The terephthalaldehyde dinuclear 4-aminoantipyrine (L^1) was synthesized to study its coordination reaction with CuCl_2 . It was found that Cu^{2+} catalyzed the decomposition of L^1 , and the Cu complex of 4-aminoantipyrine (L), $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, was obtained; the possible decomposition mechanism was speculated. The degradation of acid blue 9 was investigated in presence of the complex $\text{CuCl}_2\text{L} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ as catalyst by Vis-spectra method. The results show that the catalytical activity of the complex was good in the acid blue 9 degradation with the degradation rate above 80% in about 6 h. The products of the acid blue 9 degradation were determined by HPLC method. And it is found that the catalytic properties of the complex were similar with the enzymatic properties, which show that the complex could be used as enzyme model compounds with natural enzymes activity. The main products of degradation were maleic acid. The catalytic mechanism of the complex and the degradation mechanism of the acid blue 9 were deduced. All these provide theoretical and experimental supports for an effective dye removal technology.

Key words: synthesis; complex; biomimetic catalysis; dye degradation; waste water

(责任编辑: 许惠儿)