

Cu(II)-席夫碱配合物的合成及其催化活性

彭建彪¹, 顾梦瑶¹, 卞伟², 贺冰冰¹, 张耀宗¹, 张超男¹, 孙芊芊¹, 刘海津¹, 高士祥³

(1.河南师范大学 环境学院;黄淮水环境污染与防治教育部重点实验室;
河南省环境污染控制重点实验室,河南 新乡 453007;2.国家能源投资集团有限责任公司,
北京 100011;3.南京大学 环境学院;污染控制与资源化研究国家重点实验室,南京 210023)

摘要:在乙醇溶剂中,3,5-二溴水杨醛为母体,与乙醇胺反应合成了席夫碱,随后与铜离子进一步反应生成铜配合物,用元素分析、紫外光谱、红外光谱和 X 射线光电子能谱等手段来表征其结构和组成,用液相色谱-高分辨飞行时间-质谱联用仪测定了席夫碱的分子量.以铜配合物为催化剂在水相近中性条件下催化 H₂O₂ 氧化酚类污染物,以苯酚为底物探讨了溶液 pH、H₂O₂ 用量、反应温度和反应时间等因素对氧化反应的影响.结果表明,在酚类浓度为 1.00 mmol/L,铜配合物浓度为 0.05 mmol/L,H₂O₂ 浓度为 30 mmol/L,pH 7.6,50 ℃,5 h 等条件下,2,4-二氯酚的去除率最大,达 84.8%(矿化率 7.8%),五氯酚的去除率最小,为 29.1%(无矿化).淬灭实验结果表明羟基自由基是该反应体系中的主要活性氧物质.

关键词:3,5-二溴水杨醛;铜配合物;H₂O₂;酚类污染物

中图分类号:O413

文献标志码:A

酚类化合物是废水中常见的有机污染物,不仅具有致突变、致畸及致癌的潜在危害,且很难降解^[1].1991 年,中国已将苯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、甲基苯酚和对硝基酚纳入环境优先控制污染物名单^[2].因此,水中酚类微污染物的有效去除对生态环境和人体健康具有重大意义.由于酚类化合物在废水中的含量经常超过生化方法可处理的限度,因此学者们已尝试了多种化学方法去除废水中的这些酚类化合物,如超临界氧化法、湿空气氧化法、光催化氧化法、湿催化氧化法、芬顿氧化法和电化学处理法^[3-8].然而,上述方法因需要严格操作条件(如高温、高压)和高处理费用等限制了其广泛应用.

因此,寻求化学稳定性好且在温和反应条件下具有良好活性的催化剂是废水处理的重要研究目标之一.近年来,研究发现过渡金属离子与席夫碱的配合物具有优良的催化活性^[9].如向庆华等^[10]研究发现钴、铁两种席夫碱金属配合物作为模拟过氧化物酶在 3 种不同表面活性剂胶束中及缓冲溶液中均可以催化 H₂O₂ 氧化苯酚;刘晓等^[11]合成了 3 种二胺类席夫碱钴配合物,结果表明它们在碱性水溶液中均可以选择性地催化氧化苯甲醇;冯辉霞等^[12]合成了钴、锰、铜、铁和镍及负载型席夫碱配合物,结果表明只有席夫碱钴配合物对苯乙烯的环氧化反应具有很好的催化效果;刘峥等^[13]合成了 3 种席夫碱铜配合物,结果发现它们均具有辣根过氧化物酶(HRP)的功能可以催化 H₂O₂ 氧化抗坏血酸.然而,这些研究还存在需较高反应温度(80 ℃)^[11-12]、催化效率不高(22.0%)^[11]等问题.因此,探寻在水溶液中温和反应条件下具有良好催化活性的金属席夫碱配合物逐渐成为本领域的研究热点.

本研究合成了 3,5-二溴水杨醛和乙醇胺席夫碱及其铜配合物,用多种表征技术手段证实了席夫碱及其铜配合物的纯度和结构,以催化活性为指标,考察了铜配合物在水相近中性、温和条件下催化 H₂O₂ 对水中

收稿日期:2020-03-15;修回日期:2020-11-30.

基金项目:中国博士后科学基金(2018M632783;2019M660589);河南师范大学博士启动基金(5101219170124);河南师范大学博士后科研经费(5101219470210);河南师范大学青年科学基金(5101219170307);河南师范大学大学生创新训练项目(20190132);污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金(PCRRF18028).

作者简介(通信作者):彭建彪(1988—),男,河南兰考人,河南师范大学讲师,博士,研究方向为水中有机污染物的去除及风险评估,E-mail:2017069@htu.edu.cn.

酚类污染物的氧化降解能力,并对溶液 pH、H₂O₂ 用量、反应温度和反应时间等操作条件进行了优化;最后,对反应机理进行了初步探索.

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂与仪器设备

3,5-二溴水杨醛和乙醇胺购自 J&K 公司(百灵威,上海);苯酚(Phenol)、4-氯酚(4-CP)、2,4-二氯酚(2,4-DCP)和 2,6-二氯酚(2,6-DCP)购自 Acros Organics;2-氯酚(2-CP)和 2,4,6-三氯酚(2,4,6-TCP)购自 TCI 公司(上海);五氯酚(PCP)购自 Sigma 公司(上海).

元素分析仪(CHN-O-Rapid,德国贺利氏有限公司);紫外可见分光光度计(Cary 50,美国瓦里安技术中国有限公司);傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片,Nexus 870,美国尼高力仪器公司);X 射线光电子能谱仪(5000VersaProbe,日本 UIVAC-PHI 公司);高效液相色谱(HPLC,Aglient 1200,美国安捷伦公司);液相色谱-高分辨飞行时间-质谱联用仪(LC-TOF-MS,美国 AB SCIEX 公司).

1.2 实验方法

1.2.1 席夫碱的合成

称量 2.800 g 3,5-二溴水杨醛于 100 mL 无水乙醇中,用玻璃棒慢慢搅拌至全溶(记作醛溶液);量取 0.55 mL 乙醇胺于 20 mL 无水乙醇中(记作胺溶液);把胺溶液慢慢滴入醛溶液,然后用 10 mL 无水乙醇冲洗胺溶液烧杯,用玻璃棒转移至醛溶液中,重复 3 次;得到的混合液置于水浴锅 60 °C 加热搅拌.反应 1 h 后,把混合液置于通风橱内冷却结晶.获得的橙黄色晶体经抽滤后,转移至真空干燥箱内.40 °C 干燥 24 h 之后,得到席夫碱 2.13 g,产率 66.1%,熔点 144.5 °C.元素分析:Found(%):C,33.79;H,2.85;N,4.29. C₉H₉Br₂NO₂;Calculated(%):C,33.44;H,2.79;N,4.33.

1.2.2 铜配合物的合成

称取上述席夫碱 0.646 g 于 20 mL 无水乙醇中溶解,置于水浴锅内加热搅拌;称取 0.342 g 二水合氯化铜溶于 10 mL 无水乙醇中,用玻璃棒慢慢搅拌至全溶.然后用玻璃棒把氯化铜溶液流入席夫碱溶液中,置于水浴锅 65 °C 加热搅拌.反应 45 min 后,将反应液转移至通风橱内冷却结晶.获得的草绿色晶体经抽滤后,用无水乙醇和超纯水交替冲洗 3 次,然后转移至真空干燥箱内.40 °C 干燥 24 h 后,得铜配合物 0.41 g,产率 50.8%,熔点 226.4 °C.元素分析:Found(%):C,27.39;H,2.89;N,3.00. C₉H₁₀Br₂NO₃Cu;Calculated(%):C,26.77;H,2.48;N,3.47.

1.2.3 酚类污染物的催化降解

以水中几种酚类化合物为目标物,评价合成的席夫碱铜配合物催化 H₂O₂ 氧化降解目标物的效果,步骤如下:向 50 mL 圆底烧瓶中,依次加入一定 pH 的 Tris-HCl 缓冲溶液、一定浓度的铜配合物溶液(含体积分数 0.5% 的二甲基甲酰胺)、一定浓度的酚类污染物溶液,最后加入 H₂O₂ 启动反应.反应终止剂使用 1 mol/L 亚硫酸钠溶液,用 HPLC 测定酚类污染物的残留浓度.据文献报道,炼油厂出水中酚类浓度为 0.20~2.00 mmol/L,且酚类污染物的去除率会随着初始浓度的增加而减少^[14],因此,本文中酚类污染物的浓度均设定为 1.00 mmol/L.

以苯酚为例,优化了溶液 pH、H₂O₂ 用量、反应温度和反应时间等催化降解反应条件(单加催化剂铜配合物和氧化剂 H₂O₂ 的两组对照实验未发现目标污染物的降解);在最佳反应条件下,测定了其他几种氯酚类污染物(2-CP,4-CP,2,4-DCP,2,6-DCP,2,4,6-TCP,PCP)的去除率 η ($\eta = (1 - C_t/C_0) \times 100\%$, 式中 C_0 为目标污染物初始浓度, C_t 为目标污染物 t 时刻浓度),并对体系中反应活性物质进行了初步探索.

1.2.4 HPLC 和 LC-TOF-MS 检测方法

HPLC 检测苯酚、6 种氯酚和席夫碱的方法如表 1 所示.

LC-TOF-MS 对席夫碱的结构检测方法:色谱柱为 Aglient Zorbax Eclipse C18 柱(5 μ m, 2.1 mm \times 150 mm),柱温 30 °C,流动相为甲醇/水(体积比 80/20),流速 0.2 mL/min,进样量 5 μ L.质谱分析为正离子模式下的电喷雾电离(ESI+),质荷比(m/z)扫描范围为 50~1 200 amu.其他参数:离子源温度 550 °C,离子

喷雾电压—4.5 kV,载气压力 55 psi,辅助气压力 55 psi,气帘气压力 35 psi.

表 1 苯酚、6 种氯酚和席夫碱的 HPLC 检测方法

Tab. 1 The HPLC method of phenol, 6 chlorophenols, and Schiff base

名称	流速/ (mL·min ⁻¹)	流动相(V/V)	进样 量/μL	检测 波长/nm	名称	流速/ (mL·min ⁻¹)	流动相(V/V)	进样 量/μL	检测 波长/nm
苯酚	0.8	乙腈/水(75/25)	20	270	2,6-DCP	0.8	甲醇/水(80/20)	20	298
2-CP	0.8	甲醇/水(80/20)	20	270	2,4,6-TCP	1.0	乙腈/水(70/30*)	20	290
4-CP	0.8	甲醇/水(80/20)	20	280	PCP	1.0	乙腈/水(70/30*)	20	220
2,4-DCP	0.8	甲醇/水(80/20)	20	280	席夫碱	0.7	甲醇/水(80/20)	20	397

注:色谱柱为 Thermo Synchronis C18 柱;柱温为 30 ℃; * 表示水中含 0.5%(体积分数)的乙酸.

2 结果与讨论

2.1 席夫碱及其铜配合物的结构分析与表征

如图 1 所示,席夫碱在波长 414 nm 处有明显紫外吸收峰,为酚亚胺的吸收;当席夫碱和铜离子形成配合物后,酚亚胺的吸收峰移至 374 nm 处,这是因为 C=N 键中的 N 原子参与了配位,破坏了分子的有序性,从而使跃迁能级增大,然后导致吸收光谱发生了蓝移^[15].紫外光谱实验结果证明铜离子与席夫碱发生了络合作用进而导致铜配合物的产生.

如图 2 所示,与 3,5-二溴水杨醛红外光谱比较,席夫碱红外光谱图中醛羰基 C=O 官能团的特征吸收峰消失(波数 1 661.6 cm⁻¹),出现了 C=N 官能团席夫碱特征吸收峰(1 650.2 cm⁻¹),这是因为 3,5-二溴水杨醛的 C=O 与乙醇胺的 NH₂

发生缩合反应而形成了席夫碱,从而导致吸收峰向短波数方向移动;席夫碱在波数 3 283.4 cm⁻¹处出现中强宽峰,是酚基 O 与亚胺基 N 形成的氢键(O—H…N)导致的伸缩振动,此峰在铜配合物红外光谱图中消失,说明酚基 O 参与了配位.铜配合物于 3 493.9 cm⁻¹出现的吸收峰是醇羟基所为,表明醇羟基 O 未参与配位.席夫碱中 1 650.2 cm⁻¹和 1 202.4 cm⁻¹的 C=N 和 Ar—O 伸缩振动,在铜配合物红外光谱图中分别移至 1 638.2 cm⁻¹和 1 173.6 cm⁻¹,以及在波数 517.2 cm⁻¹和 617.4 cm⁻¹处出现的 Cu—O 和 Cu—N 官能团吸收峰,均说明亚胺基 N 原子与酚基 O 原子参与了配位反应^[16-19].红外光谱分析结果可以进一步证实席夫碱及其铜配合物的生成.

图 3(a)中,与席夫碱 XPS 谱图相比,铜配合物 XPS 谱图中在 933.9 eV 处有明显 Cu 2p 峰,表明配合物表面有 Cu 元素.对配合物 XPS 谱图进行分峰处理,发现金属 Cu 是以 Cu—O 键合形式存在(图 3(b)).XPS 的分析结果也证实了席夫碱与铜离子络合生成了铜配合物.

用 LC-TOF-MS 测定了席夫碱的精确分子量,具体结果如下:出峰时间 2.821 min.由于使用的是正离子模式,所以在席夫碱的质荷比图中出现两个离子簇 323.90、345.88,分别对应的是[M+H]⁺、[M+Na]⁺,其中 M 为席夫碱的分子量 322.98.

用 HPLC 测定席夫碱纯度,具体结果如下:出峰时间为 4.1 min,不同席夫碱浓度 0.005、0.010、0.020、0.030、0.040、0.050 mmol/L 的峰面积分别为 106.2、143.3、279.7、402.2、519.7、643.5,拟合得到二者的相关系数 R²=0.998 7,表明席夫碱可以用上述方法测定.

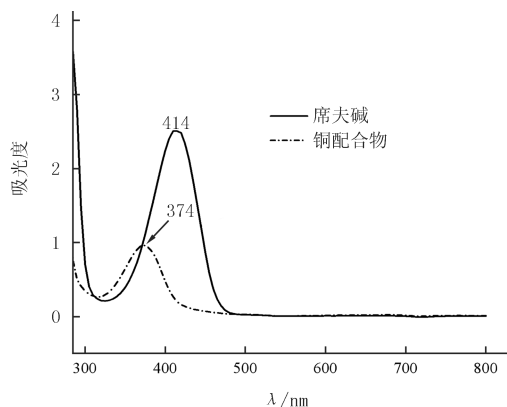


图1 席夫碱和铜配合物的紫外光谱图

Fig.1 UV spectra of Schiff base and Cu²⁺-complex

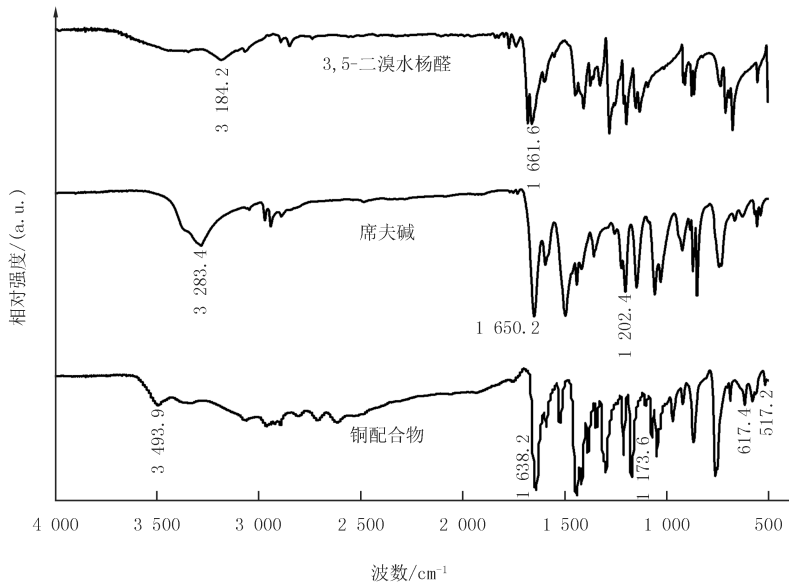


图2 3,5-二溴水杨醛,席夫碱和铜配合物的红外光谱图

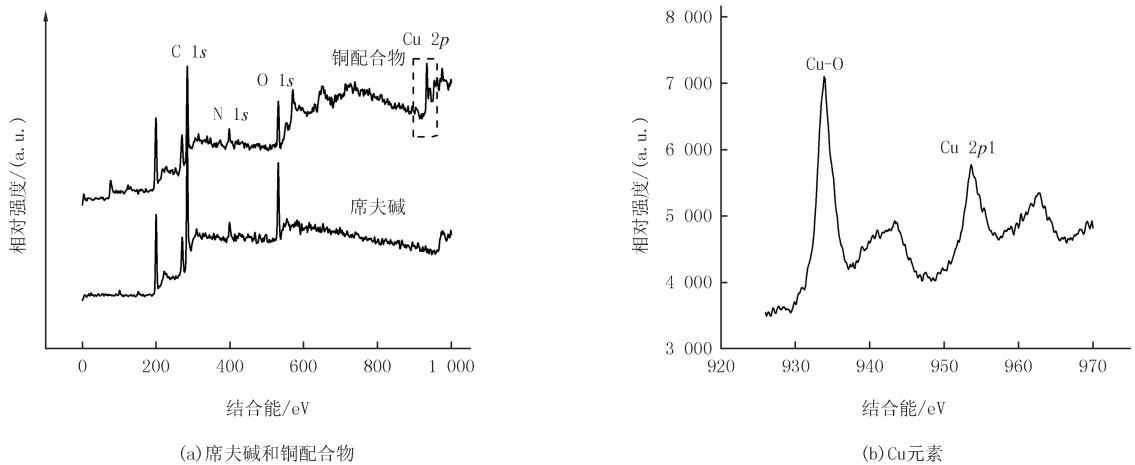
Fig.2 FT-IR spectra of 3,5-dibromosalicylaldehyde,Schiff base and Cu^{2+} -complex

图3 席夫碱,铜配合物(a)和铜配合物中元素Cu(b)的XPS谱图

Fig.3 XPS spectra of Schiff base, Cu^{2+} -complex(a) and Cu in Cu^{2+} -complex(b)

2.2 不同催化反应条件对苯酚去除率的影响

2.2.1 pH 的影响

在苯酚浓度 1.0 mmol/L,铜配合物用量 0.05 mmol/L, H_2O_2 用量 30.0 mmol/L,温度为 50 $^\circ\text{C}$,反应时间 5 h 条件下,pH 分别为 7.2、7.4、7.6、7.8、8.2、8.6、9.0 时苯酚去除率的变化如图 4(a)所示.苯酚的去除率随着溶液 pH 的升高先增大后减小,在 pH 7.6 时最高,此时苯酚的去除率为 73.2%.可能的原因分析如下:当溶液 pH 较低时,不利于 H_2O_2 和苯酚在溶液中的电离;而当溶液 pH 较高时, OH^- 离子可能与溶液中的活性物质结合,从而降低反应速率^[10].因此,本实验的最佳 pH 定为 7.6.

2.2.2 H_2O_2 用量的影响

催化剂对 H_2O_2 的有效利用是评价其催化性能的重要指标之一,图 4(b)显示了 H_2O_2 用量对苯酚去除率的影响.在苯酚浓度 1.0 mmol/L 时,铜配合物用量 0.05 mmol/L,温度为 50 $^\circ\text{C}$,pH 7.6,反应时间 5 h 条件下,随着氧化剂 H_2O_2 用量的增加,苯酚的去除率先增大后减小.这是因为随着 H_2O_2 用量增多,会产生更多的氧化活性物质,从而导致苯酚的去除率增加.而当 H_2O_2 用量超过 30 mmol/L 时, H_2O_2 可以抑制本身分解,故高浓度的 H_2O_2 反而会导致铜配合物催化活性降低.因此,考虑到去除率 and 经济效益, H_2O_2 的最佳

用量为 30 mmol/L,此时苯酚的去除率为 73.2%。

2.2.3 反应温度的影响

在苯酚浓度 1.0 mmol/L,铜配合物用量 0.05 mmol/L, H_2O_2 用量 30 mmol/L,pH 7.6,反应时间 5 h 条件下,考察反应温度对苯酚去除率的影响.如图 4(c)所示,苯酚的去除率随着反应温度的增加逐步增大.这是因为一方面温度升高可以促进反应物之间的活化分子数的增加,另一方面温度升高可以促进 H_2O_2 分解,生成更多的活性氧物质^[20].因此,选定最佳反应温度为 50 °C,此时苯酚的去除率为 73.2%。

2.2.4 反应时间的影响

反应时间对苯酚去除率的影响如图 4(d).在苯酚浓度 1.0 mmol/L,铜配合物用量 0.05 mmol/L, H_2O_2 用量 30 mmol/L,pH 7.6,温度 50 °C 条件下,苯酚的去除率随着反应时间的增长而增大.当反应时间为 12 h 时,苯酚的去除率为 90.8%.兼顾去除率和时间效益,最佳反应时间定为 5 h。

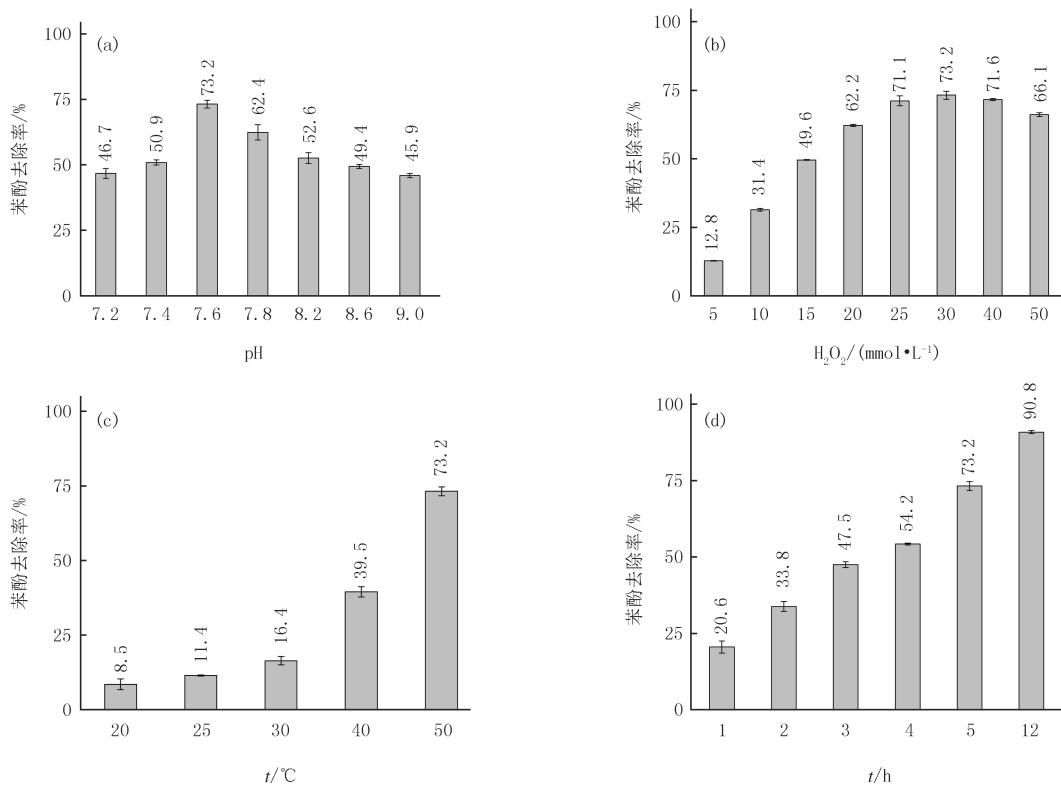


图4 不同反应条件(a-d)对苯酚去除率的影响

Fig.4 Effects of different reaction conditions on the phenol removal (a-d)

2.3 其他酚类化合物的去除

除了苯酚以外,本文选用不同结构的氯酚类化合物(2-CP,4-CP,2,4-DCP,2,6-DCP,2,4,6-TCP,PCP)进一步评价铜配合物的催化活性.如图 5 所示,在铜配合物用量 0.05 mmol/L, H_2O_2 用量 30 mmol/L,pH 7.6,温度 50 °C,反应时间 5 h 条件下,PCP 的去除率最小,为 29.1%;2,4-DCP 的去除率最大,为 84.8%.需要注意的是,在上述最佳条件下,未测到酚类污染物的显著矿化,矿化率最高的是 2,4-DCP,为 7.8%。

2.4 反应机理初探

如图 6 所示,以苯酚为目标污染物,选用 3 种不同淬灭剂异丙醇(检测羟基自由基)、叠氮化钠(检测单线态氧)和硝基蓝四唑(检测超氧阴离子)探究反应体系中氧化活性物质,结果发现只有异丙醇对苯酚 5 h 内的去除率有明显的抑制作用,且随着异丙醇浓度的增大,抑制作用越明显,表明羟基自由基是该反应体系中的主要氧化活性物质,这与课题组之前报道的结果一致^[21]。

3 结论

本文合成了一种席夫碱及其铜配合物,通过多种表征方法证实了其结构,当铜配合物用量为

0.05 mmol/L, H_2O_2 用量为 30 mmol/L, pH 7.6, 在 50 °C 条件下反应 5 h, 苯酚的去除率为 73.2%, 五氯酚的去除率为 29.1%, 2,4-二氯酚的去除率为 84.8%; 自由基淬灭实验的结果证实羟基自由基为反应过程中的主要氧化活性物质. 本文合成的铜配合物在近中性、水相条件下具有良好的催化特性, 解决了传统芬顿氧化法需要在酸性条件下进行的难题, 为研究新型催化剂提供了新的思路和研究方向, 具有一定的研究前景.

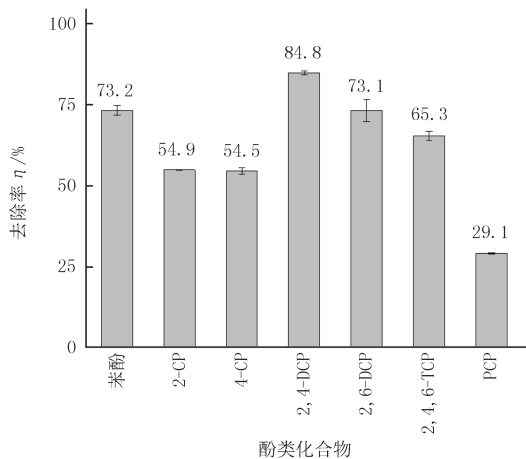


图5 不同酚类化合物的去除率

Fig. 5 Removal of phenol and different chlorophenols

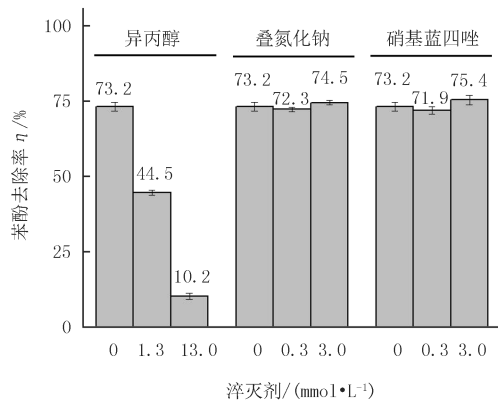


图6 不同淬灭剂对苯酚去除率的影响

Fig. 6 Effects of different radical quenching agents on phenol removal

参 考 文 献

- [1] 时磊, 吕爱娟, 蔡小虎, 等. 索氏提取-气相色谱法测定高含水率土壤中 21 种酚类化合物[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(8): 892-897. SHI L, LYU A J, CAI X H, et al. GC Determination of 21 Phenolic Compounds in High Moisture-Content Soil with Soxhlet Extraction [J]. Physical Testing and Chemical Analysis part B: Chemical Analysis, 2019, 55(8): 892-897.
- [2] 宋瀚文, 王东红, 徐雄, 等. 我国 24 个典型饮用水源地中 14 种酚类化合物浓度分布特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(2): 355-362. SONG H W, WANG D H, XU X, et al. Occurrence of 14 phenols in 24 typical drinking water sources of China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(2): 355-362.
- [3] YANG S, LI X, ZHU W, et al. Catalytic activity stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol [J]. Carbon, 2008, 46(3): 445-452.
- [4] PINHO M T, GOMES H T, RIBEIRO R S, et al. Carbon nanotubes as catalysts for catalytic wet peroxide oxidation of highly concentrated phenol solutions: towards process intensification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 706-714.
- [5] THANH-THUY T T, FENG H, CAI Q. Photocatalytic degradation of pentachlorophenol on ZnSe/TiO₂ supported by photo-Fenton system [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 379-387.
- [6] NIU J, BAO Y, LI Y, et al. Electrochemical mineralization of pentachlorophenol (PCP) by Ti/SnO₂-Sb electrodes [J]. Chemosphere, 2013, 92(11): 1571-1577.
- [7] ZHANG X, SAVAGE P E. Fast catalytic oxidation of phenol in supercritical water [J]. Catalysis Today, 1998, 40: 333-342.
- [8] ZAZO J A, CASAS J A, MOHEDANO A F, et al. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(23): 9295-9302.
- [9] 陈金业, 展树中. 席夫碱及其金属配合物的研究进展 [J]. 广东化工, 2014, 41(24): 60. CHEN J Y, ZHAN S Z. The development of Schiff Base and its metal complexes research [J]. Guangdong Chemical Industry, 2014, 41(24): 60.
- [10] 向庆华, 李建章, 谢家庆, 等. Schiff 碱配合物催化过氧化氢氧化苯酚的动力学研究 [J]. 化学研究与应用, 2004, 16(1): 19-22. XIANG Q H, LI J Z, XIE J Q, et al. The kinetic study on the oxidative reaction between phenol and H₂O₂ catalyzed by the CoLa and FeLb [J]. Chemical Research and Application, 2004, 16(1): 19-22.
- [11] 刘晓, 王涛, 张晨, 等. Co(II)-席夫碱配合物在水溶液中催化苯甲醇氧化制苯甲醛的研究 [J]. 石油化工, 2015, 44(12): 1467-1474. LIU X, WANG T, ZHANG C, et al. Aerobic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with Co(II)-Schiff base complex catalysts in a aqueous solution [J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(12): 1467-1474.
- [12] 冯辉霞, 高晓红, 陈娜丽, 等. 钴-席夫碱-壳聚糖/凹凸棒土对苯乙烯氧化的催化性能 [J]. 应用化学, 2014, 31(2): 159-164. FENG H X, GAO X H, CHEN N L, et al. Catalytic performance of Cobalt-Schiff base-Chitosan/attapulgite for epoxidation of styrene [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(2): 159-164.

- [13] 刘峥,金黎霞,雍舒.3,5-二溴水杨醛缩乙醇胺席夫碱铜配合物的制备及其仿酶催化活性研究[J].化学与生物工程,2008,25(5):31-34.
LIU Z, JIN L X, YONG S, et al. Study of synthesis of copper(II) complex of ethanolamine-3,5-dibromosalicylaldehyde schiff base and its biological activity as mimic enzyme[J]. Chemistry & Bioengineering, 2008, 25(5): 31-34.
- [14] SINGH S, MELO J-S, EAPEN S, et al. Removal of pesticides using Brassica juncea hairy roots: Role of inherent peroxidase and H₂O₂ [J]. Journal of Biotechnology, 2006, 123: 43-49.
- [15] 温燕梅,李思东,钟杰平,等.壳聚糖希夫碱铜配合物的制备及其催化性能[J].湛江海洋大学学报,2006,26(4):63-66.
WEN Y M, LI S D, ZHONG J P, et al. Preparation of chitosan Schiff base copper complexes and their catalytic properties[J]. Journal of Zhanjiang Ocean University, 2006, 26(4): 63-66.
- [16] REFAT M S, EL-SAYED M Y, ADAM A M A. Cu(II), Co(II) and Ni(II) complexes of new schiff base ligand: synthesis, thermal and spectroscopic characterizations[J]. Journal of Molecular Structure, 2013, 1038: 62-72.
- [17] ELSHERBINY A S, EL-GHAMRY H A. Synthesis, characterization, and catalytic activity of new Cu(II) complexes of schiff base: effective catalysts for decolorization of Acid Red 37 dye solution[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2015, 47(3): 162-172.
- [18] DHANARAJ C J, JOHNSON J. Synthesis, characterization, electrochemical and biological studies on some metal(II) schiff base complexes containing quinoxaline moiety[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014, 118: 624-631.
- [19] 梁芳珍,马建平,朱建华.5-溴水杨醛缩乙醇胺 Schiff 碱 Cu(II)配合物的合成和晶体结构[J].无机化学学报,2006,22(1):115-118.
LIANG F Z, MA J P, ZHU J H. Synthesis and crystal structure of copper(II) complex with N-(5-bromosalicylidene)-2-aminoethanol[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(1): 115-118.
- [20] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, 36(1): 1-84.
- [21] 彭建彪,张耀宗,张亚,等.一种席夫碱铜配合物催化过氧化氢氧化降解三氯生[J].环境化学,2019,38(5):977-984.
PENG J B, ZHANG Y Z, ZHANG Y, et al. Oxidative removal of triclosan with hydrogen peroxide catalyzed by a Schiff base Cu(II)-complex[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(5): 977-984.

Synthesis of Cu(II)-Schiff base complex and its catalytic activity evaluation in aqueous solution

Peng Jianbiao¹, Gu Mengyao¹, Bian Wei², He Bingbing¹, Zhang Yaozong¹, Zhang Chaonan¹,
Sun Qianqian¹, Liu Haijin¹, Gao Shixiang³

(1. School of Environment; Key Laboratory for Yellow River and Huai River Water Environment and Pollution Control, Ministry of Education; Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Henan Normal University, Xixiang 453007, China; 2. China Energy Investment Group CO., LTD., Beijing 100011, China; 3. School of the Environment; State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

Abstract: A Schiff base was synthesized from the reaction between 3,5-dibromosalicylaldehyde and ethanolamine; then its Cu²⁺-complex was prepared from the reaction between the Schiff base and copper ion. Their structure and chemical composition were characterized by elemental analysis (EA), ultraviolet spectroscopy (UV), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The molecular weight of the Schiff base was confirmed by the high resolution liquid chromatograph-time of flight-mass spectrometry (LC-TOF-MS). Catalytic oxidation of phenols by the Cu²⁺-complex activated hydrogen peroxide (H₂O₂) was evaluated at neutral conditions. To optimize the reaction condition, effects of solution pH, H₂O₂ concentration, reaction temperature, and reaction time were investigated by using phenol as the model contaminant. Under the optimal reaction condition of [Phenols]₀ = 1.00 mmol/L, [Cu²⁺-complex]₀ = 0.05 mmol/L, [H₂O₂]₀ = 30 mmol/L, pH 7.6, and 50 °C, the removal of PCP was the lowest 29.1% (TOC removal = 0), and that of 2,4-DCP was the highest 84.8% (TOC removal = 7.8%) within 5 h. Radical quenching experiment results showed that hydroxyl radical (·OH) was the dominant reactive oxygen species (ROS) in the reaction system.

Keywords: 3,5-dibromosalicylaldehyde; Cu²⁺-complex; H₂O₂; phenols