



论文

双水杨醛缩二乙烯三胺 Cu(II)配合物的合成及催化染料降解性能

江银枝*, 时永强, 史银瓶, 徐火英

浙江理工大学化学系, 杭州 310018

*通讯作者, E-mail: jiangyinzi@zstu.edu.cn

收稿日期: 2014-01-07; 接受日期: 2014-02-26; 网络版发表日期: 2014-09-19

doi: 10.1360/N032014-00013

摘要 合成了双水杨醛缩二乙烯三胺席夫碱(H₂L)及其 Cu²⁺配合物(CuL·H₂O), 并对其进行了表征. 利用分光光度法考查了 CuL·H₂O 催化降解甲基橙和酸性蓝 9 的性能, 利用 HPLC 法测定了降解产物. CuL·H₂O 能催化甲基橙降解, 但效果较差, 催化降解产物为顺式丁烯二酸. 该配合物能催化酸性蓝 9 降解, 37℃ 条件下降解脱色率达到 90% 以上, 其降解动力学符合酶促反应特征, 具有明显的延滞期、线性期和缓慢期. 测得米氏常数 $K_m = 2.006 \times 10^{-5}$ mol/L, 降解产物为顺式丁烯二酸. 推测了 CuL·H₂O 作为仿酶催化剂的催化机理和酸性蓝 9 的降解机制. 说明 CuL·H₂O 具有优良的仿酶特性和底物选择性.

关键词
席夫碱
配合物
染料降解
模拟酶
米氏常数

1 引言

染料废水是难处理的工业废水之一, 具有色度深、有机污染物含量高和水质变化大的特点. 大多数染料为有毒难降解有机物, 化学稳定性强, 具有致癌、致畸、致突变等危害, 严重破坏水体、土壤及生态环境, 危害人类健康. 有效解决染料废水治理问题是突破印染行业发展瓶颈的关键所在^[1~3].

目前, 工业上常采用的有机染料废水的处理方法主要有物化处理法、生物处理法和物化生物联合法等^[4~7]. 但各种方法均存在自身的局限性, 如处理效果欠佳, 或运行成本过高, 或对废水的处理有选择性. 生物处理法是当今使用最广泛的染料废水处理方法. 目前, 已筛选出多种微生物菌株可以降解不同类型的染料^[8], 其降解机制是利用微生物的酶催化染料降解^[9]. 但菌株或酶具有环境适应性差、生产周期长和来源有限等缺陷, 限制了其工业化发展^[6, 7]. 生物工程技术的模拟酶仿生催化技术的发展为解决生物菌

法或酶法的缺陷提供了可能^[10]. 近 10 年来, 金属配合物, 尤其是 Cu 配合物已成为化学模拟酶领域的热点研究方向^[11]. 近年来, 已有文章报道了配合物催化降解有机染料的研究^[12~15]. 而席夫碱配合物因具有良好的催化性能而受到了广泛关注. 有研究报道, 水杨醛缩二胺类双席夫碱配合物具有可逆吸附氧分子和催化氧化等性能^[16~18]. 为此, 本文合成了双水杨醛缩二乙烯三胺 Cu²⁺配合物(图 1), 并研究了其对偶氮染料甲基橙以及三苯基甲烷型染料酸性蓝 9 (图 2)的降解能力, 为解决染料降解难的问题提供了理论和实践依据.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

水杨醛、二乙烯三胺、乙醇(95%)、三乙胺、氯仿、甲醇、石油醚、氯化铵、二水合氯化铜、浓氨水、醋酸、醋酸钠、碳酸钙、六水合氯化镁、乙二胺四乙

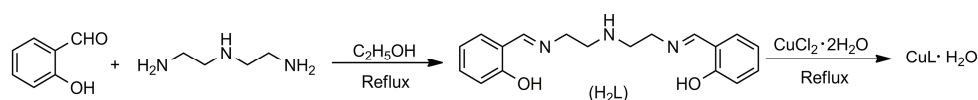


图 1 双水杨醛缩二乙烯三胺铜配合物的合成

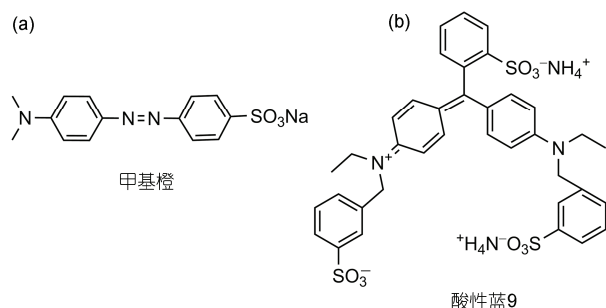


图 2 甲基橙(a)和酸性蓝 9(b)结构图

酸二钠(EDTA)、1-(吡啶基偶氮)-2-萘酚(PAN)指示剂、铬黑 T (EBT)指示剂、浓硝酸、蒸馏水、甲基橙、酸性蓝 9、30% H_2O_2 和 0.1 mol/L HCl 溶液均购自中国药集团化学试剂有限公司。其中, 甲醇为色谱纯, 乙醇为工业级纯, 其他试剂为分析纯或化学纯。试剂未经处理直接使用。蒸馏水与纯净水为本实验室自制。

^1H NMR 谱用 400 UltraShieldTM (400 MHz)核磁共振谱仪(Bruker, 德国)测得, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标。红外采用 KBr 固体压片法, 用 Avatar 370 FI-IR 红外光谱仪(Nicolet, 美国)测得。C、H 和 N 元素分析在 1106 型元素分析仪(Carlo-Erba, 意大利)上进行。以 PAN 为指示剂, EDTA 络合滴定法测定 Cu^{2+} 含量。降解动力学曲线和米氏常数测定利用 CARY 50 Cone 紫外-可见分光光度计(美国)进行跟踪, 数据处理利用 GraphPad Prism 5 软件。降解产物利用高效液相色谱仪 SPD-15C&LC-15C (Shimadzu, 日本)测定。

2.2 配合物的合成

向反应瓶中依次加入乙醇(20 mL)、水杨醛(10 mmol)和二乙烯三胺(5 mmol), 搅拌混匀, 加热回流, 薄层液相色谱(TLC)跟踪反应进程, 结束反应, 冷却浓缩, 得到黄色黏稠液体。石油醚重结晶得 H_2L , 为黄色固体, 产率为 90%。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3432 ($\nu_{\text{N-H}}$, $\nu_{\text{O-H}}$), 1632 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1581, 1497, 1460, 1279 ($\nu_{\text{Ph-O}}$); ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 13.34 (s, 1H, OH), 8.36 (s, 1H, CH=N), 6.84~7.28 (m, 4H, ArH), 3.72 (t, 2H, CH₂), 3.00 (t, 2H, CH₂)。

向反应瓶中依次加入乙醇(20 mL)和 H_2L (5

mmol), 搅拌溶解, 升温回流, 向反应体系中加入 CuCl_2 乙醇溶液(5 mmol, 20 mL), 加毕保温反应, TLC 跟踪其反应历程。结束反应后, 趁热过滤, 滤饼用乙醇洗涤多次至无 Cu^{2+} , 得配合物 $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 为翠绿色固体, 产率为 74%。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3375 ($\nu_{\text{O-H}}$), 3175 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1638 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1441, 1541, 1598, 1298 ($\nu_{\text{Ph-O}}$)。

2.3 脱色性能实验

2.3.1 甲基橙的脱色

选择甲基橙的起始浓度为 25 mg/L 进行实验。以 30% H_2O_2 为氧源, 对配合物进行甲基橙的降解实验, $n_{\text{配合物}}:n_{\text{染料}} = 1:10$, $n_{\text{双氧水}}:n_{\text{染料}} = 1000:1$, 用分光光度计跟踪脱色进程。

2.3.2 酸性蓝 9 的脱色

选择废水的起始浓度为 25 mg/L 进行实验。以 30% H_2O_2 为氧源, 对配合物进行酸性蓝 9 的降解实验, $n_{\text{配合物}}:n_{\text{染料}} = 1:10$, $n_{\text{双氧水}}:n_{\text{染料}} = 1000:1$, 用分光光度计跟踪脱色进程。

2.3.3 降解产物的测定

降解反应结束后, 对降解液进行 HPLC 分析, 采用外标法确定其降解产物。

HPLC 条件: 柱子(Wondasil C18, 4.6 mm $\times$ 150 mm), 流动相($V_{\text{甲醇}}:V_{\text{水}} = 4:6$), 流速(1.00 mL/min), 进样量(25 μL), 检测器(SPD-15C 型 UV 检测器), 波长(285 nm)。

3 结果与讨论

3.1 配合物的组成结构分析

采用元素分析仪对所合成配合物的 C、H 和 N 进行元素分析, 数据见表 1。

样品在 600 $^\circ\text{C}$ 马弗炉中灼烧, 0.5 mol/L HNO_3 中浸取, 以 PAN 为指示剂, 用 EDTA 络合滴定法测定 Cu^{2+} 含量, 数据见表 1。

以 DMF 为溶剂配制成浓度为 10^{-3} mol/L 的溶液,

表 1 配合物的元素分析、摩尔电导和红外分析结果

Compound	IR (cm ⁻¹)						A_M (s/cm ² mol)	Elemental analysis (Ana. (Cal.))			
	ν_{O-H}	ν_{N-H}	$\nu_{C=N}$	ν_{Ph-O}	$\nu_{M=N}$	ν_{M-O}		C	H	N	M
H ₂ L	3432	3432	1632	1279	—	—	—	—	—	—	—
Cu ₂ L ₂ · 2H ₂ O	3375	3175	1638	1298	550	600, 585	17.84	55.24 (55.29)	5.28 (5.42)	11.07 (10.75)	15.98 (16.25)

于室温下, 用电导率仪对化合物的电导率进行测定, 数据见表 1.

用 KBr 压片法, 在 400~4000 cm⁻¹ 范围内, 测定了相关配体及配合物的红外光谱, 谱图归属见表 1.

从表 1 数据可以发现, 元素分析理论值和实验值吻合很好. 电导率测定说明, 配合物为中性配合物, 与溶解性能实验发现的不溶于水、醇等极性溶剂相符. 从表 1 可知, 配体在 3432 cm⁻¹ 处为中强吸收, 而在 3200 cm⁻¹ 处的 N-H 吸收峰消失, 说明 Phen-OH 与 N-H 之间产生了氢键; 而配合物在 3375 cm⁻¹ 处的强吸收和 3175 cm⁻¹ 处的中强吸收说明配位水的存在和 N-H 中的 N 不参与配位. 配合物的 C=N 伸缩振动和 Phen-O 的伸缩振动吸收峰分别是 1638 和 1298 cm⁻¹, 相对于配体的两个吸收峰(1632 和 1279 cm⁻¹)均发生蓝移, 说明 C=N 中的 N 和 Phen-O 中的 O 参与了配位. 配合物在 550 cm⁻¹ 处的 M-N 振动吸收, 以及在 585 和 600 cm⁻¹ 处的 M-O 振动吸收, 进一步说明一种 N 原子和两种 O 原子参与了配位. 推测其可能的结构如图 3 所示^[19, 20].

3.2 甲基橙的降解

因为工业废水中染料的浓度很低, 所以, 只需要研究低浓度染料的脱色降解即可. 确定吸收波长为 463 nm, 选择甲基橙的起始浓度为 25 mg/L, 在 30℃ 条件下进行实验. 以 30% H₂O₂ 为氧源, 对不同的配合物进行甲基橙降解实验, $n_{\text{配合物}}:n_{\text{染料}} = 1:10$, $n_{\text{双氧水}}:n_{\text{染料}} = 1000:1$, 用分光光度计跟踪脱色进程, 实验结果见表 2.

从表 2 中可以发现, 配合物对甲基橙脱色降解几

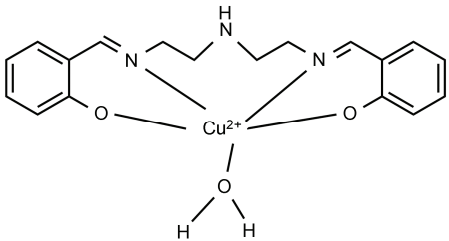


图 3 配合物结构简图

表 2 甲基橙的脱色降解结果

时间(h)	2	4	6	8	10	12
配合物	0.3%	2.1%	4.9%	6.0%	8.0%	10.0%
对照组	0.0%	0.1%	0.5%	1.0%	5.0%	7.9%

乎没有效果.

3.3 酸性蓝 9 的降解

确定吸收波长为 630 nm, 绘制酸性蓝 9 的吸光值与浓度曲线(图 4), 结果发现, 在酸性蓝 9 的浓度小于 35 mg/L 时, 吸光度与浓度呈线性关系, 遵循朗伯-比尔定律.

选择废水的起始浓度为 25 mg/L 进行实验, 首先进行氧源的选择. 固定温度为 37℃, 分别以 O₂ 和 H₂O₂ 为氧源, 对配合物进行酸性蓝 9 的降解实验. $n_{\text{配合物}}:n_{\text{染料}} = 1:10$, $n_{\text{双氧水}}:n_{\text{染料}} = 1000:1$, 氧气流速为 5 mL/min. 用分光光度计跟踪脱色进程, 实验结果如图 5 所示.

由图 5 可知, O₂ 和 H₂O₂ 为氧源时, 配合物对酸性蓝 9 的脱色均具有催化作用; 以 H₂O₂ 为氧源时, 催化效果明显, 在 12 h 内脱色率可以达到 90%. 因此, 选择 30% H₂O₂ 为氧源, 改变温度, 对配合物进行酸性蓝 9 的降解实验, $n_{\text{配合物}}:n_{\text{染料}} = 1:10$, $n_{\text{双氧水}}:n_{\text{染料}} = 1000:1$, 用分光光度计跟踪脱色进程(图 6).

由图 6 可知, 以双氧水为氧源, 且 $n_{\text{配合物}}:n_{\text{染料}} =$

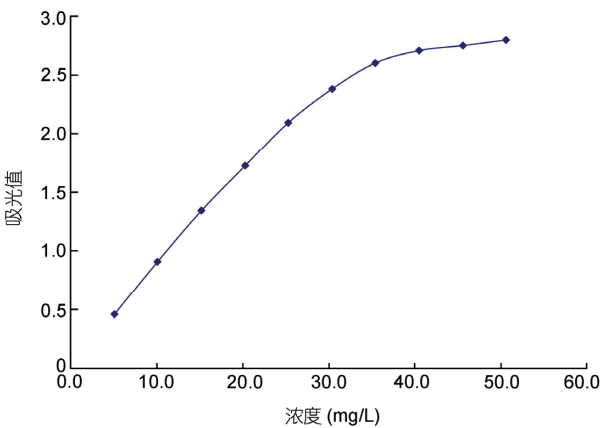


图 4 酸性蓝 9 的吸光值-浓度曲线图

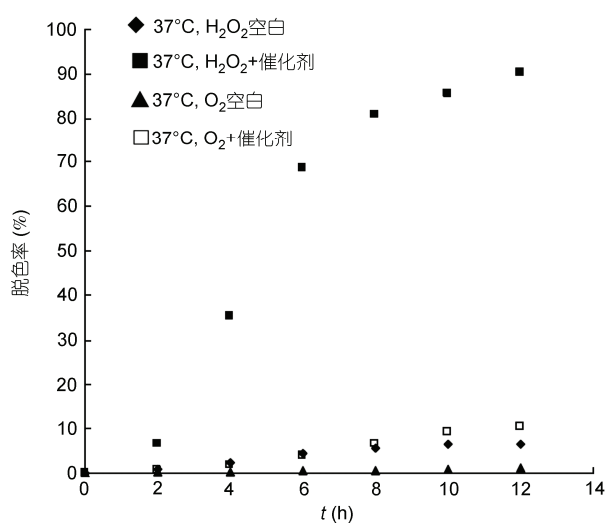


图 5 不同氧源条件下酸性蓝 9 的脱色率-时间曲线

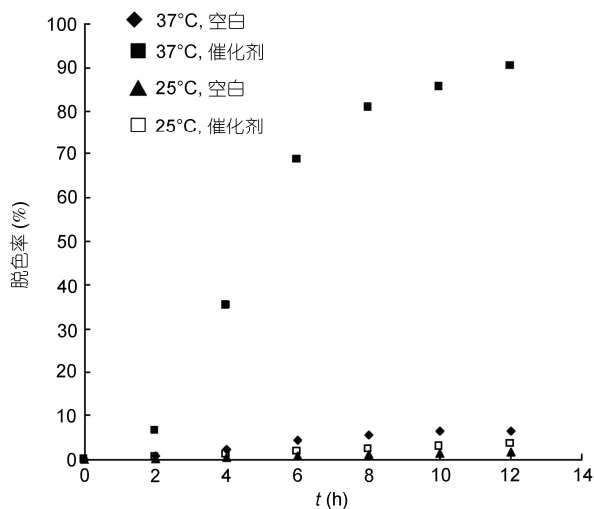


图 6 不同温度条件下酸性蓝 9 的脱色率-时间曲线

1:10, $n_{\text{双氧水}}:n_{\text{染料}} = 1000:1$, 实验温度为 37°C 时, 配合物对酸性蓝 9 的脱色效果明显(图 7).

在此条件下进一步利用分光光度计跟踪研究了配合物对酸性蓝 9 的降解实验, 绘制了脱色率-时间曲线(图 8).

由图 8 可知, 配合物对酸性蓝 9 的脱色经历了约 2 h 的延滞期后进入线性脱色期, 最后进入饱和期.

对线性期进行拟合, 其线性动力学方程为: $y = 0.1665x - 0.2888$ ($R^2 = 0.9935$). 该特性与典型酶促反应相符. 典型的酶促反应一般包括延滞期、线性反应期及非线性期(图 9). 延滞期是指底物与酶结合启动

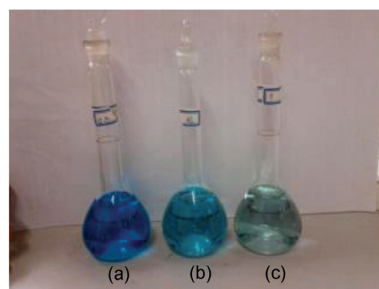


图 7 酸性蓝 9 的脱色效果图. (a) 对照组; (b) 4 h; (c) 8 h

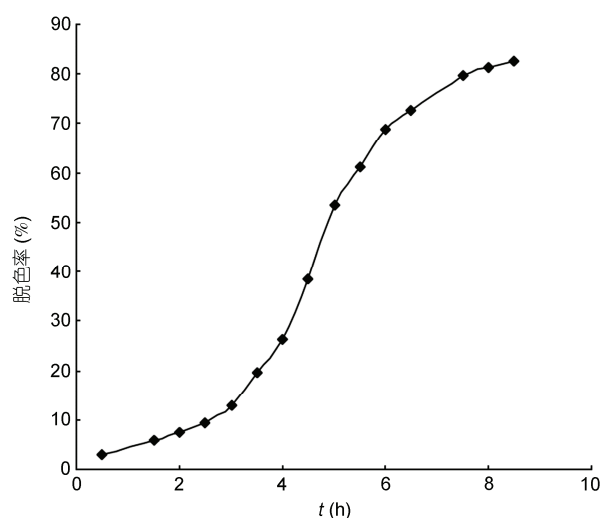


图 8 酸性蓝 9 的脱色率-时间曲线

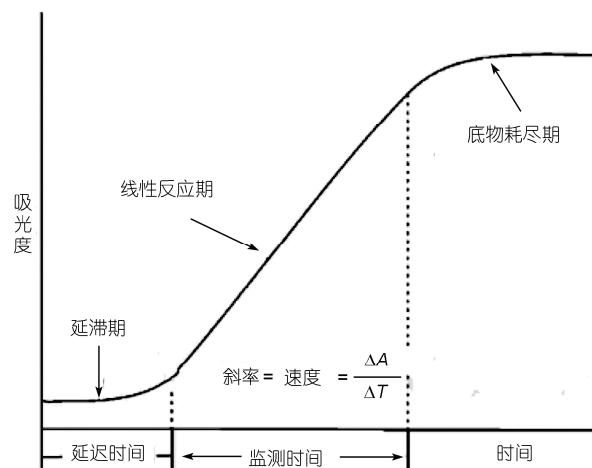


图 9 天然纯酶催化进程曲线

酶反应的时期, 由于各种原因, 酶反应初始速率很慢, 经过一段时间, 逐渐加快到最大值. 而线性期是指酶反应速率不随时间变化, 此时酶反应速率与底物浓

度无关,也是测定酶活性的最佳时期.非线性期是指随反应进行,底物浓度减少,反应过程中底物消耗不与时间呈线性关系.

对比图 8 和图 9 说明,合成的配合物具有仿酶催化活性.为了进一步了解其催化能力,进行了其米氏常数的测定.固定催化剂的量,改变染料的起始浓度,采用分光光度计跟踪降解过程,绘制了不同浓度下的脱色率-时间曲线(图 10).

由图 10 可以看出,不同浓度下,延滞期不同,线性区间也不同.随着酸性蓝浓度的增大,延滞期增长,线性区间向后推移.图 10(a~c)的线性期拟合方程分别为:

$$y_1 = 0.1144x_1 - 0.4209 (R^2 = 0.9990)$$

$$y_2 = 0.1100x_2 - 0.5056 (R^2 = 0.9991)$$

$$y_3 = 0.0900x_3 - 0.4302 (R^2 = 0.9989)$$

根据拟合结果可计算速率(V)、速率的倒数(V⁻¹)及起始浓度的倒数([S]⁻¹) (表 3).

天然酶促反应过程中,酶与底物形成一种复合过渡态,底物浓度对酶催化反应线性速率作图,其曲线符合米氏方程:

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]} \tag{1}$$

式中, v 为反应速率, v_{max} 为最大反应速率, K_m 为米氏常数, [S] 为底物浓度.

米氏曲线说明,当底物浓度很低时,反应速率取决于底物浓度;而当底物浓度增大时,反应速率取决于中间复合物的浓度;当底物浓度相当高时,酶反应中的酶基本被底物所饱和,即没有多余的酶与底物

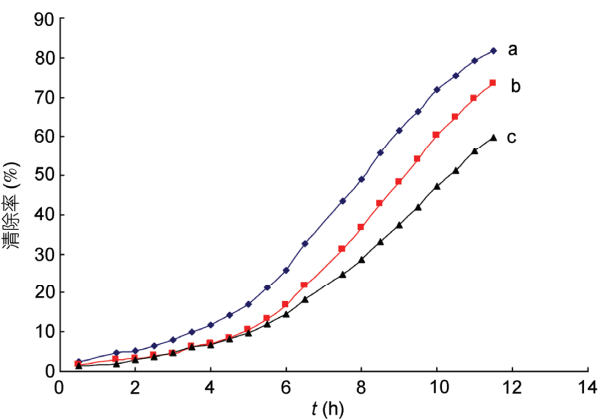


图 10 不同酸性蓝 9 脱色率-时间曲线. a~c 浓度分别为 6.00×10^{-6} 、 1.00×10^{-5} 和 1.40×10^{-5} mol/L

表 3 酸性蓝 9 不同浓度线性期速率与底物浓度

V (mol/(min L))	V ⁻¹ (min L/mol)	[S] (mol/L)	[S] ⁻¹ (L/mol)
1.91×10^{-7}	5.23×10^6	6.00×10^{-6}	1.67×10^{-5}
3.12×10^{-7}	3.21×10^6	1.00×10^{-5}	1.00×10^{-5}
3.92×10^{-7}	2.55×10^6	1.40×10^{-5}	7.14×10^{-4}

结合,此时,酶促反应速率与底物浓度无关.只有酶催化才有这种饱和现象. Lineweaver-Burk 变换米氏方程为双倒数方程,如下:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_m}{v_{\max}} \frac{1}{[S]} \tag{2}$$

若绘制 1/v-1/[S] 曲线图,则曲线的截距为 v_{max},斜率为 K_m/v_{max},则斜率与截距的比值即为米氏常数 K_m. 利用软件 GraphPad Prism 5,依据表 3 的数据绘制 v-[S] 和 1/v-1/[S] 曲线图,如图 11 所示.

从图 11 可知, v 对于 [S] 的变化规律符合米氏方程, 1/v 对于 1/[S] 的变化规律符合米氏变化的双倒数方程,且求得的米氏常数为 2.006×10^{-5} mol/L, 即为 2.006×10^{-2} mmol/L. 而 K_m 值可近似地反应酶与底物的亲和力大小. K_m 值大,表明亲和力小; K_m 值小,表明亲和力大. 天然纯酶的米氏常数一般为 $1.00 \times 10^{-3} \sim 10$ mmol/L^[7], 而合成配合物的 K_m 落在此区间,且米氏常数较小,说明这个配合物具有很好的酶促效应,很好地模拟了氧化酶,其与底物越容易结合,催化降解性能较好,这与实验结果相符. HPLC 检测结果发现,该化合物作为氧化酶的模型物催化甲基橙和酸性蓝 9 的氧化降解,降解产物有顺式丁烯二酸. 推测可能的催化机理如图 12 所示.

Cu²⁺形成配合物时,最多可以提供 6 个配位点,生成八面体结构, Cu²⁺处在八面体的中心. 而配合物 CuL·H₂O 为 5 配位结构,在轴向上可以允许其他配体插入,生成 6 配位结构. 如图 11 所示,在 H₂O₂ 存

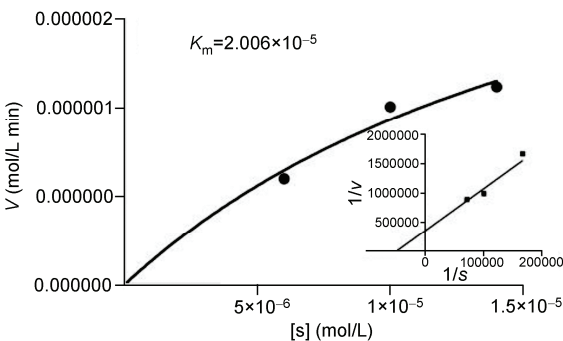


图 11 酸性蓝 9 的米氏曲线图. 插图为双倒数图

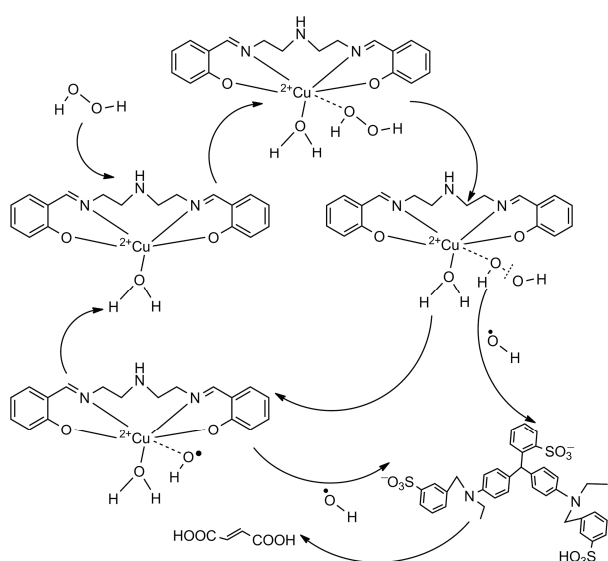


图 12 配合物催化酸性蓝 9 的降解催化机理

在下, H_2O_2 的过氧键中的一个 O 原子与中心离子 Cu^{2+} 配位占据轴向位置. 由于 Cu^{2+} 的诱导激化作用, 导致 H_2O_2 的过氧键均裂, 一个 $\cdot\text{OH}$ 离去直接作用于染料底物, 另一个 $\cdot\text{OH}$ 与中心离子 Cu^{2+} 配位生成富电子的过渡态 Cu^{2+} 配合物. 当染料底物存在时, 染料底物中具有苯环结构, 易于夺取参与配位的小配体 $\cdot\text{OH}$ 进一步被羟基化氧化, 从而配合物循环到催化剂的起始状态. 可见, 由于配位中心的这种配位诱导极化加快了 H_2O_2 的过氧键均裂, 生成大量的羟基自由基, 从而加快了染料的降解进程, 而且降解彻底. 推测酸性蓝 9 可能的降解机理如图 13 所示.

4 结论

本实验合成了 H_2L 及其铜配合物 $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并对其进行了组成结构表征, 利用分光光度法研究了

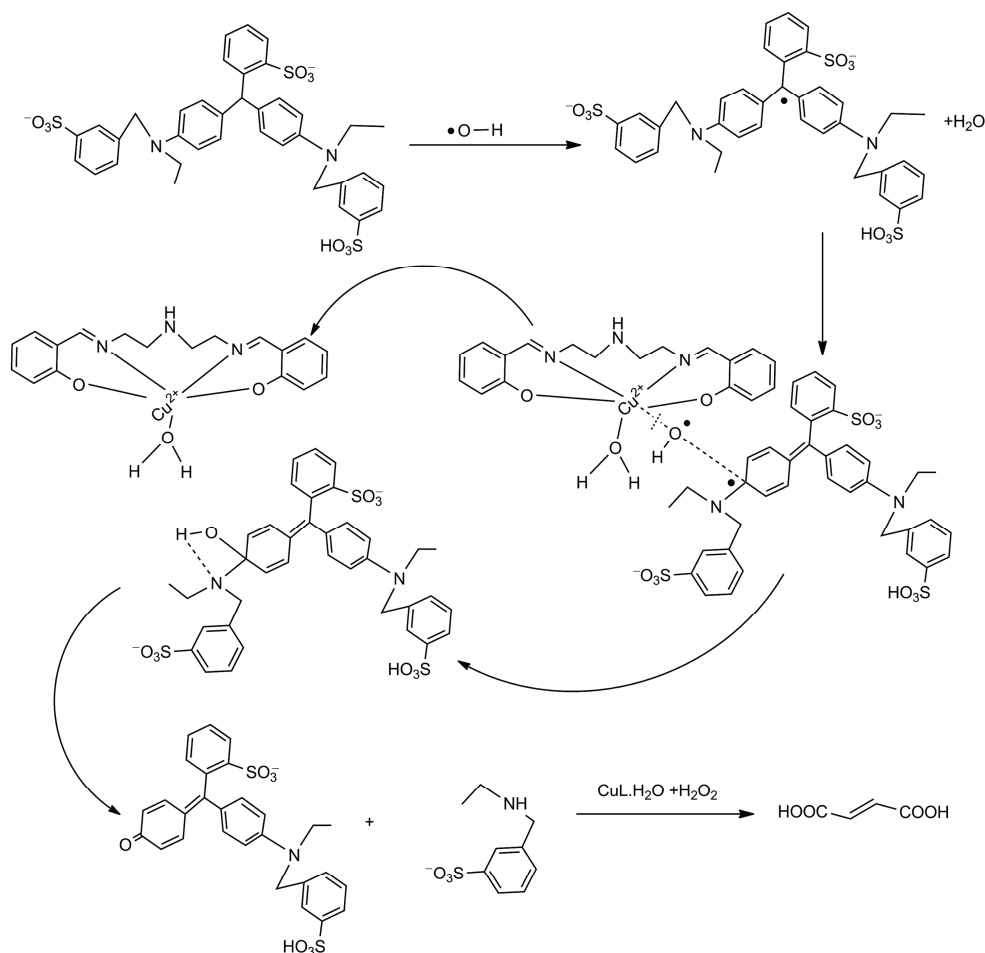


图 13 酸性蓝 9 的催化降解机理

该配合物催化甲基橙和酸性蓝 9 的降解性能, 测定了其米氏常数. 利用 HPLC 研究了 $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 催化甲基橙及酸性蓝降解的产物. 结果发现, 配合物 $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 对酸性蓝的催化氧化效果较好, 配合物模拟氧化酶催化降解酸性蓝 9 的米氏常数 $K_m = 2.006 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$.

配合物催化甲基橙和酸性蓝 9 的降解产物均为顺式丁烯二酸, 说明了 $\text{CuL} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 具有很好的酶学特性和底物选择性. 推测了该配合物作为仿酶催化剂的催化机理, 以及酸性蓝 9 催化降解的机理. 这一结论有可能在发现染料废水脱色降解方面发挥重要作用.

致谢 本工作得到浙江省自然科学基金(LY13B010004)和化学工程与技术浙江省重中之重(一级)学科资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Rozzi AFE, Cellamare CM, Bortone G. Characterization of textile wastewater and other industrial wastewaters by respirometric and titration biosensors. *Wat Sci Tech*, 1999, 40: 161–168
- 2 Afsaneh S, Fatemeh S, Hamidreza S, Elaheh F. Facile approach to the synthesis of carbon nanodots and their peroxidase mimetic function in azo dyes degradation. *RSC Adv*, 2012, 2: 7367–7370
- 3 Gulays H. Process for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewater. *Wat Sci Tech*, 1997, 36: 9–16
- 4 Focke E, Lieede AV. Coupling of anodic and cathode reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes. *Water Res*, 2002, 36: 416–417
- 5 (a) Banalata S, Sumanta KS, Suryakanta N, Dibakar D, Panchanan P. Fabrication of magnetic mesoporous manganese ferrite nanocomposites as efficient catalyst for degradation of dye pollutants. *Catal Sci Technol*, 2012, 2: 1367–1374; (b) Araña JD, Zerbani JA, Herrera MD, Garzón SO, González DJ, Doña R. Effect of additives in photocatalytic degradation of commercial azo dye Lanaset Sun Yellow 180. *Photochem Photobiol Sci*, 2013, 12: 703–708
- 6 Phale PS, Basu A, Majhi PD, Deveryshetty J, Vamsee KC, Shrivastava R. Metabolic diversity in bacterial degradation of aromatic compounds. *Omic*, 2007, 11: 252–279
- 7 Kulkarni M, Chaudhari A. Microbial remediation of nitro-aromatic compounds: an overview. *J Environ Manage*, 2007, 85: 496–512
- 8 Martha L, Chacón P, Cristian BT, Juan PH, Marianny YC. Biocomposite of nanostructured MnO_2 and fique fibers for efficient dye degradation. *Green Chem*, 2013, 15: 2920–2928
- 9 Vernekar M, Lele SS. Laccase properties and applications. *Bioresources*, 2009, 4: 1694–1717
- 10 Colin GS, Winston ST, Jeremy MM. Probing the catalytic mechanism of *Escherichia coli* amine oxidase using mutational variants and a reversible inhibitor as a substrate analogue. *Inorg Chem Acta*, 2000, 300: 762–768
- 11 程爱玲, 任萌, 王霞, 杨帆. Cu-Schiff 碱配合物模拟氧化酶的研究进展. 上海应用技术学院学报, 2004, 4: 137–123
- 12 Naima C, Popescu DL, Mitchell DA, Chanda A, Lenoir D, Alexander DR, Schramma KW, Collins TJ. Fe^{III} -TAML-catalyzed green oxidative degradation of the azo dye Orange II by H_2O_2 and organic peroxides: products, toxicity, kinetics, and mechanisms. *Green Chem*, 2007, 9: 49–57
- 13 Geng JC, Qin L, He CH, Cui GH. Synthesis, crystal structures and catalytic properties of copper(II) and cobalt(II) coordination polymers based on a flexible benzimidazole ligand. *Transition Met Chem*, 2012, 37: 579–585
- 14 Debabrata C, Erika E, Ujjwal P, Sarita G, Rudi E. Remarkably high catalytic activity of the $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{edta})/\text{H}_2\text{O}_2$ system towards degradation of the azo-dye Orange II. *Dalton Trans*, 2011, 40: 10473–10480
- 15 Hou YL, Sun WY, Zhou XP, Wang J, Li D. A copper(I)/copper(II)-salen coordination polymer as a bimetallic catalyst for three-component Strecker reactions and degradation of organic dyes. *Chem Commun*, 2014, 50: 2295–2297
- 16 Li P, Solanki NK, Ehrenberg H. Copper(II) complexes of hydroquinone containing Schiff bases: towards a structural model for copper amine oxidases. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 2000, 24: 1559–1565
- 17 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. *Inorg Chim Acta*, 2000, 300: 762–768
- 18 Arindam M, Indranil R, Sunil GN. Role of copper ion in bacterial copper amine oxidase: spectroscopic and crystallographic studies of metal-substituted enzymes. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 1041–1055

- 19 鲁钢, 陆春华, 许仲梓, 李伟旻. *N*-水杨醛缩二乙烯三胺作为配体催化原子转移自由基聚合. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, 32: 6–10
- 20 Wang XL, Wu GD, Xue YB, Zhang F, Liu XF, Ding KQ. Catalytic roles of metal centers in the selective oxidation of cyclohexanol by Cr(Salen) complexes immobilized on MCM-41. *Catal Lett*, 2013, 143: 219–224

Synthesis and dye degradation performance of the complex of Cu(II) with bis-salicylidene diethylenetriamine Schiff base

JIANG YinZhi*, SHI YongQiang, SHI YinPing, XU HuoYing

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

*Corresponding author (email: jiangyinzhizh@zstu.edu.cn)

Abstract: The salicylaldehyde *N,N*-diamino-ethylenediamine (H_2L) and its complex $CuL \cdot H_2O$ were synthesized and characterized. The decolorization and degradation of methyl orange and acid blue 9 were investigated in the presence of H_2O_2 and the complexes with the ratio of $n_{complex}:n_{dye} = 1:10$, $n_{H_2O_2}:n_{dye} = 1000:1$. The results showed that the complex was better activities in acid blue 9 degradation than in methyl orange degradation, and the complex could be used as enzyme model compounds. The products of two dyes degradation in presence of the complex as mimetic enzyme were determined by HPLC method, which was maleic acid. And then the Michaelis-Menten constant was determined. The K_m value of the complex as mimetic enzyme in degradation of acid blue 9 was 2.006×10^{-5} mol/L, which showed that the complex has natural enzymes activity. The catalytic mechanism of the complex and the degradation mechanism of the acid blue 9 were deduced.

Keywords: Schiff base, complex, dye degradation, model enzyme, Michaelis constant