

pH介导铜络合物活化过一硫酸盐选择性氧化 水体四环素的分子内电子转移机制

曾湘楚^{1,2}, 叶雨婷^{1,2}, 武哲^{1,2}, 韦瑞松^{1,2}, 刘欢³

(1. 河池学院化学与生物工程学院, 广西现代蚕桑丝绸协同创新中心,

2. 广西蚕桑生态学与智能化技术应用重点实验室, 河池 546300; 3. 西安市生态环境局, 西安 710000)

摘要 虽然水中游离的Cu(II)无法有效活化过一硫酸盐(PMS), 但与四环素(TC)络合形成的铜络合物则具有活化PMS自催化降解TC的作用. 紫外-可见分光光谱和高效液相色谱分析结果验证了Cu(II)-TC混合溶液中铜络合物的形成; 密度泛函理论(DFT)计算结果揭示了铜络合物形成的反应路径、分子结构模型、自由能变、态密度(DOS)和络合作用力. 研究发现, Cu(H₂O)₆²⁺中Cu的d轨道接受TC中羟基、羰基及酰胺基中O的p轨道孤对电子形成络合物. 构筑的5种可能的络合形式均呈现稳定的二配位六元环状结构. 其中, 形成络合物M1的自由能变最小、结构最稳定. 铜络合物形成的作用力主要为范德华力、弱相互作用、共价键、空间位阻及配位键等. Cu(II)/PMS体系对TC具有显著的自催化降解作用, 在240 min内可以完全降解(降解率>99%); 并且在碱性(pH=10)条件下, Cu(II)络合物活化PMS原位生成Cu(III)络合物的分子内电子转移过程主导了TC的选择性氧化. 通过DFT计算从动态、微观视角进一步阐明了pH介导铜络合物活化PMS选择性氧化水体TC的分子内电子转移机制.

关键词 铜络合物; 过一硫酸盐; 四环素; 选择性氧化

中图分类号 O611.2; O614.12

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240337

Intramolecular Electron Transfer Mechanism of pH-Mediated Cupric Complexes Activated Peroxymonosulfate Selective Oxidation of Aqueous Tetracycline

ZENG Xiangchu^{1,2}, YE Yuting^{1,2}, WU Zhe^{1,2}, WEI Ruisong^{1,2*}, LIU Huan³

(1. Guangxi Collaborative Innovation Center of Modern Sericulture and Silk,

2. Guangxi Key Laboratory of Sericulture Ecology and Applied Intelligent Technology,

School of Chemistry and Bioengineering, Hechi University, Hechi 546300, China;

3. Xi'an Ecological Environment Bureau, Xi'an 710000, China)

Abstract Although aqueous dissociative Cu(II) could not effectively activate peroxydisulfate(PMS), the cupric complexes formed by complexing with tetracycline (TC) could activate PMS and realize self-catalytic degradation of TC. The generation of cupric complexes was verified by UV-Vis and high performance liquid chromatography

收稿日期: 2024-07-05. 网络首发日期: 2024-09-10.

联系人简介: 韦瑞松, 男, 硕士, 教授, 主要从事水污染控制化学方面的研究. E-mail: wrs1708@sina.com

基金项目: 中国博士后科学基金(批准号: 2024M751271)、广西现代蚕桑丝绸协同创新中心基金(批准号: 2023GXCSSC03)、2023年度广西高校中青年教师科研基础能力提升项目(批准号: 2024KY0623)、河池学院高层次人才科研启动项目(批准号: 2023GCC015, 2021GCC031)和2023年河池市本级财政科技计划项目(批准号: 河科AC231107)资助.

Supported by the China Postdoctoral Science Foundation(No. 2024M751271), the Special Project of Guangxi Collaborative Innovation Center of Modern Sericulture and Silk, China(No. 2023GXCSSC03), the 2023 Guangxi University Young and Middle-aged Teachers Research Basic Ability Improvement Project, China(No. 2024KY0623), the Hechi University High-level Talent Research Project, China(Nos. 2023GCC015, 2021GCC031) and the 2023 Hechi City Level Financial Science and Technology Plan Project, China(No. HekeAC231107).

(HPLC), and the reaction pathways, molecular structure model, free energy variation, density of states (DOS), and complexation interaction of cupric complexes were revealed by density functional theory (DFT) calculation. It was found that the d orbital of Cu in $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ was complexed by accepting the lone pair electrons of p orbital from hydroxyl, carbonyl, and amide group O in TC, and there were five possible complexation models constructed, all of them showed a stable bidentate ligands and hexatomic-ring coordination structure, in which the free energy of complex MI became the smallest and its structure was the most stable. The interaction of cupric complexes formation mainly included van der Waals force, weak interaction, covalent bond, steric hindrance, coordination bond, etc. Cu(II)/PMS system had significant self-catalytic degradation of TC, which could be completely degraded within 240 min (degradation efficiency was greater than 99%). Furthermore, under alkaline conditions (pH=10), the activation of peroxymonosulfate by cupric complexes coupling Cu(III) complexes generation *in situ* promoted an intramolecular electron transfer (IET) process dominating the selective oxidation of TC. The pH-mediated IET mechanism of cupric complexes activated peroxymonosulfate selective oxidation of aqueous tetracycline was further elucidated through DFT calculations from dynamic and microscopic perspectives. The new findings in this paper further verified the self-catalytic selective oxidation performance and mechanism by aqueous cupric complexes activated PMS system, which provided a potential solution for the synergistic decontamination of actual wastewater contaminated heavy metals and antibiotics.

Keywords Cupric complex; Peroxymonosulfate; Tetracycline; Selective oxidation

抗生素和无机盐是常用的饲料添加剂, 但其在动物体内的吸收率却很低 (<30%), 因此, 大多会被排入水体或在土壤中固化, 对环境造成污染^[1]. 其中, 四环素(TC)作为新污染物之一在养殖、水产等行业中的超标现象非常普遍. 然而, 比TC直接污染更严重的是其与重金属离子形成的重金属络合物(HMCs), 其结构更加稳定更难以去除^[2]. 吸附、沉淀及絮凝等方法对其去除效果甚微, 并且需要额外输入大量的药剂和能量, 从而增加了水体的负担^[3]. 基于过一硫酸盐(PMS)的高级氧化工艺(AOPs)通过催化裂解PMS中O—O键而产生活性氧物质(ROS), 包括羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)等, 对TC等新兴污染物具有较好的氧化降解作用^[4]. 由于PMS的分子结构不对称, 它比双氧水(H_2O_2)和过二硫酸盐(PDS)更易活化. 但是, 产生的ROS也会被实际水体共存的有机质和无机盐离子消耗, 导致氧化降解效率降低, 应用效果往往不太理想^[5]. 并且, 近年来, 水污染深度治理的挑战逐渐转向对复杂水体中痕量($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$)污染物的靶向净化^[6]. 因此, 实际水体痕量抗生素的选择性氧化降解将是理想途径之一.

传统金属离子对PMS的活化通常依赖于 $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$ (M代表金属)的氧化还原循环生成 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 等活性氧物质, 从而起到氧化降解水体微污染物的作用. Fe(II), Co(II)和Ni(II)等均能活化PMS, 但具有Fenton反应的pH局限性以及潜在的毒性^[7]. 而Cu(II)由于具有低毒性、较好的催化活性、较宽的pH使用范围等优点, 在(类)Fenton氧化中具有更好的应用前景^[8]. Cu原子的3d轨道接受有机污染物中活性基团N和O原子2p轨道的孤对电子而形成络合键, 形成的不饱和铜络合物促进了电子向Cu中心原子的转移, 并使其能成为活化 H_2O_2 、过硫酸盐(PS)等进行均相类Fenton反应的催化剂^[5,8]. 前期研究发现水体Cu(II)能与甲基橙(MO)形成稳定的络合物, 并且可以活化PDS从而实现MO的自催化降解, 在弱酸性(pH=5.6)条件下表现为自由基为主的降解路径^[4]. Chen等^[9]发现Cu(II)与环丙沙星(CFX)的络合物可作为PDS的活化剂, 从而实现CFX的自催化降解, 但在中性及弱碱性条件下呈现Cu(III)非自由基为主的降解路径. 由于水体中共存的重金属离子, Wang等^[10]发现水体微量的Cu(II) (浓度为 $\mu\text{mol/L}$ 级)在弱碱性条件下能有效活化PMS, 并实现水体多种有机污染物的协同降解. 与传统的PMS活化不同, 在弱碱性条件下, Cu(III)是Cu(II)/PMS氧化过程中主要的选择性中间氧化剂, 而基于PMS的传统类Fenton体系主要产生硫酸盐自由基、羟基自由基或单线态氧. Sun等^[11]也发现碱性条件下Cu(II)与磷酸络合原位生成Cu(III), 通过分子内电子转移(IET)过程实现磷酸的选择性氧化. 基于以上分析, pH对Cu类Fenton氧化性能和机制具有重要的影响, 在弱碱性条件下原位生成Cu(III)络

合物的IET机制可能主导了配体污染物的选择性氧化。

基于实际水体的复杂情况导致的多因子变量干扰以及实际废水中固有抗生素和重金属离子的共存现象, 此类实际问题的研究要抛开干扰因子去构建典型的污染模型使问题简单化。其中, 铜离子、四环素的复合污染模型[Cu(II)-TC]是养殖、水产、医疗等行业水污染中常见的污染模型之一。并且, 水体固有的微量Cu(II)(几 $\mu\text{mol/L}$, 接近某些废水中的固有浓度)在PMS活化中的性能少有报道, 特别是在没有其它化学物质或能量辅助的情况下。基于此, 为了阐明pH介导的铜络合物活化PMS选择性氧化降解TC的性能与机理, 本文以Cu(II)-TC络合体系为主要研究对象, 结合实验探针、模型构建及理论计算等方法, 重点阐明了Cu(II)-TC络合物生成的多尺度分子模型及络合规律、pH介导的Cu类Fenton体系选择性氧化降解TC的性能与分子内电子转移机制以及实际应用效果。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸铜、氯化钠、碳酸钠和硝酸钠, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 四环素(TC)、过一硫酸盐(PMS, $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$)、甲醇(MeOH)、叔丁醇($t\text{-BuOH}$)、氯仿(CHCl_3)、呋喃甲醇(FFA)和高碘酸钠, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-*N*-氧化物(DMPO)和2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮(TEMP), 分析纯, 成都西亚化工股份有限公司; 盐酸和氢氧化钠, 分析纯, 西安化学试剂厂; 腐殖酸, 分析纯, 上海易恩化学技术有限公司; 去离子水(电导率 $1.08 \mu\text{S/cm}$)。

Nicolet IS50型傅里叶变换红外光谱(FTIR), 德国Bruker公司; JSM 670型扫描电子显微镜(SEM)和JES-FA200型电子顺磁共振波谱仪(EPR), 日本电子公司; D8 ADVANCE A25型X射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克AXS有限公司; UV-3600型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 日本Shimadzu公司; XEVO TQS型高效液相色谱-质谱联用仪(HPLC-MS), 美国沃特世公司。

1.2 实验过程

批量实验在室温($25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)下磁力搅拌的锥形烧瓶(250 mL)中进行。分别配制了浓度为 $10 \mu\text{g/L}$ 的Cu(II)和5~10 mg/L的TC标准溶液, 并配制 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}$ 为1:0, 2:1, 1:1, 1:2和0:1的混合溶液。在50 mL混合溶液中加入PMS(0~30 mg), 通过UV-Vis和HPLC测定TC溶液降解前后的浓度。在混合溶液中加入DMPO和TEMP, 通过EPR捕获自由基($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$)和非自由基($\cdot\text{O}_2$)。在10 mL混合溶液中加入甲醇、氯仿和呋喃甲醇(1 mL)进行猝灭实验, 再通过HPLC对比猝灭前后的降解率。向Cu(II), PMS和Cu(II)+PMS溶液中加入高碘酸钠(1.3 g)和氢氧化钠(0.5 g), 于室温下反应12 h后通过UV-Vis在415 nm波长处的吸收峰检测Cu(III)。

1.3 理论计算

所有计算均采用Gaussian 16程序^[12]进行, 并均采用PBE0函数^[13]。对于几何结构优化和频率计算, 对Cu原子采用SDD ECP基组, 对其它原子采用6-31G(*d*)基组, 并确定了每种化合物的最佳几何形状。单线态点能量的计算对Cu原子采用SDD ECP基组, 对其它原子采用6-311+G(*d,p*)基组^[14-18]。采用带BJ阻尼的DFT-D3色散校正对弱相互作用进行校正, 以提高计算精度。采用SMD隐式溶剂化模型来解释溶剂化效应。最后, 将每个化合物的单点能量添加到之前计算出的自由能校正项中, 以获得吉布斯自由能。然后, 计算了结合过程的吉布斯自由能变^[19]。还应用总态密度(TDOS)、部分态密度(PDOS)参数及IGM(Independent gradient model)、IGMH(Independent gradient model based on Hirshfeld partition)和IRI(Interaction region indicator)方法解释了Cu(II)和TC的络合效应^[20]。

2 结果与讨论

2.1 水体Cu(II)-TC的络合模型

Cu(II)-TC混合溶液的紫外-可见吸收光谱如图1(A)和(B)所示。可见, 随着Cu(II)的加入及其浓度的增加, 溶液中TC的吸光度有所降低, 并呈现出 $0:1 > 1:1 > 1:2 > 2:1 > 1:0$ ($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}$)的变化趋势。由

此可知,在TC浓度相同的情况下($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1, 1:1, 1:2$),当 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$ 时,Cu(II)-TC混合溶液的紫外-可见吸收峰强度最低,络合度最强. Cu(II)-TC($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$)混合溶液的外观变化见图S1(本文支持信息),30 °C下静置24 h后出现了与原溶液外观完全不同的褐色溶液[可能为Cu(II)-TC的络合物],而在80 °C高温下静置2 h这种褐色物质会结晶沉淀. 由此可初步确定Cu(II)-TC混合溶液中铜络合物的生成.

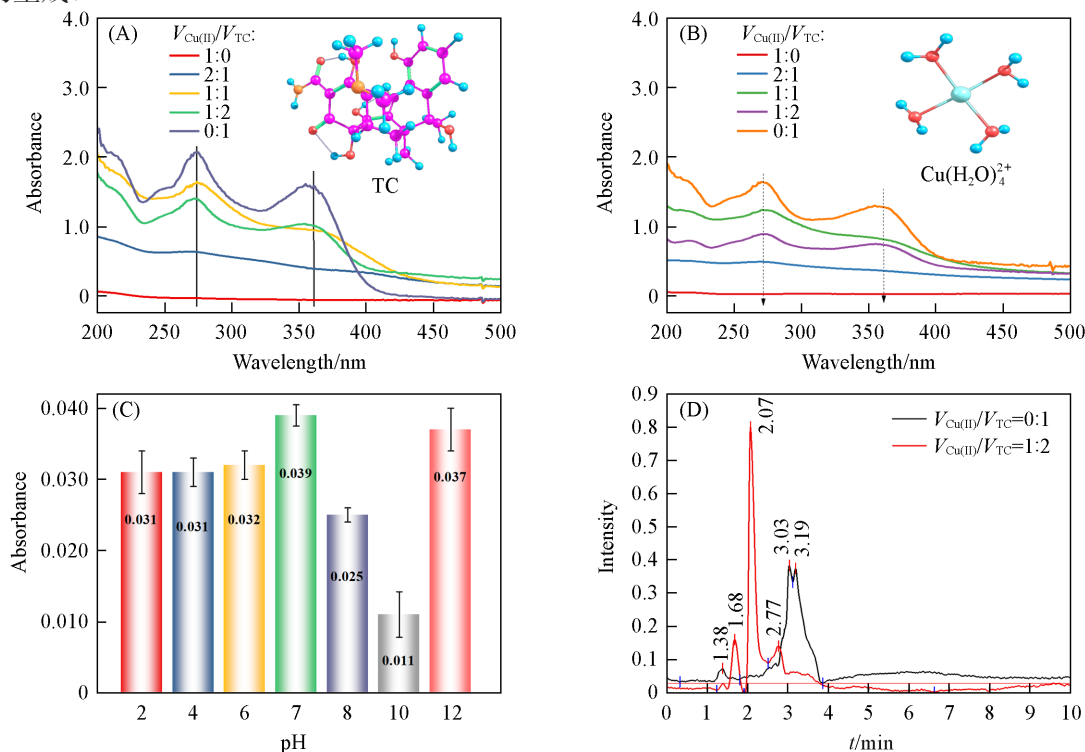


Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of Cu(II)-TC mixed solution with $c_{\text{TC}}=10$ mg/L(A) and 5 mg/L(B), effect of pH on the UV-Vis absorbance of Cu(II)-TC($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$) mixed solution(C), high performance liquid chromatography of single and Cu(II)-TC mixed solutions($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1, 1:2$)(D)

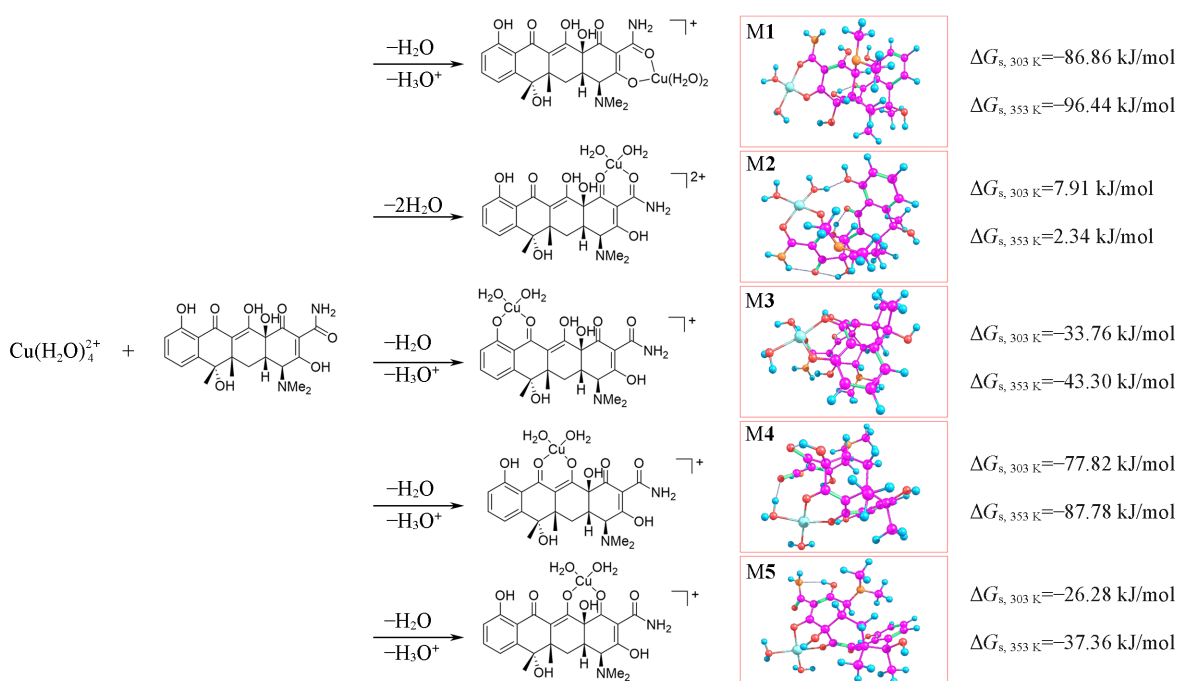
Inset of (A): molecular structure of TC; inset of (B): molecular structure of $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$.

在不同pH下,Cu(II)-TC($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$)混合溶液的紫外-可见吸收光谱如图1(C)所示,在pH=10时,Cu(II)-TC混合溶液的吸光度最低,说明TC的含量最低,络合最充分.在酸性条件下,TC质子化与Cu(II)的排斥力增加,导致有效的络合作用降低,而当pH>10后,Cu(II)被沉淀,游离态Cu(II)减少,导致其与TC的络合也随之降低^[21].不同pH下Cu(II)-TC混合溶液的外观形态见图S2(本文支持信息),当pH>10后,混合溶液中开始出现沉淀物,并且随pH的变大沉淀物的量也逐渐增多.

为了进一步确定Cu(II)-TC混合溶液中铜络合物的生成,络合前后($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1, 1:2$)的高效液相色谱对比如图1(D)所示.在单一TC溶液($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1$)中,在 $t=1.38, 3.03$ 和 3.19 min时出现明显的吸收峰,而在Cu(II)-TC混合溶液中($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$),出峰时间($t=1.68, 2.07$ 和 2.77 min)发生明显的变化.由此,进一步说明Cu(II)-TC络合物的生成.

进一步通过DFT计算从微观视角剖析Cu(II)-TC络合物形成过程中的多尺度分子模型、相互作用力和自由能变等. Scheme 1为水体Cu(II)与TC可能的络合模型.首先,在水溶液中,Cu(II)作为中心原子与 H_2O 络合后以 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 的形式存在;其次,TC作为配体,羟基、羰基、酰胺基O的p轨道孤对电子会传递给 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 中Cu的空的d轨道络合成键而形成Cu(II)-TC络合物^[22],并构筑了5种可能的络合形式,命名为M1~M5.

5种反应的自由能变(ΔG_s)见Scheme 1和表1.络合物M1~M5的自由能约为-1951 a. u..当 $T=303$ K时,5种络合反应的 ΔG_s 分别为-86.86, 7.91, -33.76, -77.82和-26.28 kJ/mol.当 $T=353$ K时,5种络合反应的 ΔG_s 分别为-96.44, 2.34, -43.30, -87.78和-37.36 kJ/mol.这表明在pH=10时络合反应是自



Scheme 1 Reaction formula of Cu(II) and TC in water

Table 1 Free energy change of the complexation reaction

Species	Electron energy/a.u.	Free energy correction/a.u.		Free energy/a.u.	
		303 K	353 K	303 K	353 K
H ₂ O	-76.3859	0.002584	-0.00118	-76.3803	-76.3840
H ⁺	0	-0.0102	-0.01231	-0.44141	-0.44352
Cu-4H ₂ O	-502.587	0.067376	0.059214	-502.517	-502.525
TC	-1602.18	0.420748	0.405165	-1601.75	-1601.77
M1	-1951.56	0.456565	0.438817	-1951.10	-1951.12
M2	-1951.98	0.466724	0.448389	-1951.51	-1951.53
M3	-1951.54	0.456971	0.439220	-1951.08	-1951.10
M4	-1951.56	0.456087	0.438193	-1951.10	-1951.12
M5	-1951.53	0.452588	0.434274	-1951.08	-1951.10

发进行的、形成络合物的量是可观的。此外，M1的数量最多、结构最稳定，因为它的 ΔG_s 最小。因此后续的理论计算以M1为经典模型。

M1的总态密度(TDOS)和部分态密度(PDOS)见图2。在TDOS, PDOS及最高已占据分子轨道(HOMO)能级参数中, Cu的PDOS出现在-0.39 a.u.左右, 属于Cu 2p轨道, M1的PDOS中心在-0.1816 a.u.。M1的TDOS存在-0.67, -0.58, -0.46, -0.40, -0.07和0.06 a.u.处的6个峰。M1的TDOS中心为-0.1927 a.u., M1的 E_{HOMO} 为-0.2423 a.u.。

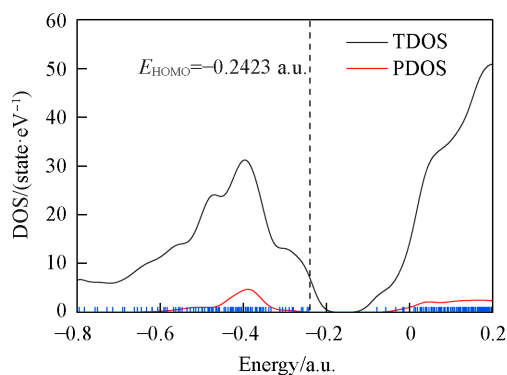


Fig. 2 TDOS, PDOS and E_{HOMO} of M1

图形化展示自定义片段间及片段内相互作用(Independent gradient model based on Hirshfeld partition, IGMH)的计算方法可以将 $\sin(\lambda_2)\rho$ 函数通过不同颜色投影到 δg , δg^{inter} 和 δg^{intra} 的等平面上来显示相互作用区域、相互作用类型和强度^[23], 结果如图3(A)所示。将Cu、两个H₂O、TC作为4个片段进行分析。M1的 δg , δg^{inter} , δg^{intra} 强度分别为45.61, 1.24和44.37 a.u., 直接反映了中心原子(Cu)与配体

(TC)之间的范德华相互作用和显著的吸引弱相互作用^[24]. 相互作用区域指示函数(Interaction region indicator, IRI)计算方法可以理想地显示化学键和弱相互作用^[25], 结果如图3(B)所示. $\sin(\lambda_2)\rho$ 在 $-0.04\sim 0.03$ a. u. 范围内存在许多的尖峰, 分别对应于范德华力、共价键和空间效应的弱相互作用. 此外, 还有一些小于 -0.25 a. u. 的尖峰, 对应于化学键作用^[26].

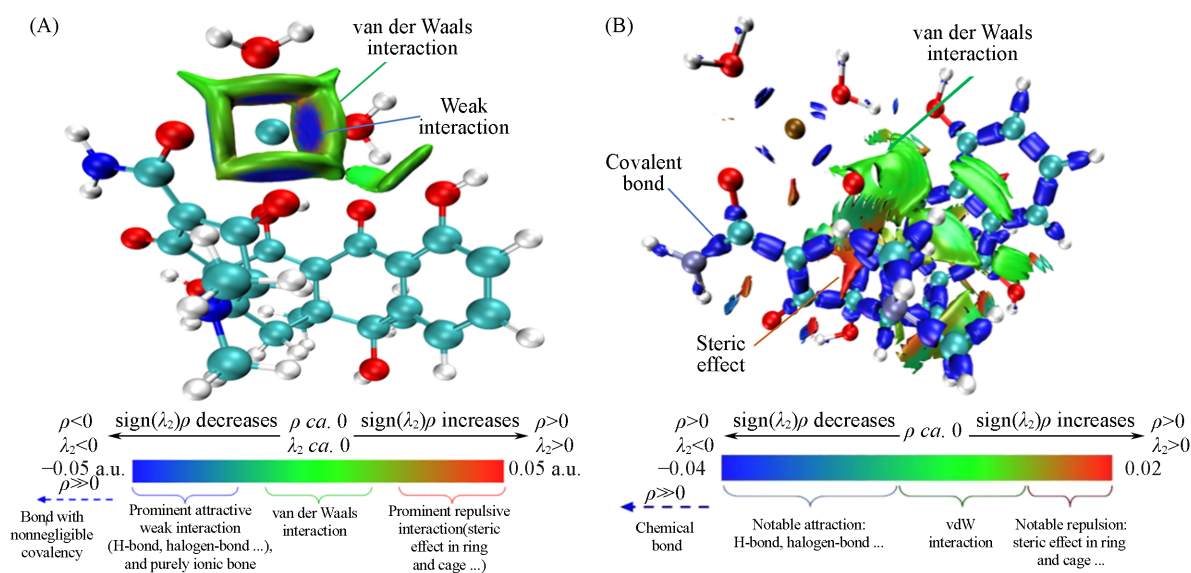


Fig. 3 Configurations of IGMH(A) and IRI(B) of M1

2.2 Cu(II)/PMS体系对TC的自催化降解性能与机理

改变Cu(II)的用量, 在Cu(II)-TC溶液($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1, 1:1, 1:2, V=50$ mL)中加入10 mg PMS, 研究Cu(II)/PMS体系中Cu(II)的用量对TC自催化降解动力学的影响[图4(A)]. 可见, 当 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1$ 时, 即无Cu(II)加入, 90 min内PMS对TC的降解率可以忽略不计. 而TC在 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$ 体系中的降解率要强于在 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:1$ 体系, 并且拟一级降解动力学常数为 -0.0320 min^{-1} , 斜率大于 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:1$ 的体系($k=-0.0219 \text{ min}^{-1}$)[图4(B)]. 其降解效率与不同体系下铜络合物的产量呈正相关. 基于此, 后续选择 $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$ 体系进一步研究TC的自催化降解性能与机理.

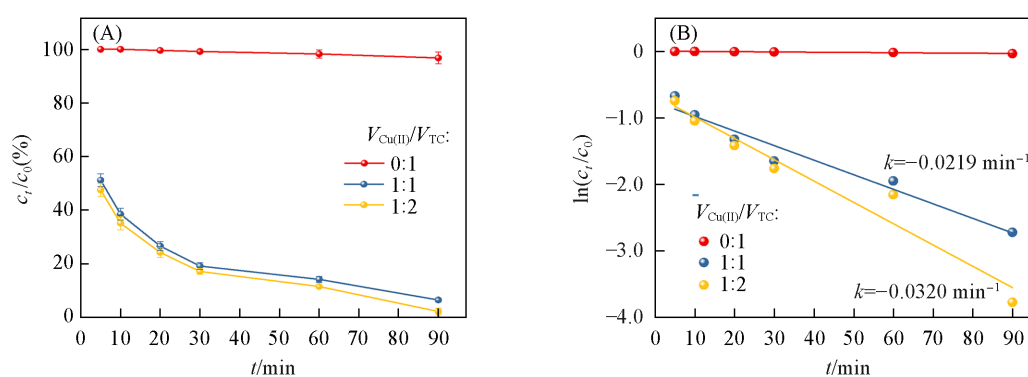


Fig. 4 Effect of Cu(II) content on TC degradation kinetics(A), and pseudo-first-order constant(B) when $V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1, 1:1, 1:2, m_{\text{PMS}}=10$ mg, 30 °C

在Cu(II)-TC混合溶液($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2, V=50$ mL)中加入0, 5, 10, 20和30 mg PMS, 研究Cu(II)/PMS体系中TC的自催化降解动力学及总有机碳(TOC)变化. 随着PMS的加入, TC快速降解, 当 $m_{\text{PMS}}=10$ mg时降解性能最佳, 60 min内降解率可达约87%[图5(A)]. Cu(II)-TC混合溶液($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=0:1, 1:2$)的TOC分别为11.46和11.69 mg/L, 加入10 mg PMS经60 min处理后变为11.13和5.68 mg/L[图5(B)], 分别降低了2.88%和51.41%. 由此说明, Cu(II)/PMS体系对TC具有显著的自催化降解作用^[27].

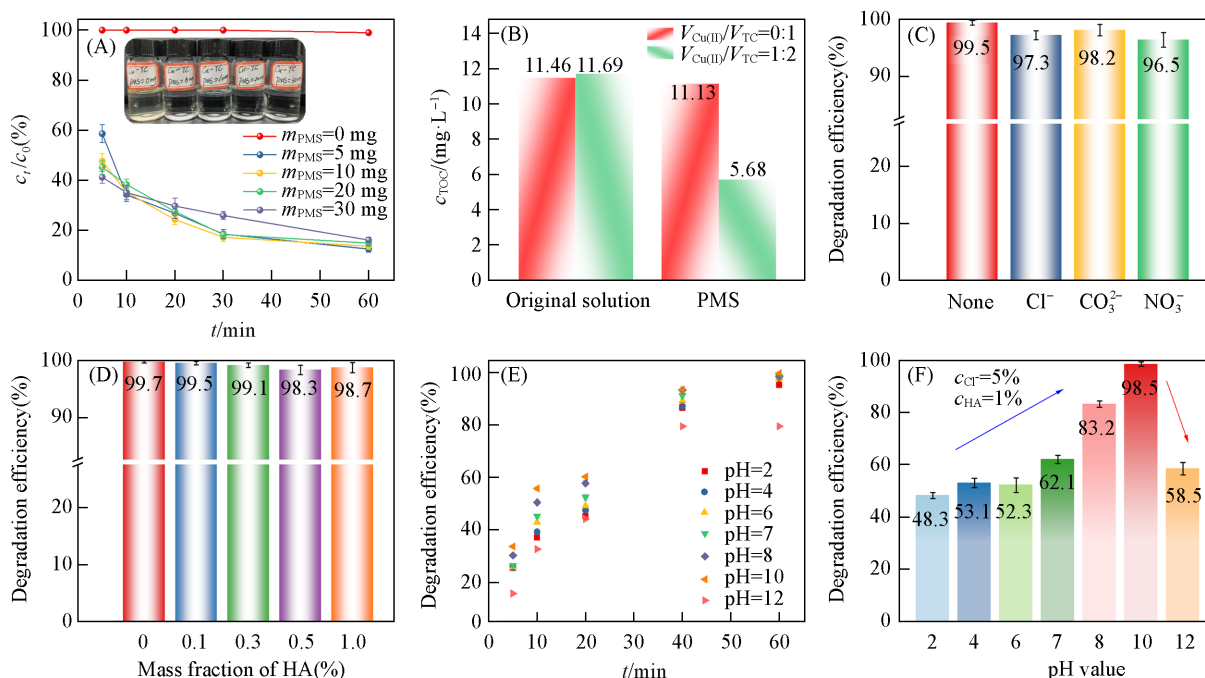


Fig. 5 Self-catalytic degradation kinetics of TC in Cu(II)/PMS system(A) and changes in TOC(B), effect of coexisting anions(C) and organic matter(D) on degradation efficiency, effect of pH on degradation kinetics(E) and selective degradation(F)

Inset of (A) : the appearance of Cu(II)-TC solution before and after degradation.

选择性氧化性能通过在 Cu(II)-TC 混合溶液 ($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$, $V=50$ mL) 中加入质量分数为 5% 的氯化钠、碳酸钠、硝酸钠及 1% 腐殖酸(HA)进行测试. 由图 5(C)可见, 反应 240 min 后, 空白样品(无添加阴离子)中 TC 的降解率可达到约 99.5%, 并且 Cu(II)-TC 混合溶液加入 5% 的 Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- 后 TC 的降解率分别约降为 97.3%, 98.2%, 98.2%. 由此可知, 在碱性条件下 ($\text{pH}=10$), Cu(II)/PMS 体系中水体共存的 Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- 对 TC 的降解率影响并不大. 其次, 由图 5(D)可见, Cu(II)-TC 混合溶液中加入 0.1%~1.0% HA 对 TC 的降解率影响也不大. 由于水体共存的 Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , HA 等能大量消耗类 Fenton 反应产生的自由基 ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 等) 会导致 TC 的降解率大幅度降低, 由此可初步判断碱性条件下 Cu(II)/PMS 体系降解 TC 为非自由基主导^[28].

不同 pH ($\text{pH}=2, 4, 6, 7, 8, 10, 12$) 下 TC 的降解率如图 5(E) 所示, 当 $\text{pH}=10$ 时, 降解动力学最快, 降解率最高 (60 min 内降解率约为 99.6%). 水体 TC 的选择性氧化通过在 Cu(II)-TC 混合溶液 ($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$, $V=50$ mL) 中加入质量分数为 5% 的 Cl^- 及 1% 的 HA, 不同 pH ($\text{pH}=2, 4, 6, 7, 8, 10, 12$) 下 TC 的选择性降解性能如图 5(F) 所示. 当 $\text{pH}=10$ 时, 选择性降解效率最强, 可达到约 98.5%. 而在酸性条件下 Cu(II)/PMS 体系对 TC 的选择性降解作用显著下降, 主要是因为酸性条件下 TC 质子化与 Cu(II) 的排斥力增加, 导致铜络合物的生成量降低; 同时, $\text{pH}>12$ 后降解效率也显著下降, 其主要原因是强碱性条件下 Cu(II) 的大量沉淀导致生成的铜络合物也急剧减少从而影响催化活性. 因此, Cu(II)/PMS 体系的催化活性与体系中铜络合物的生成量有正相关性, 降解效率与铜络合物生成量相对应.

为了进一步探明 Cu(II)/PMS 体系对 TC 降解的非自由基机制, 首先以 DMPO 和 TEMP^[29] 为自旋捕获剂进行 EPR 分析来识别自由基和非自由基 ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 信号); 在此基础上以 MeOH, CHCl_3 和 FFA 为猝灭剂^[30], 对比猝灭前后的降解效率. 在 Cu(II)-TC ($V_{\text{Cu(II)}}/V_{\text{TC}}=1:2$, $V=50$ mL, $\text{pH}=10$) 混合溶液中加入 10 mg PMS 后, 通过 DMPO 和 TEMP 捕获到 DMPO- $\cdot\text{OH}$, DMPO- $\cdot\text{SO}_4^-$, DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$, TEMP- $^1\text{O}_2$ 的弱信号峰, 强度分别为 1.60, 0.50, 0.05 和 1.50 a. u. [图 6(A)], 说明 Cu(II)/PMS 体系对 TC 的自催化降解作用并非由 $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^-$, $\cdot\text{O}_2^-$, $^1\text{O}_2$ 主导^[31]. 通过 MeOH, CHCl_3 , FFA 的猝灭实验进一步验证了以上结论. 其中, MeOH 为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 的猝灭剂 ($k[\cdot\text{OH}, \text{MeOH}] = 1.2 \times 10^9 \sim 2.8 \times 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

$k[\cdot\text{SO}_4^-, \text{MeOH}] = 1.6 \times 10^7 \sim 7.8 \times 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 CHCl_3 为 $\cdot\text{O}_2^-$ 的猝灭剂($k[\cdot\text{O}_2^-, \text{CHCl}_3] = 3.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)、FFA为 $^1\text{O}_2$ 的猝灭剂($k[^1\text{O}_2, \text{FFA}] = 1.2 \times 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)^[32]. 由图6(B)可见, 猝灭剂的加入并没有显著影响TC的降解率, 由此可以初步确定Cu(II)/PMS体系对TC的降解为其它高活性物质, 有可能为Cu(III)^[33]. 基于以上假设, 需要进一步确定Cu(II)/PMS体系中Cu(III)的主导作用. 为了验证这一点, Cu(III)通过生成稳定的Cu(III)-高碘酸盐络合物来验证^[34], 该络合物在415 nm波长处具有紫外-可见吸收峰, 并且吸收峰强度随Cu(II)浓度的增加而变强, 由此可初步说明Cu(II)/PMS体系中Cu(III)的生成[图6(C)和(D)].

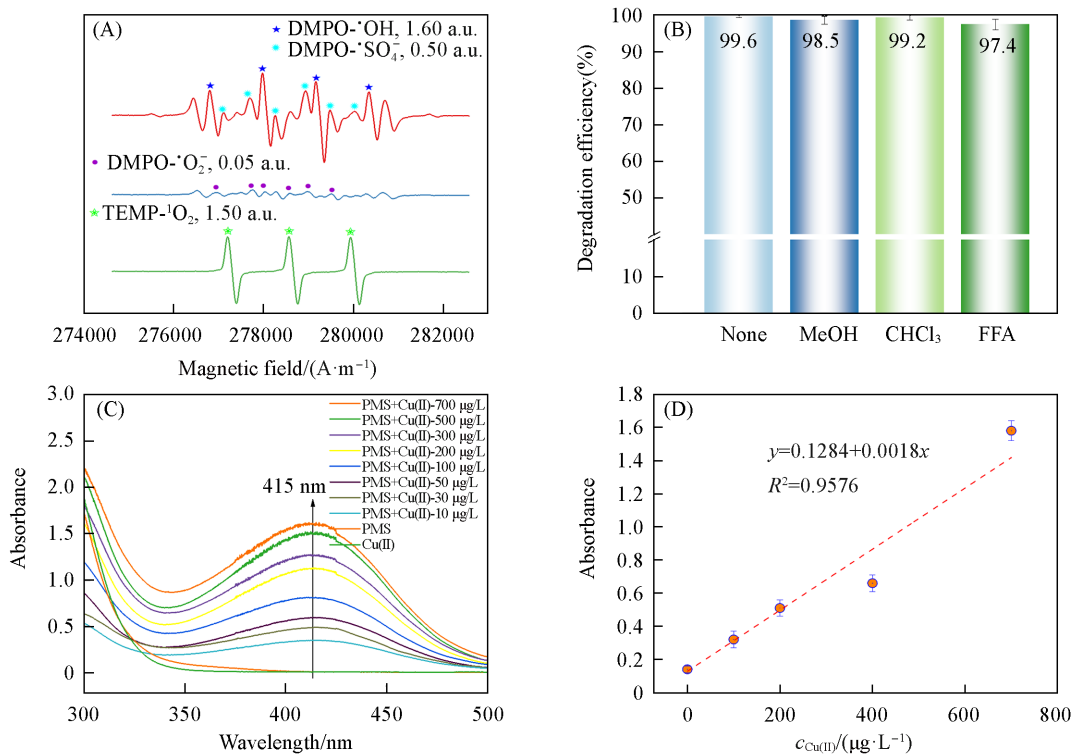


Fig. 6 Signal peak intensity of $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ in Cu(II)/PMS system(A), effect of quencher on degradation efficiency(B), UV-Vis absorption spectra of Cu(III)-periodate complexes(C), linear relationship between Cu(III) generation and Cu(II) concentration(D)

Cu(III)-高碘酸盐络合物的SEM照片见图7(A)和图S3(本文支持信息). 可见, 其呈现柱状细长晶体结构. 通过XRD和FTIR对生成的Cu(III)-高碘酸盐络合物的晶体结构、功能基团进行表征[图7(B)和(C)]. Cu(III)-高碘酸盐络合物在 $2\theta = 16.73^\circ$ 处有明显的XRD衍射峰, FTIR在 $1000 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有Cu—O配合物键的宽振动吸收特征峰. 由此说明, 反应体系中Cu(III)及Cu(III)络合物的生成. 图7(D)给出了Cu(II)/PMS和Cu(II)-TC/PMS体系中Cu(III)的消耗动力学. 可见, 未加TC的Cu(II)/PMS体系中Cu(III)浓度基本不变, 而在含有TC的Cu(II)/PMS体系中, Cu(III)的消耗动力学呈明显的下降趋势, 进一步说明Cu(III)在Cu(II)/PMS体系中降解TC的主导作用^[35].

基于以上分析, 推测铜络合物活化PMS自催化选择性氧化TC的降解过程及机制如下: 首先, 水体共存的 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 和TC络合形成多种铜络合物, 其中, $[\text{Cu}(\text{II})\text{-TC}]^{n+}$ ($n=1$ 或 2)为不饱和铜络合物, 电子从TC中O的p轨道转移至Cu的d轨道, 导致Cu电子密度增加; 其次, PMS的O—O键被 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-TC}]^{n+}$ 的Cu吸附, 形成吸附态(I, $[\text{Cu}(\text{II})\text{-TC-HSO}_5^-]$); 吸附态形成后, Cu富余的电子通过Cu—O键转移至PMS的O上, 在碱性条件下, OH $^-$ 中多余电子进攻PMS的O—H键, 形成过渡态(TS); 随后导致 $[\text{Cu}(\text{II})\text{-TC-HSO}_5^-]$ 中Cu—O键的断裂, 同时伴随着PMS中O—H及O—O键的断裂, 生成 H_2O , $\cdot\text{SO}_3^{\cdot-}$, $[\text{Cu}(\text{III})\text{-TC}]^{(n+1)+}$ (氧化态, II), 其中, $\cdot\text{SO}_3^{\cdot-}$ 的氧化电势很低, 氧化能力很弱; $[\text{Cu}(\text{III})\text{-TC}]^{(n+1)+}$ 极不稳定易发生分子内电子转移, 电子进一步从TC转移至Cu(III)而分解成Cu(II)和TC(最终态,

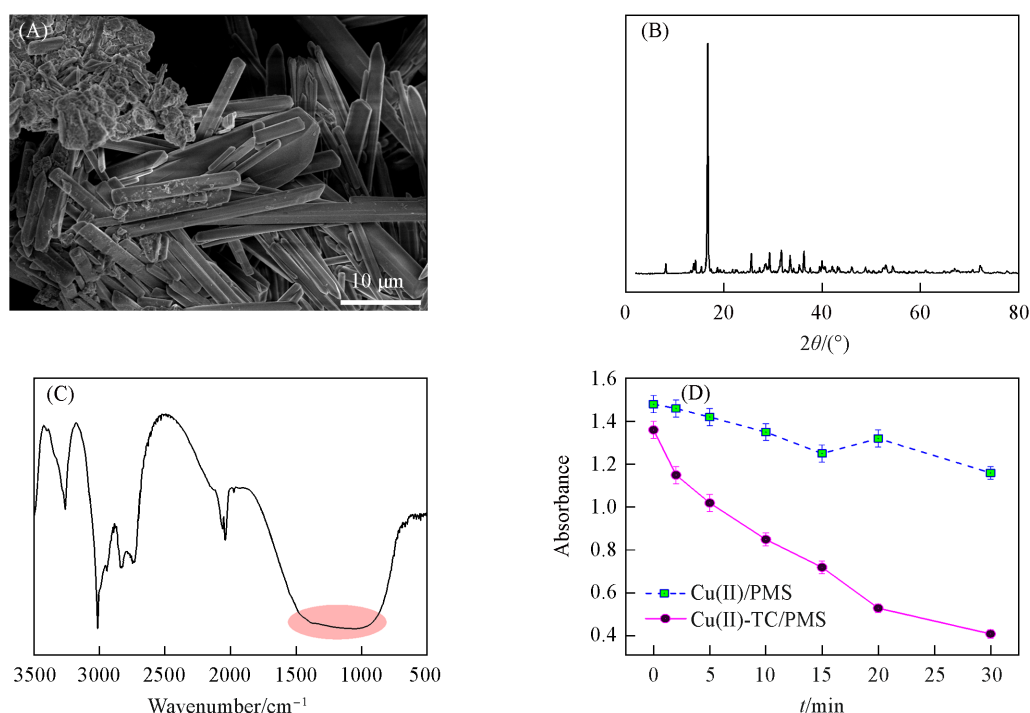
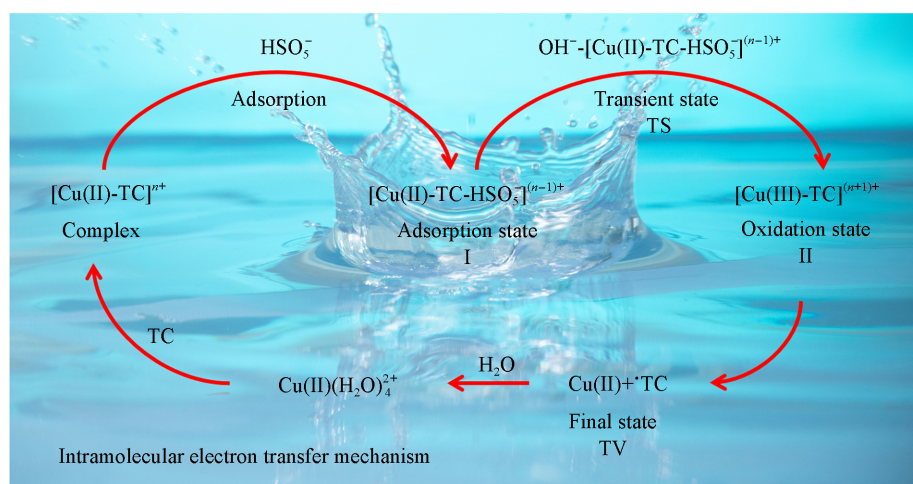


Fig. 7 SEM image(A), XRD pattern(B) and FTIR spectrum(C) of Cu(III)-periodate complexes crystal, consumption kinetics of Cu(III) in Cu(II)/PMS and Cu(II)-TC/PMS systems(D)

TV)^[27,28]. 而·TC 最终被氧化降解成小分子有机物及可挥发性物质 (CO₂, H₂O, NH₃ 等), 通过 [Cu(III)-TC]⁽ⁿ⁺¹⁾⁺IET 机制实现了 TC 的有效降解及 Cu 物质的循环利用^[36]. 在碱性条件下, [Cu(II)-TC]ⁿ⁺ 络合物活化 PMS 选择性氧化 TC 的 IET 机制如 Scheme 2 所示, 反应过程如式 (1)~式 (3) 所示, 而·OH 主要来源于碱性条件下 Cu(III) 的生成^[37] [式 (4) (正反应速率常数 $K_a=8\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 逆反应速率常数 $K_b=3\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, pH=8~10^[10])].



Scheme 2 Intramolecular electron transfer mechanism in the selective oxidation of aqueous TC by cupric complexes activated PMS system



通过 DFT 计算进一步验证了上述反应机制的可行性. 表 2 列出了 Cu(H₂O)₄²⁺ 和 M1 的 Cu—O 键长参

数、Cu—O 的 Mayer 键级、NPA (Natural population analysis) 电荷分布及电离势的参数。Cu(H₂O)₄²⁺ 中 Cu—O_w 键长为 0.1981 nm, 比 M1 中的 Cu—O_w 键长(0.1998 nm)要短, M1 中的 Cu—O_{hydroxy} 和 Cu—O_{carbonyl} 键长分别为 0.1901 和 0.1898 nm。络合后 M1 中 Cu—O_w 的 Mayer 键级从 0.434 降至 0.413, 说明 M1 络合物中 Cu 和 TC 存在强的相互作用力^[38]。此外, 络合物 M1 形成的电子转移过程可通过 NPA 电荷和电离势进一步说明。络合后 M1 中 Cu 的 NPA 电荷及电离势分别从 1.242 e, 10.03 eV 降至 1.107 e, 5.72 eV, 由此说明在 M1 中配体(TC)的电子大量转移至中心原子(Cu), 这与 Scheme 1 和表 1 中的分析结果基本一致。因此, 由于 PMS 分子的亲电性, 铜络合物中配体明显的给电子效应使 Cu 中心的电子密度显著增加, 从而增强 PMS 的活化^[39]。

Table 2 DFT calculation properties of cupric complexes

Complex	Bond length/nm			Mayer bond order			NPA charge/e	Ionization potential/eV
	Cu—O _w	Cu—O _{hydroxy}	Cu—O _{carbonyl}	Cu—O _w	Cu—O _{carbonyl}	Cu—O _{carbonyl}	Cu(II)	
Cu(H ₂ O) ₄ ²⁺	0.1981	—	—	0.434	—	—	1.242	10.03
M1	0.1998	0.1901	0.1898	0.413	0.550	0.565	1.107	5.72

M1 的电荷密度差分布再次说明电子从配体转移至中心原子(图 8), 电子密度的增加使 Cu 成为活化 PMS 的中心位点, 这也是铜络合物能活化 PMS 而 Cu(II) 则无效的主要原因^[40]。铜络合物活化 PMS 从初始态至氧化态反应过程的动态、微观模型与机制如 Scheme 3 所示。其次, 反应过程的自由能变(图 9)进一步说明 TC 氧化降解 IET 机制的可行性。从初始态至吸附态的自由能变(E_{ads})为 -1.64 eV, 从初始态至氧化态的总自由能变(E_{tot})为 -2.14 eV。

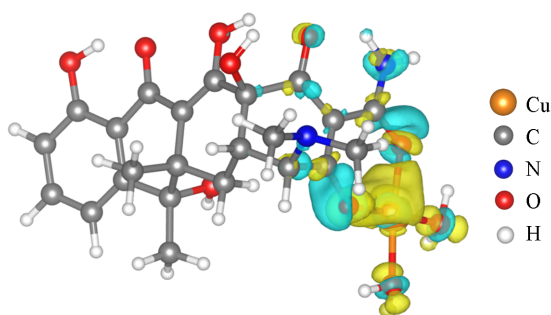


Fig. 8 Charge density difference of M1

The yellow and blue isosurfaces(+0.005 and -0.005 a. u.) indicate increased and decreased electron density, respectively.

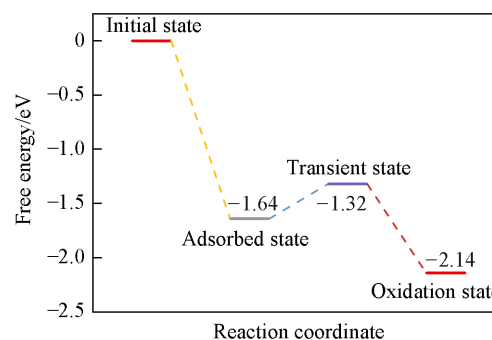
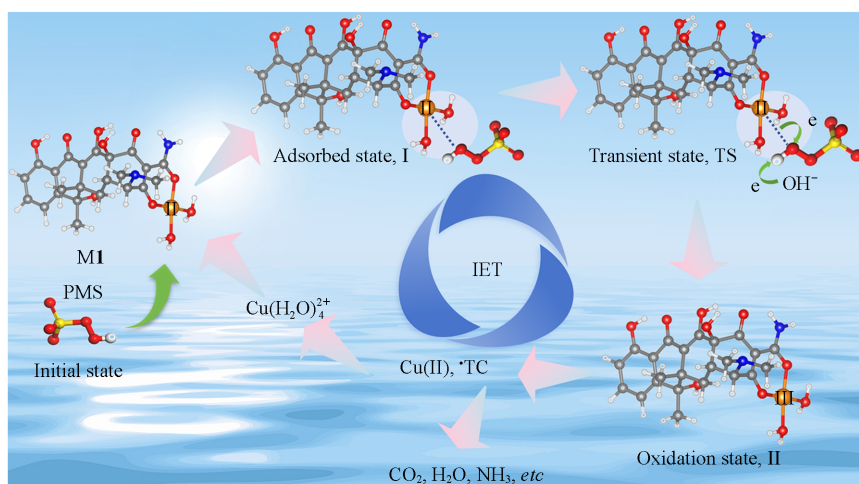


Fig. 9 Free energy change of reaction process



Scheme 3 Dynamic and microscopic processes of the Fenton-like reactions

2.3 实际水体中的应用

为了评价Cu(II)/PMS类Fenton体系在实际养殖废水处理中的适用性,对养猪场和养鸭场的废水进行处理.养殖废水中部分重金属含量、TC浓度和TOC含量列于表3. TC降解率和TOC去除率分别见图10(A)和(B),处理180 min后,Cu(II)/PMS类Fenton体系对养猪场和养鸭场废水中TC的降解均可达到约97%,而养猪场和养鸭场废水中TOC分别降低约68%和约62%.可知,Cu(II)/PMS类Fenton体系不仅在Cu(II)-TC的模拟水体中具有很好的自催化选择性氧化降解效果,对含微量重金属离子的实际养殖废水中的TC同样适用.

Table 3 Cu(II), TC content and TOC concentration in actual aquaculture wastewater

System	$c_{TC}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{Cu(II)}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{Fe(II)}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{Mn(II)}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{Ca(II)}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{TOC}/(\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$
Duck wastewater	7.83	42.15	76.23	5.14	132.18	13.56

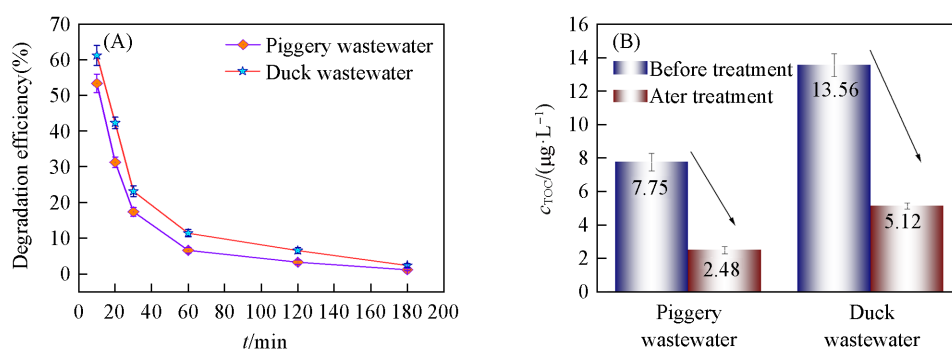


Fig. 10 Degradation efficiency of TC in actual aquaculture wastewater(A) and TOC removal rate(B)

3 结 论

在模拟的Cu(II)-TC混合溶液中,Cu(H₂O)₆²⁺中Cu的d轨道接受TC中羟基、羰基、酰胺基O的p轨道孤对电子形成铜络合物(M1~M5),DFT计算结果发现,M1的自由能变最低、结构最稳定.铜络合物的形成效应主要为范德华力、弱相互作用、共价键、空间位阻和配位键等.虽然水中游离的Cu(II)无法有效活化PMS,但在Cu(II)-TC的混合溶液中,铜络合物则具有活化PMS自催化选择性氧化降解TC的作用.在碱性(pH=10)条件下,无机盐、腐殖酸共存的水体中TC的选择性降解率可达到约98.5%,并且Cu(II)络合物活化PMS原位生成Cu(III)络合物的分子内电子转移过程主导了TC的选择性氧化.Cu(II)/PMS类Fenton体系不仅在Cu(II)-TC的模拟水体中具有很好的自催化降解效果,对实际养殖废水也有适用性.研究结果进一步验证了水体铜络合物活化PMS的自催化选择性氧化作用与机制,为含重金属和抗生素污染实际废水的协同净化提供了潜在的解决方案.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240337>.

参 考 文 献

- [1] Mulchandani R., Wang Y., Wang M., Boeckel T. P., *Nat. News*, 2023, 3, e0001305
- [2] Zhe X., Zhang Q. R., Li X. C., Huang X. F., *Chem. Eng. J.*, 2022, 429, 131688
- [3] Zeng X. C., Zhang G. H., Zhu J. F., Wu Z., *Environ. Sci.: Wat. Res.*, 2022, 8, 907
- [4] Zeng X. C., Zhu J. F., Zhang G. H., Wu Z., Lu J. Y., Ji H. D., *Chem. Eng. J.*, 2023, 468, 143536
- [5] Yang X. B., Zeng X. C., Chen H. C., Xin L., Pan J. J., Ji H. D., Cheng K. J., *Chem. Eng. J.*, 2024, 483, 148697
- [6] Yang Z. C., Qian J. S., Shan C., Li H. C., Yin Y. Y., Pan B. C., *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55, 14494—14514
- [7] Rastogi A., Al-Abed S., Dionysiou D., *Appl. Catal. B*, 2009, 85, 171—179
- [8] Li J., Pham A., Dai R., Wang Z., Waite T., *J. Hazard. Mater.*, 2020, 392, 122261
- [9] Chen J. B., Zhou X. F., Sun P. Z., Zhang Y. L., Huang C. H., *Environ. Sci. Technol.*, 2019, 53, 11774—11782
- [10] Wang L. H., Xu H. D., Jiang N., Wang Z. M., Jiang J., Zhang T., *Environ. Sci. Technol.*, 2020, 54, 4686—4694

- [11] Sun S. H., Shan C., Yang Z. C., Wang S., Pan B. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *56*, 634—641
- [12] Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J., *Gaussian 16, Revision A.03*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2016**
- [13] Zhang J. C., Li F. H., Liu W., Wang Q. L., Li X. N., Hung S. F., Yang H. B., Liu B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, e202412245
- [14] Zeng Q. Z., Zhu J. F., Xiong J. J., Zha W., Liu J. H., Zeng X. C., Zhang G. H., *J. Environ. Chem. Eng.*, **2024**, *12*, 114302
- [15] Liu J. H., Zhu J. F., Ma X., Zeng X. C., Zhang G. H., Sun Y. H., Fan G. D., *Appl. Surf. Sci.*, **2025**, *680*, 161416
- [16] Lu T., Chen Q. X., *Chemistry-Methods*, **2021**, *1*, 231—239
- [17] Humphrey W., Dalke A., Schulten K., *J. Mol. Graph. Model.*, **1996**, *14*, 33—38
- [18] Li S., Zou J., Wu J. Y., Lin J. B., Tang C. Y., Yang S. Y., Chen L. X., Li Q. S., Wang P. P., Ma J., *Water Res.*, **2024**, *259*, 121891
- [19] Lu T., Chen F., *J. Comput. Chem.*, **2012**, *33*, 580—592
- [20] Lu T., Chen Q. X., *J. Comput. Chem.*, **2022**, *43*, 539—555
- [21] Liu Z. B., Heng S. L., Dai Q. C., Gao Y. J., Han Y. L., Hu L. T., Liu Y. S., Lu X. Q., Zhen G. Y., *Water Res.*, **2024**, *253*, 121265
- [22] Zeng X. C., Zhang G. H., Wu Z., *Environ. Sci. Pollut. R.*, **2022**, *29*, 30324—30336
- [23] Zeng X. C., Zhang G. H., Li X. L., Zhu J. F., Wu Z., *J. Environ. Manage.*, **2022**, *325*, 116621
- [24] Jiang S. F., Ling L. L., Chen W. J., Liu W. J., Li D. C., Jiang H., *Chem. Eng. J.*, **2019**, *359*, 572—583
- [25] Li Y. J., Wang T. Y., Wang F. X., Wang C. C., *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2024**, *40*(3), 481—495(李雨佳, 王天予, 王葦学, 王崇臣. 无机化学学报, **2024**, *40*(3), 481—495)
- [26] Guo F., Wang K., Lu J., Chen J., Dong X., Xia D., Zhang A., Wang Q., *Chemosphere*, **2018**, *218*, 1071—1081
- [27] Li X., Zhou Y., Wang D. N., Pei Y., Wu B., Zhang Y. M., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230348(李欣, 周颖, 王鼎南, 裴勇, 武斌, 张宜明. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230348)
- [28] Liu Y., Sohi S. P., Liu S., Guan J., Zhou J., Chen J., *J. Environ. Manage.*, **2019**, *235*, 276—281
- [29] Duan X., *Small*, **2015**, *11*(25), 3036—3044
- [30] Guo Y., Yan C. C., Wang P. F., Rao L., Wang C., *Chem. Eng. J.*, **2020**, *387*, 124136
- [31] Wang Q. X., Han Y. G., Zhao P., Wang S., Liu Y. R., Li Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(1), 20230370(王秋霞, 韩玉贵, 赵鹏, 王爽, 刘亚茹, 李轶. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(1), 20230370)
- [32] Ma Y. F., Li M., Li P., Wu L., Gao F., Qi X. B., Zhang Z. L., *Bioresource Technol.*, **2021**, *319*, 124199
- [33] Zhang T., Wu S., Chen G. Y., Hou L. A., *J. Hazard. Mater.*, **2023**, *449*, 130971
- [34] Zeng X. C., Zhang G. H., Zhu J. F., *J. Environ. Manage.*, **2022**, *314*, 114979
- [35] Chen C., Ma T., Shang Y., Gao B., Jin B., Dan H., Li Q., Yue Q., Li Y., Wang Y., Xu X., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2019**, *250*, 382—395
- [36] Yang Y. X., Zhu J. F., Zeng Q. Z., Zeng X. C., Zhang G. H., *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, **2023**, *145*, 104775
- [37] Sun Y. C., Wang T. T., Han C. H., Bai L., Sun X. Y., *Bioresource Technol.*, **2023**, *369*, 128373
- [38] Janssen E. M. L., Erickson P. R., McNeill K., *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*, 4916—4924
- [39] Li N., Ye J. Y., Dai H. X., Shao P. H., Liang L., Kong L. C., Yan B. B., Chen G. Y., Duan G. Y., *Water Res.*, **2023**, *235*, 119926
- [40] Sun S. H., Shan C., Yang Z. C., Wang S., Pan B. C., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, *56*(1), 634—641

(Ed.: Y, K, S)