

磺胺类药物光催化降解活性与分子电子结构相关性研究

戴珂¹ 陈海波² 刘昌伟² 姚勇² 陈浩² 黄巧云¹

1. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070; 2. 华中农业大学理学院, 武汉 430070

摘要 以碳纳米管-二氧化钛为光催化剂,在可见光和紫外光照射条件下,研究磺胺、磺胺甲恶唑、磺胺噻唑及磺胺二甲嘧啶4种磺胺类药物在纯溶液和混合溶液中的光催化降解行为。采用量子化学理论中杂化密度泛函理论(DFT/B3LYP)对磺胺类分子构建几何模型,计算4种磺胺类药物的分子电子结构,研究它们光催化降解活性与分子电子结构的相关性。研究表明:4种磺胺类药物的可见光降解速率快慢为:磺胺>磺胺噻唑>磺胺甲恶唑>磺胺二甲嘧啶;纯溶液中磺胺类药物的光催化降解活性与分子电子结构存在密切的相关性,正辛醇-水分配系数越小、偶极矩越大、 E_{HOMO} 越大、HOMO-LUMO能隙越小,降解速率越快;混合溶液中磺胺类药物的光催化降解速率不仅与其分子电子结构有关,也与其在光催化剂表面的吸附有关。

关键词 磺胺; 光催化; 降解速率; 量子化学; 电子构型

中图分类号 X 703 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2012)03-0351-06

磺胺类药物属于抑菌类的抗生素,主要用于临床医学、畜牧、水产等抗感染治疗。已有研究表明,在家畜肉类制品^[1-4]、鱼类等水产品^[5-7]及牛奶等副产品^[8-10]中,已检测出磺胺类药物。人们长期摄入含有磺胺类药物的食品后,磺胺类药物会在体内不断积累,当积累量达到一定浓度后,就会对人体产生毒害作用,给人类的身体健康带来极大的危害。因此,如何有效去除环境中残留的磺胺类药物,尤其是去除水中磺胺类药物残留,引起了人们的广泛关注。

目前,水体中磺胺类药物的去除方法主要有物理法、化学法与生物法相结合的水处理方法,这些方法由于受到种种限制而达不到完全高效去除的目的。光催化氧化技术是目前水处理技术的一个重要且有前景的方向,这种技术目前已经广泛应用于工业污水、生活污水、养殖污水的治理。已有相关文献报道,采用光催化氧化技术处理磺胺类药物,均取得了较好的去除效果^[11-16]。然而,大多数的研究报道仅考察了光催化降解磺胺类药物的影响因素和降解效果,对其降解效果的影响因素并未作深入研究。

量子化学理论计算可以对有机物化合物进行量子化计算,根据计算结果得到有机物化合物的一些信

息,如偶极矩、轨道能量、键长等,并将这些参数与有机化合物的光催化降解试验数据相结合,分析分子结构与光催化降解活性的相关性。目前,有关磺胺类药物的分子结构与光催化活性的研究还未见报道,若能根据降解对象的分子结构判断其降解活性将会给光催化技术的实际应用提供较大的指导意义。

笔者以碳纳米管-二氧化钛为光催化剂,开展光催化降解磺胺类药物的研究,通过与量子化学理论研究相结合,考察磺胺类药物的结构对其降解活性的影响,以期量子化学理论研究光催化降解效果和机理提供一些参考和依据。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

1) 试剂。磺胺(sulfanilamide, SA)、磺胺噻唑(sulfathiazole, ST)、磺胺甲恶唑(sulfamethoxazole, SMX)和磺胺二甲嘧啶(sulfadimidine, SM₂) (分析纯,纯度>99%),均由Sigma公司生产;氢氧化钠(分析纯)和硝酸(分析纯),由国药集团化学试剂有限公司生产;所用水均为 Milli-Q 去离子水。碳纳米管-二氧化钛光催化剂由水热法制备(未负载 Pt)^[17]。

收稿日期: 2012-01-06

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研项目(20100146110004)和湖北省自然科学基金项目(2011CDB139)

戴珂, 博士, 讲师. 研究方向: 纳米材料与光催化. E-mail: dk@mail.hzau.edu.cn

通讯作者: 陈浩, 博士, 教授. 研究方向: 光催化与有机污染物分离分析. E-mail: hchenhao@mail.hzau.edu.cn

2) 仪器。PHS-3C 精密 pH 计, 由上海雷磁仪器厂生产。300 W 氙灯 (PLS-SXE300C), 由北京柏菲莱科技有限公司生产; 36 W 紫外灯, 由广州三晟环保科技有限公司生产; L-42 滤光片, 由 Kenko 公司生产。LXJ-IIB 高速离心机, 由上海安亭仪器公司生产。SHIMADZU-2450 型紫外-可见分光光度计, 由日本岛津公司生产。ICS-1000 型离子色谱 (阴离子抑制柱 IonPac AS14; ECD 检测器; 流动相为 11 mmol/L Na_2CO_3 溶液, 流速 1.5 mL/min, 进样量 0.5 mL), 由美国 Dionex 公司生产。Agilent1200 高效液相色谱仪 (流动为乙腈: 1% 乙酸 = 30:70; 检测波长 270 nm; 流速 1 mL/min), 由美国 Agilent 公司生产。TOC 仪, 由德国耶拿公司生产。

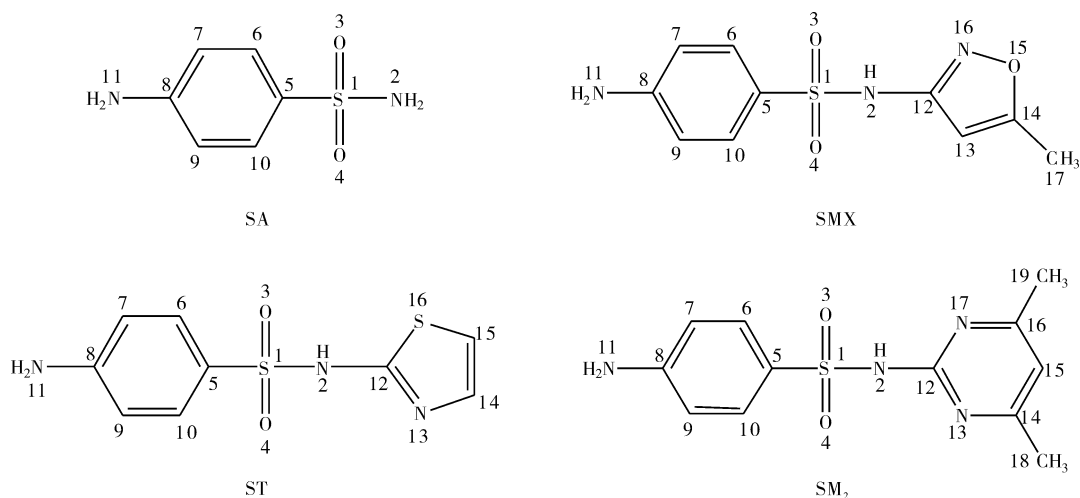
1.2 量子化学理论计算

采用量子化学理论中杂化密度泛函理论 (DFT/B3LYP), 对磺胺类分子构建几何模型进行分子的量子化学结构优化并计算。以磺胺、磺胺甲恶唑、磺胺噻唑、磺胺二甲嘧啶 (分子结构如图 1 所示) 为研究体系, 先采用 Gauss View4.1 软件对分子结构进行预优化, 再对预优化得到的较稳定构型用 Gaussian 03 程序自带的杂化密度泛函理论 B3LYP/6-31G 组合理论方法进行优化, 得到磺胺类分子最稳定的几何构型, 以 “opt DFT/B3LYP/6-

31G(d,p)” 为关键词进行量子化学计算, 即得到磺胺类不同分子结构的正辛醇-水分配系数 (K_{ow})、最高占有轨道能量 (E_{HOMO})、最低空轨道能量 (E_{LUMO})、HOMO 和 LUMO 能级之差 (HLG)、偶极矩 (dipole moment) 以及分子结构中原子间的化学键键长和各个原子的带电荷情况。

1.3 光催化降解磺胺类药物

以碳纳米管-二氧化钛为光催化剂, 在紫外光和可见光条件下光催化降解磺胺类药物 (磺胺、磺胺甲恶唑、磺胺噻唑和磺胺二甲嘧啶)。将 50 mL 磺胺类药物溶液 (1×10^{-5} mg/L) 加入到反应瓶中, 再加入 50 mg 碳纳米管-二氧化钛光催化剂, 暗处搅拌 15 min, 以确保磺胺类药物在光催化剂表面达到吸附-脱附平衡。紫外光降解反应以 36 W 紫外灯为光源, 可见光降解反应以 300 W 氙灯 (滤光片滤去 420 nm 波长以下的光) 为光源, 光源均距反应液液面约 10 cm。开启电源并计时 ($t=0$ min), 间隔一定时间 (紫外光照 1 h, 可见光照 3 h) 后取一定体积的反应液, 经离心分离去除催化剂后取上层清液用紫外-可见分光光度计在磺胺类药物最大吸收波长处检测其吸光度, 计算其降解率。混合液中光催化降解反应后磺胺类药物的浓度采用 Agilent 1200 高效液相色谱仪检测。



SA:磺胺 Sulfanilamide; SMX:磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole; ST:磺胺噻唑 Sulfathiazole; SM₂:磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine.

图 1 4 种磺胺类药物的分子结构式

Fig. 1 The structure of sulfanilamide, sulfamethoxazole, sulfathiazole and sulfadimidine

2 结果与分析

2.1 磺胺类药物分子的量子化学理论计算

1) 正辛醇-水分配系数。正辛醇-水分配系数

(K_{ow}) 是研究有机污染物在环境中迁移和降解等行为的重要参数, 反映了药物分子脂溶性和水溶性的大小, 即在水相和有机相间的迁移能力, 直接关系到有机污染物在水中的反应速度。表 1 为 4 种磺胺类

药物的正辛醇-水分配系数,并与文献参考值比较^[18-21],从表1可以看出 K_{ow} 的变化趋势为:磺胺<磺胺噻唑<磺胺二甲嘧啶<磺胺甲恶唑。

表1 磺胺类药物的正辛醇-水分配系数

Table 1 The n-octanol-water distribution coefficient of sulfonamides

药物名称 Drug name	K_{ow} 计算值 Calculation value of K_{ow}	K_{ow} 文献参考值 Literature value of K_{ow}
磺胺 Sulfanilamide	-0.60	-0.75 ^[19]
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	0.88	0.89 ^[20]
磺胺噻唑 Sulfathiazole	0.13	0.21 ^[21]
磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine	0.28	0.34 ^[22]

2)偶极矩。偶极矩是表示分子电荷分布的一个重要参数,是分子极性的定量表现。它主要与分子的定向力、诱导力及正、负电荷中心距离和带电量相关,取决于全部原子和化学键的性质,同时也是衡量共轭分子离域效应的重要参数,是有机物进行光催化降解的主要控制因素之一^[22]。从表2中偶极矩计算结果可以看出4种磺胺类药物的变化趋势为:磺胺>磺胺噻唑>磺胺甲恶唑>磺胺二甲嘧啶。

表2 磺胺类药物的偶极矩

Table 2 The dipole moment of sulfonamides

药物名称 Drug name	偶极矩 Dipole moment			
	X	Y	Z	总和 Total
磺胺 Sulfanilamide	6.347 5	-0.002 5	3.257 9	7.134 7
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	-1.042 4	-4.823 3	-3.912 4	6.300 5
磺胺噻唑 Sulfathiazole	-3.965 9	-5.483 9	-2.536 9	7.027 5
磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine	-1.438 2	-4.135 3	-3.344 1	6.212 6

3)轨道能量。根据前线轨道理论,化学反应大多与分子的最高占有轨道和最低空轨道之间的电子跃迁有关,HLG是电子由HOMO跃迁至LUMO的能级差,可用于表征光激发的难易程度^[23]。4种磺胺类药物的轨道能量,如表3所示。 E_{HOMO} 的变化趋势为:磺胺>磺胺噻唑>磺胺甲恶唑>磺胺二甲嘧啶;HLG变化趋势为:磺胺<磺胺噻唑<磺胺甲恶唑<磺胺二甲嘧啶。

表3 磺胺类药物的轨道能量

Table 3 The orbital energy of sulfonamides

药物名称 Drug name	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	HLG/eV
磺胺 Sulfanilamide	-0.221 8	-0.088 4	0.134 4
磺胺甲恶唑 Sulfamethoxazole	-0.223 5	-0.060 3	0.163 2
磺胺噻唑 Sulfathiazole	-0.222 7	-0.082 8	0.139 9
磺胺二甲嘧啶 Sulfadimidine	-0.223 1	-0.046 4	0.176 7

2.2 紫外光催化降解磺胺类药物

在未加光催化剂的条件下,对紫外光直接降解磺胺类药物的效果进行了研究,结果表明磺胺、磺胺噻唑、磺胺甲恶唑和磺胺二甲嘧啶在1 h内分别降解了3%、2.5%、10%、4%。在紫外光照条件下研究了磺胺类药物分子结构及反应液pH值对光催化降解活性的影响。从图2可以看出,4种磺胺类药物在同一条件下的降解率差别较大,变化趋势为:磺胺>磺胺噻唑>磺胺甲恶唑>磺胺二甲嘧啶。当溶液pH值为4~6时,磺胺和磺胺噻唑降解效果最好,而磺胺甲恶唑和磺胺二甲嘧啶则在pH值为6~8时降解效果最好,这与磺胺类药物的pKa有着密切关系。磺胺类药物的pKa均为5~8之间,当反应液pH值与磺胺类药物的pKa接近时,降解率较高。

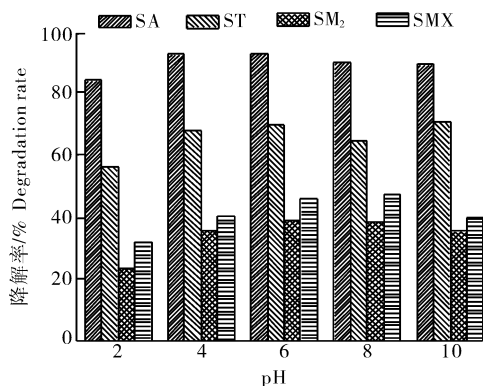


图2 磺胺类药物分子结构及溶液pH值对降解率的影响

Fig. 2 Effects of molecular structure and pH on the photocatalytic degradation rate of sulfonamides

实际情况中,大多数的废水中包含了几种甚至几十种化合物,它们将竞争性地吸附在光催化剂的表面以及进行光催化降解,因而考察在混合溶液中磺胺类药物的降解是十分必要的。在紫外光照条件下研究了磺胺类药物混合溶液的光催化降解,磺胺类药物混合溶液中包括磺胺、磺胺噻唑、磺胺甲恶唑、磺胺二甲嘧啶,质量浓度均为20 mg/L。紫外光照每间隔一定时间取样,用高效液相色谱分析磺胺类混合溶液。图3是4种磺胺类药物的降解速率比较,可以看出4种磺胺类药物均能同时被光催化作用降解,约3 h后混合溶液中的磺胺类药物被完全降解,降解速率快慢顺序为:磺胺二甲嘧啶>磺胺>磺胺噻唑>磺胺甲恶唑。

2.3 可见光催化降解磺胺类药物

1)磺胺类药物分子结构对其可见光降解率的影

响。如图 4 所示,在可见光直接照射后(3 h),4 种磺胺类药物的降解率均不高于 1%,说明磺胺类药物具有较好的光稳定性,直接光降解效果十分有限。在可见光条件下,光催化降解后(3 h)磺胺、磺胺噻唑、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲恶唑的降解率分别为 16.83%、15.70%、11.45% 和 10.45%,降解速率快慢顺序为:磺胺>磺胺噻唑>磺胺二甲嘧啶>磺胺甲恶唑。

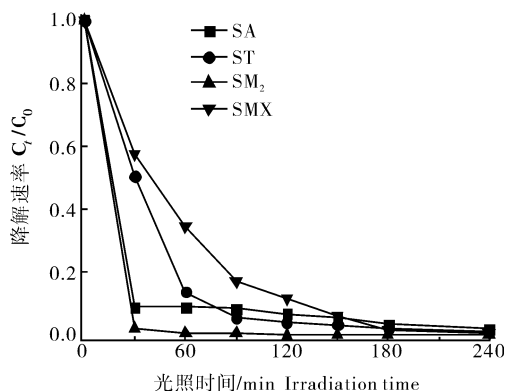


图 3 磺胺混合溶液中光催化降解速率—时间关系图

Fig. 3 Photocatalytic degradation rate of sulfonamides as a function of time in the mixed solution

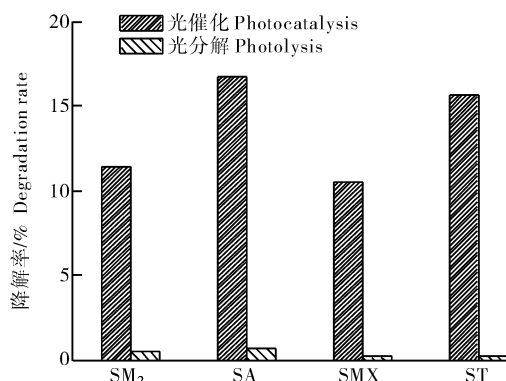


图 4 可见光照射 3 小时条件下 4 种磺胺类药物的降解率比较

Fig. 4 The photocatalytic degradation rate of sulfonamides under visible-light irradiation for 3 h

2) 磺胺类混合溶液的可见光催化降解。磺胺类混合溶液中 4 种药物的质量浓度均为 20 mg/L,可见光照射每间隔一定时间取样,采用高效液相色谱分析磺胺混合溶液。从图 5 可以看出 4 种磺胺类药物均能同时被可见光催化作用所降解,4 种磺胺类药物的降解速率快慢顺序为:磺胺噻唑>磺胺二甲嘧啶>磺胺>磺胺甲恶唑。

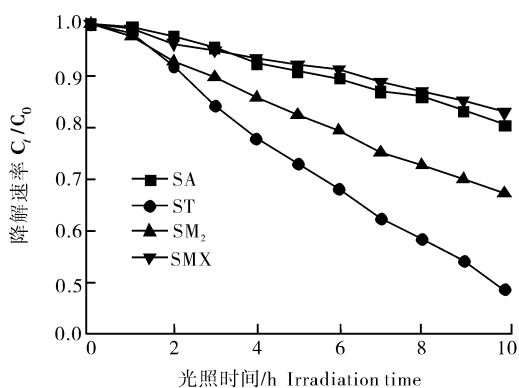


图 5 磺胺混合溶液可见光催化降解速率图

Fig. 5 The photocatalytic degradation rate of sulfonamides in the mixture under visible-light irradiation

3 讨论

随着计算机硬件技术的发展与量子化学专业计算软件的成熟,有机化合物降解过程的理论研究已经成为实验研究的重要补充。量子化学理论计算可以获得化合物的 K_{ow} 、偶极矩、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 和 HLG 等重要信息,为研究有机污染物的光催化降解提供理论依据。

3.1 紫外光下磺胺类药物的光催化降解

紫外光直接降解的结果表明大多数磺胺类药物在紫外光照下较为稳定,仅仅依靠紫外光直接降解效果有限,需要借助光催化降解来加快其在水相中的降解速率。有机化合物的光催化降解速率与其的分子结构、偶极矩、HLG 等性质有较大关系。有机物的 K_{ow} 越小,其亲水性越大,有机物更易分散于水相中,也易吸附于光催化剂的表面,因而 K_{ow} 的大小可以表示有机污染物在光催化剂表面吸附能力的大小。吸附作用对光催化降解速率起到了决定作用^[24],因此 K_{ow} 越小,光催化速率越快。4 种磺胺类药物 K_{ow} 的变化趋势为:磺胺<磺胺噻唑<磺胺二甲嘧啶<磺胺甲恶唑。分析量子化学理论计算结果(表 1)可知,磺胺、磺胺噻唑和磺胺二甲嘧啶的 K_{ow} 的变化趋势与光催化降解试验结果基本一致。唯一例外的是,磺胺甲恶唑的降解速率高于磺胺二甲嘧啶,其原因在于磺胺甲恶唑在紫外光照下易发生自身降解。Trovo 等^[25]报道紫外光照 45 min 后水溶液中磺胺甲恶唑的降解率达到了 40%,也印证了这一推论。偶极矩的变化趋势亦与降解速率的快慢变化一致,即偶极矩越大,降解速率越快;偶极矩越小,

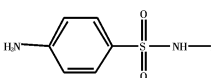

降解速率越慢。这是因为偶极矩与分子的定向力和诱导力相关,分子偶极矩增大,绝对电负性减小,有利于药物的分解。此外,化合物分子的 E_{HOMO} 与分子的电离势有关,其能量越高,电子就越容易受激发而脱离轨道,分子就易分解; E_{LUMO} 与分子的电子亲和能有关。 HOMO 和 LUMO 能级之差(HLG)通常可以用来表征光激发的难易^[24],分子的 HLG 越大,前线轨道电子跃迁越困难,则不利于光催化降解反应;HLG 越小,药物分子的电子就越容易发生跃迁,该分子就越容易分解。因此,磺胺类药物的 E_{HOMO} 越大、HLG 越小,磺胺类药物分子的电子就越易受到激发,有利于光催化降解反应的进行,降解速率就越快。

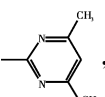
混合溶液中磺胺类药物与单种磺胺类药物的降解率差异较大,可能原因在于4种磺胺类药物的原子带电情况以及在光催化剂表面的竞争吸附。混合溶液中光催化降解速率的快慢不仅与分子自身的电子结构有关,还与其在光催化剂表面的吸附状态有关。本研究中,磺胺类药物的混合溶液是在接近中性条件下进行的,光催化剂表面带电量较低,4种磺胺类药物的吸附量差异较小。然而,根据磺胺类药物的分子结构判断,磺胺甲恶唑分子结构中 O15 原子带有较强的负电荷,在光催化反应过程中能够迅速被光催化剂表面光致空穴捕获,获得较快的降解速率。

3.2 可见光下磺胺类药物的光催化降解

4种磺胺类药物的降解速率为:磺胺>磺胺噻唑>磺胺二甲嘧啶>磺胺甲恶唑,这与紫外光光照条件下的单种磺胺类物质的降解速率快慢基本一致,说明决定单种降解底物的降解速率快慢的因素在于降解底物分子的自身性质,如分子结构、偶极矩、轨道能量等化合物的分子结构性质。

混合溶液中磺胺类药物与单种磺胺类药物的降解率有区别,可能由于可见光照时不同磺胺类药物的受激发程度不一样,同时在催化剂表面的竞争导致降解率发生变化。磺胺类通式

,磺胺噻唑的 R 基团为  具

有很强的吸电子效应的噻唑环,更易分解;而磺胺二甲嘧啶的 R 基团为 ,其吸电子效应减弱不利于自身的分解。因此,较强的 R 基团吸电子效应

有利于光催化降解反应的进行。

本研究通过量子化学理论和光催化降解试验初步研究了光催化降解活性与分子电子结构相关性研究,揭示了相关规律。今后还需要从化合物的过渡态分子结构以及光催化反应通道等更深层次研究磺胺类药物的降解中间产物和反应机理,以便为利用量子化学理论阐明化合物的降解规律提供依据。

参 考 文 献

- [1] POSYNIK A, ZMUDZKI J, MITROWSKA K. Dispersive solid-phase extraction for the determination of sulfonamides in chicken muscle by liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2005, 1087(1/2): 259-264.
- [2] 段振娟, 张鸿雁, 王硕. 动物性食品中磺胺类药物残留分析研究进展[J]. *食品研究与开发*, 2007, 28(6): 149-152.
- [3] 刘芑岩, 姜宁, 王英峰, 等. 高效液相色谱-电喷雾串联质谱法同时测定鸡肉中残留的磺胺类和氟喹诺酮类兽药[J]. *色谱*, 2008, 26(3): 348-352.
- [4] 王瑞深. 肉品中残留磺胺类药的危害及其监控[J]. *兽医导刊*, 2010(2): 50.
- [5] 耿志明, 李鹏, 陈明, 等. 基质固相分散-高效液相色谱法测定鱼肉中磺胺类药物残留[J]. *江苏农业学报*, 2006, 22(3): 310-312.
- [6] 谭晶晶, 陈昌福, 高宇, 等. 奥尼罗非鱼无乳链球菌的鉴定、致病性及药物敏感性研究[J]. *华中农业大学学报*, 2010, 30(6): 745-751.
- [7] 赖克强, 俞志根, 陆勤丰, 等. 鱼肉中磺胺类和四环素类药物多残留分析方法的研究[J]. *食品工业科技*, 2010(6): 350-352.
- [8] 吴黎明, 张金振, 李桂芬, 等. 蜂王浆中八种磺胺类药物残留测定方法研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(11): 535-537.
- [9] 赵金莲. 牛乳中抗菌类药物、雌激素残留检测及其营养素含量的研究[D]. 兰州: 甘肃农业大学图书馆, 2008.
- [10] 白天红, 胡淑敏. 高效液相色谱法测定奶粉中磺胺类药物的残留量的研究[J]. *中国乳业*, 2009(4): 43-44.
- [11] ABELLAN M, BAYARRI B, GIMENEZ J, et al. Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(3/4): 233-241.
- [12] ABELLAN M, GIMENEZ J, ESPLUGAS S. Photocatalytic degradation of antibiotics: the case of sulfamethoxazole and trimethoprim[J]. *Catalysis Today*, 2009, 144(1/2): 131-136.
- [13] BARAN W, ADAMEK E, SOBCZAK A, et al. Photocatalytic degradation of sulfa drugs with TiO_2 , Fe salts and $\text{TiO}_2/\text{FeCl}_3$ in aquatic environment—kinetics and degradation pathway[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3/4): 516-525.
- [14] XEKOUKOULOTAKIS N, XINIDIS N, CHRONI M, et al. UV-A/ TiO_2 photocatalytic decomposition of erythromycin in water: factors affecting mineralization and antibiotic activity [J]. *Catalysis Today*, 2010, 151(1/2): 29-33.

- [15] YANG H, LI G Y, AN T C, et al. Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: a case of sulfa drugs[J]. *Catalysis Today*, 2010, 153(3/4): 200-207.
- [16] 梁凤颜. TiO₂光催化氧化水体中微污染磺胺类药物[D]. 广州:暨南大学图书馆, 2010.
- [17] DAI K, PENG T Y, KE D N, et al. Photocatalytic hydrogen generation using nanocomposite of multi-walled carbon nanotubes and TiO₂ nanoparticles under visible light irradiation[J]. *Nanotechnology*, 2009(20): 125603.
- [18] MORISHITA T. Studies on absorption of drugs. VIII. Physico-chemical factors affecting the absorption of sulfonamides from the rat small intestine[J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 1973, 21(10): 2309-2322.
- [19] SCHUMACHER G, NAGWEKAR J B. Kinetic and thermodynamic aspects of *in vitro* interphase transfer of sulfonamides I: influence of methyl group substitution on transfer of unionized sulfonamides[J]. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1974, 63(2): 240-244.
- [20] NORRINGTON F E, HYDE R M, WILLIAMS S G, et al. Physicochemical-activity relations in practice. 1. Rational and self-consistent data bank[J]. *Journal of Medicinal Chemistry*, 1975, 18(6): 604-607.
- [21] HANAEE J, JOUYBAN A, DASTMAKCHI S, et al. Solubility prediction of sulfonamides at various temperatures using a single determination[J]. *DARU Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2005, 13(2): 37-45.
- [22] 李凡修, 陆晓华, 梅平. 氯酚类污染物的光催化降解活性与结构参数的关系研究[J]. *计算机与应用化学*, 2007, 24(2): 149-151.
- [23] 黄俊, 余刚, 杨曦, 等. 多氯代二苯并呋喃(PCDFs)光解性质的量子化学研究[J]. *计算机与应用化学*, 2003, 20(6): 767-770.
- [24] 魏宏斌, 徐迪民. 光催化氧化水中有机污染物机理探讨[J]. *同济大学学报*, 1997, 25(5): 553-558.
- [25] TROVO A G, NOGUEIRA R F P, AGIERA A, et al. Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(10): 1292-1298.

Correlativity between photocatalytic activity and molecular electronic structure for sulfonamides degradation

DAI Ke¹ CHEN Hai-bo² LIU Chang-wei² YAO Yong² CHEN Hao² HUANG Qiao-yun¹

1. *College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China;*
2. *College of Science, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

Abstract Photocatalytic degradation of sulfanilamide, sulfamethoxazole, sulfathiazole and sulfadimidine in aqueous suspension was investigated by using carbon nanotube modified TiO₂ nanocomposite as the photocatalyst under visible-light and UV-light irradiation. The correlativity between molecule electronic structure and photocatalytic activity of sulfonamides was investigated by using quantum chemical method (density functional theory) DFT/B3LYP via calculating electronic structure changes. The results showed that the photocatalytic degradation rate of the four sulfonamides under visible-light irradiation was in the order of sulfanilamide > sulfathiazole > sulfamethoxazole > sulfadimidine. The photocatalytic activity of sulfonamides could be described better by their electronic structures: increasing the dipole moment and energy of HOMO and decreasing the n-octanol-water partition coefficient and the HOMO-LUMO gap lead to an increase in the photocatalytic degradation rate. The photocatalytic degradation rates of the sulfonamides in mixture relate to not only their molecule electronic structures but also the adsorption on the photocatalyst.

Key words sulfonamide; photocatalysis; degradation rate; quantum chemical; electronic structure

(责任编辑:陆文昌)