

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC SỰ TẠO THÀNH PHỨC TRUNG GIAN HOẠT ĐỘNG PEROXO TRONG HỆ: $H_2O-Co^{2+}-Axetylaxeton (Acac)-H_2O_2$ (1)

Lê Văn Huỳnh¹, Nguyễn Văn Xuyên², Nguyễn Minh Tuyền³

¹Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

³Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

Đến Tòa soạn 18-10-2010

Abstract

In this paper we present the results of kinetic studies the formation and decomposition of intermediate complex activities Peroxo (Per) in the system: $H_2O - Co^{2+} - Acac - H_2O_2$ (1), determine the maximum absorption wavelength of the complex Per, factors affecting the rate of H_2O_2 decomposition reaction, while setting the dynamical equations of per complex.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong quá trình oxi hoá các hợp chất hữu cơ bằng phức xúc tác đồng thể oxi hoá khử, thì việc hình thành phức trung gian hoạt động Peroxo cũng như tác nhân oxi hoá chúng, đóng một vai trò hết sức quan trọng quyết định đến tốc độ phản ứng, cũng như hiệu suất của phản ứng [1, 2]. Trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu động học sự tạo thành và phân huỷ của phức trung gian hoạt động Peroxo (Per) trong hệ: $H_2O - Co^{2+} - Acac - H_2O_2$, cần xác định được bước sóng hấp thụ cực đại của phức Per, nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng phân huỷ H_2O_2 , đồng thời thiết lập phương trình động học của phức Per, để từ đó tìm ra những qui luật động học, cho ta khả năng điều khiển tốc độ phản ứng hoặc thay đổi cơ chế của quá trình xúc tác có tính chọn lọc cao để áp dụng vào thực tiễn cuộc sống.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Dùng phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử UV - VIS, đo độ biến thiên mật độ quang trên máy đo quang Agilent 8453 (của Mỹ). Các hoá chất được sử dụng trong hệ có độ sạch PA. Tạo nguồn Co^{2+} từ dung dịch $CoSO_4$. Chất oxy hoá là dung dịch H_2O_2 ; Axetylaxeton (Acac) $C_5H_8O_2$ đóng vai trò là ligand tạo phức với ion Co^{2+} , độ pH của dung dịch phản ứng được đo trên máy KEN-AT-500N (của Mỹ) và điều chỉnh độ pH. bằng dung dịch $HClO_4$ và $NaOH$. Xác định phổ hấp thụ của phức Peroxo (Per), tiếp theo nghiên cứu động học quá trình tạo phức Per tại

bước sóng hấp thụ cực đại. Tốc độ phản ứng tạo thành Per được xác định theo công thức:

$$W^{Per} = \frac{\Delta D}{\epsilon \cdot d \cdot \Delta t} \quad (mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1}) \quad (1)$$

Trong đó: $\epsilon = 1,25 \cdot 10^3 \quad (mol \cdot l^{-1} \cdot s^{-1})$ – là Hệ số hấp thụ phân tử của Per.

$d = 1cm$ – là chiều dày cuvet

Δt – là khoảng thời gian đo (s).

ΔD – là hiệu mật độ quang.

Trên cơ sở xác định tốc độ phản ứng W^{Per} xây dựng mối quan hệ phụ thuộc của $-\lg W^{Per}$ vào nồng độ đầu của chất phản ứng $-\lg C$, để từ đó xác định bậc phản ứng, thiết lập phương trình động học của W^{Per} phụ thuộc vào các yếu tố [1].

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

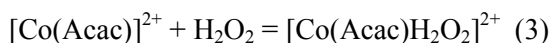
3.1. Nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử

Hệ gồm: $H_2O - Co^{2+} - Acac - H_2O_2$ (1).

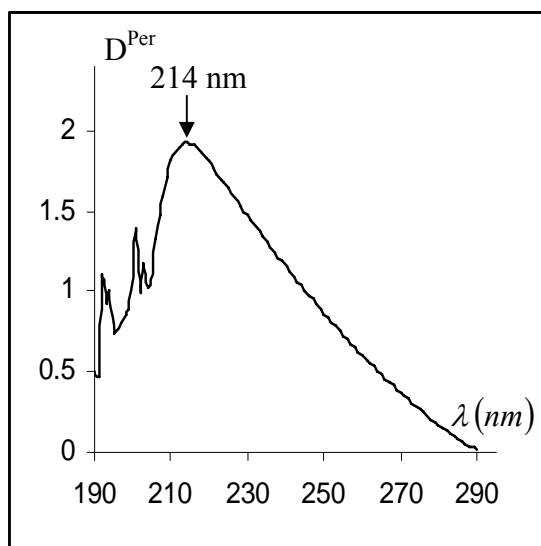
Tiến hành đo phổ hấp thụ của hệ (1) ở điều kiện $[Co^{2+}]_0 = [Acac]_0 = 10^{-5}M$; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2}M$; pH = 11.

Kết quả thu được thể hiện trên hình 1 cho thấy xuất hiện đỉnh hấp thụ cực đại tại bước sóng $\lambda = 214 nm$. Như vậy do sự có mặt của H_2O_2 đã làm cho bước sóng của phức $[Co(Acac)]^{2+}$ dịch chuyển từ bước sóng $\lambda = 201 nm$ sang bước sóng hấp thụ $\lambda_{MAX} = 214 nm$, điều đó chứng tỏ có sự

tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo dạng $[\text{Co}(\text{Acac})\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ theo cân bằng sau:



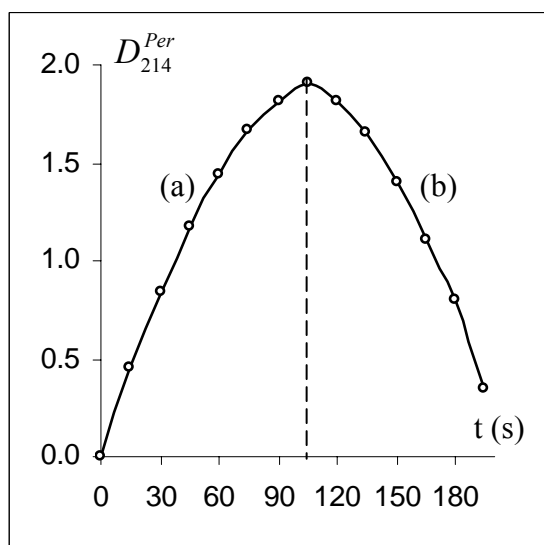
Để khẳng định chắc chắn sự tạo phức Peroxo $[\text{Co}(\text{Acac})\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ cần tiếp tục nghiên cứu tiếp phần động học quá trình hình thành phức trung gian hoạt động Peroxo.



Hình 1: Phổ hấp thụ electron của phức Peroxo

3.2. Nghiên cứu sự tạo thành và phân hủy Peroxo

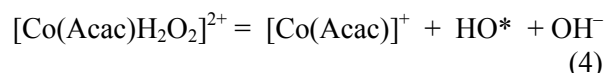
Thực nghiệm được tiến hành ở điều kiện $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{Acac}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-2} \text{ M}$; $\text{pH} = 11$. Theo dõi biến thiên mật độ quang từ 0 đến 195s tại bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\text{MAX}} = 214 \text{ nm}$. Kết quả được thể hiện trên hình 2 nhận thấy rằng.



Hình 2: Đường cong động học sự tạo thành và phân hủy Peroxo theo thời gian
(a) Sự tạo thành phức Peroxo
(b) Sự phân hủy phức Peroxo

+ Tại $t = 105 \text{ s}$ mật độ quang D_{214}^{Per} đạt giá trị cực đại, tại thời điểm này phức Peroxo có nồng độ là lớn nhất.

+ Khi $t > 105 \text{ s}$ lúc này mật độ quang bắt đầu giảm, nhánh (b) tương ứng với quá trình phân hủy phức Peroxo. Từ thực nghiệm chứng tỏ phức Peroxo là phức trung gian hoạt động, nên trong quá trình phân hủy đã sản sinh ra các gốc tự do HO^* , chính các gốc tự do HO^* này có hoạt tính oxy hoá rất lớn phân hủy H_2O_2 làm cho phản ứng diễn ra mãnh liệt hơn [1 - 3], do đó mật độ quang giảm dần theo phương trình sau:

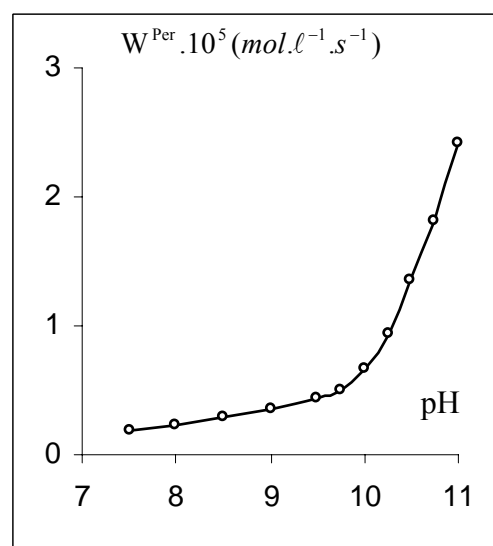


Chúng tỏ rằng phức Peroxo chính là phức trung gian hoạt động là nguồn sản sinh ra gốc tự do HO^* .

3.3. Nghiên cứu sự phụ thuộc W^{Per} vào pH

Tiến hành theo dõi sự biến thiên mật độ quang $\Delta D_{214}^{\text{Per}}$ của phức Per trong những khoảng thời gian $\Delta t = 105 \text{ s}$ ở điều kiện thực nghiệm sau: $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{Acac}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-1} \text{ M}$. Trên cơ sở số liệu thực nghiệm, dựa vào công thức (2) để xác định tốc độ tạo thành Peroxo W^{Per} ứng với khoảng thời gian là 15s, từ đó thiết lập mối quan hệ phụ thuộc giữa $-\lg W^{\text{Per}}$ vào $-\lg [\text{H}^+]_0$ để xác định bậc phản ứng.

Kết quả thực nghiệm cho thấy hình 3, khi độ pH của dung dịch phản ứng tăng dần thì tốc độ tạo thành phức Per cũng tăng lên, điều này có thể lý giải như sau:



Hình 3: Sự phụ thuộc của W^{Per} vào pH

Khi pH tăng tạo môi trường thuận lợi cho sự tạo phức, tức là tăng nồng độ của phức xúc tác $[\text{Co}(\text{Acac})]^{2+}$, nhưng do sự có mặt của H_2O_2 nên phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^{2+}$ xúc tác cho phản ứng phân hủy

H_2O_2 tạo nên phức Peroxo càng nhiều. Do đó tốc độ phản ứng tăng lên khi độ pH tăng.

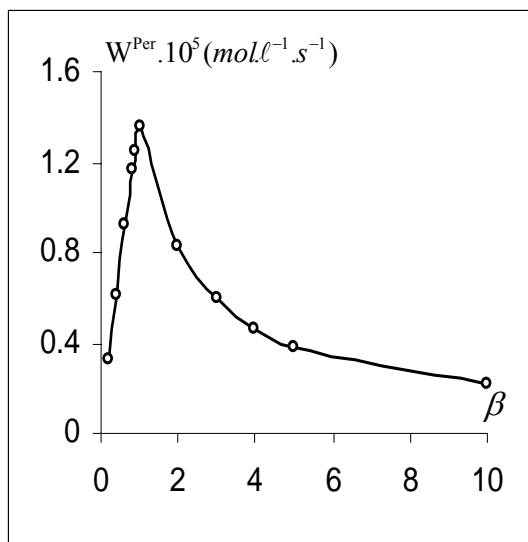
Khi pH > 7 mới có sự tạo thành phức Peroxo; Khi pH = 7,5 – 9,75 tốc độ phản ứng xảy ra chậm, lúc này bậc phản ứng là $n_1 = -0,186$; Khi pH > 9,75 tốc độ tạo thành phức Peroxo tăng rất nhanh và đạt giá trị cực đại tại pH = 11, đây là môi trường thuận lợi nhất cho sự tạo phức xúc tác $[Co(Acac)]^{2+}$ và sự hình thành phức Peroxo là lớn nhất do đó tốc độ phản ứng là lớn nhất, bậc của phản ứng tính theo nồng độ đầu của Ion $[H^+]_0$ là $n_2 = -0,5577$; khi pH > 11 phức Peroxo bị thủy phân tạo thành dạng hydroxyt bị kết tủa làm hệ bị vẩn đục mất tính đồng thể.

Như vậy có thể kết luận rằng độ pH của môi trường phản ứng quyết định đến tốc độ phản ứng hình thành nên phức Peroxo $[Co(Acac)H_2O_2]^{2+}$. Để nghiên cứu các phần tiếp theo ta chọn pH tối ưu là 10,5.

3.4. Nghiên cứu sự phụ thuộc W^{Per} vào Beta (β)

Giữ cố định nồng độ $[Co^{2+}]_0 = 10^{-5} M$; $[H_2O_2]_0 = 10^{-1} M$ và pH = 10,5 nhưng thay đổi tỷ số $\beta = [Acac]_0/[Co^{2+}]_0$, tức là lấy nồng độ $[Acac]_0 = (0,2 - 10) \cdot 10^{-5} M$.

Từ kết quả thực nghiệm và theo công thức (2) xác định tốc độ phản ứng trong khoảng thời gian $\Delta t = 15s$, từ đó thiết lập sự phụ thuộc $-\lg W^{Per}$ vào $-\lg [Acac]_0$ để xác định bậc phản ứng hình 4.



Hình 4: Sự phụ thuộc của W^{Per} vào Beta

Khi Beta tăng tức là tăng nồng độ $[Acac]_0$ thì nồng độ của phức xúc tác $[Co(Acac)]^{2+}$ tăng lên, do có mặt của H_2O_2 nên tốc độ tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo $[Co(Acac)H_2O_2]^{2+}$ cũng tăng theo. Mặt khác do nồng độ Ion Co^{2+} là cố định nên

nồng độ tạo phức Peroxo đạt giá trị cực đại khi $\beta = 1$ tức là tỷ số tối ưu $[Acac]_0 : [Co^{2+}]_0 = 1 : 1$ lúc này mật độ quang đạt giá trị cực đại.

Nếu tiếp tục tăng nồng độ $[Acac]_0$ thì W_{214}^{Per} lại giảm dần, nguyên nhân là do lượng Acac dư thừa đã tác dụng với gốc tự do HO^* làm giảm nồng độ phức Peroxo dẫn đến tốc độ W_{214}^{Per} giảm. Khi $\beta = 0,2 \div 1,0$ tốc độ tạo phức W_{214}^{Per} tăng rất nhanh đạt giá trị cực đại khi $\beta = 1$, lúc này bậc phản ứng đạt giá trị là $n_1 = 0,9015$.

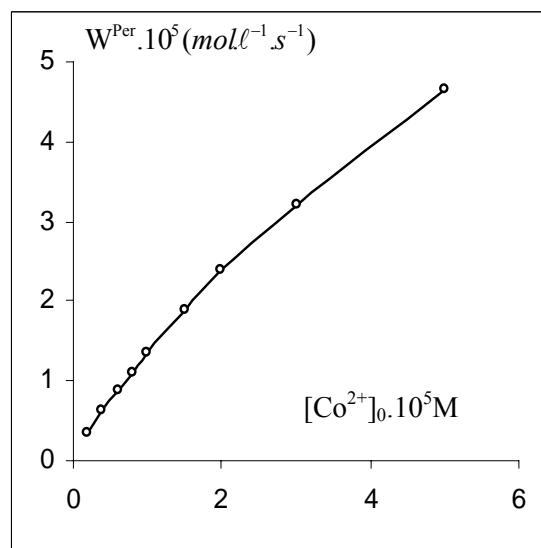
Khi $\beta > 1$, tốc độ W_{214}^{Per} tạo phức Peroxo giảm dần bậc phản ứng được tính theo nồng độ đầu của $[Acac]_0$ đạt giá trị là $n_2 = -0,8246$.

Như vậy có thể kết luận rằng phức chất xúc tác tạo thành có tỷ lệ là $[Acac]_0 : [Co^{2+}]_0 = 1 : 1$ và phức trung gian hoạt động Peroxo cũng có tỷ lệ là 1 : 1.

3.5. Nghiên cứu sự phụ thuộc W^{Per} vào $[Co^{2+}]_0$

Cố định tỷ số $\beta = 1$ và nồng độ $[H_2O_2]_0 = 10^{-1} M$, tại pH = 10,5. Nhưng thay đổi nồng độ $[Co^{2+}]_0 = (0,2 - 5) \cdot 10^{-5} M$.

Kết quả được thể hiện trên hình 5 cho thấy khi nồng độ Co^{2+} tăng lên thì tốc độ phản ứng W^{Per} cũng tăng lên, tức là tăng nồng độ phức chất xúc tác $[Co(Acac)]^{2+}$ do đó sự tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo cũng tăng theo, dẫn đến tốc độ W_{214}^{Per} tăng. Như vậy quan hệ giữa tốc độ tạo thành phức Per W_{214}^{Per} và $[Co^{2+}]_0$ là tuyến tính.



Hình 5: Sự phụ thuộc của W^{Per} vào $[Co^{2+}]_0$

Thiết lập mối quan hệ phụ thuộc giữa $-\lg W_{214}^{Per}$ vào $-\lg [Co^{2+}]_0$, từ đó đã xác định được bậc của phản ứng là $n = 0,8159$.

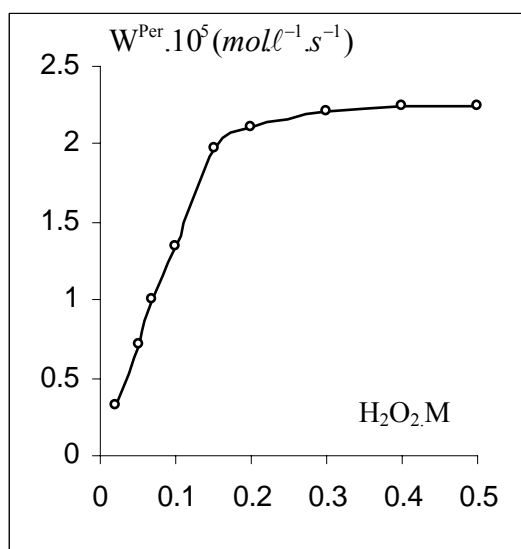
Từ những kết quả nghiên cứu về phức trung gian hoạt động Peroxo so sánh với kết quả nghiên cứu về

sự tạo phức giữa Co^{2+} và Acac đều xác định được bậc phản ứng ≈ 1 đây là những bằng chứng chứng tỏ rằng phức chất tạo thành là phức một nhân và có hoạt tính xúc tác.

3.6. Nghiên cứu sự phụ thuộc W^{Per} vào $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

Tiến hành đo mật độ quang D_{214}^{Per} của dung dịch với điều kiện nồng độ $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{Acac}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$; $\text{pH} = 10,5$; Nhưng thay đổi nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0,2 - 5) \times 10^{-1} \text{ M}$

Kết quả thực nghiệm được thể hiện trên hình 6 cho thấy đường cong động học tạo thành Peroxo phụ thuộc vào nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]$ theo thời gian. Khi tăng nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ thì mật độ quang của dung dịch cũng tăng lên.



Hình 6: Sự phụ thuộc của W^{Per} vào $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$

+ Khi tăng nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = (0,02 - 0,15) \text{ M}$ tạo điều kiện làm tăng nồng độ phức Peroxo, do đó tốc độ phản ứng tăng lên rất nhanh, lúc này bậc phản ứng được tính theo nồng độ đầu của $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ là $n_1 = 0,8868$, điều này chứng tỏ bậc phản ứng là bậc một và chỉ duy nhất một phân tử H_2O_2 được thâm nhập vào nội cấu của phức xúc tác một nhân $[\text{Co}(\text{Acac})]^{2+}$ để tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo $[\text{Co}(\text{Acac})\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$.

Liên hệ: **Lê Văn Huỳnh**

Phòng Quản lý khoa học

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

ĐD: 0912.208.709; Email: lehuyhnh1058@gmail.com

+ Khi càng tăng nồng độ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > 0,15 \text{ M}$ thì tốc độ phản ứng cũng tăng nhưng chậm dần, cuối cùng gần như không tăng nữa, lúc này phức trung gian hoạt động $[\text{Co}(\text{Acac})\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$ đã đạt tới trạng thái bão hoà, chính vì vậy nếu tiếp tục tăng nồng độ H_2O_2 lên thì tốc độ phản ứng W_{214}^{Per} không tăng thêm được nữa. Bậc phản ứng được xác định trong trường hợp này $n_2 = 0,0694$.

Từ các kết quả nghiên cứu động học Peroxo ở trên, thiết lập được phương trình động học như sau:

$$W_{\text{TN}}^{\text{Per}} = \chi \frac{[\text{Co}^{2+}]_0^{0,8159} \cdot [\text{Acac}]_0^{-0,8246} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]_0^{0,0694} \cdot 0,8868}{[\text{H}^+]^{-0,186} \cdot 0,5577} \quad (4)$$

Trong đó: χ là hằng số tốc độ hiệu dụng được xác định bằng thực nghiệm.

4. KẾT LUẬN

- Bằng phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử đã xác định được bước sóng hấp thụ cực đại của phức Peroxo là 214 nm.

- Đã chứng minh được có sự tạo thành và phân huỷ phức Peroxo.

- Phức Peroxo được tạo thành trong khoảng thời gian $t = 0 \div 105 \text{ s}$, đạt cực đại khi $t = 105 \text{ s}$, và phân huỷ khi $t > 105 \text{ s}$.

- Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo.

- Đã thiết lập được biểu thức động học của quá trình tạo phức Peroxo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Xuyên. Luận án tiến sĩ khoa học, Hà nội (1994).
2. Advances in catalysis activation of dioxygen by metal complexes, Focus on Catalysts, Vol. 2003 (12), 8 (2003).
3. T. M. Nagiev, M. T. Abbasova. Science and Catalysis, Vol. 130, Part 4, 3837 - 3842 (2000).