

## NGHIÊN CỨU SỰ TẠO THÀNH PHỨC CHẤT XÚC TÁC CỦA Co(II) VỚI AXETYLAXETON (Acac) TRONG HỆ: H<sub>2</sub>O – Co<sup>2+</sup> – Acac (1)

Lê Văn Huỳnh<sup>1</sup>, Nguyễn Hữu Khôi<sup>2</sup>, Nguyễn Văn Xuyên<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Tuyên<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

<sup>2</sup>Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

<sup>3</sup>Trường Đại học Xây dựng Hà Nội

Đến Tòa soạn 18-10-2010

### Abstract

This paper presents our studied results on forming Co<sup>2+</sup>-Axetylaxetone (Acac) complex playing the role catalyst for catalaza reaction in the system: H<sub>2</sub>O-Co<sup>2+</sup>-Acac. The formed complex has following characters: highly catalytic activity, electron absorption spectrum, composition and stability constant determined by some of physico-chemical methods.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Xúc tác phức ngày nay như được xem là một trong những hướng phát triển quan trọng có liên quan đến nhiều lĩnh vực khác nhau như: Công nghiệp hoá chất, hoá dầu, dược phẩm, phân tích chất vi lượng cũng như việc xử lý các loại nước thải bảo vệ môi trường.

Nhưng sự phát triển lý thuyết về xúc tác phức đồng thể chưa theo kịp và đáp ứng được các yêu cầu khoa học và thực tiễn đặt ra. Một số vấn đề về bản chất như: Hoạt tính và độ chọn lọc cao, thành phần, độ bền, qui luật động học, cơ chế của các quá trình diễn ra dưới tác dụng của xúc tác phức còn chưa được làm sáng tỏ [1, 2, 6].

Do đó việc nghiên cứu xác định cấu tạo phân tử, thành phần, độ bền, hoạt tính, cơ chế hoạt động của xúc tác phức... Không những góp phần cho sự phát triển lý thuyết của xúc tác đồng thể, mà còn tạo cơ sở khoa học để giải quyết nhiều vấn đề thực tiễn cấp thiết khác nhau như: Đổi mới các quá trình công nghệ, xử lý các loại nước thải, bảo vệ môi trường, phân tích các vật liệu siêu sạch. Trong bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác, phổ hấp thụ electron, thành phần, hằng số bền của phức chất được tạo thành giữa Co<sup>2+</sup> và Acac, làm xúc tác cho phản ứng Catalaza trong hệ (1) bằng một số phương pháp hoá lý [1, 3 - 5].

### 2. THỰC NGHIỆM

Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng là: Phương pháp động học, dãy đồng phân tử, đường cong bão hoà đo thể tích O<sub>2</sub> thoát ra và Phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử UV-VIS đo độ biến

thiên mật độ quang theo bước sóng  $\lambda$  (nm) trên máy đo quang Agilent 8453 (của Mỹ). Các hoá chất sử dụng trong hệ có độ sạch PA. Tạo nguồn Co<sup>2+</sup> từ dung dịch CoSO<sub>4</sub>. Chất oxi hoá là dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; axetylaxeton C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> đóng vai trò ligand tạo phức với ion Co<sup>2+</sup>, độ pH của dung dịch phản ứng được đo trên máy KEN-AT-500N (của Mỹ) và dùng dung dịch HClO<sub>4</sub> và NaOH để điều chỉnh độ pH. Nhiệt độ của phản ứng được giữ không đổi (30 ± 0,1°C) nhờ máy ổn nhiệt U10.

Thí nghiệm được tiến hành như sau: Cho vào bình phản ứng dung môi là H<sub>2</sub>O cất 2 lần, các dung dịch [Co<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> và [Acac]<sub>0</sub>. Dùng dung dịch HClO<sub>4</sub> và NaOH để điều chỉnh độ pH cần thiết, hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ MM3M của Nhật Bản, trong khoảng thời gian từ 2 đến 3 phút để tạo điều kiện cho quá trình tạo phức chất xúc tác. Thời điểm bắt đầu cho H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vào được coi là mốc bắt đầu xảy ra quá trình phản ứng phân huỷ. Tổng thể tích dung dịch nghiên cứu là 30 ml. Chúng tôi theo dõi tốc độ quá trình phân huỷ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong hệ trên thiết bị đo, bằng cách theo dõi thể tích khí O<sub>2</sub> thoát ra đọc trên Buret ở các thời điểm khác nhau, phép đo tại mỗi thời điểm được lặp đi lặp lại 3 lần để lấy giá trị trung bình V<sup>O<sub>2</sub></sup> [1, 3 - 7].

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Nghiên cứu sự tạo phức tạo bởi Co<sup>2+</sup> với Acac

##### 3.1.1. Phương pháp động học

Chúng tôi tiến hành theo dõi tốc độ phân huỷ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> thông qua tốc độ thoát khí O<sub>2</sub> theo thời gian đọc trên Buret của thiết bị đo với sai số (± 0,1 ml)

trong các hệ sau:

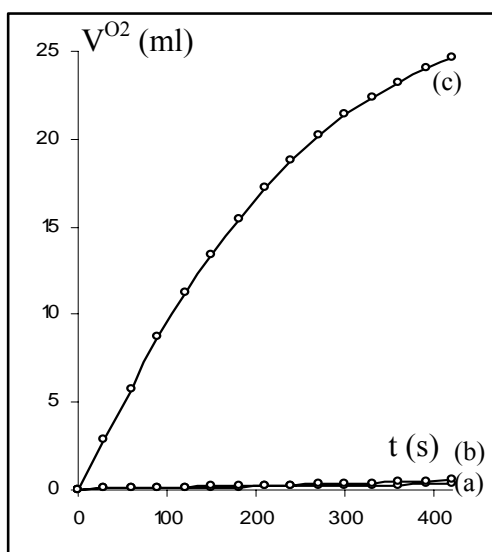
Hệ gồm  $\text{H}_2\text{O} - \text{Acac} - \text{H}_2\text{O}_2$  (a)

Hệ gồm  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{H}_2\text{O}_2$  (b)

Hệ gồm  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac} - \text{H}_2\text{O}_2$  (c)

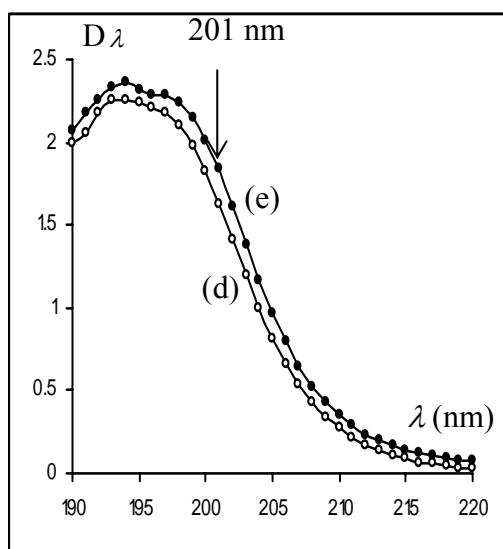
$[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{Acac}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ M}$ ;  
pH = 11

Kết quả thu được (hình 1) cho thấy, tại pH = 11; Trong hệ (a) và (b) khi không có mặt  $\text{Co}^{2+}$  hoặc Acac thì sự phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$  hầu như không xảy ra, có rất ít thể tích khí  $\text{O}_2$  thoát ra, được thể hiện ở đường cong (a) và (b), điều này chứng tỏ bản thân  $\text{Co}^{2+}$  hoặc Acac không có hoạt tính xúc tác.



Hình 1: Sự biến thiên  $V^{\text{O}_2}$  theo thời gian của các hệ (a), (b) và (c)

Khi có mặt đồng thời cả Ion  $\text{Co}^{2+}$  và Acac thì thể



Hình 2: Phổ hấp thụ của hệ (d) và (e)

tích  $V^{\text{O}_2}$  khí  $\text{O}_2$  thoát ra rất lớn theo thời gian ứng với đường cong (c), chứng tỏ phản ứng phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$  xảy ra rất mạnh, điều này chỉ có thể lý giải được là đã có sự tạo phức giữa  $\text{Co}^{2+}$  và Acac xúc tác cho sự phân huỷ  $\text{H}_2\text{O}_2$  làm cho quá trình phân huỷ diễn ra rất nhanh. Như vậy chứng tỏ phức chất tạo bởi  $\text{Co}^{2+}$  và Acac có hoạt tính xúc tác.

### 3.1.2. Phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử

Thí nghiệm được tiến hành như sau:

Hệ gồm:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Acac}$ ; (d)

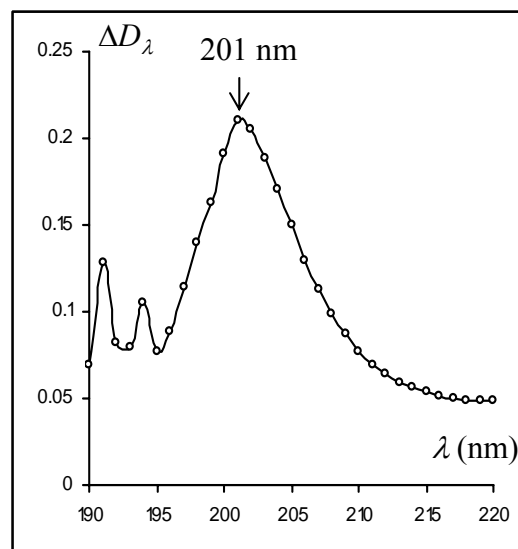
Hệ gồm:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac}$  (e)

$[\text{Acac}]_0 = [\text{Co}^{2+}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$ ; pH = 11.

Đo mật độ quang phụ thuộc vào các bước sóng khác nhau của các hệ (d) và (e). Kết quả thu được trên hình 2 cho thấy, mức độ tạo phức được đánh giá theo hiệu mật độ quang ở mỗi bước sóng của 2 dung dịch  $\Delta D_\lambda = D_\lambda^{(e)} - D_\lambda^{(d)} = D_\lambda^{\text{Phuc}}$ . Từ đó thu được phổ hấp thụ electron của phức xúc tác được tạo thành với đám phổ đặc trưng cực đại tại  $\lambda_{\text{MAX}} = 201 \text{ nm}$  hình 3. Bước sóng này sẽ được dùng cho các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.1.3. Phương pháp dãy đồng phân tử.

Tiếp tục tiến hành thí nghiệm theo phương pháp dãy đồng phân tử để xác định thành phần của phức xúc tác trong hệ:  $\text{H}_2\text{O} - \text{Co}^{2+} - \text{Acac}$  (g). Trong phương pháp này chúng tôi cố định tổng nồng độ  $[\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Acac}]_0 = 2.10^{-5} \text{ M}$ ; Nhưng thay đổi tỷ số nồng độ  $A = [\text{Acac}]_0 / \{[\text{Co}^{2+}]_0 + [\text{Acac}]_0\}$  trong hệ (g); tại bước sóng hấp thụ cực đại  $\lambda_{\text{MAX}} = 201 \text{ nm}$  tại pH = 10,5 (bảng 1).



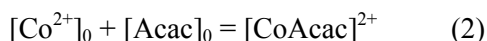
Hình 3: Phổ hấp thụ của phức xúc tác

Bảng 1: Sự phụ thuộc  $\Delta D_{201}^{Phuc}$  vào tỷ số nồng độ  $A = [Acac]_0 / \{[Co^{2+}]_0 + [Acac]_0\}$ 

$[Acac]_0 \times 10^5 M$	$[Co^{2+}]_0 \times 10^5 M$	Tỷ số A	$\Delta D_{201}$
0	2,0	0,0	0
0,2	1,8	0,1	0,0332
0,4	1,6	0,2	0,0657
0,6	1,4	0,3	0,0975
0,8	1,2	0,4	0,1346
1,0	1,0	0,5	0,1652
1,2	0,8	0,6	0,1320
1,4	0,6	0,7	0,0990
1,6	0,4	0,8	0,0660
1,8	0,2	0,9	0,0348
2,0	0	1,0	0

Kết quả trên (hình 4) cho thấy, nếu cố định tổng nồng độ  $[Co^{2+}]_0 + [Acac]_0 = 2 \cdot 10^{-5} M$ , đồng thời tăng dần nồng độ  $[Acac]_0$  tức là tăng dần tỷ số A tăng lên, chúng tôi nhận thấy rằng sự biến thiên mật độ quang cũng tăng dần và đạt giá trị cực đại tại  $A = 0,5$ , ứng với  $Co^{2+} : Acac = 1 : 1$ . Nếu tiếp tục tăng nồng độ  $[Acac]_0$ , nhưng do tỷ số nồng độ A là cố định, tức là nồng độ  $[Co^{2+}]_0$  giảm dần, nên lượng ion  $Co^{2+}$  đã tham gia tạo phức xúc tác hết, lúc này lượng Acac dư thừa rất nhiều trong dung dịch, dẫn đến nồng độ phức chất tạo thành  $[Co(Acac)]^{2+}$  giảm, hệ quả là mật độ quang  $\Delta D_{201}$  của dung dịch giảm dần đến 0 khi nồng độ  $[Co^{2+}]_0 = 0 M$  [1, 3, 5, 6].

Từ kết quả thực nghiệm khẳng định rằng đã có sự tạo phức theo phương trình:

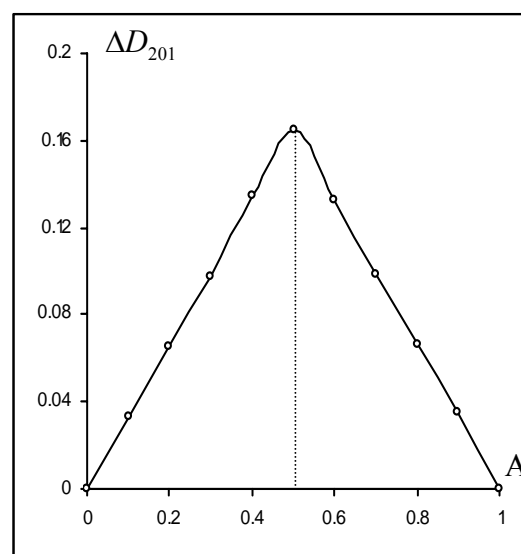


Phức chất được tạo thành giữa  $Co^{2+}$  và Acac có hoạt tính xúc tác và có tỷ lệ là  $[Co^{2+}]_0 : [Acac]_0 = 1 : 1$ . Điều đó chứng tỏ phức chất tạo thành là phức một nhân có công thức là  $[CoAcac]^{2+}$ . Kết quả này cũng được chứng minh bằng phương pháp đường cong bão hoà.

### 3.2.4. Phương pháp đường cong bão hoà

Tiếp tục tiến hành thực nghiệm bằng phương pháp đường cong bão hoà [1, 3, 4, 7], để khẳng định

chắc chắn thành phần của phức tạo bởi  $Co^{2+}$  và Acac là phức chất xúc tác một nhân. Thí nghiệm được tiến hành như sau: Cố định  $[Co^{2+}]_0 = 10^{-5} M$ ; Nhưng thay đổi nồng độ  $[Acac]_0 = (0,1 \div 20) \cdot 10^{-5} M$ ; pH = 10,5; Đo  $\Delta D_{201}$  phụ thuộc vào tỷ số nồng độ  $[Acac]_0/[Co^{2+}]_0$  tại bước sóng hấp thụ cực đại  $\lambda = 201 nm$ . Kết quả được thể hiện trên bảng 2 và hình 5.

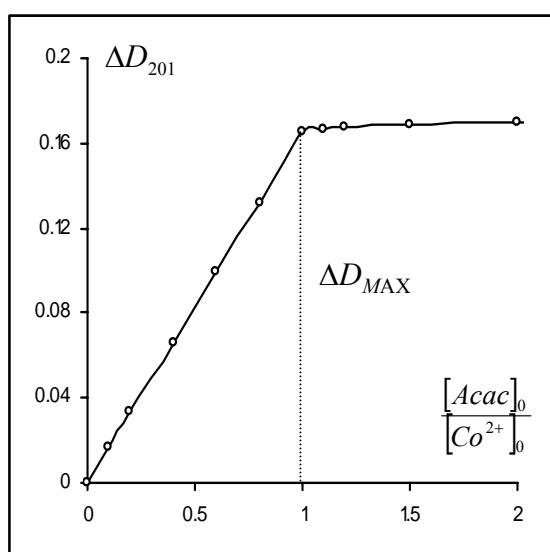


Hình 4: Xác định thành phần phức xúc tác theo phương pháp dãy đồng phân tử

Bảng 2: Số liệu thực nghiệm xác định  $\Delta D$  và  $K_b$  của phức  $[CoAcac]^{2+}$

$[Acac]_0 \times 10^5 M$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,1
$\Delta D$	0,0165	0,0335	0,0664	0,0995	0,1323	0,1652	0,1665
$[Acac]_0 \times 10^5 M$	1,2	1,5	2,0	3,0	5,0	10,0	20,0
$\Delta D$	0,1679	0,1683	0,1694	0,1703	0,1711	0,1717	0,1776

Theo dõi sự biến thiên mật độ quang  $\Delta D = D_{201}^{(e)} - D_{201}^{(d)} = D_{201}^{Phuc}$ . Khi tăng dần nồng độ  $[Acac]_0$  thì mật độ quang của phức tăng dần đạt đến giá trị cực đại  $\Delta D_{MAX}$  khi tỷ số  $[Co^{2+}]_0 : [Acac]_0 = 1:1$ . Nếu tiếp tục tăng nồng độ  $[Acac]_0$  lúc này tỷ số  $[Acac]_0 / [Co^{2+}]_0 > 1$  thì hầu hết Ion  $Co^{2+}$  đã chuyển hết vào phức  $[CoAcac]^{2+}$ , nên khi tăng  $[Acac]_0$  thì chúng chủ yếu tồn tại tự do trong dung dịch, do đó hiệu mật độ quang thay đổi không đáng kể, chúng đã đạt tới trạng thái gần như bão hoà. Từ kết quả thực nghiệm có thể khẳng định rằng: Có sự tạo phức chất xúc tác giữa  $Co^{2+}$  và Acac, phức chất xúc tác tạo thành là phức một nhân có công thức là  $[CoAcac]^{2+}$ . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được bằng phương pháp dãy đồng phân tử.



Hình 5: Xác định thành phần phức hệ (1) theo phương pháp đường cong bão hoà

### 3.3. Xác định hằng số bền của phức chất xúc tác $[CoAcac]^{2+}$

Từ phương trình phản ứng tạo phức (2), theo định luật tác dụng khối lượng hằng số bền của phức  $[CoAcac]^{2+}$  được xác định theo công thức:

$$K_b = \frac{[CoAcac]^{2+}}{[Co^{2+}].[Acac]}$$

$$\text{Hay } \lg K_b = \lg \frac{[CoAcac]^{2+}}{[Co^{2+}].[Acac]}$$

Sự biến thiên mật độ quang  $\Delta D$  của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ của phức chất ở mỗi giá trị nồng độ ligand khác nhau, nên phương trình trên có thể viết ở dạng:

$$\lg \frac{[CoAcac]^{2+}}{[Co^{2+}]_0} = \lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{MAX} - \Delta D} = \lg K_b + \lg [Acac]$$

Trong đó:  $\Delta D = D_{201}^{Phuc} - D_{201}^{Acac}$  ứng với mỗi giá trị  $[Acac]_0/[Co^{2+}]_0$  trên (hình 5).

$\Delta D_{max}$  là giá trị cực đại của  $\Delta D$

Đặt  $x = \lg [Acac]_0$ ;

$$y = \lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{max} - \Delta D};$$

$a = \lg K_b$ .

Phương trình có dạng:  $y = a + x$ .

Trong đó a được xác định bằng phương pháp bình phương bé nhất theo công thức:

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum x.y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

với n là số thực nghiệm [1, 3, 7].

Số liệu xác định hằng số bền  $K_b$  thể hiện trên bảng 2.

Từ bộ số liệu trên xác định được a, từ đó xác định được hằng số bền  $K_b$  thông qua lập trình Pascal thu được hằng số bền của phức có giá trị là  $K_b = 6,703 \times 10^7$ . Kết quả này cho thấy phức chất có độ bền phù hợp với hoạt tính xúc tác.

## 4. KẾT LUẬN

- Phức chất xúc tác một nhân có thành phần  $[CoAcac]^{2+}$  và chưa bão hoà phối trí, có công thức phân tử là  $[CoAcac]^{2+}$ .

- Có hằng số bền là  $K_b = 6,703 \times 10^7$  và có độ bền phù hợp với hoạt tính xúc tác.

- Phức này có đám phổ hấp thụ electron phân tử đặc trưng đạt giá trị cực đại tại bước sóng  $\lambda = 201 \text{ nm}$ .

- Hoạt tính xúc tác cao cho phản ứng Catalaza ở nhiệt độ và áp suất thường.

Các kết quả nghiên cứu thu được là cơ sở khoa học để ứng dụng những tính chất của phức chất xúc tác vào thực tiễn.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Xuyên. Luận án tiến sĩ khoa học, Hà Nội (1994).
2. Hồ Việt Quý, Phức chất trong hoá học, NXB KHKT Hà Nội (1999).
3. Trần Thị Minh Nguyệt. Luận án tiến sĩ, Hà Nội (2002).

4. Nguyễn Văn Xuyên. Hoá lý cấu tạo nguyên tử và liên kết hoá học, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
5. Advances in catalysis activation of dioxygen by metal complexes, Focus on Catalysis, Volume 2003, Issue 12, December 2003, 8.
6. B. J. Hathaway. Science and Technology of Advances Materials in press, Corrected Proof, Available online December 2004.
7. Phan Tổng Sơn, Trần Quốc Sơn, Đặng Như Tại, Cơ sở hoá học hữu cơ, tập 2, 416 - 434, Nxb. Đại học và BDH và THCN Hà Nội (1980).

*Liên hệ:* **Lê Văn Huỳnh**

Phòng Quản lý khoa học

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

ĐT: 0912.208.709

Email: lehuynh1058@gmail.com.