Tạp chí Hóa học, T. 46 (4), Tr. 487 □ 492, 2008

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PHỨC Co(II) VỚI AXIT CITRIC (H_4L) TRONG HỆ: H_2O-Co(II)□AXIT XITRIC (H_4L)□INDIGOCARMINE (IND)□H_2O_2

Đến Tòa soạn 4-2-2008

NGUYỄN VĂN DƯỠNG[1], TRẦN THỊ MAI[1], NGUYỄN VĂN XUYẾN[2]

[1]*Bộ môn Hoá Môi trường, Trường Đại học Dân lập Hải Phòng*

[2] *Khoa Công nghệ Hoá học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*

SUMMARY

This article presents the results of complex formation of Co^{2+} with citric acid (H_4L). The formed mononuclear complexes $[Co(L)]^{2-}$ have been used as catalysts for reactions of Indigocarmine (Ind) oxidation by H_2O_2 in the systems: H_2O-Co^{2+}-H_4L-Ind-H_2O_2 (1)

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

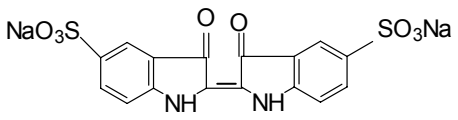
Trong các phản ứng oxi hóa hợp chất hữu cơ, tác nhân oxi hóa thường được sử dụng là: O_2 và các hợp chất oxi hóa giàu oxi như H_2O_2, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $KClO_4$, ... Tuy nhiên, được sử dụng nhiều và phổ biến nhất là H_2O_2 và O_2, vì các tác nhân này có thể tạo ra các sản phẩm trung gian có hoạt tính oxi hóa mạnh như OH^*, $O_2{}^1\Delta g$ [3 - 5], ... Chúng có thể oxi hóa trực tiếp các chất khử thành sản phẩm. Mặt khác H_2O_2, O_2 là những tác nhân oxi hóa thuần khiết về mặt sinh thái học, không hoặc ít gây ô nhiễm môi trường, có thể thực hiện phản ứng ở điều kiện năng lượng thấp (nhiệt độ và áp suất bình thường hay còn gọi là điều kiện mềm).

Vấn đề có ý nghĩa quyết định để tăng tốc độ phản ứng của quá trình là tạo ra được từ H_2O_2 hay O_2 các chất trung gian có tính oxi hóa mạnh như OH^*, $O_2{}^1\Delta g$,... Có nhiều phương pháp thực hiện điều này. Phương pháp ưu việt nhất là dùng xúc tác phức của ion kim loại chuyển tiếp theo mô hình tâm hoạt động kiểu men sinh học catalaza, oxydaza, peroxydaza [1, 2]. Phương pháp này được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như: hoá học, sinh học, nông nghiệp, xử lý môi trường□. Trong bài báo này, kết quả nghiên cứu sự tạo phức giữa Co^{2+} với axit Xitric (H_4L) và xác định hoạt tính của phức được tạo thành đối với phản ứng oxi hoá cơ chất indigocarmine bằng H_2O_2 trong hệ (1) cũng không ngoài mục đích nhằm phát triển hướng nghiên cứu trên.

II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hoá chất sử dụng trong hệ (1, 2) có độ sạch thuộc loại PA. Chất oxi hoá: H_2O_2. Axit xitric $HOOCCH_2(OH)C(COOH)CH_2COOH$ (ký hiệu H_4L) đóng vai trò ligand tạo phức với Co^{2+}.

Chất bị oxi hoá: Indigocarmine (kí hiệu là Ind) có công thức như hình (1).



Hình 1: Công thức cấu tạo của indigocarmine

Các phương pháp nghiên cứu được sử dụng là: phương pháp động học, phổ hấp thụ electron phân tử, dãy đồng phân tử, đường cong bão hoà và xử lý số liệu bằng chương trình Pascal.

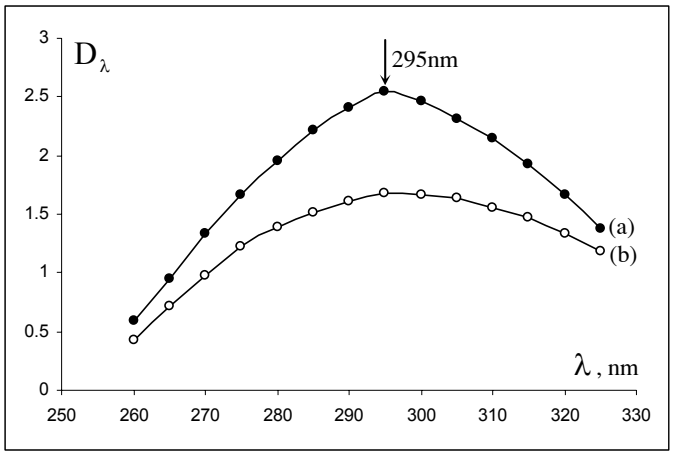
Phản ứng xúc tác oxi hoá indigocarmine trong hệ đã cho được tiến hành như sau: cho vào bình phản ứng lần lượt dung môi nước cất hai lần, các dung dịch H_4L, Co^{2+}, Ind. Dung dịch phản ứng được khuấy liên tục bằng máy khuấy từ M10 và nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được giữ không đổi (30°C±0,2°C) nhờ máy ổn nhiệt U.10. Dùng các dung dịch $HClO_4$ và NaOH để điều chỉnh đến pH cần thiết và được kiểm tra trên pH-meter loại HI-8314. Mật độ quang của dung dịch xác định trên máy UV - VIS 752M (TQ). Qua 1-2 phút thì cho H_2O_2, sao cho tổng thể tích của hỗn hợp phản ứng là 30 ml. Thời điểm cho H_2O_2 vào được xem là mốc bắt đầu của quá trình oxi hoá Ind, trong phản ứng xúc tác kèm theo sự mất màu của Ind. Do đó có thể xác định được tốc độ quá trình oxi hoá cơ chất Indigocarmine theo biến thiên của mật độ quang ΔD tương ứng với các biến thiên thời gian $\Delta\tau$ (giây) của quá trình [1]. Mỗi thí nghiệm được làm ba lần để lấy giá trị trung bình.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Sự tạo phức của Co^{2+} với H_4L

Co^{2+} là ion kim loại chuyển tiếp đóng vai trò quan trọng trong thế giới vô sinh và hữu sinh, là nguyên tố vi lượng trong môi trường nước [6]. Do có khả năng tham gia nhiều quá trình oxi hoá-khử trong tự nhiên và trong kỹ thuật nên những năm gần đây các nghiên cứu ứng dụng về hoạt tính xúc tác của Co^{2+} ngày càng được quan tâm nhiều trong các lĩnh vực sinh học, hoá học, dược phẩm, bảo vệ môi trường.... Chúng tôi lựa chọn ion Co^{2+} làm ion tạo phức vì Co^{2+} có thể tạo phức chất tâm hoạt động như các chất xúc tác men [2]. Do đó có thể dự đoán rằng phức chất giữa Co^{2+} với ligand ở điều kiện thích hợp sẽ là phức chất-xúc tác. Mặt khác, ion Co^{2+} có thể thay đổi độ oxi hoá một cách thuận lợi tương ứng với cơ chế vận chuyển một hay nhiều electron trong một giai đoạn khi tham gia các phản ứng xúc tác oxi hoá-khử [2 - 5].

Để nghiên cứu sự tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L, chúng tôi đã ghi phổ hấp thụ phân tử của dung dịch H_2O-H_4L (a) và của dung dịch H_2O-Co^{2+}-H_4L (b). Kết quả thu được trên hình 2.



Hình 2: Phổ hấp thụ của dung dịch H_2O - H_4L và của dung dịch H_2O-Co^{2+}-H_4L
(a) Hệ gồm H_2O—H_4L: $[H_4L]_0 = 10^{-6}$M; pH = 11
(b) Hệ gồm H_2O—Co^{2+}- H_4L: $[H_4L]_0 = [Co^{2+}]_0 = 10^{-6}$ M; pH = 11

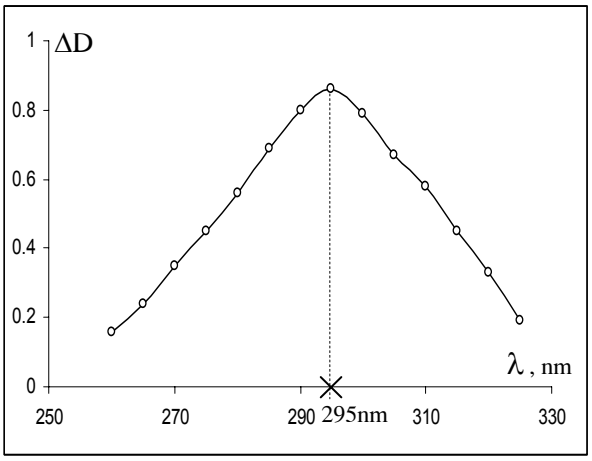
Kết quả trên hình 2 cho thấy, axit xiric có đỉnh hấp thụ cực đại ánh sáng ở bước sóng λ_{max} = 295 nm (đường cong a). Khi có mặt ion Co^{2+} ta thấy đỉnh hấp thụ cực đại của H_4L giảm đi (đường cong b) do một lượng H_4L đã tham gia tạo phức với Co^{2+}. Đây là một bằng chứng về sự tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L.

Mức độ tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L được đánh giá theo hiệu mật độ quang của dung dịch (a) và dung dịch (b) ở các giá trị bước sóng khác

nhau.

$$\Delta D = D_{\lambda}^{(a)} - D_{\lambda}^{(b)} \qquad (1.1)$$

Từ đó xác định được phổ hấp thụ electron phân tử của phức tạo thành giữa Co^{2+} - H_4L như được phản ánh trên hình 3.



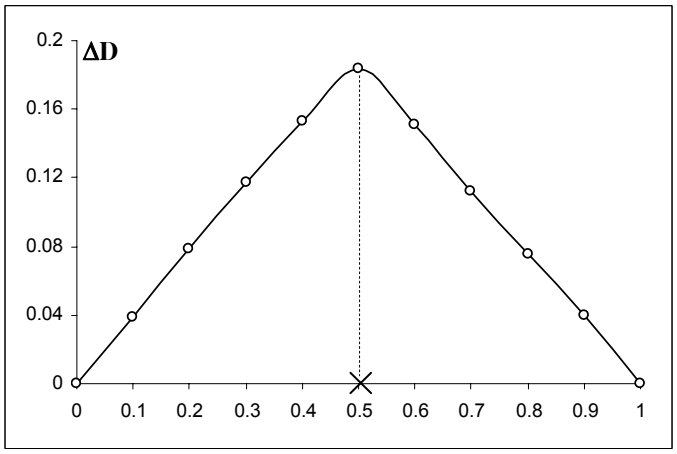
Hình 3: Phổ hấp thụ của phức tạo bởi Co^{2+}-H_4L trong hệ: H_2O-Co^{2+}-HL
pH = 11; $[Co^{2+}]_0 = [H_4L]_0 = 10^{-6}$ M

2. Xác định thành phần của phức Co^{2+}-H_4L

Để xác định thành phần của phức chúng tôi sử dụng phương pháp dãy đồng phân tử và phương pháp đường cong bão hoà.

a) Phương pháp dãy đồng phân tử [2, 7]

Chúng tôi theo dõi biến thiên mật độ quang ($\Delta D = D^{(a)}_{295} — D^{(b)}_{295}$) của hệ H_2O - Co^{2+} - H_4L khi thay đổi tỷ số nồng độ $\frac{[H_4L]_0}{[Co^{2+}]_0 + [H_4L]_0}$ với điều kiện: $[Co^{2+}]_0 + [H_4L]_0 = 2.10^{-6}$ M; pH = 11 tại bước sóng λ = 295 nm. Kết quả được trình bày trên hình 4.



Hình 4: Xác định thành phần phức chất tạo bởi Co^{2+} và H_4L theo phương pháp dãy đồng phân tử
pH = 11; $[Co^{2+}] + [H_4L]_0 = 2.10^{-6}$ M; λ = 295 nm

Từ kết quả hình 4 cho thấy, nếu giữ cố định $[Co^{2+}]_0 + [H_4L]_0 = 2.10^{-6}$ M đồng thời tăng dần nồng độ $[H_4L]_0$ làm cho tỷ số nồng độ $A = \frac{[H_4L]_0}{[Co^{2+}]_0 + [H_4L]_0}$ tăng thì biến thiên mật độ quang ΔD cũng tăng dần và đạt giá trị cực đại tại A = 0,5 sau đó lại giảm dần. Điều này cho thấy phức chất được tạo thành giữa Co^{2+} và H_4L tại tỷ lệ nồng độ tối ưu:

$$[Co^{2+}]_0 : [H_4L]_0 = 1:1 \qquad (1.2)$$

Mặt khác, theo [1,2], trong môi trường kiềm (pH =11), H_4L phân ly với các giá trị pK_1, pK_2, pK_3, pK_4 tương ứng bằng: 2,68; 4,15; 5,44 và 11,6. Từ các số liệu này có thể tính được tỷ số nồng độ $[L^{4-}]_0 : [H_4L]_0 = 1.10^{20}$, chứng tỏ trong hệ (1), H_4L tồn tại ở dạng L^{4-}. Vậy khi A đạt giá trị cực đại = 0,5 tại tỷ số:

$$[L^{4-}]_0 : [Co^{2+}]_0 = 1 : 1 \qquad (1.3)$$

Từ kết quả trên, có thể giả thiết phức chất được hình thành giữa Co^{2+} với H_4L có công thức là $[CoL]^{2-}$ theo phương trình sau:

$$Co^{2+} + L^{4-} \rightleftharpoons [CoL]^{2-} \qquad (1.4)$$

Giả thiết này sẽ được chứng minh khi nghiên cứu sự tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L theo phương pháp đường cong bão hoà trong phần tiếp theo.

b) Phương pháp đường cong bão hoà [2, 7]

Để khẳng định thêm về thành phần của phức chất được hình thành giữa Co^{2+} và H_4L, chúng tôi tiếp tục tiến hành thực nghiệm theo phương pháp đường cong bão hoà bằng cách theo dõi biến thiên mật độ quang ($\Delta D = D^{(a)}_{295} — D^{(b)}_{295}$) của hệ (1) tại bước sóng λ = 295 nm khi cố định nồng độ $[Co^{2+}]_0 = 5.10^{-6}$ M, pH = 11 và tăng dần nồng độ $[H_4L]_0$ tức là tăng dần tỉ số $\frac{[H_4L]_0}{[Co^{2+}]_0}$. Kết quả được trình bày trên hình 5.

Từ kết quả hình 5 cho thấy khi tăng dần nồng độ của $[H_4L]_0$ ($\frac{[H_4L]_0}{[Co^{2+}]_0}$ tăng) thì $\Delta D = D^{(a)}_{295} — D^{(b)}_{295}$ tăng và ΔD đạt đến giá trị cực đại ΔD_{max} khi $[H_4L]_0:[Co^{2+}]_0 = 1:1$ hay ($[L^{4-}]_0 : [Co^{2+}]_0$) = 1 : 1. Nếu tiếp tục tăng nồng độ $[H_4L]_0$ ($\frac{[H_4L]_0}{[Co^{2+}]_0} > 1$), khi đó hầu như ion Co^{2+} đã chuyển hết vào phức $[CoL]^{2-}$ nên ΔD thay đổi không đáng kể, đồ thị biểu diễn trên hình 5 có dạng gần như bão hoà, kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả thu được từ phương pháp dãy đồng phân tử ở trên. Như vậy từ các kết quả thực nghiệm thu được theo phương pháp đường cong bão hoà và phương pháp đồng phân tử cho phép khẳng định: phức chất giữa Co^{2+} và H_4L có công thức $[CoL]^{2-}$.

3. Xác định hằng số bền của phức $[CoL]^{2-}$ [2]

Theo định luật tác dụng khối lượng hằng số bền của phức $[CoL]^{2-}$ được xác định theo công thức:

$$K_b = \frac{[CoL]^{2-}}{[Co^{2+}][L^{4-}]} \qquad (1.5)$$

$$\text{hay } \lg K_b = \lg \frac{[CoL]^{2-}}{[Co^{2+}][L^{4-}]} \qquad (1.6)$$

Do biến thiên mật độ quang (ΔD) của dung dịch tỷ lệ thuận với nồng độ của phức chất ở mỗi nồng độ ligan cho trước nên phương trình (1.6) có thể viết ở dạng:

$$\lg \frac{[CoL]^{2-}}{[Co^{2+}]} = \lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{max} - \Delta D} = \lg K_b + \lg[L^{4-}] \qquad (1.7)$$

Trong đó: $\Delta D = D^{(a)}_{295} — D^{(b)}_{295}$, ứng với mỗi giá trị $[L^{4-}]_0/[Co^{2+}]_0$ trên hình 5.

ΔD_{max} là giá trị cực đại của ΔD có giá trị = 0,241.

Đặt $\lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{max} - \Delta D} = y$; $\lg K_b = a$; $\lg[L^{4-}] = x$.

Khi đó phương trình (1.7) có dạng:

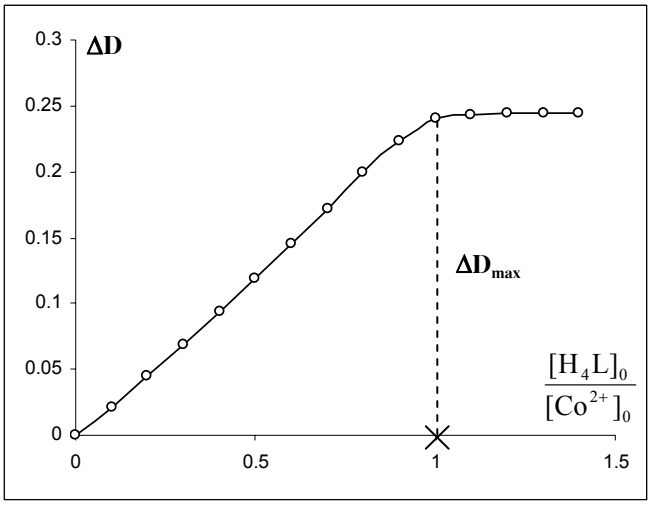
$$y = a + x \qquad (1.8)$$

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

$$a = \frac{\sum X^2 \sum Y - \sum X \sum XY}{n\sum X^2 - (\sum X)^2} \qquad (1.9)$$

Với n = 9 là số thực nghiệm. Số liệu thực nghiệm xác định K_b của phức $[CoL]^{2-}$ được thể hiện trên bảng 1.

Từ bộ số liệu thực nghiệm ở bảng 1 và xác định a theo (1.9), xác định K_b thông qua lập trình pascal [3] thu được hằng số bền của phức $[CoL]^{2-}$ có giá trị $K_b = 1{,}27.10^8$. Kết quả này cho thấy phức $[CoL]^{2-}$ tương đối bền vững.



Hình 5: Xác định thành phần phức chất tạo bởi Co^{2+} và H_4L theo phương pháp đường cong bão hoà
pH = 11; $[Co^{2+}] = 5.10^{-6}$M; λ = 295 nm; $[H_4L]_0 = (0 \div 7).10^{-6}$ M

Bảng 1: Số liệu thực nghiệm xác định K_b của phức $[CoL]^{2-}$

$[L^{4-}].10^{-6}$M	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
ΔDph	0,021	0,045	0,069	0,094	0,119	0,145	0,172	0,199	0,223	0,241

4. Hoạt tính xúc tác của phức $[CoL]^{2-}$

Để xác định hoạt tính xúc tác của phức giữa Co^{2+} với H_4L, chúng tôi tiến hành nghiên cứu động học quá trình oxi hoá indigocarmine trong hệ (1) bằng cách theo dõi sự biến thiên mật độ quang của indigocarmine theo thời gian tại bước sóng hấp thụ cực đại λ = 612 nm, kết quả thu được trên hình 6.

Từ các kết quả thu được trên hình 6 cho thấy, nếu không có mặt ligand tạo phức H_4L hoặc không có mặt ion trung tâm Co^{2+} thì mật độ quang của indigocarmine gần như không biến đổi, đường số (1) và số (2) trên hình 6 gần như nằm ngang vì trong trường hợp này phức xúc tác chưa được tạo thành.

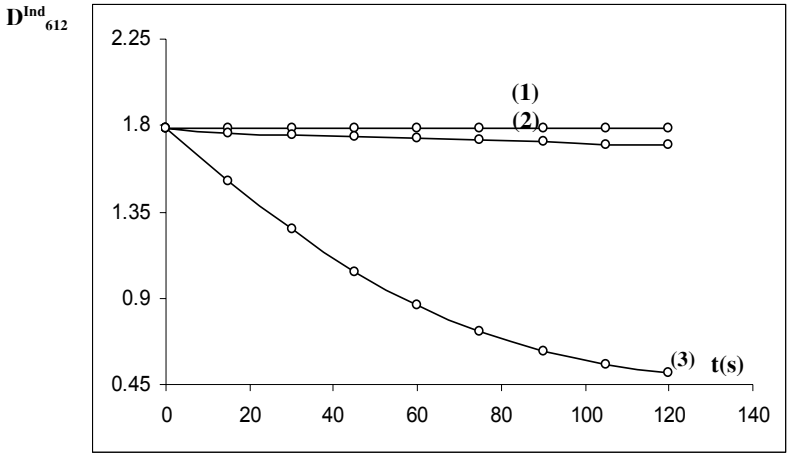
Khi có mặt đồng thời cả Co^{2+} và H_4L, do có sự tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L (phức $[CoL]^{2-}$) như nghiên cứu ở phần trên sẽ làm tăng độ bền thủy phân và đảm bảo cho tính đồng thể của hệ. Mặt khác, khi có sự tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L thì mật độ quang của indigocarmine giảm xuống rất nhanh theo thời gian (đường cong số (3) trên hình 6. Điều này chứng tỏ phức $[CoL]^{2-}$ chính là phức xúc tác cho phản ứng oxi hoá indigocarmine bằng H_2O_2. Động học và cơ chế của quá trình xúc tác oxi hoá indigocarmine bằng H_2O_2 dưới sự xúc tác của phức Co^{2+} với axit H_4L sẽ được chúng tôi tiếp tục nghiên cứu và công bố ở các các công trình sau.

VI - KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu sự tạo phức giữa Co^{2+} và H_4L bằng phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử, phương pháp đường cong bão hoà và phương pháp dãy đồng phân tử. Kết quả cho thấy có sự tạo thành phức chất $[CoL]^{2-}$ với đỉnh hấp thụ cực

đại tại bước sóng λ_{max} = 295 nm và phức $[CoL]^{2-}$ có hằng số bền ($K_b = 1{,}27.10^8$).

Đã chứng minh phức $[CoL]^{2-}$ đóng vai trò là phức xúc tác cho phản ứng oxi hoá indigocarmine bằng H_2O_2 trong hệ (1) ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường.



Hình 6: Hoạt tính xúc tác của phức: $[CoL)]^{2-}$ đối với sự oxi hoá indigocarmine bằng H_2O_2 trong hệ (1)

(1): pH = 11; $[Co^{2+}]_0 = 10^{-6}$ M; $[H_4L]_0 = 0$ M; $[Ind]_0 = 1{,}5.10^{-4}$ M; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2}$ M

(2): pH = 11; $[Co^{2+}]_0 = 0$ M; $[H_4L]_0 = 10^{-6}$ M; $[Ind]_0 = 1{,}5.10^{-4}$ M; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2}$ M

(3): pH = 11; $[Co^{2+}]_0 = 10^{-6}$ M; $[H_4L]_0 = 10^{-6}$ M; $[Ind]_0 = 1{,}5.10^{-4}$ M; $[H_2O_2]_0 = 10^{-2}$ M

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Dưỡng. Luận văn Thạc sĩ Hoá học, Hà Nội (2004).
2. Nguyễn Văn Xuyến. Luận án Tiến sĩ khoa học Hoá học, Hà Nội (1994).
3. Sladjana B. Novakovic, Goran A. Bogdanović and Vukadin M. Leovac. Polyhedron, Volume 25, Issue 5, 27 March 2006, 1096 - 1104.
4. Junhui Zhou, Xungao Liu, Yumei Zhang, Baolong Li and Yong Zhang. Journal of Molecular Structure, Volume 788, Issues 1-3, 8 May 2006, 194 - 199.
5. Martin T. Lemaire, Tosha M. Barclay, Laurence K. Thompson and Robin G. Hicks. Inorganica Chimica Acta, Volume 359, Issue 9, 1 June 2006, 2616 - 2621.
6. Hoàng Nhâm. Hóa học vô cơ tập 3, Nxb. Giáo dục, Hà Nội (2002).
7. Hồ Viết Quý. Phức chất trong hoá học, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1999).