

## SỰ TƯƠNG TÁC LẤN NHAU GIỮA CÁC ION KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP TRONG CÁC XÚC TÁC PHỨC HỖN HỢP (Me<sup>2+</sup>+ Me'<sup>2+</sup>)En

Đến Tòa soạn 9-5-2006

TRẦN THỊ MINH NGUYỆT<sup>1</sup>, NGUYỄN VĂN XUYẾN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Viện khoa học vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

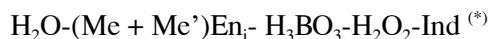
<sup>2</sup>Khoa Công nghệ Hóa học, Trường đại học Bách khoa Hà Nội

### SUMMARY

The kinetics of reaction in the H<sub>2</sub>O-(Me+Me')En<sub>i</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Ind systems were determined, where Me, Me' = Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, En-ethylenediamine, Ind-indigocarmin. The obtained data show an interaction between manganese and iron in the mixed system of Mn<sup>2+</sup>En<sub>i</sub> and Fe<sup>2+</sup>En<sub>i</sub>. This effect makes a raise of the reaction rate of mixed system. Oppositely, ions Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> cause a negative effect for catalytic activity of the mixed systems with Mn<sup>2+</sup>En<sub>i</sub> or Fe<sup>2+</sup>En<sub>i</sub>; however in its mixed systems (such as Cu<sup>2+</sup>+Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>+Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>+Co<sup>2+</sup> with En) there is feeble positive effect.

### I - MỞ ĐẦU

Trong những công trình [1 - 3] đã đăng tải một phần kết quả nghiên cứu về hoạt tính xúc tác của các phức riêng rẽ giữa các ion kim loại chuyển tiếp Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> với etylenđiamin. Bài báo này sẽ trình bày một số kết quả nghiên cứu tính chất xúc tác của những hệ là tổ hợp chập hai của các ion kim loại chuyển tiếp này với En trong phản ứng oxi hóa indigocarmin (Ind) bằng H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> trong môi trường đệm borat có dạng:



Trong đó: Me, Me' = Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, En- etylenđiamin, Ind-indigocarmin.

Trên cơ sở những kết quả nhận được có thể đánh giá được phần nào sự ảnh hưởng lẫn nhau giữa các ion kim loại này trong phức xúc tác. Công trình nghiên cứu những tương tác giữa các ion kim loại ở nồng độ thấp cỡ 10<sup>-5</sup> mol/l với hy vọng có thể tìm được miền ứng dụng mới, nhất là trong vấn đề về môi trường.

### II - THỰC NGHIỆM

Các hóa chất dùng trong thí nghiệm đều có độ sạch PA.

Dung môi là nước cất hai lần. Môi trường phản ứng được duy trì ở pH = 9,3 bằng đệm borat.

Nồng độ ion kim loại [Me], [Me'] = 10<sup>-5</sup> M.

Nồng độ ligand [En] = 10<sup>-4</sup> M.

Nồng độ [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 5.10<sup>-2</sup> M.

Thứ tự tiến hành thí nghiệm như trong [5].

Hoạt tính xúc tác của hệ được đặc trưng bởi tốc độ phản ứng (W) oxi hóa Ind. Tốc độ W được xác định bằng tốc độ thay đổi mật độ quang của chất bị oxi hóa Indigocarmin tại λ = 610 nm trên máy UV-VIS 752.

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để ngắn gọn công thức ký hiệu các hệ xúc tác nên từ đây chúng tôi xin không viết H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> trong công thức các hệ nữa. Về vai trò của dung

dịch đệm borat đã được trình bày trong [6].

Trước hết, tiến hành xác định tốc độ phản ứng  $W$  của các hệ riêng biệt  $H_2O-MeEn_i-H_2O_2-Ind$  với từng ion kim loại trong cùng điều kiện, kết quả trình bày ở bảng 1.

Tiếp theo, tốc độ ( $W_{\text{Hệ hỗn hợp}}$ ) của các hệ hỗn hợp hai ion kim loại  $H_2O-(Me + Me')En_i-H_2O_2-Ind$  cũng được xác định và được ghi trong bảng 2 cùng với tổng tốc độ hai hệ riêng rẽ ( $\Sigma W$ ) để so sánh.

Bảng 1: Tốc độ của các phản ứng  $H_2O-MeEn_i-H_2O_2-Ind$

Hệ xúc tác phức	Mn-En	Fe-En	Co-En	Ni-En	Cu-En
$W \cdot 10^7 (M.l^{-1}.s^{-1})$	4,66	2,45	4,56	3,3	4,21

Bảng 2: Tốc độ phản ứng của các hệ  $H_2O-(Me + Me')En_i-H_2O_2-Ind$

Số thứ tự	Tốc độ Hệ xúc tác	$\Sigma W \cdot 10^7, MI^{-1}s^{-1}$	$W_{\text{Hệ hỗn hợp}} \cdot 10^7, MI^{-1}s^{-1}$
1	(Mn-En), (Mn-En) Mn-Mn-En	9,32	<b>5,6</b>
2	(Mn-En), (Fe-En) Mn-Fe-En	7,1	<b>7,89</b>
3	(Mn-En), (Co-En) Mn-Co-En	9,2	4,03
4	(Mn-En), (Ni-En) Mn-Ni-En	8,87	4,1
5	(Mn-En), (Cu-En) Mn-Cu-En	7,96	4,28
6	(Fe-En), (Fe-En) Fe-Fe-En	4,9	<b>5,34</b>
7	(Fe-En), (Co-En) Fe-Co-En	7,01	4,7
8	(Fe-En), (Ni-En) Fe-Ni-En	5,75	5,1
9	(Fe-En), (Cu-En) Fe-Cu-En	6,66	5,34
10	(Co-En), (Co-En) Co-Co-En	9,12	9,6
11	(Co-En), (Ni-En) Co-Ni-En	7,86	8,35
12	(Co-En), (Cu-En) Co-Cu-En	8,77	8,65
13	(Ni-En), (Ni-En) Ni-Ni-En	6,6	7,92
14	(Ni-En), (Cu-En) Ni-Cu-En	7,51	7,65
15	(Cu-En), (Cu-En) Cu-Cu-En	8,42	8,85

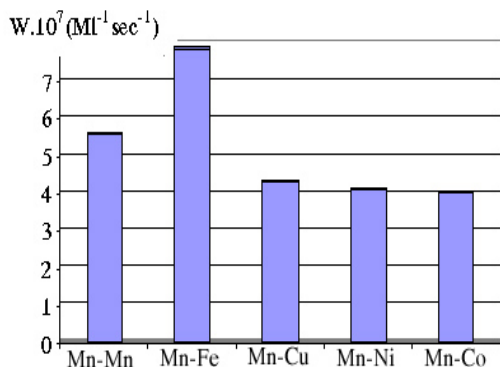
Kết quả ở bảng 2 cho thấy:

1) Trong số các hệ từ 1 đến 9 thì chỉ có hệ 2

là hỗn hợp Mn-Fe cho hiệu ứng tăng cường xúc tác  $W_{Fe-Mn} > W_{Fe} + W_{Mn}$ , các hệ còn lại đều có

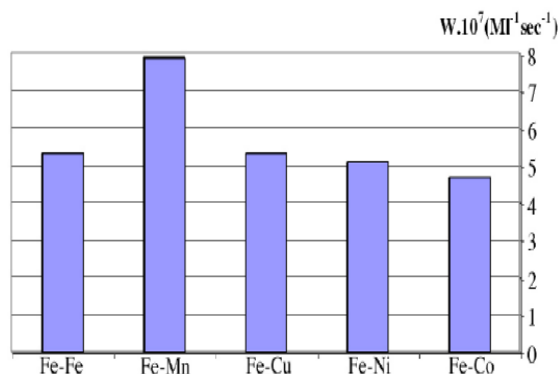
hiệu ứng ngược lại:  $\Sigma W > W_{\text{Hệ hỗn hợp}}$ .

Nếu ta coi phức của Fe và Mn là những đối tượng đang nghiên cứu, còn các phức của Co, Ni, Cu là những tác nhân ảnh hưởng thì từ các số liệu ở bảng 2 có thể thiết lập được các sơ đồ như trên hình 1 và 2 lần lượt đối với các hệ ( $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Me}^{2+}$ ) và ( $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Me}^{2+}$ ). Rõ ràng là chỉ có



Hình 1: Tốc độ phản ứng hệ hỗn hợp  $\text{Mn}^{2+}$  -  $\text{Me}^{2+}$

Fe hoặc Mn mới tạo ra hiệu ứng dương cho hoạt tính xúc tác của hệ hỗn hợp với Mn hoặc Fe. Điều đó có nghĩa là giữa Mn và Fe đã xuất hiện một tương tác hỗ trợ nào đó làm cho hoạt tính xúc tác của hệ hỗn hợp tăng lên rõ rệt. Nguyên nhân tạo ra hiệu ứng tích cực này có thể được giải thích như sau:



Hình 2: Tốc độ phản ứng hệ hỗn hợp  $\text{Fe}^{2+}$  -  $\text{Me}^{2+}$

Theo [4], các tác giả đã chỉ ra rằng trong hệ xúc tác men (chứa Fe), khi thêm một lượng xác định  $\text{Mn}^{2+}$ , sẽ hình thành và tồn tại các dạng hóa trị khác nhau của Fe và Mn như:  $\text{Fe}^{3+}\text{O}_2^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}=\text{O}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ . Chúng có thể thực hiện chu trình oxi hóa khử liên hoàn tương hỗ lẫn nhau, tạo nên một môi trường xúc tác hiệu quả cho các quá trình oxi hóa các cơ chất chứa gốc phenol. Bởi vì sự có mặt của  $\text{Mn}^{2+}$  trong hệ xúc tác chứa Fe không những cùng với  $\text{Fe}^{2+}$  làm cho chu trình phục hồi xúc tác xảy ra nhanh hơn mà còn sinh ra cặp oxi hóa khử  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$  có thế oxi hóa khử  $\varphi \approx 1,5$  V. Giá trị  $\varphi$  khá cao như vậy tạo cho hệ xúc tác khả năng oxi hóa tiếp những sản phẩm trung gian của các hợp chất hữu cơ không thể bị oxi hóa bởi phức của  $\text{Fe}^{3+}$  nhưng sẽ được oxi hóa tốt bởi phức của  $\text{Mn}^{3+}$  [4].

Chúng tôi cho rằng, hệ xúc tác phức hỗn hợp ( $\text{Mn}^{2+}$ - $\text{Fe}^{2+}$ )En có thể mang tính đồng dạng với xúc tác men nói trên. Đối với hệ xúc tác hỗn hợp Fe-Mn-En, như trong [5] đã chứng minh rằng trong hệ  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mn}^{2+}$ -En- $\text{H}_2\text{O}_2$ , ion  $\text{Mn}^{2+}$  chuyển lên  $\text{Mn}^{3+}$  và  $\text{Mn}^{4+}$ ; các trạng thái hóa trị cao này của mangan được duy trì ổn định nhờ hiệu ứng tạo phức mạch vòng 5 cấu tử với En là

một trong những tác nhân oxi hóa cao của hệ. Do đó, sự có mặt của  $\text{Fe}^{2+}$  thêm vào hệ xúc tác có khả năng tham gia thúc đẩy quá trình phục hồi xúc tác. Kết quả là hệ xúc tác hỗn hợp Mn-Fe có tính cường xúc tác như hình 1 và 2.

Các nguyên tố còn lại là Cu, Co, Ni đều làm cho hoạt tính của hệ hỗn hợp với Fe hoặc Mn giảm đi so với hệ đơn kim loại Mn-Mn, Fe-Fe. Hiệu ứng xúc tác âm của Cu, Co, Ni đối với các hệ hỗn hợp với Mn hoặc với Fe như vậy cũng giống như kết quả của các tác giả [7] thu được khi nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ  $\text{Cu}^{2+}$  tới phản ứng phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  xúc tác bởi  $\text{Fe}^{2+}$ . Trong đó, ion  $\text{Cu}^{2+}$  chỉ có tác dụng tăng cường xúc tác cho  $\text{Fe}^{2+}$  khi nồng độ  $[\text{Cu}^{2+}] > 10^{-3}$  M nhờ tác dụng của ion  $\text{Cu}^{3+}$  được tạo thành và tham gia cả vào giai đoạn phát triển mạch cũng như đứt mạch, đồng thời, tốc độ chuyển hóa gốc  $\text{HO}_2^\cdot$  xúc tác bởi  $\text{Cu}^{2+}$  nhanh hơn bởi  $\text{Fe}^{2+}$  rất nhiều bậc. Khi đưa vào phản ứng nồng độ  $[\text{Cu}^{2+}]$  thấp thì cơ chế phản ứng thay đổi, những phản ứng phát triển mạch và đứt mạch với sự tham gia của  $\text{Cu}^{3+}$  không xảy ra, còn ion  $\text{Fe}^{2+}$  lại không tham gia vào phản ứng đứt mạch làm cho tốc độ phản ứng giảm.

Xét về mức độ ảnh hưởng của Cu, Ni, Co đối với hệ Mn-En hay Fe-En (cũng dựa trên hình 1 và 2), ta thấy rằng  $\text{Cu}^{2+}$  có ảnh hưởng yếu hơn cả, mạnh hơn một chút là  $\text{Ni}^{2+}$ , còn sự có mặt của  $\text{Co}^{2+}$  làm giảm mạnh hơn cả hoạt tính xúc tác của hệ hỗn hợp, có nghĩa là mức độ ức chế tăng theo thứ tự sau:  $\text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Co}^{2+}$ . Qui luật ảnh hưởng như vậy có thể liên quan tới mức độ tương tác giữa các ion trong dung dịch. Tham khảo các thông số có tính chất cổ điển như trong bảng 3 cho thấy, mức độ ảnh hưởng xúc tác âm của Cu, Ni, Co đối với các hệ chứa Fe hoặc Mn tăng theo chiều tăng của bán kính ion kim loại  $R_{\text{ion}}$  và theo chiều giảm độ bão hòa điện tử (tiến về phía Fe và Mn) cũng như theo sự giảm độ bền phức. Có nghĩa là ở đây có xu thế ảnh hưởng mạnh của những ion có bán kính gần nhau và độ chưa bão hòa điện tử gần bằng nhau.

Trong trường hợp này thì khái niệm “xích lại gần nhau” của những phân tử có kích thước và tính chất gần giống nhau lại không mang lại hiệu quả dương trong xúc tác hỗn hợp. Tính “bất hợp tác” như vậy có lẽ tương đồng với độ tăng trạng thái chưa bão hòa lớp điện tử  $3d^n$  theo thứ tự trên; khi mà diễn ra quá trình biến đổi cho nhận điện tử sao cho các nguyên tử kim loại có thể bền vững ở một trạng thái hóa trị nào đó thì sự cạnh tranh giữa các ion chưa bão hòa điện tử càng gần nhau sẽ xảy ra càng lớn, tức là tồn tại quá trình “cạnh tranh ức chế”. Kết quả là  $\text{Co}^{2+}$  đã kim hãm mạnh hơn  $\text{Cu}^{2+}$  và  $\text{Ni}^{2+}$  đối với khả năng xúc tác của  $\text{Mn}^{2+}$  và  $\text{Fe}^{2+}$ . Ngoài ra, cũng cần phải tính đến những tương tác phụ mà hỗn hợp ion làm cho thế oxy hóa khử của các cặp ion bị thay đổi theo những cung bậc khác nhau đối với mỗi kim loại.

Bảng 3: Các thông số về các ion kim loại [9]

Tính chất	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$
Cấu trúc điện tử $3d^n$	$3d^5$	$3d^6$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$
Bán kính $R_{\text{ion}}$ (AO)	0,91	0,83	0,82	0,78	0,70
Thế ion hóa (eV)	33,68	30,64	33,49	35,16	36,83
$\Sigma pK_i$	5,3	9,7	14	18,8	20,2

( $\Sigma pK_i$  là tổng độ bền các phức  $\text{Me}^{2+}\text{En}$ ).

Chúng tôi thấy rằng, qui luật ức chế của các kim loại chuyển tiếp trên giống như qui luật ảnh hưởng của các nguyên tố đất hiếm RE = Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Er, Tm, Yb đối với quá trình chuyển hóa photphat của loại xúc tác men tương ứng [8]. Các tác giả tìm thấy 2 quan hệ phụ thuộc sau:

- Mức độ ức chế UC của các kim loại RE này giảm theo chiều giảm của  $R_{\text{ion}}$ .

- Đại lượng UC có mối quan hệ với điện tích ion Z,  $R_{\text{ion}}$ , E (E - thế ion hóa thứ nhất và thứ 2 của nguyên tử kim loại) và  $\Delta H$  (năng lượng hydrat hoá):

$$UC = Z^2/R_{\text{ion}} + (E - \Delta H)$$

Đối chiếu các giá trị E,  $R_{\text{ion}}$  trong bảng 3 và

biểu đồ biến thiên  $\Delta H$  của các KLCT trong [9], ta thấy rằng những qui luật xúc tác quan sát được có thể là kết quả tương tác tổ hợp của nhiều yếu tố và bao hàm tất cả các yếu tố trên. Những tổ hợp tương tác tối ưu sẽ thể hiện hiệu ứng xúc tác dương và ngược lại.

2) Các hệ từ 10 đến 15 thể hiện (bảng 2) qui luật sau:

-  $\Sigma W < W_{\text{Hệ hỗn hợp}}$ , tức là sự có mặt đồng thời của các ion kim loại này trong dung dịch có thể đã tạo ra những phức trung gian hoạt động hơn hay những cặp oxy hóa khử thuận lợi hơn cho quá trình hoạt hóa dưới sự ảnh hưởng của nhiều tác nhân tương tự như đã đề cập ở trên.

3) So sánh tốc độ (bảng 2) các hệ đơn kim

Me-Me = Co-Co, Ni-Ni, Cu-Cu với tốc độ các hệ hỗn hợp đa kim Me-Me' cho thấy, các hệ hỗn hợp đa kim đều cho tốc độ phản ứng nhỏ hơn hoặc xấp xỉ tốc độ của hệ đơn kim:  $W_{Me-Me'} \leq W_{Me-Me}$  (trừ trường hợp  $W_{Ni-Co} > W_{Ni-Ni}$ ). Qui luật này có thể cũng tương tự như trường hợp nồng độ  $Cu^{2+}$  thấp làm giảm tốc độ hoạt hóa  $H_2O_2$  của  $Fe^{2+}$  như đã trình bày ở trên.

#### IV - KẾT LUẬN

Những kết quả nghiên cứu trên đây cho phép đưa ra một số kết luận sau:

1. Quá trình ảnh hưởng lẫn nhau giữa các ion kim loại chuyển tiếp trong hỗn hợp các phức với etylendiamin diễn ra theo những xu hướng khác nhau: hoặc là tăng cường xúc tác hoặc có xu hướng cản trở:

- Đã tìm được qui luật hỗ trợ xúc tác giữa phức Mn-En và Fe-En. Nhờ khả năng oxi hóa cao của cặp  $Mn^{3+}/Mn^{2+}$  và vai trò hỗ trợ xúc tác của  $Fe^{2+}$ , hệ xúc tác hỗn hợp ( $Mn^{2+}-Fe^{2+}$ )En hứa hẹn khả năng ứng dụng tốt cho các quá trình oxi hóa các hợp chất hữu cơ, đặc biệt là những chất thải chứa nhân thơm.

- Các ion  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  có tương tác làm giảm hoạt tính xúc tác của hệ hỗn hợp với  $Fe^{2+}$  hoặc  $Mn^{2+}$ .

- Hai qui luật trên giống như một số qui luật của những dạng xúc tác sinh học đã công bố trong tài liệu.

- Đối với hầu hết các hệ phức của Co, Ni, Cu với En thì sự có mặt của ion kim loại chuyển tiếp khác làm giảm tốc độ phản ứng của hệ hỗn hợp.

2. Hoạt tính xúc tác tăng trong các hệ hỗn hợp  $Fe^{2+}-Mn^{2+}$  ở vùng nồng độ ion kim loại thấp

( $10^{-5}M$ ) và với nồng độ ligand nhỏ hứa hẹn những ứng dụng thuận lợi trong việc xử lý chất thải làm sạch môi trường.

3. Những kết quả bước đầu trên đây gợi ý những nghiên cứu tiếp theo sâu sắc hơn bằng những phương tiện hữu hiệu hơn để hiểu rõ hơn bản chất phức tạp của các tương tác trong các phức xúc tác hỗn hợp.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tran Thi Minh Nguyet and Nguyen Van Xuyen. Proc. of IWOMS'99, P. 825 - 828.
2. Trần Thị Minh Nguyệt và Nguyễn Văn Xuyên. Tuyển tập các báo cáo tại Hội nghị Phân tích Hóa-Lý-Sinh toàn Quốc lần thứ nhất, Hà Nội, Tr. 146 - 150 (2000).
3. Trần Thị Minh Nguyệt và Nguyễn Văn Xuyên. Tuyển tập các báo cáo Hội nghị toàn quốc lần thứ 2 về Xúc tác và Hấp phụ, Hà Nội, Tr. 289 - 295 (2001).
4. M. D. Aitken and R. L. Irvine. Arch. Biochem. Biophys., P. 505 - 514 (1991).
5. Trần Thị Minh Nguyệt, Từ Văn Mặc và Nguyễn Văn Xuyên. Tạp chí Hóa học, T. 40, số 2, Tr. 31 - 34 (2002).
6. Trần Thị Minh Nguyệt và Nguyễn Văn Xuyên. Tạp chí Hóa học, T. 41, số 2, Tr. 100 - 103 (2003).
7. V. L. Dribinxki, IU. N. Kozlov. J. Physico-chemistry. T. 75, No. 4, P. 630 - 635 (2001).
8. E. P. Mediantseva, M. G. Vertlib, G. K. Budnikov. Uxpekhi khimii. T. 67, No. 3, P. 252 - 260 (1998).
9. H. X. Akhmetov. Obsaia i neorganitrexkaia khimia. Moxcva, P. 508 - 510 (1981).