

NGHIÊN CỨU XÁC ĐỊNH NĂNG LƯỢNG HOẠT HÓA QUÁ TRÌNH CATALAZA CỦA PHỨC XÚC TÁC $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$

Lê Văn Huỳnh^{1*}, Nguyễn Thị Quỳnh Chi²

¹Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

²Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Đến Tòa soạn 10-6-2013

Abstract

Catalytic activity of the complex $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ is similar to the catalytic activity of the enzyme. Catalytic complex $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ acts as a mediator for electron transport between catalyst and substrate complexes and restored after reaction. Under the effect of the catalyst complex, making the chemical reactions happened more easily, in softer conditions than with no catalyst. Every a shift or orientation of the electron is accompanied by a certain loss of energy. A catalyst is considered to be highly effective, as it makes the process occurs with at least an intermediate stage, minimizing energy for the rotation or the new arrangement. This paper is the research results identify activation energy of catalytic complex created by Co^{2+} with Acetylacetone (Acac) in the process of catalyze is $E^* = 8.976 \text{ kcal/mol}$, as well as determine the enthalpy is $\Delta H_{298}^* = 8.384 \text{ kcal/mol}$, entropy is $\Delta S^* = -39.0 \text{ cal/mol}$, the free energy is $\Delta G^* = 20.01 \text{ kcal/mol}$ and formed constant is $K^* = 5.75 \times 10^{-13} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. The research results are a scientific basis for the research and application of complex homogeneous catalytic redox processes in the production technology.

Keywords: Activation energy of the catalytic complex, enzyme, catalyst.

1. MỞ ĐẦU

Nhiều công trình nghiên cứu về xúc tác đồng thể oxi hóa khử đã chỉ ra rằng: Các ion kim loại chuyển tiếp có khả năng tạo phức với nhiều ligand khác nhau là do cấu tạo đặc biệt của lớp vỏ electron nguyên tử của chúng, nhất là phân lớp d, chưa điền đầy electron, nên khả năng lai hoá rất cao. Nhờ các orbital lai hoá này, mà các Ion kim loại chuyển tiếp M^{Z+} đã tạo điều kiện thuận lợi cho các ligand dễ dàng thâm nhập vào nội cầu, phối trí tạo thành phức chất có hoạt tính xúc tác. Trong các phản ứng hoá học, sự có mặt của xúc tác phức ion kim loại chuyển tiếp M^{Z+} có thể tồn tại ở nhiều trạng thái hoá trị khác nhau, do đó khả năng phối trí của chúng là rất lớn, khi gặp ligand thích hợp chúng trở thành phức chất có hoạt tính xúc tác [1, 4, 5, 7].

Hoạt tính xúc tác của phức chất tạo bởi các ion kim loại chuyển tiếp phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: bản chất của ion kim loại tạo phức, bản chất của ligand, nhiệt độ, môi trường... Trong đó ion kim loại và ligand được xem là yếu tố quyết định đến hoạt tính xúc tác của phức tạo thành. Phản ứng có sự tham gia của xúc tác phức, thì luôn tồn tại một chu trình oxi hóa khử thuận nghịch và phức chất xúc tác luôn được phục hồi sau phản ứng. Như vậy dưới tác dụng của xúc tác phức mà phản ứng xảy ra

đễ dàng hơn, ở điều kiện mềm hơn khi không có xúc tác, bởi vì mỗi sự dịch chuyển hoặc định hướng của các electron, đều kèm theo những mất mát năng lượng nhất định. Một chất xúc tác được xem như có hiệu quả cao, khi nó làm cho quá trình xảy ra với ít giai đoạn trung gian nhất, giảm tối đa năng lượng cho những chuyển động quay hay những sắp xếp mới [2, 3, 6].

Bài báo này là kết quả nghiên cứu xác định năng lượng hoạt hóa E^* của phức xúc tác tạo bởi Co^{2+} với Axetylaxeton (Acac) trong quá trình catalaza, đồng thời cũng xác định được entanpie, entropie, năng lượng tự do và hằng số tạo thành K^* của phức xúc tác. Hoạt tính xúc tác của phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ cũng tương tự như hoạt tính xúc tác của enzym, phức xúc tác $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ đóng vai trò là cầu nối trung gian để vận chuyển electron qua lại giữa phức xúc tác và cơ chất, phức xúc tác luôn được phục hồi sau phản ứng. Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng xúc tác phức đồng thể oxi hóa khử vào trong các quá trình công nghệ như phân tích chất vi lượng, xử lý nước thải bảo vệ môi trường.

2. THỰC NGHIỆM

Các hoá chất sử dụng để nghiên cứu có độ sạch PA; dung dịch CoSO_4 được dùng để tạo nguồn Co^{2+} ;

chất oxi hoá là H_2O_2 ; Axetylaxeton (Acac) là ligand tạo phức với ion Co^{2+} ; nhiệt độ của bình phản ứng được giữ cố định ở mỗi mẫu thí nghiệm nhờ máy ổn nhiệt U10; pH của dung dịch phản ứng được đo trên máy pH-meter loại HANNA; điều chỉnh độ pH cần thiết bằng dung dịch NaOH hay $HClO_4$.

Phương pháp động học được sử dụng để nghiên cứu, thực nghiệm được tiến hành như sau: Cho vào bình phản ứng các dung dịch Co^{2+} , Acac và nước cất 2 lần, hỗn hợp phản ứng được khuấy trộn liên tục bằng máy khuấy từ, trong khoảng thời gian từ 2-3 phút để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tạo phức chất xúc tác, điều chỉnh pH của dung dịch phản ứng. Thời điểm cho H_2O_2 vào bình phản ứng là mốc bắt đầu tính thời gian của quá trình catalaza. Tổng thể tích dung dịch nghiên cứu trong bình phản ứng là 30 ml. Theo dõi thể tích khí O_2 thoát ra dọc 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^{O_2} .

Khảo sát sự phụ thuộc của tốc độ thoát khí O_2 vào nhiệt độ trong khoảng nhiệt độ dung dịch phản ứng từ 15-45 °C ở điều kiện:

Nồng độ của $[Co^{2+}]_0 = [Acac]_0 = 10^{-5} M$; $[H_2O_2] = 0,1 M$; pH = 10,5.

Theo [4, 5] ta thấy tốc độ phản ứng phụ thuộc vào độ giảm nồng độ chất tham gia phản ứng như H_2O_2 được xác định theo công thức:

$$W^{O_2} = -\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} \quad (1)$$

Hoặc tốc độ phản ứng phụ thuộc vào sự tăng nồng độ của sản phẩm, tức là biến thiên nồng độ khí oxi $[C_{O_2}]_0$ thoát ra theo thời gian t(s) được xác định theo công thức:

$$W^{O_2} = \frac{dC_{O_2}}{dt} = k.C_{O_2} \quad (2)$$

So sánh (1) và (2) ta được:

$$-\frac{dC_{H_2O_2}}{dt} = \frac{dC_{O_2}}{dt} = k.C_{O_2} \quad (3)$$

Mặt khác, sự biến thiên nồng độ oxi tỷ lệ với thể tích khí oxi thoát ra theo thời gian tức là:

$$C_{O_2} = K.V^{O_2} \quad \text{Hay} \quad dC_{O_2} = K.dV^{O_2} \quad (4)$$

Thay (4) vào (3) ta có:

$$\frac{K.dV^{O_2}}{dt} = k.K.V^{O_2} \quad (5)$$

Đơn giản 2 vế của (5) ta được:

$$\frac{dV^{O_2}}{dt} = k.V^{O_2}$$

$$\text{Hay:} \quad \frac{dV^{O_2}}{V^{O_2}} = k.dt \quad (6)$$

Tích phân 2 vế (6) ta được:

$$\ln V^{O_2} = k.t + \text{const} \quad (7)$$

Nếu đặt: $y = \ln V^{O_2}$ và $b = \text{const}$ thì (7) có dạng là phương trình đường thẳng:

$$y = k.t + b \quad (8)$$

Theo [1, 4] năng lượng hoạt hoá được tính theo phương trình Arrhenius:

$$k = A.e^{-E^*/(R.T)}$$

$$\text{Hay} \quad \ln k = -\frac{E^*}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (9)$$

$$\text{Nếu đặt: } y = \ln k; \quad x = 1/T;$$

$$a = -E^*/R; \quad b = \ln A$$

Phương trình (9) có dạng:

$$y = a.x + b. \quad (10)$$

Từ phương trình (10), bằng phương pháp đồ thị, ta có thể xác định được hệ số góc a, mà $a = -E^*/R$, từ đó xác định được năng lượng hoạt hoá E^* của phản ứng và các thông số hóa lý khác của quá trình catalaza dưới tác dụng của xúc tác phức $[Co(Acac)]^+$.

Xác định entanpi hoạt hóa:

$$\Delta H_{298}^* = E_{298}^* - R.T \quad (11)$$

Xác định entropi hoạt hóa:

$$k = \frac{K_b.T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^*}{R.T}} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}}$$

$$\text{Hay} \quad \ln \frac{k}{T} = \ln \frac{K_b}{h} - \frac{\Delta H^*}{R.T} + \frac{\Delta S^*}{R} \quad (12)$$

Trong đó:

Hằng số Boltzmann $K_b = 1,38066.10^{-23} J.K^{-1}$;

Hằng số Planck $h = 6,62608 \times 10^{-34} J.s$;

Hằng số khí $R = 1,987.cal^{-1}.K^{-1}$

Nhiệt độ ở 25 °C hay $T = 298 K$;

Xác định năng lượng tự do hoạt hóa:

$$\Delta G_{298}^* = \Delta H_{298}^* - T.\Delta S^* \quad (13)$$

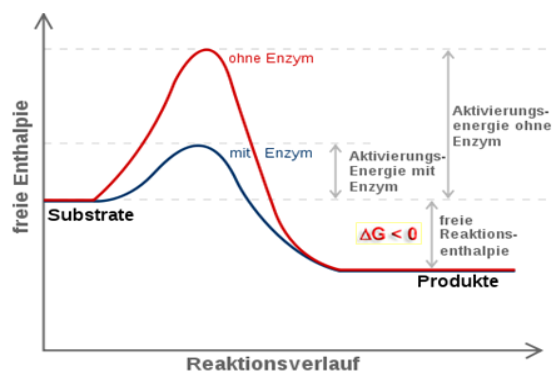
Xác định hằng số tạo thành phức Peroxo:

$$\Delta G_{298}^* = -R.T.\ln K^* \quad (14)$$

Các thông số hóa lý được biểu diễn trên hình 1 [1, 4, 6] cho thấy:

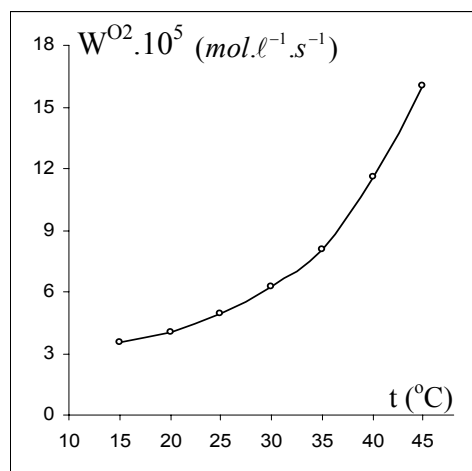
- Khi phản ứng ở trạng thái không có chất xúc tác thì phải cần một năng lượng hoạt hóa rất lớn để vượt qua hàng rào năng lượng thì phản ứng mới xảy ra được.

- Phản ứng khi có mặt chất xúc tác, thì chỉ cần một năng lượng hoạt hóa nhỏ hơn rất nhiều so với khi không có chất xúc tác, làm cho phản ứng xảy ra một cách dễ dàng, thuận lợi hơn nhiều và ở điều kiện mềm hơn.



Hình 1: Hàng rào năng lượng của phản ứng khi không có chất xúc tác và khi có chất xúc tác

huỷ H_2O_2 tăng dần theo chiều tăng của nhiệt độ được thể hiện trên hình 2.



Hình 2: Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng W^{O_2} vào nhiệt độ $t^\circ C$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Kết quả nghiên cứu cho thấy, khi tăng dần nhiệt độ thì thể tích V^{O_2} khí O_2 thoát ra tăng gần như tuyến tính theo thời gian $t(s)$ trong khoảng 60s đầu trong tất cả các khoảng nhiệt độ khác nhau được thể hiện trên bảng 1, tức là tốc độ phản ứng W^{O_2} phân

Bảng 1: Bảng số liệu thể tích khí oxi thoát ra theo thời gian ở những khoảng nhiệt độ khác nhau

t(s) \ t(°C)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	330	360	390	420
15	0	0,8	1,6	2,3	3,1	3,7	4,3	4,8	5,3	5,8	6,3	6,8	7,2	7,6	8,1
20	0	0,9	1,8	2,9	4,1	5,2	6,3	7,2	8,1	8,8	9,6	10,2	10,8	11,3	11,8
25	0	1,1	2,2	3,6	5,1	6,4	7,6	8,8	10,1	11,2	12,3	13,3	14,2	14,9	15,7
30	0	1,4	2,9	4,7	6,5	8,2	9,7	11,2	12,6	14,1	15,2	16,4	17,6	18,6	19,4
35	0	1,8	3,8	6,1	8,4	10,5	12,4	14,2	15,7	17,1	18,4	19,7	20,6	21,8	22,6
40	0	2,6	5,2	8,2	10,9	13,4	15,5	17,3	18,9	20,6	21,9	23,4	24,4	25,3	26,1
45	0	3,6	7,2	10,8	13,6	16,2	18,3	20,3	22,1	23,6	24,9	26,2	27,2	27,9	28,6

Đề xác định năng lượng hoạt hóa cũng như các thông số hóa lý khác của quá trình Catalaza, tiến hành nghiên cứu động học ở khoảng thời gian đầu, khi mà mọi yếu tố ảnh hưởng chưa nhiều đến tốc độ phản ứng, tức là trong khoảng tuyến tính. Dưới tác dụng của xúc tác phức $[Co(Acac)]^+$, tốc độ phản ứng W^{O_2} phụ thuộc vào sự tiêu hao nồng độ H_2O_2 hoặc nồng độ chất tạo thành sau phản ứng, tức là thể tích khí oxi V^{O_2} thoát ra.

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc $\ln V^{O_2}$ vào thời gian $t(s)$ ở các nhiệt độ khác nhau, xác định được hệ

số góc k của phương trình (8) cũng như (10). Trong đó k là hằng số tốc độ của phản ứng và chính là hệ số góc của đường thẳng (8) thể hiện sự phụ thuộc tuyến tính của $\ln V^{O_2}$ vào thời gian $t(s)$.

Trong điều kiện thực nghiệm thời gian xác định trong vùng tuyến tính là 60s thể hiện trên bảng 1, hằng số tốc độ phản ứng được xác định là $k = \ln V^{O_2}/t$. Bảng thực nghiệm dễ dàng xác định được hệ số góc k . Hệ số góc k chính là hằng số tốc độ của phản ứng tại nhiệt độ xác định nào đó. Các số liệu được thể hiện trên bảng 2.

Bảng 2: Bảng số liệu xác định hằng số tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ

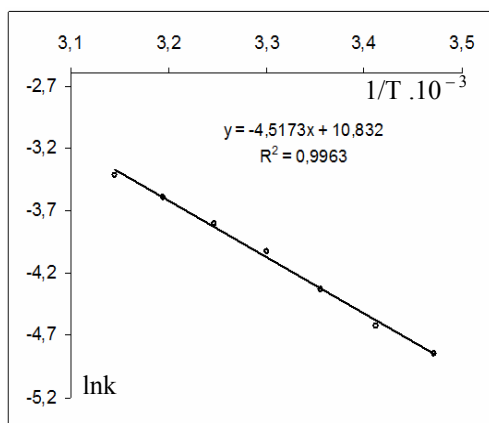
t, °C	K	x	V^{O_2}	k	y
15	288	3,4722	1,6	0,007833	- 4,84936
20	293	3,4130	1,8	0,009796	- 4,62574
25	298	3,3557	2,2	0,013141	- 4,33202
30	303	3,3003	2,9	0,017745	- 4,03164
35	308	3,2468	3,8	0,022250	- 3,80541
40	313	3,1949	5,2	0,027478	- 3,59438
45	318	3,1447	7,2	0,032901	- 3,41424

Xây dựng mối quan hệ phụ thuộc của $\ln k$ vào $1/T$, xác định được hệ số góc a của (10), từ đó xác định được năng lượng hoạt hoá của quá trình catalaza dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ hình 3. Dựa vào các công thức từ (9) đến (12), xác định được các giá trị nhiệt động hoạt hoá khác như entanpi ΔH^* ; entropi ΔS^* ; năng lượng tự do ΔG^* và hằng số tạo thành K^* của quá trình Catalaza.

Từ đồ thị hình 2, xác định được năng lượng hoạt hoá của quá trình Catalaza dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ là:

$$a = -E^*/R = -4,5173 \text{ suy ra:}$$

$E^* = 4,5173 \times R = 4,5173 \times 1,987 = 8,976 \text{ kcal/mol}$
Thực nghiệm đã chứng tỏ rằng: Dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ làm cho phản ứng xảy ra với năng lượng hoạt hoá tương đối thấp $E^* = 8,976 \text{ kcal/mol}$, so sánh giá trị này thấy rằng rất gần với năng lượng hoạt hoá của xúc tác men ($E^* = 7,9 \text{ kcal/mol}$) nên quá trình phân hủy H_2O_2 diễn ra dễ dàng hơn rất nhiều ngay ở điều kiện nhiệt độ, áp suất bình thường 25°C và 1 atm .



Hình 3: Sự phụ thuộc của $\ln k$ vào $1/T$

Hầu như tất cả các biến đổi hóa sinh trong tế bào và cơ thể sống đều được xúc tác bởi các enzym ở pH trung tính, nhiệt độ và áp suất bình thường, trong khi đa số các chất xúc tác hóa học khác lại chỉ xúc tác ở nhiệt độ và áp suất cao. Chính nhờ việc tạo được môi trường đặc hiệu có lợi nhất về mặt năng lượng để thực hiện phản ứng mà enzym có được những khả năng đặc biệt.

Trong phản ứng có sự xúc tác, nhờ sự tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo, mà cơ chất được hoạt hóa. Khi cơ chất được chuyển vào nội cầu của phức xúc tác, kết quả là có sự chuyển dịch của các electron và sự biến dạng của các liên kết tham gia trực tiếp vào phản ứng, dẫn tới làm thay đổi động năng cũng như thế năng của quá trình phản ứng. Kết quả là làm cho phân tử cơ chất trở nên hoạt động hơn, nhờ đó tham gia phản ứng dễ dàng hơn, ở điều kiện mềm hơn.

Theo phương trình (11) xác định entanpi của quá trình catalaza ở điều kiện bình thường nhiệt độ 25°C tức là 298 K và áp suất 1 atm là:

$$\Delta H_{298}^* = E_{298}^* - R.T$$

$$\Delta H_{298}^* = 8,976 - 1,987 \times 10^{-3} \times 298$$

$$\Delta H_{298}^* = 8,384 \text{ kcal/mol}$$

Theo công thức (11) xác định được entropi hoạt hóa ΔS^* của hệ là:

$$\begin{aligned} \ln \frac{k}{T} &= \ln \frac{K_b}{h} - \frac{\Delta H^*}{R.T} + \frac{\Delta S^*}{R} \\ \ln \frac{0,013141}{298} &= \ln \frac{K_b}{h} - \frac{\Delta H^*}{R.T} + \frac{\Delta S^*}{R} = \\ &= \ln \frac{1,38066 \cdot 10^{-23}}{6,62608 \cdot 10^{-34}} - \frac{8,384 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 298} + \frac{\Delta S^*}{1,987} \\ -10,029 &= 23,760 - 14,159 + \frac{\Delta S^*}{1,987} \end{aligned}$$

Suy ra:

$$\Delta S^* = (14,159 - 10,029 - 23,76) \times 1,987 =$$

$$\Delta S^* = -19,63 \times 1,987 = -39,0 \text{ cal/mol} \Rightarrow$$

$$\Delta S^* = -39,0 \text{ cal/mol}$$

Theo công thức (13) xác định được năng lượng tự do ΔG^* của quá trình Catalaza là:

$$\Delta G_{298}^* = \Delta H_{298}^* - T \cdot \Delta S^* \Rightarrow$$

$$\Delta G_{298}^* = 8,384 + 298 \times 39 \times 10^{-3}$$

Suy ra: $\Delta G^* = 20,01 \text{ kcal/mol}$

Theo công thức (14) xác định được hằng số tạo thành phức trung gian hoạt động peroxo của quá trình catalaza dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ là:

$$\Delta G_{298}^* = -R.T \cdot \ln K^* \Rightarrow$$

$$\ln K^* = -\frac{\Delta G_{298}^*}{R.T}$$

$$\ln K^* = -\frac{20,01 \cdot 10^3}{1,987 \cdot 298} = -33,7935$$

$$\text{Suy ra: } K^* = 5,75 \times 10^{-13} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Từ các kết quả tính toán cho thấy, entanpi hoạt hóa có giá trị là $\Delta H^* = 8,384 \text{ kcal/mol} > 0$ và năng lượng tự do của quá trình là $\Delta G^* = 20,01 \text{ kcal/mol} > 0$, điều đó chứng tỏ ngay ở giai đoạn đầu của quá trình phản ứng, cần một năng lượng nhất định để làm yếu các liên kết hoặc làm thay đổi các trạng thái phân bố các electron trong không gian của phân tử phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$, để tạo điều kiện thuận lợi cho phân tử H_2O_2 dễ dàng thâm nhập vào nội cầu của phức, tạo thành phức

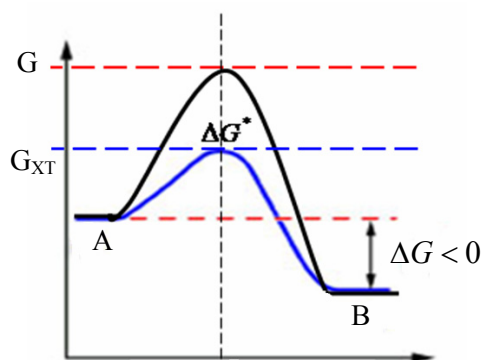
trung gian hoạt động Peroxo $[\text{Co}(\text{Acac})\text{H}_2\text{O}_2]^+$, lúc này trong phân tử phức $[\text{Co}(\text{Acac})\text{H}_2\text{O}_2]^+$ có sự phân bố lại electron, các electron từ orbital π của H_2O_2 dịch chuyển sang orbital $d(x^2-y^2)$ của Co^{2+} tạo thành liên kết σ , đồng thời các electron từ orbital $d(xy)$ của ion kim loại Co^{2+} , cũng được dịch chuyển sang orbital phản liên kết π^* của H_2O_2 tạo thành liên kết π ngược, kết quả làm yếu liên kết trong phân tử H_2O_2 , nhờ đó mà H_2O_2 dễ dàng bị hoạt hoá và bắt đầu phân huỷ ngay tại trong nội cầu của phức xúc tác $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ làm cho tốc độ phản ứng tăng nhanh, thể tích khí oxi thoát ra lớn.

Trong khi đó entropi hoạt hóa $\Delta S^* = -39,0 \text{ cal/mol} < 0$, chứng tỏ dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ mà phân tử H_2O_2 đã có sự định hướng và tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển điện tử từ ion Co^{2+} sang phân tử H_2O_2 , làm cho quá trình catalaza diễn ra với tốc độ lớn với hằng số tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo là:

$$K^* = 5,75 \cdot 10^{-13} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Có thể biểu diễn các trạng thái mức năng lượng trên hình 4.

Như vậy, tốc độ phản ứng hóa học được xác định bởi giá trị năng lượng hoạt hóa, tức là mức năng lượng các chất tham gia phản ứng phải đạt được để cắt đứt liên kết cần thiết và hình thành các liên kết mới. Năng lượng hoạt hóa càng lớn thì tốc độ phản ứng càng chậm và ngược lại.



Hình 4: Biểu diễn các mức năng lượng

Trong các phản ứng có xúc tác, chất xúc tác làm giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng hóa học, có nghĩa là nó chỉ tham gia vào các phản ứng trung gian mà không đóng vai trò là chất tham gia phản ứng. Sau phản ứng, chất xúc tác lại phục hồi về trạng thái ban đầu để tiếp tục xúc tác.

Liên hệ: **Lê Văn Huỳnh**

Trường Đại học Kinh tế - Kỹ thuật Công nghiệp

353 Trần Hưng Đạo, Thành phố Nam Định

Email: lehuynh1058@gmail.com; ĐT: 0912.208.709.

4. KẾT LUẬN

Bằng thực nghiệm đã xác định được năng lượng hoạt hoá quá trình Catalaza của phức xúc tác $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ và đồng thời cũng xác định được một số thông số nhiệt động của quá trình Catalaza dưới tác dụng của xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ như sau:

- Năng lượng hoạt hóa là:

$$E^* = 8,976 \text{ kcal/mol}$$

- Entanpi hoạt hóa là:

$$\Delta H_{298}^* = 8,384 \text{ kcal/mol}$$

- Entropi hoạt hóa là:

$$\Delta S^* = -39,0 \text{ cal/mol}$$

- Năng lượng tự do hoạt hóa là:

$$\Delta G^* = 20,01 \text{ kcal/mol}$$

- Hằng số tạo thành phức trung gian hoạt động Peroxo:

$$K^* = 5,75 \cdot 10^{-13} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Kết quả nghiên cứu là cơ sở khoa học cho việc ứng dụng xúc tác phức $[\text{Co}(\text{Acac})]^+$ vào trong các quá trình công nghệ sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. Steinborn. *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner Verlag (2007).
2. A. C. Frisch, M. Beller. *Catalysts for Cross-Coupling Reactions with Non-activated Alkyl Halides*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 674-688 (2005).
3. M. R. Netherton, G. C. Fu. *Nickel-Catalyzed Cross-Couplings of Unactivated Alkyl Halides and Pseudo halides with Organo metallic Compounds*, *Adv. Synth. Catal.*, **36**, 1525-1532 (2004).
4. P. W. Atkins. *Physical chemistry*, Oxford University Press (2002).
5. D. Powers, T. Ritter. *A Transition State Analogue for the Oxidation of Binuclear Palladium(II) to Binuclear Palladium(III) Complexes*, *Organometallics*, **32**, 2042-2045 (2013).
6. J. Y. Wu, B. N. Stanzl, T. Ritter. *A Strategy for the Synthesis of Well-Defined Iron Catalysts and Application to Regio selective Diene Hydrosilylation*, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13214-13216 (2010).
7. Yoshihito Watanabe, Takafumi Ueno, Shunichi Fukuzumi, Shigeru Kato. *Molecular mechanism of the catalyse reaction studied by myoglobin mutants*, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **96(1)**, 51 (2003).