

SO SÁNH KHẢ NĂNG PHÂN HỦY SULFIDE (S²⁻) BẰNG PHẢN ỨNG OXI HÓA VÀ QUANG OXI HÓA XÚC TÁC BỞI Zn(II)-TETRASULFOPHTHALOCYANINE VÀ Co(II)-TETRASULFOPHTHALOCYANINE

Lê Thanh Minh⁽¹⁾, Phan Thanh Thảo⁽¹⁾, Phạm Cao Thanh Tùng⁽¹⁾, Phan Minh Tân⁽²⁾

(1)Viện Công Nghệ Hóa Học; (2)Sở Khoa học & Công nghệ Tp.HCM

(Bài nhận ngày 25 tháng 07 năm 2008, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 05 năm 2009)

TÓM TẮT: Quá trình oxi hóa và quang oxi hóa hợp chất sulfide xúc tác bởi Phthalocyanine đồng thể đã được nghiên cứu. Kết quả thực nghiệm cho thấy cả phức Kẽm-tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc) và Cobalt-tetrasulfophthalocyanine (CoTSPc) đều có hoạt tính xúc tác cho phản ứng phân hủy sulfide. Hiệu suất phân hủy sulfide xúc tác bởi phức ZnTSPc sau 150 phút phản ứng khi có chiếu sáng và không chiếu sáng tương ứng là 96,61% và 71,11%, đối với trường hợp CoTSPc sau 40 phút phản ứng hiệu suất tương ứng là 98,10% và 96,30%. Phức ZnTSPc thể hiện tính chất xúc tác quang và phản ứng xảy ra cơ chế loại II (cơ chế sinh ra oxy singlet). Ngược lại, CoTSPc không có tính chất xúc tác quang và xảy ra theo cơ chế loại I (cơ chế chuyển điện tử).

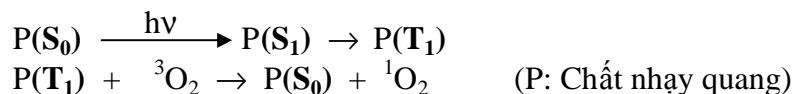
Keyword: Phthalocyanine, degradation, Sulfide, Singlet oxygen, Photosensitizer.

1. MỞ ĐẦU

Một trong những tính chất nổi bật của Phthalocyanine (Pc) là tính chất nhạy quang (photosensitive). Tính chất nhạy quang của Pc thể hiện khi có sự chiếu sáng bởi nguồn sáng khả kiến (visible light) gây ra sự thay đổi cấu trúc điện tử và các mức năng lượng của điện tử trong phân tử.

Khi được chiếu sáng, phân tử ở trạng thái cơ bản (S₀) nhận được năng lượng và xảy ra sự chuyển dời 1 electron từ mức năng lượng HOMO lên mức LUMO. Khi đó phân tử tồn tại ở trạng thái singlet kích thích (S₁) và trạng thái này có thời gian sống rất ngắn (ns). Do trạng thái triplet (T₁) có mức năng lượng thấp hơn trạng thái singlet (S₁) nên phân tử ở trạng thái S₁ có khuynh hướng nhường bớt năng lượng để chuyển sang trạng thái triplet bền hơn và có thời gian sống dài hơn (μs). Thời gian sống của trạng thái T₁ là khác nhau đối với các hợp chất Pc có ion kim loại trung tâm khác nhau. Khi được chiếu sáng, các hợp chất nhạy quang Pc này được kích thích lên trạng thái triplet. Phân tử oxy ở trạng thái cơ bản là trạng thái triplet (³O₂) sẽ tương tác với trạng thái triplet của Pc và chuyển thành trạng thái singlet (¹O₂) thông qua quá trình trao đổi năng lượng.

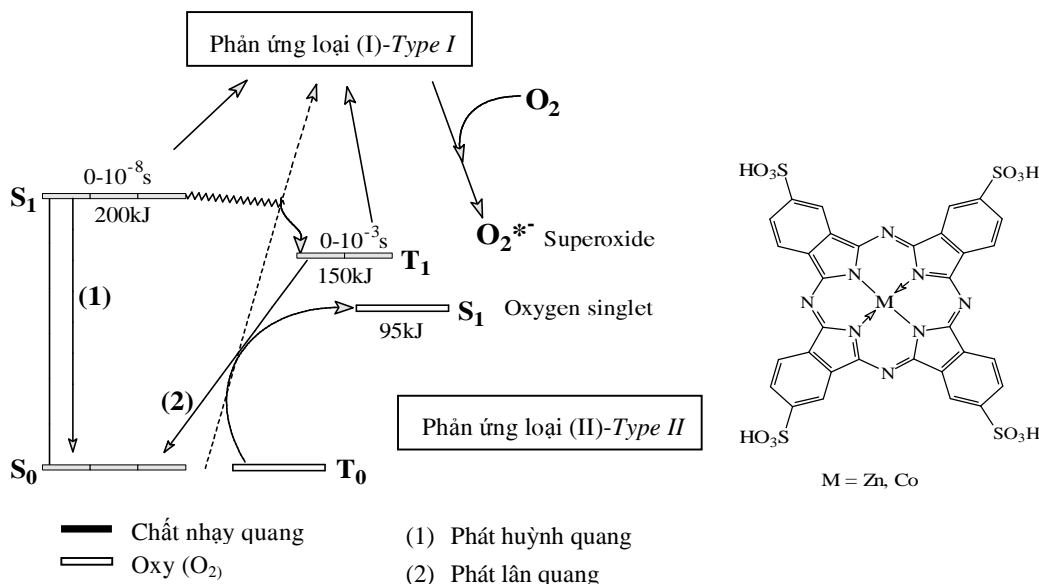
Oxy tạo thành ở trạng thái singlet có hoạt tính mạnh hơn oxy ở trạng thái triplet sẽ tham gia vào quá trình oxi hóa, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ có liên kết chưa bão hòa. Quá trình này được gọi là quá trình oxi hóa cảm quang và phản ứng xảy ra theo cơ chế loại II. Các phản ứng chính của quá trình oxi hóa cảm quang:



Ngược lại đối với các hợp chất MPc không có tính chất quang hoạt, chúng có khả năng phối trí (coordinate) và hoạt hoá oxy sinh ra gốc tự do peroxide ngay cả trong điều kiện có và

không có chiếu sáng. Gốc superoxide O_2^{2*-} tạo thành có hoạt tính oxi hoá mạnh, chúng tiếp tục oxi hóa các hợp chất hữu cơ theo cơ chế loại I. Sơ đồ chuyển hóa năng lượng được mô tả trong hình 1 [1,3,4].

Tiếp theo hướng nghiên cứu về tính chất xúc tác của các hợp chất Pc, trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu khảo sát tính chất xúc tác quang oxi hóa của Cobalt-tetrasulfophthalocyanine (CoTSPc) và Kẽm-Tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc) trong phản ứng oxi hóa phân hủy sulfide (S^{2-}) bằng oxy không khí trong dung dịch nước.



Hình 1. Sơ đồ chuyển hóa năng lượng của electron

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu và thiết bị

- N,N-dimethyl-p-phenylendiamine.2HCl, $Na_2S_2O_3$ ồng chuẩn, $Zn(CH_3COO)_2$ (HCTK-Merck), $FeCl_3$, $(NH_4)_2HPO_4$, KI, I_2 , $Na_2S \cdot 9H_2O$ (HCTK- Trung Quốc).
- CoTSPc, ZnTSPc được điều chế theo tài liệu [5, 7].
- Đèn Halogen 150W, pH controller 500 (Hanna).

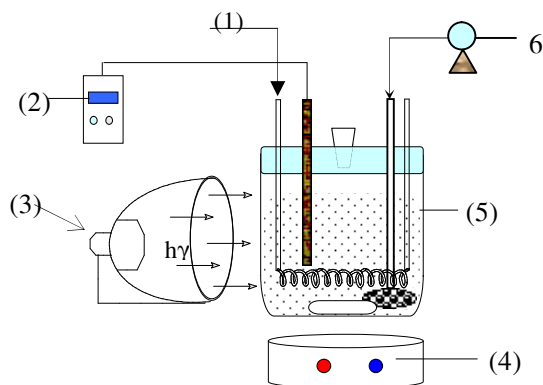
2.2. Các phương pháp phân tích

- Nồng độ S^{2-} được đo bằng phương pháp so màu ở bước sóng 750nm trên máy DR/2000 (Harch-USA) với thuốc thử N,N-dimethyl-p-phenylendiamin.2HCl.[6]

2.3. Khảo sát phản ứng phân hủy S^{2-} xúc tác bởi CoTSPc, ZnTSPc khi có và không có chiếu sáng

Các thí nghiệm được tiến hành trong cùng điều kiện theo sơ đồ hình 2. Cho 500ml dung dịch Na_2S 100ppm (tương đương 35,5 mg hay 1,090 mmol sulfide) và 15,0 mg xúc tác vào cốc thủy tinh 1 lít, pH dung dịch được giữ không đổi bằng pH Controller. Dung dịch được sử dụng điều chỉnh pH là dung dịch H_2SO_4 0,05M hoặc NaOH 0,05M. Hỗn hợp phản ứng luôn được

khuấy với tốc độ 800 vòng /phút và sục không khí với lưu lượng 1,51lít/phút. Phản ứng được chiếu sáng bằng đèn halogen 150 W-220 V, phản ứng luôn được ổn định nhiệt độ ở 32°C bằng hệ thống bơm nước tuần hoàn. Theo những nghiên cứu trước đây [7], chúng tôi nhận thấy rằng phản ứng oxy hóa S^{2-} trong dung dịch nước bằng tác nhân oxy hóa oxy không khí và sử dụng chất xúc tác CoTSPc hoặc ZnTSPc xảy ra nhanh nhất ở pH 10. Do đó tất cả các thí nghiệm trong báo cáo này đều được thực hiện ở pH 10.



(1) Hệ thống giải nhiệt, (2) pH controller; (3) Đèn Halogen;
(4) Máy khuấy từ, (5) Bình phản ứng-Pyrex, (6) Bơm sục khí

Hình 2. Sơ đồ phản ứng phân hủy S^{2-} xúc tác quang hóa ZnTSPc

3.KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

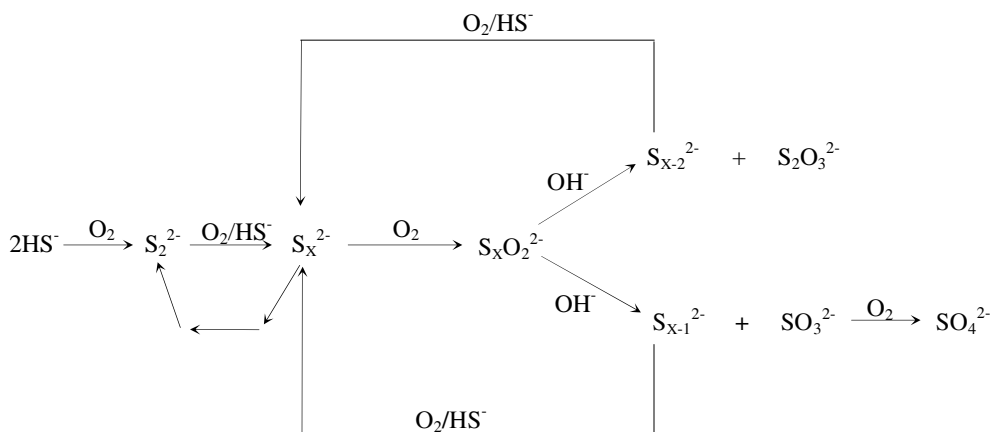
Kết quả khảo sát phản ứng quang oxy hóa phân hủy sulfide với xúc tác ZnTSPc và CoTSPc ở các điều kiện phản ứng khác nhau được thể hiện trong các đồ thị hình 4. Trong phản ứng so sánh tính chất xúc tác của ZnTSPc ở điều kiện có và không có chiếu sáng, kết quả thu được cho thấy tốc độ phản ứng quang oxy hóa xảy ra nhanh hơn khi được chiếu sáng với hiệu suất phân hủy sulfide sau 150 phút tương ứng là 96,61% và 71,11% (hình 4a). Ngược lại, đối với trường hợp của xúc tác CoTSPc không có sự khác biệt giữa hai điều kiện có và không có chiếu sáng với hiệu suất phân hủy sulfide sau 40 phút tương ứng là 98,10% và 96,30% (hình 4b).

Theo cơ chế phản ứng được đề nghị bởi Iliev [2] phản ứng oxy hóa sulfide xúc tác bởi ZnTSPc và CoTSPc với tác nhân oxy hóa oxy không khí xảy ra theo nhiều giai đoạn, trong đó giai đoạn đầu là sự phân ly của S^{2-} tạo thành HS^- . Ion hydrosulfide này tiếp tục bị oxy hóa qua nhiều giai đoạn sinh ra các sản phẩm SO_3^{2-} , SO_4^{2-} ... (hình 3).

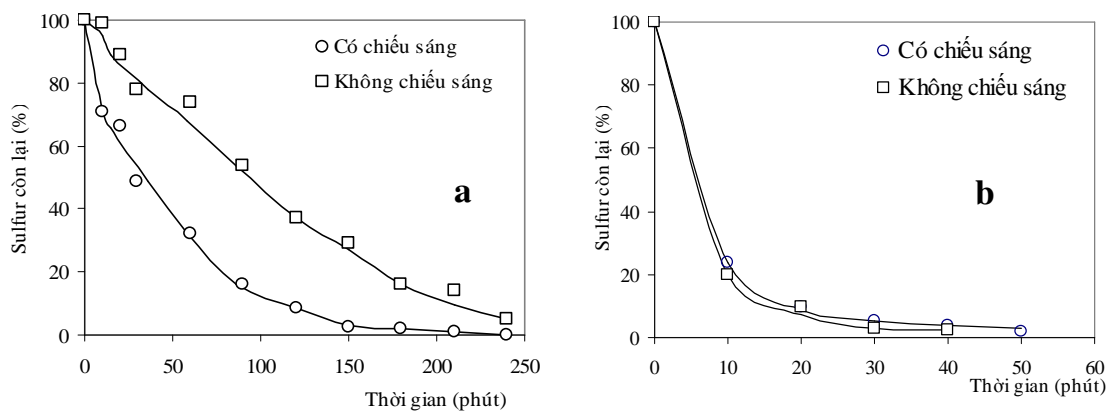
Trong trường hợp phản ứng xúc tác bởi ZnTSPc ở điều kiện không chiếu sáng, tốc độ phản ứng thấp hơn trường hợp có chiếu sáng. Điều này có thể được giải thích là do ZnTSPc có hoạt tính xúc tác quang mạnh hơn tính chất xúc tác chuyển điện tử. Ion Zn^{2+} có cấu trúc điện tử với vân đạo d đã bão hòa điện tử ($[Ar]d^{10}$) nên phản ứng theo cơ chế chuyển điện tử rất khó khăn. Ngược lại cấu trúc này rất thích hợp cho phản ứng quang hóa. Theo nghiên cứu [1], các hợp chất MPC với ion kim loại trung tâm có vân đạo ngoài cùng hay có vân đạo d đã bão hòa điện tử đều có tính chất nhạy quang và trạng thái kích thích triplet thường có thời gian sống dài (đối với ZnTSPc có $\tau \approx 245\mu s$). Do đó chúng có đủ thời gian để thực hiện quá trình trao

đổi năng lượng với oxy phân tử để sinh ra oxy singlet đóng vai trò là tác nhân oxy hóa chính trong các phản ứng quang oxy hóa xúc tác bởi MPC.

Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy trong trường hợp phản ứng xúc tác bởi CoTSPc trong điều kiện có và không có chiếu sáng tốc độ chuyển hóa sulfide là như nhau. Kết quả này phù hợp với cơ chế phản ứng cho rằng phản ứng xúc tác bởi CoTSPc xảy ra theo cơ chế chuyển điện tử (cơ chế loại I) và CoTSPc không có tính chất xúc tác quang. Co^{2+} có cấu hình điện tử chưa bão hòa ($[Ar]3d^7$) do đó có sự tương tác giữa hệ thống vòng electron π liên hợp của Pc với vân đạo d trống của ion Co^{2+} dẫn đến trạng thái kích thích triplet bị dập tắt. Đối với CoTSPc, thời gian sống của trạng thái triplet là rất ngắn ($\tau \approx 0.065\mu s$). Thời gian này quá ngắn để tương tác với oxy tạo thành oxy singlet. Điều này chứng tỏ những phức chất MPC với ion kim loại trung tâm có cấu trúc điện tử chưa bão hòa thích hợp cho phản ứng theo cơ chế chuyển điện tử.



Hình 3: Quá trình oxy hóa sulfide có xúc tác được đề nghị bởi Iliev [2]



Hình 4: Đồ thị biểu diễn quá trình phản ứng oxy hóa phân hủy sulfide ở pH 10 có chiếu sáng và không có chiếu sáng xúc tác bởi a- ZnTSPc b-CoTSPc

4.KẾT LUẬN

CoTSPc, ZnTSPc có khả năng xúc tác tốt cho phản ứng oxi hóa phân hủy sulfide trong dung dịch nước. ZnTSPc có hoạt tính quang oxy hóa, hiệu suất phân hủy sulfide khi được chiếu sáng và không được chiếu sáng sau 150 phút tương ứng là 96,61% và 71,11%. CoTSPc không có hoạt tính quang oxy hóa, hiệu suất phân hủy sulfide khi có chiếu sáng và không chiếu sáng sau 40 phút tương ứng là 98,10% và 96,30%.

COMPARISON OF DEGRADATION CAPACITY OF OXIDATION AND PHOTOOXIDATION OF SULFIDE CATALYZED BY Zn(II)-TETRASULFOPHTHALOCYANINE VÀ Co(II)-TETRASULFOPHTHALOCYANINE

Le Thanh Minh⁽¹⁾, Phan Thanh Thao⁽¹⁾, Pham Cao Thanh Tung⁽¹⁾, Phan Minh Tan⁽²⁾

(1) Institute of Chemical Technology

(2) Department of Technology Science of Ho Chi Minh city

ABSTRACT: *The oxidation and photooxidation of sulfide catalyzed by soluble phthalocyanines were carried out. The results showed that both Zinc(II)Tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc) and Cobalt(II)Tetrasulfophthalocyanine (CoTSPc) have catalytic activities in the oxidation of Sulfide. The degradation yield of sulfide during 150 minute under the light visible irradiation and in the dark were 96,61% and 71,11% respectively. Whereas, in case of CoTSPc during 40 minute, these were 98,10% and 96,30%, respectively. ZnTSPc demonstrates the photoactive property and catalyses the reaction via type II (singlet oxygen mechanism). CoTSPc has not the photoactive property and catalyses the reaction via type I (electron transfer mechanism).*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. V.Iliev, A.Ileva; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 103, 147-153(1995).
- [2]. V.Iliev, L.Prahov, L.Bilyarska, H.Fischer, G.Schulz-Ekloff, D.Wuhrle, L.Petrov; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 151, 161-169 (2000).
- [3]. Maria C, DeRosa, Robert J.Crutáchley; *Coordination Chemistry Reviews*, 233-234, 351-371 (2002).
- [4]. Andrs Grofcsik, Pter Baranyai, Istvn Bitter, Vktor Csokai, Miklís Kubinyi, Klra Szegletes, Janka Tatai, Tamas Vidoczy; *Journal of Molecular Structure*, 704, 11-15(2004).
- [5]. James H.Weber and Daryle H.Busch; *Inorganic Chemistry*, Vol.4, No.4, 469-471(1965).
- [6]. Lenore S. Cleseri, Arnold E. Greenberg, R.Rhodes Trussell, *Standard methods for examination of water and waste water*, APHA-AWWA-WPCF, 19th Edition, 191-198 (1989).
- [7]. Phan Thanh Thảo, Lê Thanh Minh, Trần Quang Đệ, *Tuyển tập công trình nghiên cứu khoa học công nghệ-Viện CNHH*, P 68-70 (2006).