

NGHIÊN CỨU SỰ TẠO THÀNH GỐC TỰ DO OH* TỪ H₂O₂ VÀ KHẢ NĂNG OXI HOÁ INDIGOCARMIN CỦA CHÚNG TRONG HỆ XÚC TÁC Co²⁺ + XITRIC AXIT (H₄L) BẰNG PHƯƠNG PHÁP DÙNG CÁC CHẤT ỨC CHẾ

Đến Tòa soạn 24-12-2007

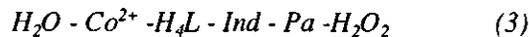
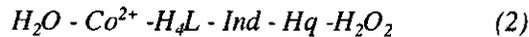
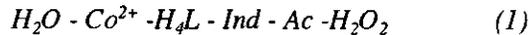
NGUYỄN VĂN DUỠNG¹, TRẦN THỊ MAI¹, NGUYỄN VĂN XUYẾN²

¹Trường Đại học Dân lập Hải Phòng

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

ABSTRACT

By method of using inhibitors in order to study the catalytic oxidation process of indigocarmine (Ind) taking place according to the OH radical chain mechanism. This study was performed in the systems:*



This article presents our results of calculating the rate constant $k(Ind + OH^)$ of oxidizing Indigocarmine by hydroxyl radicals OH* with the help of Turbo Pascal programming languages.*

I - MỞ ĐẦU

Hiện nay, phương pháp sử dụng các chất ức chế và các chất cạnh tranh giành gốc tự do được xem là phương pháp phổ biến, thích hợp và có hiệu lực nhất để thiết lập quy luật động học, cơ chế, mô hình hoá các quá trình xúc tác đồng thể oxi hóa khử phức tạp diễn ra trong pha lỏng. Phương pháp này không chỉ phát hiện sự phát sinh và huỷ diệt của các gốc tự do OH*, HO₂*, ... với nồng độ rất nhỏ (10⁻⁷ - 10⁻¹² mol/l) và có khả năng phản ứng rất cao mà còn có thể xác định định lượng hằng số tốc độ phản ứng giữa các gốc này với các chất phản ứng có bản chất khác nhau (S) trong hệ xúc tác (1), (2) và (3) [2, 3]. Trong khoảng nồng độ Co²⁺ thấp (<< 10⁻⁴ M), chúng tôi đã nghiên cứu thiết lập quy luật

động học phản ứng oxi hoá cơ chất Ind bằng H₂O₂ được xúc tác bởi phức chất xúc tác đơn nhân [CoL]²⁺ [1]. Để xác định cơ chế nguyên tắc của phản ứng peroxydaza trên, chúng tôi sử dụng phương pháp các chất ức chế và các chất cạnh tranh [2, 4, 5]: ba chất ức chế (In) có tác dụng đặc thù với gốc tự do OH* được sử dụng là axit Ascorbic (Ac), Hydroquinon (Hq) và Paranitrozodimetylanilin (Pa) có hằng số tương tác với gốc tự do OH* tương ứng là [2]: $k(Ac + OH^*) = 7,2 \cdot 10^9 \text{ l.M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k(Hq + OH^*) = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ l.M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k(Pa + OH^*) = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ l.M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

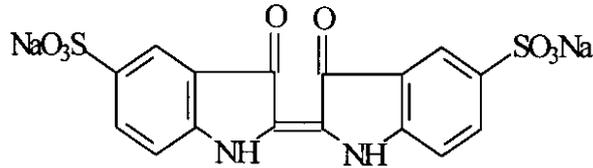
II - THỰC NGHIỆM

Các hoá chất sử dụng trong hệ (1,2,3) có độ sạch thuộc loại PA.

Chất oxy 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 oxy hoá: Indigocacmin (ký hiệu là Ind) có công thức như hình 1.



Hình 1: Công thức cấu tạo của indigocacmin

Phản ứng xúc tác oxy hoá indigocacmin trong hệ (1, 2, 3) 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, H_2O_2 . 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 ($30 \pm 0,2^\circ C$) 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. 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 oxy hoá Ind, trong phản ứng xúc tác kèm theo sự mất

màu của Ind. Tốc độ của phản ứng oxy hoá Ind (W^{ind}) được tính thông qua biến thiên mật độ quang ΔD tương ứng với các biến thiên thời gian $\Delta t(s)$ tại đỉnh hấp thụ cực đại của Ind ($\lambda_{max} = 612 \text{ nm}$ trên máy quang phổ UV-VIS 752 và W^{ind} được tính theo công thức [1, 3]:

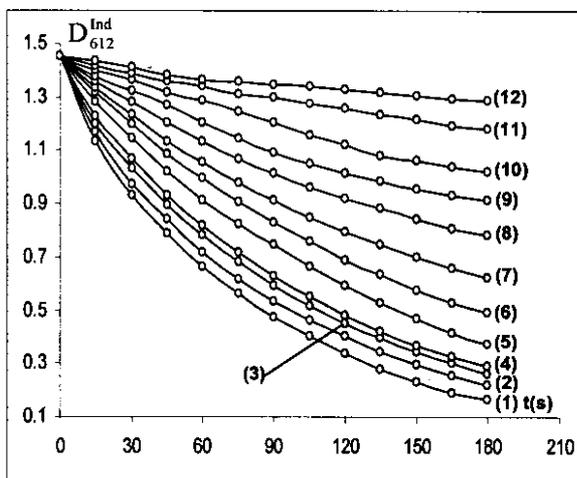
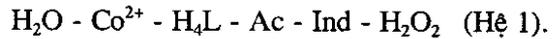
$$W^{ind} = \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \epsilon \cdot d} \quad (M.l^{-1}.s^{-1}) \quad (1)$$

Trong đó W^0 là tốc độ phản ứng oxy hoá indigocacmin ở cùng điều kiện nhưng không có xúc tác (phản ứng nền). Đối với hệ đã cho, khi chưa có mặt xúc tác, tốc độ phản ứng oxy hoá indigocacmin rất nhỏ và có thể coi $W^0 = 0$ [1], ϵ ($M.l^{-1}.cm^{-1}$) - hệ số hấp thụ phân tử gam của Ind, d (cm) - độ dày cuvet. Mỗi thí nghiệm đều được tiến hành ba lần để lấy giá trị trung bình.

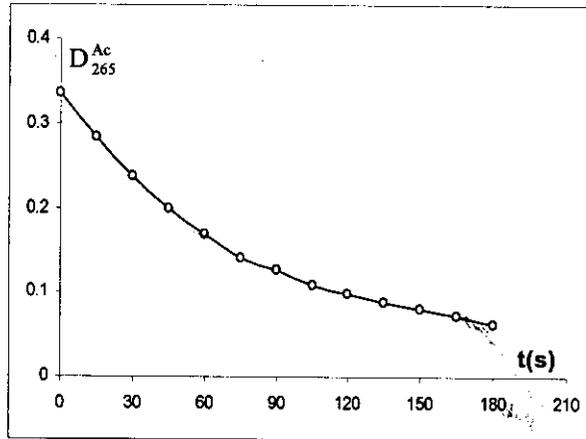
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của chất ức chế axit ascorbic (Ac) đến tốc độ quá trình oxy hoá Indigocacmin

Khi thêm chất ức chế (Ac) vào hệ: $H_2O - Co^{2+} - H_4L - Ind - H_2O_2$ sẽ thu được hệ (1):



Hình 2a: Sự biến đổi của D_{612}^{Ind} trong hệ (1) theo thời gian: $[Co^{2+}]_0 = [H_4L]_0 = 10^{-6} M$; $pH = 11$; $[H_2O_2] = 10^{-2} M$; $[Ind]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ $[Ac]_0 = (0; 1; 2; 3; 5; 7; 8; 10; 15; 20; 25; 30) \cdot 10^{-5} M$, ứng với các đường cong: (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11; 12).



Hình 2b: Sự tiêu hao chất ức chế Ac trong hệ (1) theo thời gian: $[\text{Co}^{2+}]_0 = [\text{H}_4\text{L}]_0 = 10^{-6} \text{ M}$; $\text{pH} = 11$; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$; $[\text{Ind}]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{Ac}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$

Tại mỗi giá trị nồng độ đầu của $[\text{Ac}]_0$, sự biến đổi mật độ quang của Ind tại bước sóng 612 nm (D_{612}^{Ind}) theo thời gian được thể hiện trên hình 2a. Kết quả trên hình 2a cho thấy:

- Khi chưa có mặt chất ức chế ($[\text{Ac}]_0 = 0 \text{ M}$), quá trình xúc tác oxi hoá Ind diễn ra nhanh nhất ứng với đường cong động học số (1).

- Thêm chất ức chế Ac vào hệ (1) với nồng độ tăng dần trong khoảng $(1 \div 30) \cdot 10^{-5} \text{ M}$, tốc độ của quá trình xúc tác oxi hoá Ind bị chậm lại.

+ Với nồng độ chất ức chế nhỏ ($[\text{Ac}]_0 = 10^{-5} \text{ M}$), tốc độ oxi hoá Ind giảm không đáng kể so với trường hợp không có ức chế (đường cong động học số (1), (2) nằm rất gần nhau).

+ Với nồng độ chất ức chế lớn ($[\text{Ac}]_0 = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$), tốc độ oxi hoá Ind giảm xuống rất mạnh (đường cong động học số (12) gần như nằm ngang) nghĩa là gần như ức chế hoàn toàn.

Ngoài việc theo dõi sự biến đổi mật độ quang của Ind khi có mặt chất ức chế Ac, chúng tôi còn theo dõi sự biến đổi mật độ quang của chất ức chế Ac trong hệ (1) theo thời gian tại bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\text{max}}(\text{Ac}) = 265 \text{ nm}$.

Kết quả nghiên cứu trên hình 2b cho thấy trong hệ (1), ngoài mật độ quang của Ind giảm dần thì mật độ quang của Ac cũng giảm dần theo thời gian, nghĩa là bản thân chất ức chế Ac cũng bị tiêu hao theo thời gian. Điều này chứng tỏ trong dung dịch đã phát sinh tiểu phân tương

tác với axit ascorbic. Mặt khác, do khả năng tương tác đặc thù của chất ức chế axit ascorbic với gốc tự do OH^* ($k_{\text{Ac} + \text{OH}^*} = 7,2 \cdot 10^9 \text{ l.M}^{-1}.\text{s}^{-1}$) [2] nên có thể kết luận trong dung dịch đã hình thành gốc tự do OH^* và gốc tự do OH^* khi tác dụng với Ac đã bị giảm nồng độ tác dụng với Ind nên đã làm cho tốc độ phản ứng oxi hoá Ind (W^{Ind}) bị giảm đi rõ rệt.

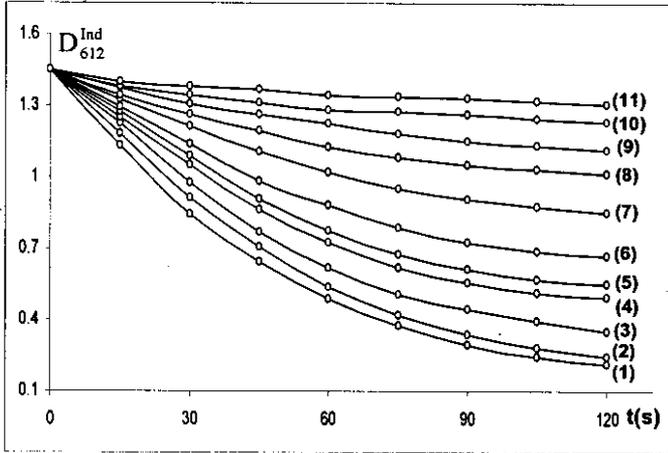
Để khẳng định thêm về sự phát sinh gốc tự do OH^* trong quá trình phản ứng, chúng tôi đã thay chất ức chế Ac trong hệ (1) bằng chất ức chế cũng có tương tác đặc thù với gốc OH^* đó là hydroquinon (Hq) với $k(\text{Hq} + \text{OH}^*) = 1,2 \cdot 10^{10} \text{ l.M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ và *p*-nitrozodimetylanilin (Pa) với $k(\text{Pa} + \text{OH}^*) = 1,8 \cdot 10^{10} \text{ l.M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [2].

2. Ảnh hưởng của chất ức chế hydroquinon (Hq) và *para*-nitrozodimetylanilin (Pa) đến tốc độ quá trình oxi hoá indigocarmin

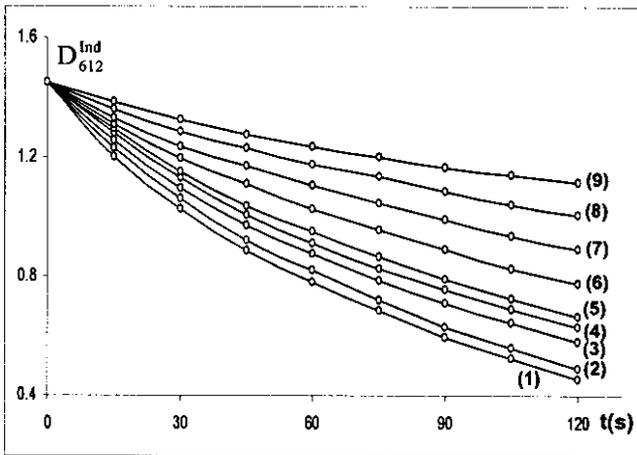
Khi thay chất ức chế Ac trong hệ (1) bằng chất ức (Hq) và (Pa) sẽ thu được hệ (2) và hệ (3). Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của (Hq) và (Pa) đến đến tốc độ quá trình oxi hoá Indigocarmin trong hệ (2) và (3) được biểu thị trên hình 3a và 3b.

Kết quả thu được trên các hình 3a và 3b tương tự như kết quả khi sử dụng chất ức chế Ac, nghĩa là:

- Khi chưa có mặt chất ức chế Hq và Pa ($[\text{Hq}]_0 = 0 \text{ M}$, $[\text{Pa}]_0 = 0 \text{ M}$), tốc độ quá trình xúc



Hình 3a: Sự biến đổi của D_{612}^{Ind} trong hệ (2) theo thời gian: $[Co^{2+}]_0 = [H_4L]_0 = 10^{-6} M$; $pH = 11$; $[H_2O_2] = 10^{-2} M$; $[Ind]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} M$
 $[Hq]_0 = (0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 10; 12) \cdot 10^{-6} M$,
 ứng với các đường cong: (1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11)



Hình 3b: Sự biến đổi của D_{612}^{Ind} trong hệ (3) theo thời gian: $[Co^{2+}]_0 = [H_4L]_0 = 10^{-6} M$; $pH = 11$;
 $[H_2O_2] = 10^{-2} M$; $[Ind]_0 = 1,5 \cdot 10^{-4} M$ $[Pa]_0 = (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2; 3; 4; 6; 8) \cdot 10^{-6} M$ ứng với các đường
 cong: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9)

tác oxi hoá Ind trong hệ (2) và (3) diễn ra nhanh nhất ứng với đường cong động học số (1).

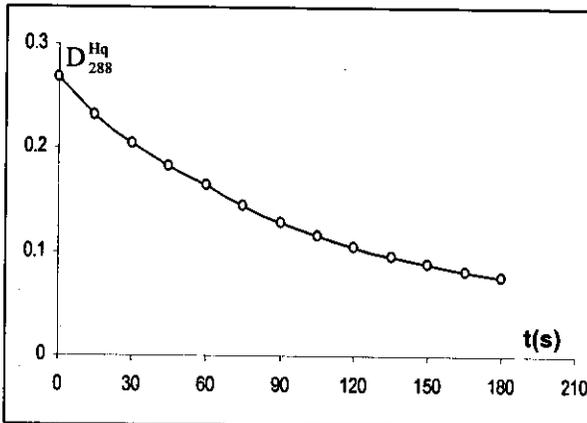
- Khi nồng độ các chất ức chế Hq và Pa tăng dần thì tốc độ của quá trình xúc tác oxi hoá Ind bị chậm lại.

Tuy nhiên, nếu so sánh khả năng ức chế của Ac với Hq và Pa, có thể nhận thấy: khả năng ức chế của Hq và Pa mạnh hơn Ac (Hq và Pa có thể ức chế ở nồng độ rất nhỏ ($0,5 \cdot 10^{-6} M$), Ac bắt

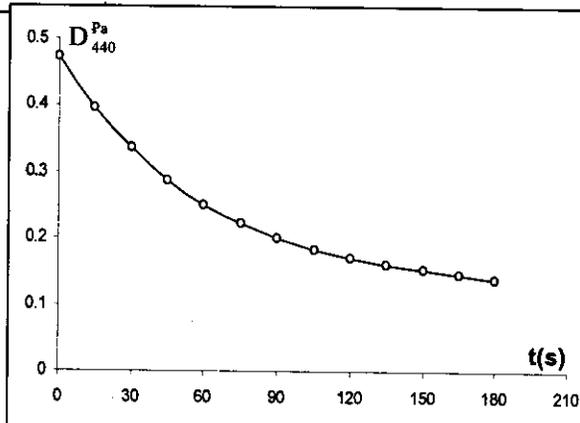
đầu gây ức chế ở nồng độ cao hơn ($10^{-5} M$)). Kết quả này hoàn toàn hợp lý vì hằng số tương tác với gốc tự do OH^* của Hq và Pa lớn hơn của Ac.

Kết quả nghiên cứu sự biến đổi mật độ quang của hai chất ức chế Hq và Pa theo thời gian tại bước sóng hấp thụ cực đại của Hq ($\lambda_{max} = 288 \text{ nm}$) và Pa ($\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$) trên hình 4a và 4b hoàn toàn tương tự như sự biến

đổi mật độ quang của Ac. Nghĩa là, trong khi cơ cũng bị tiêu hao. chất Ind bị oxi hoá thì các chất ức chế Hq và Pa



Hình 4a: Sự tiêu hao chất ức chế Hq trong hệ (2) theo thời gian: $[Hq]_0 = 5.10^{-6} M$
 $[Co^{2+}]_0 = [H_4L]_0 = 10^{-6} M$; pH = 11;
 $[H_2O_2] = 10^{-2} M$; $[Ind]_0 = 1,5.10^{-4} M$



Hình 4b: Sự tiêu hao chất ức chế Pa trong hệ (3) theo thời gian $[Pa]_0 = 3.10^{-6} M$:
 $[Co^{2+}]_0 = [H_4L]_0 = 10^{-6} M$; pH = 11;
 $[H_2O_2] = 10^{-2} M$; $[Ind]_0 = 1,5.10^{-4} M$

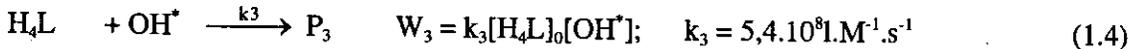
3. Tính hằng số tốc độ $k(Ind + OH^*)$ bằng ngôn ngữ lập trình Pascal

Phương pháp sử dụng các chất ức chế và các chất cạnh tranh không những được dùng để xác định sự phát sinh và tồn tại của gốc tự do OH^* mà còn có thể được dùng để xác định định lượng hằng số tương tác (hằng số tốc độ) giữa gốc tự do OH^* với cơ chất Ind. Trong công trình này chúng tôi xác định $k(Ind + OH^*)$ theo phương pháp bình phương bé nhất, nhờ lập trình Pascal dựa trên các số liệu động học thu được khi nghiên cứu các hệ (1), (2) và (3).

Đối với hệ (1,2,3) sẽ có các phản ứng cạnh tranh gốc tự do OH^* sau [1 - 3]:



Với: Ac ($k_2 = 7,2.10^9 l.M^{-1}.s^{-1}$), Hq ($k_2 = 1,2.10^{10} l.M^{-1}.s^{-1}$), Pa ($k_2 = 1,8.10^{10} l.M^{-1}.s^{-1}$).



Theo [2,3] có thể xác định được k_1 theo phương trình sau:

$$\frac{1}{\Delta C_1} = a + \frac{a}{k_1} \cdot \frac{k_2[Ac]_0 + k_3[H_4L]_0 + k_4[H_2O_2]_0}{[Ind]_0} \quad (1.6)$$

Trong đó: ΔC_1 là biến thiên nồng độ của Ind ứng với mỗi giá trị nồng độ đầu của chất ức chế $[In]_0$ sau khoảng thời gian $\Delta\tau = 15s$; ΔC_1 xác định theo công thức $\Delta C_1 = \frac{\Delta D_1}{\epsilon.d}$ với ΔD_1 là độ giảm mật độ quang của Ind trong khoảng thời gian $\Delta\tau = 15s$ và $\epsilon = 1,02.10^4 (l.M^{-1}.cm^{-1})$, d (độ dày cuvet

=1cm). Đặt $y = \frac{1}{\Delta C_1}$; $b = \frac{a}{k_1}$; $x = \frac{k_2[Ac]_0 + k_3[H_4L]_0 + k_4[H_2O_2]_0}{[Ind]_0}$. Như vậy, phương trình (1.6) sẽ có dạng:

$$y = a + bx \quad (1.7)$$

Trong đó :

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (1.8)$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (1.9)$$

n là số thí nghiệm .

Tính $k(Ind + OH^*)$ khi sử dụng chất ức chế Ac:

Từ các dữ liệu thu được trên hình 4) và nhờ lập trình Pascal [3], các cặp giá trị x và y ứng với mỗi nồng độ $[Ac]_0$ được cho trên bảng (1).

Bảng 1: Các giá trị x và y nhập vào phương trình $y = ax + b$ của hệ (1)

$H_2O - Co^{2+} - H_4L - Ac - Ind - H_2O_2$
 $[H_2O_2]_0 = 2.10^{-2} M$; $[Ind]_0 = 1,5.10^{-4} M$; $pH = 11$; $[Co^{2+}]_0 = 10^{-6} M$; $[H_4L]_0 = 10^{-6} M$;
 $[Ac]_0 = (1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,0; 10; 15; 20; 25; 30) . 10^{-5} M$

n	$[Ac]_0$	ΔD_1	$\Delta C.10^{-5}$	$Y.10^4$	$k_2.[Ac]_0.10^5$	$k_3.[H_4L].10^2$	$k_4.[H_2O_2].10^5$	$X.10^9$
1	1.10^5	0,281	2,755	3,630	7,2	5,4	3	6,804
2	2.10^5	0,252	2,471	4,048	14,4	5,4	3	11,604
3	3.10^5	0,222	2,176	4,595	21,6	5,4	3	16,404
4	5.10^5	0,169	1,657	6,036	36	5,4	3	26,004
5	7.10^5	0,136	1,333	7,500	50,4	5,4	3	35,604
6	8.10^5	0,115	1,127	8,870	57,6	5,4	3	40,404
7	10.10^5	0,095	0,931	10,737	72	5,4	3	50,004
8	15.10^5	0,073	0,716	13,973	108	5,4	3	74,004
9	20.10^5	0,053	0,520	19,245	144	5,4	3	98,004
10	25.10^5	0,036	0,353	28,333	180	5,4	3	122,004
11	30.10^5	0,018	0,176	56,667	216	5,4	3	146,003

Sau khi nhập các giá trị trong bảng 1 vào chương trình, chúng tôi tính được hằng số tốc độ $k(Ind + OH^*) = 6,57.10^9 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$.

Tính $k(Ind + OH^*)$ khi sử dụng chất ức chế Hq và Pa

Bằng cách tính toán tương tự như khi sử dụng chất ức chế Ac. Nhờ lập trình Pascal [3] và các dữ liệu động học thu được trên hình 4a, 4b, tính được hằng số tốc độ $k(Ind + OH^*) = 5,46.10^9 \text{ l.mol}^{-1}.s^{-1}$ với chất ức chế Hq và $k(Ind +$

$\text{OH}^*) = 5,84 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ với chất ức chế Pa. Các kết quả này cũng phù hợp với kết quả thu được khi dùng chất ức chế Ac.

IV - KẾT LUẬN

- Bằng phương pháp sử dụng các chất ức chế và các chất cạnh tranh (Ac, Hq, Pa) có tác dụng đặc thù với gốc tự do OH^* , đã chứng minh được phản ứng peroxydaza diễn ra trong hệ (1), (2) và (3) phát sinh ra gốc tự do OH^* .

- Bằng ngôn ngữ lập trình Pascal và kết hợp với các số liệu động học thu được khi nghiên cứu quá trình oxi hoá cơ chất indigocacmin trong các hệ (1), (2) và (3) bằng H_2O_2 đã xác định được hằng số tốc độ: $k(\text{Ind} + \text{OH}^*) = 6,57 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ - khi sử dụng chất ức chế Ac, $k(\text{Ind} + \text{OH}^*) = 5,46 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ - khi sử dụng chất ức chế Hq, $k(\text{Ind} + \text{OH}^*) = 5,84 \cdot 10^9 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ - khi sử dụng chất ức chế Pa. Các kết quả này tương đối phù hợp nhau và cũng phù hợp với kết quả của một số tác giả khác.

- Hằng số $k(\text{Ind} + \text{OH}^*)$ rất lớn, chứng tỏ gốc tự do OH^* - một tác nhân oxi hóa mạnh được phát sinh trong hệ xúc tác nói trên có thể

được sử dụng: polime hóa, tẩy màu các vật liệu trong công nghiệp dệt, giấy, xử lý nước thải bảo vệ môi trường...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Nguyễn Văn Dương. Luận văn thạc sĩ, Hà Nội (2004).
2. Nguyễn Văn Xuyên. Luận án tiến sĩ khoa học, Hà Nội (1994).
3. Nguyễn Văn Xuyên, Trần Quang Huân, Trần Xuân Hoàn, Trần Thị Minh Nguyệt. Tuyển tập báo cáo khoa học tại hội nghị toàn quốc về Hóa lý và hóa lý thuyết, 245 - 252 (1999).
4. Nguyễn Văn Xuyên. Tạp chí Hóa học và Công nghệ hóa chất, (3), 10 - 13 (1996).
5. Udai P. Singh, Vaibhave Aggarwal and Asish K. Sharma. Inorganica Chimica Acta, Volume 360(10), 2 3226 - 3232 (2007).
6. R. Senthil Kumar and S. Arunachalam. Polyhedron, Vol. 25(16), 3113 - 3117 (2006).