

NGHIÊN CỨU ĐỘNG HỌC SỰ TẠO THÀNH VÀ PHÂN HỦY PHỨC CHẤT TRUNG GIAN HOẠT ĐỘNG PEROXO(PER) TRONG HỆ $H_2O-Mn^{2+}-DETA-H_2O_2$

Đến Tòa soạn 8-01-2008

NGUYỄN QUANG TUYẾN¹, ĐẶNG XUÂN TẬP², NGÔ KIM ĐỊNH³, NGUYỄN VĂN XUYẾN⁴

¹Bộ Tư lệnh Hải quân

²Bộ Tư lệnh Hoá học

³Trường Đại học Hàng hải

⁴Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

SUMMARY

In this article, some studied results of kinetics of peroxo complex formation and H_2O_2 decomposition in the system: $H_2O-Mn^{2+}-DETA-H_2O_2$ (I) are presented. The kinetic time and condition of peroxo complex formation such as pH; concentration of Mn^{2+} , DETA and H_2O_2 have been examined. These results allow establishing kinetic model of peroxo complex formation.

I - MỞ ĐẦU

Xúc tác đồng thể bằng phức chất là một lĩnh vực đầy triển vọng và ngày càng được nghiên cứu, phát triển mạnh mẽ [1, 2]. Trong quá trình oxi hoá các hợp chất hữu cơ thì việc hình thành phức chất trung gian hoạt động (Per) cũng như tác nhân oxi hoá, đóng vai trò quyết định đến tốc độ và hiệu suất của phản ứng [3].

Các sản phẩm trung gian hoạt động như O^* , HO^* , O_2^1 Δg , ... là các tác nhân oxi hoá mạnh, có khả năng oxi hoá các hợp chất hữu cơ ở nhiệt độ và áp suất thường, mặt khác còn có ưu điểm là H_2O_2 và các sản phẩm trung gian thuần khiết về mặt sinh thái học [4].

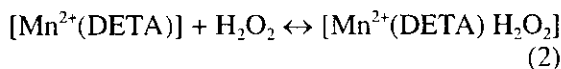
Công trình [5] đã chứng minh trong hệ:



phản ứng phân hủy H_2O_2 diễn ra dưới tác dụng của phức xúc tác $[Mn^{2+}(DETA)]$ được tạo thành giữa Mn^{2+} và Dietyltri-amin (DETA):



Điều có ý nghĩa quan trọng đối với cơ chế xúc tác phân hủy H_2O_2 trong hệ (I) là cần phải tiếp tục khảo sát làm sáng tỏ khả năng tạo Per của $[Mn^{2+}(DETA)]$ với H_2O_2 :



Với mục đích như vậy, trong công trình này chúng tôi tiến hành khảo sát:

- Phổ hấp thụ electron phân tử, thời gian tạo thành và phân hủy của Per.

- Các yếu tố ảnh hưởng như pH dung dịch, nồng độ đầu $[Mn^{2+}]_0$, $[DETA]_0$, $\beta = \frac{[DETA]_0}{[Mn^{2+}]_0}$,

$[H_2O_2]_0$ trong hệ (I).

- Từ các kết quả thu được thiết lập mô hình động học của sự tạo thành Per.

II - THỰC NGHIỆM

Phương pháp phổ hấp thụ electron phân tử

UV-Vis đã được sử dụng để tiến hành các nghiên cứu trên máy quang phổ Beckman DU®530. Phổ hấp thụ cũng như thời gian hình thành và phân huỷ Per được khảo sát đối với hệ (I) với điều kiện như sau: pH = 9,5, $[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} M$, $[DETA]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$, $\beta = 100$, $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$.

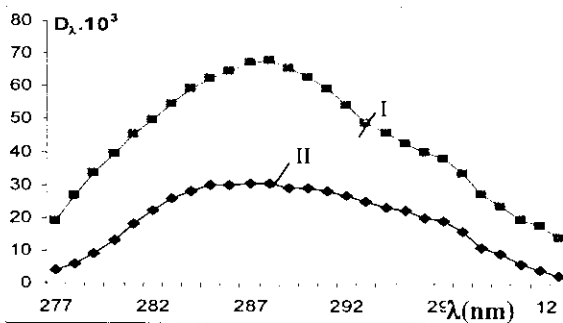
Khảo sát các yếu tố động học ảnh hưởng đến sự tạo thành Per bằng cách đo độ hấp thụ D_{per} tại cực đại hấp thụ λ_{max} với pH = 7,2 ÷ 9,7 và nồng độ đầu của các chất trong hệ (I) thay đổi như sau: $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-6} \div 10^{-4} M$; $[DETA]_0 = 0 \div 10^{-3} M$; $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-3} M$ ở nhiệt độ 30°C.

Các hoá chất sử dụng đều là loại PA, nước cất hai lần.

Xác định tốc độ phản ứng tạo thành Per theo biểu thức:

$$W^{per} = \frac{\Delta D}{\Delta t \cdot \varepsilon \cdot d} (M \cdot l^{-1} \cdot ph^{-1})$$

Trong đó: ΔD là độ chênh lệch độ hấp thụ quang của hệ (I) trong khoảng thời gian Δt , $\varepsilon = 9,85 \cdot 10^3 l \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$ là hệ số hấp thụ phân tử gam tại bước sóng khảo sát, d (cm) là độ dày cuvet.



Hình 1: Phổ hấp thụ electron phân tử của hệ (I) và hệ (II)

2. Khảo sát thời gian hình thành và phân huỷ Per

Đo độ hấp thụ quang của Per tại λ_{max} (287 nm) và ΔD_{287}^{per} theo thời gian $t(s)$. Kết quả đã xây dựng được đường cong động học sự tạo thành và phân huỷ Per được thể hiện trên hình 3.

* $t = 0 \div 120s$: thì ΔD_{287}^{per} tăng theo thời

gian, thể hiện quá trình tạo thành Per, cân bằng (2) chuyển dịch sang phải. Tại $t = 120s$: thì ΔD_{287}^{per} đạt cực đại, nồng độ Per cao nhất ở trạng thái cân bằng. Các thí nghiệm sau đây được tiến hành ở thời điểm $t = 120s$.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khảo sát phổ hấp thụ phân tử của Per

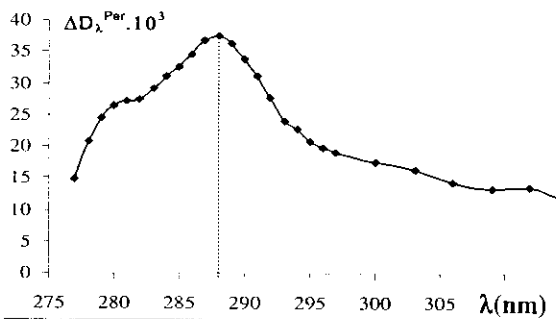
Để chứng minh sự tạo thành Per chúng tôi tiến hành ghi phổ hấp thụ electron phân tử trong khoảng λ từ 250 ÷ 350 nm của hai hệ sau, với điều kiện phản ứng như mô tả ở trên:



Kết quả được thể hiện trên hình 1. Sự khác nhau về hình dạng và độ cao phổ của hai hệ (I) và (II) đã chứng tỏ có sự tạo thành Per trong hệ (I).

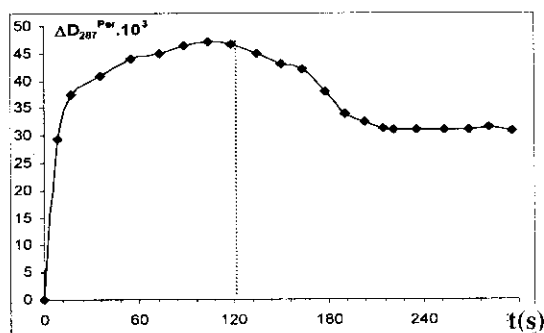
Độ chênh lệch mật độ hấp thụ quang của hai dung dịch ở mỗi bước sóng chính là độ hấp thụ của Per: $\Delta D_{\lambda} = D_{\lambda}^I - D_{\lambda}^{II} = D_{\lambda}^{per}$

Hình 2 cho thấy cực đại phổ hấp thụ của Per có $\lambda_{max} = 287$ nm, do đó trong các thí nghiệm sau chúng tôi chọn $\lambda_{max} = 287$ nm.



Hình 2: Phổ hấp thụ electron phân tử của Per trong hệ (I)

* $t > 120s$: thì ΔD_{287}^{per} giảm dần, thể hiện quá trình phân huỷ Per, điều đó chứng tỏ Per là phức trung gian hoạt động.



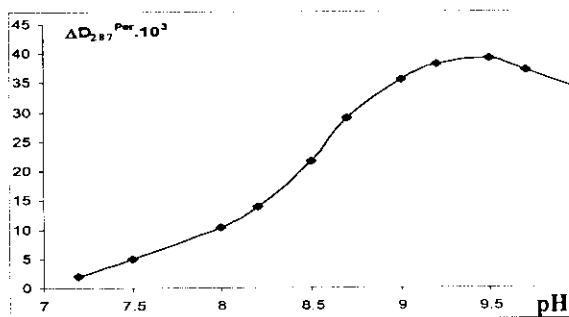
Hình 3: Sự thay đổi độ hấp thụ quang của Per trong hệ (I) theo thời gian

3. Khảo sát các yếu tố động học sự tạo thành Per

Để nghiên cứu động học sự tạo thành Per, tiến hành đo độ hấp thụ quang của Per tại 287 nm theo thời gian với pH hoặc nồng độ đầu của một trong các chất nghiên cứu thay đổi các thông số còn lại không đổi trong hệ (I). Từ đó xây dựng được đường cong động học sự tạo thành Per phụ thuộc vào các yếu tố: pH, $[Mn^{2+}]_0$, $[DETA]_0$, $[H_2O_2]_0$.

a) Ảnh hưởng của pH

Thay đổi pH từ 7,2 ÷ 9,7, đo ΔD_{287}^{Per} ứng với $\Delta t = 120s$. Kết quả thu được thể hiện trên hình 4.



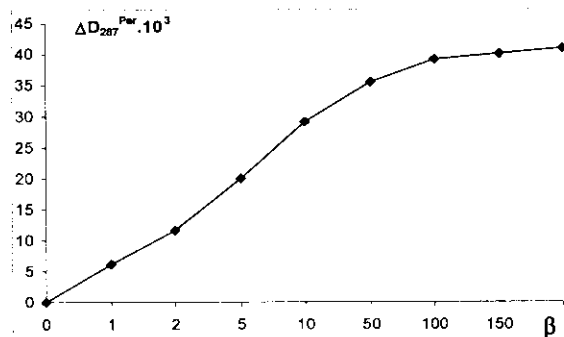
Hình 4: Sự phụ thuộc của ΔD_{287}^{Per} vào pH
Hệ (I): pH = 7,2 ÷ 9,7, $[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} M$,
 $[DETA]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$, $[H_2O_2]_0 = 10^{-4} M$

Hình 5 cho thấy khi tăng $[DETA]_0$ thì ΔD_{287}^{Per} tăng mạnh tức là tăng nồng độ của Per. Điều đó được giải thích do DETA bị deproton hoá tạo điều kiện cho chuyển dịch tạo phức xúc

Hình 4 cho thấy theo chiều tăng của pH thì ΔD_{287}^{Per} càng tăng và đạt cực đại tại pH = 9,5. Khi pH > 9,5 thì ΔD_{287}^{Per} giảm đi do tương tác của OH^- làm giảm nồng độ của phức xúc tác và của Per. Từ đồ thị sự phụ thuộc $-\log W^{Per}$ vào $\log[H^+]_0$ xác định được bậc phản ứng theo $[H^+]_0$: $n = -0,62 \div 0,10$.

b) Ảnh hưởng của $[DETA]_0$

Thay đổi $[DETA]_0$ từ 0 đến $10^{-3} M$ (ứng với $\beta = 0 \div 200$). Đo độ hấp thụ quang tại cực đại hấp thụ theo thời gian. Từ đó ta xây dựng được đường cong động học sự tạo thành Per theo $[DETA]_0$. Sự phụ thuộc của ΔD_{287}^{Per} vào $[DETA]_0$ tại $t = 120$ giây được thể hiện trên hình 5.



Hình 5: Ảnh hưởng của $[DETA]_0$ đến ΔD_{287}^{Per}
Hệ (I): $[DETA]_0 = 0 \div 10^{-3} M$, pH = 9,5 $[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-6} M$, $[H_2O_2]_0 = 10^{-4} M$

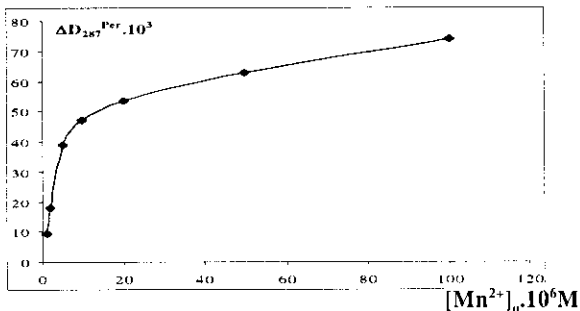
tác và Per. Khi $\beta \geq 100$ thì ΔD_{287}^{Per} tiến tới giới hạn và không thay đổi do phức xúc tác được chuyển hoàn toàn vào Per theo phản ứng (2).

Bằng phương pháp đồ thị ta thu được bậc

phản ứng theo $[DETA]_0$: $n_{DETA} = 0,12 \div 0,66$.

c) Ảnh hưởng của $[Mn^{2+}]_0$

Thay đổi $[Mn^{2+}]_0$ trong hệ (I) từ 10^{-6} M đến 10^{-4} M giữ giá trị $\beta = 100$. Sự phụ thuộc của ΔD_{287}^{per} vào $[Mn^{2+}]_0$ tại thời điểm $t = 120s$ được thể hiện trên hình 6.



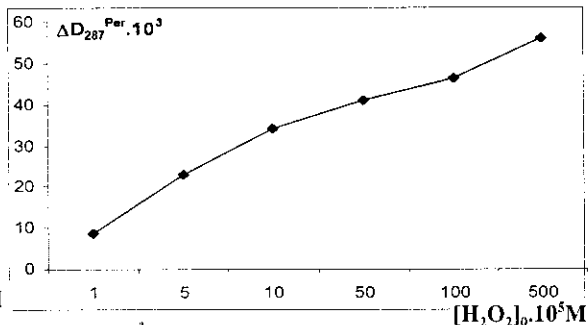
Hình 6: Ảnh hưởng của $[Mn^{2+}]_0$ đến ΔD_{287}^{per}

Hệ (I): $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-6} \div 10^{-4}$ M; pH = 9,5
 $\beta = 100$, $[H_2O_2]_0 = 10^{-4}$ M

Hình 6 cho thấy nồng độ đầu của $[Mn^{2+}]_0$ trong hệ (I) càng tăng thì ΔD_{287}^{per} tăng, tức là nồng độ Per tăng. Điều này hoàn toàn phù hợp với sự chuyển dịch cân bằng (1) và (2) về phía bên phải.

Bậc phản ứng theo $[Mn^{2+}]_0$ xác định được:

$$n_{Mn} = 0,21 \div 0,88.$$



Hình 7: Ảnh hưởng của $[H_2O_2]_0$ đến ΔD_{287}^{per}

Hệ (I): $[H_2O_2]_0 = 10^{-5}$ M $\div$ 10^{-3} M; pH = 9,5;
 $[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ M; $[DETA]_0 = 5 \cdot 10^{-4}$ M

d) Ảnh hưởng của H_2O_2

Tiến hành đo ΔD_{287}^{per} theo thời gian với $[H_2O_2]_0$ thay đổi như mô tả ở trên. Kết quả thí nghiệm xây dựng được đường cong động học sự tạo thành Per theo $[H_2O_2]_0$. Sự phụ thuộc của ΔD_{287}^{per} vào $[H_2O_2]_0$ tại thời điểm $t = 120s$ được minh họa trên hình 7.

Kết quả thí nghiệm cho thấy ΔD_{287}^{per} tăng khi $[H_2O_2]_0$ tăng, điều này phù hợp với cân bằng (2).

Bậc phản ứng theo $[H_2O_2]_0$ xác định được:

$$n_{H_2O_2} = 0,13 \div 0,59.$$

Từ các kết quả và công thức (1) thiết lập được biểu thức động học phản ứng tạo thành Per trong hệ (I):

$$W^{per} = \frac{[Mn]_0^{0,21 \div 0,88} \cdot [DETA]_0^{0,12 \div 0,66} \cdot [H_2O_2]_0^{0,12 \div 0,59}}{[H^+]_0^{-0,10 \div 0,62}}$$

IV - KẾT LUẬN

1. Chứng minh trong hệ (1) sự tạo thành phức trung gian hoạt động Per $[Mn(DETA)(H_2O_2)]$ có phổ hấp thụ electron cực đại tại $\lambda_{max} = 287$ nm.

2. Phức Per được tạo thành trong khoảng thời gian $t = 0 \div 120s$, đạt nồng độ cực đại tại $t = 120s$ và phân hủy khi $t > 120s$.

3. Đã thiết lập được biểu thức động học tạo thành phức trung gian hoạt động Per (W^{per}) phụ thuộc vào các yếu tố ảnh hưởng khác nhau trong hệ (I).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Catalysis Today, Volume 44, Issues 1-4, September 1998, 183 - 188.
2. Advances in catalysis activation of dioxygen by metal complexes, Focus on Catalysts, Volume 2003, Issue 12, December 2003, pp.8.
3. Nguyễn Văn Xuyên. Luận án tiến sĩ khoa học, Hà Nội (1994).
4. B. J. Hathaway. Science and Technology of Advanced Materials, in press, Corrected Proof. Available online December 2004.
5. Nguyễn Quang Tuyền, Đặng Xuân Tập, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. Tuyển tập các bài báo khoa học tại Hội nghị khoa học lần thứ 20 ĐHBKHN, Tr.186-191, Hà Nội 2006.