

**THIẾT LẬP CƠ CHẾ QUÁ TRÌNH XÚC TÁC PHÂN HỦY H₂O₂ BẰNG PHỨC
CHẤT CỦA Fe(II) VỚI DIETHYLENTRIAMIN TRONG HỆ**



**THE ESTABLISHMENT OF DECOMPOSING H₂O₂ CATALYZED BY THE
COMPLEX OF Fe(II) WITH DIETHYLENTRIAMINE IN THE SYSTEMS**



ThS. NGUYỄN THỊ THANH THÚY - Trường PHPT NK Trần Phú

ThS. VŨ THÀNH CÔNG - Trường ĐH Hải Phòng

TS. NGÔ KIM ĐỊNH - Trường ĐHHH

GS. TSKH. NGUYỄN VĂN XUYẾN - Trường ĐH Bách khoa Hà Nội

Tóm tắt:

Trong bài báo này nghiên cứu cơ chế quá trình phân hủy H₂O₂ được xúc tác bằng phức chất của Fe²⁺ với DETA theo phương pháp dùng chất ức chế. Kết quả cho thấy quá trình có phát sinh gốc tự do OH.

Abstract:

In this paper, the mechanism of the reaction decomposing H₂O₂ catalyzed by the complex of Fe²⁺ with diethylenetriamine (DETA) has been determined by the method of using concurrent inhibitors. The results show that the reaction takes place according to the radical chain mechanism with a generation of free active OH radical.

1. Mở đầu

Trong công trình [1] chúng tôi đã nghiên cứu sự tạo phức xúc tác của Fe²⁺ với ligand là Diethylenetriamin (DETA) và động học quá trình xúc tác phân hủy H₂O₂ trong hệ:
H₂O - Fe²⁺ - DETA - H₂O₂ (1)

Trong đó phức đóng vai trò chất xúc tác có thành phần [FeL²⁺] và hằng số bền K_b = 1,36.10⁶. Báo cáo này trình bày kết quả nghiên cứu cơ chế của quá trình nói trên trong hệ (1).

Cơ chế của quá trình xúc tác đồng thể oxi hóa – khử rất phức tạp, đa dạng và tùy thuộc vào nhiều yếu tố ảnh hưởng khác nhau. Việc thiết lập cơ chế có vai trò hết sức quan trọng cả trong lý thuyết và thực tế. Phương pháp sử dụng chất ức chế cạnh tranh (In) là một phương pháp hữu hiệu để xác định cơ chế của quá trình xúc tác đồng thể oxi hóa – khử.

Phương pháp này cho phép phát hiện, chứng minh sự phát sinh và huỷ diệt các gốc tự do HO[·], HO₂[·]...thứ tự phát sinh ở giai đoạn nào của mỗi loại gốc đó và xác định được hằng số tương tác của các gốc này với các chất trong quá trình phản ứng [3;4]

Các chất ức chế In được dùng để nghiên cứu là: Hydroquinon (Hq), Axit Ascorbic (Ac). Các chất này đều là những chất tác dụng đặc thù với gốc tự do HO[·] [5; 6].

2. Thục nghiệm

Cách tiến hành thực nghiệm được trình bày trong công trình [1]. Tốc độ phản ứng phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của các chất phản ứng trong hệ theo công thức:

$$WO_2 = \frac{\Delta V}{\Delta t \cdot V_{dd} \cdot 24,9}$$

* ΔV là biến thiên thể tích oxi trong khoảng thời gian Δt giây.

* V_{dd} (lít) là tổng thể tích dung dịch hỗn hợp phản ứng.

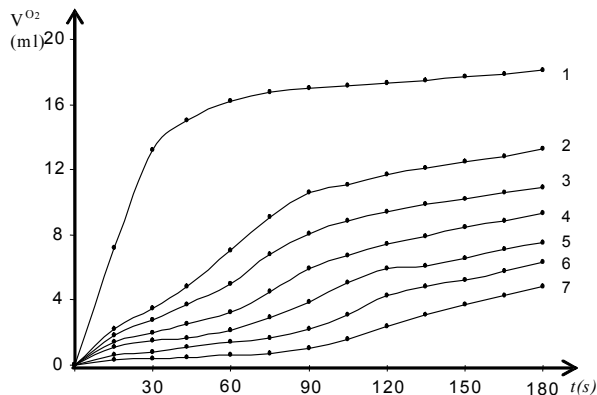
* 24,9 là hệ số chuyển đổi thể tích ra điều kiện tiêu chuẩn.

Từ các số liệu thực nghiệm xây dựng được các đường cong động học WO₂ - thời gian (t) phụ thuộc vào [Hq]₀; [Ac]₀.

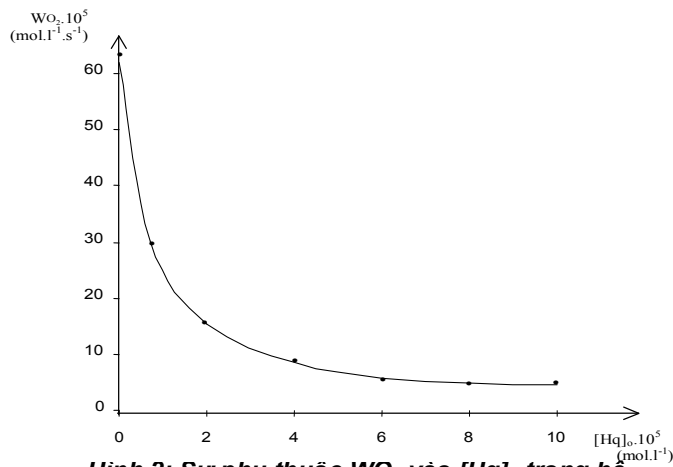
3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của chất ức chế Hq đến WO₂ trong các hệ: H₂O - Fe²⁺ - DETA - Hq - H₂O₂ (2)

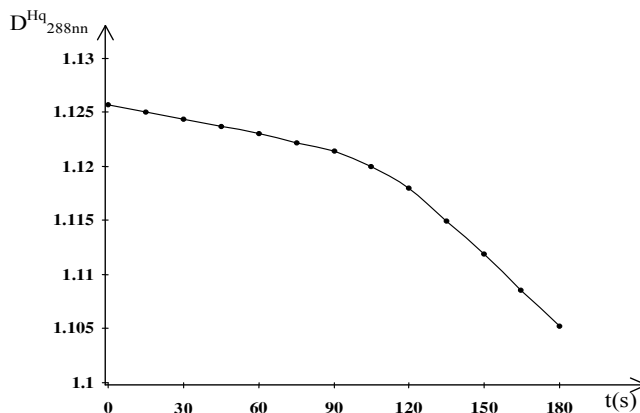
Kết quả được thể hiện trên các hình sau:



Hình 1: Ảnh hưởng của chất ức chế Hq đến thể tích khí O₂ thoát ra (V_{O₂})
 [Hq]₀ = (0; 1; 2; 4; 6; 8; 10) · 10⁻⁵ mol.l⁻¹ tương ứng với các đường: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7



Hình 2: Sự phụ thuộc W_{O₂} vào [Hq]₀ trong hệ
 H₂O - DETA - Fe²⁺ - Hq - H₂O₂
 [Fe²⁺]₀ = [DETA]₀ = 10⁻⁴ mol.l⁻¹; [H₂O₂] = 5 · 10⁻² mol.l⁻¹; pH = 3; t^oC = 30^oC
 [Hq]₀ = (0; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10) · 10⁻⁵ mol.l⁻¹



Hình 3: Sự tiêu hao của chất ức chế Hq trong hệ
 H₂O - DETA - Fe²⁺ - Hq - H₂O₂
 [Fe²⁺]₀ = [DETA]₀ = 1 · 10⁻⁴ mol.l⁻¹; [H₂O₂] = 5 · 10⁻² mol.l⁻¹; pH = 3; t^oC = 30^oC
 [Hq]₀ = 2 · 10⁻⁵ mol.l⁻¹; λ = 288 nm

Kết quả trên cho thấy:

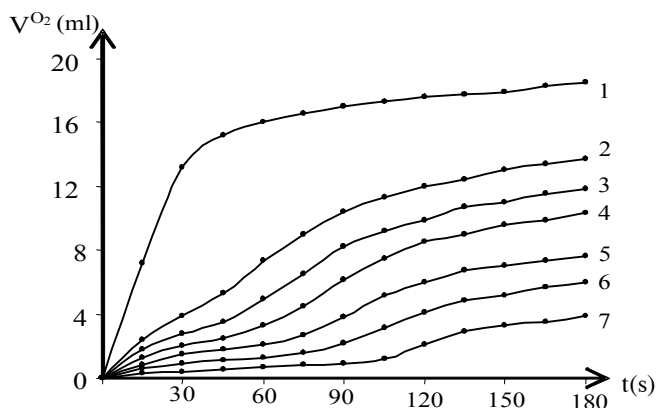
- Khi chưa có chất ức chế $[Hq]_0 = 0 \text{ mol.l}^{-1}$, thì tốc độ oxi thoát ra rất nhanh (đường cong 1).
- Khi có chất ức chế Hq vào thì tốc độ oxi thoát ra giảm xuống rõ rệt, nồng độ Hq càng lớn thì tốc độ thoát khí oxi giảm càng mạnh (tương ứng với các đường 2 ÷ 7)
- Khi $[Hq]_0 = (8; 10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, trong giai đoạn đầu thể tích oxi thoát ra không đáng kể, Hq đã gây ức chế hoàn toàn quá trình (chu kì cảm ứng).

Theo tác giả [5,6] Hq là chất có khả năng tương tác đặc thù với gốc $HO\cdot$, $Hq + HO\cdot$ đã làm giảm $[OH\cdot]$ tham gia vào giai đoạn tạo O_2 do đó V^{O_2} thoát ra (hình 1), tốc độ phản ứng WO_2 (hình 2) giảm đi theo chiều tăng $[Hq]_0$.

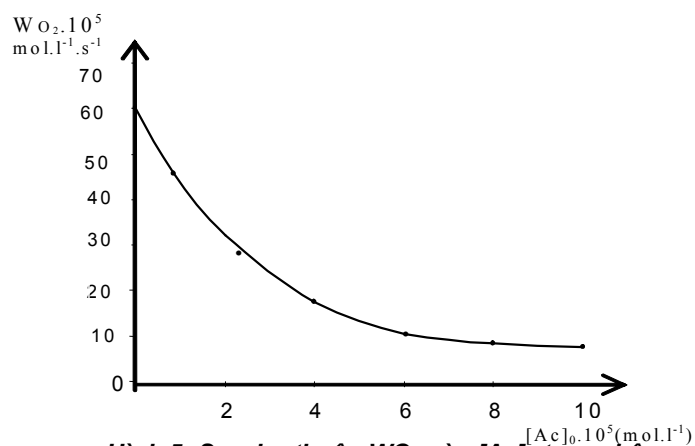
Kết quả trên chứng tỏ trong quá trình phản ứng đã sinh ra gốc $HO\cdot$ ở giai đoạn đầu (sinh mạch). Mặt khác, khi tương tác với $HO\cdot$ thì nồng độ của Hq cũng giảm theo thời gian như đã thể hiện trên hình 3. Đây cũng chính là một bằng chứng nữa về sự phát sinh gốc tự do $HO\cdot$.

3.2. Ảnh hưởng của chất ức chế Ac đến WO_2 trong các hệ: $H_2O - Fe^{2+} - DETA - Ac - H_2O_2$ (3)

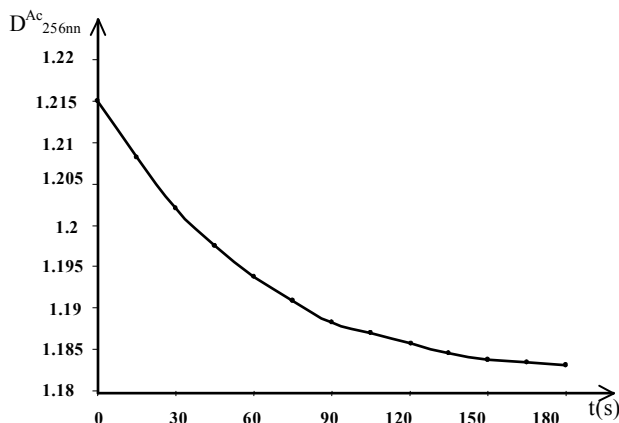
Nghiên cứu ảnh hưởng của chất ức chế Ac đến quá trình xúc tác phân hủy H_2O_2 trong hệ (3) cũng thu được kết quả tương tự như sự ảnh hưởng của chất ức chế Hq đến hệ (2) và được phản ánh trên các hình 4, 5, 6.



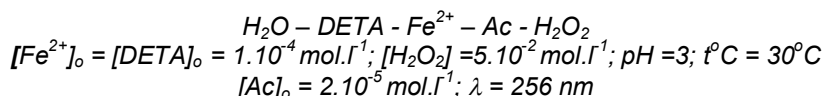
Hình 4: Ảnh hưởng của chất ức chế Ac đến VO_2
 $[Ac]_0 = (0; 1; 2; 4; 6; 8; 10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ tương ứng với các đường: 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7



Hình 5: Sự phụ thuộc WO_2 vào $[Ac]_0$ trong hệ
 $H_2O - DETA - Fe^{2+} - Ac - H_2O_2$
 $[Fe^{2+}]_0 = [DETA]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$; $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$; $pH = 3$; $t^\circ C = 30^\circ C$
 $[Ac]_0 = (0; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10) \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$



Hình 6: Sự tiêu hao của chất ức chế Ac trong hệ

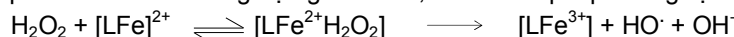


Tương tự như Hq thêm chất ức chế Ac vào hệ thì độ oxy thoát ra giảm xuống rõ rệt, nồng độ Ac càng lớn thì tốc độ thoát khí oxy giảm càng mạnh (tương ứng với các đường 2 ÷ 7 trên hình 4) - Khi $[Ac]_0 = (8; 10).10^{-5} mol.l^{-1}$, Ac đã gây ức chế hoàn toàn quá trình (chu kì cảm ứng).

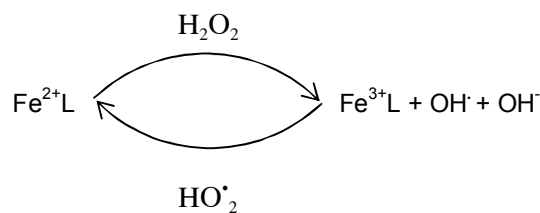
Theo tác giả [5,6] Ac là chất có khả năng tương tác đặc thù với gốc HO \cdot , Ac + HO \cdot đã làm giảm [OH \cdot] tham gia vào giai đoạn tạo O $_2$ do đó WO $_2$ (hình 5) giảm đi theo chiều tăng [Ac] $_0$.

Kết quả trên lại một lần nữa chứng tỏ trong quá trình phản ứng đã sinh ra gốc HO \cdot ở giai đoạn đầu (sinh mạch). Mặt khác, khi tương tác với HO \cdot thì nồng độ của Ac cũng giảm theo thời gian (hình 6), điều này thể hiện tính oxy hoá mạnh của HO \cdot .

Phương pháp ức chế cạnh tranh đã xác định được sự phát sinh gốc tự do HO \cdot ở giai đoạn đầu của quá trình xúc tác trong hệ nghiên cứu, do đó cho phép khẳng định diễn ra phản ứng:



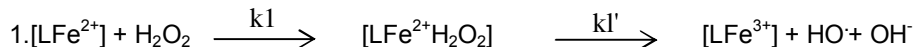
Tuy nhiên, trong dung dịch cũng có quá trình biến đổi Fe $^{3+}$ thành Fe $^{2+}$ điều đó thể hiện tính chất khử của HO $_2\cdot$ tạo thành chu trình thuận nghịch oxy hóa khử trong hệ như sau:



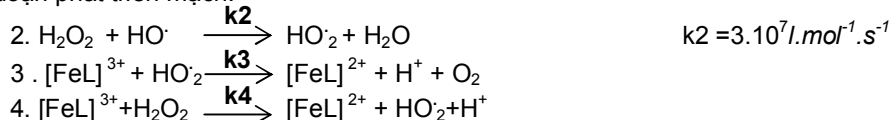
Trên cơ sở các nghiên cứu có thể thiết lập được cơ chế nguyên tắc của quá trình như sau:

Sơ đồ cơ chế nguyên tắc của quá trình:

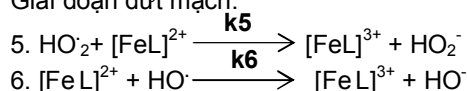
Giai đoạn sinh mạch:



Giai đoạn phát triển mạch:



Giai đoạn đứt mạch:



4. Kết luận

1. Bằng phương pháp sử dụng các chất ức chế cạnh, đã chứng minh được sự phát sinh gốc tự do HO \cdot trong quá trình phân huỷ H $_2$ O $_2$ dưới tác dụng xúc tác của phức Fe $^{2+}$ với ligan Dietyltri amin. Trên cơ sở tổng hợp các kết quả nghiên cứu sự tạo phức xúc tác, động học và cơ chế đã thiết lập sơ đồ cơ chế mạch gốc của quá trình

2. Gốc tự do HO \cdot sinh ra trong quá trình phản ứng là tác nhân có tính oxi hoá mạnh, oxi hoá được nhiều hợp chất hữu cơ có bản chất khác nhau, phân huỷ các chất độc hữu cơ trong xử lý nước thải bảo vệ môi trường...

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Vũ Thành Công, Nguyễn Thị Thanh Thủy, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Báo cáo toàn văn hội nghị toàn quốc các đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực Hoá lý và Hoá lý thuyết 2005*.

[2]. Trần Văn Nhân. *Hóa Lý*. NXB Giáo dục Hà Nội 1998.

[3]. Nguyễn Văn Xuyên. *Luận án Tiến sĩ khoa học*. Hà Nội 1994.

[4]. Nguyễn Văn Xuyên và Nguyễn Thị Hoa (1997), "*Cơ chế nguyên tắc phản ứng oxy hóa Indigocamin bằng H $_2$ O $_2$ dưới tác dụng xúc tác của phức Cu (II) - axit xitric*", Tạp chí hóa học và Công nghệ hóa chất, (N $^{\circ}$ 3), tr.17 – 20.

[5]. Rulliere C. *Femtosecond laser pulses, principles and experiments*. Springer.

[6]. SHARMA V.S., SCHUBERT J. *Catalytic Activity of Metal Chelates and Mixed - Ligand Complexes in the Neutral pH*. Region. I. Copper - Imidazole
J.Amer. Chem. Soc, N $^{\circ}$ 23, 6291, 1991.

Người phản biện: TS. Nguyễn Ngọc Khang