

Hệ có một cực trị duy nhất tại điểm  $(\frac{a}{c}, \frac{b}{c})$ . Đây là cực tiểu vì  $p^* = \frac{c^2 + b^2}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} > 0$ ,

$$z_{\min} = -\lambda^* = -\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}.$$

**Ví dụ 2:** Tìm cực trị của hàm hai biến  $z = \frac{x^2 + y^2}{1 - x^4 - y^4}$

**Giải.** Tập xác định của hàm  $z = \frac{x^2 + y^2}{1 - x^4 - y^4}$  là  $D = \{(x, y) \in \mathbb{R}^2 : x^4 + y^4 \neq 1\}$ . Đặt:

$$L(x, y, \lambda) = x^2 + y^2 + \lambda(1 - x^4 - y^4)$$

ta có hệ phương trình xác định điểm dừng của hàm  $z$  là:

$$\begin{cases} \frac{\partial L}{\partial x} = 0, \frac{\partial L}{\partial y} = 0 \\ L(x, y, \lambda) = 0 \\ x^4 + y^4 \neq 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} 2x - 4\lambda x^3 = 0, 2y - 4\lambda y^3 = 0 \\ x^2 + y^2 + \lambda(1 - x^4 - y^4) = 0 \\ x^4 + y^4 \neq 1 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} x = 0 \\ y = 0 \\ \lambda = 0 \end{cases}$$

Vậy hàm số có một điểm dừng duy nhất  $O(0,0)$ . Tính các biểu thức  $p, q, r$  ta có:

$$p = 2 + 10x^4 - 2y^4 + 12x^2y^2, \quad q = 2 - 2x^4 + 10y^4 + 12x^2y^2, \quad r = 0$$

Từ đó ta có  $p^* = p(0,0) = 2, q^* = q(0,0) = 2, r^* = r(0,0) = 0, \delta^* = r^{*2} - p^* q^* = -4$ . Áp dụng quy tắc đã nêu ta suy ra  $z$  có một cực trị duy nhất là giá trị cực tiểu  $z_{\min} = z(0,0) = 0$ .

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] **Б. П. Демидович.** Сборник задач и упражнений по математическому анализу. Издательство "Наука", 1972.

*Người phản biện: TS. Phạm Văn Minh; TS. Đoàn Quang Mạnh (ĐHHP)*

## NGHIÊN CỨU, ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XÚC TÁC CỦA MỘT SỐ PHỨC ĐỒNG THỂ TRONG PHẢN ỨNG CATALAZA INVESTIGATION, EVALUATION THE CATALYTIC ABILITY OF SOME HOMOGENEOUS COMPLEXES IN CATALAZA REACTION

**TS. NGÔ KIM ĐỊNH**  
*Bộ Giao thông vận tải*

### **Tóm tắt**

*Kết quả nghiên cứu cho thấy các phức chất nghiên cứu đều có hoạt tính xúc tác với quá trình Catalaza; hoạt tính xúc tác của mỗi phức phụ thuộc vào bản chất của cation kim loại, ligan tạo phức và điều kiện phản ứng.*

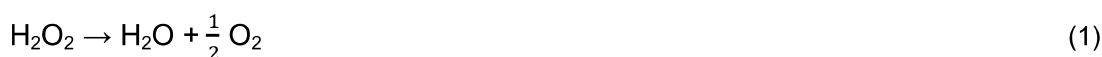
### **Abstract**

*Studying results showed that, all researched complexes regular catalysis action with catalaza process; catalysis action of complexes depend on nature of metal cation and making up complex ligan, and react conditions.*

### **1. Mở đầu**

$H_2O_2$  đã được loài người phát minh và sử dụng từ lâu đời do khả năng oxi hóa khá mạnh và dễ điều chế của nó. Đặc biệt, sau phát minh của Fenton (1894) về khả năng xúc tác của  $FeSO_4/H_2SO_4$  đối với quá trình phân hủy  $H_2O_2$  thành các gốc tự do, trong đó có gốc tự do  $OH^*$ , đã làm tăng khả năng ô xy hóa của  $H_2O_2$  lên nhiều lần. Do vậy, ứng dụng của  $H_2O_2$  đã được mở rộng trong nhiều lĩnh vực và cho kết quả thật đáng kinh ngạc [5,11].

Quá trình phân hủy  $H_2O_2$  xảy ra theo sơ đồ:



Quá trình (1) nếu xảy ra trong môi trường nước thì tốc độ phản ứng rất chậm. Tuy nhiên, khi có mặt  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} \leq 3$ ) hoặc phức xúc tác ở điều kiện phù hợp thì tốc độ phản ứng (1) sẽ tăng lên rất cao.

Cơ chế của phản ứng Fenton cho đến nay còn chưa được hoàn toàn sáng tỏ. Vậy cơ chế phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  khi có xúc tác phức xảy ra như thế nào và sản phẩm trung gian (gốc tự do) nào sẽ được tạo ra cũng là những vấn đề cần được nghiên cứu, làm rõ. Ngoài ra, phức chất nào có khả năng xúc tác và mức độ hoạt tính xúc tác của phức trong quá trình đều là những vấn đề cần được xác định [9,12].

Việc xác định khả năng xúc tác của phức chất và cơ chế của quá trình phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong hệ đồng thể có vai trò rất quan trọng đối với lý thuyết và thực tiễn. Về mặt lý thuyết: Nó làm rõ các quy luật về khả năng, mức độ hoạt tính xúc tác của phức chất đối với quá trình phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong hệ đồng thể; tác động của các yếu tố cấu trúc nguyên tử, phân tử của các thành phần tạo phức và của phân tử phức xúc tác; các điều kiện nhiệt động học, động học quá trình phản ứng đến khả năng xúc tác của phức chất. Qua đó, có thể xác định được các quy luật thực nghiệm giúp quá trình sử dụng phức xúc tác có hiệu quả; điều chỉnh và duy trì tính ổn định của hệ thống phản ứng.

## 2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Các hệ nghiên cứu

Để làm sáng tỏ một số vấn đề trên, một số hệ sau đây (Bảng 1) được chọn để nghiên cứu. Các kết quả nghiên cứu cụ thể đã được công bố trên các tạp chí chuyên ngành, các hội nghị khoa học chuyên ngành cấp quốc gia.

**Bảng 1. Các hệ nghiên cứu**

STT	Hệ	STT	Hệ
1	$\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}^{2+}-\text{Lm}-\text{HCO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}_2$ [1]	6	$\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{H}_4\text{L}-\text{H}_2\text{O}_2$ ; HL: axit citric [6]
2	$\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}^{2+}-\text{Acrylamit (Acry)}-\text{H}_2\text{O}_2$ [2]	7	$\text{H}_2\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{DETA}-\text{H}_2\text{O}_2$ [7]
3	$\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}^{2+}-\text{Histidin (His)}-\text{H}_3\text{BO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ [3]	8	$\text{H}_2\text{O}-\text{Co}^{2+}-\text{Axetylaxeton (Acac)}-\text{H}_2\text{O}_2$ [8]
4	$\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}^{2+}-\text{DETA}-\text{H}_2\text{O}_2$ [4]	9	$\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}^{2+}-\text{Lm}-\text{HCO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}_2$ [9]
5	$\text{H}_2\text{O}-\text{Mn}^{2+}-\text{En (Etylendiamin)}-\text{H}_2\text{O}_2$ [5]	10	$\text{H}_2\text{O}-\text{Cu}^{2+}-\text{Glu}-\text{H}_2\text{O}_2$ [10]

### 2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Để nghiên cứu, đánh giá khả năng xúc tác của các phức xúc tác trong quá trình Catalaza một số phương pháp sau đây đã được sử dụng:

- Xác định sự biến đổi thể tích Oxy ( $V_{\text{O}_2}$ ) thoát ra từ phản ứng phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  theo thời gian để xác định khả năng xúc tác của phức chất trong hệ.

- Sử dụng các chất ức chế có tương tác đặc thù với gốc tự do sinh ra trong hệ như hydroquinon (Hq) và axit ascorbic (Ac) có tương tác đặc thù với gốc tự do  $\text{OH}^*$ , ... để xác định sự có mặt gốc tự do ưu tiên tạo thành trong quá trình Catalaza.

- Phương pháp Điện cực phổ được sử dụng để nghiên cứu sự biến đổi trạng thái hóa trị của ion  $\text{M}^{2+}$  trong phức chất và quá trình xúc tác; qua đó cho phép đánh giá, suy đoán cơ chế quá trình xúc tác.

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Khả năng xúc tác của phức chất trong hệ Catalaza

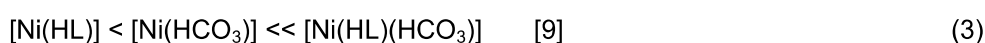
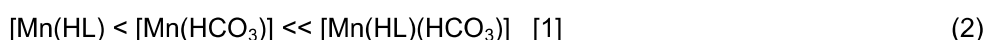
Các nghiên cứu về quá trình catalaza xảy ra trong các hệ nghiên cứu nêu ở bảng 1 đều cho thấy rằng:

- Phức chất tạo thành trong các hệ đều có hoạt tính xúc tác đối với quá trình catalaza. Tuy nhiên, mức độ xúc tác ở phức của các ion kim loại khác nhau và phụ thuộc vào cation kim loại tạo phức. Chẳng hạn, trong các nghiên cứu đều cho thấy hoạt tính xúc tác đối với quá trình catalaza của phức chất một số cation giảm theo trình tự sau:  $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Cu^{2+}$  [1]. Quy luật này được phản ánh qua tốc độ phản ứng catalaza khi sử dụng phức xúc tác của một số cation kim loại chuyển tiếp (xem bảng 2).

**Bảng 2. Tốc độ quá trình catalaza với xúc tác phức của một số cation kim loại**

$M^{2+}$	$Mn^{2+}$	$Fe^{2+}$	$Co^{2+}$	$Ni^{2+}$	$Cu^{2+}$
$W_{[M(HL)HCO_3]^{O_2}} \cdot 10^4, mol^{-1} \cdot l \cdot s$	1,10	0,85	0,80	0,75	0,69

- Mức độ xúc tác của các phức khác nhau của cùng một kim loại là khác nhau. Các nghiên cứu của nhiều tác giả đã cho thấy điều này. Ví dụ [1,9]:



Các nghiên cứu này còn cho thấy rằng, phức hỗn hợp ligand trong cầu nội luôn có hoạt tính xúc tác cao hơn rất nhiều so với phức chất đơn ligand.

- Các công trình [5,6,9,11,12] đã xác định  $K_b$  của phức chất nghiên cứu. Kết quả cho thấy độ bền của phức xúc tác ảnh hưởng đến khả năng xúc tác của chúng. Quy luật chung là khi  $K_b$  càng lớn thì phức càng bền, do đó càng làm giảm hoạt tính xúc tác của phức [9,12]. Điều này cũng cho nhận định về bản chất của ion kim loại chuyển tiếp ảnh hưởng đến khả năng tạo phức, độ bền và khả năng xúc tác trong quá trình catalaza.

### 3.2. Phức trung gian hoạt động

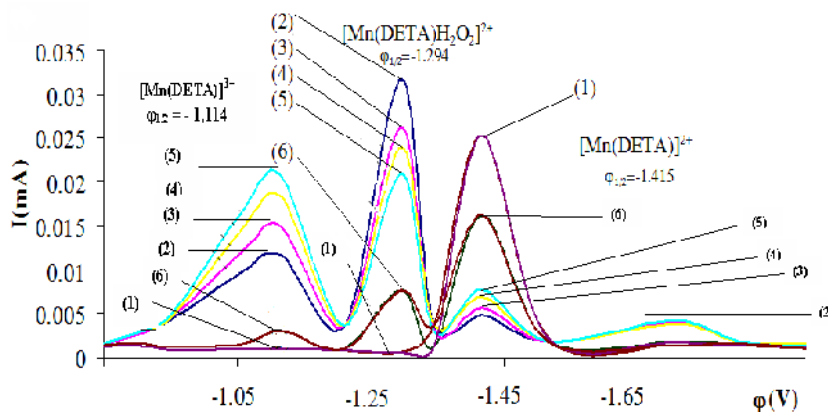
Các nghiên cứu đều cho thấy rằng: Phức xúc tác đóng vai trò quan trọng trong quá trình phân hủy  $H_2O_2$ . Trong quá trình catalaza, phân tử  $H_2O_2$  đã tham gia tạo phức với phức xúc tác vào cầu nội phức để tạo thành phức chất mới có thêm ligand là  $H_2O_2$ . Phức mới này được gọi là phức trung gian hoạt động (peroxo). Sơ đồ tạo peroxo:



Ví dụ:



Các nghiên cứu về điện cực phổ và các dữ liệu quang phổ (UV – VIS) đã chứng minh điều này. Ví dụ hệ:  $H_2O - Mn^{2+} - DETA - H_2O_2$  [4] được nghiên cứu ở các điều kiện sau: Ở điều kiện sau: pH = 9,5;  $[Mn^{2+}]_0 = [DETA]_0 = 5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[H_2O_2]_0 = 5 \cdot 10^{-2} M$ ; các đường 1, 2, 3, 4, 5 và 6 tương ứng với thời gian ghi phổ đồ là 15, 30, 45, 60, 100 và 120 giây.



Hình 1. Cực phổ đồ của hệ nghiên cứu theo thời gian [4]

Cùng với [4], các công trình [6,7,10,..] thông qua kết quả nghiên cứu cực phổ của phức tạo thành trong hệ catalaza đã chứng minh được rằng quá trình xúc tác có đi qua giai đoạn tạo peroxy  $[\text{Mn}(\text{DETA})\text{H}_2\text{O}_2]^{2+}$  (xem hình 1).

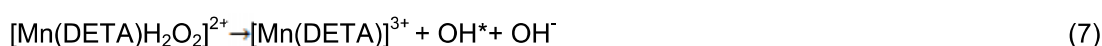
### 3.3. Sự phát sinh gốc tự do $\text{OH}^*$ và chu trình oxy hóa - khử thuận nghịch

#### 3.3.1. Sự phát sinh gốc tự do $\text{OH}^*$

Trong phức peroxy, sự phân bố lại mật độ electron giữa các thành phần tạo phức trong nội cầu, trong đó có  $\text{H}_2\text{O}_2$  đã dẫn đến sự phân hủy  $\text{H}_2\text{O}_2$  thành các gốc tự do chứa O. Các nghiên cứu nêu trên đã chứng minh được rằng: Quá trình catalaza chủ yếu hình thành gốc tự do  $\text{OH}^*$ . Trong quá trình này đã có sự chuyển electron từ  $\text{M}^{2+}$  cho ligand  $\text{H}_2\text{O}_2$  trong nội cầu phức peroxy theo sơ đồ sau:



Ví dụ:



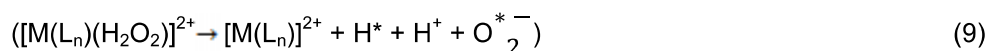
Cực phổ đồ trên hình 1 cũng cho thấy điều này.

Gốc tự do  $\text{OH}^*$  là tác nhân oxy hóa rất mạnh. Sự phát sinh tác nhân này từ phản ứng (6) là cơ sở khoa học quan trọng để ứng dụng quá trình catalaza vào nhiều quá trình khác nhau trong thực tế.

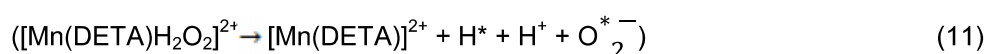
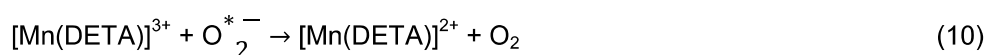
#### 3.3.2. Chu trình oxy hóa - khử thuận nghịch

Sự tạo thành gốc tự do  $\text{OH}^*$  từ phức peroxy làm xuất hiện trạng thái oxy hóa cao hơn của ion  $\text{M}^{2+}$  trong phức chất tạo thành sau quá trình (6).

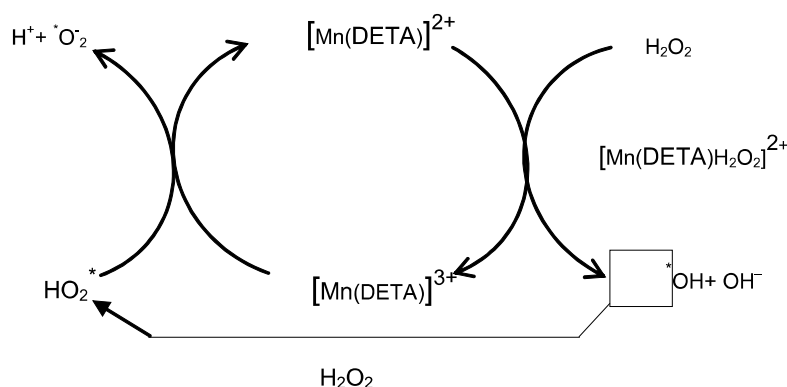
- Trong quá trình phản ứng, thông qua phức trung gian hoạt động có sự chuyển dịch trạng thái oxy hóa của  $\text{M}^{2+}$  sang  $\text{M}^{3+}$  và phục hồi  $\text{M}^{3+}$  thành  $\text{M}^{2+}$  ở các dạng phức tương ứng nhờ chất khử  $\text{O}_2^{*-}$  theo sơ đồ:



Ví dụ:



Các quá trình (6) và (8) lặp đi lặp lại sẽ tạo nên chu trình oxy hóa - khử thuận nghịch trong hệ catalaza. Ví dụ trong hệ  $\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}^{2+} - \text{DETA} - \text{H}_2\text{O}_2$  [4], quá trình có thể biểu diễn bằng sơ đồ sau:



Hình 2. Chu trình oxy hóa - khử thuận nghịch trong hệ  $\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}^{2+} - \text{DETA} - \text{H}_2\text{O}_2$

#### 4. Kết luận

1. Các quá trình catalaza trong điều kiện nghiên cứu xảy ra với tốc độ cao chủ yếu nhờ xúc tác phức tạo thành giữa cation kim loại chuyển tiếp với anion hữu cơ hoặc với hợp chất là ligand mà phân tử có tính âm điện cao.

2. Hoạt tính xúc tác của phức phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau nhưng chủ yếu là vào bản chất cation tạo phức, ligand và điều kiện tạo phức cũng như phản ứng catalaza.

3. Quá trình xúc tác có tạo thành phức trung gian hoạt động (peroxo) theo chu trình oxy hóa – khử thuận nghịch là tác nhân chuyển hóa  $H_2O_2$  thành gốc tự do  $OH^*$  có hoạt tính oxy hóa rất mạnh.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Vũ Thị Kim Loan, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. Tính chất xúc tác của phức Mn (II) với các Ligand Lumomagnezon(Lm) và  $HCO_3^-$  trong hệ:  $H_2O$ -  $Mn^{2+}$  - $HCO_3^-$  -Lm- $H_2O_2$ . Tạp chí Hoá học, T.43, số 2, Tr.215-218, 2005.
- [2] Lê Thị Hồng Thúy, Vũ Thị Kim Loan, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Nghiên cứu sự tạo phức và động học của phản ứng phân huỷ  $H_2O_2$  trong hệ:  $H_2O$ -  $Mn^{2+}$  - Acrylamit(Acry) -  $H_2O_2$* . Tuyển tập các 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, Tr.228- 233, Hà Nội -12/2005. Nhà xuất bản Văn hoá thông tin, 2005.
- [3] Vũ Thị Kim Loan, Nguyễn Thống Nhất, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Nghiên cứu động học quá trình xúc tác oxy hoá Indigocarmine (Ind) trong hệ:  $H_2O$ -  $Mn^{2+}$  - Histidin(His)- $H_3BO_3$ - Ind -  $H_2O_2$* . Tuyển tập các 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, Tr.228- 233, Hà Nội -12/2005. Nhà xuất bản Văn hoá thông tin, 2005.
- [4] Nguyễn Quang Tuyển, Đặng Xuân Tập, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Nghiên cứu động học phản ứng Peroxydaza trong hệ  $H_2O$  -DETA -  $Mn^{2+}$  -  $H_2O_2$  (I)*. Tạp chí Hoá học, T.46 (5A), Tr. 236- 240, 2008.
- [5] Trần Thị Minh Nguyệt (2002). *Luận án Tiến sĩ Hóa học*. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [6] Nguyễn Văn Dương (2011). *Luận án Tiến sĩ Hóa học*. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [7] Vũ Thành Công, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Động học sự tạo thành phức chất trung gian hoạt động trong hệ:  $H_2O$  -  $Fe^{2+}$  - DETA -  $H_2O_2$* . Tạp chí Hoá học, T.47(2A), tr.78 -83, 2009.
- [8] Lê Văn Huỳnh, Nguyễn Văn Xuyên, Nguyễn Minh Tuyển, Nguyễn Hữu Khôi, Ngô Kim Định. *Nghiên cứu thành phần và hằng số bền của phức  $Co^{2+}$  với Axetylaxeton (Acac) bằng phương pháp cực phổ và phương pháp đường cong bão hòa*. Tạp chí Hoá học, T.49 (5AB), tr.670 - 674, 2011.
- [9] Vũ Thị Kim Loan (2008). *Luận án Tiến sĩ Hóa học*. Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [10] Nguyễn Thị Thanh Thúy, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Nghiên cứu sự tạo thành và hoạt tính xúc tác của  $Cu^{2+}$  với axit Glutamic (Glu) cho phản ứng oxy hóa Indigocarmine (Ind) trong hệ  $H_2O$  -  $Cu^{2+}$  - Glu -  $H_2O_2$  [1]*. Tạp chí Hóa học, T.47 (2A), Tr. 522 – 525, 2009.
- [11] Konrad Stemmler, Urs von Gunten (2000) *OH radical-initiated oxidation of organic compounds in atmospheric water phases: part 1. Reactions of peroxy radicals derived from 2-butoxyethanol in water*. Atmospheric Environment, 34(25), pp. 4241-4252.
- [12] Сычёв А.Я., Исак В.Г., Пфаннмеллер У (1979) *Определение констант и неорганическими веществами в условиях каталитического разложения  $H_2O_2$* . ж. физ. Хим, 53(11), С. 2790.
- [13] Lê Văn Huỳnh, Nguyễn Văn Xuyên, Nguyễn Minh Tuyển, Ngô Kim Định. *Nghiên cứu cơ chế phản ứng Catalaza được xúc tác bởi phức  $[Co(ACAC)]^{2+}$  bằng phương pháp dùng chất ức chế và phương pháp cực phổ*. Tạp chí Hóa học, T.49, số 5AB, Tr.323-329, 2011.

**Người phản biện: TS. Phạm Tiến Dũng; TS. Nguyễn Ngọc Khang**