

CƠ CHẾ CỦA PHẢN ỨNG XÚC TÁC PHÂN HỦY H_2O_2 BẰNG PHỨC $\text{Mn}(\text{Acry})^{2+}$ TRONG HỆ $\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}^{2+} - \text{Acry} - \text{H}_2\text{O}_2$ (I)

ThS. Lê Thị Hồng Thúy

Trường Đại học Công nghiệp Thực phẩm Tp.HCM

Ngày gửi bài: 17/6/2015 Ngày chấp nhận đăng: 20/8/2015

TÓM TẮT

Phản ứng phân hủy hydrogen peroxide (H_2O_2) thường được dùng như một phản ứng chuẩn để xác định hoạt tính xúc tác của các phức kim loại. Trong bài này chúng tôi đề xuất cơ chế nguyên tắc của phản ứng phân hủy hydrogen peroxide với sự có mặt của phức xúc tác $\text{Mn}(\text{Acry})^{2+}$. Cơ chế nguyên tắc của phản ứng này dựa trên cơ sở ứng dụng các chất ức chế và chất cạnh tranh. Các chất ức chế đặc thù với gốc tự do $\cdot\text{OH}$ được sử dụng là axit ascorbic (Ac), hydroquinon (Hq). Kết quả nghiên cứu đã xác định được hệ số vận tốc $k_{\text{Ind} + \cdot\text{OH}}$ và cho thấy quá trình phân hủy H_2O_2 xảy ra theo cơ chế gốc.

Từ khóa: Mangan, xúc tác phức, phản ứng phân hủy H_2O_2 .

THE MECHANISM OF H_2O_2 DECOMPOSITION REACTION CATALYZED BY $\text{Mn}(\text{Acry})^{2+}$ IN $\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}^{2+} - \text{Acry} - \text{H}_2\text{O}_2$ SYSTEM

Abstract

The decomposition of hydrogen peroxide (H_2O_2) is often used as a standard reaction to determine the catalytic activity of metal complexes. In this study, we propose the mechanism of the hydrogen peroxide decomposition reaction in presence of $\text{Mn}(\text{Acry})^{2+}$ complexes. The reaction mechanism is based on utilization of inhibitors and competing inhibitors. By using the particular inhibitors such as acid ascorbic (Ac) and hydroquinon (Hq), $k_{\text{Ind} + \cdot\text{OH}}$, was determined. Beside, this result demonstrated that the hydrogen peroxide decomposition occurred by radical mechanism.

Keywords: Manganese, catalytic metal complexes, hydrogen peroxide decomposition.

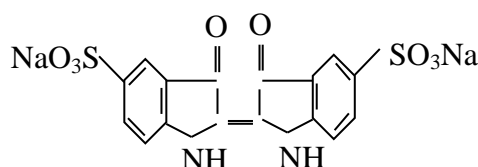
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Việc thiết lập cơ chế của quá trình xúc tác oxy hóa - khử bằng phức chất có vai trò rất quan trọng trong lý thuyết và thực tiễn. Sử dụng các chất ức chế và các chất cạnh tranh được xem như một phương pháp hiệu quả và tối ưu để nghiên cứu và thiết lập cơ chế nguyên tắc của quá trình xúc tác phân hủy H_2O_2 bằng phức chất - xúc tác. Phương pháp này không những cho phép phát hiện sự có mặt của các gốc tự do $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$... sinh ra trong hỗn hợp phản ứng với giới hạn nồng độ rất nhỏ ($10^{-12} \div 8 \cdot 10^{-11} \text{M}$), mà còn xác định được hằng số tốc độ phản ứng giữa các gốc này với các chất phản ứng trong quá trình xúc tác.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Các hóa chất sử dụng có độ sạch tinh khiết phân tích (PA).

- Chất oxi hóa H_2O_2
- Chất xúc tác: phức chất của Mn^{2+} với acrylamit (Acry)
- Chất bị oxy hoá: Indigocamin (Ind)



Hình 1: Công thức hoá học của indigocamin

Thực nghiệm được tiến hành như sau: cho vào bình phản ứng lần lượt nước cất hai lần, Acry, Mn^{2+} , $HClO_4$ hoặc $NaOH$ (để điều chỉnh đến pH cần thiết của hỗn hợp phản ứng). Khi đã đạt được pH xác định, hỗn hợp phản ứng tiếp tục phản ứng từ 2 - 3 phút thì cho chất ức chế, chất bị oxi hóa, H_2O_2 , sao cho tổng thể tích của hỗn hợp phản ứng là 30ml. Thời điểm cho H_2O_2 vào được xem là mốc bắt đầu của quá trình phản ứng, kèm theo hiện tượng thoát khí O_2 . Theo dõi tốc độ thoát khí O_2 thông qua việc đo thể tích oxy thoát ra V^{O_2} (ml) theo biến thiên thời gian $\Delta\tau = 30(s)$.

Từ giá trị thể tích khí oxy thoát ra V^{O_2} , ta tính được tốc độ của quá trình xúc tác phân huỷ H_2O_2 dựa vào công thức:

$$W^{O_2} = \frac{\Delta V^{O_2}}{24,9 \cdot \Delta\tau \cdot V_{dd}} \quad (\text{mol.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \quad (1)$$

Trong đó, W^{O_2} : là tốc độ phản ứng phân huỷ H_2O_2 .

$\Delta\tau$: Khoảng thời gian giữa hai thời điểm đo thể tích oxy thoát ra.

ΔV^{O_2} : Sự biến đổi thể tích oxy trong khoảng thời gian $\Delta\tau$.

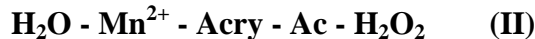
24,9: Hệ số chuyển thể tích oxy ở điều kiện tiêu chuẩn.

$V_{dd} = 30 \text{ ml}$: Tổng thể tích hỗn hợp phản ứng.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

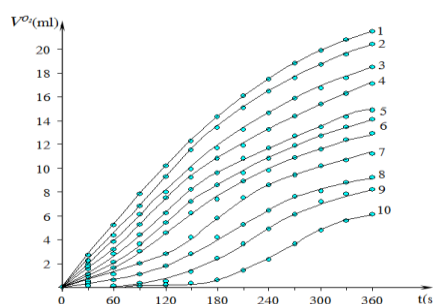
3.1. Ảnh hưởng của chất ức chế Axit ascorbic (Ac) đến hệ (I)

Khi thêm chất ức chế Ac vào hệ (I) chúng ta sẽ thu được hệ:



Thực nghiệm được tiến hành trong điều kiện: $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$; $[Acry]_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; $pH = 9$; $[Ac]_0 \cdot 10^5 = (0 - 6,0) \text{ M}$.

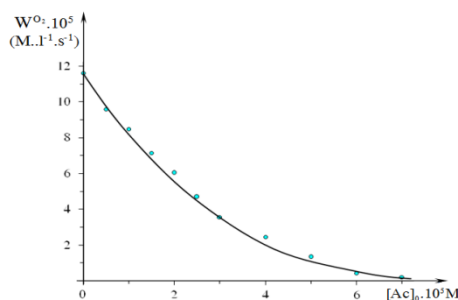
Sự biến đổi của thể tích oxy thoát ra theo thời gian khi có mặt Ac trong hệ (II) được thể hiện ở hình 2.



Hình 2: Sự biến đổi thể tích oxy thoát ra theo thời gian tại mỗi giá trị $[Ac]_0$.

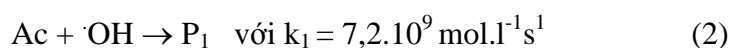
| | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|---|-----|---|-----|---|-----|---|---|---|----|
| $[Ac]_0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ | 0 | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 | 2.5 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Đường cong | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |

Từ các số liệu trên hình 2, lấy $\Delta t = 60s$, áp dụng công thức (1) ta tính được tốc độ thoát khí oxy của quá trình xúc tác phân huỷ H_2O_2 . Kết quả được thể hiện trong hình 3.



Hình 3: Sự phụ thuộc của W^{O_2} vào $[Ac]_0$.

Từ hình 3 cho thấy: Khi chưa có mặt chất ức chế ($[Ac]_0 = 0$) thì tốc độ phản ứng phân huỷ H_2O_2 (W^{O_2}) đạt giá trị lớn nhất (đường số 1). Khi thêm chất ức chế Ac vào hệ (II), thể tích oxy thoát ra giảm dần theo chiều tăng của $[Ac]_0$, do đó tốc độ của quá trình catalaza cũng giảm dần (đường số 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 trên hình 1a). Điều này có thể giải thích là chất ức chế (Ac) có mặt trong hệ (II) đã cạnh tranh giành gốc tự do sinh ra và phản ứng theo phương trình:



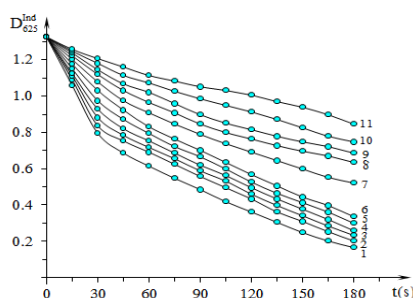
Do đó gốc tự do $\cdot OH$ sinh ra bị mất dần, quá trình chuyển tiếp $\cdot OH$ thành O_2 giảm, tốc độ của quá trình phân huỷ H_2O_2 giảm (hình 3). Điều này cũng khẳng định rằng gốc tự do $\cdot OH$ cũng được tạo ra trong hệ (II) và đã tương tác với chất ức chế. Nói một cách khác là quá trình phân huỷ H_2O_2 của hệ (II) phải trải qua giai đoạn tạo gốc tự do $\cdot OH$.

Mặt khác, để khẳng định sự phát sinh gốc tự do $\cdot OH$, bằng cách đo độ hấp thụ của chất ức chế Ind. Khi đó, hệ (II) sẽ chuyển thành hệ (III):



Xây dựng được các đường cong động học $D_{265}^{Ind} - t$ phụ thuộc vào $[Ac]_0$, thực hiện đo ở bước sóng $\lambda_{max(Ac)} = 265\text{nm}$ trong khoảng thời gian 180 giây tương ứng với điều kiện:

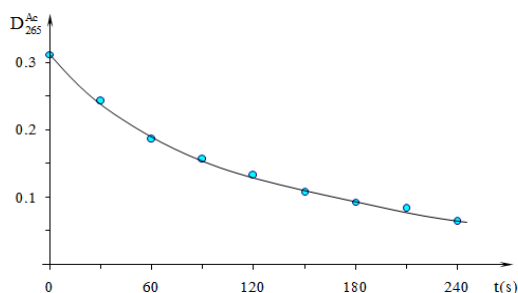
$[Mn^{2+}]_0 = 10^{-5}\text{M}$; $[Acry]_0 = 6.10^{-4}\text{M}$; $[H_2O_2]_0 = 1.10^{-2}\text{M}$; $[Ind]_0 = 2.10^{-5}\text{M}$; pH = 9. Kết quả nghiên cứu được thể hiện trên hình 4.



Hình 4: Sự biến đổi của D_{265}^{Ind} theo thời gian tại mỗi giá trị $[Ac]_0$.

| | | | | | | | | | | | |
|------------|---|-----|---|-----|---|-----|---|---|---|----|----|
| $[Ac]_0$ | 0 | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Đường cong | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |

Từ số liệu hình 4, chúng tôi chọn $[Ac]_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ để đo mức độ tiêu hao ức chế theo thời gian. Kết quả được trình bày trên hình 5.

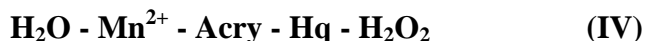


Hình 5. Sự tiêu hao ức chế Ac theo thời gian.

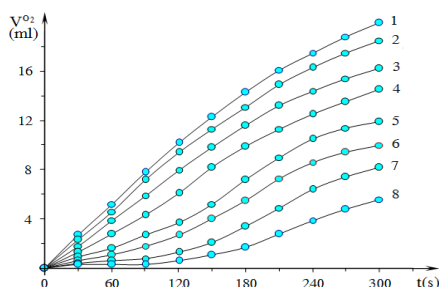
Từ kết quả trên hình 5 cho thấy: mật độ quang của Ac giảm dần, nồng độ chất ức chế Ac giảm dần theo thời gian. Như vậy, trong khi H_2O_2 bị phân huỷ thì Ac cũng bị tiêu hao. Mặt khác, do tương tác đặc thù của chất ức chế axit ascorbic (Ac) với gốc tự do $\cdot OH$ ($k_{Ac + HO\cdot} = 7,25 \cdot 10^9 \text{ mol.l}^{-1}\text{s}^{-1}$) [2]) nên một lần nữa khẳng định rằng có sự phát sinh và huỷ diệt gốc tự do $\cdot OH$ trong hệ (I) và quá trình diễn ra theo cơ chế mạch - gốc.

3.2. Ảnh hưởng của chất ức chế Hydroquinon (Hq) đến hệ (I):

Khi thêm chất ức chế Hq vào hệ (I) chúng ta sẽ thu được hệ:

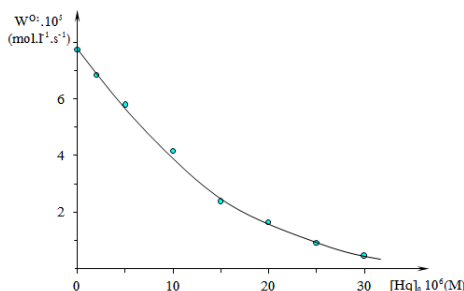


Kết quả thực nghiệm nghiên cứu hệ (IV) trong điều kiện: $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-4}M$; $[Acry]_0 = 6 \cdot 10^{-3}M$; $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-1}M$; pH = 9. Sự biến đổi của thể tích oxy thoát ra theo thời gian tại mỗi giá trị $[Hq]_0$ trong hệ (IV) được thể hiện ở hình 6.



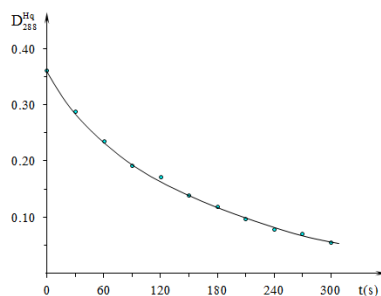
Hình 6: Sự biến đổi thể tích oxy thoát ra theo thời gian tại mỗi giá trị $[Hq]_0$.

Từ các số liệu trong hình 6, lấy $\Delta\tau = 60s$ và áp dụng công thức (1) ta thiết lập được mối quan hệ giữa W^{O_2} với $[Hq]_0$. Kết quả được trình bày ở hình 7.



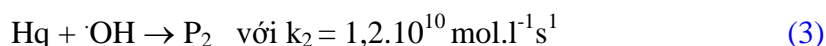
Hình 7: Sự phụ thuộc của W^{O_2} vào $[Hq]_0$.

Từ số liệu thực nghiệm phản ánh trên hình 6 và hình 7 cho thấy: Thể tích oxy thoát ra (V^{O_2}) đạt giá trị lớn nhất khi nồng độ $[Hq]_0$ (đường 1 - hình 6). Khi tăng $[Hq]_0$ thì V^{O_2} sinh ra do phản ứng phân huỷ H_2O_2 giảm dần (đường 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 ở hình 6). Chứng tỏ, tốc độ phản ứng W^{O_2} giảm dần theo chiều tăng nồng độ Hq. Hơn nữa, tương tự như trong trường hợp với chất ức chế Ac, chúng tôi cũng theo dõi được sự biến đổi mật độ quang của chất ức chế Hq tại bước sóng hấp thụ cực đại của nó $\lambda_{max}(Hq) = 288nm$ trong khoảng thời gian 180 giây ứng với các điều kiện: $[Mn^{2+}]_0 = 10^{-4}M$; $[Acry]_0 = 6.10^{-3}M$; $[H_2O_2]_0 = 1.10^{-1}M$; $[Hq]_0 = 1,5.10^{-6}M$; $pH = 9$. Kết quả nghiên cứu được biểu diễn trên đồ thị hình 8.



Hình 8: Sự tiêu hao chất ức chế Hq theo thời gian.

Theo các kết quả trên, ta cũng đi đến kết luận rằng trong hệ (IV) có sự phát sinh gốc tự do $\cdot OH$. Chất ức chế Hq đã tương tác cạnh tranh để giành $\cdot OH$ làm kìm hãm sự tạo thành O_2 theo phương trình:

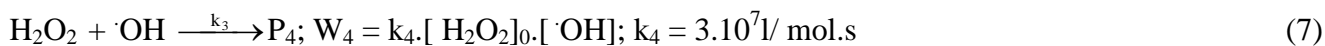
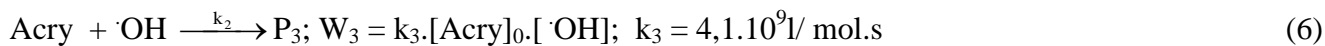
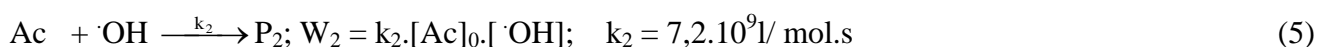
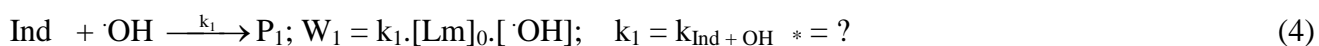


Do đó, W^{O_2} giảm xuống và nồng độ của Hq cũng giảm dần theo thời gian do Hq bị oxy hoá bởi gốc $\cdot OH$. Điều này cũng khẳng định cơ chế của quá trình phân huỷ H_2O_2 theo hệ (I) là cơ chế mạch - gốc.

3.3. Xác định $k_{Ind + \cdot OH}$ dựa vào hệ :



Đối với hệ (III) có các phản ứng cạnh tranh gốc tự do $\cdot OH$ sau [2], [6]



Từ các phản ứng giai đoạn trên và theo [3] ta rút ra được công thức tính $k_{Ind + \cdot OH}$ như sau:

$$\frac{1}{\Delta C_1} = a + \frac{1}{k} \cdot \frac{k_2[Ac]_0 + k_3[H_2O_2]_0}{[Ind]_0} \quad (8)$$

Trong đó: ΔC_1 là biến thiên nồng độ của Ind ứng với mỗi giá trị nồng độ đầu $[Ac]_0$ sau khoảng thời gian $\Delta \tau = 60s$; ΔC_1 được xác định theo công thức [8]:

$$\Delta C_1 = \frac{\Delta D_1}{\epsilon.d} \quad (9)$$

với ΔD_1 là độ giảm mật độ quang của Ind trong khoảng thời gian $\Delta \tau = 60s$ và $\varepsilon = 1,02.10^4$ l/mol.cm, $d = 1cm$.

$$\text{Đặt } y = \frac{1}{\Delta C_1}; \quad b = \frac{a}{k_1}; \quad x = \frac{k_2[Ac]_0 + k_3[H_2O_2]_0}{[Ind]_0}$$

Ta sẽ được phương trình dạng: $y = a + bx$

với a, b ở được xác định theo công thức:

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (11)$$

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (12)$$

n- là số điểm đo được và bằng số giá trị nồng độ của Ac được sử dụng

Từ các dữ kiện thu được khi nghiên cứu động học của hệ (III), các hằng số tốc độ ở các phản ứng giai đoạn (4) ÷ (7) và theo các công thức ở trên ta có thể tính được các cặp giá trị x, y tương ứng với mỗi nồng độ $[Ac]_0$ và các giá trị ΔD_1 được tính tại $\Delta t = 30$ giây. Các giá trị x, y được tính ở bảng 1:

Bảng 1: Các giá trị x và y trong phương trình $y = a + bx$ của hệ:

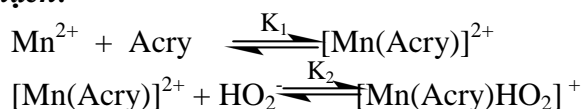
| H₂O – Mn²⁺ - Acry - Ac - Ind – H₂O₂ (III) | | | | | | | | |
|--|-------------------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|------------------|----------------|
| n | [Ac] ₀ | ΔD_1 | ΔC_1 | Y | $k_2.[Ac]_0$ | $k_3.[Acry]_0$ | $k_4.[H_2O_2]_0$ | x |
| 1 | $0,5.10^{-5}$ | 0,452 | $4,43.10^{-5}$ | $2,26.10^{-4}$ | $3,60.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $14,0.10^{10}$ |
| 2 | $1,0.10^{-5}$ | 0,446 | $4,37.10^{-5}$ | $2,29.10^{-4}$ | $7,20.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $14,2.10^{10}$ |
| 3 | $1,5.10^{-5}$ | 0,434 | $4,25.10^{-5}$ | $2,35.10^{-4}$ | $10,8.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $14,4.10^{10}$ |
| 4 | $2,0.10^{-5}$ | 0,306 | $3,00.10^{-5}$ | $3,33.10^{-4}$ | $14,4.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $14,6.10^{10}$ |
| 5 | $2,5.10^{-5}$ | 0,297 | $2,91.10^{-5}$ | $3,43.10^{-4}$ | $18,0.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $14,8.10^{10}$ |
| 6 | $3,0.10^{-5}$ | 0,217 | $2,13.10^{-5}$ | $4,70.10^{-4}$ | $21,6.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $14,9.10^{10}$ |
| 7 | $4,0.10^{-5}$ | 0,208 | $2,04.10^{-5}$ | $4,90.10^{-4}$ | $28,8.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $15,3.10^{10}$ |
| 8 | $5,0.10^{-5}$ | 0,196 | $1,92.10^{-5}$ | $5,20.10^{-4}$ | $36,0.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $15,7.10^{10}$ |
| 9 | $6,0.10^{-5}$ | 0,186 | $1,82.10^{-5}$ | $5,48.10^{-4}$ | $43,2.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $16,0.10^{10}$ |
| 10 | $7,0.10^{-5}$ | 0,179 | $1,75.10^{-5}$ | $5,70.10^{-4}$ | $50,4.10^4$ | $2,46.10^6$ | $3,1.10^5$ | $16,4.10^{10}$ |

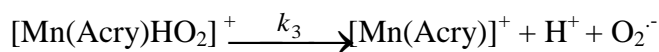
Sau khi lập trình cho máy tính PC [3] chúng tôi tính được hằng số tốc độ $k_{Ind + HO.} = 5,985.10^9$ (l.mol⁻¹.s⁻¹). Kết quả này phù hợp với các kết quả của [4]: $k_{Ind + HO.} = 7,1.10^9$ (l.mol⁻¹.s⁻¹). [5]: $k_{Ind + HO.} = 1,87.10^9$ (l.mol⁻¹.s⁻¹). 0,434

3.4. Cơ chế nguyên tắc của quá trình phân hủy H₂O₂ bằng phức [Mn(Acry)]₂⁺

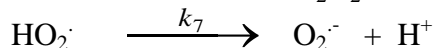
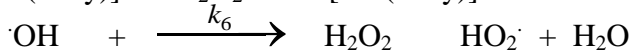
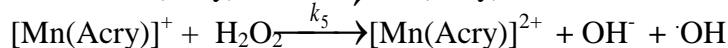
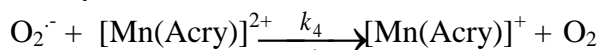
Trên cơ sở tổng hợp các kết quả thu được, chúng tôi đề nghị cơ chế của quá trình xúc tác phân hủy H₂O₂ (quá trình catalaza) được xúc tác bằng phức một nhân [Mn(Acry)]₂⁺ diễn ra theo cơ chế mạch gốc như sau:

Sinh mạch:

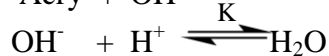
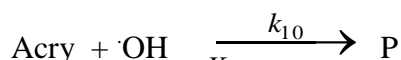
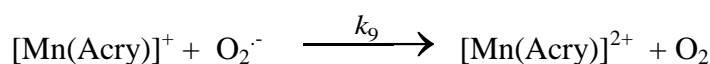
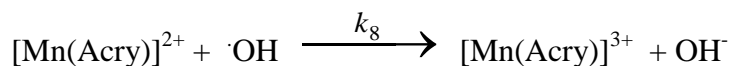




Phát triển mạch:



Đứt mạch:



Trên đây là sơ đồ cơ chế nguyên tắc của quá trình catalaza ở dạng đơn giản nhất, cơ bản nhất. Trên thực tế, sơ đồ cơ chế của quá trình có thể phức tạp hơn nhiều.

4. KẾT LUẬN

Dựa vào các kết quả nghiên cứu cho phép ta rút ra các kết luận như sau:

- Đã chứng minh được sự phát sinh và huỷ diệt các gốc tự do $\cdot\text{OH}$ với khả năng oxy hoá cao, có thể sử dụng để oxy hoá nhiều hợp chất hữu cơ khác nhau.

- Đã chứng minh được quá trình catalaza trong hệ diễn ra theo cơ chế mạch - gốc và tính được hằng số tốc độ phản ứng oxy hóa cơ chất Ind bởi gốc $\cdot\text{OH}$:

$$k_{\text{Ind} + \text{HO}\cdot} = 5,985 \cdot 10^9 \text{ (l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

Các kết quả nghiên cứu thu được có thể là cơ sở khoa học để ứng dụng giải quyết nhiều vấn đề thực tiễn khác nhau trong công nghiệp hóa chất, thực phẩm, dược phẩm, oxy hóa phân huỷ các chất độc hại trong xử lý nước thải công nghiệp, dự báo ô nhiễm và bảo vệ môi trường.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Hồ Việt Quý, *Phức chất trong hóa học*, NXB KHKT, Hà Nội, 1999.
- [2]. Trần Thị Minh Nguyệt, *Luận án tiến sĩ*, Hà Nội, 2002
- [3]. Nguyễn Văn Xuyên, Trần Quang Huân, Trần Xuân Hoàn, Trần Thị Minh Nguyệt, "Xác định hằng số tốc độ của gốc tự do $\cdot\text{OH}$ với hợp chất hữu cơ S trên cơ sở lập trình bằng ngôn ngữ Foxpro và Pascal", *Tuyển tập báo cáo khoa học tại hội nghị toàn quốc về Hóa lý và hóa lý thuyết*, tr.245 -252, 1999.
- [4]. El-Shobaky, G.; Radwan, N. R. E.; Radwan, F.M. *Ads Sci Technol*, p.16- 9 – 733, 1998.
- [5]. Fogal, G.; Attia, A. A.; El-Shobaky, G. *Ads Sci Technol*, p.16 – 381, 1998
- [6]. Ibrahim, Mohamed El-Maazawi, AhmedB. Zaki, "Kinetics and Mechanisms of Decomposition Reaction of Hydrogen Peroxide in Presence of Metal Complexes", *Salem et al*, p. 644-666, 2000.