
NGHIÊN CỨU SỰ TẠO PHỨC XÚC TÁC CỦA ION Mn^{2+} VỚI AXIT GLUTAMIC

STUDY ON COMPLEX CATALYST FORMATION OF Mn^{2+} ION WITH GLUTAMIC ACID

NGUYỄN TIẾN KHÍ^(*), NGUYỄN VĂN XUYẾN^(**)

^(*) Tổ Hóa lý, Khoa Hóa Phân tích, Trường Cao đẳng Hóa chất

^(**) Bộ môn Hóa lý, Khoa Công nghệ Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

Tóm tắt:

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về sự tạo phức và hằng số bền của phức chất Mn^{2+} với axit glutamic (Glu) theo các phương pháp khác nhau. Phức chất có hoạt tính xúc tác với sự phân hủy H_2O_2 .

Abstract:

In this paper, we present the study results on the composition and stability constant of Mn^{2+} complex with glutamic acid (Glu) by different methods. The complex appears to catalyze the reaction of H_2O_2 decomposition.

1. Mở đầu

Trong thời gian gần đây, hóa học về phức chất ngày càng phát triển trên cả bình diện lý thuyết cũng như ứng dụng. Xúc tác phức có những tính chất đặc biệt mà bản thân kim loại và phối tử hữu cơ đều không có được.

Để xác định được qui luật động học và cơ chế của các quá trình xúc tác phức thì một trong các vấn đề quan trọng trước tiên là phải xác định được thành phần và hằng số bền của phức chất đóng vai trò xúc tác trong hệ phản ứng.

2. Thực nghiệm

Hóa chất sử dụng trong hệ có độ sạch loại PA.

Quá trình thực nghiệm được tiến hành: Cho vào bình phản ứng (được ổn nhiệt ở $30 \pm 0,2^\circ C$ trên máy ổn nhiệt U.10) lần lượt các dung dịch: Dung môi nước cất hai lần, ligand Glu, ion kim loại Mn^{2+} , $HClO_4$ hoặc $NaOH$ (để điều chỉnh pH trên máy pH-HANNA HI 931000). Khi đã đạt pH như mong muốn, hỗn hợp phản ứng tiếp tục duy trì trong vòng 2 phút sau đó tiến hành đem đo mật độ quang với cuvet thạch anh trên máy đo UV-VIS 752.

3. Kết luận và thảo luận

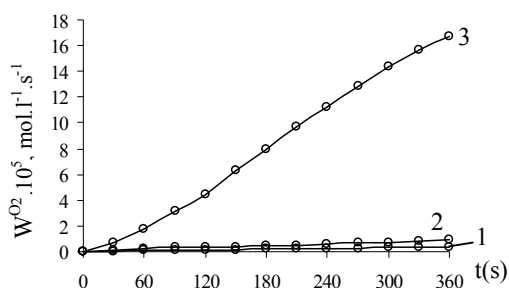
Để tiến hành nghiên cứu sự tạo phức của Mn^{2+} và axit glutamic, chúng tôi tiến hành nghiên cứu thông qua một số phương pháp như: Phương pháp động học, phương pháp phổ hấp thụ, phương pháp hệ đồng phân tử, phương pháp đường cong bão hòa.

3.1. Nghiên cứu sự tạo phức xuất phát trong hệ $H_2O - Mn^{2+} - Glu$

Để chứng minh cho sự có tạo thành xúc tác phức giữa Mn^{2+} và Glu, chúng tôi tiến hành đo thể tích khí oxy thoát ra là sản phẩm của phản ứng phân hủy H_2O_2 trong các hệ:



Kết quả nghiên cứu được trình bày theo hình 1:



Hình 1: Sự biến đổi V^{O_2} trong ba hệ (1), (2), (3) theo thời gian trong điều kiện: $[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} M$; $[Glu]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3} M$; pH = 9,50; $[H_2O_2]_0 = 0,2 M$

Từ các kết quả cho thấy: Ở hệ (1) và (2) khi chưa có mặt Mn^{2+} hoặc Glu thì thể tích khí oxy thoát ra gần như không đáng kể theo thời gian, chứng tỏ bản thân Glu và Mn^{2+} không có khả năng xúc tác. Còn ở hệ (3), khi hệ có mặt đồng thời Mn^{2+} và Glu thì thể tích khí oxy thoát ra rất mạnh so với hai hệ đầu. Điều này chỉ có thể giải thích là do Mn^{2+} và Glu tạo thành phức chất có khả năng xúc tác cho phản ứng phân hủy H_2O_2 , nên tốc độ phản ứng tăng và tốc độ thoát khí oxy nhiều.

3.2. Phổ hấp thụ electron phân tử của phức chất trong hệ $H_2O - Mn^{2+} - Glu$

Để chứng minh sự hình thành phức xúc tác giữa Mn^{2+} và Glu, cần tiến hành xác định phổ hấp thụ của phức chất $Mn^{2+} - Glu$ trên máy quang phổ UV-VIS 752 bằng cách đo mật độ quang D theo bước sóng (λ) của hai dung dịch:

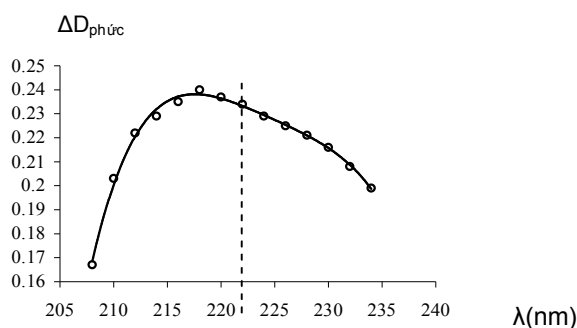


Trong điều kiện $[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} M$; $[Glu]_0 = 3,5 \cdot 10^{-3} M$; pH = 9,50 ở $30^\circ C$.

Từ đó chúng ta xác định phổ hấp thụ của phức bằng cách:

$$\Delta D_{\text{phức}} = D_{(b)} - D_{(a)}$$

Kết quả thu được theo hình 2:



Hình 2: Phổ hấp thụ của phức $Mn^{2+} - Glu$

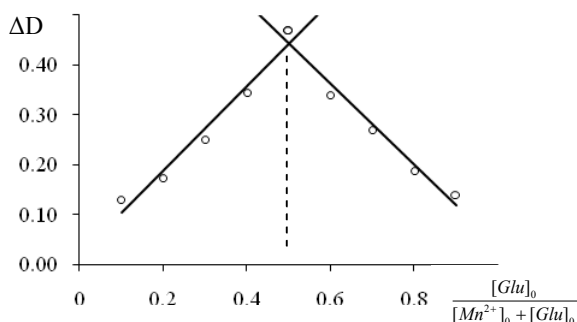
Qua kết quả nhận thấy phức chất giữa $Mn^{2+} - Glu$ có $\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ nm}$, trong khi đó Glu có $\lambda_{\text{max}} = 194 \text{ nm}$. Đây chính là bằng chứng có thể kết luận rằng có sự tạo thành phức chất giữa $Mn^{2+} - Glu$.

Từ kết quả trên chúng tôi chọn $\lambda = 218 \text{ nm}$ là bước sóng cực đại để khảo sát sự tạo phức của phức $Mn^{2+} - Glu$.

3.3. Xác định thành phần phức theo phương pháp dãy đồng phân tử

Nghiên cứu trong điều kiện $[Mn^{2+}]_0 + [Glu]_0 = 2 \cdot 10^{-4} M$, đồng thời tăng dần tỷ số

$A = \frac{[Glu]_0}{[Mn^{2+}]_0 + [Glu]_0}$ tại giá trị pH = 9,50. Kết quả thu được theo hình 3:



Hình 3: Sự tạo thành phức chất giữa Mn^{2+} - Glu theo phương pháp dãy đồng phân tử.

Qua các kết quả thu được ta thấy: Khi tăng dần tỷ số nồng độ A thì biến thiên mật độ quang cũng tăng dần và đạt cực đại tại $A = 0,5$ sau đó lại giảm dần. Điều này chỉ có thể được giải thích là

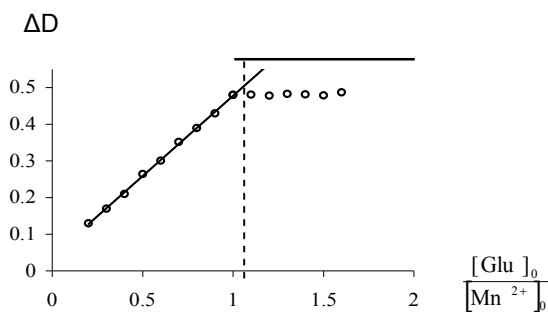
khi $A = \frac{[Glu]_0}{[Mn^{2+}]_0 + [Glu]_0}$ tăng tức là $[Glu]_0$ tăng, khả năng tạo phức giữa Mn^{2+} với Glu tăng và đạt

tối ưu khi $A = 0,5$ nghĩa là tỷ lệ nồng độ $[Mn^{2+}]_0 : [Glu]_0 = 1 : 1$. Như vậy, phức chất hình thành giữa Mn^{2+} và Glu sẽ là $[Mn(Glu)]$ được tạo thành theo phương trình:



3.4. Xác định thành phần phức theo phương pháp đường cong bão hòa

Để khẳng định một cách chắc chắn thành phần của phức chất được hình thành giữa Mn^{2+} và Glu, chúng tôi tiếp tục nghiên cứu thực nghiệm theo phương pháp đường cong bão hòa. Kết quả thu được theo hình 4:



Hình 4: Sự tạo phức giữa Mn^{2+} và Glu theo phương pháp đường cong bão hòa.

$[Mn^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} M$; $[Glu]_0 = 10^{-5} \div 8 \cdot 10^{-5} M$; pH = 9,50

Kết quả trên hình 4 cho thấy: Nếu cố định $[Mn^{2+}]_0$ và tăng nồng độ $[Glu]_0$ (tức là tăng $\frac{[Glu]_0}{[Mn^{2+}]_0}$) thì ΔD tăng hay khả năng tạo phức giữa Mn^{2+} với Glu tăng ứng với cân bằng (1) chuyển dịch về

bên phải cho tới khi phức chất được tạo thành tối ưu nhất với $[Glu]_0:[Mn^{2+}]_0=1:1$. Khi đó, Mn^{2+} đã chuyển hết vào phức $[Mn(Glu)]$ ứng với ΔD_{max} nên nếu tiếp tục tăng $[Glu]_0$ thì ΔD_{max} không thay đổi, đồ thị biểu diễn có dạng đường cong bão hòa. Kết quả trên chứng tỏ phức được tạo thành có thành phần $[Mn(Glu)]$ như đã thu được bằng phương pháp dãy đồng phân tử.

Mặt khác, bằng cách sử dụng các số liệu ở hình 4 và phương trình
$$\lg \frac{\Delta D}{\Delta D_{max} - \Delta D} = \lg K_b + \lg [Glu]_0$$
 và lập trình bằng ngôn ngữ Pascal [2][3] đã tính được hằng số bền của phức $[Mn(Glu)]$: $K_b = 2,09 \cdot 10^9$.

4. Kết luận:

- ✓ Chứng minh được phức chất tạo bởi Mn^{2+} và Glu là phức với tỷ lệ $Mn^{2+}:Glu = 1:1$.
- ✓ Xác định phức chất tạo thành có hằng số bền $K_b = 2,09 \cdot 10^9$.
- ✓ Phức chất tạo thu được có hoạt tính cho phản ứng phân hủy H_2O_2 .

TÀI LIỆU THAM KHẢO:

- [1]. Nguyễn Tiến Khí. *Luận văn thạc sĩ khoa học*, Tr 43-48 (2007).
- [2]. Trần Thị Minh Nguyệt, Nguyễn Văn Xuyên. *Tạp chí Hóa học*, T. 39, số 1, Tr. 34 (2001).
- [3]. Nguyễn Văn Xuyên. *Luận án tiến sĩ khoa học*, Tr. 93 (1994).
- [4]. Cao Hồng Hà, Nguyễn Văn Xuyên. *Tạp chí Hóa học*, T. 44, số 6, Tr. 687 (2006).
- [5]. Vũ Thị Kim Loan, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên. *Tạp chí Hóa học*, T. 44, số 1, Tr. 40 (2006).
- [6]. Nguyễn Quang Tuyến, Đặng Xuân Tập, Ngô Kim Định, Nguyễn Văn Xuyên (2006), *Hội nghị khoa học lần thứ 20 Trường Đại học Bách khoa Hà Nội*, Phân ban Công nghệ Hóa học, Tr.186-191, NXB Bách khoa Hà Nội.
- [7]. A. YA. Xưchev, V.G. Ixak. Xoeđineniya jeleza i mekhanizmur gomogennogo kataliza aktivatxin O_2 , H_2O_2 iokixleniya organichexkikh xuboxtrator, Uxpekhi khimii, Tom 12, P.64 (1995).
- [8]. Alfons Vogelpohl and Soo-Myung Kim (2004), *Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment*, J. Ind. Eng. Chem., Vol.10, No.1, pp.33-40.

Người phản biện: TS. Ngô Kim Định