

NGHIÊN CỨU SỰ HÌNH THÀNH SẮT - OXO HÓA TRỊ CAO TRONG DUNG DỊCH NƯỚC CỦA HỆ XÚC TÁC Fe-TAML/H₂O₂

Đến tòa soạn 13 – 8 – 2014

Đinh Ngọc Tấn

Viện Hoá học - Môi trường quân sự, BTL Hoá học

Đào Thế Hữu, Nguyễn Hùng Phong

Viện Hóa học - Vật liệu, Viện KH&CN quân sự

SUMMARY

RESEARCH FORMATION OF HIGH VALENT IRON - OXO IN AQUEOUS SOLUTION OF Fe-TAML/H₂O₂ CATALYTIC SYSTEM

Iron(III)–tetraamidomacrocyclic ligand activators (Fe(III)–TAML) of hydrogen peroxide are the members of the new class of ‘green’, nontoxic catalysts and since a few years are the subject of great interests and it’s applications is very wide [5,6]. Reaction mechanism of Fe(III)–TAML catalyst is not the same mechanism of Fenton reaction, Instead of generating free radical OH^ , Fe(III)–TAML catalyst react with peroxides to generate high valent iron-oxo intermediates [1-7]. Although the formation of iron-oxo intermediates occur in very short time but the studing of the formation of iron-oxo is very important to understand reaction mechanism of Fe-TAML catalyst. In this article we will present research results of the formation of iron-oxo in aqueous solution of Fe-TAML catalytic system, such as the spectral changes of Fe-TAML catalytic solution with different pH values; the spectral of the formation of iron-oxo, the spectral changes of the formation of iron-oxo with different pH values and the spectral changes of iron-oxo with different rate of H₂O₂/Fe-TAML.*

Keywords: Fe-TAML, iron –oxo, catalysts green.

1. MỞ ĐẦU

Xúc tác Fe(III)-TAML là một dạng xúc tác oxy hóa tiên tiến, thân thiện với môi trường và có hoạt tính xúc tác oxy hóa

cao đối với nhiều chất ô nhiễm khác nhau như các hợp chất clo hữu cơ, các hợp chất màu, các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh [5,6]... Về mặt cơ chế quá

trình phân hủy, xúc tác Fe(III)- TAML hoạt động không giống cơ chế của phản ứng Fenton, gốc tự do được tạo ra ở phản ứng Fenton có thể có hoạt tính cao và có khả năng làm sạch nhiều chất hữu cơ nhưng nó lại không có tính chọn lọc cao trong quá trình phản ứng. Thay vì tạo ra gốc tự do, xúc tác Fe(III)-TAML khi được hoạt hóa bởi các chất oxy hóa như ROOH, H₂O₂ sẽ tạo ra dạng chất trung gian sắt oxo, per oxo với số oxy hóa của nguyên tử Fe là +4 hay +5, chất trung gian này sẽ là tác nhân oxy hóa trong quá trình phân hủy các hợp chất ô nhiễm [1,2,3,4]. Mặc dù, quá trình hình thành các tác nhân trung gian oxo và per oxo diễn ra trong thời gian vô cùng ngắn nhưng việc nghiên cứu sự hình thành các tác nhân này là rất quan trọng trong quá trình nghiên cứu cơ chế phản ứng của hệ xúc tác Fe(III)-TAML. Để hoàn thiện quá trình nghiên cứu xúc tác Fe(III)-TAML, tiến tới đưa xúc tác này vào ứng dụng thực tế nhóm tác giả của giáo sư Terrence J.Collins đã tiến hành nghiên cứu về sự hình thành các sản phẩm trung gian của hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂, cũng như cơ chế của quá trình phản ứng của hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂ với một số chất hữu cơ ô nhiễm điển hình [1,2,3,4,5,6]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về cơ chế phản ứng, sự hình thành sản phẩm sắt oxo, sắt per oxo của xúc tác Fe(III)-TAML tại Việt Nam còn chưa được tiến hành.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hoá chất, thiết bị

+ Hóa chất thí nghiệm:

- Xúc tác Fe(III)-TAML (B^{*}) (Tổng hợp): 98%

- Hydroperoxit (Sigma) : 30%

- NaOH (Sigma): 98 %

+ Thiết bị:

- Cân điện tử Toledo, độ chính xác 10⁻⁴gam (Thụy Sĩ).

- Máy phân tích quang phổ UV

- Các thiết bị thí nghiệm thông dụng khác: ống nghiệm 10, 20ml, pipet bán tự động, bình tam giác 50ml, bình định mức...

2.2. Phương pháp thí nghiệm xác định dạng hóa trị cao của Fe

- Pha dung dịch xúc tác Fe(III)-TAML (B^{*}) gốc: cân 65mg xúc tác cho vào bình tam giác có định mức 100ml, thêm 100ml nước cất 2 lần rồi lắc đều dung dịch ta được dung dịch gốc Fe(III)-TAML có nồng độ 10⁻³ M.

- Dung dịch phản ứng: lấy 5ml nước đã được điều chỉnh pH cho vào ống nghiệm, sau đó dùng micropipet thêm vào dung dịch 1 lượng dung dịch xúc tác Fe(III)-TAML (B^{*}) và lắc đều ống nghiệm. Lấy 3ml dung dịch trên cho vào cuvet thạch anh, dùng micropipet thêm vào 1 lượng dung dịch H₂O₂ nhất định rồi cho cuvet vào buồng đo của máy phân tích quang phổ UV. Đo sự thay đổi của phổ trong dải sóng từ 600-250nm.

2.3. Phương pháp phân tích xác định Fe (III)-TAML và Fe(IV) oxo trong dung dịch

Dung dịch phản ứng được đánh giá sự thay đổi của phổ hấp thụ ánh sáng ở

bước sóng thay đổi từ 600nm đến 250nm.

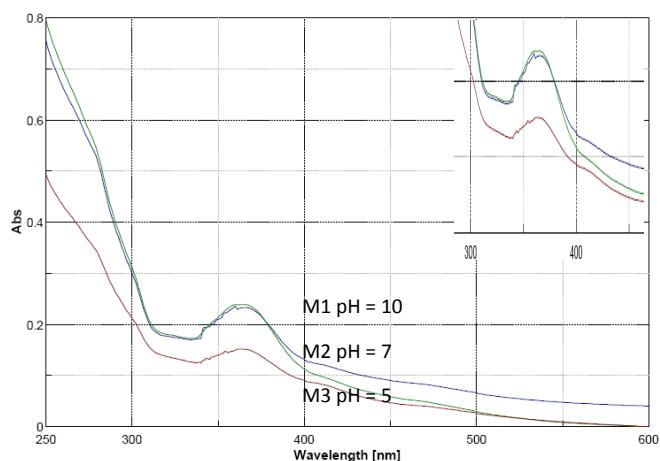
Đo cường độ xác định nồng độ xúc tác tại bước sóng 368nm

Đo sự thay đổi nồng độ Fe(IV) oxo tại bước sóng 408nm.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hấp thụ đặc trưng của xúc tác Fe(III)-TAML (B*)

Dung dịch xúc tác Fe-TAML (B*) nồng độ 10^{-6} M trong môi trường pH khác nhau, được đo độ hấp thụ cực đại trong giải sóng từ 600nm đến 250nm. Kết quả phổ phân tích như sau:



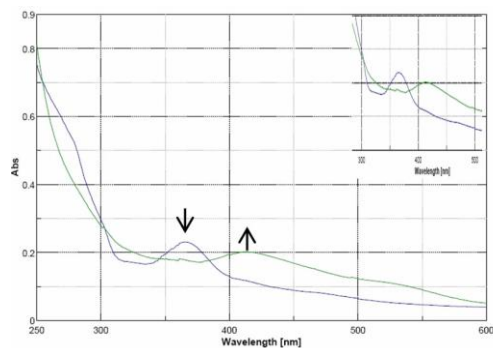
Hình 1. Phổ hấp thụ của dung dịch Fe(III)-TAML (B*) tại pH khác nhau

Từ kết quả cho thấy: dung dịch Fe(III)-TAML (B*) có độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 368nm, cường độ hấp thụ tại bước sóng này giảm dần khi pH của dung dịch giảm. Trong môi trường kiềm và trung tính độ hấp thụ của dung dịch Fe(III)-TAML không thay đổi, tuy nhiên trong môi trường axit một phần Fe(III)-TAML bị phân hủy nên nồng độ Fe(III)-TAML giảm dần nên cường độ thấp thụ ánh sáng giảm.

3.2. Sự hình thành Fe hóa trị cao (Fe(IV)-oxo) của hệ xúc tác Fe(III)-TAML/H₂O₂

Dung dịch Fe(III)-TAML (B*) trong môi trường pH = 10, được thêm vào một lượng H₂O₂ thì dung dịch chuyển từ màu vàng sang màu xanh nâu, đồng thời có sự xuất hiện bọt khí. Kết quả sự thay

đổi độ hấp thụ ánh sáng trong giải phổ từ 600nm đến 250nm được thể hiện trong hình sau:

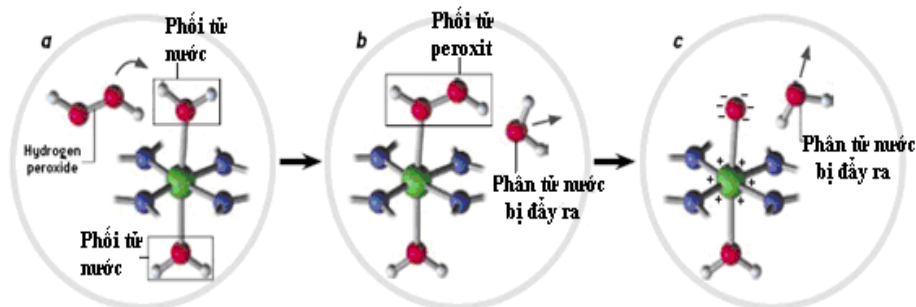


Hình 2. Phổ hấp thụ của dung dịch Fe(III)-TAML (B*) khi phản ứng với H₂O₂

Từ kết quả cho thấy, độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 368nm giảm và xuất hiện pic hấp thụ cực đại tại bước sóng 408nm khi dung dịch Fe(III)-TAML (B*) tại pH 10 được thêm H₂O₂. Từ đó cho thấy có

phản ứng giữa Fe(III)-TAML (B*) với H_2O_2 để hình thành sản phẩm mới. Theo tài liệu [1,2] cho thấy sản phẩm có độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 408nm

trong môi trường nước chính là Fe(IV) oxo. Quá trình hình thành Fe(IV) – oxo từ phản ứng của Fe(III)-TAML (B*) với H_2O_2 trong nước diễn ra như sau:

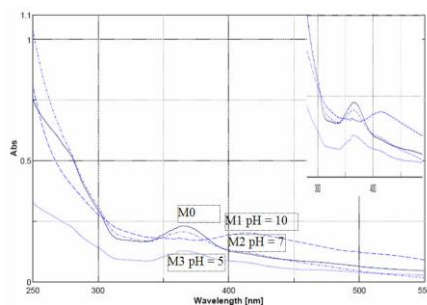


Hình 3. Quá trình chuyển hóa của xúc tác Fe(III)-TAML (B*) trong nước
a: dạng Fe(III)-TAML tan trong nước; b: dạng trung gian của phản ứng Fe(III)-TAML với H_2O_2 ; c: dạng Fe(IV) oxo

Ở dạng hòa tan trong nước, nguyên tử Fe trong phức Fe(III)-TAML sẽ kết nối với 2 phân tử nước và có dạng a; Khi H_2O_2 được thêm vào dung dịch thì sẽ có sự thay thế phân tử H_2O bởi H_2O_2 và hình thành dạng trung gian b; dạng trung gian b tiếp tục tách 1 phân tử nước để hình thành dạng Fe(IV) - oxo (c).

3.3. Ảnh hưởng của pH đến sự hình thành Fe (IV) oxo

Dung dịch phản ứng của xúc tác Fe(III)-TAML (B*) với H_2O_2 được tiến hành trong môi trường pH thay đổi lần lượt là: 10, 7, 5. Sau khi thêm H_2O_2 , mẫu được tiến hành đo độ hấp thụ quang trong giải sóng từ 550nm đến 250nm. Kết quả được trình bày trong hình sau:



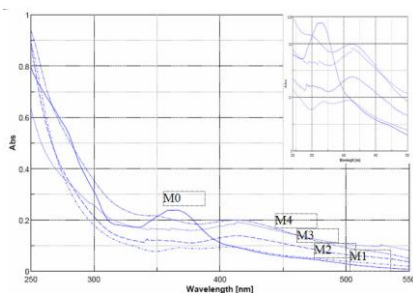
Hình 4. Phổ hấp thụ của dung dịch phản ứng giữa Fe(III)-TAML (B*) và H_2O_2 Tại pH khác nhau

Từ kết quả cho thấy: quá trình phản ứng giữa Fe(III)-TAML (B*) với H_2O_2 phụ thuộc nhiều vào độ pH của môi trường, với pH trung tính phản ứng xảy ra chậm, với môi trường axit [5] thì phản ứng hình thành Fe (IV)-oxo gần như không xảy ra, sự hình thành Fe (IV)-oxo chỉ xảy ra rõ ràng với pH = 10. Các thử nghiệm với các mẫu có môi trường kiềm cho thấy, pH càng cao thì phản ứng giữa Fe(III)-TAML (B*) với H_2O_2 xảy ra càng nhanh

và rõ ràng, với $\text{pH} > 12$ thì quá trình phản ứng gần như không thay đổi.

3.4. Ảnh hưởng của tỷ lệ Fe(III)-TAML/ H_2O_2 đến sự hình thành Fe(IV) oxo

Các mẫu dung dịch Fe(III)-TAML (B^*) có nồng độ 10^{-6} M, $\text{pH} = 10$ và nồng độ H_2O_2 khác nhau theo tỷ lệ mol thay đổi như sau: 0 M (M_0); $1 \cdot 10^{-7}$ M (M_1); $3 \cdot 10^{-7}$ M (M_2); $4 \cdot 10^{-7}$ M (M_3); $5 \cdot 10^{-7}$ M (M_4). Kết quả đo độ hấp thụ dung dịch trong giải sóng 550nm đến 250nm như sau:



Hình 5. Phổ hấp thụ của dung dịch phản ứng giữa Fe(III)-TAML (B^*) và H_2O_2 với tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)-TAML}$ khác nhau. Kết quả cho thấy: khi tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)-TAML}$ tăng từ 0,1 đến 0,5 thì độ hấp thụ tại bước sóng 408nm tăng dần và đạt mức hấp thụ cực đại khi tỷ lệ đạt 0,5. Như vậy với lượng H_2O_2 bằng 0,5 lượng xúc tác Fe(III)-TAML trong dung dịch có $\text{pH} = 10$ ở điều kiện nhiệt độ 25°C sẽ đạt được sự chuyển hóa tối đa từ Fe(III)-TAML sang dạng Fe(IV) – oxo.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu đánh giá chất lượng Fe(III)-TAML (B^*) bằng phương pháp phân tích quang phổ UV-VIS trong các điều kiện pH khác nhau của dung dịch.

Đã nghiên cứu xác định các bước sóng hấp thụ cực đại đặc trưng cho quá trình chuyển hóa từ Fe (III)-TAML (B^*) thành Fe(IV)-oxo trong nước.

Đã nghiên cứu xác định được các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ chuyển hóa từ Fe (III)-TAML (B^*) thành Fe(IV)-oxo như $\text{pH} \geq 10$, tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)-TAML} \geq 0,5$.

Đã bước đầu nghiên cứu xác định sự hình thành nhóm trung gian hoạt động Fe(IV)-oxo trong nước của hệ xúc tác Fe(III)-TAML/ H_2O_2 bằng phương pháp phân tích quang phổ UV-VIS

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Alexander D. Ryabov, Terrence J. Collins, (2009) *Mechanistic considerations on the reactivity of green Fe (III)-TAML activators of peroxides*, Advances in Inorganic Chemistry, Vol 61, pp 472-517.
2. Anindya Ghosh, Filipe Tiago de Oliveira, Toshihiro Yano, Takanori Nishioka, Evan S. (2005) Beach, Isamu Kinoshita, Eckard Mu'nck, Alexander D. Ryabov, Colin P. Horwitz, and Terrence J. Collins, *Catalytically Active α -Oxodiiron(IV) Oxidants from Iron(III) and Dioxygen*, J. Am. Chem. Soc, No127, pp 2505-2513.
3. Genqiang Xue, Caiyun Geng, Shengfa Ye, Adam T. Fiedler, Frank Neese, and Lawrence Que (2013), Jr , *Hydrogen-Bonding Effects on the Reactivity of $[X\text{-Fe}^{\text{III}}\text{-O-Fe}^{\text{IV}}\text{=O}]$ ($X = \text{OH}, \text{F}$)*

Complexes toward C–H Bond Cleavage, American Chemical Society, Inorg. Chem, No52, pp3976–3984.

4. Munmun Ghosh, Kundan K. Singh, Chakadola Panda, Andrew Weitz, Michael P. Hendrich, Terrence J. Collins, Basab B. Dhar, and Sayam Sen Gupta, (2014) *Formation of a Room Temperature Stable FeV(O) Complex: Reactivity Toward Unactivated C–H Bonds*, J. Am. Chem. Soc, Article ASAP, DOI: 10.1021/ja412537m.

5. Terrence J. Collins, (2001) *Green chemistry. Sustaining a high-technology civilization* Pure Appl. Chem, Vol. 73, No. 1, pp. 113–118

6. Terrence J. Collins, (2002) *Rapid Total Destruction of Chlorophenols by Activated Hydrogen Peroxide* Science, pp 296-326.

7. Terrence J. Collins, (2007) *Chemical and Spectroscopic Evidence for an FeV-Oxo*, Complex Science, vol 315.

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT Cu^{2+}(tiếp theo tr.43)

4. M.H. Nguyen, C.Y. Wong, J.H. K. Yip, (2013) “Ligand Perturbations on Fluorescence of Dinuclear Platinum Complexes of 5,12-Diethynyltetracene: A Spectroscopic and Computational Study”, Organometallic, 30, 6383–6392.

5. J. Thomas, G. Parameswaran (2002), “Structural, Thermoanalytical and Antitumour Studies of Metal Chelates of Anthracene-9-Carboxaldehyde Thiosemicarbazone”, Asian J. Chem., 14, 1354 – 1364.