

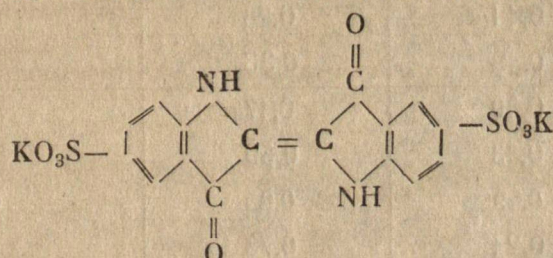
## TÍNH CHẤT XÚC TÁC CỦA PHỨC MN (2) HISTIDIN TRONG PHẢN ỨNG OXI-HÓA INDIGOCAMIN

TRẦN VĂN NIEM, NGUYỄN VĂN XUYẾN,  
TRẦN VĂN NHÂN, HỒ SĨ THOANG.

Mn là một trong những kim loại chuyển tiếp được chú ý nhiều trong xúc tác đồng thể. Đa số các hợp chất phức của Mn(2) có hoạt tính xúc tác cao đối với phản ứng phân hủy  $H_2O_2$  và phản ứng oxy-hóa trong dung dịch [1,2]. Trong bài báo này chúng tôi giới thiệu những kết quả thu được trong việc nghiên cứu vai trò xúc tác của phức Mn(2)-Histidin đối với phản ứng oxy-hóa chất màu Indigocamin bởi  $H_2O_2$  trong dung dịch.

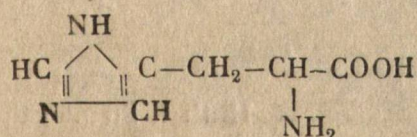
### PHẦN THỰC NGHIỆM

Chất phản ứng là Indigocamin (Ký hiệu là S) có công thức:



Chất oxy-hóa : Dung dịch  $H_2O_2$

Chất xúc tác : Hợp chất phức của Ion Mn(2) và Histidin (Ký hiệu là L) đóng vai trò phối tử, có công thức:



Phản ứng được tiến hành ở 30°C. Cách xác định tốc độ phản ứng theo [3].

### KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

Khảo sát ảnh hưởng nồng độ phối tử đến tốc độ phản ứng:

Theo công trình [4], trong dung dịch ion Mn(2) và Histidin có khả năng tạo ra các phức: Mn(2) L với hằng số bền  $K_1 = 10^3$  và Mn(2) L<sub>2</sub> với  $K_2 = 10^{2.4}$ .

$$\alpha_1 = \frac{[\text{Mn}(2)\text{L}]}{[\text{Mn}(2)]_0} \text{ là tỷ lệ phức một phối tử,}$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{Mn}(2)\text{L}_2]}{[\text{Mn}(2)]_0} \text{ là tỷ lệ phức hai phối tử}$$

trong đó  $[Mn(2)]_0$  là nồng độ ban đầu của ion  $Mn(2)$ ,  $[Mn(2)L]$  và  $[Mn(2)L_2]$  là nồng độ các phức lúc cân bằng. Có thể tính được  $\alpha_1$  và  $\alpha_2$  từ các giá trị  $k_1$ ,  $k_2$  và các nồng độ ban đầu  $[Mn(2)]_0$ ,  $[L]_0$ .

Chúng tôi tiến hành phản ứng ở điều kiện:  $pH = 7,8$ ;  $t = 30^\circ C$   $[S]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} M$ ,  $[H_2O_2]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} M$ ,  $[Mn(2)]_0 = 6 \cdot 10^{-6} M$  và thay đổi  $[L]_0$  trong khoảng

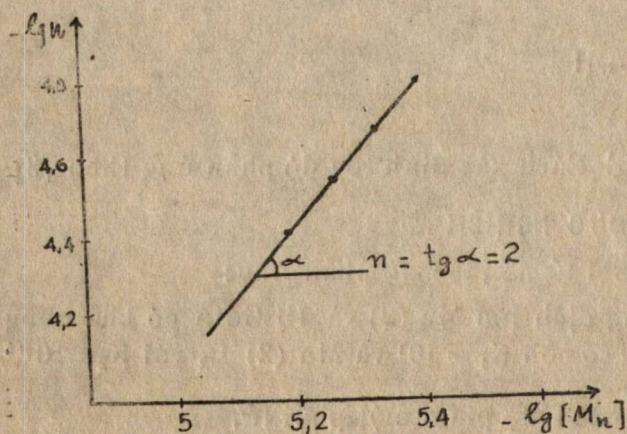
$$\frac{[L]_0}{[Mn(2)]_0} = \beta = 0 \div 500. \text{ Do thay đổi } [L]_0$$

nên  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  và cả tốc độ  $W$  cũng thay đổi. Sự biến đổi đó được biểu diễn trên bảng 1.

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ phối tử và tỷ lệ các phức đến tốc độ phản ứng

$\beta$	$\alpha_1$	$\alpha_2$	$10^4 W \text{ mol/lit p}$
0	0	0	0
5	0,05	0	0
10	0,12	0,07	0
50	0,20	0,01	0
100	0,44	0,26	0,1
150	0,42	0,38	0,2
200	0,39	0,47	0,4
300	0,33	0,59	0,54
400	0,29	0,65	0,60
500	0,24	0,73	0,64

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ ion  $Mn(2)$  đến tốc độ phản ứng. Nồng độ ion  $Mn(2)$  ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng được biểu diễn trên hình 1.



Hình 1. Sự phụ thuộc: tốc độ phản ứng vào nồng độ  $Mn(2)$

Điều kiện:  $\beta = 200$

$[H_2O_2]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3} M$

$[S]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} M$

Từ hình 1 ta xác định được bậc của phản ứng theo  $Mn(2)$  bằng 2.

Ảnh hưởng của PH đến tốc độ phản ứng:

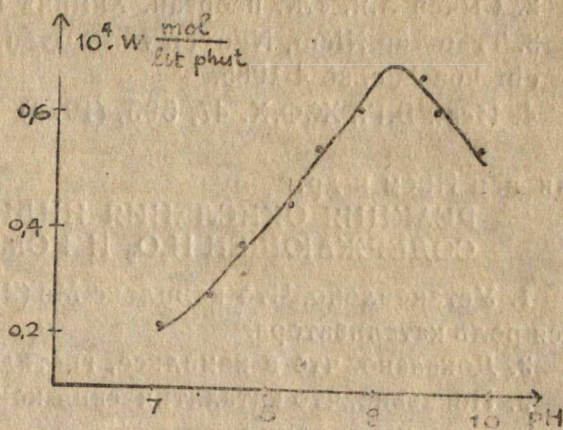
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của PH đến tốc độ phản ứng được biểu diễn trên hình II:

Hình 2: Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào pH.

Điều kiện:  $[Mn(2)]_0 = 0,10^{-6}M$ ;  
 $\beta = 200$

$[S]_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}M$

$[H_2O_2]_0 = 2,8 \cdot 10^{-3}M$



Từ hình 2 ta thấy ở  $PH = 9,1$ , tốc độ phản ứng đạt cực đại.

#### THẢO LUẬN KẾT QUẢ

Qua bảng 1 ta thấy khi  $\beta = 0$ , ( $[L]_0 = 0$ ) thì  $w = 0$ , điều đó chứng tỏ ion  $Mn(2)$  tồn tại độc lập không đóng vai trò xúc tác. Chúng tôi cũng đã làm thí nghiệm trong điều kiện chỉ có mặt của Histidin. Kết quả cho thấy Histidin tồn tại độc lập cũng không đóng vai trò xúc tác. Vậy khả năng đóng vai trò xúc tác chỉ có thể là các phức  $Mn(2)L$  và  $Mn(2)L_2$ . Từ bảng 1 ta thấy trong khoảng  $\beta = 0 \div 150$ ,  $\alpha_1$  chiếm ưu thế so với  $\alpha_2$ , trong lúc đó tốc độ phản ứng vẫn còn rất bé; khi  $\beta \geq 200$ ,  $\beta$  tăng thì  $\alpha_1$  giảm xuống còn  $\alpha_2$  tăng lên và tốc độ phản ứng cũng tăng tương đồng. Vậy vai trò xúc tác ở đây chỉ có thể là  $Mn(2)L_2$ . Theo phương pháp động học bậc phản ứng theo  $Mn(2)$  bằng 2 chứng tỏ phức  $Mn(2)L_2$  tồn tại dưới dạng Dime.

Hiện tượng tốc độ phản ứng phụ thuộc PH dung dịch có thể giải thích như sau: Histidin là amin axit yếu, trong dung dịch nó bị phân ly ra ion  $H^+$  với các hằng số  $pK_1 = 1,8$ ,  $pK_2 = 6,02$ ,  $pK_3 = 9,2$ . Tính toán cho thấy trong vùng  $pH = 7 \div 9,1$  Histidin tồn tại dưới dạng  $L$  và  $L^-$ ;  $[L^-]$  tăng lên cùng với pH; tại  $pH = 9,1$ , với nồng độ  $1,2 \cdot 10^{-4}M$  thì Histidin tồn tại chủ yếu dưới dạng  $L^-$ . Vì phức  $Mn(2)L_2$  Xúc tác cho phản ứng, nên tốc độ phản ứng phải tỷ lệ với nồng độ của  $Mn(2)L_2$ . Tốc độ phản ứng tăng theo pH và đạt cực đại ở  $pH=9,1$  nên ta suy ra nồng độ của  $Mn(2)L_2$  cũng tăng theo pH và đạt cực đại ở  $pH=9,1$ . Như vậy giữa nồng độ  $Mn(2)L$  và  $L^-$  có mối quan hệ tỷ lệ với nhau. Từ đó ta suy ra phối tử trong phức  $Mn(2)L$  tồn tại ở dạng anion mang một đơn vị điện tích. Khi PH lớn hơn 9,1 thì tốc độ phản ứng giảm xuống. Điều đó có thể gắn liền với quá trình tạo ra phức có chứa nhóm  $OH^-$  vì loại phức này không làm xúc tác cho phản ứng Oxy—hóa.

Kết luận: Đã chứng minh rằng chức  $Mn(2)L_2$  tồn tại dưới dạng Dime trong đó  $L$  là inion mang một đơn vị điện tích, đóng vai trò xúc tác cho phản ứng.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Сычев А. Я. Ж.Ф.Х. 50, 2412, (1976).
2. Сычев А.Я. «Ж. неорган. Химии» 14, 971, 1969)
3. Trần văn Niêm, Nguyễn văn Xuyên, Trần văn Nhân, Hồ Sĩ Thoảng. Tạp chí hóa học, số 4-1985.
4. Исак В.Г., Ж.Ф.Х. 47, 595, (1973)

Чан ван Ниём и др.

#### РЕАКЦИЯ ОКИСЛЕНИЯ ИНДИГОКАМИНА В РАСТВОРЕ СОДЕРЖАЮЩЕМ $H_2O_2$ И КОМПЛЕКС $Mn(2)$ ГИСТИДИН

1. Установлено, что комплекс  $Mn(2)$  с двумя лигандами гистидина играет роль катализатора.
2. Показано, что каталитический комплекс существует в виде димера.
3. Доказано, что в комплексе, гистидин существует в виде аниона.

Tran Van Niem a. o.

#### THE CATALYSIS PROPERTY OF COMPLEX $Mn(2)$ HISTIDIN IN REACTION ON OXYDATION OF INDIGOCAMINE

Investigated reaction on oxydation of indigocamine in the solution with containing  $H_2O_2$  and complex  $Mn(2)$ -histidin had been found out :

- 1 — Complex  $Mn(2)$  with ligande plays a role as catalyst.
- 2 — The catalysis complex exists in form of dimeres
- 3 — In this complex histidin exists in form of anion L

Nhận bài ngày 25-7-1985