

Đặng Mạnh Tài, Ngô Thị Thuận \*

## HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA CÁC PHỨC KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP TRÊN CƠ SỞ NHỰA IONIT EDE-10P DURING QUÁ TRÌNH OXI HÓA ION SUNFUUA BẰNG OXI PHÂN TỬ

Trong một số công trình vừa công bố [1-3] chúng tôi thấy phức kim loại trên cơ sở polime có  
khả năng làm xúc tác cho quá trình oxi hóa các hợp chất chứa lưu huỳnh. Vì thế chúng tôi đặt  
ra đề tiếp tục tổng hợp hệ phức kim loại chuyển tiếp trên các chất mang khác nhau và nghiên  
cứu tính chất xúc tác của chúng. Trong bài báo này chúng tôi đề cập đến nhựa ionit EDE-10P  
và các kim loại chuyển tiếp để tạo phức với nó. Để điều chế phức kim loại chuyển tiếp với  
nhựa ionit EDE-10P, trước hết chuyển nhựa ionit EDE-10P sang dạng muối  $Ma^+$  bằng cách rửa  
nhựa, sau đó cho nhựa vào dung dịch các muối kim loại chuyển tiếp với nồng độ tính trước, để  
ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Trong thời gian này ion kim loại hấp phụ vào ionit và tạo  
phức với ionit. Tiếp đó tách xúc tác ra khỏi dung dịch trên phễu Büchner, rửa nhiều lần bằng nước  
để loại bỏ tạp chất, sấy khô trong không khí. Nồng độ kim loại trong ionit được xác định theo sự mất đi của nồng  
độ dung dịch muối trước và sau khi hấp phụ bằng cách chuẩn độ hoặc đo mật độ quang của dung  
dịch tách ra.

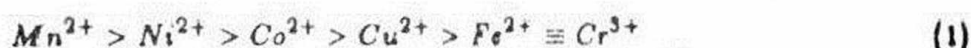
Hoạt tính của các chất xúc tác được nghiên cứu cho quá trình oxi hóa natri sunfua bằng oxi  
phân tử trong hệ tĩnh theo phương pháp [4]. Hệ tĩnh gồm một bình phản ứng hai ngăn kiểu "con  
má" điều nhiệt, máy lắc và microgasomet, nhờ đó mà có thể theo dõi sự thay đổi thể tích  
( $O_2$ ) trên dung dịch phản ứng theo thời gian. Dựa vào đường cong động học để tính tốc độ  
phản ứng. Mỗi thí nghiệm được lặp lại không ít hơn hai lần, sai số đo trung bình  
không vượt quá 3-5%.

Đặc sản phẩm oxi hóa là  $SO_4^{2-}$  được xác định theo phản ứng với  $BaCl_2$  và  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$   
được xác định bằng phương pháp iốt. Bản chất xúc tác được xác định bằng phương pháp hóa  
học chụp phổ hồng ngoại trên máy UR-26\* dưới dạng viên với KBr.

### CÁC KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM VÀ GIẢI THÍCH

Hoạt tính xúc tác của phức kim loại chuyển tiếp trên nhựa ionit EDE-10P phụ thuộc vào bản  
chất và nồng độ ion kim loại được biểu diễn ở bảng 1 và 2.

Từ kết quả bảng 1, nếu không có chất xúc tác thì quá trình oxi hóa natri sunfua hầu như  
không xảy ra, mặc dù về mặt nhiệt động học là hoàn toàn có lợi. Với sự có mặt của chất xúc tác,  
phản ứng tăng nhanh, hoạt tính của các ion kim loại có thể xếp theo dãy:



Dãy (1) hoàn toàn giống dãy hoạt tính của các phức kim loại chuyển tiếp trên cơ sở sợi polime

Bảng 1

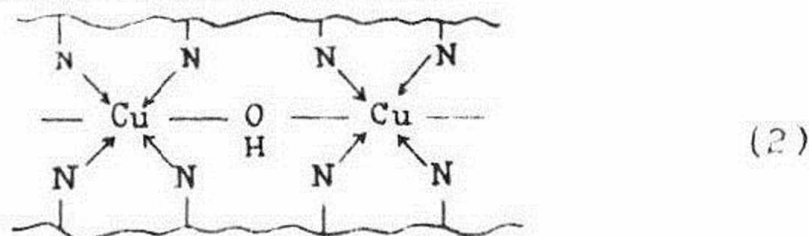
Ảnh hưởng của bản chất ion kim loại đến hoạt tính xúc tác của phức kim loại chuyển tiếp trên ionit EDE-10P trong quá trình oxi hóa  $\text{Na}_2\text{S}$  0.1M bằng oxi phân tử ở  $40^\circ\text{C}$  ( $V = 10 \text{ ml}$ ,  $[\text{M}^{n+}] = 2 \text{ mmol/g}$ ,  $m_{\text{xt}} = 0,03\text{g}$ )

Ion kim loại	Tốc độ ban đầu của quá trình oxi hóa	
	$W_o \cdot 10^3, \text{ mol O}_2/\text{l.g.gy}$	$W_o \cdot 10^3, \text{ mol O}_2/\text{l.gy.mmol}$
$\text{Cr}^{3+}$	0,5	0,25
$\text{Mn}^{2+}$	15,4	7,7
$\text{Fe}^{2+}$	0,5	0,25
$\text{Co}^{2+}$	2,6	1,3
$\text{Ni}^{2+}$	7,3	3,7
$\text{Cu}^{2+}$	1,3	0,65
EDE-10P	0	0

Như vậy hoạt tính xúc tác của phức kim loại được xác định chủ yếu bằng bản chất của kim loại và cấu trúc phân tử của nó.

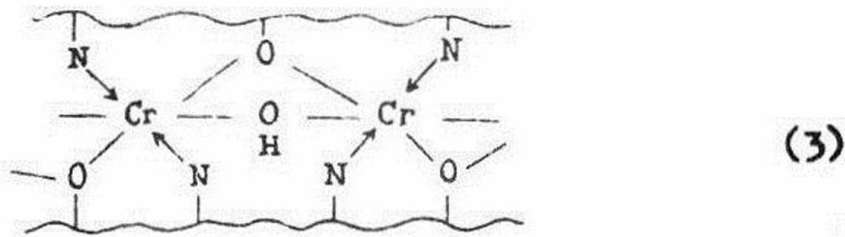
Từ bảng 2 thấy rằng tốc độ phản ứng ít thay đổi với sự thay đổi nồng độ ion kim loại. Sản phẩm chủ yếu của phản ứng là ion sunfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) còn sản phẩm phụ là các ion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Sau phản ứng oxi hóa natri sunfua, các chất xúc tác đều thay đổi màu và có màu đen rất đặc trưng của các phức sunfua kim loại. Vì vậy sau phản ứng các chất xúc tác được rửa bằng dung dịch HCl. Đối với phức  $\text{Fe}^{2+}/\text{EDE-10P}$  sau khi rửa bằng HCl còn xác định được sự có mặt của ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Như vậy ion kim loại thay đổi hóa trị trong quá trình phản ứng. Còn đối với  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{EDE-10P}$  cvhl xác định được sự có mặt của ion hóa trị 2 vì trong môi trường axit các ion hóa trị cao hơn như  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$  v.v... không bền sẽ chuyển về trạng thái bền vững hóa trị 2.

Về sự thay đổi thành phần tần số tâm xúc tác trong phản ứng chúng tôi đã dùng phổ hồng ngoại để xác định. Nhựa EDE-10P là nhựa chua hai nhóm chức -OH, -NH có khả năng tạo phức với kim loại [5]. Trong phổ hồng ngoại của EDE-10P có các vạch  $1050, 1150 \text{ cm}^{-1}$  ứng với dao động biến dạng của nhóm -OH và  $1560 \text{ cm}^{-1}$  ứng với nhóm -NH. Với sự có mặt của ion kim loại sự thay đổi lớn trong phổ hồng ngoại và sự thay đổi này khác nhau đối với mỗi ion kim loại khác nhau. Với phức  $\text{Cu}^{2+}/\text{EDE-10P}$  cực đại hấp phụ ở  $1560 \text{ cm}^{-1}$  biến mất và xuất hiện cực đại mới ở  $1360 \text{ cm}^{-1}$  và  $825 \text{ cm}^{-1}$ . Như vậy, trong ionit, đồng đã tạo phức với nhóm chức -NH của nhựa. Điều này cũng phù hợp với kết quả của tác giả [6] cho rằng  $\text{Cu}^{2+}$  tạo phức với 4 nguyên tử nitơ. Cực đại ở  $825 \text{ cm}^{-1}$  có thể ứng với với dao động của liên kết Cu-OH. Vì vậy có thể đề nghị cấu trúc đa nhân của phức đồng với ionit EDE-10P như sau:



Đối với các trường hợp còn lại, xuất hiện các cực đại ứng ở khoảng  $500-650 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết kim loại - phối tử như Fe-O, Cr-O, Co-O. Đối với  $\text{Cr}^{3+}$  xuất hiện

$30\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của liên kết Cr-OH do tạo thành phức đa nhân khi nồng độ lớn. Từ đó ta có thể biểu diễn phức của  $\text{Cr}^{3+}$  với nhựa ionit EDE-10P như sau:



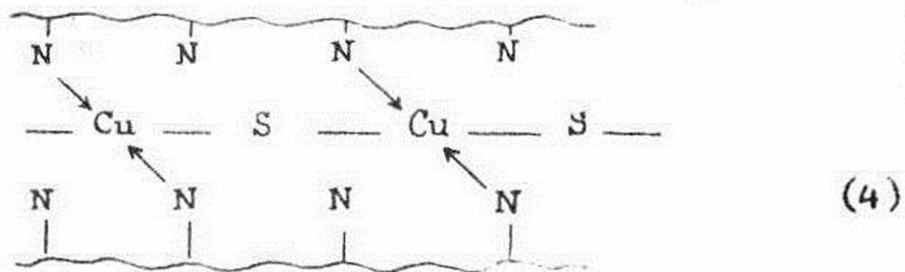
Trong phản ứng, đối với phức  $\text{Cr}^{3+}/\text{EDE-10P}$  xuất hiện vạch hấp phụ yếu ở  $1560\text{ cm}^{-1}$ . Điều đó lý giải một phần nhóm chức -NH được giải phóng khỏi liên kết với  $\text{Cu}^{2+}$ . Ngoài ra cực đại hấp phụ ở  $825\text{ cm}^{-1}$  biến mất và xuất hiện cực đại hấp phụ mới ở  $650\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho liên kết pi - phối tử. Bằng phương pháp hóa học đã xác định sự tạo thành phức sunfua kim loại nhựa ionit. Như vậy sự tạo thành liên kết bền Cu-S đã làm yếu liên kết của ion  $\text{Cu}^{2+}$  với chức -NH và phá vỡ mối liên kết đó.

Bảng 2

Phụ thuộc tốc độ ban đầu của quá trình oxy hóa  $\text{Na}_2\text{S}$  bằng oxy phân tử vào nồng độ của  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  trong ionit EDE-10P ở  $40^\circ\text{C}$  ( $V = 10\text{ ml}$ ,  $m_{\text{st}} = 0,05\text{g}$ ).

Xúc tác	$[M^{n+}]$ , mmol/g	$W_o \cdot 10^3, \frac{\text{MolO}_2}{\text{l.g. oxy}}$	$W_o \cdot 10^3, \frac{\text{MolO}_2}{\text{l.gy.mmol}}$
$\text{Cu}^{2+}/\text{EDE-10P}$	0,1	0,2	2,0
	0,3	0,3	1,0
	0,5	0,4	0,8
	0,7	0,5	0,7
	0,9	0,6	0,67
	1,0	0,7	0,7
$\text{Co}^{2+}/\text{EDE-10P}$	0,1	0,3	3,0
	0,3	0,6	2,0
	0,5	1,0	2,0
	0,7	1,3	1,9
	0,9	1,5	1,7
	1,0	1,7	1,7
$\text{Ni}^{2+}/\text{EDE-10P}$	0,1	0,2	2,0
	0,3	0,5	1,7
	0,4	0,8	2,0
	0,5	1,1	2,2
	0,6	1,6	3,0
	0,7	1,9	2,7
	0,9	2,4	2,7
	1,0	2,9	2,9

Do đó có thể biểu diễn phức sunfua đồng trong nhựa EDE-1OP như sau:

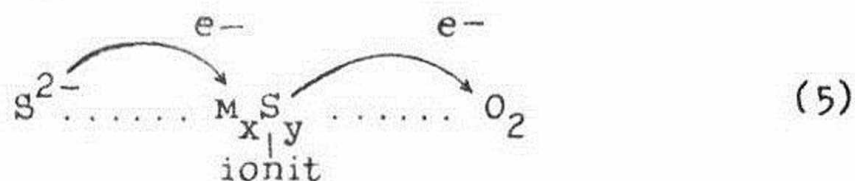


Cực đại hấp phụ ở  $650\text{ cm}^{-1}$  có thể ứng với dao động liên kết Cu-S. Có thể giải thích tương đối với trường hợp của  $\text{Cr}^{3+}/\text{EDE-1OP}$ . Dựa vào kết quả nghiên cứu phổ hồng ngoại và phương pháp phân tích hóa học có thể khẳng định rằng phức sunfua kim loại với nhựa EDE-1OP là trung tâm xúc tác cho quá trình oxi hóa  $\text{Na}_2\text{S}$ , phức sunfua kim loại thực hiện chức năng chuyển từ từ ion sunfua đến oxi phân tử.

Có thể mô tả các giai đoạn của phản ứng như sau:

a) Hấp phụ các phần tử tham gia phản ứng  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{O}_2$  ... lên bề mặt nhựa EDE-10 tạo thành phức sunfua kim loại. Dạng cấu trúc (2), (3) dễ dàng chuyển thành dạng (4) và có mặt của ion. Do tạo thành liên kết bền Cu-S nên một phần liên kết Cu-N bị phá hủy, nó không bị phá hủy hoàn toàn vì nếu phá hủy hoàn toàn thì CuS sẽ rời khỏi bề mặt nhựa và chỉ vào dung dịch phản ứng, điều này không nhận thấy từ thực nghiệm.

b) Sau khi tạo thành phức sunfua kim loại, ion  $\text{S}^{2-}$  sẽ chuyển điện tử tới  $\text{O}_2$  thông qua trung tâm xúc tác phức sunfua kim loại



tức là ion kim loại nhận điện tử từ  $\text{S}^{2-}$  và truyền điện tử cho  $\text{O}_2$ . Việc tạo thành trạng thái trung gian (5) mà ở đó các chất tham gia phản ứng và trung tâm xúc tác có sự tương ứng về cấu tạo năng lượng là có lợi hơn cả về mặt năng lượng để thực hiện chức năng nhận và chuyển điện

c) Tạo thành sản phẩm và giải hấp sản phẩm, chuyển sản phẩm từ bề mặt nhựa ionit dung dịch.

Các giai đoạn a, c xảy ra nhanh; giai đoạn b xảy ra chậm phụ thuộc vào khả năng thay hóa trị của ion kim loại, số lượng trung tâm xúc tác (nồng độ ion kim loại) và bản chất của nhóm c của nhựa ionit và là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng. Dãy hoạt tính (1) đã khẳng định rằng tốc độ chuyển điện tử (tốc độ phản ứng) trước hết phụ thuộc vào bản chất ion kim loại và tạo điện tử của chúng. Trong môi trường kiềm ion kim loại càng dễ oxi hóa bằng ion sunfua càng dễ bị khử bằng oxi bao nhiêu, tốc độ chuyển điện tử từ  $\text{S}^{2-}$  tới oxi càng nhanh bấy nhiêu tức là tốc độ phản ứng càng lớn bấy nhiêu; Như vậy,  $\text{Mn}^{2+}$  dễ thay đổi hóa trị nhất, có hoạt tính lớn nhất, còn ion  $\text{Cr}^{3+}$  khó thay đổi hóa trị nhất nên có hoạt tính nhỏ nhất.

Sự phụ thuộc của hoạt tính vào nồng độ ion kim loại (bảng 2) là do khi nồng độ kim loại tăng làm tăng số trung tâm xúc tác trên bề mặt nhựa ionit nên tốc độ phản ứng tăng.

## KẾT LUẬN

1. Hoạt tính xúc tác của phức kim loại chuyển tiếp trên cơ sở nhựa ionit EDE-1OP phụ thuộc chủ yếu vào bản chất và nồng độ ion kim loại.

2. Trong quá trình oxi hóa  $\text{Na}_2\text{S}$  bằng oxi phân tử, trên bề mặt nhựa ionit tạo thành phức sunfua kim loại là trung tâm xúc tác và thực hiện chức năng chuyển điện tử  $\text{S}^{2-}$  đến  $\text{O}_2$ . Phức sunfua kim loại này là mô hình đơn giản của enzym sinh vật trong hệ thống như ferredoxin

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- опылова В. Д., Астанина А. Н., Ионитные комплексы в катализе. М., Химия, 1988, 12 ст.
- Мам Мань Тай, Астанина А. Х., и др. Вестн. Моск., Ун-Та. Сер. 2. Химия, № 3, 265-269 (1989).
- Мам Мань Тай, Астанина А. Х., Материалы конф. мол. ученых Химфака МГУ, М., 1987, 3, 405-408 (1987).
- Астанина А. Н., Фунг Ти Ши и др. ЖФХ, 57, 1937 (1983).
- Мушнин А. М. и др. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов, Ленинград, Химия, 1980, ст. 78.
- Брумкина Е. Л., Автореф. канд. дис. М., 1985, 24 с.

Manh Tai, Ngo Thi Thuan

### CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEXES OF TRANSITIONAL METALS ON THE BASIS OF RESIN IONIT EDE-10P IN THE OXIDATION PROCESS OF SULFIDE-ION BY MOLECULAR OXYGEN.

The influence of the nature and the concentration of transitional metals ions on the resin ionit EDE-10P in the catalytic activity of the oxidation process of sulfide-ion was studied. Mechanism of oxidation of sulfide-ion by molecular oxygen as electron transfer from  $S_2$  to  $O_2$  with the participation of sulfide complex of transitional metals was proposed.

Bộ môn HHC-DHTH Hà Nội

Nhận ngày 1-12-1990

hú thích:

do PTS L. E. Kitaep thực hiện

PHẦN CHỈ KHOA HỌC № 1 - 1991

Nguyễn Sĩ Đức, Nguyễn Đức Huệ\*, Nguyễn Hoàng Cường

## ĐÁNH GIÁ ĐỘ HOẠT ĐỘNG CỦA HỢP CHẤT ĐÔI VINYLIC HOẠT ĐỘNG

Các monome vinylic hoạt động được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp cao phân tử, trong việc ứng dụng làm thuốc thử để xác định các hợp chất chứa hidro linh động. Song việc đánh giá độ hoạt động của chúng vẫn chưa có hệ thống và định lượng.