

ẢNH HƯỞNG CỦA CẤU HÌNH CHITIN ĐẾN SỰ PHÂN BỐ MẬT ĐỘ ĐIỆN TỬ TRÊN NGUYÊN TỬ NITƠ, KHẢ NĂNG HẤP PHỤ TẠO PHỨC CỦA CHITIN VÀ HOẠT TÍNH XÚC TÁC CỦA PHỨC KIM LOẠI-CHITIN TRONG PHẢN ỨNG OXI HÓA Na_2S BẰNG OXI PHÂN TỬ

Đến Tòa soạn 5-9-2002

TRỊNH ĐỨC HUNG¹, CHÂU VĂN MINH¹, NGÔ THỊ THUẬN², ĐOÀN VIỆT ANH³

¹Viện Hóa học các Hợp chất thiên nhiên - Trung tâm KHTN&CNQG

²Khoa Hóa học, Trường Đại học KHTN- ĐHQG Hà Nội

³Khoa Tự nhiên, Trường Cao đẳng Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

The electronic densities on the nitrogen atoms of chitin have been determined by Zindo/S method. The calculated results showed that the electronic densities on the nitrogen atoms of β -chitin are different from that of α -chitin because of the different configuration of both chitins.

The adsorption ability for complex formation of chitin with Cu(II), Ni(II), Co(II) ions and the catalytic activity of metal - chitin complexes on oxidation of Na_2S with molecular oxygens have been determined. The adsorption ability for complex formation and the catalytic activity of metal metal- β -chitin complexes are higher than that of metal- α -chitin under experimental conditions. The reason of this would be the difference in their electronic densities of the nitrogen atoms.

I - ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, chitin đang là đối tượng thu hút sự quan tâm của nhiều nhà khoa học bởi những đặc tính sinh học đa dạng của nó. Chitin tồn tại trong tự nhiên dưới 3 dạng cấu hình: α , β , γ -chitin; nhưng phổ biến nhất là α -chitin, β -chitin. Các cấu hình của chitin khác nhau, dẫn đến chúng có một số tính chất khác nhau [1 - 3]. Vì vậy, để hiểu rõ hơn về bản chất của sự khác nhau này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu sự phân bố mật độ điện tử trên các nhóm chức của α , β -chitin.

Hơn nữa, chitin là một polyme sinh học. Chúng được sử dụng làm môi trường nuôi cấy, làm chất hấp phụ tạo phức thu hồi các ion kim loại nặng độc hại, làm chất mang xúc tác cho

một số loại phản ứng, đặc biệt là phản ứng oxi hóa - khử [4, 5].

Trong khuôn khổ bài báo này, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu và tính toán sự phân bố mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của α , β -chitin; đồng thời nghiên cứu ảnh hưởng của sự phân bố mật độ điện tử này đến khả năng hấp phụ tạo phức của chitin với các ion Cu(II), Ni(II), Co(II) và hoạt tính xúc tác của phức kim loại-chitin trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử ở điều kiện mềm.

II - THỰC NGHIỆM

α -chitin, β -chitin được tách từ vỏ tôm và mai mực theo qui trình đã được mô tả trong [6]. Xúc tác phức kim loại-chitin điều chế bằng

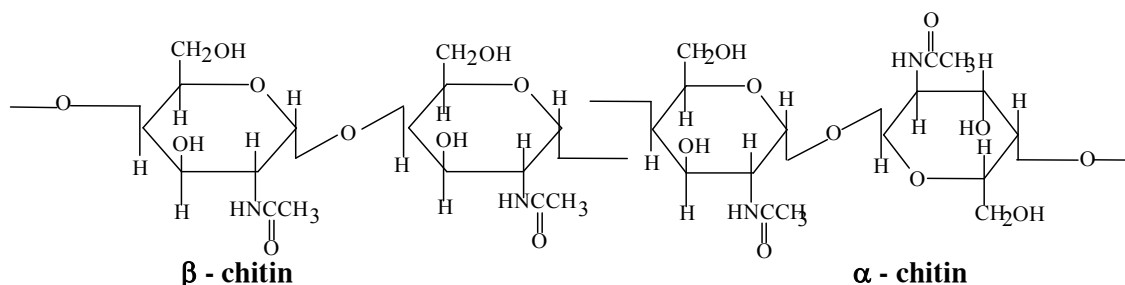
phương pháp hấp phụ tạo phức các ion kim loại lên chitin từ dung dịch muối clorua kim loại tương ứng. Hoạt tính xúc tác của phức kim loại-chitin trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử được thực hiện trên thiết bị đã mô tả trong [6]. Phổ IR đo trên máy FTIR-8101M Shimadzu tại Viện Khoa học hình sự - Bộ Công an. Phổ X - ray được đo trên máy nhiễu xạ tia X (X Siemen D 5000) tại Viện Khoa học vật liệu - Trung tâm KHTN&CNQG. Mật độ điện tử

trên nguyên tử nitơ của mạng polyme được xác định bằng phương pháp bán kính nghiệm Zindo/S.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng cấu hình chitin đến sự phân bố mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của chitin

α -chitin và β -chitin có cấu trúc như sau:



Các kết quả tính mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của α -chitin, β -chitin trình bày ở bảng 1.

Bảng 1: Mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của α -chitin, β -chitin tính theo phương pháp Zindo/S

Cấu hình	Mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ, η				
	2 vòng*		3 vòng*		
α -chitin	-0,262	-0,196	-0,281	-0,259	-0,231
β -chitin	-0,272	-0,215	-0,306	-0,483	-0,251

Vòng* = Vòng N - Acetyl - D - glucosamin.

Các kết quả tính mật độ điện tử trên ở bảng 1 cho thấy, mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của β -chitin lớn hơn α -chitin, mặc dù α -chitin, β -chitin có cùng bản chất nhóm chức, cùng cấu trúc mạng polyme. Chính sự phân bố mật độ điện tử này mà β -chitin hoạt động về mặt hóa học lớn hơn α -chitin (β -chitin có khả năng trương nở trong nước, khả năng tham gia phản ứng deacetyl hóa của β -chitin xảy ra ở nhiệt độ và nồng độ kiềm thấp; trong khi đó để xảy ra phản ứng deacetyl hóa α -chitin phải thực hiện ở nhiệt độ cao [2]). Ngoài ra, khả năng hoạt động hóa học và sự phân bố mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của α -chitin, β -chitin còn được giải thích như sau: do đặc điểm cấu hình, β -

chitin có các nhóm chức hoạt động nằm cùng 1 phía của mặt phẳng (nhóm axetylamin); chính vì nằm cùng 1 phía của mặt phẳng mà các nhóm chức đó tương tác lẫn nhau, làm cho các nhóm này không bền, dẫn đến khả năng hoạt động về mặt hóa học của chúng lớn. Trong trường hợp của α -chitin, vì các nhóm chức nằm về hai phía của mặt phẳng, khả năng tương tác của các nhóm chức hoạt động với nhau nhỏ hơn của β -chitin, vì vậy α -chitin hoạt động về mặt hóa học kém hơn β -chitin.

Mặt khác, cũng chính sự phân bố mật độ điện tử khác nhau này mà khả năng hấp phụ tạo phức của α -chitin, β -chitin với Cu(II) , Ni(II) , Co(II) là khác nhau.

2. Ảnh hưởng cấu hình chitin đến khả năng hấp phụ tạo phức với Cu(II), Co(II), Ni(II) từ các dung dịch muối clorua

Các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ tạo phức của chitin với và ion Cu(II), Ni(II), Co(II) được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2: Khả năng hấp phụ tạo phức bão hòa của Cu(II), Ni(II), Co(II) lên α -chitin, β -chitin từ các dung dịch muối clorua
Điều kiện hấp phụ tạo phức: $t^\circ = 30^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,5$, $V_{\text{dd}} = 100 \text{ ml}$, $m_{\text{chitin}} = 1 \text{ g}$

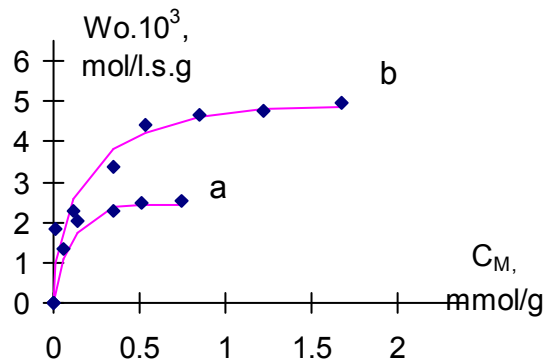
STT	$C_M, \text{ mmol/g}$ $C, \text{ mol/l}$	α - chitin			β - chitin		
		Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)
1	0,001	0,028	-	-	0,076	0,0541	0,0371
2	0,005	0,086	0,064	0,042	0,345	0,120	0,103
3	0,010	0,148	0,184	0,084	0,534	0,284	0,147
4	0,025	0,357	0,252	0,188	0,847	0,502	0,380
5	0,050	0,495	0,382	0,240	1,204	0,734	0,510
6	0,100	0,745	0,467	0,334	1,675	1,067	0,634

Kết quả ở bảng 2 cho thấy, trong mọi điều kiện và nồng độ nghiên cứu, khả năng hấp phụ tạo phức Cu(II), Ni(II), Co(II) của β -chitin luôn lớn hơn α -chitin. Điều này có thể được giải thích là do mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của β -chitin lớn hơn α -chitin. Khi mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ cao, khả năng hấp phụ tạo phức của chitin lớn (mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của chitin và dẫn xuất cao, khả năng hấp phụ tạo phức lớn [7]). Mặt khác, do cấu hình không gian của β -chitin thích hợp cho quá trình khuếch tán các ion kim loại đến các nhóm chức để tạo phức hơn α -chitin (β -chitin có khả năng trương nở trong nước; α -chitin không có khả năng này), vì vậy mà hàm lượng các ion hấp phụ tạo phức lên β -chitin lớn hơn α -chitin.

3. Ảnh hưởng của cấu hình không gian chitin đến hoạt tính xúc tác phức Cu(II)-chitin trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử

Phức tạo thành giữa chitin với các ion kim loại chuyển tiếp được chúng tôi nghiên cứu hoạt tính xúc tác của nó trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử ở điều kiện mềm. Kết quả nghiên cứu hoạt tính xúc tác của phức

Cu(II)-chitin được trình bày ở hình 1.



Hình 1: Hoạt tính xúc tác của phức Cu(II)- α -chitin (a), Cu(II)- β -chitin (b) trong phản ứng oxi hóa Na_2S bằng oxi phân tử

Điều kiện phản ứng: $t^\circ = 30^\circ\text{C}$, $m_{\text{xt}} = 0,01 \text{ g}$, $V_{\text{Na}_2\text{S}} = 10 \text{ ml}$, $[\text{Na}_2\text{S}] = 0,1 \text{ M}$

Các kết quả trên hình 1 cho thấy, hoạt tính xúc tác của phức Cu(II)-chitin tương đối cao ở các điều kiện nghiên cứu. Hơn nữa, chúng tôi còn nhận thấy hoạt tính xúc tác của phức Cu(II)- β -chitin luôn luôn lớn hơn Cu(II)- α -chitin. Điều này trước đây đã được chúng tôi giải thích là do sự thuận lợi về mặt cấu hình của các tâm phức Cu(II)- β -chitin hơn của tâm phức Cu(II)- α -chitin trong quá trình xúc tác cho

phản ứng [8]. Tuy nhiên, trong công trình này, với các kết quả tính trên bảng 1 chúng còn được giải thích là vì mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của β -chitin lớn hơn của α -chitin nên, mật độ điện tử linh động trên tâm phức xúc tác Cu(II)- β -chitin lớn hơn của Cu(II)- α -chitin, do vậy các tâm phức của Cu(II)- β -chitin hoạt động có hiệu quả hơn của Cu(II)- α -chitin dẫn đến hoạt tính xúc tác của phức Cu(II)- β -chitin lớn hơn Cu(II)- α -chitin (mật độ điện tử trên các nhóm chức lớn, hoạt tính xúc tác cao [9]).

III - KẾT LUẬN

- Đã tiến hành tính mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của α -chitin, β -chitin và nhận thấy, mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của β -chitin lớn hơn của α -chitin.

- Đã xác định khả năng hấp phụ của α , β -chitin và hoạt tính xúc tác của phức Cu(II)- α -chitin, Cu(II)- β -chitin; khả năng hấp phụ tạo phức của chitin cũng như hoạt tính xúc tác của phức Cu(II)-chitin phụ thuộc vào cấu hình của chitin, hoạt tính xúc tác tăng khi mật độ điện tử trên nguyên tử nitơ của chitin tăng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Conrnan J. Chitin. Encyclopedia of polyme Science and Technology. London-Sydney,

- Vol. 3, No. 9, P. 695 - 705 (1965).
2. K. Keisuke, I. Shigeru, T. Koji, T. Tamayoshi, S. Kayo, Shin-Ichro. J. Polym. Sci. Vol. 65, No. 10, P. 725 - 736 (1997).
3. K. Keisuke, M. Shinichino, I. Shigeru, T. Koji, T. Tamayoshi, S. Kayo. Pro. Int. Conf. 5th. P.. 188 - 195 (1992).
4. P. L. Lopezdeaba, M. A. Pacheco, Z. Urbina, M. Alvarado. Rev. Cubana., Qin., Vol. 4, No. 1, P. 235 - 237 (1998).
5. Châu Văn Minh, Đặng Lan Hương, Trịnh Đức Hưng, Nông Quốc Khánh, Phạm Hữu Điển. Tuyển tập các công trình nghiên cứu khoa học Viện Hóa HCTN, Hà Nội Tr. 155 -156 (1995).
6. Trịnh Đức Hưng. Luận án tiến sĩ Hóa học, Hà Nội, Tr. 46 - 47 (2000).
7. Trịnh Đức Hưng, Ngô Thị Thuận, Châu Văn Minh, Lưu Văn Chính, Phạm Hữu Điển. Tạp chí, Hóa học, No. 3, Tr. 71 - 75 (1999).
8. Ngô Thị Thuận, Trịnh Đức Hưng, Châu Văn Minh. Hội nghị KH&CN Hóa hữu cơ toàn quốc lần thứ nhất, Quy Nhơn, Tr. 267 - 270 (1999).
9. Trịnh Đức Hưng, Ngô Thị Thuận, Châu Văn Minh, Nguyễn Văn Bằng. Tạp chí Hóa học, T. 37, số 4, Tr. 45 - 48 (1999).