

Cảm biến huỳnh quang độ nhạy cao để phát hiện ion Al^{3+} dựa trên phức chất $\text{Eu(III)}-\beta\text{-dixeton}$

Đinh Thị Hiền*, Phan Thị Mai Hương, Nguyễn Đức Mạnh, Nguyễn Lưu Tùng Quân

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Ngày nhận bài 10/9/2021; ngày chuyển phản biện 15/9/2021; ngày nhận phản biện 13/10/2021; ngày chấp nhận đăng 19/10/2021

Tóm tắt:

Cấu trúc của các phức chất Eu(III) được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy, các phức chất này tồn tại dưới dạng phức dị nhân $\text{Eu(III)}-\text{Na(I)}$, trong đó, ion Eu^{3+} được phối trí với 8 nguyên tử oxy của 4 phối tử $\beta\text{-dixeton}$. Phức chất Eu-Na monomeric xuất hiện dải phát xạ màu đỏ với hiệu suất lượng tử lên đến 47,5% tại $\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$. Nhóm nghiên cứu đã thiết kế thành công quy trình đưa các anion của phức chất Eu(III) lên nhựa trao đổi ion để tạo thành vật liệu Resin- EuTFNB (RE1) và Resin- EuTFPB (RE2). Các vật liệu tổng hợp được có cường độ phát quang mạnh hơn các phức chất ban đầu nhờ loại bỏ dung môi phối trí trong phức chất. Bước đầu, sử dụng các vật liệu này để phát hiện sự có mặt của ion Al^{3+} tại các nồng độ thấp. RE1 và RE2 đóng vai trò như một cảm biến huỳnh quang dựa trên cơ chế bật - tắt. Trong tương lai, các tác giả hy vọng hệ vật liệu này có thể phát hiện ion Al^{3+} trong hệ sinh học.

Từ khóa: cảm biến huỳnh quang, phổ huỳnh quang, phức chất đất hiếm.

Chỉ số phân loại: 2.4

Đặt vấn đề

Việc đưa vào cơ thể con người một lượng lớn nhôm có thể gây ra bệnh thiếu máu, chứng nhuyễn xương, sự không dung nạp glucose và ngưng tim. Gần đây, nhôm được xem là nguyên nhân gây ra tình trạng bệnh lý (bệnh não, xương, chứng thiếu máu) có liên quan đến điều trị thâm tách. Ngoài ra, nhôm là một nhân tố góp phần vào việc gây ra các bệnh suy thoái thần kinh, trong đó có bệnh Alzheimer (sa sút trí tuệ ở người cao tuổi). Theo Tổ chức Y tế thế giới, hàm lượng nhôm trung bình nạp vào cơ thể con người chỉ khoảng 3-10 mg/ngày và có thể dung nạp hàng tuần tối đa là 7 mg/kg trọng lượng. Do đó, việc nghiên cứu để tìm ra một phương pháp nhanh, đơn giản, giá thành thấp và hiệu quả trong phát hiện ion Al^{3+} là vô cùng cần thiết [1, 2].

Phương pháp cảm biến huỳnh quang hiện nay là một trong những phương pháp được sử dụng phổ biến để phát hiện các cation, anion và phân tử nhỏ trong cơ thể sống. Ưu điểm của phương pháp này là đơn giản, giá thành thấp, thâm nhập tốt, độ nhạy cao và tín hiệu lớn. Nhiều công trình nhận biết ion Al^{3+} dựa trên các chất hữu cơ có khả năng cảm biến huỳnh quang đã được công bố trên thế giới. Tuy nhiên, loại cảm biến huỳnh quang này có nhược điểm là hiệu suất lượng tử thấp, tổng hợp phức tạp và độ tan trong nước kém, nên không thích hợp để sử dụng trong các tế bào sống. Để khắc phục nhược điểm trên, cảm biến huỳnh quang nhận biết ion Al^{3+} dựa trên vật liệu MOF (khung hữu cơ - kim loại) đã được công bố với ưu điểm vượt trội là có độ nhạy cao (10 nM), độ chọn lọc tốt, thời gian nhận biết nhanh (2 phút). Mặc dù vậy, phương pháp này vẫn còn tồn tại điểm yếu tổng hợp qua nhiều giai đoạn và hiệu suất quang thấp. Phức chất $\beta\text{-dixeton}$ đất hiếm Eu(III) thu hút được

sự quan tâm của nhiều nhà khoa học do có độ bền lớn, hiệu suất lượng tử cao và khi thay đổi các nhóm thế trong phối tử dẫn đến tăng độ tan trong nước. Cảm biến huỳnh quang dựa trên phức chất của Eu(III) được phát triển để có thể ứng dụng phát hiện cation, anion trong cơ thể sống. Hiện nay, trên thế giới có một số công trình công bố về phức chất của Eu(III) nhận biết cation kim loại như Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} ... Tuy nhiên, rất ít công trình đề cập đến cảm biến huỳnh quang dựa trên phức chất Eu(III) để phát hiện ion Al^{3+} trong cơ thể sống [3-6]. Đặc biệt, việc đưa phức chất lên vật liệu bền, độ xốp cao là một trong những giải pháp đột phá giúp làm bền phức chất, tăng hiệu suất lượng tử và thuận tiện trong ứng dụng thực tiễn. Vì vậy trong công trình này, chúng tôi tiến hành: “Thiết kế cảm biến phát hiện ion Al^{3+} độ nhạy cao dựa trên phức chất phát quang $\text{Eu(III)}-\beta\text{-dixeton}$ ”.

Thực nghiệm

Tổng hợp phức chất hai nhân kim loại $\text{Eu(III)}-\text{Na(I)}$ với phối tử benzoyltrifloaxeton (HTFPB) và 2-naphthoyltrifloaxeton (HTFNB)

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp được thực hiện như sau:

Bước 1: hòa tan 1 mmol muối $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ vào 30 ml CH_3OH (cốc 1).

Bước 2: hòa tan hỗn hợp gồm 5 mmol HTFNB/HTFPB và 5 mmol NaOH trong 20 ml CH_3OH (cốc 2).

Bước 3: đổ từ từ cốc 1 vào cốc 2, vừa đổ vừa khuấy đều dung dịch trên máy khuấy từ.

*Tác giả liên hệ: Email: dth0104@gmail.com

A highly sensitive fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on luminescent Eu(III)- β -diketonate complexes

Thi Hien Dinh*, Thi Mai Huong Phan,
Duc Manh Nguyen, Luu Tung Quan Nguyen

Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

Received 10 September 2021; accepted 19 October 2021

Abstract:

The structure of the Eu(III) complexes were determined by single-crystal X-ray diffraction. The results showed that these complexes exist as a heteronuclear of Eu(III)-Na(I) in which ion Eu^{3+} is coordinated through eight oxygen atoms of four β -diketonate ligands. The authors found that the monomeric europium-sodium complex displays a very strong red emission with a quantum yield up to 47.5% at $\lambda_{\text{ex}} = 370$ nm. The authors have successfully designed a simple process to put the Eu(III) complexes on anion exchange resin to create Resin-EuTFNB and Resin-EuTFPB materials. The products have a luminescent intensity that is stronger than that of the precursor complexes due to the removal of the coordination solvents in these complexes. Initially, using these materials to test the ability to recognise Al^{3+} ion at low concentrations, Resin-EuTFNB and Resin-EuTFPB played a role as a sensing chemosensor based on turn-off mechanism. In the future, they are expected to detect Al^{3+} ion in the biological system.

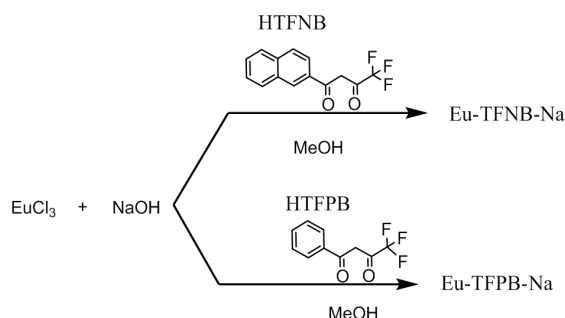
Keywords: chemosensor, photoluminescence spectroscopy, rare earth complex

Classification number: 2.4

Bước 4: khuấy dung dịch thu được trong thời gian 4 giờ. Sau đó, để dung dịch bay hơi chậm ngoài không khí.

Bước 5: tinh thể phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na thu được sau 4-5 ngày. Hiệu suất phản ứng 90%.

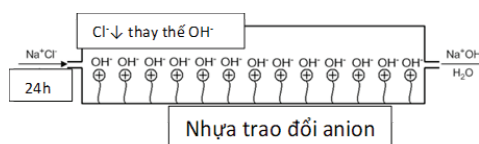
Sơ đồ tổng hợp phức chất:



Thiết kế vật liệu phát quang dựa trên phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na đã tổng hợp được

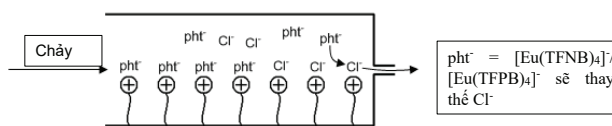
Quy trình tổng hợp vật liệu phát quang như sau:

Bước 1: ngâm 3 g nhựa trao đổi ion Resin trong 30 ml dung dịch muối NaCl 1 M trong 24 giờ. Tiến hành lọc gạn và rửa sạch hạt nhựa thu được nhiều lần bằng nước cất hai lần, sấy khô ở 600°C trong vòng 2 giờ (hình 1).



Hình 1. Sơ đồ điều chế vật liệu RE1 và RE2 (bước 1).

Bước 2: cân 10^{-5} mol phức chất Eu-TFNB-Na/Eu-TFPB-Na hòa tan trong 30 ml hỗn hợp dung môi etanol/nước tỷ lệ 1:1. Sau đó, chuyển toàn bộ lượng nhựa thu được ở bước 1 vào cốc chứa phức chất, ngâm trong thời gian 6 giờ. Tiếp theo, lọc gạn thu toàn bộ hạt nhựa, sản phẩm thu được được rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần và làm khô trong bình hút ẩm, ký hiệu vật liệu thu được lần lượt là RE1 và RE2 (hình 2).



Hình 2. Sơ đồ điều chế vật liệu RE1 và RE2 (bước 2).

Phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy FTIR 8700, trong vùng $400\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$, theo phương pháp ép viên KBr tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo trên máy nhiễu xạ tia X (STOE IPDS 2T) ở nhiệt độ 200 K tại Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội. Cấu trúc được tính toán và tối ưu hóa bằng phần mềm SHELXS-97.

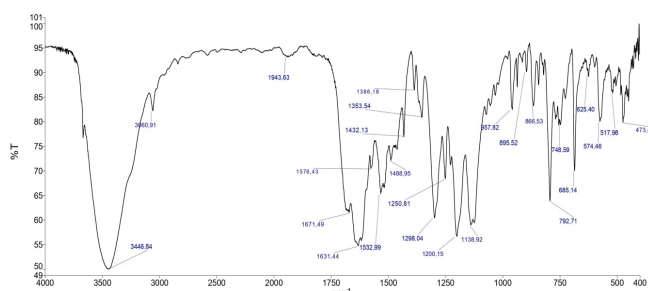
Phổ huỳnh quang (PL) của các dung dịch phức chất Eu(III) có nồng độ 10^{-5} M được đo tại Viện Vật lý, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam bằng quang phổ kế Model-SP-2558 của Acton Research trong dung môi metanol.

Kết quả và thảo luận

Phổ hồng ngoại

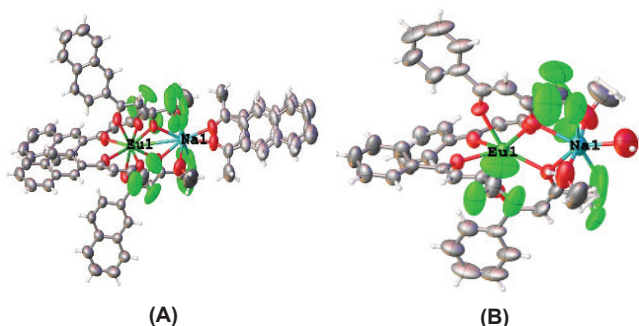
Phổ hồng ngoại của phức chất đại diện Eu-TFNB-Na được thể hiện ở hình 3. Trên phổ hồng ngoại các phức chất xuất hiện các vân hấp thụ từ $1.611\text{-}1.615\text{ cm}^{-1}$ trong các phức chất cho dao động của nhóm C=O của phối tử HTFPB và HTFNB. Khi tạo phức với ion đất hiếm, dao động hóa trị của nhóm C=O dịch chuyển về vùng có số sóng cao hơn so với phối tử. Nguyên nhân chính là do hiệu ứng liên hợp π trong vòng thơm của nhóm thế phenyl, naphtalen

và dixeton của phối tử HTFNB, HTFPB. Đặc biệt, trên 2 phổ đều xuất hiện vân hấp thụ ở khoảng 3.446 cm^{-1} cường độ mạnh, giả thiết được đưa ra ở đây là trong phức chất có nhóm -OH phối trí.



Hình 3. Phổ IR của phức chất Eu-TFNB-Na.

Nhiều xạ tia X đơn tinh thể



Hình 4. Cấu trúc tinh thể phức chất Eu-TFNB-Na (A) và Eu-TFPB-Na (B).

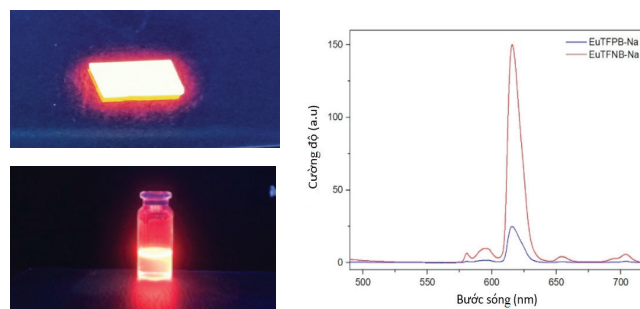
Bảng 1. Một số thông tin về cấu trúc của tinh thể Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na.

Chất	Eu-TFNB-Na	Eu-TFPB-Na
Công thức	$C_{70}H_{45}EuF_{12}NaO_{11}$	$C_{42}H_{36}EuF_{12}NaO_{11}$
M (g)	1.467,02	1.119,66
Hệ tinh thể	Orthorhombic	Orthorhombic
a (Å)	12,6863 (5)	11,5622 (7)
b (Å)	22,6585 (7)	25,9122 (13)
c (Å)	22,5121 (8)	15,7206 (9)
α (°)	90	90
β (°)	90	90
γ (°)	90	90
V (Å ³)	6.471,2 (4)	4.709,9 (5)
Nhóm điểm không gian	Pbcn	Pbcn
Số phân tử/ô cơ sở	4	5
R_1/wR_2	0,0483/0,0871	0,0584/0,1173

Phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể là một phương pháp hiện đại, khẳng định chắc chắn cấu trúc các phức chất tổng hợp. Kết quả các phức chất Eu(III) chỉ ra trong hình 4 và bảng 1 cho thấy, các phức chất này tồn tại dạng anion, trong đó ion đất hiếm Eu^{3+} có số phối trí 8 liên kết với 4 phối tử HTFNB/HTFPB thông qua các nguyên tử oxy. Cầu ngoại phức chất có sự xuất hiện của ion Na^+ liên kết với 2 nguyên tử flo của 2 phối tử HTFNB/HTFPB và liên kết với các nguyên tử oxy của dung môi phối trí nhờ lực tương tác tĩnh điện. Đặc biệt, với hai phối tử trong cùng một họ β -dixeton, kết quả nhóm nghiên cứu thu được với hai cấu trúc khác nhau. Trường hợp của Eu-TFNB-Na xảy ra quá trình thủy phân một phối tử trong môi trường kiềm tạo sản phẩm 1-axetylnaphthalen theo cơ chế Retro-Claisen, còn Eu-TFPB thì không. Bên cạnh đó, phức chất Eu-TFNB-Na với sự xuất hiện của 1-axetylnaphthalen thay thế một phân tử nước phối trí với ion Na^+ hứa hẹn sẽ tăng khả năng phát quang cho phức chất.

Phổ huỳnh quang PL

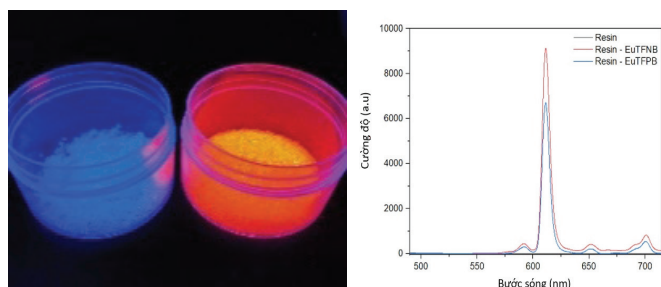
Phổ huỳnh quang phức chất Eu(III)-Na(I): phổ huỳnh quang của hai phức chất Eu-TFPB-Na và Eu-TFNB-Na được đo tại bước sóng kích thích $\lambda=370\text{ nm}$ trong dung môi chloroform, hiệu suất lượng tử quang được xác định thông qua chất chuẩn Rhodamine 640.



Hình 5. Ảnh phát quang và phổ huỳnh quang của phức chất Eu-TFPB-Na và Eu-TFNB-Na.

Kết quả đo cho thấy, phổ huỳnh quang của các phức chất Eu(III) đều xuất hiện dải chuyển có cường độ cao tại $\lambda=612\text{ nm}$, ứng với đỉnh phát xạ màu đỏ của ion Eu^{3+} . Giá trị hiệu suất lượng tử đo được khi so sánh Rhodamine 640 với phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na lần lượt là 0,47 và 0,07. Phức chất Eu-TFNB-Na có hiệu suất lượng tử cao hơn Eu-TFPB-Na và cao hơn 2,4 lần so với các phức chất của Eu(III) đã được công bố [6]. Với các kết quả huỳnh quang thu được mở ra triển vọng ứng dụng các phức chất vào thực tiễn.

Phổ huỳnh quang của vật liệu RE1 và RE2: phổ huỳnh quang của vật liệu khi đưa hai phức chất Eu-TFNB-Na và Eu-TFPB-Na (RE1 và RE2) được đo tại bước sóng kích thích $\lambda=370\text{ nm}$. Kết quả huỳnh quang thu được của mẫu trắng và vật liệu khi đưa các phức chất của Eu(III) được thể hiện ở hình 6.

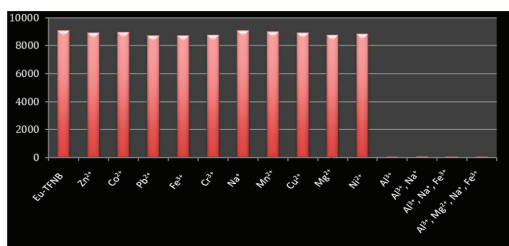


Hình 6. Ảnh và phổ phát quang của RE1 và RE2.

Kết quả phổ huỳnh quang vật liệu chỉ ra mẫu trắng Resin (nhựa trao đổi ion) không phát quang, hai mẫu vật liệu RE1 và RE2 phát quang với cường độ rất mạnh, tương đương với cường độ của phức chất Eu(III) lúc đầu. Trong đó, dải chuyển có cường độ lớn tại $\lambda=612$ nm, ứng đúng đỉnh phát xạ màu đỏ của ion Eu^{3+} , cường độ huỳnh quang của RE1 cao hơn của RE2 khoảng 1,5 lần. So sánh cường độ huỳnh quang của các phức chất đầu và phức chất đưa lên nhựa trao đổi ion cho thấy, cường độ huỳnh quang tăng lên, nhất là đối với trường hợp Resin-EuTFPB. Dữ liệu phổ huỳnh quang thu được là cơ sở chứng minh anion $[\text{Eu}(\text{TFNB}/\text{TFPB})]^-$ đã được đưa lên vật liệu. Khảo sát tính bền chặt của phức chất trên vật liệu bằng cách: rửa vật liệu RE1 và RE2 nhiều lần trong dung môi tan phức chất là etanol. Kiểm tra dung dịch rửa bằng đèn tử ngoại tại bước sóng chiếu $\lambda=365$ nm, kết quả cho thấy dung dịch không phát quang.

Khảo sát khả năng phát hiện ion Al^{3+} của vật liệu RE1 và RE2

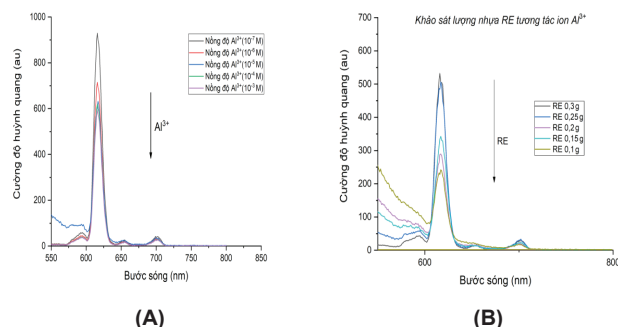
Tiến hành đo cường độ quang của vật liệu RE1/RE2 trong các dung dịch nước chứa lần lượt các ion kim loại nồng độ 10^{-6}M : Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Na^+ , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} và các hỗn hợp ion Al^{3+} , Na^+ , Al^{3+} , Na^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ , Fe^{3+} . Kết quả phát quang dưới đèn tử ngoại bước sóng $\lambda=365$ nm và cường độ huỳnh quang tại bước sóng kích thích $\lambda=370$ nm được thể hiện ở hình 7.



Hình 7. Hình ảnh và cường độ huỳnh quang khi có mặt các ion kim loại của vật liệu RE1/RE2.

So sánh cường độ huỳnh quang của các mẫu vật liệu khi test thử với các ion kim loại khác nhau, kết quả đưa ra chỉ có ion Al^{3+} làm tắt phát quang của vật liệu. Như vậy, vật liệu RE1 và RE2 đều có khả năng cảm biến quang kiểu “bật - tắt” khi có mặt ion Al^{3+} nồng độ 10^{-6}M .

Tiến hành đo cường độ huỳnh quang của các mẫu vật liệu RE1/RE2 theo nồng độ ion Al^{3+} và lượng nhựa. Kết quả được thể hiện ở hình 8.



Hình 8. Cường độ huỳnh quang theo nồng độ Al^{3+} (A) và theo lượng nhựa (B).

Qua khảo sát về độ chọn lọc ion, nồng độ ion Al^{3+} , lượng nhựa tối ưu của vật liệu để phát hiện ion Al^{3+} là 0,1 g, nồng độ phát hiện ion Al^{3+} nhỏ nhất trong các nồng độ cho đáp ứng là 10^{-6}M trong thời gian 1 phút.

Kết luận

Đã tổng hợp và nghiên cứu thành phần cấu trúc hai phức chất Eu(III). Kết quả nghiên cứu huỳnh quang cho thấy, các phức chất phát quang màu đỏ ứng với đỉnh phát xạ tại $\lambda=612$ nm, hiệu suất lượng tử cao so với các phức chất Eu(III) đã được công bố, trong đó phức của Eu-TFNB-Na phát quang mạnh hơn Eu-TFPB-Na.

Thiết kế thành công quy trình đơn giản đưa phức chất Eu(III) lên nhựa trao đổi anion tạo vật liệu Resin-EuTFNB và Resin-EuTFPB, phức chất bền trên vật liệu, cường độ phát quang mạnh hơn nhiều phức chất đầu do loại bỏ dung môi phối trí.

Vật liệu Resin-EuTFNB và Resin-EuTFPB nhận biết nhanh ion Al^{3+} có nồng độ 10^{-6}M theo cơ chế cảm biến quang dạng “bật - tắt”.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được hoàn thành trong khuôn khổ đề tài NAFOSTED, mã số: 104.03-2020.12. Các tác giả xin chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S.C. Bondy (2010), “The neurotoxicity of environmental aluminum is still an issue”, *NeuroToxicology*, **31**(5), pp.575-581.
- [2] H. Zheng, L.M. Weiner (2005), “Design, synthesis, and evaluation of novel bifunctional iron-chelators as potential agents for neuroprotection in Alzheimer’s, Parkinson’s, and other neurodegenerative diseases”, *Bioorg. Med. Chem.*, **13**(3), pp.773-783.
- [3] Xiaohan Zheng, Li Wang (2020), “Dual-emission Zr-MOF-based composite material as a fluorescence turn-on sensor for the ultrasensitive detection of Al^{3+} ”, *Inorg. Chem.*, **59**, pp.18205-18213.
- [4] Jutika Kumar, Diganta Kumar Das (2015), “New simple Schiff base fluorescent “on” sensor for Al^{3+} and its living cell imaging”, *Dalton's Transaction*, **10**, pp.2-27.
- [5] Zichun Zhou, Yujin Li (2020), “A novel “turn-off” fluorescent sensor for Al^{3+} detection based on quinalinecarboxamide-coumarin”, *Inorganic Chemistry Communications*, **121**, DOI: 10.1016/j.inoche.2020.108168.
- [6] Thi-Hien Dinh, Hung-Huy Nguyen, Minh-Hai Nguyen (2020), “Synthesis, characterization, and reversible oxygen binding of β -diketonate-Eu(III) complexes bearing anthracene”, *Inorganic Chemistry Communications*, **112**, DOI: 10.1016/j.inoche.2019.107727.