

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP POLYVINYLPIRROLIDONE DIETHYLAMINO HYDROXYBENZYLIDENE ISOPHTHALOHYDRAZIDE BẰNG PHƯƠNG PHÁP TRÙNG HỢP CHUYỂN MẠCH CỘNG - TÁCH THUẬN NGHỊCH

RESEARCH ON SYNTHESIS OF POLY VINYLPIRROLIDONE DIETHYLAMINO HYDROXYBENZYLIDENE ISOPHTHALOHYDRAZIDE BY REVERSIBLE ADDITION – FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION METHOD

Phạm Thị Yên Nhi¹, Đinh Văn Tạc², Phạm Đình Long³,
Trương Lê Bích Trang⁴, Trương Bách Tuệ⁵, Trương Lê Bích Trâm^{5*}, Nguyễn Thanh Hội^{5*}

¹Trường Đại học Duy Tân, Đà Nẵng, Việt Nam

²Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

³Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

⁴Khoa Y Dược - Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

⁵Đại học Đà Nẵng, Đà Nẵng, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: tlbram@ac.udn.vn; nthoi@ac.udn.vn

(Nhận bài / Received: 03/3/2023; Sửa bài / Revised: 05/4/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 22/5/2023)

Tóm tắt - Bài báo này trình bày kết quả tổng hợp polymer liên hợp cơ sở Schiff dựa trên hydrazone là Polyvinylpyrrolidone diethylamino hydroxybenzylidene isophthalohydrazide (PVP-NDHIPH) và khảo sát ứng dụng làm chỉ thị xác định chọn lọc đối với ion nhôm (Al^{3+}). Cấu trúc hợp chất tổng hợp PVP-NDHIPH được xác định thông qua kết quả các phép đo phổ 1H -NMR, FTIR và GPC. Kết quả thực nghiệm của các phép đo phổ UV-Vis cho thấy hợp chất tổng hợp được có khả năng nhận biết ion Al^{3+} với độ nhạy cao, giới hạn phát hiện của PVP-NDHIPH đối với Al^{3+} trong phép đo quang phổ UV-Vis là 26,4 nM. Phản ứng chỉ thị của PVP-NDHIPH đối với Al^{3+} xảy ra gần như tức thời, độ chọn lọc cao, kết quả phép đo UV-Vis không bị ảnh hưởng bởi các cation kim loại khác như Na(I), Mg(II), Ca(II), Ag(I), Zn(II), Mn(II), Fe(II) trong dung dịch.

Từ khóa - Polyvinylpyrrolidone diethylamino hydroxybenzylidene isophthalohydrazide (PVP-NDHIPH); cảm biến huỳnh quang; chỉ thị Al^{3+} ; dung môi nước

1. Đặt vấn đề

Nhôm là nguyên tố phong phú thứ ba (sau oxygen và silicon) và là nguyên tố kim loại dồi dào nhất trong lớp vỏ Trái đất. Gần đây, người ta thường nói là “thời đại nhôm”, do bên cạnh ứng dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp hàng không, giao thông vận tải, nó còn được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực khác nhau, chẳng hạn như phụ gia thực phẩm, bao bì đóng gói, dụng cụ nấu ăn, ngành công nghiệp giấy, công nghiệp dệt may, mỹ phẩm, một số loại thuốc [1], [2], [3]. Nhôm cũng có mặt trong các hạt bụi trong môi trường không khí xung quanh và nước uống (do sử dụng trong xử lý nước đô thị) [1].

Cation kim loại tự do nhôm $Al(III)$ có khả năng phản ứng sinh học cao và sự tích lũy quá mức của $Al(III)$ có hại cho hệ thần kinh trung ương ở người. Nhiễm độc nhôm có thể gây ra bệnh Alzheimer, bệnh Parkinson, ung thư vú,

Abstract - This article presents the results of the research on synthesizing the Schiff-based conjugated polymer based on hydrazone Polyvinylpyrrolidone diethylamino hydroxybenzylidene isophthalohydrazide (PVP-NDHIPH) and investigates its application as a selective indicator for aluminum metal ion (Al^{3+}). The structure of the synthetic compound PVP-NDHIPH was determined through the results of 1H -NMR, FTIR and GPC spectroscopy measurements. Experimental results of UV-Vis measurements show that the synthesized compound is capable of recognizing Al^{3+} ions with high sensitivity, the detection limit of PVP-NDHIPH for Al^{3+} in UV-Vis spectroscopy is 26.4 nM. The indicator reaction of PVP-NDHIPH to Al^{3+} ion occurs almost instantaneously with high selectivity, and UV-Vis measurement results are not affected by other metal cations such as Na(I), Mg(II), Ca(II), Ag(I), Zn(II), Mn(II), Fe(II) in solution.

Key words - Polyvinylpyrrolidone diethylamino hydroxybenzylidene isophthalohydrazide (PVP-NDHIPH); fluorescent chemosensor; $Al(III)$ detection; aqueous medium

làm mềm xương, suy giảm chức năng phổi, xơ hóa, suy thận mãn tính [4]. Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) khuyến nghị lượng $Al(III)$ hấp thụ trung bình hàng tuần vào cơ thể con người là khoảng 7 mg/kg trọng lượng cơ thể [5].

Việc phát hiện $Al(III)$ có vai trò quan trọng trong việc kiểm soát nồng độ của nó cả trong môi trường và hệ thống sinh học. Tuy nhiên, việc xác định $Al(III)$ khó khăn hơn nhiều so với việc xác định các cation quan trọng về mặt sinh học khác, chẳng hạn như Cu(II), Pb(II), Hg(II), Zn(II), v.v., do nó có tính hydrate hóa mạnh và phối hợp kém [6], [7]. Vì vậy, nghiên cứu tổng hợp và ứng dụng các loại cảm biến hóa học cho nhôm là yêu cầu cần thiết để kiểm soát nồng độ $Al(III)$ trong môi trường nước.

Mặc dù, đã có một số các chất hóa học được nghiên cứu để làm cảm biến hóa học $Al(III)$, nhưng số lượng tương đối ít hơn so với những chất cảm biến hóa học các ion kim loại

¹ Duy Tan University, Danang, Vietnam (Pham Thi Yen Nhi)

² The University of Danang - University of Science and Education, Danang, Vietnam (Dinh Van Tac)

³ The University of Danang - University of Science and Technology, Danang, Vietnam (Pham Dinh Long)

⁴ The University of Danang - School of Medicine and Pharmacy, Danang, Vietnam (Truong Le Bích Trang)

⁵ The University of Danang, Danang, Vietnam (Truong Bach Tue, Truong Le Bích Trâm, Nguyen Thanh Hoi)

khác như Hg(II), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II) hay ion phosphate [4], [8], [9]. Cho đến nay, nhiều phương pháp như quang phổ hấp thụ nguyên tử, phổ phát xạ nguyên tử plasma kết hợp cảm ứng, quang phổ khối, điện hóa học và công nghệ NMR đã được sử dụng để phát hiện Al(III) [10]. Tuy nhiên, các phương pháp này có những hạn chế nhất định, vì chúng đòi hỏi các thiết bị kỹ thuật phức tạp và tốn nhiều thời gian. Trong khi đó, các cảm biến quang học đã thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học do có ưu điểm là cung cấp các kết quả nhanh chóng, chi phí thấp và có tính chọn lọc cao [11].

Shellaiah và cộng sự đã nghiên cứu một cảm biến huỳnh quang pyridyl-salicylimine đơn giản cho các phát hiện khác nhau của các ion Zn(II), Al(III) và OH(I) trong môi trường hỗn hợp CH₃CN/H₂O. Giới hạn phát hiện (LOD) của Zn(II), Al(III) và OH(I) được chứng minh lần lượt là $4,22 \times 10^{-7}$ M; $1,27 \times 10^{-6}$ M và $2,78 \times 10^{-5}$ M [12]. Sharma và các cộng sự cũng đã nghiên cứu ra một chất hóa học huỳnh quang dựa trên hydrazone và đảm bảo khả năng nhận biết acid picric với LOD là 2,53 nM [2]. Tuy nhiên, phương pháp này có hạn chế là thực hiện trong dung dịch đệm acid 4-(2-hydroxyethyl)-1-iperazinee thanesulfonic (HEPES) (pH = 7,4, chứa 5% dimethyl sulfoxide (DMSO) làm dung môi), là các loại dung môi độc hại với môi trường và có chi phí cao. Do đó, nghiên cứu tổng hợp các cảm biến Al(III) mới thông qua các cơ chế tổng hợp đơn giản có giới hạn phát hiện nồng độ thấp, độ chọn lọc và độ nhạy cao trong môi trường nước là cần thiết. Hiện nay, nhóm nghiên cứu chưa tìm thấy công trình khoa học nào ở Việt Nam nghiên cứu về chất chỉ thị huỳnh quang chọn lọc Al(III) trong môi trường nước.

Phương pháp trùng hợp chuyển mạch cộng - tách thuận nghịch (RAFT) được sử dụng trong nghiên cứu do phản ứng trùng hợp này có thể được thực hiện trong nhiều loại dung môi (bao gồm cả nước), với phạm vi nhiệt độ rộng và không sử dụng chất xúc tác kim loại để thực hiện phản ứng trùng hợp [13]. Polyvinylpyrrolidone (PVP) là một trong những polymer trơ về mặt sinh học, tan trong nước, ổn định, có chứa nhóm lactam phân cực trong nhóm pyrrolidone và nhóm methylene không phân cực. Cấu trúc hóa học đó làm cho PVP hòa tan không chỉ trong nước mà cả các dung môi hữu cơ khác nhau như butanol, chloroform và dichloromethane [14]. Sự kết hợp của gốc Schiff hydrazone và PVP dự kiến sẽ tăng cường khả năng liên kết với Al(III) có thể gây ra bởi sự phối hợp hình thành giữa Al(III) và các gốc cơ sở Schiff liên kết cũng như cải thiện ứng dụng thực tế của đầu dò cảm biến bằng khả năng hòa tan của nó.

Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã thực hiện „Nghiên cứu tổng hợp polymer PVP-NDHIPH bằng phương pháp trùng hợp chuyển mạch cộng - tách thuận nghịch” và khảo sát ứng dụng làm chất chỉ thị chọn lọc Al(III) trong môi trường nước.

2. Thực nghiệm

2.1. Hóa chất

Các hóa chất chính sử dụng trong nghiên cứu gồm có N-Vinylpyrrolidone (NVP, 99%), 2-(dodecylthiocarbonothioylthio) axit propionic (97%) (DoPAT), N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC),

4-(dimethylamino)pyridine (DMAP), Dimethyl 5-hydroxyisophthalate (DHIP), 4-(diethylamino) salicylaldehyde (DASA), Al(NO₃)₃

2.2. Tổng hợp polymer liên hợp PVP-NDHIPH

2.2.1. Tổng hợp DHIP-DoPAT

Dimethyl 5-hydroxyisophthalate (DHIP; 210 mg; 1,0 mmol), 2-(dodecylthio-carbonothioylthio) propionic acid (DoPAT; 361 mg; 1,0 mmol), N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 227 mg, 1,1 mmol) và 4-(dimethylamino) pyridine (DMAP; 12 mg; 0,1 mmol) được hòa tan trong 10 mL hỗn hợp DCM: MeOH (9:1). Sau khi khuấy 24 giờ ở nhiệt độ phòng trong môi trường khí nitrogen, tiến hành lọc dung dịch thu được kết tủa trắng. Chất kết tủa tiếp tục được rửa bằng dung dịch nước muối Na₂SO₄, sau đó làm khô để thu được DHIP-DoPAT.

2.2.2. Tổng hợp DHIP-PVP-DoPAT

Trên cơ sở phương pháp trùng hợp RAFT, quá trình trùng hợp NVP được thực hiện trong hỗn hợp gồm ethanol và dichloromethane với tỉ lệ về thể tích là 1:1 ở 70°C trong môi trường khí nitrogen. Trọng lượng phân tử của PVP tổng hợp có thể thay đổi bằng cách thay đổi nồng độ tác nhân RAFT trong dung dịch trùng hợp.

DHIP-DoPAT (5,0-7,6 mg), NVP (200 mg) và azobisisobutyronitril (AIBN, 18 mg) được hòa tan trong 10 mL hỗn hợp ethanol/dichloromethane. Dung dịch được trộn đều và sau đó được khử khí trong môi trường khí nitơ ở 0°C trong 30 phút. Sau đó, phản ứng trùng hợp tiến hành trong điều kiện khuấy mạnh ở 70°C trong 2 giờ. Hỗn hợp sau đó được làm bay hơi và rửa nhiều lần trong diethyl ete để thu kết tủa. Sau khi tinh chế, sản phẩm được thu nhận và làm khô trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ phòng trong 8 giờ.

2.2.3. Tổng hợp PVP-NDHIPH

DHIP-PVP-DoPAT (0,5 mmol) được hòa tan trong 10 mL ethanol. Thêm từng giọt hydrazine NH₂NH₂ 64% (3 mmol) vào hỗn hợp và hồi lưu trong 24 giờ. Thêm vào hỗn hợp phản ứng 213 mg 4-(diethylamino) salicylaldehyde (DASA) (1,1 mmol) trong 10 mL ethanol cùng với 2-3 mg kẽm perchlorate được thêm vào hỗn hợp phản ứng. Màu của dung dịch chuyển ngay sang màu vàng. Các kết tủa được tách ra trong vòng 20 phút và được lọc, rửa bằng methanol và làm khô trong chân không, thu được chất rắn màu vàng.

2.3. Xác định đặc trưng cấu trúc của chất tổng hợp PVP-NDHIPH

Đặc trưng cấu trúc của PVP-NDHIPH được xác định bởi kết quả phân tích các phổ, bao gồm: phổ ¹H NMR, phổ FTIR, GPC.

- *Cộng hưởng từ hạt nhân (NMR)*. Quang phổ ¹H NMR được thực hiện tại Viện Hoá học thuộc Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, trên máy quang phổ Bruker 600 MHz sử dụng CDCl₃ và DMSO-d₆ làm dung môi. Phổ ¹H NMR của các dung dịch được hiệu chuẩn thành tetramethylsilane làm chất chuẩn nội (δ H 0,00).

- *Sắc ký thẩm gel (GPC)*. Trọng lượng phân tử và PDI được đo bằng sắc ký thẩm thấu gel Waters trong THF so với tiêu chuẩn polymethymethacrylate trên các hệ thống được trang bị bơm HPLC Waters Model 1515 và máy dò chỉ số khúc xạ Waters Model 2414 ở 40°C với tốc độ

đồng 1 mL min⁻¹ tại Trung tâm Nghiên cứu và Triển khai Công nghệ Bức xạ.

- *Hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR)*. Phổ FT-IR thu được bằng máy quang phổ FT-IR Shimadzu Tracer-100 ở độ phân giải danh nghĩa 4 cm⁻¹ tại Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng.

2.4. Nghiên cứu khả năng xác định chọn lọc Al(III) của chất tổng hợp PVP-NDHIPH

Các phép đo hấp thụ UV-Vis được thực hiện trên máy quang phổ UV-Vis Jasco V-730, với tốc độ quét 100 nm min⁻¹ tại khoa Hoá học, Trường Đại học Sư phạm - Đại học Đà Nẵng.

Các dung dịch đo sau khi được chuẩn bị theo các điều kiện thí nghiệm khác nhau được cho vào cuvet thạch anh có chiều dài quang học 1 cm để tiến hành đo ở nhiệt độ phòng 25°C.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Kết quả xác định cấu trúc của hợp chất liên hợp PVP-NDHIPH

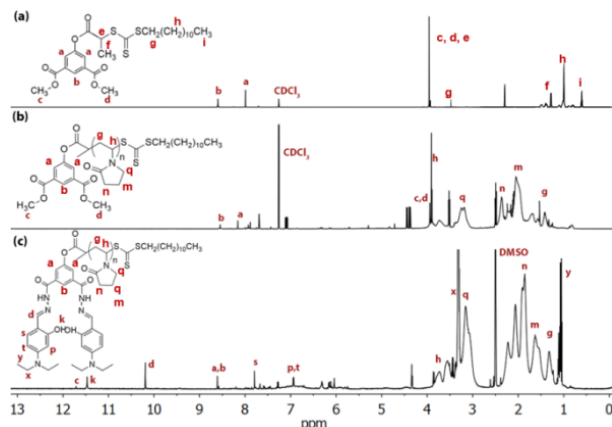
Vật liệu sau khi tổng hợp được đem đi đo phổ ¹H-NMR, FTIR (DHIP-DoPAT, DHIP-PVP-DoPAT và PVP-NDHIPH) để xác định cấu trúc, sự tồn tại của các nhóm chức trong phân tử, đo phổ GPC (PVP-NDHIPH10k, PVP-NDHIPH15k, PVP-NDHIPH20k) để xác định khối lượng phân tử và sự phân bố khối lượng trong các đoạn mạch trong phân tử polymer.

Sự hình thành của DHIP-DoPAT được xác nhận bằng quang phổ ¹H NMR và FTIR. Từ ¹H NMR (Hình 1), các tín hiệu ở δ3,94 ppm và δ7,75–8,25 ppm lần lượt là do nhóm methyl và vòng thơm của DHIP. Phổ FTIR của NDHIP-DoPAT (Hình 2) cho thấy, dải hấp thụ rất mạnh ở 1743, 1666 cm⁻¹ tương ứng với dao động kéo dài của C=O, 1620 cm⁻¹ (C=C) và 1601 cm⁻¹ (C=C của vòng thơm); điều này chứng minh sự hình thành của NDHIP-DoPAT. Từ đó chỉ ra rằng chất khởi đầu isophthalate DHIP-DoPAT đã được hình thành và cho phép trùng hợp NVP mong muốn với độ dài khác nhau của homopolymer PVP thông qua kỹ thuật RAFT. Sau đó, homopolymer dựa trên isophthalate tiếp tục được trùng hợp sau để biến đổi thành homopolymer dựa trên isophthalohydrazide.

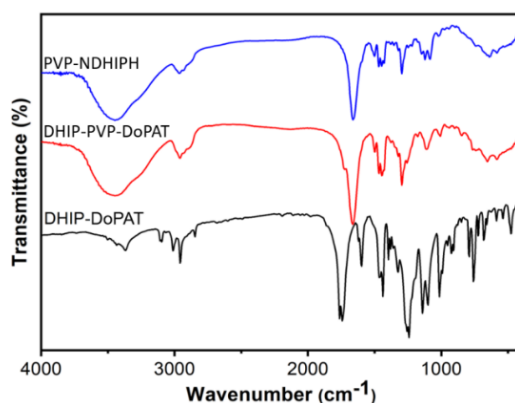
Quá trình trùng hợp DHIP-PVP-DoPAT được tổng hợp bằng phương pháp trùng hợp chuyển mạch cộng - tách thuận nghịch RAFT và được thể hiện qua kết quả quang phổ ¹H NMR và FTIR (Hình 1b và Hình 2). Bên cạnh đó, dao động hoá trị của liên kết N-H cho xuất hiện peak dao động đặc trưng tại 3481 cm⁻¹, dao động hoá trị của liên kết C-H cho xuất hiện peak hấp thụ tại 2927 cm⁻¹, dao động của liên kết C-N cho xuất hiện peak hấp thụ tại 1281 cm⁻¹ và dao động của CH₂ trong vòng cho peak hấp thụ tại 1453 cm⁻¹ (Hình 1b).

Phản ứng hậu trùng hợp hiệu quả của DHIP-PVP-DoPAT và 4-(diethylamino) salicylaldehyde (DASA) đã được xác nhận bằng phân tích ¹H NMR, trong đó các đỉnh đặc trưng mới ở δ 11,71 ppm (-NH-); 11,46 ppm (-OH); 6,04–8,60 ppm (proton -CH- của vòng thơm) xuất hiện rõ ràng, trong khi các proton -CH- bảo hiệu của vòng pyrrolidone trong polymer (1,39–3,35 ppm) gần như tương tự như vòng DHIP-PVP cho thấy sự kết hợp thành công

của nhóm chức hydrazone vào homopolymer thông qua phản ứng ngưng tụ base Schiff.

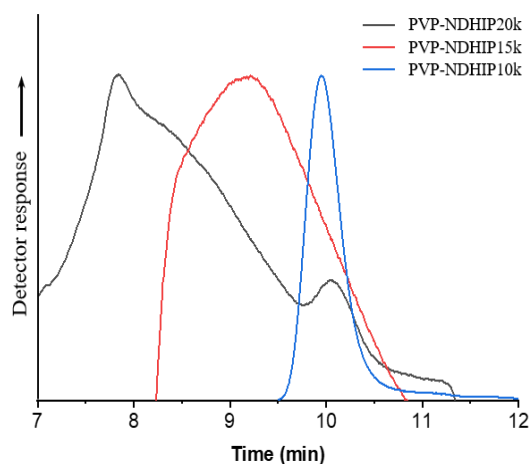


Hình 1. Phổ ¹H-NMR của DHIP-DoPAT (a), DHIP-PVP-DoPAT (b) và PVP-NDHIPH (c)



Hình 2. Phổ FT-IR của DHIP-DoPAT, DHIP-PVP-DoPAT và PVP-NDHIPH

Khối lượng mol phân tử của các polymer PVP-NDHIPH tổng hợp được đo bằng sắc ký thẩm thấu gel (GPC) trong THF so với các tiêu chuẩn polymer PMMA.



Hình 3. Phổ GPC của các polymer PVP-NDHIPH trong THF so với tiêu chuẩn PMMA

Các polymer PVP-NDHIPH với trọng lượng phân tử khác nhau đã được tổng hợp với các tỉ lệ mol NVP/DHIP-DoPAT khác nhau lần lượt là 90: 1; 130: 1 và 180: 1. Kết quả thực nghiệm xác định khối lượng mol phân tử và chỉ số đa phân tán của polymer được tóm tắt trong Bảng 1.

Dựa trên phân tích kết quả đo GPC, khối lượng mol phân tử trung bình số tuyệt đối (M_n , NMR) của đại phân tử thu được ước tính tương ứng là 11266; 15886; và 23366 g/mol. Trong đó, sự phân bố khối lượng phân tử của PVP-NDHIP10k là đơn thức và hẹp ($M_w/M_n = 1,08$), cho thấy phần lớn các đoạn mạch có khối lượng phân tử như nhau, quá trình trùng hợp của PVP-NDHIP10k được kiểm soát tốt hơn so với PVP-NDHIP15k, PVP-NDHIP20k với chỉ số phân tán polymer tương ứng là 1,46 và 1,72 thể hiện polymer có chứa các đoạn mạch với khối lượng phân tử khác nhau (Hình 3). Từ kết quả đó chọn PVP-NDHIP10k là sản phẩm có độ hoàn thiện nhất, để tiến hành đo xác định các đặc tính quang phổ.

Với tiêu chuẩn PMMA (Polymethylmethacrylate standards) được sử dụng cho GPC hữu cơ với nhiều loại chất rửa giải có độ phân cực trung bình, như tetrahydrofurane, toluene, methyl ethyl cetone và ethyl acetate... Các M_w được chọn để cung cấp các điểm hiệu chuẩn cách đều nhau nhằm mang lại độ chính xác cao hơn, bao gồm từ 600 đến 1,5 triệu M_w . Mỗi bộ chứa 0,5g của mười tiêu chuẩn trọng lượng phân tử khác nhau.

Bảng 1. Đặc điểm của PVP-NDHIP tổng hợp

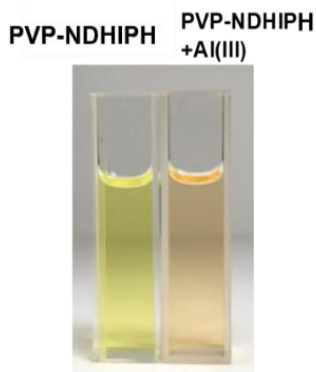
Polymers	Tỉ lệ mol NVP/DHIP-DoPAT	$^1\text{H-NMR}$ kDa*	GPC kDa	PDI
PVP-NDHIP10k	90/1	11266	8.500	1,08
PVP-NDHIP15k	130/1	15886	14.700	1,46
PVP-NDHIP20k	180/1	23366	25.800	1,72

*kDa (kiloDalton): Đơn vị khối lượng nguyên tử; 1kDa = 1000Da = 1000u.

Tiếp theo, để xác định khả năng chỉ thị huỳnh quang của hợp chất polymer tổng hợp PVP-NDHIPH, tiến hành đo quang phổ hấp thụ UV-Vis trong dung dịch chứa ion Al(III).

3.2. Kết quả khảo sát khả năng chỉ thị xác định Al(III) của PVP-NDHIP bằng phương pháp quang phổ UV-Vis

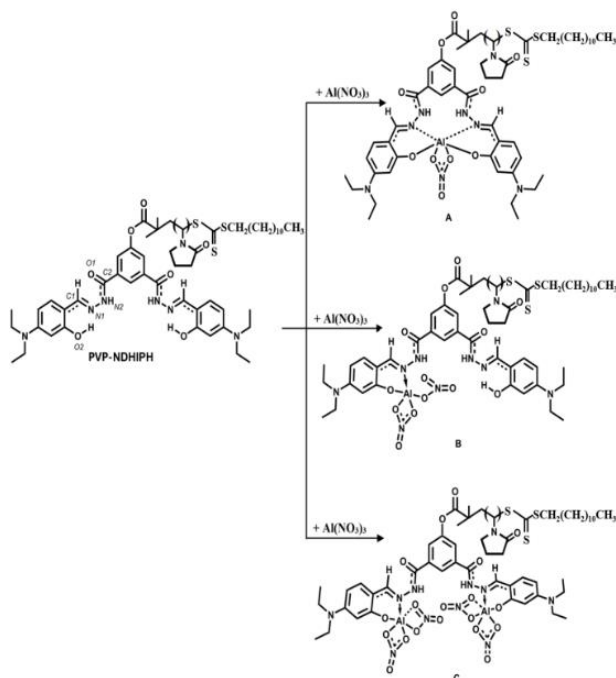
Khi thêm một lượng nhỏ muối $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ vào trong dung dịch PVP-NDHIPH quan sát thấy, sự chuyển màu dung dịch từ vàng sang cam, chứng tỏ có xảy ra tương tác giữa ion Al(III) và polymer PVP-NDHIPH (Hình 4).



Hình 4. Thay đổi màu của dung dịch cảm biến khi có mặt ion Al(III)

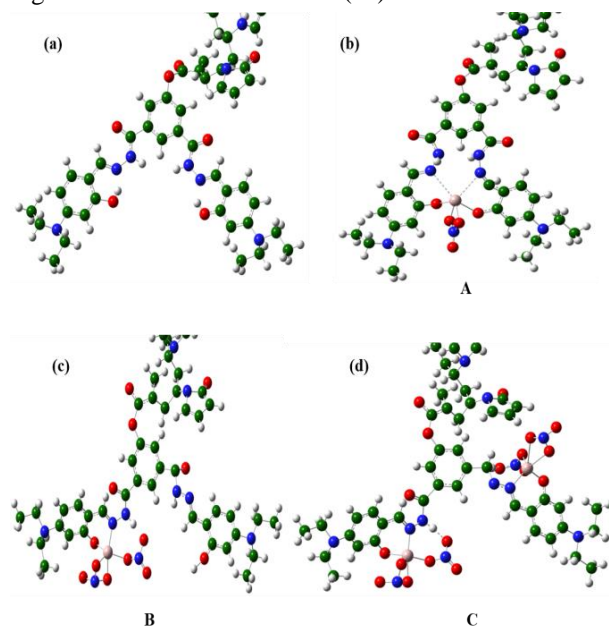
Theo Sharma, sự tương tác của PVP-NDHIPH với Al(III) có thể hình thành được ba phức chất (A, B, C) [2]. Trong đó phức C tạo ra một hệ thống liên hợp thông qua benzyldiene và hydrazide, cả hai tâm Al đều có cấu hình lưỡng chóp biến dạng, nên dự đoán phức chất C có cấu trúc

ôn định nhất trong 3 cấu trúc. Sơ đồ phản ứng của PVP-NDHIPH với $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ được thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Sơ đồ phản ứng của PVP-NDHIPH với $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [2]

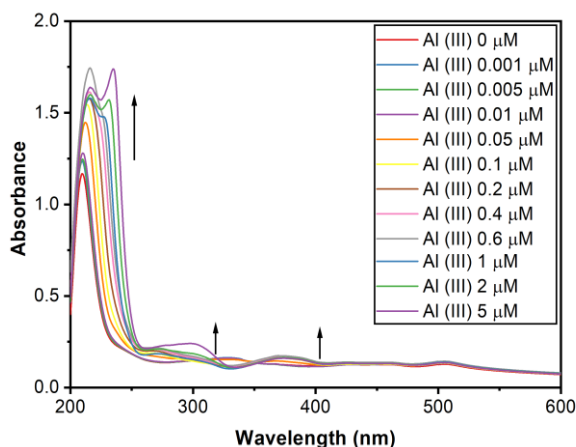
Để hiểu cơ chế cảm biến huỳnh quang của hợp chất tổng hợp được đối với các ion Al(III), tiến hành xem xét cấu trúc của PVP-NDHIPH với các phức hợp phối hợp nhôm tương ứng M-Al(III), như thể hiện trong Hình 6 minh họa cấu trúc không gian cho phức chất được hình thành bởi liên kết phối trí giữa ion PVP-NDHIPH và Al(III).



Hình 6. Dạng hình học không gian của PVP-NDHIPH (a) và phức hợp có thể có (A, B và C) được hình thành do phản ứng của PVP-NDHIPH với $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Thực nghiệm cho thấy, sự có mặt của Al(III) trong dung dịch PVP-NDHIPH làm thay đổi đáng kể vị trí cũng như cường độ peak trong phổ đồ UV-Vis của PVP-NDHIPH. Mức độ ảnh hưởng phụ thuộc vào nồng độ Al(III) thêm vào.

Hình 7 thể hiện kết quả đo phổ hấp thụ UV-Vis của PVP-NDHIP10k với các nồng độ Al(III) khác nhau.

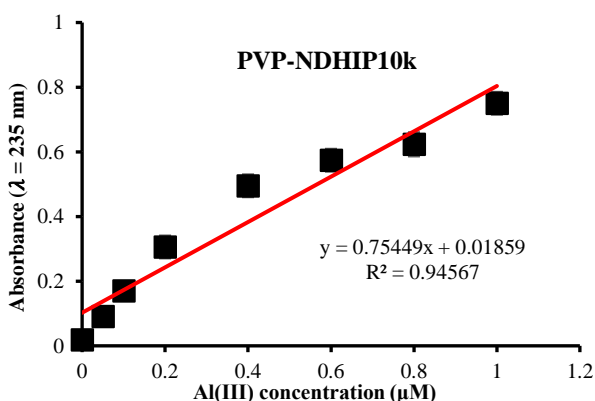


Hình 7. Sự thay đổi phổ UV-Vis của PVP-NDHIP10k (100 ppm) khi thêm dần dung dịch Al(III) (0,001 – 5 μM)

Phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch PVP-NDHIP cho thấy dải hấp thụ cực đại ở 210 nm trong dung môi là nước và 328 nm trong dung môi tetrahydrofuran hoà với nước cất (THF/DIW theo tỉ lệ 1:1). Những đỉnh này xuất hiện là do sự chuyển điện tích bên trong giữa nhóm imine và nhóm hydroxyl. Khi bổ sung Al(III) gây ra sự xuất hiện của dải ở 235 nm, 298 nm và dịch chuyển phải đến 383 nm. Những thay đổi về phổ hấp thụ này cũng đi kèm với sự thay đổi màu của dung dịch chỉ thị từ vàng sang cam (Hình 4). Ngoài ra, bản thân PVP sở hữu quá trình chuyển đổi $n \rightarrow \pi^*$ của nhóm chức carbonyl trong vòng của nó, được gán cho dải hấp thụ ở 210 nm. Điều này cho thấy, sự xuất hiện của tương tác giữa phân đoạn PVP và các ion nhôm.

3.2.1. Kết quả xây dựng phương trình đường chuẩn của Al(III) bằng phương pháp đo UV-Vis có mặt chất chỉ thị PVP-NDHIPH

Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của mật độ quang cực đại tại bước sóng $\lambda = 235$ nm trong phổ UV-Vis của PVP-NDHIP10k vào nồng độ ion Al(III) được biểu diễn trên Hình 8.



Hình 8. Biến thiên mật độ quang phổ UV-Vis của PVP-NDHIP10k (100 ppm) theo nồng độ đối với Al(III) ở bước sóng $\lambda = 235$ nm

Kết quả hồi quy tuyến tính cho thấy, mật độ quang và cường độ Al(III) có mối quan hệ tuyến tính với nhau theo phương trình:

$$A = 0,01859 + 0,75449 \times C (\mu\text{M})$$

Trong đó: A là mật độ quang tại vị trí bước sóng 235 nm; C là nồng độ Al(III) (μM).

Với giá trị hệ số xác định $R^2 = 0,94567 \approx 1$ nên có thể định lượng Al(III) bằng phương pháp đo mật độ hấp thụ quang phổ UV-Vis đối với hợp chất chỉ thị PVP-NDHIPH.

3.2.2. Giới hạn phát hiện của PVP-NDHIPH đối với Al(III) bằng phương pháp đo phổ UV-Vis

Giới hạn phát hiện (LOD) được xác định bởi công thức:

$$\text{LOD} = \frac{3 \cdot \sigma_b}{b}$$

Với a, b: hệ số trong phương trình hồi quy của đường chuẩn.

σ_b : độ lệch chuẩn của các giá trị đo mẫu trắng.

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_{bi} - X_b)^2}{n - 1}}$$

n là số thí nghiệm tiến hành để xác định các kết quả đo mẫu trắng, thu được các giá trị X_{bi} ($i = 1 \div n$)

Kiểm tra sự phù hợp của LOD vừa tính được theo tiêu chuẩn (S/N) (Signal/Noise) với Signal là giá trị trung bình của mẫu trắng ($S = X_{bi}$) và Noise là độ lệch chuẩn của các lần đo mẫu trắng ($N = \sigma_b$).

Nếu $2,5 < S/N < 10$: LOD chấp nhận được.

Kết quả xác định giới hạn phát hiện Al(III) bằng phương pháp đo UV-Vis khi có mặt các chất chỉ thị PVP-NDHIP có khối lượng khác nhau được thể hiện trong Bảng 2.

Bảng 2. Giới hạn phát hiện của Al(III) của PVP-NDHIP tổng hợp trong phép đo phổ UV-Vis

Polymers	LOD of Al (III) (nM)
PVP-NDHIP10k	26,4
PVP-NDHIP15k	40,3
PVP-NDHIP20k	59,6

Bảng 2 cho thấy, giới hạn phát hiện (LOD) Al(III) trong dung dịch chỉ thị PVP-NDHIPH10k của phương pháp đo UV-Vis được tính toán bằng 26,4 nM. Như vậy sử dụng vật liệu PVP-NDHIPH có thể phát hiện và định lượng Al(III) ở dạng siêu vết. Tăng khối lượng mol phân tử của polymer từ 10.000 đến 20.000, giới hạn phát hiện Al(III) tăng từ 26,4 nM đến 59,6 nM.

3.2.3. Ảnh hưởng của các ion kim loại khác

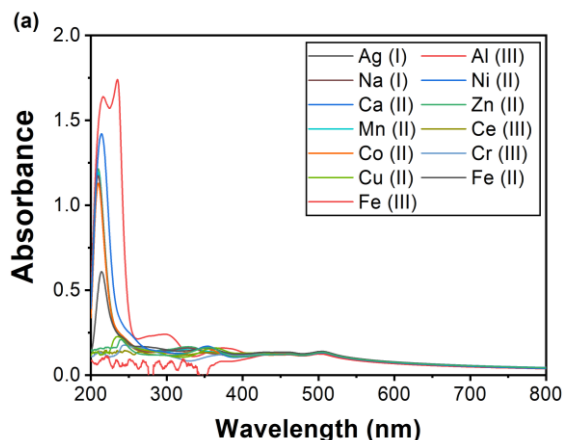
Do độ hấp thụ quang phổ mạnh và nhạy ở bước sóng 235 nm, tiến hành khảo sát tương tác của hợp chất PVP-NDHIPH với các ion kim loại khác nhau.

Hình 9 mô tả sự thay đổi phổ đồ UV-Vis của dung dịch PVP-NDHIP10k khi có mặt các ion kim loại khác nhau, nồng độ 5 μM : Ag(I), Na(I), Ca(II), Mn(II), Co (II), Cu (II), Fe (II và III), Ni (II), Zn (II), Ce (III) và Cr (III).

Để đánh giá mức độ chọn lọc của PVP-NDHIP10k đối với Al(III), xác định giá trị:

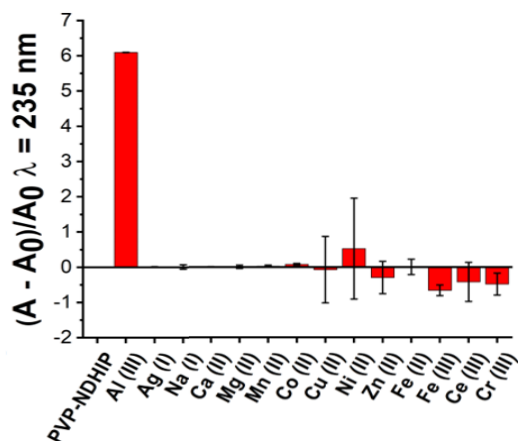
$$D = \frac{A_0 - A}{A_0}$$

Trong đó, A_0 , A là mật độ quang tại bước sóng 235 nm của dung dịch PVP-NDHIP10k 100 ppm và dung dịch PVP-NDHIP10k 5 μM .



Hình 9. Những thay đổi trong quang phổ UV-Vis của PVP-NDHIP10k (100 ppm) khi bổ sung các ion kim loại khác nhau (5 μ M)

Đồ thị biểu diễn độ chọn lọc của PVP-NDHIP10k đối với Al(III) so với các ion kim loại khác ở $\lambda = 235$ nm được thể hiện trên Hình 10.



Hình 10. Độ chọn lọc của PVP-NDHIP10k (100 ppm) đối với Al(III) so với các ion kim loại khác ở bước sóng $\lambda = 235$ nm

Hình 10 cho thấy, ngoài việc bổ sung Al(III), việc bổ sung các ion khác bao gồm Ag(I), Na(I), Ca(II), Mn(II), Co (II), Cu (II), Fe (II và III), Ni (II), Zn (II), Ce (III) và Cr (III) không làm thay đổi đáng kể giá trị mật độ quang ở vị trí 235 nm của dung dịch PVP-NDHIP. Tính chất này của hợp chất đồng nhất hydrazone Schiff PVP-NDHIP đã thể hiện tính chọn lọc cao của nó với các ion nhôm, tính chất cần thiết cho việc chế tạo hợp chất chỉ thị.

4. Kết luận

Từ những kết quả thu được trong quá trình nghiên cứu nhóm tác giả rút ra một số kết luận sau:

- Tổng hợp thành công polymer PVP-NDHIPH bằng phương pháp trùng hợp chuyển mạch cộng - tách thuận nghịch (RAFT).

- Khảo sát cấu trúc của PVP-NDHIPH: Xác định vi cấu trúc qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H NMR, phổ hồng ngoại FTIR.

- Khảo sát nhận biết ion Al (III) của polymer tổng hợp

bằng phương pháp quang phổ tử ngoại khả kiến UV-Vis. PVP-NDHIPH 10k có thể sử dụng để phát hiện ion Al(III) với các đặc tính: Giới hạn phát hiện trong quang phổ UV-Vis là 26,4 nM; phản ứng xảy ra gần như tức thời; độ chọn lọc cao, không bị ảnh hưởng bởi các cation kim loại khác như Na(I), Mg(II), Ca(II), Ag(I), Zn(II), Mn(II), Fe(II).

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo trong đề tài có mã số: B2021-DNA-18.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] W. Lu, C. W. Chan, K. K. Cheung, and M. C. Che, “ π - π Interactions in Organometallic Systems. Crystal structures and Spectroscopic Properties of Luminescent Mono-, Bi-, and Trinuclear Trans-cyclometalated Platinum(II) Complexes Derived from 2,6-Diphenylpyridine”, *Organometallics*, vol. 12, pp. 2477-2480, 2001.
- [2] S. Sharma, G. Dubey, B. S. Sran, P. V. Bharatam, and G. Hundal, “Fabrication of a Hydrazone-based Al (III)-selective “turn-on” fluorescent chemosensor and ensuing potential recognition of picric acid”, *ACS omega*, vol. 4, no. 20, pp. 18520-18529, 2019.
- [3] B. Wang, W. Xing, Y. Zhao, and X. Deng, “Effects of chronic aluminum exposure on memory through multiple signal transduction pathways”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, vol. 29, no. 3, pp. 308-313, 2010.
- [4] C.-H. Tao and V.W.W. Yam, “Branched carbon-rich luminescent multinuclear platinum(II) and palladium(II) alkynyl complexes with phosphine ligands”, *J. Photochem. Photobiol. C*, vol. 10, pp. 130-140, 2009.
- [5] World Health Organization, Aluminum in Drinking Water: Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality; *World Health Organization*, WHO Reference number: WHO/HSE/WSH/10.01/13, 2010.
- [6] A. Donzelli, I. Metushi, and P. G. Potvin, “Titanium (IV) complexes of disulfide-linked schiff bases”, *Inorganic Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 5138-5145, 2012.
- [7] G. Dessy, V. Fares, L. Scaramuzza, A. A. G. Tomlinson, and Giovanni De Munno, “Complexes with sulphur and selenium donor ligands. Part 8. Some 4-phenylthiosemicarbazone complexes of cobalt(II) and the crystal structure of bis(acetone 4-phenylthiosemicarbazone)cobalt(II) bromide (green form)”, *Dalton Transactions*, no. 11, pp.1549-1553, 1978.
- [8] J. Wu, W. Liu, J. Ge, H. Zhang, and P. Wang, “New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years”, *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 7, pp. 3483-3495, 2011.
- [9] B. Y. Wang, A. R. Karikachery, J. Li, A. Singh, H. B. Lee, W. Sun, P. R. Sharp, “Remarkable Bromination and Blue Emission of 9-Anthracenyl Pt(II) Complexes”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 10, pp.1021 – 1024, 2009.
- [10] S. Sinha, B. Chowdhury, and P. Ghosh, “A highly sensitive ESIPT-based ratiometric fluorescence sensor for selective detection of Al^{3+} ”, *Inorganic Chemistry*, vol. 55, no. 18, pp. 9212-9220, 2016.
- [11] Z. Liu, W. He, and Z. Guo, “Metal coordination in photoluminescent sensing”, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 4, pp. 1568-1600, 2013.
- [12] M. Shellaiah, Y. H. Wu, and H. C. Lin, “Simple pyridyl-salicylimine-based fluorescence “turn-on” sensors for distinct detections of Zn^{2+} , Al^{3+} and OH^- ions in mixed aqueous media”, *Analyt. vol.* 138, no. 10, pp. 2931-2942, 2013.
- [13] A. J. Inglis, S. Sinnwell, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, and M. H. Stenzel, “Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) and Hetero-Diels–Alder Chemistry as a Convenient Conjugation Tool for Access to Complex Macromolecular Designs”, *Macromolecules*, vol. 41, no. 12, pp. 4120-4126, 2008.
- [14] K. M. Koczur, S. Mourdikoudis, L. Polavarapu, and S. E. Skrabalak, “Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis”, *Dalton transactions*, vol. 44, no. 41, pp. 17883-17905, 2015.