

OXY SINGLET VÀ HIỆU SUẤT LƯỢNG TỬ CỦA KẼM TETRASULFOPHTHALOCYANINE TRONG DUNG MÔI DIMETHYLFORMAMIDE

Lê Thanh Minh⁽¹⁾, Phan Thanh Thảo⁽¹⁾, Phan Minh Tân⁽²⁾

(1)Viện Công Nghệ Hóa Học

(2) Sở Khoa Học & Công nghệ TP.HCM

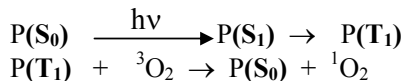
TÓM TẮT: Phản ứng oxy hoá hợp chất 1,3-Diphenylisobenzofuran bởi oxy singlet được sinh ra từ chất nhạy quang kẽm tetrasulfophthalocyanine thực hiện trong dung môi Dimethylformamide. Kết quả đạt được cho thấy rằng hiệu suất lượng tử của oxy singlet được tính toán từ thực nghiệm là 0,456.

Từ khóa: Phthalocyanine, 1,3-diphenylisobenzofuran, Singlet oxygen, Photosensitizer.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, phản ứng quang oxy hóa đang được quan tâm nhiều trong lĩnh vực hóa học. Trong đó phân tử oxy singlet ($^1\text{O}_2$) là tác nhân đóng vai trò rất quan trọng trong phản ứng quang oxy hóa. Oxy singlet thường được sinh ra bởi sự chuyển năng lượng từ trạng

thái kích thích của chất nhạy quang sang oxy triplet hoặc sinh ra dưới tác dụng của vi sóng. Oxy singlet cũng có thể sinh ra trực tiếp từ phản ứng hóa học như phản ứng giữa H_2O_2 và NaOCl hoặc phản ứng nhiệt phân các acromatic endoperoxides ...[1]



(P: Chất nhạy quang)

$^1\text{O}_2$ là tác nhân oxy hóa mạnh có thể tham gia vào các phản ứng hóa học được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực. Trong lĩnh vực xử lý môi trường, $^1\text{O}_2$ phản ứng với các hydrocarbon đa vòng (polycyclic aromatic hydrocarbons) tạo thành các sản phẩm dioxetanes hay endoperoxides không bền dễ bị phân hủy sinh học. Trong một số quá trình sinh học, $^1\text{O}_2$ tham gia vào quá trình tổng hợp các hợp chất prostagladins, bioluminescence. Ngoài ra, $^1\text{O}_2$ có thể phá hủy các cấu trúc DNA, màng tế bào và các enzymes không hoạt tính. Đặc biệt trong y học, $^1\text{O}_2$ được ứng dụng trong phương pháp quang động học (photodynamic therapy) để điều trị bệnh ung thư và các bệnh về da...[1]

Lượng $^1\text{O}_2$ sinh ra trong phản ứng được đánh giá thông qua đại lượng hiệu suất lượng tử. Có nhiều phương pháp được sử dụng để xác định hiệu suất lượng tử của oxy singlet như phương pháp quang lý (photophysical) đo phổ huỳnh quang do $^1\text{O}_2$ phát ra khi nó trở về trạng

thái bền ở bước sóng $\lambda = 1269$ nm. Phương pháp này cho kết quả chính xác, tuy nhiên phương pháp này cần phải sử dụng thiết bị chuyên dụng có giá thành rất cao [6]. Phương pháp quang hóa (photochemical) sử dụng tác nhân dập tắt oxy singlet (quencher for singlet oxygen) trong dung môi hữu cơ như 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF), anthracene, guanine, bilirubin [2,3,5], trong đó DPBF được sử dụng phổ biến do rất nhạy với oxy singlet và dễ dàng đo đạc bằng phổ UV-Vis. Trong nghiên cứu này chúng tôi trình bày kết quả nghiên cứu thực nghiệm và tính toán hiệu suất lượng tử của oxy singlet khi có mặt chất nhạy quang kẽm-tetrasulfophthalocyanine (ZnTSPc) bằng phương pháp quang hóa sử dụng DPBF như tác nhân dập tắt oxy singlet.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

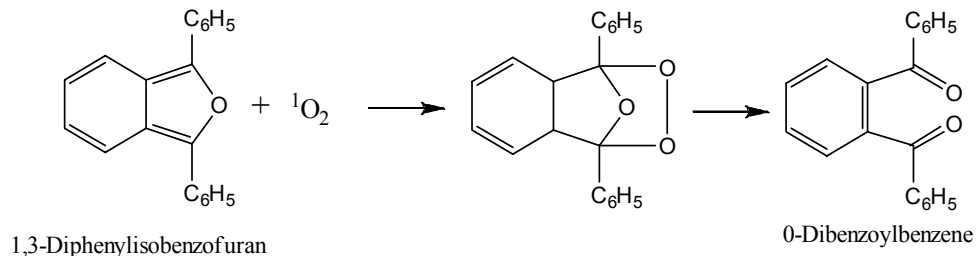
2.1. Hóa chất và thiết bị:

- ZnTSPc được điều chế tại Viện công nghệ hóa học theo tài liệu [7].
- 1,3-Diphenylisobenzofuran (Merck), N,N-dimethylformamide (DMF-Prolabo). K₂Cr₂O₇, H₂SO₄ (TKHH-TQ)
- Phổ phản xạ UV-vis được đo trên máy UV-vis Spectrometer V530 (Shimadzu).
- Đèn 250W-220V, HLX64654 halogen

(Orsam-Xenophot), cường độ ánh sáng được đo bằng photodiode BPX-65 trên máy Voltcraft MS-1300 và được điều chỉnh bằng thiết bị biến thế tự ngẫu.

2.2. Phương pháp xác định hiệu suất lượng tử của phản ứng quang oxy hóa hợp chất DPBF:

Phản ứng quang oxy hóa hợp chất DPBF bằng oxy singlet xảy ra qua 2 giai đoạn: đầu tiên, DPBF bị oxy hóa qua hợp chất endoperoxide trung gian, sau đó 1 nguyên tử oxy được tách ra tạo thành o-Dibenzoylbenzene (sơ đồ hình 1) [4].



Hình 1. Phản ứng oxy hóa hợp chất 1,3-Diphenylisobenzofuran bởi ¹O₂

Hàm lượng DPBF bị oxy hóa được xác định dựa trên sự giảm độ hấp thụ ở bước sóng λ = 412nm bằng phổ UV-vis. Hiệu suất lượng tử của oxy singlet (Φ_Δ) trong phản ứng này được tính dựa trên phương trình đường thẳng biểu diễn sự tương quan giữa nghịch đảo hiệu suất lượng tử của hợp chất DPBF (1/Φ_{DPBF}) và nghịch đảo nồng độ (1/[DPBF]):

$$\frac{1}{\Phi_{DPBF}} = \frac{1}{\Phi_{\Delta}} + \frac{1}{\Phi_{\Delta}} \cdot \frac{k_d}{k_a} \cdot \frac{1}{[DPBF]} \quad (1)$$

Trong đó:

- Φ_Δ: Hiệu suất lượng tử của oxy singlet
- k_d: hằng số tốc độ phân hủy của oxy singlet trong dung môi
- k_a: hằng số tốc độ phản ứng của DPBF bởi oxy singlet
- Φ_{DPBF}: hiệu suất lượng tử hợp chất DPBF được xác định từ phương trình:

$$\Phi_{DPBF} = - \frac{C_t - C_o}{\frac{I_{abs} \cdot t}{V_R}} \quad (2)$$

Với:

- C_o : Nồng độ DPBF trước khi chiếu sáng (μM/l)
- C_t : Nồng độ DPBF sau khi chiếu sáng tại thời điểm t (μM/l)
- V_R : Thể tích dung dịch phản ứng (cm³)
- t : thời gian chiếu sáng (s)
- I_{abs} : dòng photon được hấp thụ được tính theo công thức

$$I_{abs} = \alpha \cdot \frac{A \cdot P}{N_A} \quad (3)$$

Với:

- $\alpha = 1 \cdot 10^{-E}$
- E : độ hấp thu của chất nhạy quang ở bước sóng chiếu sáng.
- A: diện tích được chiếu sáng (cm²)
- P: cường độ ánh sáng (Photons/cm².s)
- N_A: hằng số Avogadro

3. THỰC NGHIỆM

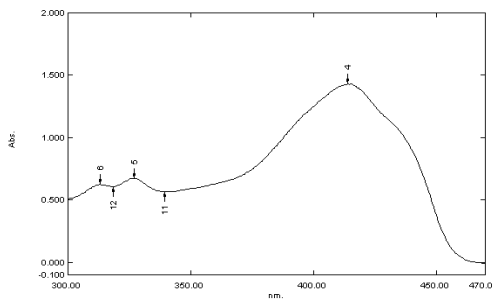
3.1. Xác định hiệu suất lượng tử của phản ứng quang oxy hóa hợp chất DPBF:

Phản ứng được thực hiện trong cuvet thạch anh 5ml, đặt trong dung dịch K₂Cr₂O₇/H₂SO₄ 0,006M (dùng để lọc tia UV). Dung dịch 2,5ml DPBF hoà tan trong DMF với nồng độ từ 10-100µM lần lượt được cho vào cuvet. Phản ứng được thực hiện ở nhiệt độ 18°C. ZnTSPc được cho vào từng dung dịch trên sao cho độ hấp thu cực đại ở bước sóng $\lambda = 676$ nm là 0,2. Nguồn sáng được phát ra từ đèn 250W-220V, HLX 64653 Halogen (Orsam-Xenophot) và được điều chỉnh đến cường độ 10¹⁵ photon/cm².s. Trước khi chiếu sáng, dung dịch được bão hòa oxy không khí trong thời gian 15 phút. Thời gian chiếu sáng 30 giây. Mỗi nồng độ DPBF được thực hiện 10 lần đo và lấy giá trị trung bình. Độ hấp thu của dung dịch DPBF trong DMF được đo ở bước sóng 412 nm (hình 2).

Để xác định vai trò của chất nhạy quang và oxy trong phản ứng quang oxy hóa, phản ứng đối chứng được thực hiện với điều kiện tương tự như trên nhưng thực hiện lần lượt trong trường hợp:

1. Không chiếu sáng.
2. Không sử dụng chất nhạy quang ZnTSPc.

Không có mặt oxy bằng cách sục bão hòa dung dịch bằng khí Argon trong thời gian 15 phút.



Hình 2. Phổ UV-Vis của DPBF (70 µM) trong dung môi

4. KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

Oxy singlet trong dung dịch DMF được tạo thành do sự chuyển năng lượng từ trạng thái triplet của chất nhạy quang ZnTSPc khi được kích thích bởi dòng photons. Phương trình (*) được rút ra từ đồ thị (hình 3) biểu diễn mối tương quan giữa $1/\Phi_{DPBF}$ (Φ_{DPBF} được tính theo phương trình (2), (3) và các thông số thực nghiệm trong bảng 1) và $1/[DPBF]$ ($[DPBF]$ là nồng độ của DPBF lần lượt là 10 µM, 20 µM, 30 µM, 40 µM, 50 µM, 60 µM, 70 µM, 80 µM, 90 µM, 100µM). Từ phương trình (1) và phương trình (*) sẽ tính được hiệu suất lượng tử của oxy singlet $\Phi_{\Delta} = 0,456$.

$$\frac{1}{\Phi_{DPBF}} = 0,00006 \frac{1}{[DPBF]} + 2,194 \quad (*)$$

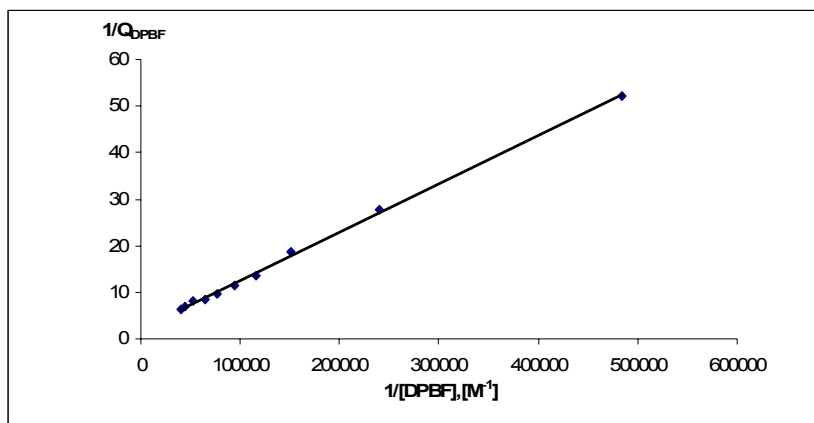
Bảng 1. Các thông số thực nghiệm

Thông số	Giá trị
A	2,8 cm ²
P	2.10 ¹⁶ photons/cm ² .s
E	0,2
N _A	6,023.10 ²³
V _R	2,5 cm ³
t	30 s

Trong phản ứng đối chứng ở thí nghiệm (1), (2) và (3) kết quả cho thấy độ hấp thu của dung dịch DPBF trong DMF hoàn toàn không thay đổi trong cả 3 trường hợp. Điều này chứng tỏ không có sự phân hủy hợp chất DPBF khi không

có sự hiện diện của oxy, ZnTSPc và ánh sáng. Khi đó oxy singlet đóng vai trò tác nhân oxy hóa

hợp chất DPBF.



Hình 3. Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa $1/\Phi_{DPBF}$ và $1/[DPBF]$ theo phương trình (1) của phản ứng quang oxy hóa hợp chất DPBF bằng 1O_2 sử dụng ZnTSPc trong DMF

5. KẾT LUẬN

Chúng tôi đã xây dựng thành công phương pháp xác định hiệu suất lượng tử 1O_2 sử dụng hợp chất DPBF như một tác nhân dập tắt oxy singlet. hiệu suất lượng tử 1O_2 với chất nhạy

quang ZnTSPc được xác định là 0,456. Kết quả này sẽ là cơ sở cho việc xác định hiệu suất lượng tử của oxy singlet cho họ phức Phthalocyanine và những chất nhạy quang trong các công trình nghiên cứu tiếp theo.

SINGLET OXYGEN AND QUANTUM YIELD OF ZINC TETRASULFOPHTHALOCYANINE IN DIMETHYLFORMAMIDE SOLVENT

Le Thanh Minh⁽¹⁾, Phan Thanh Thao⁽¹⁾, Phan Minh Tan⁽²⁾

(1) Institute of Chemical Technology

(2) The Department of Science and Technology of Ho Chi Minh city

ABSTRACT: The oxidation of 1,3-Diphenylisobenzofuran by singlet oxygen generated from zinc tetrasulfophthalocyanine sensitizer was investigated in Dimethylformamide. The result shows that singlet oxygen quantum yields calculated in this case is 0.456.

Keywords: Phthalocyanine, 1,3-diphenylisobenzofuran, Singlet oxygen, Photosensitizer.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Leonard I. Grossweiner, *Singlet Oxygen: Generation and Properties*, Wenske Laser Center, Illinois -U.S.A.
- [2]. Wolfgang Spiller, Holger Kliesch, Dieter Wöhrle et al., *J.Porphyrins and Phthalocyanine*, Vol 2, 145-158 (1998).
- [3]. Günter Schnurpeil, Abdol Khezer Sobbi, Wolfgang Spiller et al., *J.Porphyrins and Phthalocyanine*, vol 1, 159-167 (1997).
- [4]. Ajit Singh, Neil R.Mcintyre, Grant W.Koroll, *Photochemistry and photobiology*, Vol 28, 595-601 (1978).
- [5]. Hiromi Shinohara, Olga Tsaryova, Günter Schnurpeil, Dieter Wöhrle, *J.Photochem and Photobiol A: Chem* 184, 50-57 (2006).
- [6]. Lingjie Zhao, *Singlet oxygen*, The University of IOWA, 2001.
- [7]. Phan Thanh Thảo, Lê Thanh Minh, Trần Quang Đệ, *Tuyển tập các công trình nghiên cứu – Viện Công nghệ Hóa Học*, 2006.