

# CƠ CHẾ TẮT HUỖNH QUANG CỦA DIPYRENYL CALIX[4]AREN KHI TẠO PHỨC VỚI $Fe^{3+}$

Đến Tòa soạn 7-11-2007

DƯƠNG TUẤN QUANG<sup>1</sup>, LÊ VĂN TẤN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Đại học Huế,

<sup>2</sup>Đại học Công nghiệp Tp. Hồ Chí Minh

## SUMMARY

*The investigations on fluorescence of dipyrenyl calix[4]arene in free state as well as of its  $Fe^{3+}$  complex have been carried out with changes in pH, temperature, solvent. The results show that dipyrenyl calix[4]arene exhibits monomer and excimer emissions depending on nature of solvent. Based on the way of fluorescence changes under different conditions, the fluorescence quenching of dipyrenyl calix[4]arene upon complexation of  $Fe^{3+}$  is attributed to the electron transfer from the excited pyrene to  $Fe^{3+}$  ion.*

## I - MỞ ĐẦU

Calixaren, những oligome vòng chứa hợp phần phenol và metylen, nhận được sự quan tâm đáng kể từ các nhà nghiên cứu do chúng có khung phân tử đặc biệt, có thể được sử dụng để kiến trúc những dẫn xuất có khả năng tạo phức tốt với nhiều cation và anion. Nhiều dẫn xuất calixaren cũng đã được sử dụng làm sensor huỳnh quang rất hiệu quả [1 - 3]. Hầu hết sensor huỳnh quang được thiết kế sao cho có sự biến đổi các tính chất quang lý khi cation hay anion tương tác với chúng. Các biến đổi đó có thể là sự chuyển electron gây nên bởi ánh sáng (PET - photoinduced electron transfer) [4 - 7], sự chuyển điện tích gây nên bởi ánh sáng (PCT - photoinduced charge transfer) [8, 9], sự hình thành excimer/exciple [10, 11], hoặc sự chuyển năng lượng cộng hưởng (FRET - fluorescence resonance energy transfer) [12 - 14]. Trong bài báo trước [15], chúng tôi đã trình bày sự hình thành phát xạ huỳnh quang excimer của dipyrenyl calix[4]aren (1) trong hỗn hợp  $H_2O/CH_3CN$  (4:1, v/v). Thuộc thử huỳnh quang này khá chọn lọc với ion  $Fe(III)$ . Tuy nhiên sự

tắt phát xạ huỳnh quang excimer vẫn chưa được giải thích rõ ràng. Bài báo này trình bày những kết quả tiếp theo với mục đích làm sáng tỏ sự suy giảm phát xạ huỳnh quang khi dipyrenyl calix[4]aren tạo phức với  $Fe^{3+}$ .

## II - THỰC NGHIỆM

Phổ huỳnh quang được ghi trên máy RF-5301PC ở Viện Nanosensor, Đại học Dankook (Hàn Quốc). Dung dịch gốc  $Fe(ClO_4)_3$  (1,00 mM) được pha trong dung dịch nước. Dung dịch gốc dipyrenyl calix[4]aren (0,05 mM) được pha trong hỗn hợp  $CH_3CN/H_2O$ . Sự kích thích được thực hiện ở bước sóng 343 nm. Khe kích thích 3 nm và khe phát xạ 1,5 nm.

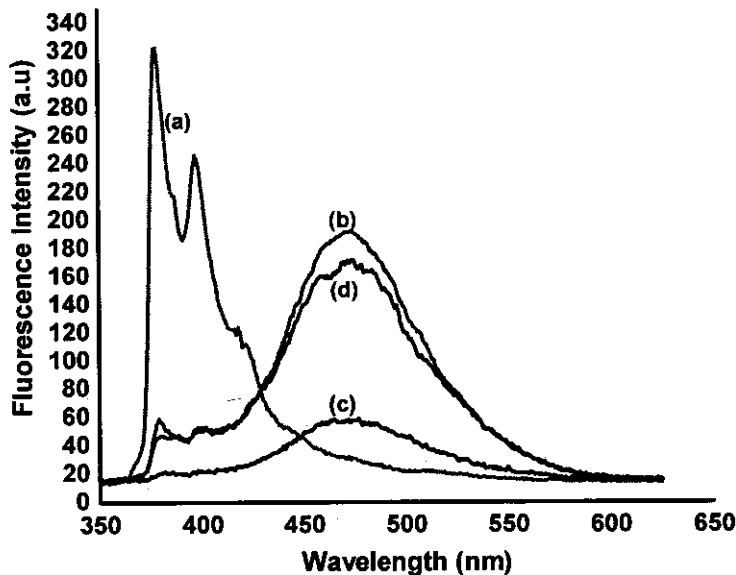
## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Hình 1 trình bày phổ huỳnh quang của dipyrenyl calix[4]aren và phức của nó với  $Fe^{3+}$  ở các điều kiện khác nhau.

Hình 1 cho thấy khi ở trong dung môi  $CH_3CN$ , dipyrenyl calix[4]aren thể hiện sự phát

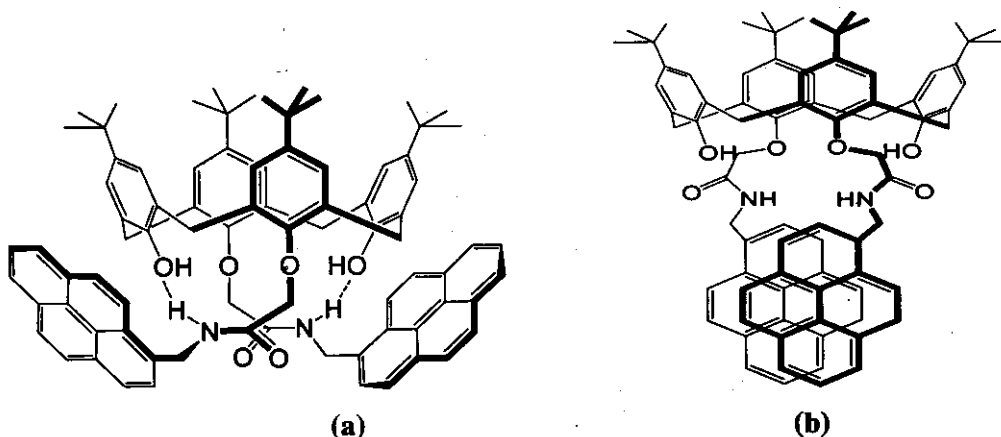
xạ monomer mạnh, không có phát xạ excimer. Nguyên nhân là vì trong môi trường này hai nhóm pyren ở vị trí chéo nhau do sự hình thành liên kết hydro nội phân tử (hình 2a), làm cho hai nhóm pyren không có khả năng tương tác  $\pi$  với nhau. Tuy nhiên, ở trong hỗn hợp  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  liên kết hydro bị phá vỡ, dẫn đến việc xuất hiện

tương tác  $\pi$  do hai nhóm này bây giờ ở vị trí song song với nhau (hình 2b), kết quả là xuất hiện sự phát xạ excimer (đường b, hình 1). Vị trí tương đối của các nhóm pyren trong hai trường hợp này cũng đã được khẳng định bởi việc tối ưu hoá cấu trúc phân tử bằng lý thuyết hàm mật độ (DFT) (hình 3) [15].

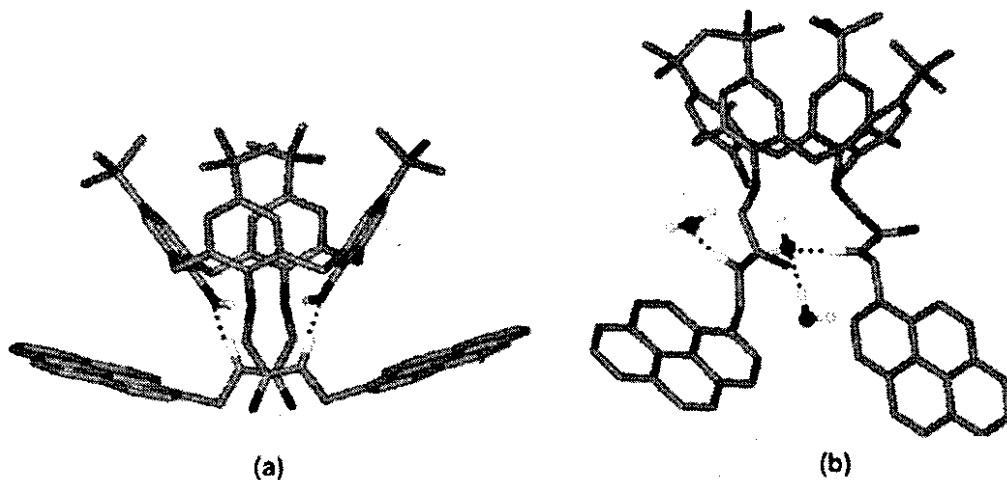


Hình 1: Phổ huỳnh quang của 1 và phức 1.Fe(III) (nồng độ của 1 là  $2,5 \mu\text{M}$  và của  $\text{Fe}^{3+}$  là  $75 \mu\text{M}$ )

- (a) Phổ của 1 trong  $\text{CH}_3\text{CN}$  ở nhiệt độ phòng
- (b) Phổ của 1 trong trong hỗn hợp  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (4:1, v/v) ở nhiệt độ phòng
- (c) Phổ của 1.Fe<sup>3+</sup> trong trong hỗn hợp  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (4:1, v/v) ở nhiệt độ phòng
- (d) Phổ của 1.Fe<sup>3+</sup> trong trong hỗn hợp  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (4:1, v/v) ở trạng thái đóng băng



Hình 2: Cấu trúc của dipyrenyl calix[4]aren trong các dung môi khác nhau (a) trong  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; (b) trong hỗn hợp  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$  (4:1, v/v)



Hình 3: Cấu trúc của dipyrrenyl calix[4]aren mô phỏng theo lý thuyết hàm mật độ  
 (a) dipyrrenyl calix[4]aren trong chân không; (b) dipyrrenyl calix[4]aren khi có mặt 3 phân tử nước

Khi thêm  $Fe^{3+}$  vào dung dịch chứa dipyrrenyl calix[4]aren, phát xạ huỳnh quang excimer bị giảm mạnh (đường c, hình 1) trong khi sự phát monomer không tăng lên. Hiện tượng này chứng tỏ rằng khi tạo phức sự tắt huỳnh quang không phải do sự thay đổi vị trí tương đối của hai nhóm pyren, vì sự xa nhau của hai nhóm này hoặc sự chéo nhau của chúng sẽ dẫn đến sự khôi phục phát xạ monome [1]. Cực đại phát xạ huỳnh quang excimer của phức không khác với cực đại phát xạ huỳnh quang excimer của dipyrrenyl calix[4]aren tự do, điều này chứng tỏ sự biến đổi huỳnh quang trong trường hợp này không liên quan gì đến cơ chế chuyển điện tích gây nên bởi ánh sáng [1, 8, 9].

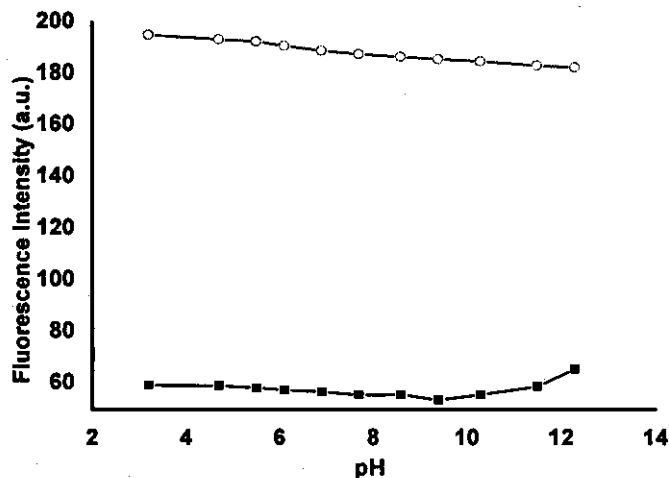
Sự biến đổi huỳnh quang của dipyrrenyl calix[4]aren tự do và phức chất cũng đã được khảo sát với sự thay đổi pH của môi trường (hình 4). Kết quả cho thấy cường độ huỳnh quang ở dipyrrenyl calix[4]aren giảm không đáng kể khi tăng pH từ 3,2 - 12,3, chứng tỏ hiệu ứng PET từ cặp electron ở nguyên tử N đến hai nhóm pyren là có xảy ra nhưng rất yếu. Đối với phức chất, từ pH = 3,2 - 9,4 thì cường độ huỳnh quang cũng giảm nhẹ, sau đó tăng lên khi tiếp tục tăng pH. Điều đó cho thấy hiệu ứng PET cũng xảy ra ở phức chất với mức độ yếu. Sự tăng cường độ huỳnh quang ở pH > 9,4 có thể là do sự tạo phức hidroxo của ion  $Fe^{3+}$ , trả lại một phần dipyrrenyl calix[4]aren tự do vào dung dịch. Tóm lại hiệu ứng PET đóng vai trò không đáng kể trong sự biến đổi huỳnh quang của

dipyrrenyl calix[4]aren khi phối tử này tham gia tạo phức với ion  $Fe^{3+}$ .

Như vậy sự tắt phát xạ huỳnh quang có thể do sự chuyển năng lượng (ET) hoặc chuyển electron (eT) từ pyren ở trạng thái kích thích sang  $Fe^{3+}$  [16, 17]. Để làm sáng tỏ vấn đề này chúng tôi đã tiến hành đo phổ huỳnh quang của phức ở trạng thái đóng băng được làm lạnh bởi nitơ lỏng. Kết quả thu được là sự phục hồi đáng kể phát xạ excimer (đường d, hình 1). Trong khi cơ chế chuyển năng lượng không liên quan đến sự thay đổi điện tích của ion kim loại thì quá trình chuyển electron dẫn đến sự thay đổi này và do đó liên quan đến sự sắp xếp các phân tử solvat hoá. Như vậy sự hạn chế việc di chuyển của các phân tử solvat hoá làm cho sự chuyển electron trở nên khó khăn hơn, do đó phát xạ excimer được phục hồi.

## VI - KẾT LUẬN

Trong dung môi  $CH_3CN$ , dipyrrenyl calix[4]aren thể hiện sự phát xạ huỳnh quang monomer. Trong môi trường hỗn hợp  $H_2O/CH_3CN$  (4:1, v/v) phối tử này phát xạ huỳnh quang excimer và cường độ phát xạ này tắt đi khi tham gia tạo phức với ion  $Fe^{3+}$ . Việc khảo sát sự biến đổi huỳnh quang với sự thay đổi pH của môi trường cũng như thay đổi nhiệt độ cho thấy rằng sự tắt phát xạ huỳnh quang excimer khi cho ion  $Fe^{3+}$  vào dung dịch dipyrrenyl calix[4]aren là do cơ chế chuyển electron từ pyren kích thích đến ion  $Fe^{3+}$ .



Hình 4: Sự phụ thuộc cường độ huỳnh quang (ở 480 nm) của phối tử (đường trên) và phức chất (đường dưới) vào pH

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Jong Seung Kim and Duong Tuan Quang. *Chemical Reviews*, Vol. 107(9), 3780 - 3799 (2007).
- B. Valeur, I. Leray. *Coord. Chem. Rev.*, Vol. 205, 3 - 40 (2000).
- L. Fabbrizzi, A. Poggi. *Chem. Soc. Rev.*, 197 - 202 (1995).
- I. Aoki, T. Sakaki, S. Shinkai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 730 - 732 (1992).
- H. -F. Ji, R. Dabestani, G. M. Brown, R. L. Hettich. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 585 - 587 (2001).
- H. -F. Ji, G. M. Brown, R. Dabestani. *Chem. Commun.*, 609 - 610 (1999).
- I. Leray, F. O'Reilly, J. -L. H. Jiwan, J. -Ph. Soumillion, B. Valeur. *Chem. Commun.*, 795 - 799 (1999).
- (2) C. D. Gutsche. In *Inclusion Compounds*; J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol. Eds.; P. 27, Oxford University Press: New York (1991).
- C. D. Gutsche. In *Synthesis of Macrocycles: Design of Selective Complexing Agents*; Izatt, R. M., Christensen, J. J., Eds.; P. 93, Wiley, New York (1987).
- T. Jin, K. Ichikawa, T. Koyama. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 499 - 451 (1992).
- S. Nishizawa, H. Kaneda, T. Uchida, N. Teramae. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 2325 - 2328 (1998).
- M. A. Hossain, H. Mihara, A. Ueno. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, 11178 - 11179 (2003).
- H. Takakusa, K. Kikuchi, Y. Urano, T. Higuchi, T. Nagano. *Anal. Chem.*, Vol. 73, 939 - 942 (2001).
- M. Arduini, F. Felluga, F. Mancin, P. Rossi, P. Tecilla, U. Tonellato, N. Valentinuzzi. *Chem. Commun.*, 1606 - 1607 (2003).
- Hyun Jung Kim, Duong Tuan Quang, Jooyeon Hong, Guipeun Kang, Sihyun Ham, and Jong Seung Kim. *Tetrahedron*, Vol. 63, 10788 - 10792 (2007).
- F. Unob, Z. Asfari, J. Vicens. *Tetrahedron Letters*, Vol. 39, 2951 - 2954 (1988).
- G. De Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, D. Sacchi. *Inorg. Chem.*, Vol. 34, 3581 - 3582 (1995).