

DOI:10.22144/ctujos.2025.043

TỔNG HỢP CẢM BIẾN HUỖNH QUANG ĐÁP ỨNG ĐA KÍCH THÍCH ỨNG DỤNG ĐỂ XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG ION SẮT (III) TRONG NƯỚC

Phạm Quốc Nhiên^{1*}, Hồ Cao Khánh¹, Nguyễn Quốc Châu Thanh¹ và Từ Thị Kim Cúc²

¹Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Cần Thơ, Việt Nam

²Trường Đại học Quốc gia Yang Ming Chiao Tung, Đài Loan

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): pqnghien@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 28/08/2024

Sửa bài (Revised): 09/09/2024

Duyệt đăng (Accepted): 03/12/2024

Title: Synthesis of multi-stimuli responsive fluorescent sensor for the detection of ferric ions in water

Author(s): Pham Quoc Nghan^{1*}, Ho Cao Khanh¹, Nguyen Quoc Chau Thanh¹ and Tu Thi Kim Cuc²

Affiliation(s): ¹College of Natural Sciences, Can Tho University, Viet Nam; ²National Yang Ming Chiao Tung University, Taiwan

TÓM TẮT

Các hợp chất biến đổi quang ngày càng được ứng dụng nhiều trong thực tế, đặc biệt là lĩnh vực cảm biến hóa học. Trong nghiên cứu này, một cảm biến huỳnh quang thông minh spiropyran azide (**SP-N₃**) được tổng hợp bằng các phản ứng đơn giản và cấu trúc hóa học của hợp chất này được xác định bằng phổ ¹H, ¹³C-NMR và HR-MS. Dưới ánh sáng Vis/UV, dạng đóng vòng **SP-N₃** không màu, không phát quang có khả năng đồng phân hóa thuận nghịch thành dạng mở vòng merocyanine azide (**MC-N₃**) có màu và phát quang tốt. Hợp chất **MC-N₃** thể hiện khả năng đáp ứng quang đa kích thích dưới ảnh hưởng của dung môi, tia UV/Vis, pH của môi trường và ion kim loại. Màu và huỳnh quang của **MC-N₃** dễ dàng bị dập tắt khi tương tác với ion Fe³⁺, do đó cảm biến **MC-N₃** được ứng dụng để xác định hàm lượng Fe³⁺ trong nước bằng cả phương pháp UV-Vis và huỳnh quang với độ chọn lọc và độ nhạy cao (LOD = 1,683 và 0,690 μM).

Từ khóa: Cảm biến, đáp ứng đa kích thích, Fe³⁺, huỳnh quang, spiropyran

ABSTRACT

Photo-switchable molecules have been recently utilized for many practical applications, especially for chemo-sensors. In this research, a smart fluorescent sensor **SP-N₃** was synthesized via simple reactions and its chemical structure was characterized by ¹H, ¹³C-NMR and HR-MS spectra. Under Vis/UV light, the colorless and non-emissive close form of **SP-N₃** was reversibly photoisomerized to the colored and emissive open form of **MC-N₃**. **MC-N₃** displayed multi-stimuli responsive optical behaviors under various conditions of solvents, UV/Vis lights, pH media, and metal ions. The red color and emission of **MC-N₃** were easily quenched by ferric ion interaction, which was utilized for Fe³⁺ detection in water with high selectivity and sensitivity (LOD = 1.683 and 0.690 μM) via UV-Vis and fluorescent techniques, respectively.

Keywords: Fe³⁺, fluorescent, multi-stimuli responsive, sensor, spiropyran

1. GIỚI THIỆU

Ion sắt (III) hay Fe^{3+} là một cation kim loại chuyển tiếp quan trọng tham gia vào nhiều quá trình sinh học thiết yếu khác nhau, chẳng hạn như chuyển hóa oxy, tổng hợp enzyme, chuyển đổi điện tử, dẫn truyền thần kinh,... (Yang et al., 2016; Zhao et al., 2017; Zhang et al., 2018). Do đó, việc thiếu hụt hoặc dư thừa ion Fe^{3+} đều có thể ảnh hưởng đến sức khỏe con người như rối loạn chức năng cơ quan, bệnh Alzheimer và Parkinson, loãng xương và thiếu máu (Zhang et al., 2018; Wojtunik-Kulesza et al., 2019). Tuy nhiên, Fe^{3+} được xem là một trong những chất ô nhiễm kim loại chính trong nhiều quy trình công nghiệp, gây ra các vấn đề môi trường nghiêm trọng (Olmez et al., 2016; Garg & Singh, 2022). Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) và cơ quan Bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (US EPA) đã khuyến cáo nồng độ tối đa cho phép của Fe^{3+} trong nước uống là 0,3 mg/L (5,37 μM) (World Health Organization [WHO], 2017; The United States Environmental Protection Agency [US EPA], 2018). Vì vậy, các phương pháp và vật liệu mới để phát hiện cũng như theo dõi nồng độ Fe^{3+} trong môi trường và các hệ sinh học khác nhau với độ nhạy, độ chính xác cao đã được nghiên cứu và phát triển (Ma et al., 2020; Kaushik et al., 2021; Liu et al., 2021).

Gần đây, các phân tử biến đổi quang thu hút sự chú ý của các nhà khoa học do chúng có khả năng đồng phân hóa thuận nghịch giữa các dạng khác nhau dưới tác động của tia tử ngoại và khả kiến, mở ra nhiều hướng ứng dụng trong các lĩnh vực vật liệu thông minh (Wang & Li, 2018; Dattler et al., 2020). Trong đó, điển hình là phân tử spiropyran (SP) có thể chuyển đổi thuận nghịch giữa dạng đóng vòng, không phát quang (SP) và dạng mở vòng, phát quang đỏ (merocyanine, MC) dưới tác động của ánh sáng, nhiệt độ, pH của môi trường, ion kim loại, lực cơ học,... Do đó, các dẫn xuất của SP đã được tổng hợp và ứng dụng rộng rãi trong cảm biến hóa - sinh học, mực chống giả, thiết bị lưu trữ dữ liệu quang học và các lĩnh vực khác (Klajn, 2014; Abdollahi et al., 2018; Julià-López et al., 2019; Kortekaas et al., 2019). Một số cảm biến hóa học dựa trên SP dùng để xác định pH của môi trường (Klajn, 2014; Zhang et al., 2016; Rad et al., 2022) và phát hiện các ion kim loại (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Hg^{2+} ,...) đã được tổng hợp và phát triển gần đây (Zheng et al., 2018; Zhou et al., 2020; Nhen et al., 2022).

Trong nghiên cứu này, một dẫn xuất azide của spiropyran, **SP-N₃** đã được tổng hợp bằng các phản ứng đơn giản nhằm khảo sát sự đáp ứng quang đa kích thích của **SP-N₃** dưới ảnh hưởng của dung môi,

tia UV/Vis, pH của môi trường và tương tác của ion kim loại; từ đó, ứng dụng để phân tích ion Fe^{3+} trong môi trường nước và đây là điểm mới của nghiên cứu.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

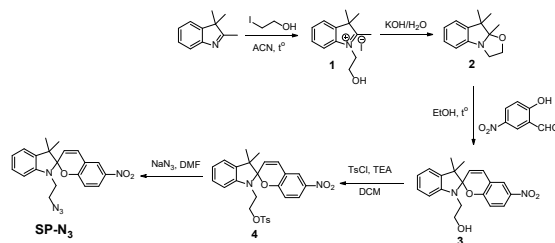
2.1. Hóa chất và thiết bị

Hóa chất: 2,3,3-trimethyl-3H-indole (98%, TCI Japan), 2-iodoethanol (99%, TCI Japan), 5-nitrosalicylaldehyde (98%, Alfa Aesar), tosyl chloride (TsCl, 99%, Sigma-Aldrich), sodium azide (99,5%, Sigma-Aldrich), một số hợp chất vô cơ và dung môi hữu cơ thông dụng được mua từ các nhà cung cấp hóa chất (Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, TCI).

Thiết bị: Phổ ^1H , ^{13}C NMR được đo trên máy cộng hưởng từ hạt nhân Bruker DRX-300 và Varian Unity Inova 500 MHz, phổ HR-MS được đo trên máy phổ khối Bruker-Impact HD (ESI mode). Phổ UV-Vis của các mẫu được đo trên máy quang phổ V-730 Jasco trong khoảng bước sóng từ 300 đến 800 nm. Phổ huỳnh quang của các mẫu được đo trên máy quang phổ FP-8300 Jasco ở bước sóng kích thích 365 nm trong khoảng bước sóng phát quang từ 500 đến 750 nm.

2.2. Tổng hợp SP-N₃

Cảm biến hóa học **SP-N₃** được tổng hợp từ 2,3,3-trimethyl-3H-indole dựa trên các công bố trước đây (Raymo & Giordani, 2001; Nhen et al., 2020) có điều chỉnh theo sơ đồ ở Hình 1:



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp **SP-N₃**

Hợp chất 1: Hỗn hợp chứa 2,3,3-trimetyl-3H-indole (4,0 g; 24,37 mmol) và 2-iodoethanol (5,0 g; 28,20 mmol) trong acetonitrile (ACN, 9 mL) được đun hoàn lưu trong 24 giờ dưới dòng khí N_2 . Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, acetonitrile được loại bỏ dưới áp suất kém. Tinh thể được rửa bằng diethyl ether (3×100 mL) và sấy ở 50°C trong 1 giờ để thu được chất rắn màu hồng (hợp chất **1**: 7,6 g; hiệu suất 94,16%) được sử dụng trong bước tiếp theo mà không cần tinh chế. ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ ppm): 7,99 – 7,94 (m, 1H); 7,89 – 7,83 (m, 1H); 7,65 – 7,59 (m, 2H); 4,60 (t, $J = 5,1$ Hz, 2H); 3,88

(t, $J = 5,1$ Hz, 2H); 3,57 (s, 1H); 2,83 (s, 3H); 1,55 (s, 6H).

Hợp chất 2: Hợp chất **1** (5,6 g; 16,91 mmol) được khuấy với KOH (2,23 g; 33,82 mmol) trong nước cất (100 mL) ở nhiệt độ phòng trong 30 phút, sau đó chiết dung dịch này bằng diethyl ether (3×30 mL). Lớp hữu cơ được thu gom, làm khan bằng Na_2SO_4 và lọc. Dịch lọc được cô đặc dưới áp suất kém để thu được hợp chất **2** (chất lỏng sệt màu vàng nhạt; 3,11 g; hiệu suất 95,11%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 7,17 – 7,06 (m, 2H); 6,95 – 6,90 (m, 1H); 6,76 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H); 3,89 – 3,48 (m, 4H); 1,43 (s, 3H); 1,39 (s, 3H); 1,18 (s, 3H).

Hợp chất 3: Thêm hợp chất **2** (2,65 g; 13,10 mmol) vào trong dung dịch chứa 5-nitrosalicylaldehyde (2,50 g; 14,5 mmol) trong ethanol (EtOH, 40 mL), sau đó đun hoàn lưu trong 3 giờ dưới dòng khí N_2 . Sau khi làm nguội đến nhiệt độ phòng, ethanol được loại bỏ dưới áp suất kém, chiết hỗn hợp thu được bằng ethyl acetate (3×30 mL). Sau đó, lớp hữu cơ được thu gom, làm khan bằng Na_2SO_4 và lọc. Dịch lọc được cô đặc dưới áp suất kém để thu được sản phẩm thô. Việc tinh chế được tiến hành bằng sắc ký cột với hệ dung môi (hexane:ethyl acetate = 10:1) để thu được hợp chất **3** là chất rắn màu tím (4,10 g; hiệu suất 88,82%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8,04 – 7,99 (m, 2H); 7,22 – 7,17 (m, 1H); 7,12 – 7,09 (m, 1H); 6,93 – 6,88 (m, 2H); 6,76 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H); 6,67 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H); 5,89 (d, $J = 10,5$ Hz, 1H); 3,85 – 3,70 (m, 2H); 3,51 – 3,29 (m, 2H); 1,77 (s, 1H); 1,30 (s, 3H); 1,20 (s, 3H).

Hợp chất 4: Hỗn hợp của hợp chất **3** (3,53 g; 10 mmol) và triethylamine (TEA; 6,75 g; 66,67 mmol) trong dichloromethane khan (DCM, 50 mL) được khuấy ở 0°C , sau đó thêm từng giọt dung dịch tosyl chloride (3,89 g; 20 mmol) trong dichloromethane (25 mL). Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở 0°C trong 30 phút và được duy trì ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Hỗn hợp phản ứng được thêm vào thêm 100 mL nước, chiết và rửa pha hữu cơ bằng dung dịch bão hòa NaHCO_3 (2×50 mL) sau đó bằng nước muối. Lớp hữu cơ được thu gom và làm khan bằng Na_2SO_4 , lọc và làm khô dung môi dưới áp suất kém. Sản phẩm thô được tinh chế bằng sắc ký cột trên silica gel sử dụng hỗn hợp dung môi (hexane:ethyl acetate = 5:1) thu được hợp chất **4** là chất rắn màu vàng nhạt (4,1 g; hiệu suất 80%). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8,01 – 7,98 (m, 2H); 7,70 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 7,27 (d, $J = 8,1$ Hz, 2H); 7,18 – 7,13 (m, 1H); 7,08 (d, $J = 6,9$ Hz, 1H); 6,92 – 6,89 (m, 2H); 6,69 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H); 6,50 (d, $J = 7,5$ Hz,

1H); 5,82 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H); 4,25 – 4,17 (m, 1H); 4,09 – 4,01 (m, 1H); 3,63 – 3,53 (m, 1H); 3,46 – 3,37 (m, 1H); 2,42 (s, 3H); 1,25 (s, 3H); 1,12 (s, 3H).

Hợp chất SP-N₃: Khuấy hỗn hợp chứa hợp chất **4** (3,7 g; 7,31 mmol) và sodium azide (1,43 g; 21,93 mmol) trong *N,N*-dimethylmethanamide (dimethylformamide, DMF, 20 mL) trong 48 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, 100 mL nước cất được thêm vào và chiết hỗn hợp này bằng DCM (3×50 mL). Pha hữu cơ được làm khan trên Na_2SO_4 , lọc và dung môi được làm bay hơi trong chân không để thu được SP-N₃ là chất rắn màu vàng nhạt (2,52 g; hiệu suất 91,30%).

2.3. Pha chế các dung dịch

Dung dịch SP-N₃ 1 mM: Cân chính xác 7,548 mg SP-N₃ cho vào vial 20 mL, hòa tan bằng 20 mL butylene oxide (tetrahydrofuran, THF), lắc đều, thu được dung dịch SP-N₃ 1 mM. Dung dịch này được dùng làm dung dịch gốc cho các thí nghiệm tiếp theo.

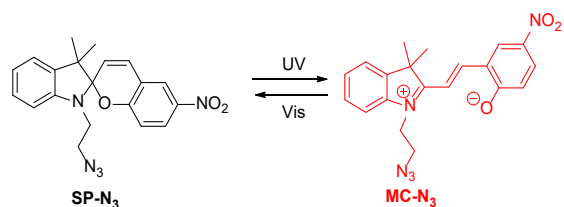
Dung dịch các ion kim loại: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} và Fe^{3+} được pha trực tiếp từ các muối nitrate, chloride, sulfate, triflate.

2.4. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng nước

Để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng nước đến tính chất quang của SP-N₃, nồng độ của SP-N₃ được cố định bằng 50 μM trong các dung dịch hỗn hợp dung môi THF/ H_2O (0 – 90% nước) dưới điều kiện chiếu xạ UV ở bước sóng 365 nm để thu được MC-N₃. Sau đó, phổ UV-Vis và phổ huỳnh quang của các dung dịch được khảo sát, từ đó đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng nước đến khả năng hấp thụ và phát huỳnh quang của SP-N₃ khi được chiếu xạ UV.

2.5. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ UV/Vis

Do SP-N₃ có chứa vòng spiropyran nên phân tử này có tính chất biến đổi quang học, có nghĩa là chúng có khả năng thay đổi màu sắc khi được chiếu sáng, đặc biệt là dưới ánh sáng UV hoặc Vis (Hình 2):



Hình 2. Sự đồng phân hóa giữa SP-N₃ và MC-N₃

Để đánh giá ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ UV đến tính chất quang của **SP-N₃**, dung dịch **SP-N₃** 50 μM trong THF/H₂O (1:1, v/v) được chiếu xạ UV ở bước sóng 365 nm trong khoảng thời gian từ 0 đến 60 giây. Sau đó, phổ UV-Vis và phổ huỳnh quang của các dung dịch được đo, từ đó xác định được thời gian chiếu xạ UV tối ưu. Sự biến đổi tính chất quang thuận nghịch của **SP-N₃** cũng được khảo sát dưới ánh sáng khả kiến.

2.6. Khảo sát ảnh hưởng của pH dung dịch

Tính chất quang của dung dịch **SP-N₃** 50 μM trong THF/H₂O (1:1, v/v) được khảo sát trong khoảng pH từ 1 đến 13 bằng các dung dịch HCl và NaOH có nồng độ 1 M sau khi chiếu xạ UV ở bước sóng 365 nm. Phổ UV-Vis và huỳnh quang của dung dịch **MC-N₃** được đo ở các pH khác nhau để đánh giá ảnh hưởng của nó đến sự đóng/mở vòng của **SP**.

2.7. Ứng dụng để phân tích ion Fe^{3+}

Khảo sát độ chọn lọc của cảm biến đối với ion Fe^{3+} : Dung dịch **SP-N₃** 50 μM trong THF/H₂O (1:1, v/v) được sử dụng để khảo sát độ chọn lọc đối với ion Fe^{3+} với sự hiện diện của các cation kim loại khác (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+}). Dưới ánh sáng UV, **SP-N₃** bị đồng phân hóa thành **MC-N₃** có màu và phát quang, dung dịch này sẽ được thử nghiệm với các ion kim loại để đánh giá khả năng chọn lọc của cảm biến đối với Fe^{3+} bằng phương pháp quang phổ UV-Vis và huỳnh quang.

Khảo sát khoảng bão hòa, khoảng tuyến tính và đường chuẩn đối với ion Fe^{3+} : Lấy chính xác 2 mL **SP-N₃** 50 μM trong THF/H₂O (1:1, v/v), chiếu xạ UV trong 1 phút. Dung dịch Fe^{3+} 10 mM được thêm vào với các thể tích khác nhau (0 – 20 μL) tương ứng với nồng độ của Fe^{3+} (0 – 100 μM). Phổ hấp thụ và huỳnh quang của các dung dịch được đo trên máy quang phổ, từ đó xác định được khoảng bão hòa, khoảng tuyến tính và đường chuẩn đối với Fe^{3+} .

Khảo sát giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ) đối với ion Fe^{3+} : Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của cả hai phương pháp được tính toán dựa trên độ lệch chuẩn (SD) của mẫu trắng (blank) và hệ số góc (k) của đường chuẩn. Độ hấp thụ và cường độ huỳnh quang của 10 dung dịch **SP-N₃** 50 μM trong THF/H₂O (1:1, v/v) sau khi chiếu xạ UV được đo trên máy quang phổ UV-Vis ($\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$) và huỳnh quang ($\lambda_{\text{em}} = 631 \text{ nm}$) để xác định được giá trị SD ($n = 10$) của mỗi phương pháp, từ đó tính được LOD và LOQ đối với ion Fe^{3+} bằng các biểu thức sau (Uhrövcík, 2014;

Association of Official Analytical Chemists [AOAC], 2016; Nhiên et al., 2022; Sabzkoobi et al., 2023):

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{SD}}{k}; \quad \text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{k}$$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp **SP-N₃**

Cấu trúc hóa học và khối lượng phân tử của hợp chất **SP-N₃** được xác định bằng phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H NMR, ^{13}C NMR và phổ khối lượng độ phân giải cao (HR-MS). Dữ liệu phổ của **SP-N₃** được trình bày tóm tắt như sau:

Hợp chất **SP-N₃:** ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 8,05 – 8,01 (m, 2H); 7,26 – 7,20 (m, 1H); 7,14 (d, $J = 6.6 \text{ Hz}$, 1H); 6,98 – 6,92 (m, 2H); 6,78 – 6,75 (m, 1H); 6,65 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 1H); 5,97 (d, $J = 10.2 \text{ Hz}$, 1H); 3,61 – 3,33 (m, 4H); 1,32 (s, 3H); 1,23 (s, 1H). ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 160,3; 159,3; 146,4; 145,7; 141,8; 141,1; 136,0; 135,7; 128,4; 128,2; 127,8; 125,9; 125,6; 125,4; 122,8; 122,0; 121,9; 121,6; 120,2; 120,1; 118,4; 117,9; 116,7; 115,5; 107,0; 106,6; 106,5; 99,9; 69,6; 55,8; 52,7; 50,1; 49,1; 45,3; 43,8; 37,8; 25,8; 25,7; 21,6; 19,9. HR-MS (ESI⁺) [$\text{M}+\text{H}$]⁺: tính toán cho $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_5\text{O}_3^+$ là 378,1561; tìm thấy 378,1564.

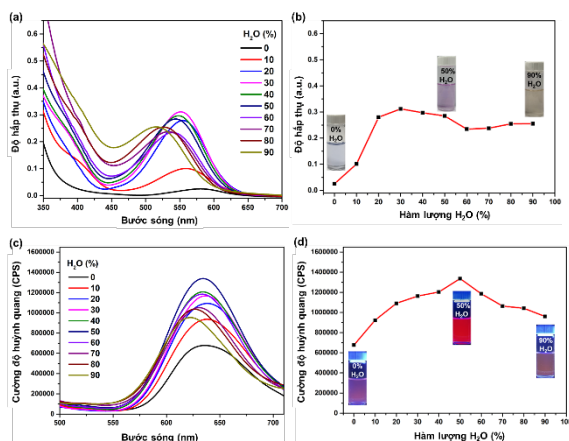
Kết quả phân tích phổ ^1H NMR, ^{13}C NMR trên phù hợp với các công bố trước đây (Nhiên et al., 2020; Zhang et al., 2020), kết hợp với phổ HR-MS cho thấy rằng đã tổng hợp thành công hợp chất **SP-N₃** từ 2,3,3-trimethyl-3H-indole với công thức phân tử là $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_3$ và phân tử lượng bằng 377,1564 g/mol.

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng nước

Ảnh hưởng của hàm lượng nước đến tính chất quang của **SP-N₃** và **MC-N₃** được thể hiện ở Hình 3.

Hình 3b cho thấy độ hấp thụ của dung dịch **MC-N₃** tăng dần và ổn định khi hàm lượng nước tăng từ 0 đến 50%, sau đó có xu hướng giảm nhẹ khi tăng lượng nước lên đến 90%. Màu của dung dịch cũng thay đổi theo phần trăm nước được thêm vào. Đặc biệt là có sự chuyển dịch bước sóng hấp thụ cực đại về vùng ánh sáng xanh khi tăng hàm lượng nước từ 0 đến 90% (Hình 3a). Phổ huỳnh quang của **MC-N₃** ở Hình 3c,d cũng cho thấy cường độ huỳnh quang tăng dần khi tăng hàm lượng nước và đạt cực đại tại 50% nước. Tuy nhiên, cường độ phát quang của dung dịch giảm mạnh khi hàm lượng nước thay đổi từ 60 đến 90% kèm theo sự dịch chuyển xanh của bước sóng phát xạ. Bên cạnh đó, Hình 3d cho

thấy dung dịch **MC-N₃** (THF/H₂O = 1:1, v/v) phát quang màu đỏ mạnh ở bước sóng 631 nm. Hiện tượng dịch chuyển xanh của **MC-N₃** được quan sát thấy trong cả phổ UV-Vis và huỳnh quang có thể được giải thích là do quá trình hydrate hóa của nhóm phenolate tăng dần khi thay đổi hàm lượng nước từ 0 đến 90%. Dựa trên kết quả phân tích phổ UV-Vis và huỳnh quang của dung dịch **MC-N₃**, hệ dung môi THF/H₂O = 1/1 (ứng với 50% nước) được chọn cho các thí nghiệm tiếp theo với cực đại hấp thụ và phát xạ của **MC-N₃** lần lượt là $\lambda_{\text{max}} = 545 \text{ nm}$ và $\lambda_{\text{em}} = 631 \text{ nm}$.



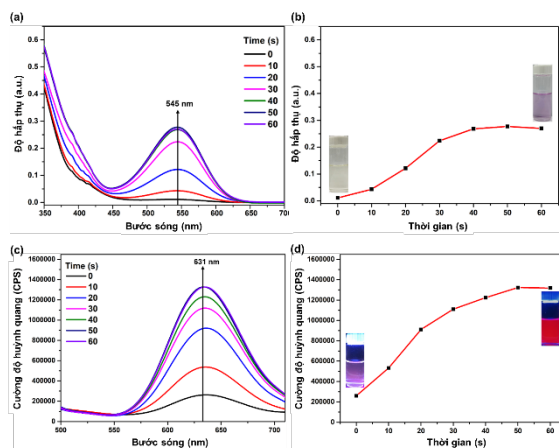
Hình 3. Phổ (a) UV-Vis và (c) huỳnh quang, sự thay đổi (b) cường độ hấp thụ và (d) cường độ huỳnh quang của MC-N₃ 50 μM với hàm lượng nước khác nhau

3.3. Ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ UV/Vis

Ảnh hưởng của ánh sáng tử ngoại đến tính chất quang của **MC-N₃** được khảo sát bằng phổ UV-Vis và huỳnh quang trong khoảng thời gian chiếu xạ từ 0 – 60 giây.

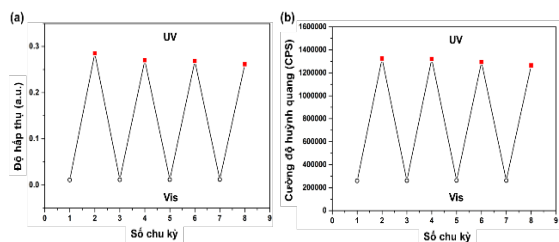
Quan sát từ Hình 4a cho thấy một đỉnh hấp thụ xuất hiện ở bước sóng 545 nm sau khi dung dịch **MC-N₃** được chiếu xạ UV từ 10 đến 60 giây. Độ hấp thụ tăng dần theo thời gian chiếu xạ và ổn định sau 40 giây, đồng thời dung dịch từ không màu (ở 0 giây) chuyển sang màu hồng tím (Hình 4b). Điều này chứng tỏ dưới ánh sáng UV 365 nm, dạng đóng vòng **SP-N₃** không màu đã được đồng phân hóa thành dạng mở vòng **MC-N₃** màu hồng tím. Tương tự, phổ huỳnh quang ở Hình 4c cho thấy cường độ huỳnh quang tăng dần khi dung dịch **SP-N₃** được chiếu xạ UV từ 0 – 60 giây và ổn định sau 50 giây. Đồng thời dung dịch từ phát xạ rất yếu ở 0 giây chuyển sang phát xạ màu đỏ mạnh ở 60 giây (Hình 4d). Sự tăng cường huỳnh quang và độ hấp thụ của

SP-N₃ sau khi chiếu xạ UV chứng tỏ sự đồng phân hóa xảy ra hoàn toàn sau 50 giây. Vì vậy, thời gian chiếu xạ 50 giây được chọn là thời gian tối ưu để chuyển hóa **SP-N₃** thành **MC-N₃** cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 4. Phổ (a) UV-Vis và (c) phổ huỳnh quang, sự thay đổi (b) cường độ hấp thụ và (d) cường độ huỳnh quang của MC-N₃ 50 μM với thời gian chiếu xạ UV khác nhau

Ngoài ra, dạng mở vòng **MC-N₃** dễ dàng chuyển hóa thành dạng đóng vòng **SP-N₃** dưới ánh sáng khả kiến. Kết quả ở Hình 5 chỉ ra rằng dưới ánh sáng khả kiến **SP-N₃** gần như không hấp thụ ánh sáng ở 545 nm và phát quang kém ở 631 nm, trong khi đó cường độ của chúng được tăng cường mạnh sau khi chiếu xạ UV. Quá trình đồng phân hóa thuận nghịch **SP-N₃** $\leftrightarrow$ **MC-N₃** có thể được lặp lại tốt ít nhất 3 chu kỳ chiếu xạ tia UV/Vis, chứng tỏ **SP-N₃** là một vật liệu cảm ứng quang thông minh hứa hẹn nhiều ứng dụng trong thực tế.

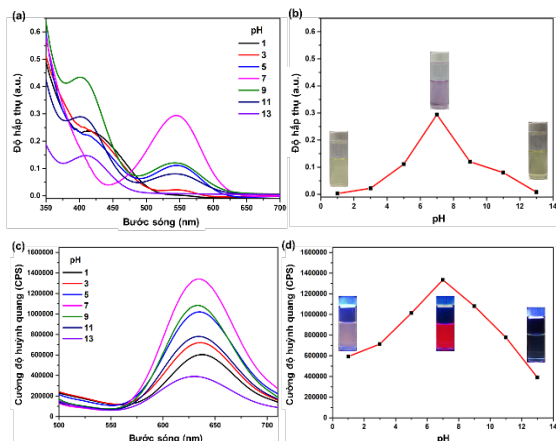


Hình 5. Sự thay đổi (a) cường độ hấp thụ và (b) cường độ huỳnh quang của MC-N₃ 50 μM theo chu kỳ chiếu xạ UV/Vis

3.4. Ảnh hưởng của pH

Phổ UV-Vis ở Hình 6a và phổ huỳnh quang ở Hình 6c thể hiện ảnh hưởng của pH đến tính chất quang của hợp chất **MC-N₃**. Cụ thể, dung dịch **MC-N₃** có màu tím đặc trưng và phát quang màu đỏ

mạnh ở các giá trị pH trung tính và acid/base yếu (pH = 5 – 8). Tuy nhiên, dung dịch này bị mất màu tím và huỳnh quang bị dập tắt trong môi trường có pH thấp (pH < 5) hoặc pH cao (pH > 8). Hiện tượng mất màu và dập tắt huỳnh quang trong môi trường acid có thể được lý giải do sự proton hóa của nhóm phenolate (-O) trong MC-N₃, dẫn đến sự hình thành MCH⁺-N₃ phát quang yếu. Trong khi đó, trong môi trường kiềm, MC-N₃ chuyển hóa thành dạng đồng phân không màu và không phát quang SP-N₃. Sự giảm cường độ hấp thụ cũng như cường độ phát quang và biến đổi màu sắc, màu huỳnh quang của dung dịch MC-N₃ tại các giá trị pH khác nhau có thể được quan sát rõ ràng ở Hình 6b,d.



Hình 6. Phổ (a) UV-Vis và (c) huỳnh quang, sự thay đổi (b) cường độ hấp thụ và (d) cường độ huỳnh quang của MC-N₃ 50 μ M với pH khác nhau

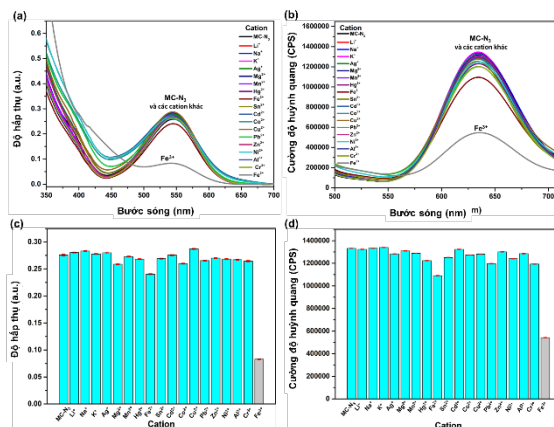
3.5. Ứng dụng cảm biến để phân tích ion Fe³⁺

Độ chọn lọc của cảm biến đối với ion Fe³⁺

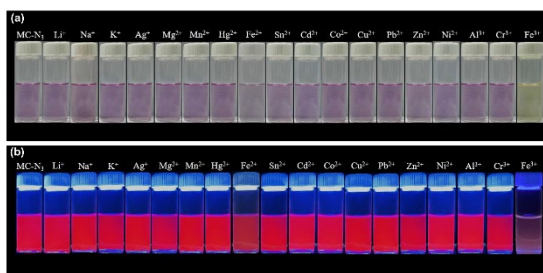
Độ chọn lọc của cảm biến huỳnh quang MC-N₃ đối với ion Fe³⁺ được khảo sát bằng cả hai phương pháp quang phổ UV-Vis và huỳnh quang với sự hiện diện của 17 ion kim loại khác nhau. Kết quả phổ UV-Vis và huỳnh quang được trình bày trong Hình 7a,b.

Kết quả từ Hình 7a,c cho thấy chỉ có ion Fe³⁺ ảnh hưởng và làm giảm độ hấp thụ của MC-N₃ ở 545 nm hơn 3 lần, trong khi đó độ hấp thụ của MC-N₃ hầu như không thay đổi nhiều khi có sự hiện diện của các ion kim loại khác (Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Fe²⁺, Sn²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Al³⁺, Cr³⁺). Đồng thời, màu tím của dung dịch MC-N₃ chuyển sang màu vàng nhạt chỉ khi được thêm ion Fe³⁺ (Hình 8a), điều này chứng tỏ MC-N₃ có độ chọn lọc cao đối với Fe³⁺. Bên cạnh đó, cường

độ huỳnh quang của MC-N₃ ở 631 nm giảm 2,5 lần khi có sự hiện diện của Fe³⁺ và không có sự thay đổi đáng kể đối với các ion kim loại khác (Hình 7b,d). Tuy nhiên, ion Fe²⁺ cũng ảnh hưởng ít đến khả năng phát quang của cảm biến MC-N₃. Màu sắc và cường độ phát quang của cảm biến MC-N₃ được thể hiện ở Hình 8b. Qua đó cho thấy MC-N₃ phát quang màu đỏ mạnh trong dung dịch ở dạng tự do với sự hiện diện của 17 cation kim loại khác nhưng bị dập tắt khi có mặt của ion Fe³⁺ được quan sát dưới ánh sáng UV 365 nm.



Hình 7. Phổ (a) UV-Vis, (b) huỳnh quang và (c), (d) độ chọn lọc của MC-N₃ 50 μ M đối với Fe³⁺ dưới sự hiện diện của các ion kim loại khác

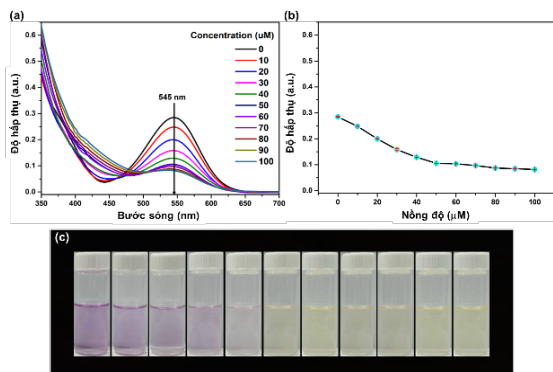


Hình 8. Sự thay đổi màu của dung dịch MC-N₃ 50 μ M với sự hiện diện của các cation kim loại (a) dưới ánh sáng thường và (b) dưới đèn UV 365 nm

Kết quả phân tích trên cho thấy cảm biến huỳnh quang MC-N₃ thể hiện khả năng chọn lọc cao đối với Fe³⁺ khi khảo sát dưới sự hiện diện của 17 ion kim loại khác bằng cả phương pháp UV-Vis và huỳnh quang. Sự giảm cường độ hấp thụ và phát xạ của cảm biến khi có mặt ion Fe³⁺ có thể được giải thích là do sự hình thành liên kết phối trí giữa nhóm phenolate (-O), indoline (-N) và azide (-N₃) với ion Fe³⁺ tạo nên phức chất MC-N₃+Fe³⁺. Sự hình thành phức chất này làm giảm sự linh động của các electron trên phối tử dẫn đến giảm cường độ hấp thụ

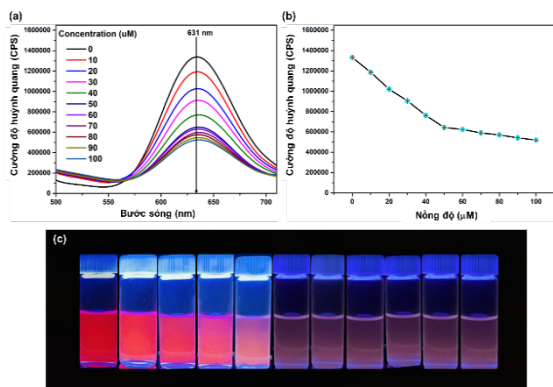
và phát quang của **MC-N₃**. Bên cạnh đó, sự giảm cường độ phát xạ của **MC-N₃** có thể là do sự chuyển dời electron ở trạng thái kích thích giữa phối tử và nguyên tử trung tâm dựa trên hiệu ứng chuyển điện từ quang cảm ứng (photoinduced electron transfer, PET).

Khoảng bão hòa, khoảng tuyến tính và đường chuẩn xác định Fe^{3+}



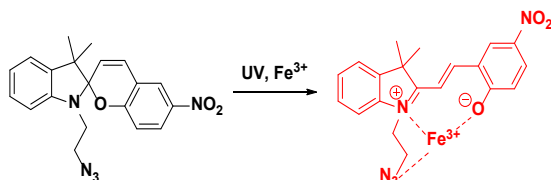
Hình 9. (a) Phổ UV-Vis, (b) sự tương quan giữa độ hấp thụ và nồng độ Fe^{3+} và (c) sự thay đổi màu của các dung dịch chuẩn

Phổ UV-Vis và đồ thị ở Hình 9a,b cho thấy phương pháp UV-Vis có khoảng bão hòa nằm trong khoảng nồng độ Fe^{3+} lớn hơn $50 \mu\text{M}$ ($> 50 - 100 \mu\text{M}$) vì độ hấp thụ của các dung dịch hầu như không thay đổi trong khoảng nồng độ trên. Độ tuyến tính của phương pháp được xác định trong khoảng từ 0 đến $50 \mu\text{M}$ Fe^{3+} tương ứng với sự thay đổi màu của các dung dịch chuẩn được thể hiện ở Hình 9c.



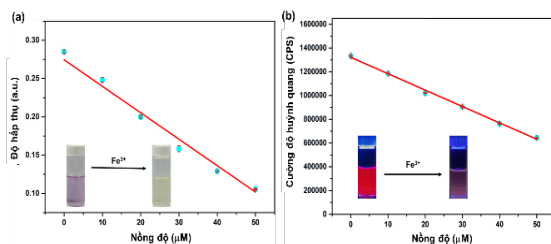
Hình 10. (a) Phổ huỳnh quang, (b) sự tương quan giữa cường độ huỳnh quang và nồng độ Fe^{3+} và (c) sự thay đổi màu của các dung dịch chuẩn

Tương tự, Hình 10a,b cho thấy phương pháp quang phổ huỳnh quang có khoảng bão hòa nằm trong khoảng nồng độ Fe^{3+} lớn hơn $50 \mu\text{M}$ ($> 50 - 100 \mu\text{M}$) vì độ phát xạ của các dung dịch hầu như thay đổi không đáng kể trong khoảng nồng độ trên. Khoảng tuyến tính của phương pháp được xác định trong khoảng từ 0 đến $50 \mu\text{M}$ Fe^{3+} tương ứng với sự dập tắt huỳnh quang của các dung dịch chuẩn được thể hiện ở Hình 10c. Kết hợp với phương pháp quang phổ UV-Vis trên cho thấy sự tạo phức của **MC-N₃** với ion Fe^{3+} theo tỉ lệ 1:1 và cơ chế tạo phức được dự đoán như ở Hình 11.



Hình 11. Dự đoán sự tạo phức của **MC-N₃ với ion Fe^{3+}**

Phương trình hồi quy tuyến tính được xây dựng dựa trên độ hấp thụ hoặc cường độ huỳnh quang với nồng độ Fe^{3+} được thể hiện ở Hình 12 và Bảng 1.



Hình 12. Đồ thị tuyến tính đối với ion Fe^{3+} theo phương pháp (a) UV-Vis và (b) huỳnh quang

Kết quả phân tích cho thấy có sự tương quan tuyến tính tốt giữa độ hấp thụ và cường độ huỳnh quang của cảm biến **MC-N₃** với nồng độ Fe^{3+} ($0 - 50 \mu\text{M}$) và hệ số tương quan tuyến tính của cả hai phương pháp đều đáp ứng yêu cầu theo quy định của AOAC. Vì vậy, có thể dùng **MC-N₃** như là một đầu dò để định lượng ion Fe^{3+} bằng cả hai phương pháp quang phổ UV-Vis và huỳnh quang.

Giới hạn phát hiện và giới hạn định lượng của cả hai phương pháp được thực hiện trên mẫu trắng với 10 lần lặp lại, kết hợp với phương trình hồi quy tuyến tính giá trị LOD, LOQ được tính toán và trình bày trong Bảng 2.

Bảng 1. Giá trị khoảng bão hòa, khoảng định lượng, phương trình hồi quy và hệ số tương quan đối với Fe³⁺

Phương pháp	Khoảng bão hòa (μM)	Khoảng định lượng (μM)	Phương trình hồi quy	Hệ số tương quan (R ²)
UV-Vis	> 50 – 100	0 – 50	y = - 0,004x + 0,280	0,990
Huỳnh quang			y = - 13808x + 1,32×10 ⁶	0,997

Bảng 2. Kết quả giới hạn phát hiện (LOD) và giới hạn định lượng (LOQ)

Phương pháp/ Tiêu chuẩn	LOD = $\frac{3 \times SD}{k}$ (μM)	LOQ = $\frac{10 \times SD}{k}$ (μM)
UV-Vis	1,683	5,611
Huỳnh quang	0,690	2,301
US EPA/WHO	5,37	-

Kết quả tính toán cho thấy, giá trị LOD và LOQ của phương pháp quang phổ UV-Vis lần lượt là 1,683 μM và 5,611 μM; phương pháp quang phổ huỳnh quang là 0,690 μM và 2,301 μM. Các giá trị LOD thu được của cả hai phương pháp đều nhỏ hơn hàm lượng sắt tối đa cho phép trong nước uống (5,37 μM) theo khuyến cáo của US EPA và WHO. Điều này chỉ ra rằng cả hai phương pháp đều có độ nhạy cao để xác định Fe³⁺, tuy nhiên phương pháp quang phổ huỳnh quang cho độ nhạy cao hơn do tính nhạy, đặc trưng và ít bị ảnh hưởng của hiện tượng phát quang. Do đó, cảm biến hóa học SP-N₃/MC-N₃ rất có tiềm năng ứng dụng để phát hiện và phân tích ion Fe³⁺ trong các mẫu thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

Abdollahi, A., Sahandi-Zangabad, K., & Roghani-Mamaqani, H. (2018). Rewritable anticounterfeiting polymer inks based on functionalized stimuli-responsive latex particles containing spiropyran photoswitches: reversible photopatterning and security marking. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 39279-39292. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14865>

AOAC. (2016). *AOAC Official Methods of Analysis, Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements* (2016 ed.). Association of Official Analytical Chemists. https://www.aoac.org/wp-content/uploads/2019/08/app_f.pdf

Dattler, D., Fuks, G., Heiser, J., Moulin, E., Perrot, A., Yao, X., & Giuseppone, N. (2020). Design of collective motions from synthetic molecular switches, rotors and motors. *Chem. Rev.*, 120, 310-433. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00288>

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu này đã thành công trong việc tổng hợp cảm biến huỳnh quang SP-N₃ và cấu trúc hóa học của hợp chất này được xác định bằng các phương pháp phổ hiện đại. Hợp chất SP-N₃/MC-N₃ thể hiện khả năng đáp ứng quang đa kích thích dưới tác động của dung môi, tia UV/Vis, pH và ion kim loại. Dưới ánh sáng tia UV, SP-N₃ đồng phân hóa thành MC-N₃ có màu và phát quang đỏ được ứng dụng để phân tích ion Fe³⁺ bằng phương pháp UV-Vis và huỳnh quang. Cảm biến MC-N₃ có độ chọn lọc và độ nhạy cao đối với Fe³⁺ với các giá trị LOD (1,683 và 0,690 μM) đều nhỏ hơn hàm lượng sắt tối đa cho phép trong nước uống theo khuyến cáo của US EPA và WHO (5,37 μM). Cả hai phương pháp phân tích đều có phương trình hồi quy tuyến tính tốt và hệ số tương quan cao phù hợp với yêu cầu của AOAC, chứng tỏ cảm biến SP-N₃ có tiềm năng ứng dụng cao trong việc xác định hàm lượng Fe³⁺ trong các mẫu thực tế.

LỜI CẢM ƠN

Đề tài này được tài trợ bởi Trường Đại học Cần Thơ, Mã số: T2023-15.

Garg, R. & Singh, S.K. (2022). Treatment technologies for sustainable management of wastewater from iron and steel industry - a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29, 75203-75222. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23051-3>

Julià-López, A., Ruiz-Molina, D., Hernando, J., & Roscini, C. (2019). Solid materials with tunable reverse photochromism. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 11884-11892. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22335>

Kaushik, R., Sakla, R., Kumar, N., Ghosh, A., Ghule, V. D., & Jose, D. A. (2021). Multianalytes sensing probe: Fluorescent moisture detection, smartphone assisted colorimetric phosgene recognition and colorimetric discrimination of Cu²⁺ and Fe³⁺ ions. *Sens. Actuators B Chem.*, 328, 129026. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.129026>

- Klajn, R. (2014). Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 148-184. <https://doi.org/10.1039/C3CS60181A>
- Kortekaas, L., & Browne, W. R. (2019). The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. *Chem. Soc. Rev.*, 48, 3406-3424. <https://doi.org/10.1039/C9CS00203K>
- Liu, X., Chen, Z., Gao, R., Kan, C., & Xu, J. (2021). Portable quantitative detection of Fe^{3+} by integrating a smartphone with colorimetric responses of a rhodamine-functionalized polyacrylamide hydrogel chemosensor. *Sens. Actuators B Chem.*, 340, 129958. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.129958>
- Ma, H., Wu, R., Xiong, J., Guo, H., & Yang, F. (2020). Bis-biphenylacrylonitrile bridged with crown ether chain: a novel fluorescence sensor for Fe^{3+} in aqueous media. *New J. Chem.*, 44, 11746-11751. <https://doi.org/10.1039/D0NJ02412K>
- Nhien, P. Q., Chou, W.-L., Cuc, T. T. K., Khang, T. M., Wu, C.-H., Thirumalaivasan, N., Hue, B. T. B., Wu, J. I., Wu, S.-P., & Lin, H.-C. (2020). Multi-Stimuli Responsive FRET Processes of Bi-Fluorophoric AIEgens in an Amphiphilic Copolymer and its Application to Cyanide Detection in Aqueous Media. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12(9), 10959-10972. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21970>
- Nhien, P. Q., Chang, H.-K., Cuc, T. T. K., Khang, T. M., Wu, C.-H., Hue, B. T. B., Wu, J. I., & Lin, H.-C. (2022). Multi-stimuli responsive fluorescence switching behaviours of AIE polymers for acid-base vapour sensing and highly sensitive ferric ion detection. *Sens. Actuators B Chem.*, 372, 132634. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2022.132634>
- Olmez, G. M., Filiz, B. D., Karanfil, T., & Yetis, U. (2016). The environmental impacts of iron and steel industry: a life cycle assessment study. *Journal of Cleaner Production*, 130, 195-201. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.139>
- Rad, J. K., Balzade, Z., & Mahdavian, A. R. (2022). Spiropyran-based advanced photoswitchable materials: a fascinating pathway to the future stimuli-responsive devices. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 51, 100487. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2022.100487>
- Raymo, F. M. & Giordani, S. (2001). Signal Processing at the Molecular Level. *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4651-4652. <https://doi.org/10.1021/ja005699n>
- Sabzkoochi, H. A., Dodier, V., & Kolliopoulos, G. (2023). A validated analytical method to measure metals dissolved in deep eutectic solvents. *RSC Adv.*, 13, 14887-14898. <https://doi.org/10.1039/D3RA02372A>
- Uhrovčík, J. (2014). Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects. *Talanta*, 119, 178-180. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.10.061>
- US EPA. (2018). *Drinking Water Standards and Health Advisories (2018 ed.)*. U.S Environmental Protection Agency: Washington, DC. <https://www.epa.gov/system/files/documents/2022-01/dwtable2018.pdf>
- Wang, L., & Li, Q. (2018). Photochromism into nanosystems: towards lighting up the future nanoworld. *Chem. Soc. Rev.*, 47, 1044-1097. <https://doi.org/10.1039/C7CS00630F>
- WHO. (2017). *Guidelines for Drinking-Water Quality (4th ed.)*. World Health Organization: Geneva, Switzerland. <https://iris.who.int/bitstream/handle/10665/352532/9789240045064-eng.pdf?sequence=1>
- Wojtunik-Kulesza, K., Oniszczyk, A., & Waksmundzka-Hajnos, M. (2019). An attempt to elucidate the role of iron and zinc ions in development of Alzheimer's and Parkinson's diseases. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 111, 1277-1289. <https://doi.org/10.1016/j.biopha.2018.12.140>
- Yang, Y., Gao, C.-Y., Zhang, N., & Dong, D. (2016). Self-assembly of fluorescent organic nanoparticles for iron(III) sensing and cellular imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(11), 7440-7448. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00065>
- Zhang, Q. M., Wang, W., Su, Y.-Q., Hensen, E. J. M., & Serpe, M. J. (2016). Biological imaging and sensing with multiresponsive microgels. *Chem. Mater.*, 28, 259-265. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04028>
- Zhang, Y., Ng, M., Hong, E. Y.-H., Chan, A. K.-W., Wu, N. M.-W., Chan, M. H.-Y., Wu, L., & Yam, V. W.-W. (2020). Synthesis and photoswitchable amphiphilicity and self-assembly properties of photochromic spiropyran derivatives. *J. Mater. Chem., C* 8, 13676-13685. <https://doi.org/10.1039/D0TC03301D>
- Zhang, Z., Li, F., He, C., Ma, H., Feng, Y., Zhang, Y., & Zhang, M. (2018). Novel Fe^{3+} fluorescence probe based on the charge-transfer (CT) molecules. *Sens. Actuators B Chem.*, 255, 1878-1883. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.211>
- Zhao, B., Liu, T., Fang, Y., Wang, L., Kan, W., Deng, Q., & Song, B. (2017). A new selective chemosensor based on phenanthro[9,10-*d*]imidazole-coumarin with sequential “on-off-on” fluorescence response to Fe^{3+} and phosphate anions and its application in live cell. *Sens.*

- Actuators B Chem.*, 246, 370-379.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.079>
- Zheng, T., Xu, Z., Zhao, Y., Li, H., Jian, R., & Lu, C. (2018). Multiresponsive polysiloxane bearing photochromic spiropyrans for sensing pH changes and Fe^{3+} ions and sequential sensing of Ag^+ and Hg^{2+} ions. *Sens. Actuators B Chem.*, 255, 3305-3315.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.09.158>
- Zhou, J., Huang, M., Zhang, Y., Xu, S., & Li, Z. (2020). Novel spiropyran derivative-based colourimetric and fluorescent chemosensor for detecting trivalent metal ions. *Optik*, 218, 164991.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164991>