

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO BỘ KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
VIỆN NĂNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ VIỆT NAM

**Nghiên cứu khả năng tạo phức của một số dẫn xuất mới của
azocalixaren với ion kim loại và ứng dụng trong phân tích**

Trần Quang Hiếu

Chuyên ngành: Hóa Phân tích

Mã số: 62442901

Hướng dẫn khoa học:

PSG.TS. Lê Văn Tán

PGS.TS. Nguyễn Ngọc Tuấn

2013

MỞ ĐẦU

Hóa học phân tích có thể được coi là một ngành khoa học cơ sở cho rất nhiều ngành khoa học khác như sinh học, y học, địa chất học, môi trường... Các phương pháp phân tích chính là công cụ thăm dò, đánh giá, khảo sát thành phần, hàm lượng, cấu trúc cũng như tính chất của đối tượng mà các ngành khoa học này quan tâm. Với vai trò quan trọng ấy cùng với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, các nhà khoa học phân tích đã nghiên cứu xây dựng nhiều kỹ thuật và phương pháp phân tích mới với độ nhạy và độ chính xác rất cao. Chẳng hạn như phân tích ion kim loại và vô cơ, gồm có phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), phương pháp phổ phát xạ nguyên tử (AES), phương pháp phân tích khối phổ cao tần cảm ứng plasma (ICP-MS), phương pháp phân tích phổ tử ngoại khả kiến (UV-VIS), sắc ký ion (IC), phân tích kích hoạt neutron (NAA)... Trong phân tích hữu cơ, các phương pháp thường được sử dụng là sắc ký khí (GC), sắc ký lỏng (LC) hoặc kết nối các thiết bị với nhau để cho ra đời các kỹ thuật mới có độ nhạy và độ chính xác cao hơn như GC-MS, HPLC-MS-MS...

Trong các phương pháp nêu trên, UV-VIS có truyền thống lâu đời nhất và có nhiều ưu điểm như kỹ thuật đơn giản, độ nhạy và độ chính xác khá cao. Ngoài ra, ưu thế nổi bật của phương pháp này chính là chi phí đầu tư thấp nên có thể trang bị cho nhiều phòng thí nghiệm ở các vùng còn khó khăn về kinh tế. Nguyên tắc cơ bản của phép đo UV-VIS là dựa vào mối quan hệ tuyến tính giữa nồng độ chất phân tích trong dung dịch màu với độ hấp thụ quang của tia sáng đơn sắc đi qua nó. Hệ màu chứa chất phân tích có thể là vô cơ, hữu cơ hoặc tổ hợp phức màu giữa ion vô cơ với thuốc thử hữu cơ. Trong đó, thuốc thử hữu cơ đóng một vai trò hết sức quan trọng, ngoài việc tạo phức màu với chất phân tích nó còn có thể được sử dụng để tách, chiết làm giàu hoặc đóng vai trò trực tiếp để phát hiện đối tượng phân tích khi nó tạo được hiệu ứng về nhiệt động, điện hóa... Vì thế, các nhà khoa học vẫn đang nỗ lực tổng hợp các loại thuốc thử hữu cơ mới nhằm phục vụ cho mục đích này. Trong xu hướng ấy, dù mới được tổng hợp trong những năm gần đây nhưng các dẫn xuất azocalixaren đã mở ra một hướng nghiên cứu mới và thu hút được nhiều sự

quan tâm của các nhà tổng hợp hữu cơ và phân tích. Với cấu trúc phân tử đặc biệt, các dẫn xuất này là một trong những loại thuốc thử hữu cơ có nhiều ưu thế do khả năng tương tác chọn lọc với ion kim loại. Từ những công trình đã được công bố bởi các nhà khoa học, chúng tôi nhận thấy rằng việc tìm kiếm các tín hiệu tương tác của các dẫn xuất azocalixaren với các ion kim loại và xây dựng các quy trình phân tích có ý nghĩa thiết thực. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn đề tài “**Nghiên cứu khả năng tạo phức của một số dẫn xuất mới của azocalixaren với ion kim loại và ứng dụng trong phân tích**” với hy vọng có thể xây dựng được quy trình phân tích định lượng cho một số ion kim loại bằng phương pháp UV-VIS với độ nhạy, độ chính xác cao.

Mục đích của luận án

1. Nghiên cứu thăm dò tín hiệu tương tác của 3 azocalixaren với một số ion kim loại nhóm IA, IIA, IIIA, kim loại chuyển tiếp và nhóm lantanit, actinid. Dựa vào các tín hiệu quang thu được từ phổ hấp thụ, nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành phức, các đặc điểm của phức như tỉ lệ phức, hệ số hấp thụ mol, hằng số bền của phức.

2. Nghiên cứu các dữ liệu về phổ như IR, ¹H-NMR, Raman, MS của thuốc thử và phức kết hợp với phần mềm tối ưu hóa cấu trúc ArgusLab 4.05 để chứng minh sự tồn tại của phức và đề nghị cơ chế tạo phức hợp lý.

3. Tổng hợp các số liệu nghiên cứu về phức như bước sóng hấp thụ cực đại, hệ số hấp thụ mol, khoảng tuyến tính của nồng độ ion kim loại, độ bền màu, hằng số cân bằng, các yếu tố cản trở... để xây dựng quy trình phân tích các ion kim loại này trong các mẫu giả, mẫu chuẩn và một số mẫu thật bằng phương pháp UV-VIS.

Để đạt được mục đích trên, chúng tôi hướng nội dung nghiên cứu của luận án vào các vấn đề sau đây:

1. Khảo sát phổ hấp thụ của 3 thuốc thử MEAC, DEAC và TEAC với các ion kim loại trong một số hệ dung môi khác nhau ở các pH khác nhau. Từ đó, chọn được bước sóng hấp thụ cực đại.

2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của phức tại bước sóng cực đại như khoảng pH, tỉ lệ dung môi, ion cản, khoảng tuyến tính nhằm tìm ra các điều kiện tối ưu.

3. Khảo sát phổ IR, $^1\text{H-NMR}$, Raman và MS của thuốc thử tự do MEAC, DEAC, TEAC và các hệ phức của chúng trong các điều kiện thích hợp. Sử dụng các dữ liệu phổ như IR, $^1\text{H-NMR}$, Raman, MS... để giải thích sự hình thành liên kết của ion kim loại với các nhóm chức đặc trưng của thuốc thử trong phức.

4. Sử dụng phần mềm ArgusLab 4.05 để khảo sát cấu trúc tối ưu, điện tích cân bằng của thuốc thử tự do và phức. Trên cơ sở đó dự đoán vị trí ion kim loại trong phức. Kết hợp với các thông tin phổ để đề xuất và giải thích cơ chế hình thành phức.

5. Từ các tín hiệu quang như bước sóng cực đại, độ hấp thụ quang... chúng tôi khảo sát khoảng tuyến tính của nồng độ ion kim loại trong phức trên các nền mẫu khác nhau. Từ đó, xây dựng quy trình phân tích định lượng một số ion kim loại với các thuốc thử trong phân tích mẫu giả và mẫu thật.

Ý nghĩa khoa học

Về mặt lý thuyết, đây là một hướng nghiên cứu khoa học cơ bản trong lĩnh vực thuốc thử hữu cơ ứng dụng phân tích ion kim loại. Kết quả nghiên cứu về azocalixaren đóng góp một phần vào lĩnh vực hóa học “siêu phân tử” còn mới mẻ ở Việt Nam. Kết quả của luận án góp phần làm phong phú phương pháp phân tích các nguyên tố thori, chì và crom.

Ý nghĩa thực tiễn

Về mặt thực tiễn, kết quả nghiên cứu của luận án là đề xuất các quy trình phân tích ion kim loại bằng phương pháp UV-VIS với độ chính xác cao và chi phí thấp. Phương pháp đề nghị có thể được sử dụng cho phòng thí nghiệm của các nhà máy hoặc các cơ sở nghiên cứu chưa có điều kiện tiếp cận các thiết bị phân tích đắt tiền.

Chương 1. TỔNG QUAN

1.1. Giới thiệu về calixaren

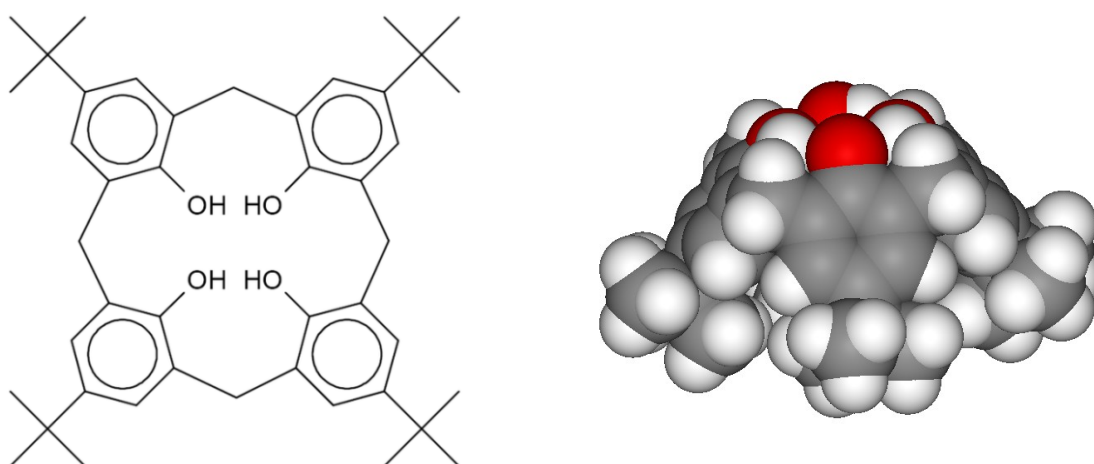
1.1.1. Lịch sử hình thành

Năm 1872, Adolf Von Baeyer đã thực hiện phản ứng giữa resorcinol và formandehit. Sản phẩm thu được là hợp chất hữu cơ có màu vàng và độ nhớt cao. Vào thời điểm ấy, ông không thể tìm được công thức cấu tạo phù hợp của hợp chất này. Hơn hai mươi năm sau, Lederer và Manasse đã độc lập nghiên cứu phản ứng giữa formandehit và phenol với xúc tác bazơ thu được *o*-hydroxymetylphenol và *p*-hydroxymetylphenol. Họ cũng thu được sản phẩm phụ có màu vàng giống như sản phẩm của Adolf Von Baeyer, nhưng các tác giả này cũng không tìm được công thức cấu tạo phù hợp cho sản phẩm đó. Sau đó, vào năm 1902, Leo Baekeland cũng thực hiện phản ứng tương tự Adolf Von Baeyer và ông cũng thu được sản phẩm mới đó là nhựa phenol-formandehit. Dựa vào sản phẩm mới này, ông tiến hành sản xuất ở quy mô công nghiệp với tên thương mại là Bakelit và ngoài ra, ông lại tìm ra được một sản phẩm phụ giống như những người đi trước. Như thế bí ẩn về nghiên cứu của Adolf Von Baeyer vẫn chưa được khám phá và rơi dần vào lãng quên. Đến năm 1942, Zinke và Erich Ziegler đã khống chế được số lượng vòng aren và tạo ra được sản phẩm mới khi cho *p-tert*-butylphenol phản ứng với formandehit trong môi trường NaOH. Hợp chất tạo ra ở dạng tinh thể có nhiệt độ nóng chảy cao hơn so với nhựa phenol-formandehit. Tuy nhiên, cũng như những người đi trước, họ cũng không thể tìm được công thức phù hợp cho sản phẩm này [65].

Mãi đến năm 1975, với dữ kiện từ các phương pháp phổ, David Gutsche, một nhà hóa học thuộc trường Đại học Washington-Mỹ, mới tìm ra được cấu trúc của loại sản phẩm này và chính thức đặt tên loại hợp chất bí ẩn ấy là calixaren. Tiếp đầu ngữ “calix” có nghĩa là bình hoa hay một khoang hình cốc. Calixaren có hình dạng của cái cốc mà thành bên của nó là những vòng aren nối với nhau qua cầu nối metylen. Hợp chất được hình thành từ phenol với xúc tác bazơ gọi là dẫn xuất phenol-calixaren hay calixaren, còn hợp chất hình thành từ resorcinol với xúc tác

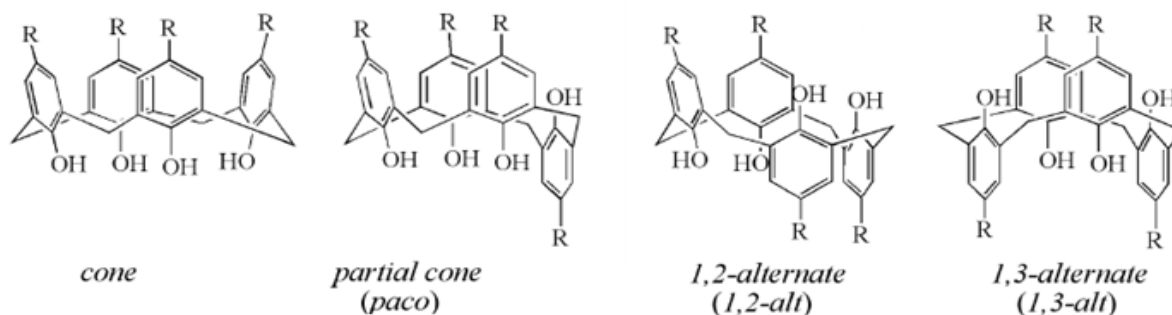
acid được gọi là dẫn xuất resorcinol-calixaren hay calixresorcinaren. Phát hiện của Gutsche đã tạo được một hiệu ứng tích cực, nhận được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Do đó, hóa học về calixaren phát triển một cách nhanh chóng và tạo ra những thành công rực rỡ. Từ đó, calixaren đã khai sinh ra một lĩnh vực hóa học mới; đó là hóa học siêu phân tử thế hệ thứ 3 sau cyclodextrin và crown ete [72,141].

1.1.2. Cấu trúc của calixaren



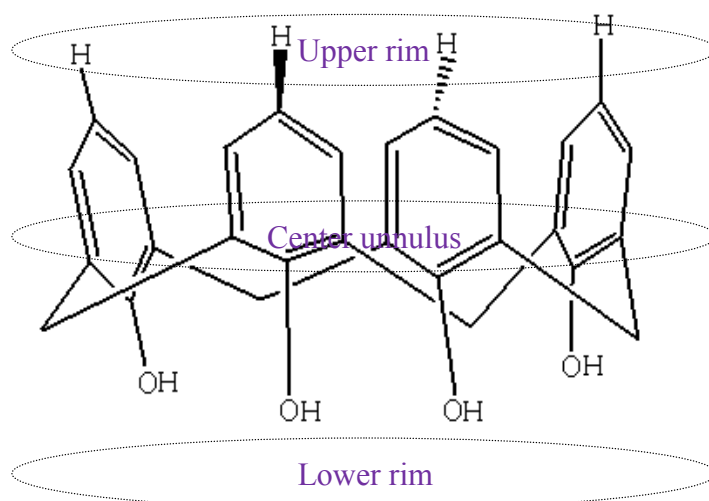
Hình 1.1. Công thức cấu tạo của *p-tert*-butylcalix[4]aren dạng cone.

Phân tử calixaren có thể tồn tại ở 4 cấu dạng khác nhau: dạng nón hoàn chỉnh “cone”, dạng nón lệch “partial cone”, dạng xen kẽ 1,2 và dạng xen kẽ 1,3. Các dạng này phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp ra chúng. Trong 4 dạng trên, dạng “cone” bền nhất. Do đó, các dẫn xuất của calixaren thường được dựa trên chất nền dạng này [65].



Hình 1.2. Bốn dạng tồn tại của calix[4]aren.

Cấu tạo của calixaren dạng cone gồm 3 phần chính: vòng trên (upper rim), vòng dưới (lower rim); và lõi trung tâm (center unnulus). Số lượng vòng aren n được thêm vào giữa để tạo thành tên gọi hoàn chỉnh là calix[n]aren. Phần trên của calixaren gồm có các nguyên tử H hoặc nhóm *tert*-butyl, phần giữa gồm các vòng benzen liên kết với nhau qua cầu nối $-\text{CH}_2-$. Phần dưới của calixaren gồm các nhóm $-\text{OH}$ của các aren, các nhóm này thường hình thành các liên kết hydro nội phân tử, giúp cho cấu trúc của calixaren ổn định. Khi nguyên tử H ở vòng trên được thay thế bằng nhóm *tert*-butyl thì calixaren được gọi là *tert*-butylcalix[n]aren [65,141].



Hình 1.3. Cấu tạo của calix[4]aren dạng nón (cone).

1.1.3. Phân loại calixaren

Người ta có thể phân loại calixaren theo nhiều cách khác nhau như dựa vào nhóm thay thế ở vị trí của vòng trên hoặc vòng dưới, dựa vào số lượng vòng aren, dựa vào chất nền ban đầu hoặc dựa vào độ tan để phân loại.

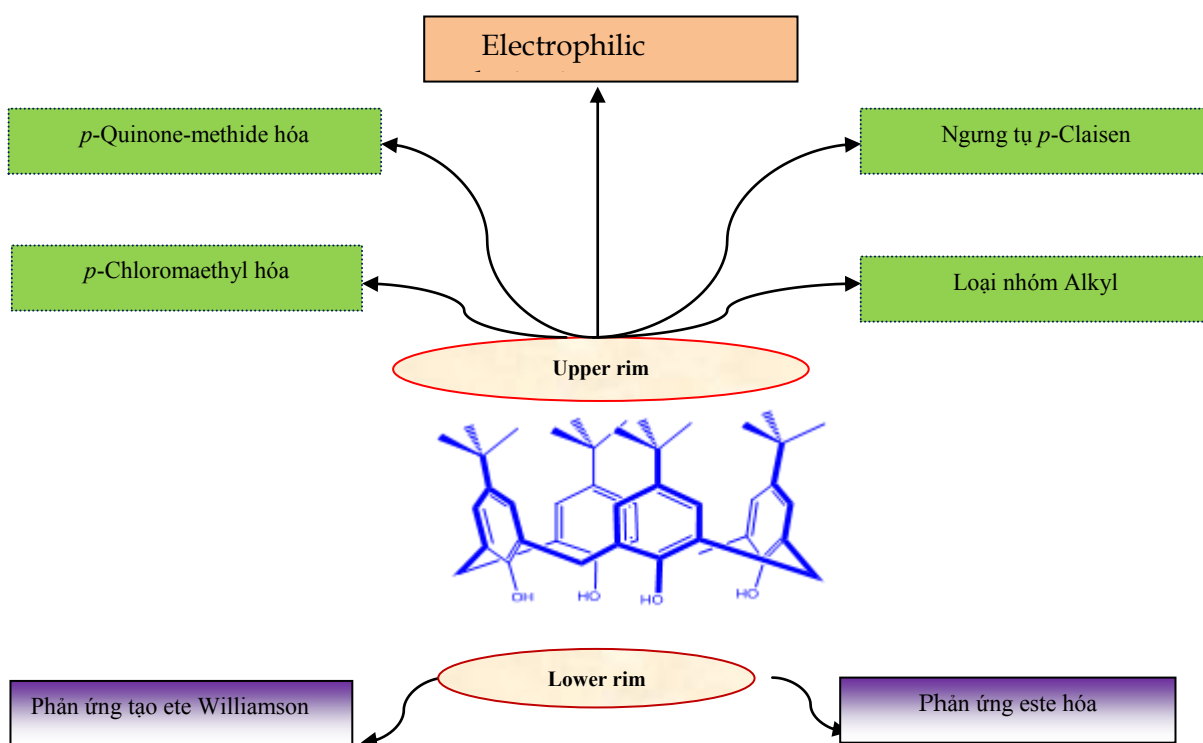
Dựa vào số lượng vòng aren: Khi 4, 6, 8...vòng aren liên kết với nhau qua cầu nối metylen, ta được calix[4]aren, calix[6]aren, calix[8]aren...

Dựa vào chất nền ban đầu: Khi sử dụng chất ban đầu là phenol thì sản phẩm thu được là phenol-calix[n]aren hay thường gọi là calix[n]aren. Khi thay thế phenol bằng resorcinol ta được resorcinol-calixaren.

Dựa vào nhóm thay thế: Để tăng khả năng ứng dụng trong thực tế, người ta tiến hành tổng hợp nhiều dẫn xuất khác nhau (xem hình 1.4) [52]. Dựa vào sự thay thế nguyên tử H hoặc nhóm *tert*-butyl ở vòng trên (upper rim) hoặc thay thế nguyên tử H trong nhóm –OH ở vòng dưới có thể phân loại calixaren thành hai loại sau:

Dẫn xuất vòng trên (upper rim calixaren): Nếu thay thế nhóm *tert*-butyl hoặc nguyên tử H ở phần trên thông qua tổng hợp như: axyl hóa, aryl hóa, azo hóa... sẽ tạo ra được các sản phẩm là các dẫn xuất upper rim. Trong trường hợp của phản ứng azo hóa thì sản phẩm gọi chung là azocalixaren. Đây là nhóm các hợp chất mang màu, có vai trò quan trọng trong nghiên cứu tạo phức màu với các ion kim loại hoặc trong nghiên cứu huỳnh quang, điện hóa.

Dẫn xuất vòng dưới (lower rim calixaren): Nếu thay thế các nguyên tử H trong nhóm –OH bằng các nhóm chức khác thông qua các phản ứng ete hoặc este hóa tạo ra các dẫn xuất lower rim. Các dẫn xuất này có những tính chất đặc biệt trong tách chiết chọn lọc và làm giàu hoặc trong nghiên cứu điện hóa, huỳnh quang.



Hình 1.4. Các hướng tạo dẫn xuất của *p*-*tert*-butylcalix[4]aren.

1.1.4. Một số tính chất vật lý của calixaren

Nhiệt độ sôi của calixaren tương đối cao (trên 250°C) và phụ thuộc vào các nhóm thế trên nhân thơm. Do chứa nhiều nhân thơm nên hầu hết các calixaren đều không tan trong nước nhưng lại tan tốt trong các dung môi hữu cơ. Vì vậy, người ta thường lợi dụng tính chất này để tinh chế chúng. Tại vòng dưới của calixaren, do các nhóm -OH ở khá gần nhau nên xuất hiện các liên kết hydro nội phân tử khá bền. Đây là yếu tố ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng phân li của các proton. Do đó, việc xác định các hằng số phân ly của calixaren không dễ dàng. Nhiều nhóm nghiên cứu đã thất bại trong việc tìm ra các giá trị K_a của nó. Mãi đến đầu thập niên 90, nhóm nghiên cứu của Shinkai mới tổng hợp được một số dẫn xuất calixaren tan trong nước bằng cách gắn các nhóm sunfonat vào vòng trên và xác định giá trị pK_a bằng phương pháp chuẩn độ axit-bazơ [99,140,141].

1.1.5. Đặc trưng về phổ UV, IR, $^1\text{H-NMR}$ và MS của calixaren

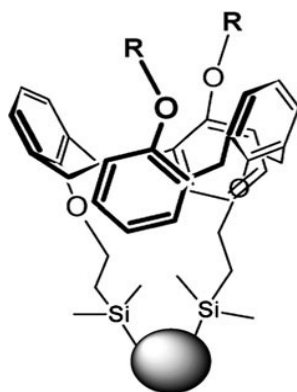
Để chứng minh được cấu tạo của các hợp chất hữu cơ nói chung và calixaren nói riêng, các nhà hóa học thường sử dụng các phương pháp phổ như hồng ngoại (IR), tử ngoại (UV), cộng hưởng từ hạt nhân (NMR), tinh thể học tia X, khối phổ (MS) và phổ huỳnh quang.

Phổ IR của calixaren xuất hiện dao động trong khoảng $3150\div 3300\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm -OH. Nguyên nhân dao động này có giá trị thấp hơn dao động của các nhóm -OH thông thường là do các liên kết hydro nội phân tử của calix[4]aren. Từ calix[5]aren trở đi, các nhóm -OH ở xa nhau hơn nên độ mạnh liên kết hydro giảm đi nên giá trị dao động đặc trưng của nhóm hydroxyl tăng lên. Phổ tử ngoại (UV) của hợp chất calixaren cũng xuất hiện ở vùng tử ngoại gần 280-288 nm. Tỷ lệ cường độ phổ tại 2 bước sóng này là một hàm phụ thuộc vào kích thước của hợp chất calixaren, ví dụ: 1,30; 0,90; 0,75 tương ứng với những dẫn xuất *tert*-butyl của calix[6]aren, calix[8]aren và calix[4]aren. Hệ số hấp thụ phân tử (ϵ_{max}) dao động từ 9.800 đến 23.100 tại 280 nm và từ 7.700 đến 32.000 tại 288 nm và tăng tỷ lệ thuận theo sự gia tăng kích thước của calixaren. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

NMR của hợp chất calixaren tương đối đơn giản vì phân tử của chúng có tính chất đối xứng. Trong cấu hình dạng cone xuất hiện cặp pic đôi ở 3,2 ppm và 4,9 ppm là dao động của các proton trong cầu nối metylen. Dao động của các proton trong nhân thơm trong khoảng 7-8 ppm, proton của nhóm -OH cho dao động trong khoảng từ 8-10 ppm, tùy thuộc vào kích thước phân tử calixaren [65].

1.1.6. Vài nét về ứng dụng của calixaren

Như chúng tôi đã trình bày ở trên, có hai hướng chính để tổng hợp dẫn xuất calixaren là tạo dẫn xuất lower rim và dẫn xuất upper rim. Đối với hướng lower rim, các dẫn xuất tạo ra thường được phát triển các dẫn xuất calixaren mới có tính ứng dụng cao trong phân tích và tách chiết. Ngoài ra, calixaren còn được sử dụng trong các lĩnh vực khác như nghiên cứu điện hóa, cảm biến hóa học, sắc kí, màng vận chuyển...



Hình 1.5. Cấu trúc của pha tĩnh silica-calix[4]aren trong kỹ thuật HPLC.

Trong các ứng dụng nêu trên, sử dụng dẫn xuất lower rim calixaren làm tác nhân chiết thu hút được rất nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Các nghiên cứu đã công bố cho thấy khả năng chiết, tách của các dẫn xuất lower rim calixaren rất phong phú và đa dạng. Trong phần này, chúng tôi chỉ trình bày một số nghiên cứu nổi bật trong tách chiết và làm giàu trong thời gian gần đây. Chẳng hạn, chiết các ion kim loại nhóm IA như Li^+ , Na^+ , K^+ đặc biệt là Cs^+ đã được nghiên cứu bởi tác giả Li và cộng sự với dẫn xuất calixaren, hiệu suất chiết đặc biệt cao đối với ion Cs^+ (hình 1.6) [40] hoặc nghiên cứu của Yatifan cho biết đã chiết được Na^+ , K^+ , Cs^+ bằng một loại dẫn xuất calixaren [161]. Chiết ion kim loại chuyển tiếp được các nhà