TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG PHỨC CỦA CHẤT 2-PHENOXYBENZOAT MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM

Đến tòa soạn 15 - 10 - 2013

Nguyễn Thị Hiền Lan, Phạm Hồng Chuyên

Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm- ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

PREPARARION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF 2-PHENOXYBENZOAT COMPLEXES OF SOME RARE EARTH ELEMENTS

Some complexes of 2-phenoxybenzoat of some rare earth ions with the formula $Nd(Pheb)_3.0,5H_2O$; $Sm(Pheb)_3.H_2O$; $Eu(Pheb)_3.0,5H_2O$ và $Gd(Pheb)_3.H_2O$ (Pheb: 2-phenoxybenzoat) have been prepared. The luminescence properties of these complexes in solid state were investigated by measuring the excitation and emission spectra, the intramolecular ligand-to-rare earth energy transfer mechanisms were presented. The emission spectra of the Sm(III), Nd(III) complexes displayed bands arising from $^4F_{7/2} - {}^4G_{5/2}$ and $^2H_{11/2} - {}^4F_{3/2}$ transition, respectively. The emission spectra of the Gd(III) ion was determined. In the case of the Eu^{3+} ion, the photoluminescence data show the hight emision intensity of the characteristic transition $^5D_0 - {}^7F_J$, indicating that the 2-phenoxybenzoic ligand is a good sensitizer.

1. MỞ ĐẦU

Các vật liệu có khả năng phát huỳnh quang ngày càng thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước [1, 2, 3]. Vì các vật liệu này có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong khoa học vật liệu để tạo ra các chất siêu dẫn, các đầu dò phát quang trong phân tích sinh học, trong khoa học môi trường, trong công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khoa học kĩ thuật khác [4, 5, 6]. Vật liệu phát huỳnh quang là phức chất ở Việt Nam còn ít công trình đề cập tới. Trong công trình này chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát

quang của phức chất 2-phenoxybenzoat với một số nguyên tố đất hiếm.

2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức chất 2-phenoxybenzoat đất hiếm

Các 2-phenoxybenzoat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo quy trình ở tài liệu [7]. Phức chất được tạo thành từ phản ứng giữa dung dịch clorua Ln^{3+} (Nd^{3+},Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}) với natri 2-phenoxybenzoat. Số mol ion đất hiếm ($n_{Ln^{3+}}$) và số mol natri 2-phenoxybenzoat ($n_{2-phenoxybenzoat}$) được lấy theo tỉ lệ $n_{Ln^{3+}}$: $n_{2-phenoxybenzoat}$ = 1: 3. Quá trình tổng hợp phức chất được thực hiện ở 60^0C, pH ≈ 6. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Sản phẩm có mầu đặc trưng của ion đất hiếm. Các phức chất đã tổng hợp có công thức là $Nd(Pheb)_3.0,5H_2O$; $Sm(Pheb)_3.H_2O$; $Eu(Pheb)_3.0,5H_2O$ và $Gd(Pheb)_3.H_2O$ (Pheb: 2-phenoxybenzoat).

2.Phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III.

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy DTG – 60H trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 1000^0C với tốc độ đốt nóng 10^0C/phút.

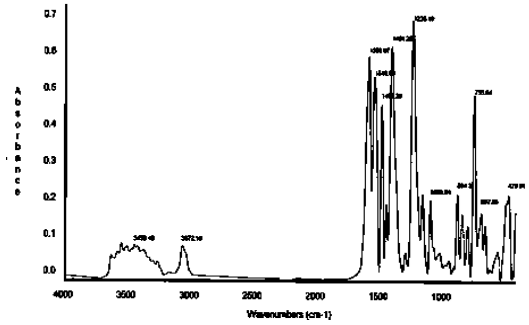
Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang SFS920-EDINBURGH (Anh) với cuvet thạch anh, tại nhiệt độ phòng, thực hiện tại phòng quang phổ, Khoa Vật Lý, trường Đại Học Sư Phạm - Đại Học Thái Nguyên.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III được dùng để xác định hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất. Kết quả cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định $Nd(Pheb)_3.0,5H_2O$; $Sm(Pheb)_3.H_2O$; $Eu(Pheb)_3.0,5H_2O$ và $Gd(Pheb)_3.H_2O$. Độ bền nhiệt của các phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt. Phổ hấp thụ hồng ngoại được dùng để nghiên cứu sự hình thành phức chất và các liên kết trong phức chất. Hình 1 và 2 là phổ hấp thụ hồng ngoại và giản đồ phân tích nhiệt của phức chất samari 2-phenoxybenzoat. Hình 3, 4, 5, 6 là phổ huỳnh quang của các phức chất 2-phenoxybenzoat với Sm(III), Nd(III), Gd(III), Eu(III) tương ứng.

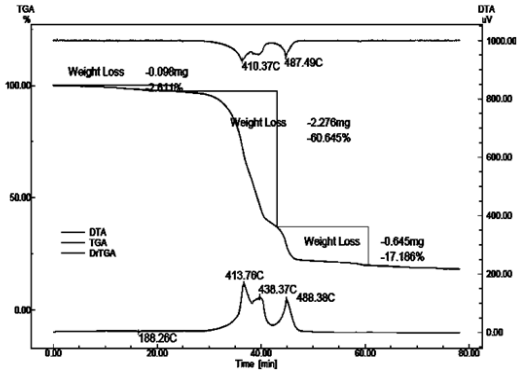
Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện dải ở vùng (3000-3500) cm^{-1}, chứng tỏ nước có trong thành phần của các phức chất. Dải ở vùng 1684 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm -COOH trong axit bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong các phức chất (1585 – 1588 cm^{-1}), chứng tỏ trong các phức chất, liên kết kim loại – phối tử đã được hình thành qua nguyên tử oxi của

nhóm $–COO^-$ làm cho liên kết C=O trong phối tử bị yếu đi và liên kết kim loại – phối tử mang đặc tính ion.



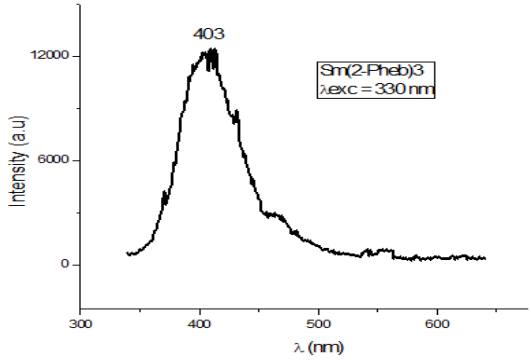
Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $Sm(Pheb)_3.H_2O$

Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở 111 – 188^0C , chứng tỏ các phức chất đều chứa nước. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại. Các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt còn lại ứng với quá trình phân hủy của các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln_2O_3.



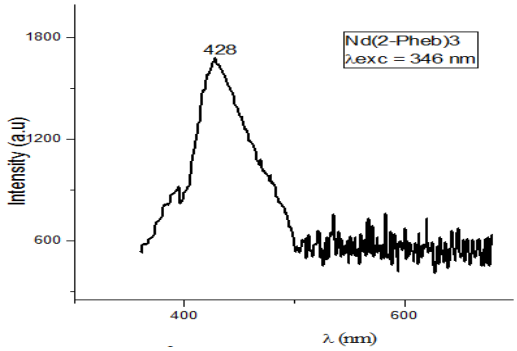
Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $Sm(Pheb)_3.H_2O$

Nghiên cứu khả năng phát quang của các phức chất thấy rằng, đối với phức chất samari 2-phenoxybenzoat khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại có ʎ = 330 nm, phức chất này phát xạ phổ huỳnh quang trong khoảng 350-550 nm với một cực đại phát xạ ở 403 nm (hình 3), cực đại này có cường độ mạnh ở 12400 (a.u) với sự phát xạ ánh sáng tím. Sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $^4F_{7/2} - {}^4G_{5/2}$ [8].



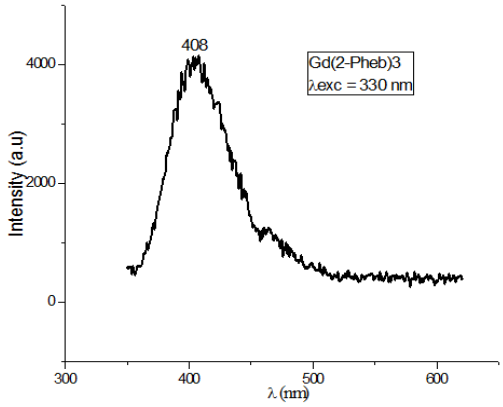
Hình 3. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Sm(Pheb)_3.H_2O$

Đối với phức chất neodim 2-phenoxybenzoat khi bị kích thích bởi tia sáng có ʎ 346 nm phát ra ánh sáng tím với một dải phát xạ duy nhất trong vùng 350 - 450 nm với cực đại phát xạ ở 428 nm (hình 4). Phát xạ này có cường độ 1650 (a.u), phù hợp với chuyển mức năng lượng $^2H_{11/2} - {}^4F_{3/2}$ của ion Nd^{3+}[8].



Hình 4. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Nd(Pheb)_3.H_2O$

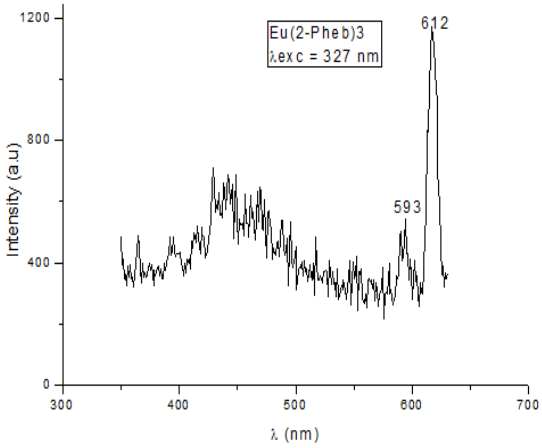
Đối với phức chất gadolini 2-phenoxybenzoat, được kích thích bởi bức xạ tử ngoại ở 330 nm, nó phát ra ánh sáng tím với cực đại phát quang ở 408 nm và cường độ phát quang 4151 (a.u) (hình 5). So sánh với các phức chất 2-phenoxybenzoat của Sm^{3+} và Nd^{3+}, cường độ phát quang của phức chất gadolini 2-phenoxybenzoat mạnh hơn phức chất neodim 2-phenoxybenzoat nhưng yếu hơn phức chất samari 2-phenoxybenzoat.



Hình 5. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Gd(Pheb)_3.H_2O$

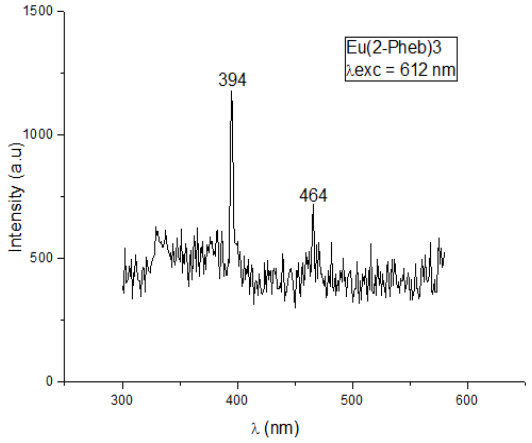
Khác với ba phức chất trên, phức chất 2-phenoxybenzoat của Eu^{3+}có khả năng phát huỳnh quang với các dải hẹp và sắc nét khi bị kích thích ở hai vùng năng lượng tử ngoại và trông thấy.

Khi kích thích bằng tia sáng có ʌ = 327 nm, phức chất europi 2-phenoxybenzoat phát huỳnh quang trong vùng (350 - 650) nm với sự xuất hiện hai dải phát xạ (hình 6a). Dải thứ nhất phát ra ánh sáng màu cam vàng có cường độ yếu (541 a.u) ở bước sóng 593 nm, sự phát xạ này tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5D_0 - {}^7F_1$. Dải thứ hai cũng phát ra ánh sáng cam vàng nhưng có cường độ rất mạnh (1170 a.u), phát xạ này hẹp và sắc nét ở 612 nm. Phát xạ này tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5D_0 - {}^7F_2$ của ion Eu^{3+}[8].



Hình 6a. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Eu(Pheb)_3.H_2O$ kích thích ở 327 nm

Khi bị kích thích bởi bức xạ có ʌ=612 nm, phức chất europi 2-phenoxybenzoat xuất hiện phổ huỳnh quang chuyển đổi ngược. Trên phổ huỳnh quang của phức chất này xuất hiện hai dải phát xạ hẹp trong vùng (350-500) nm (hình 6b). Dải thứ nhất có cường độ mạnh (1180 a.u) phát xạ cực đại ở 394 nm tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng tím. Sự phát xạ này tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5L_6 - {}^5D_0$. Dải thứ hai có cường độ yếu hơn (719 a.u), phát ra ánh sáng màu lam với cực đại phát xạ ở 464 nm. Phát xạ này tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5D_2 - {}^5D_0$ của ion Eu^{3+}[8].



Hình 6b. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Eu(Pheb)$_3$.H$_2$O kích thích ở 612 nm

Như vậy, các ion Sm^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+} và Eu^{3+} đều có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích ở các vùng bước sóng tương ứng là 330 nm; 346 nm; 330 nm; 327 và 612 nm để chuyển lên trạng thái kích thích. Các kết quả này chứng tỏ trường phối tử 2-phenoxybenzoat đã ảnh hưởng một cách có hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được bốn phức chất 2-phenoxybenzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III).

Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy các phức chất đều ở dạng hiđrat và có công thức Nd(Pheb)$_3$.0,5H$_2$O; Sm(Pheb)$_3$.H$_2$O; Eu(Pheb)$_3$.0,5H$_2$O và Gd(Pheb)$_3$.H$_2$O (Pheb: 2-phenoxybenzoat).

Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang, kết quả cho thấy các phức chất nghiên cứu đều có khả năng phát huỳnh quang khi được kích thích bởi các năng lượng phù hợp.Trong các phức chất nghiên cứu, khả năng phát huỳnh quang của ba phức chất 2-phenoxybenzoat của Sm^{3+}, Nd^{3+}, Gd^{3+} là tương tự nhau. Dưới kích thích tử ngoại ở 330 nm (đối với phức chất samari 2-phenoxybenzoat), ở 346 nm (đối với phức chất neodim 2-phenoxybenzoat), ở 330 nm (đối với phức chất gadolini 2-phenoxybenzoat), ba phức chất này đều phát xạ ánh sáng tím ở 403 nm, 428 nm và 408 nm tương ứng.

Khả năng phát huỳnh quang của phức chất europi 2-phenoxybenzoat mạnh nhất và khác với ba phức chất đã nghiên cứu. Dưới bức xạ tử ngoại ở 327 nm, phức chất này phát ra hai dải liên tiếp vùng cam vàng ở 593 nm và 617 nm. Dưới kích thích bởi ánh sáng trông thấy (λ = 612 nm), phức chất europi 2-phenoxybenzoat phát huỳnh quang chuyển đổi ngược ở vùng ánh sáng tím (λ = 394 nm) và ánh sáng lam chàm (λ = 464 nm).

Khả năng phát quang của các phức chất là do các tâm phát quang Ln^{3+} nhận năng lượng từ nguồn kích thích thông qua trường phối tử.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, "Study of new lanthannide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of Ln(Hdipic)(dipic) with Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, luminescence properties of Eu(Hdipic)(dipic)", *Polyhedron*, Vol. 20, pp. 2385-2391, (2003).

2. Guo-Jian Duan, Ying Yang, Tong-Huan Liu, Ya-Ping Gao, "Synthesis, characterization of the luminescent lanthanide complexes with (Z)-4-(4-metoxyphenoxy)-4-oxobut-2-enoic acid", *Spectrochimica Acta* Part A, Vol. 69, pp. 427-431, (2008).

3. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al., "Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminnescence properties and the crystal structures of $[Ln(HnicO)_2(\mu\text{-}HnicO)(H_2O)].\ nH_2O$ (Ln = Tb, Eu)", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 3529-3539, (2006).

4. Soo-Gyun Roh, Min-Kook Nah, Jae Buem Oh, et. al., "Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a saturated dimeric Er(III)-chelated complex based on benzoate and bipyridine ligands", *Polyhedron*, Vol. 24, pp. 137-142, (2005).

5. Cunjin Xu, "Luminescent and thermal properties of Sm^{3+} complex with salicylate and o-Phenantroline incorporated in Silica Matric", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 429-433, (2006).

6. Liming Zhang, Bin Li, Shumei Yue, Mingtao Li, et.al, "A terbiumm(III) complex with triphenylamine-functionalized ligand for organic electroluminescent device", *Journal of Luminescence*, Vol.128, pp. 620-624, (2008).

7. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al., "Thermochemical properties of the complexes $RE(HSal)_3.2H_2O$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm)", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 423-428, (2006).

8. Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Shozo Yanagida, "Strategies for the design of luminesent lanthanide (III) complexes and their photonic applications", *Journal of photochemistry and Photobiology*, Vol.5,pp. 183-202, (2004).