

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG CỦA PHỨC CHẤT HỖN HỢP PHỐI TỬ SALIXYLAT VÀ O-PHENANTROLIN VỚI MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NẶNG

Đến tòa soạn 15 - 10 - 2013

Nguyễn Thị Hiền Lan, Nghiêm Thị Hương

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

SUMMARY

PREPARATION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF MIXED
COMPLEXES OF SALICYLAT AND O-PHENANTROLINE WITH SOME HEAVY
RARE-EARTH ELEMENTS

Some mixed complexes of heavy rare-earth ions with salicylic acid and o-phenantroline with the general formula $\text{Ln}(\text{HSal})_3\text{Phen}$ (Ln : Tb, Er, Yb; Hsal-: Salicylate; Phen: o-phenantroline) have been prepared. The luminescence properties of mixed complexes in solid state were investigated by measuring the excitation and emission spectra, the intramolecular ligand-to-rare earth energy transfer mechanisms were discussed. The strong luminescence emitting peaks at 405 nm for Er(III), at 307 nm and 342 nm for Yb(III), from 407 nm to 583 nm with four emission bands for Tb (III) can be observed, which could be attributed to the ligand has an enhanced effect to the luminescence intensity of the Tb (III), Er (III) and Yb (III)..

1. MỞ ĐẦU

Hóa học các hợp chất phối trí luôn thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học trong và ngoài nước, đặc biệt là các hợp chất phối trí có khả năng phát huỳnh quang [1,2]. Khả năng phát huỳnh quang của các phức chất được ứng dụng rộng rãi trong đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong các đầu dò

phát quang của phân tích sinh học và hóa học... [3,4,5]. Ở Việt Nam, việc nghiên cứu khả năng phát quang của phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và o-phenantrolin của các nguyên tố đất hiếm nặng có rất ít công trình đề cập đến. Trong công trình này, chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát quang một số phức chất hỗn hợp của

salixylat đất hiếm nặng với o-
2. THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp phức chất hỗn hợp của đất hiếm với axit salixylic và o-phenantrolin [3]

Trộn 1 mmol LnCl_3 (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) với 3 mmol NaHSal (Hsal^- : salixylat), đun nóng ở 60°C , $\text{pH} \approx 6$. Sau đó o-phenantrolin đã hòa tan trong cồn được thêm dần vào hỗn hợp, tỉ lệ mol của o-phenantrolin và Ln^{3+} là 1:1. Hỗn hợp được đun hồi lưu trong bình cầu chịu nhiệt đáy tròn trong $1,5 \div 2$ giờ. Để nguội, tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa kết tủa và làm khô các sản phẩm trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Sản phẩm có công thức chung là $\text{Ln}(\text{HSal})_3.\text{Phen}.\text{H}_2\text{O}$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ; HSal^- : Salixylat; Phen: o-phenantrolin)

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), trong vùng $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, kỹ thuật ép viên với KBr.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy NETZSCH STA 409 PC PG trong môi trường khí argon, tốc độ đốt nóng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ từ nhiệt độ phòng đến 800°C .

Phổ khối lượng được ghi trên máy Agilent 6310 Ion Trap, tại phòng phân

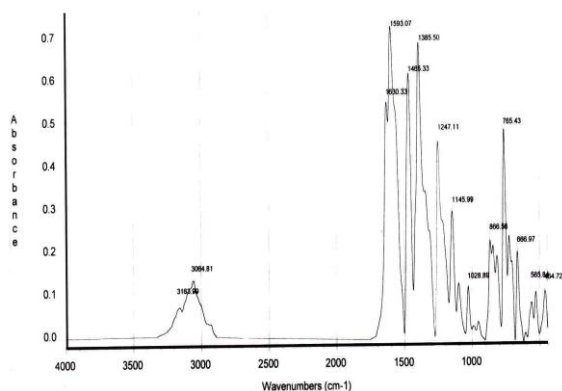
phenantrolin.

tích hóa học, Viện Hóa học – Viện KH và CNVN

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

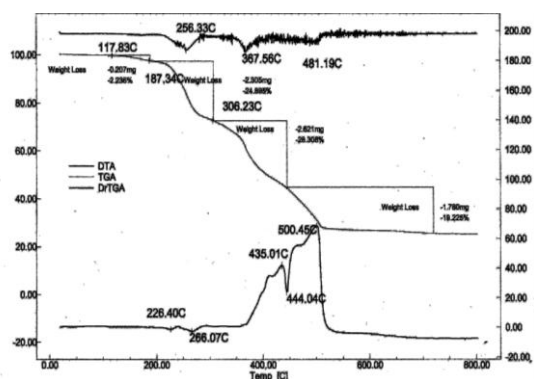
Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon. Kết quả cho thấy, hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất xác định được bằng thực nghiệm (21,09 %; 21,62%; 22,06% tương ứng với các phức chất hỗn hợp của Tb(III), Er(III), Yb(III)) là tương đối phù hợp với công thức giả định $\text{Ln}(\text{HSal})_3.\text{Phen}$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ; Hsal^- : Salixylat; Phen: o-phenantrolin).



Hình 1. Phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất $\text{Er}(\text{HSal})_3.\text{Phen}$.

Phương pháp phân tích nhiệt được dùng để nghiên cứu độ bền nhiệt của các phức chất. Sự hình thành phức chất và tính

chất liên kết trong phức chất được khẳng định nhờ phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Hình 1, 2, 3 là phổ hấp thụ hồng ngoại, giản đồ phân tích nhiệt và phổ khối lượng của phức chất $\text{Er}(\text{HSal})_3\cdot\text{Phen}$. Hình 4, 5, và 6 là phổ huỳnh quang của các phức chất hỗn hợp của Er(III) , Yb(III) và Tb(III) tương ứng.

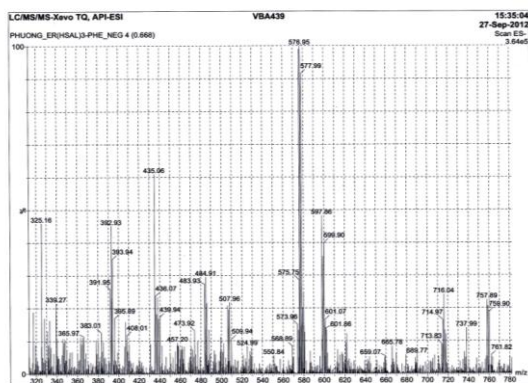


Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Er}(\text{HSal})_3\cdot\text{Phen}$.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp không xuất hiện dải ở vùng $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, chứng tỏ các phức chất hỗn hợp tồn tại ở trạng thái khan. Dải có cường độ mạnh ở vùng $(1593 \div 1595)\text{ cm}^{-1}$ được quy cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm C=O , chúng dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với phổ của H_2Sal tự do (1665 cm^{-1}). Điều đó chứng tỏ, trong các hợp chất đã hình thành liên kết kim loại – phối tử ($\text{Ln}^{3+}\text{--O}$) qua nguyên tử oxi của nhóm COO^- . Mặt khác, trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp xuất hiện các dải trong vùng $(1462 - 1466)\text{ cm}^{-1}$, các dải này được quy gán

cho dao động hóa trị của liên kết C=N trong các phức chất hỗn hợp, các dải này đều bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ của Phen tự do (1588 cm^{-1}). Như vậy trong phức chất hỗn hợp, sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm Ln^{3+} được thực hiện qua nguyên tử oxi của nhóm COO^- trong ion cacboxylat và qua nguyên tử N trong o-phenantrolin

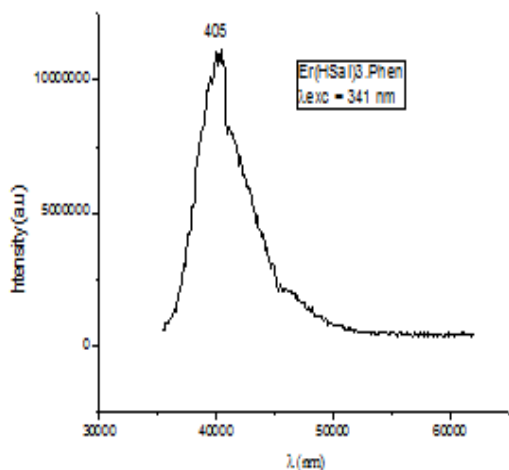
Trên giản đồ nhiệt của các phức chất hỗn hợp không xuất hiện hiệu ứng nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở vùng dưới 226°C , chứng tỏ không có nước trong các phức chất. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ kiện của phổ hồng ngoại. Các hiệu ứng thu nhiệt trong khoảng $226\div 266^\circ\text{C}$ ứng với quá trình tách Phen, các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt còn lại trong khoảng $435\div 500^\circ\text{C}$ ứng với quá trình phân hủy và cháy của $\text{Ln}(\text{HSal})_3\cdot\text{Phen}$ tạo thành sản phẩm cuối cùng là Ln_2O_3 [6].



Hình 3. Phổ khối lượng của phức chất $\text{Er}(\text{HSal})_3\cdot\text{Phen}$

Trên phổ khối lượng của các phức chất đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất bằng giá trị này ứng đúng với công thức phân tử $\text{Ln}(\text{HSal})_3\text{Phen}$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ; HSal^- : salixylat; Phen: o-phenantrolin) của các phức chất.

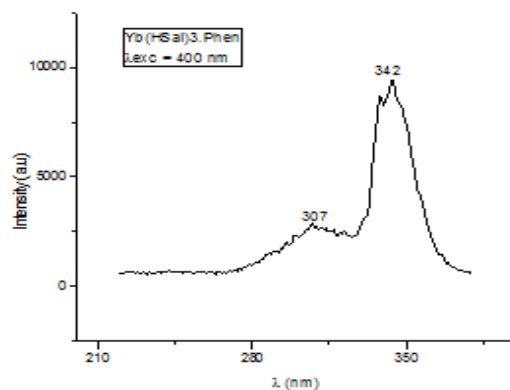
Ghi phổ huỳnh quang các phức chất cho thấy, đối với phức chất hỗn hợp của Er^{3+} , khi kích thích bằng bức xạ tử ngoại ở 341 nm, phức chất phát ra ánh sáng tím với một dải phát xạ duy nhất có cực đại ở 405 nm (hình 4). Sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời ${}^2\text{H}_{9/2} - {}^4\text{I}_{15/2}$ [7]



Hình 4. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $\text{Er}(\text{HSal})_3\text{Phen}$

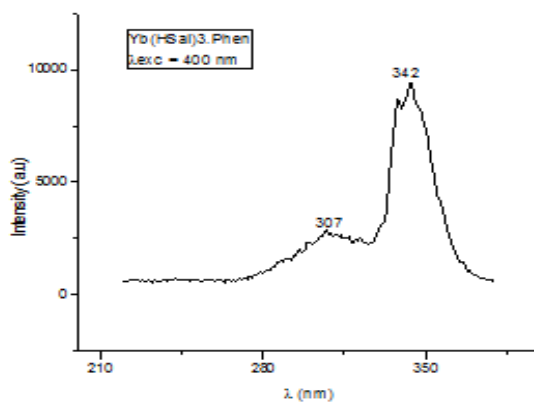
Đối với phức chất hỗn hợp của Yb^{3+} , dưới bức xạ ánh sáng tím ở 400 nm, phức chất này phát ra hai dải phát xạ, một phát xạ yếu ở 307 nm và một phát xạ mạnh ở 342 nm thuộc vùng tử ngoại (hình 5). Đây là huỳnh quang chuyển đổi ngược của phức chất hỗn hợp của Yb^{3+} .

750, 759 và 765 tương ứng với các phức chất hỗn hợp của Tb^{3+} ; Er^{3+} và Yb^{3+} . Các



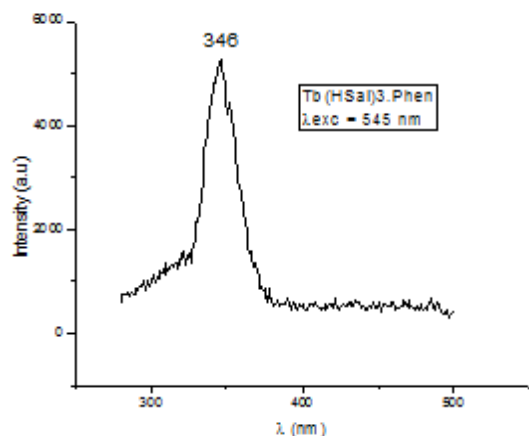
Hình 5. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $\text{Yb}(\text{HSal})_3\text{Phen}$

Phức chất hỗn hợp của Tb^{3+} có ánh sáng huỳnh quang rực rỡ nhất. Khi bị kích thích bởi tia sáng có bước sóng 346 nm, phổ huỳnh quang của phức có bốn cực đại 407 nm, 490 nm, 545 nm và 583 nm (hình 6a). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_6$ (490 nm), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_5$ (545 nm), ${}^5\text{D}_4 - {}^7\text{F}_4$ (583 nm) [7], trong đó, cực đại phát xạ ánh sáng màu tím ở 407 nm và màu lục ở 545 nm có cường độ rất mạnh.



Hình 6a. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $\text{Tb}(\text{HSal})_3\text{Phen}$ kích thích ở 346 nm

Nếu kích thích bằng bước sóng 545 nm, phức chất hỗn hợp của Tb^{3+} thì phổ huỳnh quang có dạng hình 6b.



Hình 6b. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $Tb(HSal)_3.Phen$

Như vậy các phức chất hỗn hợp của $Er(III)$, $Yb(III)$, $Tb(III)$ đều xuất hiện phổ huỳnh quang khi được kích thích ở vùng có các bước sóng tương ứng là 341 nm; 400 nm; 346 và 545 nm. Huỳnh quang có được của các phức chất là do các tâm phát quang Ln^{3+} nhận được năng lượng từ nguồn kích thích thông qua ảnh hưởng rất lớn của trường phối tử.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được ba phức chất hỗn hợp phối tử của $Tb(III)$, $Er(III)$ và $Yb(III)$ với axit salixylic và o-phenantrolin.
2. Phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng đã xác định các phức chất đều ở dạng khan và có công thức chung

$Ln(HSal)_3.Phen$ (Ln^{3+} : Tb^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} ; Hsal: salixylat; Phen: o-phenantrolin).

3. Đã nghiên cứu phổ huỳnh quang của các phức chất, kết quả cho thấy các phức chất đều có khả năng phát huỳnh quang khi được kích thích bởi các năng lượng phù hợp. Phức chất của Er^{3+} phát quang ở vùng ánh sáng tím tại bước sóng $\lambda = 405$ nm dưới kích thích 341 nm. Ngược lại, phức chất của Yb^{3+} phát quang ở vùng ánh sáng tử ngoại tại $\lambda = 307$ và $\lambda = 342$ nm dưới kích thích bởi ánh sáng tím $\lambda = 400$ nm. Phức chất tecbi salixylat có khả năng phát huỳnh quang rất mạnh, kích thích ở 545 nm, dưới kích thích tử ngoại ở 346 nm, phức chất phát ra ánh sáng liên tiếp trong vùng từ tím đến vàng cam tương ứng với 4 phát xạ ở 407 nm, 490 nm, 545 nm và 583 nm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, et. al, "Synthesis, crystal structure and properties of two ternary rare earth complexes with aromatic acid and 1,10-phenanthroline", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, pp. 338-342,(2008).
2. Xiang-Jun Zheng, Lin-Pei Jin, Zhe-Ming Wang, Chun-Hua Yan, Shao-Zhe Lu, "Structure and photophysical properties of europium complexes of succinamic acid and 1,10-

Phenanthroline", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 323-330, (2003).

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

4. Ling Lui, Zheng Xu, Zhindong Lou, et. al., "Luminescent properties of a novel terbium complex $\text{Tb}(\text{o-BBA})_3(\text{phen})$ ", *Journal of Rare Earths*, Vol. 24, pp. 253-256, (2006).

5. Soo-Gyun Roh, Min-Kook Nah, Jae Buem Oh, et. al., "Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a saturated dimeric $\text{Er}(\text{III})$ -chelated

complex based on benzoate and bipyridine ligands", *Polyhedron*, Vol. 24, pp. 137-142, (2005).

6. Nguyễn Thị Hiền Lan, "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất hỗn hợp của một số nguyên tố đất hiếm nặng với axit salixylic và o-phenantrolin", *Tạp chí Hóa học*, T. 51, Số 3AB, Tr 413-417, (2013).

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

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU PHỨC CHẤT.....(tiếp theo tr.31)

Lanthanide Complexes, *Inorganic Chemistry* (2011).

2. Jangbo Yu, Hongjie Zhang, Lianshe Fu, Ruiping Deng, Liang Zhou, Huarong Li, Fengyi Liu, Huili Fu, Synthesis, structure and luminescent properties of a new praseodymium(III) complex with β -diketone, *Inorganic chemistry communication*(6), 852-854 (2003).

3. Jing Wu, Hong-Yan Li, Qui-Lei Xu, Yu-Cheng Zhu, Yun-Mei Tao, Huan-Rong Li, You-Xuan Zheng, Jing-Lin Zuo, Xiao-Zeng You, Synthesis and photoluminescent properties ternary lanthanide ($\text{Eu}(\text{III})$, $\text{Sm}(\text{III})$, $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Er}(\text{III})$, $\text{Yb}(\text{III})$) complexes containing 4,4,4-trifluoro-1-(2-naphthyl)-1,3-butanedionate and carbazole-functionalized ligand, *Inorganica*

Chimica Acta, 2394-2400 (2010).

4. Jose A. Fernandes, Rute A. Sá Ferreira, Martyn Pillinger, Luis D. Carlos, Josua Jepsen, Alan Hazell, Paulo Ribeiro-Claro, Isabel S.Goncalves, Investigation of europium(III) and gadolinium(III) complexes with naphthoytrifluoroacetone and bidentate heterocyclic amines *Journal of Luminescence*, 113, 50-63 (2005)

5. Duarte, Adriana P.; Gressier, Marie; Menu, Marie-Joelle; Dexpert-Ghys, Jeannette; Caiut, Jose Mauricio A.; Ribeiro, Sidney J. L. Structural and Luminescence Properties of Silica-Based Hybrids Containing New Silylated-Diketonato Europium(III) Complex *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (1), 505-515 (2012).