

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

Đến toàn soạn 29 - 01 - 2016

Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Hoài Thu
Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm- ĐH Thái Nguyên

SUMMARY

**PREPARATION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF
2-THIOPHENEACETATE COMPLEXES OF
SOME HEAVY RARE EARTH ELEMENTS**

Four complexes 2-thiopheneacetate of heavy rare earth ions with the general formula $Na[Ln(TPA)_4]$ (Ln : Tb, Dy, Ho, Yb; TPA : 2-thiopheneacetate) 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 discussed. The emission spectra of the Yb(III) complexes displayed only narrow bands arising from $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ transition. On the other hand, the emission spectrum of the Tb (III) complex displayed five bands arising from $^5D_4 - ^7F_7$, $^5D_4 - ^7F_6$, $^5D_4 - ^7F_5$, $^5D_4 - ^7F_4$, $^5D_4 - ^7F_3$ transitions.

1. MỞ ĐẦU

Trong lĩnh vực vật liệu mới, các vật liệu có khả năng phát quang thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học. Những vật liệu này có tiềm năng ứng dụng rất lớn để tạo ra các chất siêu dẫn, các đầu dò phát quang trong phân tích sinh học, điốt phát quang [1, 2]. Tuy nhiên vật liệu phát quang là

phức chất còn ít được quan tâm nghiên cứu [3, 4]. Trong công trình này chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của phức chất một số nguyên tố đất hiếm nặng với axit 2-thiophenaxetic.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất 2-thiophenaxetat đất hiếm

Các 2-thiophenaxetat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo quy trình ở tài liệu [5]. Phức chất được tạo thành từ phản ứng giữa dung dịch clorua của Ln(III) (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb) với natri 2-thiophenaxetat (NaTPA). Tỷ lệ giữa số mol ion đất hiếm Ln^{3+} và số mol natri 2-thiophenaxetat là 1:4. Quá trình tổng hợp phức chất được thực hiện ở nhiệt độ phòng, $\text{pH} \approx 4-5$. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Sản phẩm có màu đặc trưng của ion đất hiếm. Các phức chất đã tổng hợp có công thức chung là $\text{Na}[\text{Ln}(\text{TPA})_4]$ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb)

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr, thực hiện tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG - SETARAM (Nhật) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ đốt nóng $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

Phổ khối lượng được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô 325°C , áp suất khí phun: 30 psi, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH và CN Việt Nam.

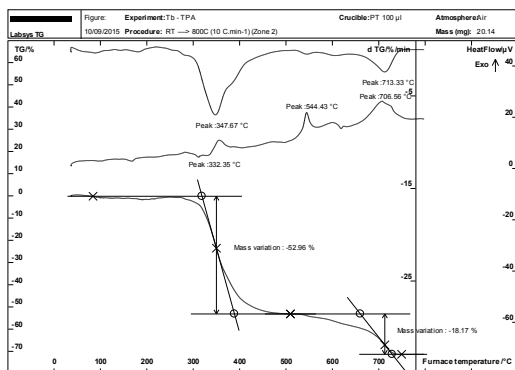
Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang Horiba iHR 550

thực hiện tại phòng quang phổ, Viện vật liệu - Viện Hàn Lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam.

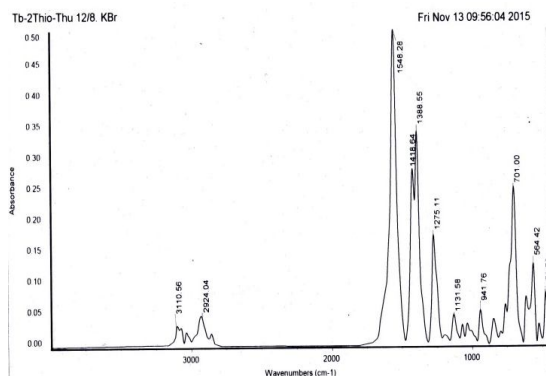
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Tính chất liên kết của phức chất được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Độ bền nhiệt và thành phần của phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt. Công thức phân tử và công thức cấu tạo giả thiết được nghiên cứu bằng phương pháp phổ khối lượng. Hình 1, 2 và 3 là giản đồ phân tích nhiệt, phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ khối lượng của phức chất tecbi 2-thiophenaxetat. Hình 3, 4, 5, 6 là phổ huỳnh quang của các phức chất 2-thiophenaxetat của Tb(III), Dy(III), Ho(III), Yb(III) tương ứng.

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở $(1548 - 1588) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó (1696 cm^{-1}) trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit 2-thiophenaxetic. Chứng tỏ trong các phức chất đã hình thành sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử O của $-\text{COO}^-$. Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều không xuất hiện các dải hấp thụ trong vùng $(3000 \div 3500) \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH^- trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất này đều tồn tại ở trạng thái khan.



Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$

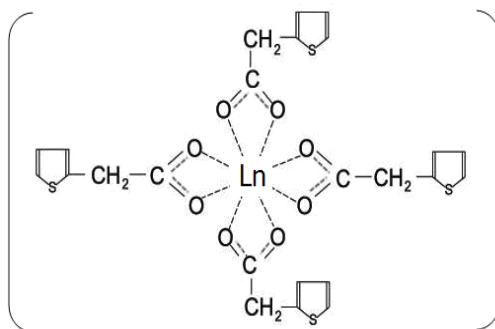


Hình 2. Giảm đồ phân tích nhiệt của $\text{Na}[\text{Tb}(\text{TPA})_4]$

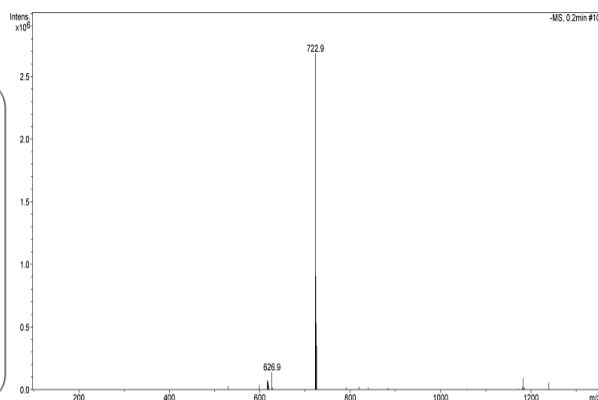
Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở dưới 316°C , chứng tỏ các phức chất đều không chứa nước trong phân tử. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hồng ngoại của các phức chất. Các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt còn lại ứng với quá trình phân hủy của các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit hỗn hợp NaLnO_2 .

Trên phổ khối lượng của các phức chất đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất và có cường độ rất mạnh có giá

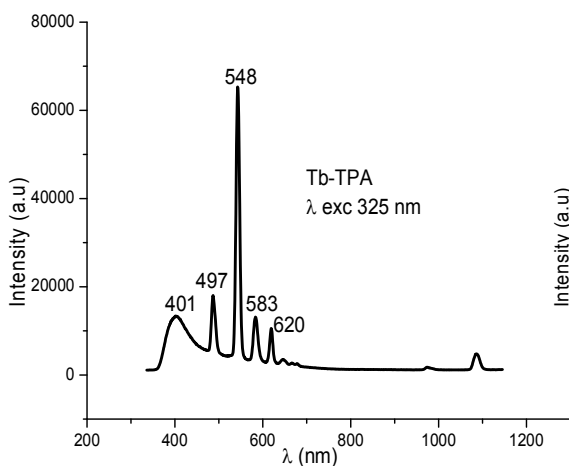
trị lần lượt: 723; 727; 729 và 738 tương ứng với các phức chất 2-thiophenaxetat của Tb(III); Dy(III); Ho(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng phân tử của các phức chất với công thức phân tử: $[\text{Ln}(\text{TPA})_4]^-$ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb). Kết quả phổ khối lượng của các phức chất cho thấy thành phần pha hơi của các phức chất rất đơn giản, hầu như chỉ xuất hiện pic ion phân tử, chứng tỏ ion phân tử rất bền trong điều kiện ghi phổ. Công thức cấu tạo của các phức chất được giả thiết như sau:



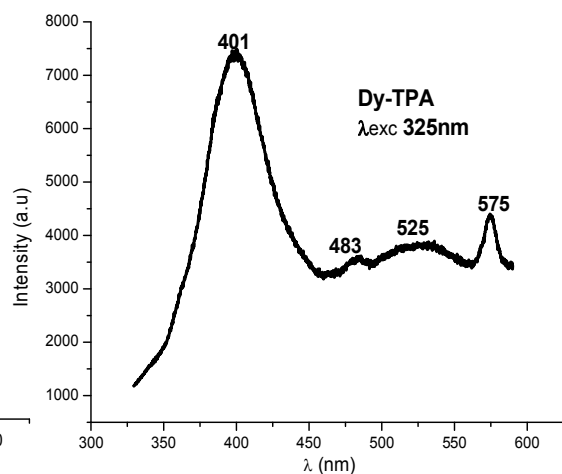
(Ln: Tb, Dy, Ho, Yb).



Hình 3. Phổ khối lượng của $\text{Tb}(\text{TPA})_4$



Hình 4. Phổ huỳnh quang của $Tb(TPA)_4$



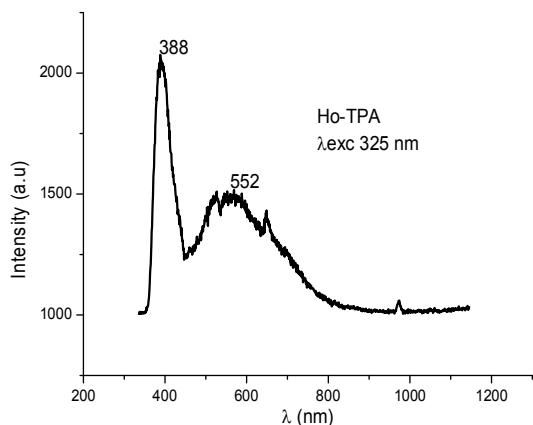
Hình 5. Phổ huỳnh quang của $Dy(TPA)_4$

Nghiên cứu khả năng phát quang của các phức chất thấy rằng, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất tecbi 2-thiophenaxetat xuất hiện ở vùng từ 400 ÷ 650 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 401 nm, 497 nm, 548 nm, 583 nm và 620 nm (hình 4), trong đó cực đại phát xạ ở 548 nm có cường độ mạnh nhất. Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất hiện ánh sáng rực rỡ của miền trông thấy thuộc vùng tím (401 nm), vùng lục (497 nm; 548 nm) và vùng cam (583 nm; 620 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^5D_4 - ^7F_7$ (401nm), $^5D_4 - ^7F_6$ (497 nm), $^5D_4 - ^7F_5$ (548 nm), $^5D_4 - ^7F_4$ (583 nm), $^5D_4 - ^7F_3$ (620 nm) của Tb^{3+} [6]

Đối với phức chất disprozi 2-thiophenaxetat, khi được kích thích bởi

bức xạ tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang trong khoảng 350-600 nm với bốn cực đại phát xạ ở 401, 483, 525 và 575 nm (hình 5), trong đó cực đại phát xạ ở 401 nm có cường độ mạnh nhất với sự phát xạ ánh sáng tím. Sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $^4F_{9/2} - ^6H_{15/2}$ của Dy^{3+} [6].

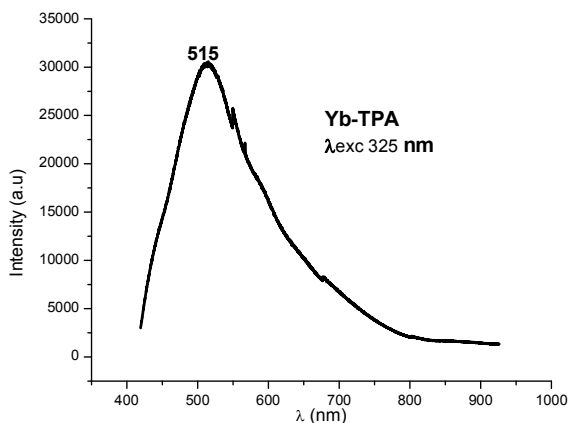
Dưới kích thích tử ngoại ở 325 nm, phức chất homi 2-thiophenaxetat phát huỳnh quang với sự xuất hiện hai cực đại phát xạ trong vùng 350 - 700 nm, trong đó cực đại ở 388 nm có cường độ rất mạnh tương ứng với sự phát xạ ánh sáng tím (hình 6). Cực đại phát xạ thứ hai ở 552 nm tương ứng với sự phát xạ ánh sáng vùng lục. Các cực đại phát xạ này tương ứng với các chuyển mức năng lượng $^5S_2 - ^5I_8$ và $^5S_2 - ^5I_7$ của Ho^{3+} [6].



Hình 6. Phổ huỳnh quang của Ho(TPA)_4

Khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất ytecbi 2-thiophenaxetat phát ra ánh sáng màu lục với một dải phát xạ duy nhất trong vùng 450 - 700 nm với cực đại phát xạ ở 515 nm (hình 7). Phát xạ này có cường độ rất mạnh, phát xạ ánh sáng vùng lục, phù hợp với chuyển mức năng lượng $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ của ion Yb^{3+} [6]. Như vậy, các ion Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} và Gd^{3+} đều có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích từ ngoại ở 325 nm để chuyển lên trạng thái kích thích, sau đó là các quá trình phục hồi xuống những mức năng lượng thấp hơn mang lại các quá trình phát huỳnh quang. Các kết quả này chứng tỏ trường phối tử 2-thiophenaxetat đã ảnh hưởng một cách có hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN



Hình 7. Phổ huỳnh quang của Yb(TPA)_4

1. Đã tổng hợp được bốn phức chất 2-thiophenaxetat của Tb(III) , Dy(III) , Ho(III) , Yb(III) .
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng. Kết quả cho thấy mỗi ion đất hiếm được phối trí bởi 4 phối tử 2-thiophenaxetat qua nguyên tử oxi của $-\text{COO}^-$, các phức chất đều ở dạng khan, có công thức chung $\text{Na}[\text{Ln(TPA)}_4]$ (Ln: Tb, Dy, Ho, Yb; TPA^- : 2-thiophenaxetat)
3. 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 4 phức chất, khả năng phát quang của phức chất tecbi 2-thiophenaxetat là mạnh nhất gồm 5 dải phát xạ hẹp, sắc nét và rực rỡ ở vùng ánh sáng trông thấy. Khả năng phát quang 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.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, (2003), "*Study of new lanthanide 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.
2. Guo-Jian Duan, Ying Yang, Tong-Huan Liu, Ya-Ping Gao, (2008), "*Synthesis, characterization of the luminescent lanthanide complexes with (Z)-4-(4-methoxyphenoxy)-4-oxobut-2-enoic acid*", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 69, pp. 427-431, .
3. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al., (2006), "*Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[Ln(HnicO)_2(\mu-HnicO)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($Ln = Tb, Eu$)*", Polyhedron, Vol. 22, pp. 3529-3539,
4. Soo-Gyun Roh, Min-Kook Nah, Jae Buem Oh, et. al., (2005), "*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, .
5. Ercules E.S. Teotonio, Hermi F. Brito, Maria Claudia F.C. Felinto, et. al., (2005) "*Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ($RE^{3+} = Sm, Eu, Gd$ and Tb with 2-thiopheneacetate anion*", Journal of Molecular Structure, Vol. 751, pp. 85-94.
6. Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Shozo Yanagida, (2004), "*Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications*", Journal of photochemistry and Photobiology, Vol.5, pp. 183-202.