

**TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG
CỦA PHỨC CHẤT HỖN HỢP CỦA EUROPI (III) VỚI
BENZOYLTRIFLOAXETONAT VÀ 2,2' – DIPYRIDIN N,N' – DIOXT.**

Đến tòa soạn 27 - 7 - 2015

Nguyễn Thu Hà

Khoa Khoa học cơ bản, Trường Đại học Điều dưỡng Nam Định

Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Hùng Huy, Lê Hữu Trung, Nguyễn Thanh Nhân
Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

**SYNTHESIS AND STUDY ON STRUCTURE AND LUMINESCENT
PROPERTIES OF TERBI (III) TERNARY COMPLEX WITH
BEZOYLTRIFLUOROACETONATE AND 2,2' – DIPYRIDINE N,N' - DIOXIDE**

A ternary complex of europium with benzoyltrifluoroacetate and 2,2'-dipyridine N, N'- dioxide [Eu(BTFAC)₃(dpy-O₂)] was synthesized and investigated by method of infrared spectroscopy and single crystal X – ray diffraction. The results showed that the ligand dpy-O₂ had pushed H₂O out of the inner sphere of the binary complex and Eu³⁺ ion is coordinated by six O atoms of three BTFAC and two O atoms of dpy-O₂, thus coordination number of Eu(III) is 8. The fluorescence of the complex was strong in visible region (λ_{max} =614nm).

Keywords: Rare earth, β - diketone, luminescent materials, complexes

1. MỞ ĐẦU

Ngày nay, các phức chất β – đixetonat kim loại chuyển tiếp được chú ý nhiều do ứng dụng của chúng trong nhiều lĩnh vực, như: tách chiết, chế tạo màng mỏng, vật liệu phát quang, điện tử, xúc tác,...[1-3]. Tuy nhiên, phức hỗn hợp của benzoyltrifloaxetonat (BTFAC⁻) với

2, 2' - đipyridin N, N' - đioxit (dpy-O₂) với europi (III) chưa được công bố. Do đó, trong bài báo này chúng tôi tiến hành tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và tính chất của [Eu(BTFAC)₃(dpy-O₂)].

2. THỰC NGHIỆM

Việc tổng hợp phức chất [Eu(BTFAC)₃(dpy-O₂)] được mô phỏng

theo quy trình tổng hợp phức chất $[\text{Pr}(\text{TFNB})_3(\text{phen})]$ của nhóm tác giả [4].

2.1. Tổng hợp $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$

Hỗn hợp gồm 0,1 mmol benzoyltrifloaxetonat đất hiếm $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ và 0,12 mmol 2,2'-dipyridin N, N'-dioxit trong 30 ml metanol được khuấy đều trong 3 giờ ở nhiệt độ phòng. Khi dung dịch còn khoảng 5ml, phức chất rắn được tách ra. Lọc, rửa kết tủa bằng hỗn hợp metanol: nước (1:3) và làm khô ở nhiệt độ phòng. Sản phẩm có màu hồng nhạt, hiệu suất ~ 70%. Đơn tinh thể màu hồng nhạt thu được sau 3 ngày bằng phương pháp khuếch tán etanol/n-hexan.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng ion đất hiếm trong phức chất được xác định bằng phương pháp chuẩn độ complexon dựa trên phản ứng tạo phức bền của Tb^{3+} với EDTA ở pH ≈ 5 và chỉ thị asenazo III

Phổ hồng ngoại được ghi trên máy IRAffinity-1S tại Bộ môn Hoá vô cơ – Khoa hoá học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội trong vùng $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ theo phương pháp phản xạ.

Dữ liệu nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của phức chất được đo ở nhiệt độ 100K tại Bộ môn Hoá vô cơ – Khoa hoá học – Trường Đại học Khoa học tự nhiên – Đại học Quốc Gia Hà Nội trên máy nhiễu xạ tia X (d8- Quest Bruker) với đôi âm cực Mo với bước sóng $K\alpha$ ($X=0,71073\text{\AA}$). Ảnh nhiễu xạ được ghi trên detector Cmos, khoảng cách từ tinh

thể đến detector c1. Quá trình xử lý số liệu và hiệu chỉnh sự hấp thụ tia X bởi đơn tinh thể được thực hiện bằng phần mềm chuẩn của máy đo. Cấu trúc được tính toán và tối ưu hoá bằng phần mềm SHELX-97.

Để nghiên cứu tính chất quang của các sản phẩm, chúng tôi tiến hành ghi phổ huỳnh quang của phức chất. Phổ huỳnh quang được đo trên máy FL0901M012 với bộ lọc phát xạ có bước sóng $295\text{--}1100\text{nm}$ tại viện Vật lý – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phổ huỳnh quang thu được từ dữ liệu máy được xử lý bằng phần mềm Excel.

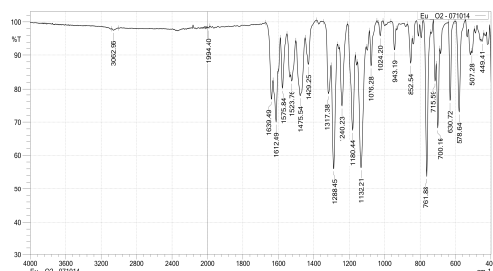
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích hàm lượng ion kim loại trong phức chất

Hàm lượng ion kim loại trong phức chất là 15.30%, phù hợp với hàm lượng kim loại được tính theo công thức giả định của phức chất (15.38%).

3.2. Phổ hồng ngoại

Việc quy kết dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp dựa trên việc so sánh phổ của phức chất thu được với phổ của phức chất bậc hai tương ứng (Bảng 1).



Hình 1: Phổ hồng ngoại của $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$

Bảng 1: Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp và phức chất bậc hai (ν , cm^{-1})

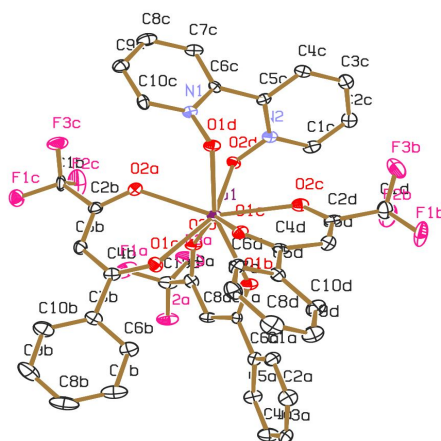
TT	Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{S-CH}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{N-O}}$	$\nu_{\text{S-Tb-O}}$
1	$[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	3383	3066	1602	1284	-	578
2	$[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$	-	3062	1612	1288	943	578

Khi so sánh phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp và phức chất bậc hai ban đầu, chúng tôi nhận thấy: trên phổ hồng ngoại của phức chất thu được không xuất hiện dải hấp thụ đặc trưng cho liên kết O-H của phân tử H_2O phối trí. Điều đó chứng tỏ, dpy-O_2 đã đẩy nước ra khỏi cầu phối trí. Ngoài ra, trên phổ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp còn xuất hiện thêm dải ở vùng 943 cm^{-1} ,

dải này được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết N-O của phối tử dpy-O_2 .

3.3. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X đơn tinh thể

Chúng tôi đánh số các nguyên tử trong phân tử của phức chất $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$ như trong Hình 2. Các thông số thực nghiệm quan trọng thu được từ cấu trúc đơn tinh thể $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$ trình bày ở Bảng 2 và Bảng 3.



Thông số mạng	b = 37,285 Å
	c = 9,6406 Å
	$\alpha = 90^0$
	$\beta = 114,134^0$
	$\gamma = 90^0$
Độ sai lệch	R ₁ = 7,18%
	R ₂ = 9,63%

Bảng 3: Một số độ dài liên kết và góc liên kết trong phức chất [Eu(BTFAC)3(dpy-O2)]

Độ dài liên kết (Å)			
Eu1-O2B	2,362(5)	C3B-C2B	1,382(10)
Eu1-O1B	2,375(5)	C4B-C5B	1,506(10)
Eu1-O2A	2,380(5)	C4B-C3B	1,434(10)
Eu1-O2C	2,387(5)	N1-C10C	1,341(9)
Eu1-O1A	2,387(5)	N1-C6C	1,364(9)
Eu1-O1D	2,399(5)	O1A-C4B	1,246(9)
Eu1-O2B	2,362(5)	C2B-O2A	1,263(9)
Eu1-O1C	2,410(5)	O1C-C4D	1,261(9)
Eu1-O2D	2,410(5)	O2B-C9A	1,266(9)
O2D-N2	1,328(8)	O1D-N1	1,329(7)
O2C-C2D	1,265(9)		
Góc liên kết (°)			
O1D-Eu1-O2D	71,02(17)	O1D-Eu1-O1C	77,04(16)
O2C-Eu1-O2D	73,84(17)	O1C-Eu1-O2C	71,59(17)
O1C-Eu1-O2D	135,21(17)	O1D-Eu1-O2B	138,31(17)
O1C-Eu1-O2C	71,59(17)	O1A-Eu1-O2D	149,24(17)
O2B-Eu1-O2D	75,56(17)	O1A-Eu1-O2C	136,38(17)
O2B-Eu1-O2C	111,30(18)	O1A-Eu1-O1C	72,41(17)
O1D-Eu1-O2D	71,02(17)	O1A-Eu1-O2B	85,18(17)
O1D-Eu1-O2C	82,61(17)	O1A-Eu1-O1D	112,20(18)

Cấu trúc đơn tinh thể của phức chất $[Eu(BTFAC)_3(dpy-O_2)]$ cho thấy ion trung tâm Eu^{3+} thể hiện số phối trí 8 thông qua sự tạo thành liên kết với 6 nguyên tử O của 3 phối tử $BTFAC^-$ và 2 nguyên tử O của $dpy-O_2$. Từ hình 2 và Bảng 3, chúng tôi rút ra một số nhận xét sau:

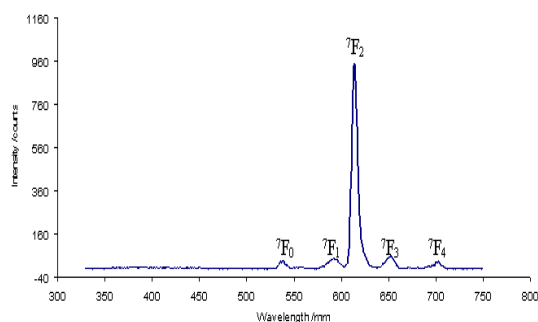
- Độ dài liên kết $C3B-C2B=1,382\text{\AA}$; $C3B-C4B=1,434\text{\AA}$ trong vòng đixeton của phức chất $[Eu(BTFAC)_3(dpy-O_2)]$ ngắn hơn độ dài của liên kết đơn C-C ($1,54\text{\AA}$) nhưng dài hơn so với liên kết đôi C=C ($1,33\text{\AA}$). Tương tự, độ dài liên kết $C2B-O2A=1,263\text{\AA}$; $O1A-C4B=1,246\text{\AA}$ trong vòng đixeton cũng ngắn hơn độ dài liên kết đơn C-O ($1,43\text{\AA}$) nhưng dài hơn so với liên kết đôi C=O ($1,20\text{\AA}$) trong β - đixeton. Điều này cho thấy đã có sự giải tỏa electron trong vòng β - đixetonat khi ion Eu^{3+} tạo phức với phối tử $BTFAC^-$.
- Khi tham gia tạo phức, ba phối tử $BTFAC^-$ tạo phối trí với ion trung tâm Eu^{3+} qua các nguyên tử O với góc liên kết trong vòng đixeton O-Eu-O gần bằng nhau và xấp xỉ 72° ; phối tử $dpy-O_2$ tạo phối trí với ion Eu^{3+} qua 2 nguyên tử O với góc liên kết O-Eu-O= $71,02^\circ$.

3.4. Phổ huỳnh quang

Để nghiên cứu tính chất quang của phức chất thu được, trước tiên chúng tôi tiến hành ghi phổ hấp thụ ở bước sóng 250-600nm để tìm cực đại của bức xạ kích thích ban đầu. Bước sóng cực đại của

bức xạ kích thích ban đầu xác định được ở 324 nm. Phổ huỳnh quang của các phức chất thường có cực đại nằm ở vùng sóng dài hơn bức xạ kích thích ban đầu (phổ hấp thụ), do đó chúng tôi tiến hành đo phổ huỳnh quang của chúng ở vùng 330-750 nm.

Phổ huỳnh quang của các phức chất được trình bày ở Hình 3.



Hình 3: Phổ huỳnh quang của $[Eu(BTFAC)_3(dpy-O_2)]$

Hình 3 cho thấy, phổ của phức chất có 5 đỉnh đặc trưng tại các bước sóng 538 nm, 594 nm, 614 nm, 651nm và 702 nm, ứng với các chuyển mức ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ của ion Eu^{3+} . Tại bước sóng 614 nm có sự phát quang mạnh nhất.

Dựa trên sơ đồ năng lượng của Eu^{3+} có thể đưa ra cơ chế truyền năng lượng của ion Eu^{3+} như sau: các ion Eu^{3+} ở trạng thái cơ bản sau khi hấp thụ photon tại bước sóng 324 nm sẽ chuyển lên trạng thái kích thích có mức năng lượng cao hơn, sau đó hồi phục không phát xạ về các mức năng lượng thấp hơn và cuối cùng là hồi phục phát xạ về các mức năng lượng cơ bản (7F_j , $j = 0-4$). Trong

phổ kích thích xuất hiện các vân phổ được quy ước bằng những cấu hình bên trong sự chuyển f-f của Eu^{3+} qua các liên kết chuyển năng lượng của phân tử dpy- O_2 đến Eu^{3+} khuếch tán trong vùng phổ 538- 702 nm.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được phức chất $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$ và nghiên cứu sản phẩm thu được bằng phương pháp phổ hồng ngoại. Đã xác định cấu trúc phức chất $[\text{Eu}(\text{BTFAC})_3(\text{dpy-O}_2)]$ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy ion trung tâm Eu^{3+} thể hiện số phối trí 8 thông qua sự tạo thành liên kết với 6 nguyên tử O của 3 phối tử BTFAC- và 2 nguyên tử O của dpy- O_2 . Nghiên cứu phức chất thu được bằng phương pháp phổ huỳnh quang cho thấy phức chất phát quang tốt trong vùng nhìn thấy.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Jingya Li, Hongfeng Li, Pengfei Yan, Peng Chen, Guangfeng Hou, and Guangming Li (2012), *Synthesis, Crystal Structure, and luminescent*

Properties of 2-(2,2,2-Trifluoroethyl)-1-indone Lanthanide Complexes, J. Inorganic Chemistry, 51(9), 5050-5057.

2. D.B. Ambili Raj, Biju Francis, M. L. P. Reddy, Rachel R. Butorac, Vincent M. Lynch, and Alan H.Cowley (2010), *Highly Luminescent Poly(Methyl Metacrylate)-Incorporated Europium Complex Supported by a Carbazole-Based Fluorinated β -Diketonate Ligand and a 4,5-Bis(diphenylphosphino)-9,9-dimethylxanthene Oxide Co-Ligand*, Inorganic Chemistry, 49(19), 9055-9063.

3. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty. Siedle, A. R. Diketones and Related Ligands (1987), *In Comprehensive Coordination Chemistry*, Eds., Pergamon: Oxford, UK, 365-412.

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