

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG PHỨC CHẤT CỦA Nd(III), Sm(III) VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ SALIXYLAT VÀ 2,2'-BIPYRIDIN

Đến tòa soạn 20 - 08 - 2016

Nguyễn Thị Hiền Lan

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

SUMMARY

PREPARATION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION COMPLEXES OF Nd(III), Sm(III) WITH MIXED LIGANDS SALICYLATE AND 2,2'-BIPYRIDINE

Some mixed complexes of Nd(III), Sm(III) with salicylic acid and 2,2'-bipyridine with the general formula $Na[Ln(HSal)_4.Bipy]$ (Ln: Nd, Sm; Hsal-: Salicylate; Bipy: 2,2'-bipyridine) 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 emission spectra of the Nd(III) complexes displayed only narrow bands arising from $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ respectively. On the other hand, the emission spectrum of the Sm (III) complex displayed five bands arising from $^4F_{7/2} - ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$, $^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$ transitions.

Keywords: complex, rare earth, salicylic acid, salicylate, 2,2'-bipyridine

1. MỞ ĐẦU

Hóa học phức chất các nguyên tố đất hiếm 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 xạ 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 ... [3,4,5]. Ở Việt Nam, việc nghiên cứu khả năng phát quang của phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-bipyridin của các nguyên tố đất hiếm 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 của Nd(III), Sm(III) với hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-bipyridin.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất hỗn hợp phối tử của Ln (III) với axit salixylic và 2,2'-bipyridin

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử được mô phỏng theo tài liệu [5]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Cho một lượng chính xác salixylat đất hiếm của Ln(III) ($\text{Na}[\text{Ln}(\text{HSal})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Nd, Sm; HSal^- : salixylat) và 2,2'-bipyridin theo tỷ lệ mol 1:1 trong dung môi etanol – nước vào bình cầu chịu nhiệt đầy tròn. Hỗn hợp được đun hồi lưu khoảng 1,5 – 2 giờ đến khi tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc rửa kết tủa bằng phễu lọc thủy tinh xóp trên máy hút chân không. Làm khô các phức chất trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80–85%. Các phức chất thu được có màu đặc trưng của ion đất hiếm

2.2. 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 $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$, mẫu được nghiền nhỏ và ép viên với KBr, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

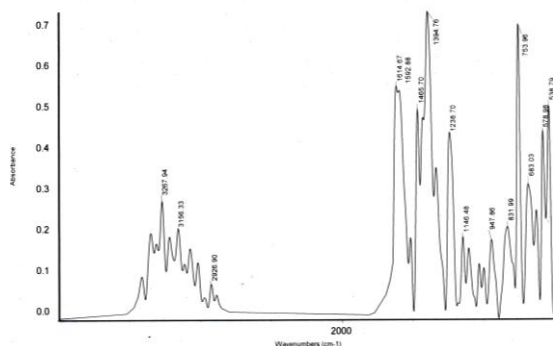
Phổ khối lượng được ghi trên máy Agilent 6310 Ion Trap, tại phòng phân tích hóa học, Viện Hóa học – Viện KH và CNVN.

Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang NanoLog Horiba iHR 550 được trang bị với cuvet thạch anh, thực hiện tại phòng quang phổ, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

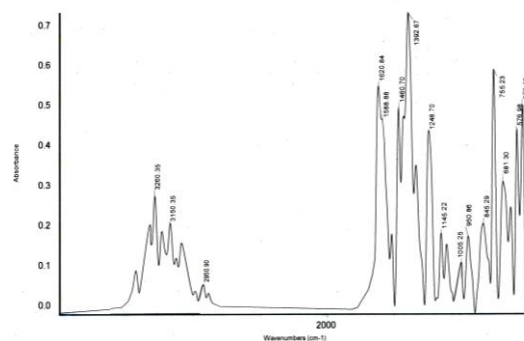
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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 (16,09 %; 17,23 %) tương ứng với các phức chất hỗn hợp của Nd(III), Sm(III) là tương đối phù hợp với công thức giả định $\text{Na}[\text{Ln}(\text{HSal})_4 \cdot \text{Bipy}]$ (Ln: Nd, Sm; HSal^- : salixylat; Bipy: 2,2'-bipyridin).

Sự hình thành phức chất và tính chất liên kết trong phức chất được khẳng định nhờ phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Công thức phân tử và công thức cấu tạo giả thiết của phức chất được xác định bởi phương pháp phổ khối lượng. Hình 1, 2 là phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ khối lượng của các phức chất $\text{Na}[\text{Ln}(\text{HSal})_4 \cdot \text{Bipy}]$. Hình 3, 4 là phổ huỳnh quang của các phức chất hỗn hợp phối tử của Nd(III) và Sm (III) tương ứng.

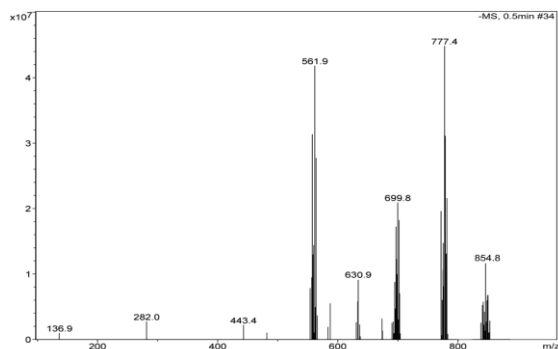


Hình 1b. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{HSal})_4.\text{Bipy}]$

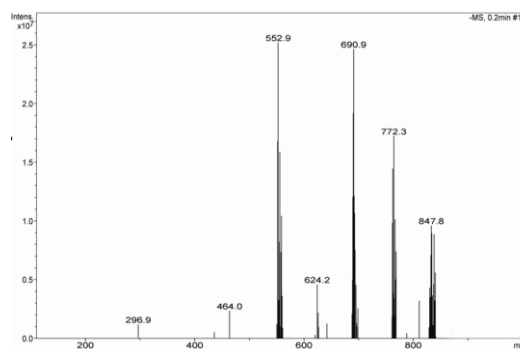


Hình 1a. Phổ hấp thụ hồng ngoại của $\text{Na}[\text{Nd}(\text{HSal})_4.\text{Bipy}]$

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp phối tử xuất hiện dải có cường độ mạnh ở vùng $(1614 \div 1620) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $\text{C}=\text{O}$, chúng dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với phổ của H_2Sal tự do (1661 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 $-\text{COO}^-$. Mặt khác, trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp phối tử xuất hiện các dải trong vùng $(1588 - 1592) \text{ cm}^{-1}$, các dải này được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$ 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 Bipy tự do (1573 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 $-\text{COO}^-$ trong ion cacboxylat và qua nguyên tử N trong 2,2'-bipyridin.



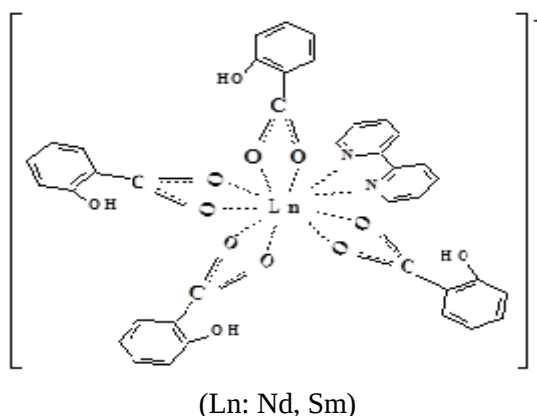
Hình 2b. Phổ khối lượng của $\text{Na}[\text{Sm}(\text{HSal})_4.\text{Bipy}]$



Hình 2a. Phổ khối lượng của $\text{Na}[\text{Nd}(\text{HSal})_4.\text{Bipy}]$

Trên phổ khối lượng của các phức chất hỗn hợp phối tử đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất bằng 848 và 854 tương ứng với các phức chất của Nd^{3+} và Sm^{3+} . Các giá trị này ứng đúng với công thức ion phân tử $[\text{Ln}(\text{HSal})_4.\text{Bipy}]$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , HSal^- : salixylat; Bipy: 2,2'-bipyridin) của các phức chất. Điều đó chứng tỏ, trong điều kiện nghi phổ, các phức chất đều tồn tại ở dạng monome $[\text{Ln}(\text{HSal})_4.\text{Bipy}]$, các ion phân tử này tương đối bền trong điều kiện ghi phổ. Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại

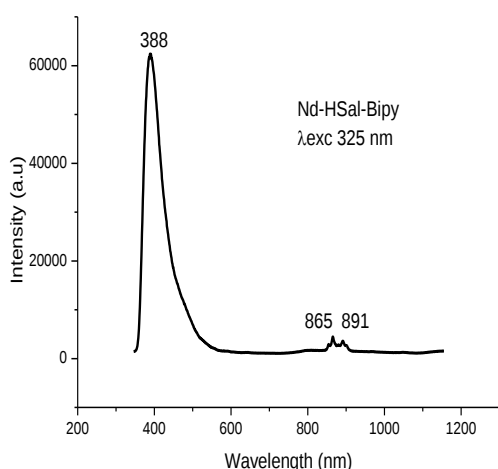
chúng tôi giả thiết rằng trong điều kiện ghi phổ, phức chất hỗn hợp phối tử có số phối trí 10. Trên cơ sở này chúng tôi giả thiết công thức cấu tạo của phức chất như sau:



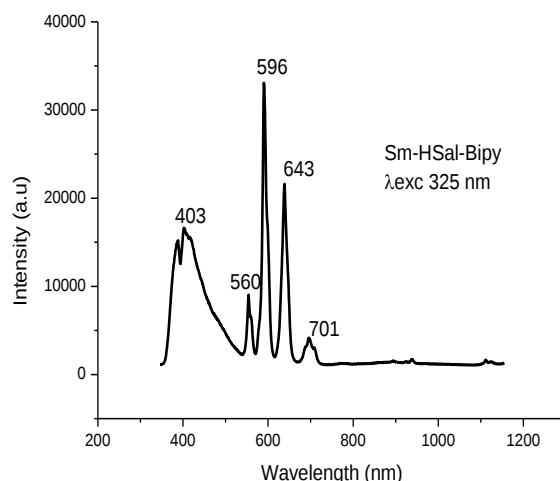
Trong phổ khối lượng của các phức chất hỗn hợp phối tử, bên cạnh các pic đặc trưng cho sự có mặt của ion phân tử $[Ln(HSal)_4Bipy]^-$, còn xuất hiện các pic đặc trưng cho sự có mặt của các ion monome $[Ln(HSal)_4]^-$ và $[Ln(HSal)_3]$ (tương ứng với các pic có m/z 691 và 553 đối với phức chất của Nd(III); các pic có m/z 699 và 561 đối với phức chất của Sm(III)).

Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất thấy rằng, đối với phức chất neodim salixylat, khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại ở 325 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất xuất hiện ở vùng từ 350 ÷ 900 nm với ba cực đại phát xạ, cực đại phát xạ thứ nhất có cường độ rất mạnh ở 388 nm (hình 3) ứng với sự phát xạ ánh sáng tím, sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ [6]. Ngoài ra trên phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất còn có hai cực đại phát xạ rất yếu ở 855 nm và ở 891 nm trong vùng hồng ngoại.

Nghiên cứu khả năng phát xạ huỳnh quang của samari salixylat cho thấy, khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang rất mạnh ở vùng 350 ÷ 740 nm với năm dải phát xạ hẹp và rực rỡ ở 403 nm, 560 nm, 596 nm, 643 nm và 701 nm. Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng tím (403 nm), vùng lục (560 nm), vùng cam (596 nm) và vùng đỏ (643 nm; 701 nm).



Hình 3. Phổ phát xạ huỳnh quang của $NaNd(HSal)_4Bipy$



Hình 4. Phổ phát xạ huỳnh quang của $Na[Sm(HSal)_4Bipy]$

Các dải phát xạ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^4F_{7/2} - ^6H_{5/2}$ (404 nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$ (560nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$ (596nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$ (643nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$ (701 nm) của ion Sm^{3+} [6]. Trong số năm dải phát xạ thì cực đại phát xạ ánh sáng màu cam ở 596 nm và màu đỏ ở 643 nm có cường độ phát xạ mạnh nhất (hình 4).

Như vậy khi nhận được năng lượng kích thích ở 325 nm, trong các phức chất, các phối tử đã được chuyển lên trạng thái kích thích và chúng đã chuyển năng lượng kích thích này tới Ln(III) (Ln: Nd, Sm). Ở trạng thái kích thích không bền, các ion đất hiếm sẽ chuyển về trạng thái cơ bản và phát xạ ra ánh sáng đặc trưng của các ion đất hiếm. 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.

IV. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được hai phức chất hỗn hợp phối tử của Nd(III) và Sm(III) với axit salixylic và 2,2'-bipyridin

2. Phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ khối lượng đã xác định các phức chất đều ở dạng khan và có công thức chung $Na[Ln(HSal)_4.Bipy]$ (Ln: Nd, Sm; Hsal-: salixylat; Bipy: 2,2'-bipyridin).

3. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của ion phân tử phức chất, trong đó ion đất hiếm phối trí hai càng qua 2 nguyên tử oxi của COO^- của 4 phối tử salixylat và qua 2 nguyên tử nitơ của 1 phối tử 2,2'-bipyridin.

4. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang, kết quả cho thấy các phức chất đã tổng hợp đều có khả năng phát xạ huỳnh quang khi được kích thích bởi bước sóng $\lambda = 325nm$, do có quá trình chuyển năng lượng hiệu quả từ phối tử sang ion đất hiếm. Khả năng phát quang của phức chất Sm(III) rực rỡ hơn phức chất của Nd(III).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Xianju Zhou, Wing-Tak Wong, Sam C.K. Hau, Peter A. Tanner (2015), "Structural variations of praseodymium(III) benzoate derivative complexes with dimethylformamide", Polyhedron, Vol. 88, pp. 138-148.
2. Ponnuchamy Pitchaimani, Kong Mun Lo, Kuppanagounder P. Elango (2015), "Synthesis, crystal structures, luminescence properties and catalytic application of lanthanide(III) piperidine dithiocarbamate complexes", Polyhedron, Vol. 93, pp. 8-16.
3. 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).
4. Ling Lui, Zheng Xu, Zhindong Lou, et. al., "Luminescent properties of a novel terbium complex $Tb(o-BBA)_3(phen)$ ", 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 Er(III)-chelated complex based on benzoate and bipyridine ligands", Polyhedron, Vol. 24, pp. 137-142, (2005).
6. 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).