

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU PHỔ KHỐI LƯỢNG VÀ KHẢ NĂNG PHÁT QUANG CỦA PHỨC CHẤT HAI NHÂN BENZOAT CỦA Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III)

Đến tòa soạn 8-10-2018

Nguyễn Thị Hiền Lan, Phạm Hồng Chuyên

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

SUMMARY

PREPARATION, INVESTIGATION INTO MASS SPECTRA AND LUMINESCENCE OF DIME BENZOATE COMPLEXES OF Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III)

Some benzoate complexes of rare earth elements with the general formula $[Ln_2(Benz)_6].3H_2O$; $[Ln_2(Benz)_6].H_2O$ (Ln : Sm, Eu) and $[Gd_2(Benz)_6]$ (Benz: Benzoate) have been prepared. The ion fragments and luminescence properties of complexes in solid state were investigated by measuring the mass, excitation and emission spectra, the intramolecular ligand-to-rare earth energy transfer mechanisms were discussed. The mass spectra of complexes displayed complexes are dimes and there are six ion fragments in vapour. The emission spectra of the Nd(III) and Gd(III) complexes displayed only one narrow band arising from $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ and $^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$ respectively. The emission spectrum of the Eu (III) complex displayed five bands arising from $^5D_0 - ^7F_1$, $^5D_0 - ^7F_2$, $^5D_0 - ^7F_3$, $^5D_0 - ^7F_4$, $^5D_0 - ^7F_5$ transitions; 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, benzoic acid, o-phenantroline.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu mới có khả năng phát quang, đặc biệt là các hợp chất phối trí có khả năng phát huỳnh quang được ứng dụng rộng rãi trong đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong các đầu dò phát quang của phân tích sinh học [1, 2, 3]. Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, đặc điểm phân mảnh và khả năng phát quang bốn phức chất hai nhân benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp các phức chất benzoat đất hiếm

Các benzoat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo quy trình ở tài liệu [4]. Hoà tan 0,0733 gam (6.10^{-4} mol) axit benzoic (HBenz) trong 6ml dung dịch NaOH 0,1M theo tỉ lệ mol

HBenz : NaOH = 1 : 1, hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy và đun nóng ở 60°C cho đến khi thu được dung dịch Natri benzoat (NaBenz) trong suốt. Thêm từ từ 2.10^{-4} mol $LnCl_3$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+}) vào dung dịch NaBenz. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy ở nhiệt độ phòng, pH $\approx$ 4 – 5, khoảng 3 – 4 giờ tinh thể phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp. Làm khô phức chất trong bình hút ẩm đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80 ÷ 85%.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các chất được ghi trên máy Shimadzu 1800 trong vùng từ (400 ÷ 4000) cm^{-1} . Mẫu được chế tạo bằng cách

nghiên nhỏ và ép viên với KBr, thực hiện tại khoa Hóa học, Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên – Đại Học Quốc Gia Hà Nội.

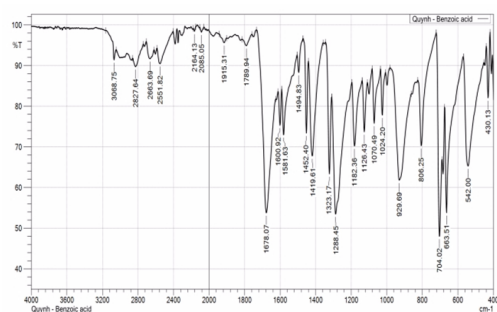
Phổ khối lượng của các phức chất được ghi trên máy UPLC-Xevo-TQMS-Waters (Mỹ). Phức chất được hòa tan trong dung môi cồn. Áp suất khí phun 30 psi, nhiệt độ ion hoá 325^oC, khí hỗ trợ ion hoá: N₂, thực hiện tại phòng phổ khối, Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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.

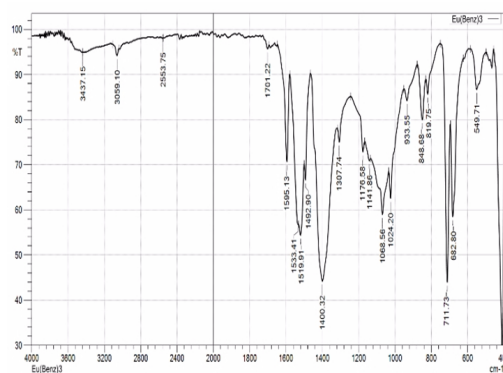
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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 hồng ngoại và phổ khối lượng. Hình 1 là phổ hấp thụ hồng ngoại của HBenz và [Eu₂(Benz)₆].H₂O; hình 2 là phổ khối lượng của phức chất [Eu₂(Benz)₆].H₂O và [Sm₂(Benz)₆].H₂O. Hình 3 là phổ huỳnh quang của các phức chất.

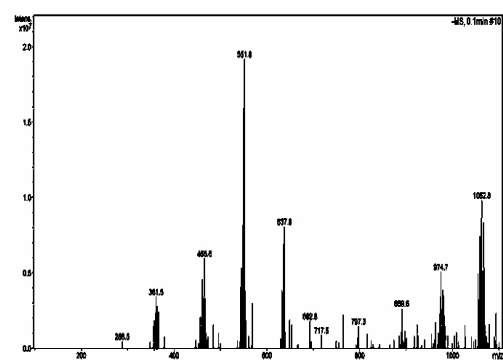
Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện dải có cường độ mạnh ở vùng (1519 – 1521) cm⁻¹ được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm C=O, chứng dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với phổ của HBenz tự do (1678 cm⁻¹). Điều đó chứng tỏ, trong các hợp chất đã hình thành liên kết kim loại – phối tử qua nguyên tử oxi của nhóm –COO⁻. Như vậy trong phức chất, sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm Ln³⁺ được thực hiện qua nguyên tử oxi của nhóm –COO⁻ trong benzoat.



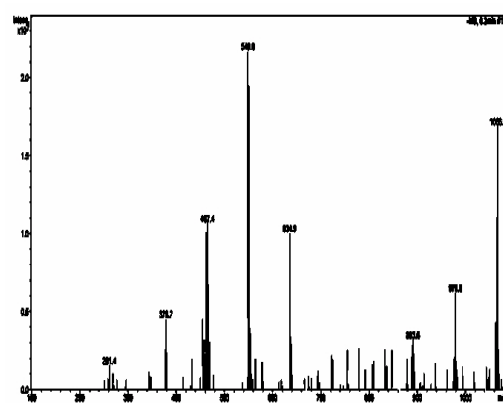
Hình 1a. Phổ hồng ngoại của HBenz



Hình 1b. Phổ hồng ngoại của [Eu₂(Benz)₆].H₂O



Hình 2a. Phổ khối lượng của [Sm₂(Benz)₆].H₂O



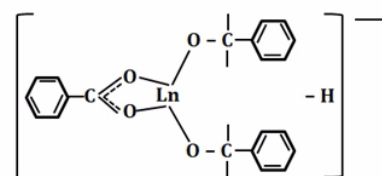
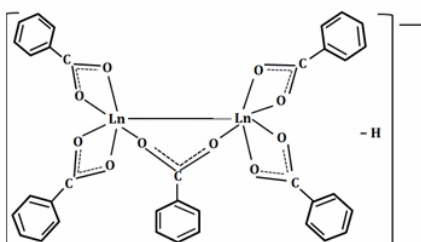
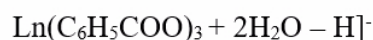
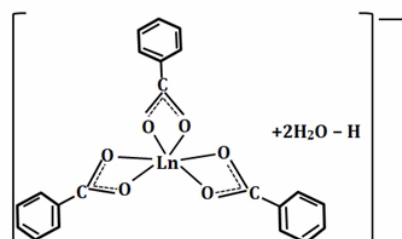
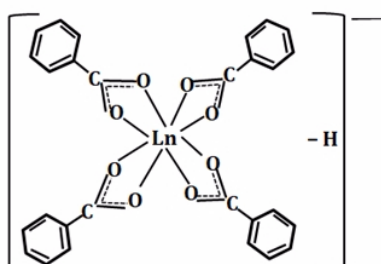
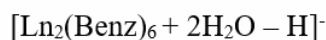
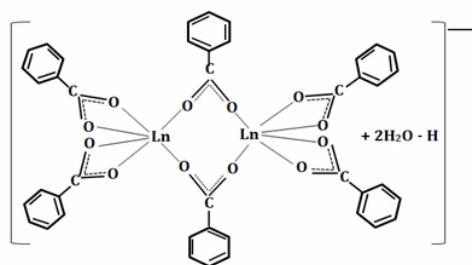
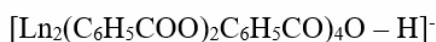
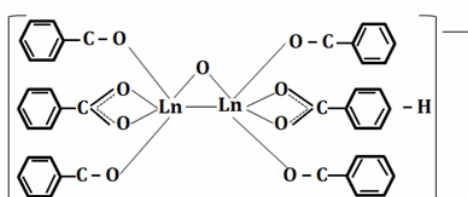
Hình 2b. Phổ khối lượng của [Eu₂(Benz)₆].H₂O

Trong phổ khối lượng, giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [5].

Kết quả phổ khối lượng cho thấy thành phần

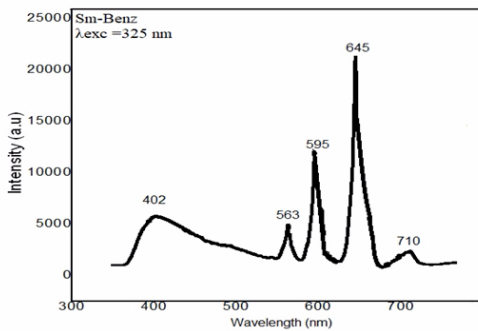
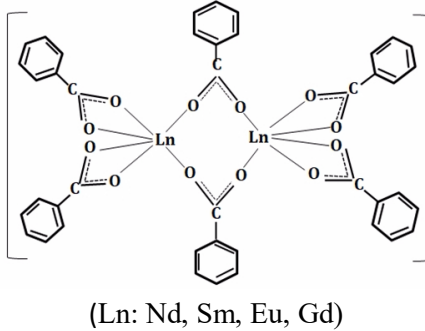
pha hơi của 4 phức chất tương đối giống nhau, đều gồm chủ yếu sự có mặt của sáu loại ion mạnh, sáu loại ion mạnh này tương ứng với xuất hiện sáu pic có cường độ mạnh. Pic thứ nhất có m/z lớn nhất đạt các giá trị lần lượt là 1050, 1062, 1066 và 1075 tương ứng với các phức chất benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử dime $[\text{Ln}_2(\text{Benz})_6 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}]^-$ của các phức chất. Kết quả này cho thấy, các phức chất đều tồn tại ở trạng thái dime $[\text{Ln}_2(\text{Benz})_6]$. Pic thứ hai có m/z lần lượt là 963, 974, 978, 989 tương ứng với các mảnh ion phức chất benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III) có công thức ion phân tử $[\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_4\text{O} - \text{H}]^-$. Pic thứ ba có m/z lần lượt là 876, 889, 893, 903 tương ứng với các mảnh ion phức chất benzoat của

Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III) có công thức ion phân tử $[\text{Ln}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_5 - \text{H}]^-$. Pic thứ tư có m/z lần lượt là 628, 634, 636, 641 tương ứng với các mảnh ion phức chất benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III) có công thức ion phân tử $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4 - \text{H}]^-$. Pic thứ năm có m/z lần lượt là 543, 549, 551, 555 tương ứng với các mảnh ion phức chất benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III) có công thức ion phân tử $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3 + 2\text{H}_2\text{O} - \text{H}]^-$. Pic thứ sáu có m/z lần lượt là 456, 465, 467, 471 tương ứng với các mảnh ion phức chất benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III) và Gd(III) có công thức ion phân tử $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_4 - \text{H}]^-$. (Ln theo thứ tự lần lượt là : Nd, Sm, Eu, Gd) Công thức cấu tạo của 6 ion mạnh được giả thiết như sau:

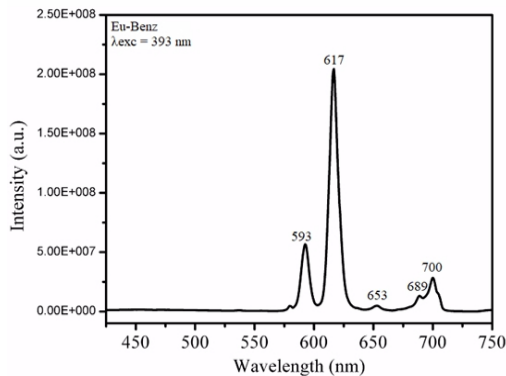


(Ln: Nd, Sm, Eu, Gd)

Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hồng ngoại, chúng tôi giả thiết rằng bốn phức chất đã tổng hợp đều là các phức chất hai nhân, ion đất hiếm có số phối trí 6, với công thức cấu tạo cầu nội được giả thiết như sau:



Hình 3a. Phổ huỳnh quang của $[Sm_2(Benz)_6].H_2O$



Hình 3b. Phổ huỳnh quang của $[Eu_2(Benz)_6].H_2O$

Đối với phức chất neodim benzoat, khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại ở 350 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất neodim benzoat xuất hiện ở vùng từ 350 ÷ 550nm với một cực đại phát xạ duy nhất ở 430 nm, sự

phát xạ này có cường độ rất mạnh, ứng với sự phát xạ ánh sáng tím, sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $^4F_{3/2} - ^4I_{9/2}$ của ion Nd^{3+} [6].

Dưới kích thích tử ngoại ở 325 nm, phức chất samari benzoat phát xạ huỳnh quang rất mạnh ở vùng 350 ÷ 750 nm với năm dải phát xạ rực rỡ ở 402 nm, 563 nm, 595 nm, 645 nm và 710 nm. Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng tím (402 nm), vùng lục (563 nm), vùng cam (595 nm) và vùng đỏ (645 nm; 710 nm). Các dải phát xạ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^4F_{7/2} - ^6H_{5/2}$ (403 nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$ (561 nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$ (596 nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$ (643 nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$ (710 nm) của ion Sm^{3+} [6]. Trong số năm dải phát xạ thì cực đại phát xạ ánh sáng màu cam ở 595 nm và màu đỏ ở 645 nm có cường độ mạnh nhất (hình 3a).

Khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 393 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất europi benzoat xuất hiện ở vùng từ 575 ÷ 720 nm. Phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 593 nm, 617 nm, 653 nm, 689 nm và 700 nm, trong đó cực đại phát xạ ở 653 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 593 nm và 700 nm có cường độ trung bình, còn cực đại phát xạ ở 617 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 : vùng cam (593 nm; 617 nm) và vùng đỏ (653 nm, 689 nm, 700 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^5D_0 - ^7F_1$ (593 nm), $^5D_0 - ^7F_2$ (617 nm), $^5D_0 - ^7F_3$ (653 nm), $^5D_0 - ^7F_4$ (689 nm), $^5D_0 - ^7F_5$ (700 nm), của ion Eu^{3+} [6].

Đối với phức chất gadolini benzoat, khi được bức xạ bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát ra một dải phát xạ có cường độ phát xạ tương đối mạnh, rộng trong vùng 350-650 nm, đỉnh phát xạ ở 450 nm, thuộc vùng ánh sáng lam chàm, sự phát xạ này phù hợp với chuyển mức năng lượng $^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$ của Gd^{3+} [6].

Cơ chế phát xạ huỳnh quang của các phức chất có thể được giải thích như sau [6]: Khi nhận được năng lượng kích thích, các phối tử chuyển từ trạng thái singlet sang trạng thái triplet; tiếp theo là quá trình chuyển năng lượng từ trạng thái triplet của phối tử sang Ln(III); cuối cùng là ion Ln^{3+} chuyển từ trạng thái kích thích về trạng thái cơ bản và phát xạ ánh sáng đặc trưng của ion đất hiếm.

Như vậy, các ion đất hiếm Ln^{3+} có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích từ ngoại ở 325 nm (Sm^{3+} , Gd^{3+}), ở 350 nm (Nd^{3+}) và ở 393 nm (Eu^{3+}) 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 benzoat đã ảnh hưởng một cách có hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất hai nhân benzoat của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III).
2. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy trong pha hơi của bốn phức chất đều xuất hiện các ion mảnh có m/z lớn nhất ứng đúng với khối lượng ion phân tử của phức chất hai nhân [$\text{Ln}_2(\text{Benz})_6 - \text{H}$] $^-$ (Ln^{3+} : Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} và Gd^{3+}). Thành phần pha hơi của 4 phức chất là tương tự nhau, đều gồm chủ yếu sự có mặt của 6 loại ion mảnh có tần suất rất lớn. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của 06 loại ion mảnh và ion phân tử của phức chất hai nhân với số phối trí 6 của ion đất hiếm.
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 phù hợp, do có quá trình chuyển năng lượng hiệu quả từ phối tử sang ion đất hiếm.

Trong 04 phức chất nghiên cứu thì phức chất của Sm(III) và Eu(III) phát quang mạnh và rực rỡ nhất trong vùng khả kiến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Linyan Yang, Yanping Zhang, Liwei Hu, Yunhe Zong, RuiliZhao, TianmingJin, WenGu (2018), "Synthesis, characterization and cell imaging properties of rare earth compounds based on hydroxamate ligand, *Journal of Rare Earths*", Volume 36, Issue 4, April 2018, Pages 418-423.
2. 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.
3. 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.
4. Nguyễn Thị Hiền Lan, Đào Thu Hương (2015), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất 2-Thiophenaxetat của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ", *Tạp chí Hoá học*, T. 53(3E12), tr. 51-55.
- 5 Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P. (2008) "Direct laser desorption/ionization mass spectrometry characterization of some aromatic lanthanide carboxylates", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 451, pp. 410-413.
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,