

TỔNG HỢP, TÍNH CHẤT CÁC PHỨC CHẤT CỦA Tb(III), Dy(III), Yb(III) VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ BENZOIC VÀ 2,2'-DIPYRIDINE-N-OXIDE

Đến tòa soạn 09-05-2023

Nguyễn Thị Hiền Lan*, Nguyễn Thị Tố Loan

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

* Email: lanntth.chem@tnue.edu.vn

SUMMARY

SYNTHESIS, PROPERTIES OF COMPLEXES OF Tb(III), Dy(III), Yb(III) WITH MIXED BENZOIC AND 2,2'-DIPYRIDINE-N-OXIDE

This paper presents the synthesis of several complexes of Ln (III) (Ln: Tb, Dy, Yb) with mixed ligands (benzoic and 2,2'-dipyridine-N-oxide). They are represented by the general formula of $\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Tb, Dy, Yb; Benz: Benzoate, DipyO: 2,2'-dipyridine-N-oxide). The characterization of these complexes has been studied by IR, thermal analysis, mass, and emission spectroscopy approaches. The results from IR spectroscopy suggested that complexes had been synthesized successfully, and the coordination modes of the ligands to Ln(III) centres had been investigated by IR spectroscopy. Mass spectroscopy findings showed that the synthesized complexes were monomers and that they are stable. In addition, thermal analysis indicates that they are all quite stable to heat. The emission spectra of the $\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$ displayed three bands arising from the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dominant transition located at 545 nm, the weaker $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transitions located at 490 and 587 nm, respectively. The emission spectra of the $\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$ displayed one band at 452 nm, meaning the $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{I}_{7/2}$ energy level of Yb^{3+} was observed. The results of our study demonstrated that these complexes exhibited room-temperature photoluminescence.

Keywords: Rare earth complex, benzoic acid, 2,2'-dipyridine-N-oxide.

1. MỞ ĐẦU

Trong ba thập kỷ qua, nhiều nghiên cứu đã tập trung phát triển các thiết bị có nguồn gốc hữu cơ, chẳng hạn như các thiết bị phát sáng hữu cơ (OLED), thiết bị quang điện, bóng bán dẫn, bơm laser quang học, chúng có nhiều ưu điểm, như: Chi phí thấp, nhẹ, khả năng tương thích với chất nền linh hoạt, so với các chất vô cơ tương ứng [1]. OLED đã được nghiên cứu trên khắp thế giới do

các ứng dụng tiềm năng của chúng [1,2]. Do đó, việc sử dụng các hợp chất hữu cơ và polyme liên hợp làm lớp hoạt động trong thiết bị OLED đã trở thành một trong những nội dung nghiên cứu quan trọng. Việc sử dụng các phức đất hiếm phát quang làm nguồn phát quang trong OLED được cho là một giải pháp đầy hứa hẹn cho vấn đề này [2]. Do các chuyển mức f-f độc đáo của chúng, hầu hết các ion đất hiếm thể hiện các dải phát xạ sắc nét vì cả trạng thái singlet và triplet đều tham gia vào

quá trình phát quang. Các công bố trước đây thường tập trung vào các phức chất β -diketone, tuy nhiên, các phức chất này bị hạn chế về mặt ứng dụng do kém bền hóa học và quang học [2]. Phức chất carboxylate đất hiếm bền với tia cực tím và bền hóa học, tuy nhiên, chúng ít được chú ý vì khả năng vận chuyển electron và hòa tan kém cũng như khả năng dễ bay hơi của chúng [2]. Để tạo ra một trường phối tử làm tăng khả năng vận chuyển electron, chúng tôi đã sử dụng hỗn hợp phối tử benzoic acid và 2,2'-dipyridine-N-oxide để tổng hợp phức chất với 3 ion đất hiếm (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+}). Với khả năng vận chuyển điện tích hiệu quả của hỗn hợp phối tử có vòng thơm, phức chất của Tb(III) đã phát xạ ánh sáng màu lục đơn sắc với cường độ rất mạnh.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

Các hóa chất: Benzoic acid, 2,2'-dipyridine-N-oxide, Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Yb_2O_3 , HCl, C_2H_5OH là hóa chất tinh khiết của hãng Merck. Nước sử dụng trong các thí nghiệm là nước cất 2 lần.

2.2. Tổng hợp phức chất

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử được mô phỏng theo tài liệu [3]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Hòa tan từng phối tử benzoic acid (HBenz) và 2,2'-dipyridine-N-oxide (DipyO) trong C_2H_5OH (nồng độ HBenz = 0,1M; nồng độ DipyO = 0,1M), trộn hai dung dịch này với nhau thu được dung dịch hỗn hợp phối tử. Cho từ từ dung dịch $LnCl_3$ (Ln: Tb, Dy, Yb) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa $LnCl_3$: HBenz : DipyO là 1 : 3 : 1. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng, khoảng 4,0 – 4,5 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%. Các phức chất thu được có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu tính chất của phức chất

Phương pháp phổ hồng ngoại được dùng để xác định sự hình thành phức chất, được ghi trên máy FTIR Affinity – IS, hãng SHIMADZU (Nhật) trong vùng có số sóng từ $(400 \div 4000) \text{ cm}^{-1}$, thực hiện tại khoa Hóa học, trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐH Quốc gia Hà Nội.

Phương pháp phân tích nhiệt được dùng để xác định khả năng phân hủy nhiệt của phức chất, được thực hiện trên máy SETARAM (Pháp) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 900°C với tốc độ nung 10°C/phút , thực hiện tại Khoa Hóa học – Trường ĐH Khoa học Tự nhiên – ĐH Quốc gia Hà Nội.

Phổ khối lượng được dùng để xác định công thức phân tử của các phức chất, 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 FL322, thực hiện tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 1 và 2 là kết quả phân tích phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt tương ứng của các phức chất, hình 1 là phổ khối lượng của các phức chất, hình 2 là công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất, hình 3 là phổ huỳnh quang của $Tb(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$ và $Yb(Benz)_2(DipyO)(H_2O)_2$. Công thức giả thiết của các phức chất được dựa trên cơ sở kết hợp kết quả phân tích phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng của chúng.

3.1 Kết quả phổ hấp thụ hồng ngoại

Kết quả phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại của phối tử và các phức chất được đưa ra ở bảng 1.

Bảng 1. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})

TT	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Ln-O})$	$\nu(\text{OH})$
1	HBenz	1676		1452				3068
2	DipyO	-	-	-	1232	1564		-
3	$\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1595	1402	1222	1525	540	3319
4	$\text{Dy}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1595	1411	1219	1525	540	3197
5	$\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	-	1595	1409	1222	1525	563	3298

Phổ hồng ngoại của HBenz xuất hiện dải hấp thụ ở 1676 cm^{-1} có cường độ rất mạnh được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm $-\text{COOH}$.

Phổ hồng ngoại của các phức chất có dạng rất giống nhau, chứng tỏ cách phối trí trong các phức chất là tương tự nhau. Trong phổ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện dải sóng có cường độ mạnh ở 1595 cm^{-1} , được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$, dải này đã bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong axit tự do, chứng tỏ trong các phức chất đã hình thành liên kết kim loại - phối tử làm cho liên kết CO trong phức chất bị yếu đi. Các dải ở $(1402 - 1411) \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm $-\text{COO}^-$. Dải ở 1232 cm^{-1} và 1564 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm NO và CN tương ứng trong phối tử DipyO đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp

hơn $(1219 - 1222) \text{ cm}^{-1}$ và 1525 cm^{-1} trong các phức chất. Điều này chứng tỏ trong các phức chất DipyO đã phối trí 2 càng với Ln^{3+} qua nguyên tử O của nhóm NO và qua nguyên tử N của CN làm cho liên kết N-O và C-N trong phức chất bị yếu đi [4]. Như vậy, trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm đã đồng thời phối trí với O của $-\text{COO}^-$ trong Benz^- và với O, N của NO và CN trong DipyO tạo thành phức chất vòng hai càng bền vững.

Ngoài ra trong phổ hồng ngoại của các phức chất còn xuất hiện dải ở 540 cm^{-1} được quy gán cho liên kết $\text{Ln}^{3+} - \text{O}$ trong các phức chất; dải ở vùng $(3197-3319) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động của nhóm $-\text{OH}$ trong H_2O , chứng tỏ phức chất đã tổng hợp đều chứa nước.

3.2. Kết quả phân tích nhiệt

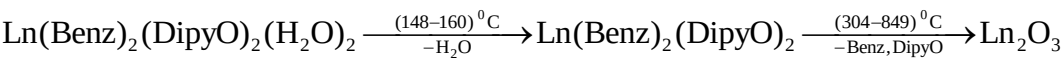
Kết quả phân tích gián đồ nhiệt của các phức chất được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Kết quả phân tích gián đồ nhiệt của các phức chất

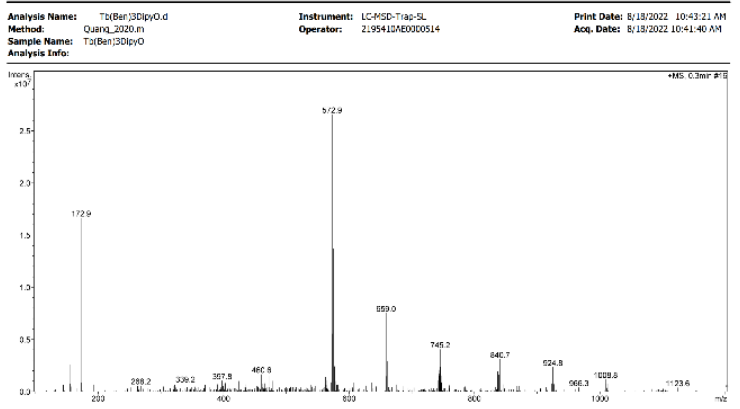
TT	Phức chất	Nhiệt độ xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng ($^{\circ}\text{C}$)	Quá trình xảy ra	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
					Lý thuyết	Thực nghiệm
1	$\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	148	Tách nước phối trí	$\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})$	34,21	36,20
		316	Phân hủy	$\text{Tb}(\text{Benz})_2$		
		449	Phân hủy	Tb_2O_3	35,69	39,40
		642-849	Thăng hoa			
2	$\text{Dy}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	157	Tách nước phối trí	$\text{Dy}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})$	33,95	36,46
		304	Phân hủy	$\text{Dy}(\text{Benz})_2$		
		482	Phân hủy	Dy_2O_3	34,42	38,30
		600-700	Thăng hoa			
3	$\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$	160	Tách nước phối trí	$\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})$	33,38	36,66
		310	Phân hủy	$\text{Yb}(\text{Benz})_2$		
		479	Phân hủy	Yb_2O_3	34,99	38,82
		600-700	Thăng hoa			

Trên giản đồ phân tích nhiệt của 3 phức chất đều xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng (148-160) °C, điều này được giả thiết cho quá trình tách 2 phân tử nước phối trí và phân hủy một phần phức chất. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả của phổ hồng ngoại của các phức chất. Trên đường TGA của giản đồ nhiệt các phức chất, ở các khoảng nhiệt độ (304-849) °C, xuất hiện ba hiệu

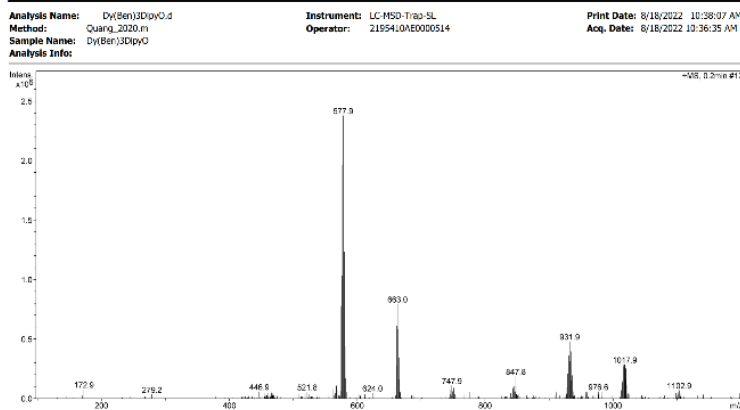
ứng mất khối lượng ứng với quá trình tiếp tục phân hủy và thăng hoa của các phức chất để tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln₂O₃. Kết quả tính toán lý thuyết tương đối phù hợp với số liệu thực nghiệm thu được. Trên cơ sở đó sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất có thể được giả thiết như sau:



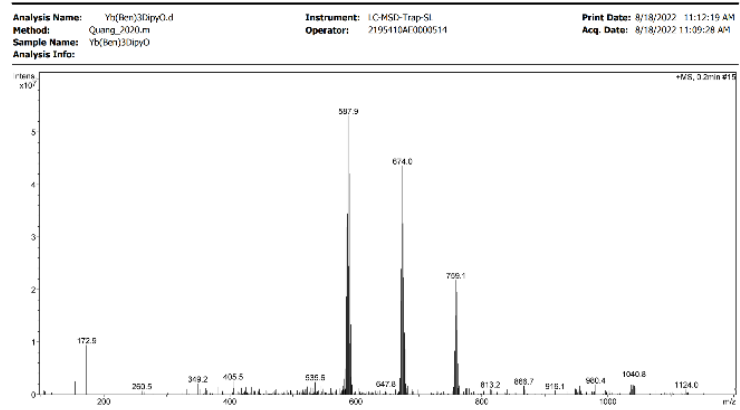
3.3. Kết quả phổ khối lượng



Hình 1a. Phổ khối lượng của Tb(Benz)₂(Dipyo)(H₂O)₂



Hình 1b. Phổ khối lượng của Dy(Benz)₂(Dipyo)(H₂O)₂

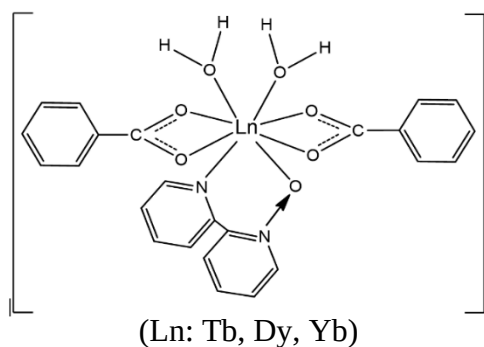


Hình 1c. Phổ khối lượng của Yb(Benz)₂(Dipyo)(H₂O)₂

Trên phổ khối lượng của 3 phức chất đều xuất hiện peak có cường độ mạnh nhất, có m/z lần lượt là 572; 576 và 587 tương ứng với các phức chất của Tb(III); Dy(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng tương ứng của các ion phân tử: $[\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})]^+$, $[\text{Dy}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})]^+$, $[\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})]^+$. Điều này chứng tỏ, trong điều kiện ghi phổ, sau khi tách hai phân tử nước phối trí, các phức chất đều có chung công thức phân tử: $[\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})]$ (Ln: Tb, Dy, Yb).

Ngoài ra, trên phổ khối lượng của 3 phức chất còn xuất hiện pic có m/z = 173, pic này được quy gán cho sự có mặt của ion phối tử $[\text{DipyO}]^+$.

Như vậy, từ kết quả phổ khối lượng của các phức chất (đều xuất hiện các peak có giá trị m/z ứng đúng với khối lượng mol của các ion phân tử: $[\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})]^+$ (Ln: Tb, Dy, Yb)), kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại (đều xuất hiện các dao động chỉ ra sự phối trí của ion kim loại Ln^{3+} với O của $-\text{COO}^-$ trong Benz⁻ và với O, N của NO và CN trong DipyO; các dao động đặc trưng cho sự có mặt của OH trong H_2O) và kết quả phân tích nhiệt (đều xuất hiện hiệu ứng tách nước ở nhiệt độ của mất nước phối trí), công thức cấu tạo của phức chất đã được giả thiết, đó là các monome hai cặng, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8, chúng có dạng như sau:

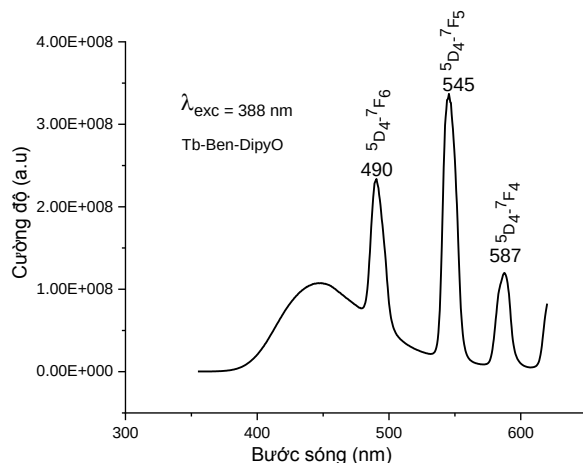


Hình 2. Công thức cấu tạo giả thiết của $\text{Ln}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$

3.4. Kết quả phổ huỳnh quang

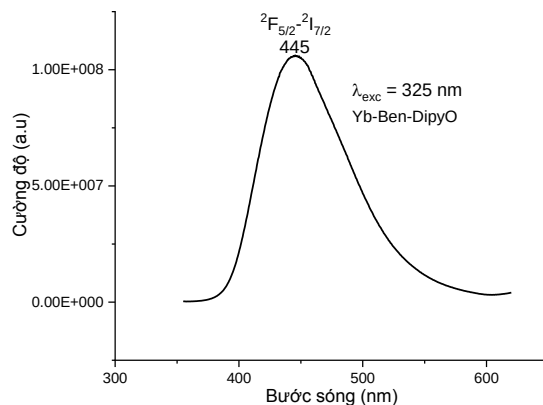
Nghiên cứu khả năng phát quang của các phức chất thấy rằng, phức chất hỗn hợp phối tử của Tb

(III) có phổ phát quang xuất hiện ở vùng từ 450 ÷ 600 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng ở 328 nm, phức chất này phát quang với ba cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 490 nm, 545 nm, 587 nm (hình 3a), trong đó cực đại phát xạ màu lục ở 545 nm có cường độ mạnh nhất, tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$.



Hình 3a. Phổ huỳnh quang của $\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$

Cực đại phát xạ màu lam có cường độ trung bình ở 490 nm tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$. Dải màu lục ở 587 nm có cường độ yếu nhất, tương ứng với chuyển dời $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ của ion Tb^{3+} . Đây là các chuyển mức năng lượng đặc trưng của ion Tb^{3+} khi bị kích thích [5].



Hình 3b. Phổ huỳnh quang của $\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyO})(\text{H}_2\text{O})_2$

Khi được bức xạ bởi ánh sáng tử ngoại ở 325 nm,

trên phổ huỳnh quang của phức chất hỗn hợp phối tử của Yb(III) xuất hiện cực đại phát xạ có cường độ rất mạnh ở 452 nm (hình 3b), phát xạ này thuộc vùng ánh sáng màu lam chàm, tương ứng với chuyển mức năng lượng $^2F_{5/2} \rightarrow ^2I_{7/2}$ của ion Yb³⁺ [6].

Như vậy, các ion đất hiếm Ln³⁺ có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích phù hợp 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. Cường độ phát xạ huỳnh quang của Tb³⁺ và Yb³⁺ trong phức chất nghiên cứu mạnh hơn nhiều so với phức chất của 2 đất hiếm này trong trường hỗn hợp phối tử khác [7-9]. Các kết quả này chứng tỏ trường hỗn hợp phối tử HBenz-DipyO đã ảnh hưởng rất hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 03 phức chất đơn nhân của Tb(III), Dy(III), Tb(III) với hỗn hợp phối tử benzoic và 2,2'-dipyridine-N-oxide.

Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa ion đất hiếm với các phối tử thông qua: Nguyên tử O của 2 phối tử benzoat, nguyên tử N, O của một phối tử 2,2'-dipyridyl N-oxide, 2 nguyên tử O của 2 phối tử H₂O. Phương pháp phân tích nhiệt cho thấy các phức chất có nước phối trí, đã đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất. Phương pháp phổ khối lượng chỉ ra rằng 03 phức chất đều tồn tại ở dạng monome, chúng tương đối bền trong điều kiện ghi phổ, các phức chất có cùng công thức phân tử: Ln(Benz)₂(DipyO)(H₂O)₂ (Ln: Tb, Dy, Yb). Từ các phương pháp nghiên cứu đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của phức chất, trong phức chất đơn nhân, ion đất hiếm được phối trí 2 càng và có số phối trí 8. Hai phức chất hỗn hợp phối tử của Tb(III) và Yb(III) đều có khả năng phát xạ huỳnh quang đặc trưng khi được kích thích bởi bước sóng có năng lượng phù hợp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Desheng Zhu, Congkai Wang, FengJiang, (2018). White light-emitting Ba_{0.05} Sr_{0.95} WO₄:Tm³⁺Dy³⁺ phosphors. *Journal of Rare Earths*, **36**(4), 346-352.
- [2] Liming Zhang, Bin Li, Shumei Yue, Mingtao Li, Ziruo Hong, Wenlian Li, (2008). A terbium (III) complex with triphenylamine-functionalized ligand for organic electroluminescent device. *Journal of Luminescence*, **128**(2008), 620-624.
- [3] Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, Zhi-Hua Gao, Rui-Fen Wang, Jian-Jun Zhang, (2007). Synthesis, crystal structure and properties of two ternary rare earth complexes with aromatic acid and 1,10-phenanthroline. *Journal of Alloys and Compounds*, **463**, 338-342.
- [4] Bing Yan, Yi Shan Song, (2004). Spectroscopic Study on the Photophysical Properties of Lanthanide Complexes with 2, 2' - Bipyridine-N, N/-dioxide. *Journal of Fluorescence*, **14**(3), 289-294.
- [5] 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*, **36**(4), 418-423.
- [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*, **5**, 183-202.
- [7] Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Trường Giang, (2019). Tổng hợp, tính chất và khả năng phát quang của phức chất axetylsalixylat của Tb(III), Yb(III). *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học* **24**(2), 121-125.
- [8] Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Hoàn, (2021). Tổng hợp, tính chất và khả năng phát quang của phức chất hỗn hợp phối tử salixylic và

2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Dy (III), Er(III), Tb(III), Yb(III). *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **26(4B)**, 6-10.

[9] Nguyễn Thị Hiền Lan, Phạm Thị Nhung, (2016). Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức

chất 2-phenoxybenzoat của Tb(III), Yb(III) và phức chất hỗn hợp của chúng với o-phenantrolin. *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, **21(1)**, 112-119.