

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG CỦA
PHỨC CHẤT Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III) VỚI HỖN HỢP PHỐI TỬ
2-PHENOXYBENZOAT VÀ O-PHENANTROLIN**

Đến tòa soạn 3 - 9 - 2017

Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Văn Trung

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

SUMMARY

**PREPARATION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION OF
COMPLEXES OF Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III) WITH MIXED
LIGANDS 2-PHENOXYBENZOATE AND O-PHENANTROLINE**

Some mixed ligands complexes of rare earth elements with 2-phenoxybenzoate and o-phenantroline with the general formula $[Ln(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$ (Ln: Eu, Gd, Tb, Yb; Pheb: 2-phenoxybenzoate; Phen: o-phenantroline) have been prepared. The luminescence properties of mixed ligands 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 Gd(III) and Yb(III) complexes displayed only one narrow band arising from ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$ and ${}^2F_{5/2} - {}^2F_{7/2}$ respectively. The emission spectrum of the Eu (III) complex displayed four bands arising from ${}^5D_0 - {}^7F_1$, ${}^5D_0 - {}^7F_2$, ${}^5D_0 - {}^7F_3$, ${}^5D_0 - {}^7F_4$ transitions; On the other hand the emission spectrum of the Tb (III) complex displayed four bands arising from ${}^5D_4 - {}^7F_6$, ${}^5D_4 - {}^7F_5$, ${}^5D_4 - {}^7F_4$, ${}^5D_4 - {}^7F_3$ transitions.

Keywords: *complex, rare earth, 2-phenoxybenzoic acid, o-phenantrolin.*

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu mới có khả năng phát quang thu hút được sự quan tâm nghiên cứu của nhiều 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 2-phenoxybenzoat và

o-phenantrolin 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 hỗn hợp phối tử 2-phenoxybenzoat và o-phenantrolin của Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III).

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất hỗn hợp phối tử của Ln (III) với axit 2-phenoxybenzoic vào-phenantrolin

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 hai phối tử axit 2-phenoxybenzoic (HPheb) và o-phenantrolin (Phen) trong C₂H₅OH tuyệt đối cho đến khi thu được dung dịch trong suốt. Đổ từ từ dung dịch chứa LnCl₃ (Ln: Eu, Gd, Tb, Yb) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa LnCl₃ : 2-phenoxybenzoic : o-phenantrolin là 1 : 2 : 2. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ 60°C, khoảng 2-2,5 giờ, kết tủa phức chất từ từ tách ra. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp. 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

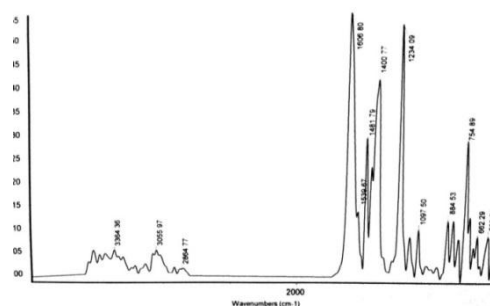
Phổ hấp thụ hồng ngoại của các chất được ghi trên máy Shimadzu 1800 trong vùng từ (400 ÷ 4000) cm⁻¹. Mẫu được chế tạo bằng cách nghiền nhỏ và ép viên với KBr, thực hiện tại khoa

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°C, 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.

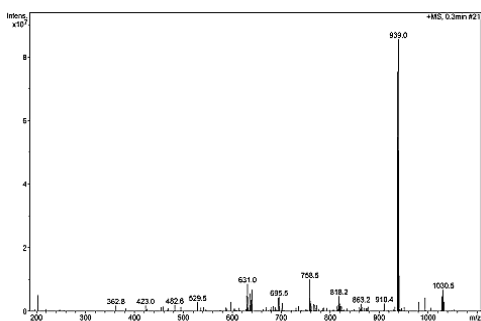
Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang NanoLog Horiba iHR 550 được trang bị với cuvet thạch anh, thực hiện tại phòng quang phổ, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

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 khối lượng. Hình 1, 2 là phổ hấp thụ hồng ngoại và phổ khối lượng của phức chất [Eu(Pheb)₂(Phen)₂]Cl. Hình 3, 4, 5, 6 là phổ huỳnh quang của các phức chất hỗn hợp phối tử của Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III) tương ứng.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của [Eu(Pheb)₂(Phen)₂]Cl

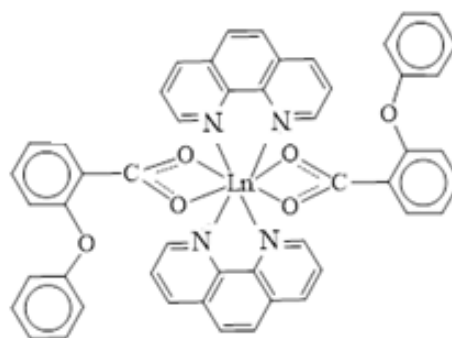


Hình 2. Phổ khối lượng của $[Eu(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$

Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất hỗn hợp phối tử xuất hiện dải có cường độ mạnh ở vùng $(1606 \div 1626) \text{ cm}^{-1}$ được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm C=O, chúng dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với phổ của HPheb tự do (1688 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 $-\text{COO}^-$. Mặt khác, trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải trong vùng $(1538 - 1547) \text{ cm}^{-1}$, các dải này được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết C=N trong các phức chất, 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 Phen tự do (1588 cm^{-1}). Như vậy trong phức chất hỗn hợp phối tử, sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm Ln^{3+} được thực hiện qua hai nguyên tử oxi của nhóm $-\text{COO}^-$ trong 2-phenoxybenzoat và qua hai nguyên tử N trong phenantrolin.

Trên phổ khối lượng của các phức chất hỗn hợp phối tử đều xuất hiện pic có m/z lớn nhất bằng 939, 944, 945 và

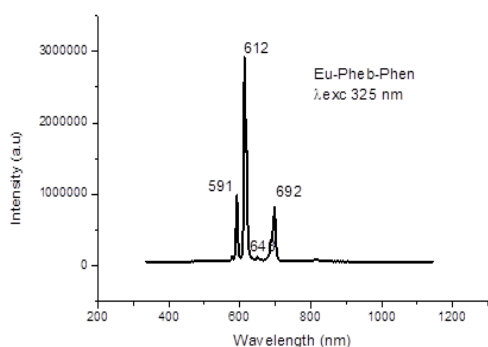
960 tương ứng với các phức chất của Eu(III) , Gd(III) , Tb(III) , Yb(III) . Các giá trị này ứng đúng với công thức ion phân tử $[\text{Ln}(\text{Pheb})_2(\text{Phen})_2]^+$ của các phức chất (Ln : Eu, Gd, Tb, Yb; Pheb: 2-phenoxybenzoat; Phen: o-phenantrolin). Từ kết quả phổ khối lượng, kết hợp với các dữ liệu 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 8. Trên cơ sở này chúng tôi giả thiết công thức cấu tạo của phức chất như sau:



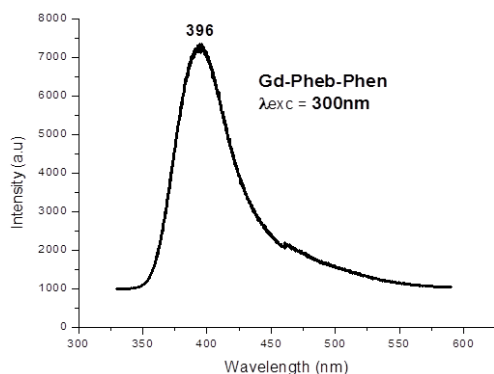
(Ln: Eu, Gd, Tb, Yb)

Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất thấy rằng, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Eu(III) xuất hiện ở vùng từ $550 \div 800 \text{ nm}$. Khi bị kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm , phức chất này phát xạ huỳnh quang với bốn cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 591 nm , 612 nm , 648 nm và 692 nm (hình 3), trong đó cực đại phát xạ ở 648 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 591 nm và 692 nm có cường độ trung bình và tương đương nhau, cực đại phát xạ ở 612 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 (592 nm ;

612 nm) và vùng đỏ (648 nm, 692 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^5D_0 - ^7F_1$ (591 nm), $^5D_0 - ^7F_2$ (612 nm), $^5D_0 - ^7F_3$ (648 nm), $^5D_0 - ^7F_4$ (692 nm), của ion Eu^{3+} [6].



Hình 3. Phổ huỳnh quang của $[Eu(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$

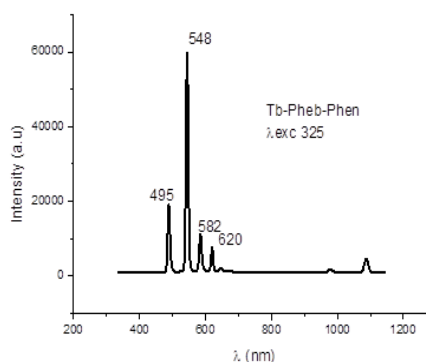


Hình 4. Phổ huỳnh quang của $[Gd(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$

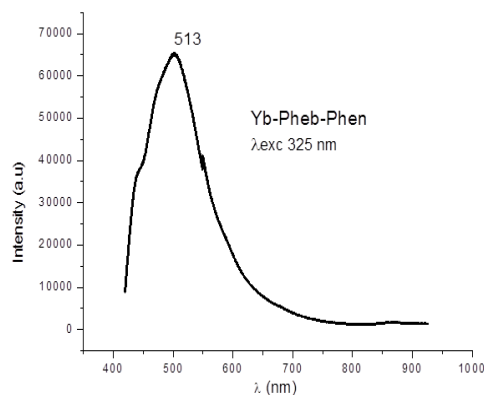
Đối với phức chất của Gd(III), khi được bức xạ bởi ánh sáng tử ngoại ở 300 nm, phức chất này phát ra một dải phát xạ duy nhất, sắc nét và có cường độ phát xạ rất mạnh (hình 4), phát xạ này thuộc vùng ánh sáng tím ở 403 nm, sự phát xạ này phù hợp với chuyển mức năng lượng $^6P_{7/2} - ^8S_{7/2}$ của Gd^{3+} [6].

Phổ phát xạ huỳnh quang của phức

chất Tb(III) xuất hiện ở vùng từ 420 ÷ 650 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang với bốn cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 495 nm, 548 nm, 582 nm và 620 nm (hình 5), 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 lục (495 nm; 548 nm) và vùng cam (582 nm; 620 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời, $^5D_4 - ^7F_6$ (495 nm), $^5D_4 - ^7F_5$ (548 nm), $^5D_4 - ^7F_4$ (582 nm), $^5D_4 - ^7F_3$ (620 nm) của Tb^{3+} [6].



Hình 5. Phổ huỳnh quang của $[Tb(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$



Hình 6. Phổ huỳnh quang của $[Yb(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$

Đối với phức chất của Yb(III), khi được kích thích bởi bức xạ tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang trong khoảng 450-650 nm với một cực đại phát xạ có cường độ rất mạnh ở 513 nm (hình 3.16), tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng lục. Sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $^2F_{5/2} - ^2F_{7/2}$ của Yb^{3+} [6].

Có thể giải thích cơ chế phát xạ huỳnh quang của các phức chất 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 Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} và Yb^{3+} đều có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích tử 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 hỗn hợp 2-phenoxybenzoat – o-phenantrolin đã ảnh hưởng một cách có hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

IV. KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp được 04 phức chất hỗn hợp phối tử 2-phenoxybenzoat và o-phenantrolin của Eu(III), Gd(III), Tb(III), Yb(III).
2. Phương pháp phổ hấp thụ hồng

ngoại và phổ khối lượng đã xác định các phức chất có cùng công thức phân tử $[Ln(Pheb)_2(Phen)_2]Cl$.

3. Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của ion phức chất, trong đó ion đất hiếm phối trí hai càng qua 2 nguyên tử oxi của COO^- của 2 phối tử 2-phenoxybenzoat và qua 2 nguyên tử nitơ của 2 phối tử o-phenantrolin.

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. Trong 04 phức chất nghiên cứu thì phức chất của Eu(III) và Tb(III) phát quang mạnh và rực rỡ nhất.

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. 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*, Vol. 463, pp. 338-342.

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).

Tiếp theo trang 12

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. Burak Ay, Nurhayat Doğan, Emel Yildiz, İbrahim Kani (2015), “A novel three dimensional samarium(III) coordination polymer with an unprecedented coordination mode of the 2,5-pyridinedicarboxylic acid ligand: Hydrothermal synthesis, crystal structure and luminescence property”, *Polyhedron*, Vol. 88, pp. 176-181.

4. Seira Shintoyo, Takeshi Fujinami, Naohide Matsumoto, Masanobu Tsuchimoto, Marek Weselski, Alina

Bieńko, Jerzy Mrozinski (2015), “Synthesis, crystal structure, luminescent and magnetic properties of europium(III) and terbium(III) complexes with a bidentate benzoate and a tripod N_7 ligand containing three imidazole, $[Ln^{III}(H_3L)benzoate](ClO_4)_2 \cdot H_2O \cdot 2MeOH$ ($Ln^{III} = Eu^{III}$ and Tb^{III} ; H_3L : tris[2-(((imidazol-4-yl)methylidene)amino)ethyl]amine)”, *Polyhedron*, Vol. 91, pp. 28-34.

5. Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, et. al, (2008), "Synthesis, crystal structure and properties of two ternary rare earth complexes with aromatic acid and 1,10-phenanthroline", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, pp. 338-342.