



Tổng hợp, tính chất, khả năng phát quang phức chất hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và 1,10-phenantrolin của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ

Synthesis, properties, luminescence of mixed ligands complexes of acetylsalicylate and 1,10-phenanthroline with some light rare earth elements

Nguyễn Thị Hiền Lan*, Nguyễn Thị Tố Loan

Trường Đại học Sư phạm - Đại học Thái Nguyên

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

ARTICLE INFO

Received: 08/3/2021

Accepted: 15/6/2021

Published: 15/10/2021

Keywords:

Rare earth, acetylsalicylic, 1,10-phenanthroline, complexes, luminescence.

ABSTRACT

Mixed ligands complexes of acetylsalicylic and 1,10-phenanthroline of Ln(III) with the general formula $\text{Ln}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Nd, Sm, Eu; AcSa-: Acetylsalicylate, Phen: 1,10-phenanthroline) have been prepared. The characterization of these complexes have been studied by IR, thermal analysis and mass-spectroscopy methods; The luminescence of complexes was investigated by measuring the excitation and emission spectra. IR spectra suggest that complexes have been synthesised successfully. Mass-spectroscopy showed that the complexes are monomers and they are stable. The intramolecular ligand-to-rare earth energy transfer mechanisms were discussed. The emission spectra of $\text{Eu}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ consist of the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ and $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dominant transitions located at 614 nm and 593 nm, the weaker $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ transition located at 699 nm, the weakest $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ transition located at 654 nm. The emission spectra of the $\text{Sm}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ displayed three bands, in there, the $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{7/2}$ and $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{9/2}$ equivalent transitions located at 599 nm and 645 nm, the weakest $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{5/2}$ transition located at 564 nm. The emission spectra of the $\text{Nd}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ displayed one band at 440 nm, i.e. $^4\text{F}_{3/2} - ^4\text{I}_{9/2}$ energy level of Nd^{3+} was observed. These complexes showed room-temperature photoluminescence.

Giới thiệu chung

Axetylsalixylic còn có tên y học là aspirin, ngoài hoạt tính sinh học, với đặc điểm có vòng thơm trong phân tử, phức chất của axetylsalixylic với các nguyên tố đất hiếm còn có khả năng xạ phát huỳnh quang, đặc biệt khi cầu nội phức chất là hỗn hợp phối tử

đều mang vòng thơm thì khả năng phát quang của chúng lại càng mạnh mẽ. 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, trong vật liệu quang điện [1, 2, 3]. Công trình này trình bày kết quả tổng hợp, tính chất và khả năng phát xạ huỳnh quang của các phức chất tạo bởi hỗn hợp phối tử

<https://doi.org/10.51316/jca.2021.134>

axetylsalixylic, 1,10-phenantrolin với một số nguyên tố đất hiếm nhẹ.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Tổng hợp phức chất

Các hóa chất được sử dụng là: Axit axetylsalixylic (99,99%, Merck), 1,10-phenantrolin (99,8%, Merck), Nd_2O_3 (99,999%, Sigma-Aldrich), Sm_2O_3 (99,999%, Sigma-Aldrich), Eu_2O_3 (99,999%, Sigma-Aldrich).

Quy trình tổng hợp các phức chất hỗn hợp phối tử được mô phỏng theo tài liệu [4]. Cách tiến hành cụ thể như sau: Các phối tử axit axetylsalixylic (HAcSa) và 1,10-phenantrolin (Phen) được hòa tan riêng rẽ trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, trộn hai dung dịch này với nhau ta thu được dung dịch hỗn hợp phối tử. Cho từ từ dung dịch chứa LnCl_3 (Ln: Nd, Eu, Sm) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa LnCl_3 : HAcSa : Phen là 1 : 3 : 1. Hỗn hợp được khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng, khoảng 3,5 – 4,0 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.

Các phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại của các chất được ghi trên máy FTIR Affinity – IS, hãng SHIMADZU (Nhật) trong vùng có số sóng từ $(400 \div 4000) \text{ cm}^{-1}$, mẫu được nghiền nhỏ

và ép viên với KBr, thực hiện tại khoa Hóa học, trường Đại học Khoa học Tự nhiên – ĐHQG Hà Nội.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy SETARAM Labsys TG trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ với tốc độ đốt nóng $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại Viện Hóa học, Viện Hàn Lâm KH và CN Việt Nam.

Phổ khối lượng được ghi trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), nguồn ion: ESI, nhiệt độ khí làm khô $325 \text{ }^\circ\text{C}$, 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 Nano Log Horiba iHR 550 được trang bị với cuvet thạch anh, thực hiện tại phòng quang phổ, trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.

Kết quả và thảo luận

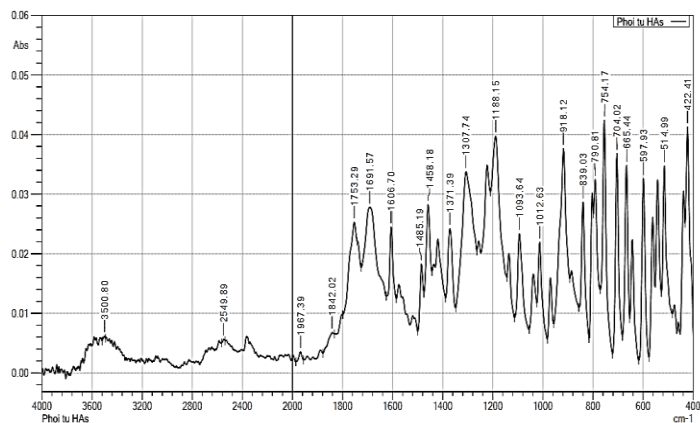
Bảng 1 và 2 là kết quả phân tích phổ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Hình 1 là phổ hồng ngoại của HAcSa, Phen và $\text{Sm}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hình 2 là giản đồ phân tích nhiệt của $\text{Sm}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Eu}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hình 3 là phổ khối lượng của $\text{Sm}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Eu}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hình 4 là công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất, công thức giả thiết của các phức chất được dựa trên cơ sở kết hợp kết quả phân tích phổ hấp thụ hồng ngoại, phân tích nhiệt và phổ khối lượng. Hình 5 là phổ huỳnh quang của các phức chất Nd(III), Sm(III), Eu(III).

Bảng 1: Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của các hợp chất (cm^{-1})

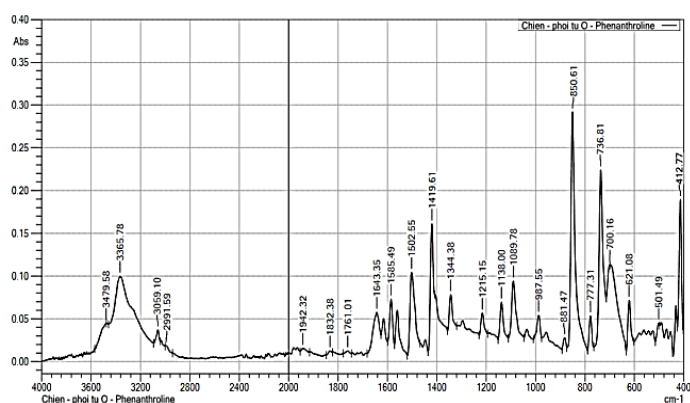
TT	Hợp chất	$\nu(\text{COOH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	$\nu(\text{OH})$
1	HAcSa	1753 1691	-	1458	2549	1606	-		3500
2	Phen	-	-	-	3059	1643	1585		3365
3	$\text{Nd}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$		1591	1458	2900	1656	1541	530	3338
4	$\text{Sm}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	1593	1456	2881	1620	1535	530	3057
5	$\text{Eu}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-	1593	1458	2883	1622	1539	530	3315

Phổ hấp thụ hồng ngoại của axit axetylsalixylic xuất hiện dải hấp thụ ở $(1691-1753) \text{ cm}^{-1}$ 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 $-\text{COOH}$.



Hình 1a: Phổ hồng ngoại của HACsa



Hình 1b: Phổ hồng ngoại của Phen

Phổ hấp thụ hồng ngoại của 1,10-phenantrolin xuất hiện dải hấp thụ ở 1585 cm^{-1} , dải này được quy gán cho dao động của liên kết $\text{C}=\text{N}$.

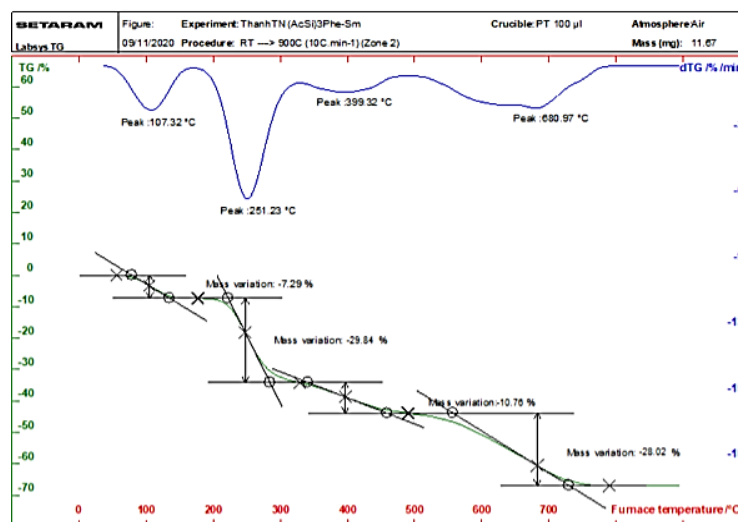
Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng ($1591 \div 1593$) cm^{-1} , được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $-\text{COO}-$. Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng trong phổ hấp thụ hồng ngoại của HACsa ($1691\text{-}1753$) cm^{-1} , chứng tỏ trong các phức chất không còn nhóm $-\text{COOH}$ tự do, mà đã hình thành sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm $-\text{COO}-$ làm cho liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong phức chất bị yếu đi. Đồng thời, trong phức chất hỗn hợp phối tử đều xuất hiện dải ở vùng ($1535 \div 1541$) cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết $\text{C}=\text{N}$, dải

này đã bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hấp thụ hồng ngoại của 1,10-phenantrolin (1585 cm^{-1}), điều này chứng tỏ 1,10-phenantrolin đã tham gia phối trí với ion đất hiếm qua hai nguyên tử N và việc phối trí của 1,10-phenantrolin đã làm thay đổi mật độ electron trong cầu nội phối trí. Như vậy, trong phức chất hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm đã đồng thời phối trí với O của $\text{COO}-$ trong AcSa- và với N của CN trong Phen. Các dải ở 530 cm^{-1} quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{Ln}^{3+}\text{-O}$.

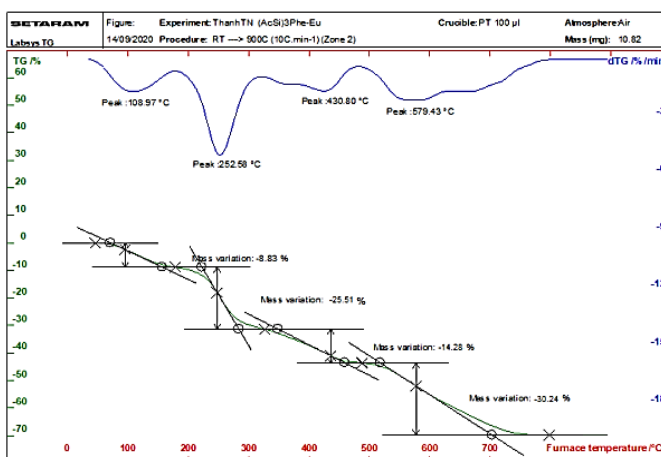
Ngoài ra, phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất còn xuất hiện dải ở vùng ($3057 \div 3338$) cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$ trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất này ở trạng thái chứa nước.

Bảng 2: Kết quả phân tích nhiệt của các phức chất

TT	Phức chất	Nhiệt độ tách cấu tử (°C)	Cấu tử tách	Phần còn lại	Khối lượng mất (%)	
					Lý thuyết	Thực nghiệm
1	Nd(AcSa) ₃ (Phen).3H ₂ O	103	H ₂ O	Nd(AcSa) ₃ (Phen)	5,90	6,39
		242	Nd ₂ O ₃		81,63	77,08
		383				
		538				
2	Sm(AcSa) ₃ (Phen).3H ₂ O	107	H ₂ O	Sm(AcSa) ₃ (Phen)	5,86	7,29
		251	Sm ₂ O ₃		81,10	75,91
		399				
		680				
3	Eu(AcSa) ₃ (Phen).3H ₂ O	108	H ₂ O	Eu(AcSa) ₃ (Phen)	5,85	8,83
		252	Eu ₂ O ₃		80,93	78,86
		430				
		579				



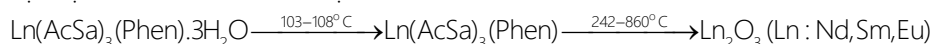
Hình 2a: Giảm đồ phân tích nhiệt của Sm(AcSa)₃(Phen).3H₂O



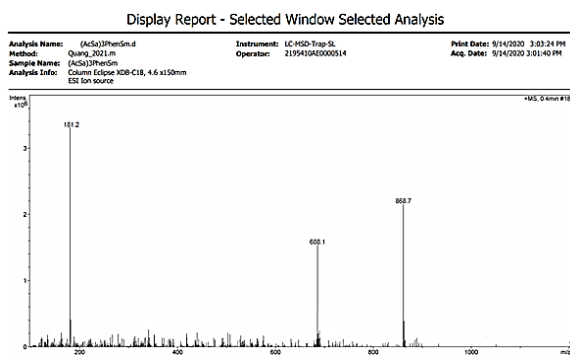
Hình 2b: Giảm đồ phân tích nhiệt của $\text{Eu}(\text{AcSa})_3(\text{Phen}).3\text{H}_2\text{O}$

Trên giảm đồ phân tích nhiệt của các phức chất thấy rằng trong khoảng nhiệt độ từ (103– 108) °C xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA. Chứng tỏ 3 phức chất trên có chứa nước hydrat, kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hấp thụ hồng ngoại.

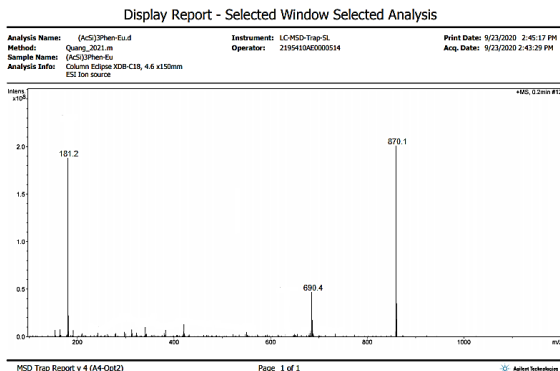
Trên đường TGA của giảm đồ phân tích nhiệt các phức chất, ở nhiệt độ lớn hơn 108 °C xuất hiện



các hiệu ứng giảm khối lượng ở khoảng từ 242÷ 680 °C, chứng tỏ khi bị đốt nóng, các phức chất đã bị phân hủy và cháy cho sản phẩm cuối cùng là các oxit đất hiếm Ln_2O_3 . Kết quả tính toán lí thuyết tương đối phù hợp với số liệu thực nghiệm thu được. Trên cơ sở đó, có thể giả thiết sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất như sau:



Hình 3a: Phổ khối lượng của $\text{Sm}(\text{AcSa})_3(\text{Phen}).3\text{H}_2\text{O}$



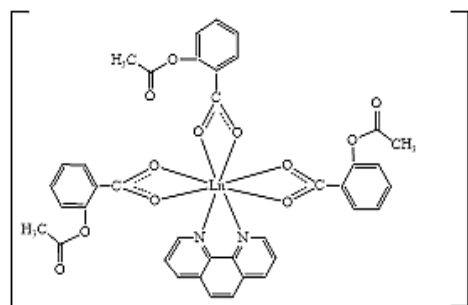
Hình 3b: Phổ khối lượng của $\text{Eu}(\text{AcSa})_3(\text{Phen}).3\text{H}_2\text{O}$

Phổ khối lượng của các phức chất cho thấy, pha hơi của các phức chất có thành phần rất đơn giản và tương tự nhau, đều gồm 3 pic có cường độ mạnh, trong đó, pic thứ nhất có cường độ mạnh nhất, có m/z cực đại lần lượt đạt các giá trị là: 862; 868 và 870 tương ứng với các phức chất của Nd(III), Sm(III) và Eu(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của mảnh ion phân tử monome $[\text{Ln}(\text{AcSa})_3(\text{Phen}) + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu), chứng tỏ các phức chất tồn tại dạng $\text{Ln}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})$ và chúng bền trong điều kiện ghi phổ [5].

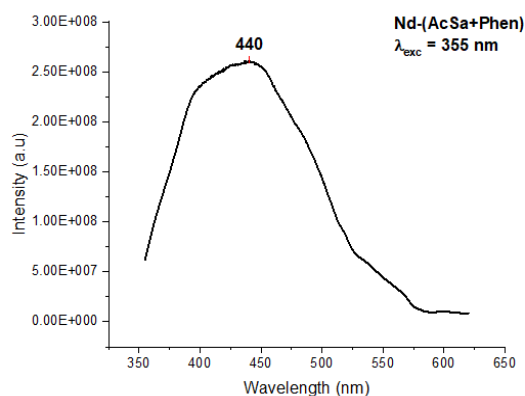
Kết hợp kết quả phổ khối lượng với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại, công thức cấu tạo giả thiết của phức chất đã được đưa ra, đó là các monome hai càng, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8 (hình 4).

Nghiên cứu khả năng phát quang của các phức chất thấy rằng, khi được kích thích bởi năng lượng ở 355 nm, phổ phát xạ huỳnh quang phức chất hỗn hợp phối tử của Nd(III) xuất hiện ở vùng 350÷ 500 nm với một cực đại phát xạ duy nhất ở 440 nm, cực đại này có cường độ rất mạnh với sự phát xạ của ánh sáng

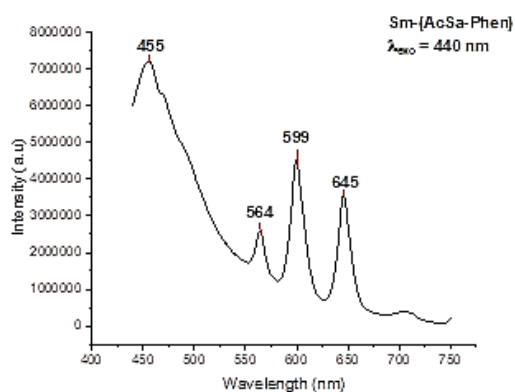
tím. Sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời $4F_{3/2} - 4I_{9/2}$ của ion Nd^{3+} [6].



Hình 4: Công thức cấu tạo giả thiết của $Ln(AcSa)_3(Phen)$

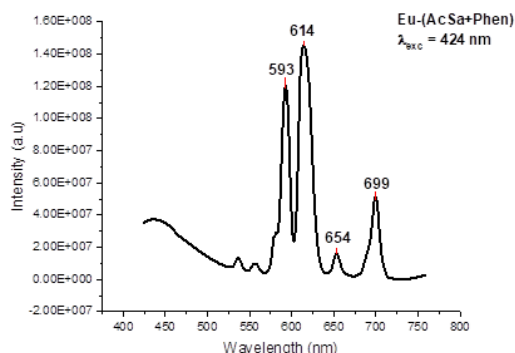


Hình 5a: Phổ phát xạ huỳnh quang của $Nd(AcSa)_3(Phen).3H_2O$



Hình 5b: Phổ phát xạ huỳnh quang của $Sm(AcSa)_3(Phen).3H_2O$

Dưới kích thích tử ngoại ở 440 nm, phức chất hỗn hợp phối tử của Sm(III) phát xạ huỳnh quang rất mạnh ở vùng 450 ÷ 750 nm với bốn dải phát xạ có cường độ mạnh ở 455 nm, 564 nm, 599 nm, 645 nm. Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng xanh dương (455 nm), vùng lục (564 nm), vùng cam (599 nm) và vùng đỏ (645 nm).



Hình 5c: Phổ phát xạ huỳnh quang của $Eu(AcSa)_3(Phen).3H_2O$

Các dải phát xạ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $4G_{5/2} - 6H_{3/2}$ (455 nm), $4G_{5/2} - 6H_{5/2}$ (564 nm), $4G_{5/2} - 6H_{7/2}$ (599 nm), $4G_{5/2} - 6H_{9/2}$ (645 nm) của ion Sm^{3+} [6]. Trong số bốn dải phát xạ thì cực đại phát xạ ánh sáng màu cam ở 599 nm và màu đỏ ở 645 nm có cường độ mạnh nhất.

Khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 424 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và 1,10-phenantrolin của Eu(III) xuất hiện ở vùng từ 550 ÷ 720 nm. Phức chất này phát xạ huỳnh quang với bốn cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 593 nm, 614 nm, 654 nm và 699 nm, trong đó cực đại phát xạ ở 654 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 593 nm và 699 nm có cường độ trung bình, còn cực đại phát xạ ở 614 nm có cường độ mạnh nhất. Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất hiện ánh sáng của miền trông thấy: vùng cam (593 nm; 614 nm) và vùng đỏ (654 nm, 699 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $5D_0 - 7F_1$ (593 nm), $5D_0 - 7F_2$ (614 nm), $5D_0 - 7F_3$ (654 nm), $5D_0 - 7F_4$ (699 nm), của ion Eu^{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^{3+} ; 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.

Kết luận

Đã tổng hợp được 03 phức chất đơn nhân của Nd(III), Sm(III), Eu(III) với hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và 1,10-phenantrolin.

Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, kết quả đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa ion đất hiếm với axetylsalicylat và 1,10-phenantrolin; Các phức chất có cùng công thức phân tử $\text{Ln}(\text{AcSa})_3(\text{Phen}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln: Nd, Sm, Eu).

Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt, kết quả cho thấy, 03 phức chất đều ở trạng thái hydrat, các phức chất tương đối bền nhiệt; Đã đưa ra sơ đồ phân hủy nhiệt của chúng.

Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy, sau khi tách nước, 03 phức chất đều tồn tại ở dạng monome $\text{Ln}(\text{AcSa})_3(\text{Phen})$.

Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất, trong phức chất monome, ion đất hiếm có số phối trí 8.

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 có năng lượng phù hợp.

Tài liệu tham khảo

1. Samira G.Brandão, Marcos A.Ribeiro, Rafael V.Perrella, Paulo C.de Sousa Filho, Priscilla P.Luz, *Journal of Rare Earths* 38 (6) (2020) 642-648. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.05.011>
2. Linyan Yang, Yanping Zhang, Liwei Hu, Yunhe Zong, RuiliZhao, TianmingJin, WenGu, *Journal of Rare Earths* 36 (4) (2019) 418-423. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.11.004>
3. Desheng Zhu, Congkai Wang, FengJiang, *Journal of Rare Earths*, 36 (4) (2018), 346-352. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.09.001>
4. Anxiang Guan, Zuizhi Lu, Fangfang Gao, Xiaoshan Zhang, Huan Wang, Tianjiao Huang, Liya Zhou, *Journal of Rare Earths*, 36 (3) (2018), 238-242. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.06.013>
5. Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P, *Journal of Alloys and Compound*, 451 (2009), 410-413. <https://10.1016/j.jallcom.2007.04.159>
6. Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Shozo Yanagida, *Journal of photochemistry and Photobiology*, 5 (2014), 183-202. <https://10.1016/j.jphotochemrev.2004.10.003>