

Tổng hợp và đánh giá đặc trưng phổ huỳnh quang, phổ khối lượng của một số phức chất họ lanthanide với phối tử benzoate và 2,2'-dipyridine-N-oxide

Nguyễn Thị Hiền Lan*, Trần Quốc Toàn

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư Phạm, Đại học Thái Nguyên, 20 Lương Ngọc Quyên, TP Thái Nguyên, Thái Nguyên, Việt Nam.

*Tác giả liên hệ: lanth.chem@tnue.edu.vn

Nhận bài: 04/9/2024; Hoàn thiện: 03/11/2024; Chấp nhận đăng: 15/11/2024; Xuất bản: 06/12/2024

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2024.243-248>

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả phổ khối lượng và phổ huỳnh quang của 3 phức chất hỗn hợp phối tử benzoate (Ben) và 2,2'-dipyridine-N-oxide (DipyrO) với 3 ion lanthanide: Tb^{3+} , Dy^{3+} , Yb^{3+} . Các phức chất này được tổng hợp với hiệu suất tổng hợp 85%. Kết quả phổ khối lượng cho thấy, các phức chất đã tổng hợp đều ở dạng monome, có số phối trí 10, trong đó ion lanthanide phối trí hai càng với 2 phối tử Ben và 2 phối tử DipyrO, phối trí một càng với 2 phối tử H_2O . Phức chất có thành phần $Ln(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ (Ln: Tb, Dy, Yb). Thành phần pha hơi của ba phức chất là tương tự nhau, đều gồm chủ yếu 4 loại ion mảnh, trong đó ion mảnh $[Ln(Ben)_2(DipyrO)]^+$ (Ln: Tb, Dy, Yb) có tần suất lớn nhất. Hai phức chất $Tb(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ và $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ đều phát quang mạnh ở nhiệt độ phòng với thời gian sống tương đối tốt.

Từ khóa: Lanthanide; Complex; Benzoate; 2,2'-dipyridine-N-oxide; Luminescence.

1. MỞ ĐẦU

Phức chất vòng càng của các lanthanide là một loại vật liệu phát quang quan trọng có thể được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, như: Laser, phát quang, và sự phát quang điện [1-3]. Nhiều nghiên cứu đáng chú ý đã được thực hiện để thiết kế và tổng hợp các phức chất lanthanide có đặc tính phát quang tốt [4, 5]. Người ta biết rằng sự kích thích các nguyên tử lanthanide và do đó hoạt động phát quang của chúng trong các hợp chất phụ thuộc phần lớn vào quá trình truyền năng lượng từ các phối tử sang ion kim loại (hiệu ứng ăng ten) [6]. Người ta đã chỉ ra rằng quá trình truyền năng lượng được thực hiện hiệu quả khi trạng thái triplet thấp nhất nằm hơi cao hơn mức năng lượng cộng hưởng của ion kim loại [6]. Một trong những vấn đề quan trọng nhất trong lĩnh vực này là lựa chọn các phối tử phù hợp có thể cung cấp hiệu suất phát xạ cao của các ion kim loại. Phối tử carboxylate có vòng thơm là một trong những sự lựa chọn tốt, chúng có khả năng tạo phối trí nhiều càng với ion lanthanide, tạo ra những phức chất bền và có khả năng phát quang [7-9]. Trước sự hấp dẫn về ứng dụng tiềm năng của lanthanide carboxylate, chúng tôi đã tổng hợp 3 phức chất của một số nguyên tố lanthanide với hỗn hợp phối tử benzoate và 2,2'-dipyridine-N-oxide, nghiên cứu phổ khối lượng, phổ phát xạ huỳnh quang và phổ dập tắt huỳnh quang của các phức chất.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất, thiết bị, phương pháp nghiên cứu

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

Thiết bị: Đo phổ MS trên máy LC/MS – Xevo TQMS, hãng Water (Mỹ), tại Trung tâm phổ - Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam; đo phổ huỳnh quang và phổ phân rã huỳnh quang trên quang phổ kế huỳnh quang Horiba FL322, tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học – Đại học Thái Nguyên; máy khuấy từ gia nhiệt.

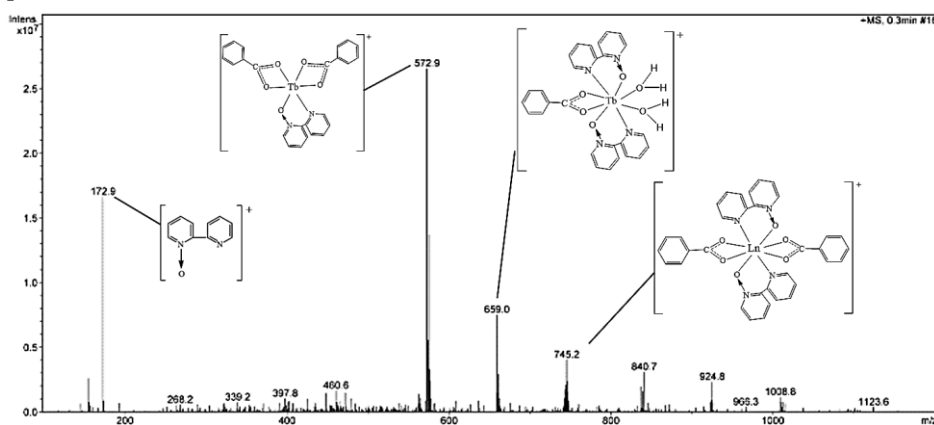
Phương pháp nghiên cứu: Thành phần pha hơi và độ bền các ion mảnh được nghiên cứu bằng các phương pháp phổ khối lượng; Khả năng phát quang và thời gian phát quang được đo bằng phương pháp phổ huỳnh quang.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

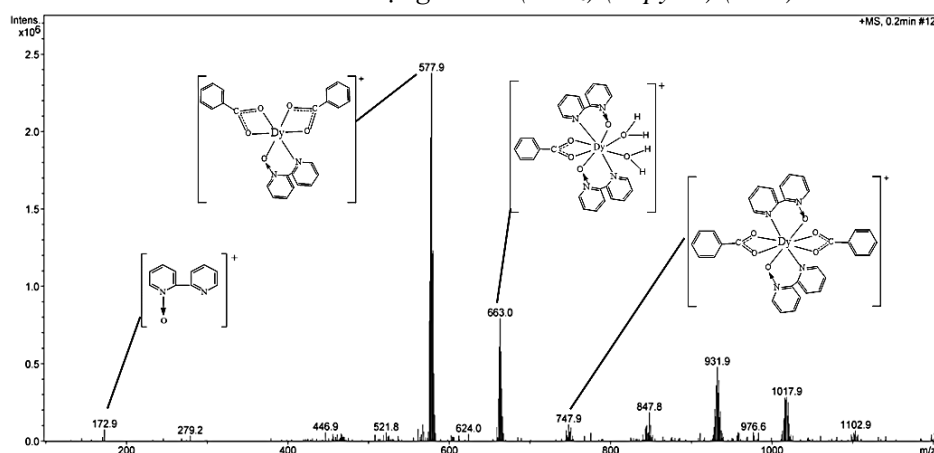
Trong các nghiên cứu trước, chúng tôi đã trình bày kết quả tổng hợp 3 phức chất được tạo bởi Tb(III), Dy(III), Yb(III) với hỗn hợp phối tử benzoate và 2,2'-dipyridine-N-oxide với hiệu suất tổng hợp 85%; bằng phương pháp phổ hồng ngoại, đã xác định sự hình thành liên kết 2 càng giữa ion Lanthanide Ln^{3+} (Ln: Tb, Dy, Yb) với hỗn hợp phối tử benzoate và 2,2'-dipyridine-N-oxide, bằng phương pháp phân tích nhiệt, đã xác định được thành phần của ba phức chất là: $\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, với 2 phân tử H_2O phối trí (Ln: Tb, Dy, Yb; Ben: Benzoate; DipyrO: 2,2'-dipyridine-N-oxide [10].

3.1. Phân tích cấu trúc của phức chất giữa Ln^{3+} (Ln: Tb, Dy, Yb) và benzoate và 2,2'-dipyridine-N-oxide bằng phổ khối lượng

Phổ khối lượng của các phức chất và kết quả quy gán thành phần pha hơi của 3 phức chất được trình bày ở hình 1. Trong phổ khối lượng của các phức chất, các mảnh ion giả thiết được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [11].



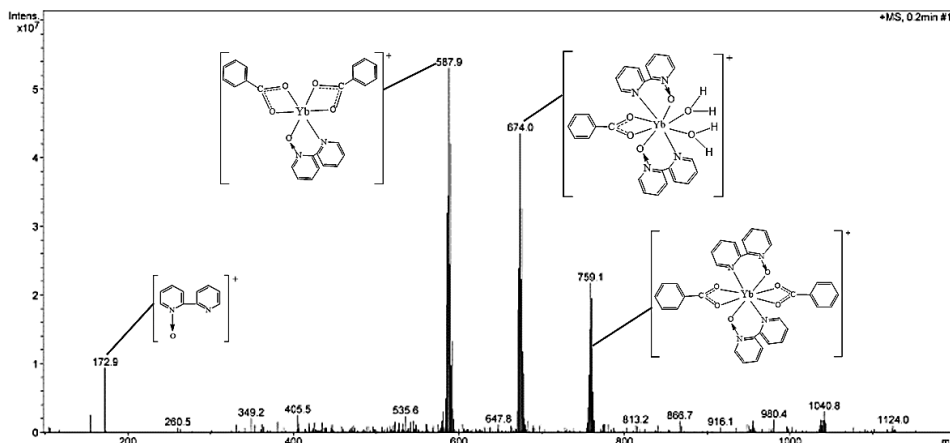
Hình 1a. Phổ khối lượng của $\text{Tb}(\text{Benz})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.



Hình 1b. Phổ khối lượng của $\text{Dy}(\text{Benz})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

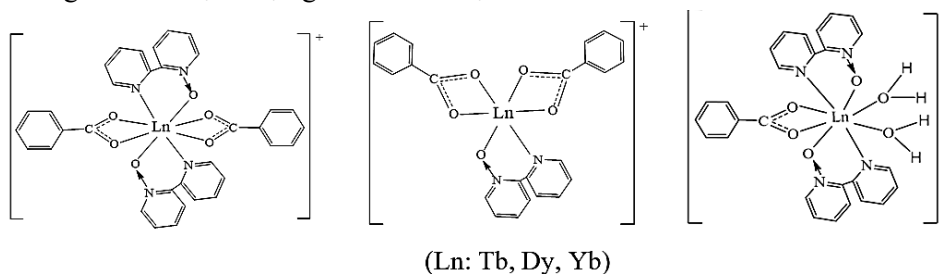
Trên phổ khối lượng của 3 phức chất đã tổng hợp đều thể hiện peak có m/z với cường độ lớn nhất đạt giá trị là 573; 578; 588. Các giá trị này ứng đúng với khối lượng tương ứng của các mảnh ion $[\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})]^+$ (Ln: Tb, Dy, Yb). Đây là các peak cơ bản trong phổ khối lượng của ba phức chất và cũng chứng tỏ rằng các ion cơ bản $[\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})]^+$ của ba phức chất là bền nhất trong điều kiện ghi phổ. Độ bền thứ hai thuộc về các ion mảnh có m/z bằng 659; 663; 674 tương

ứng với các phức chất của Tb(III); Dy(III) và Yb(III), các giá trị này được quy gán cho sự xuất hiện của ion mảnh $[\text{Ln}(\text{Ben})(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ (Ln: Tb, Dy, Yb). Độ bền thứ ba thuộc về ion mảnh có m/z lớn nhất bằng 745; 748; 759 tương ứng với các phức chất của Tb(III); Dy(III) và Yb(III).

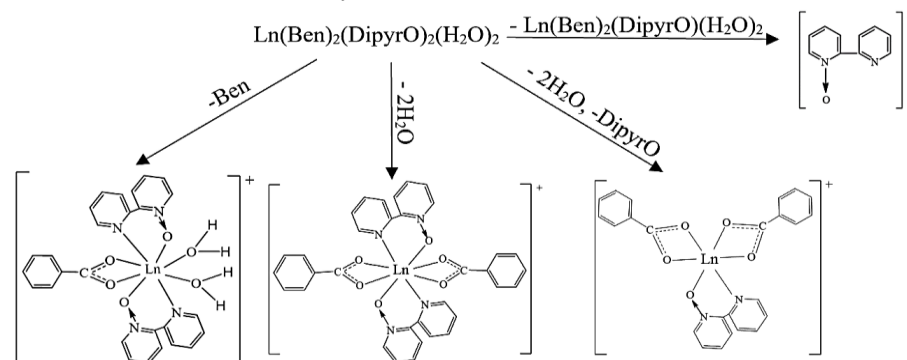


Hình 1c. Phổ khối lượng của $\text{Yb}(\text{Benz})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Các giá trị m/z này tương ứng với khối lượng của ion $[\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2]^+$ (Ln: Tb, Dy, Yb). Từ việc phân tích kết quả phổ khối lượng cho phép khẳng định phân tử phức chất có thành phần $\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ với số phối trí 10. Trên phổ khối lượng của 3 phức chất nghiên cứu đều xuất hiện peak có m/z bằng 172, giá trị này được quy gán cho sự có mặt của ion mảnh $[\text{DipyrO}]^+$. Như vậy, phổ MS chỉ ra rằng pha hơi của 3 phức chất $\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Tb, Dy, Yb) có thành phần tương tự nhau về 4 dạng ion cũng như cường độ của chúng. Đó là, một ion phân tử sau khi đã tách nước phối trí có tần suất nhỏ nhất, hai ion mảnh có tần suất lớn thứ nhất và thứ hai, chúng có công thức cấu tạo được giả thiết lần lượt như sau:



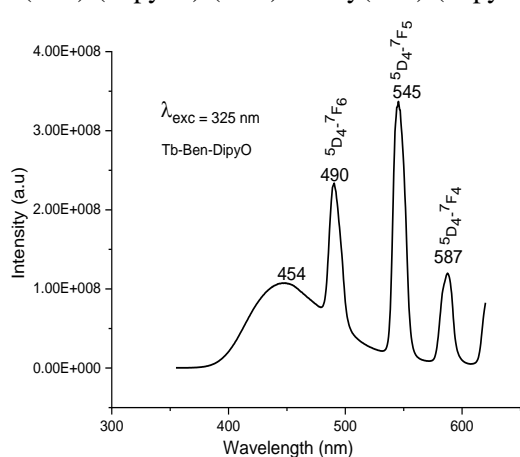
Như vậy, sơ đồ phân mảnh của 3 phức chất $\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Tb, Dy, Yb) là tương tự nhau, và có thể được trình bày như trên hình 2.



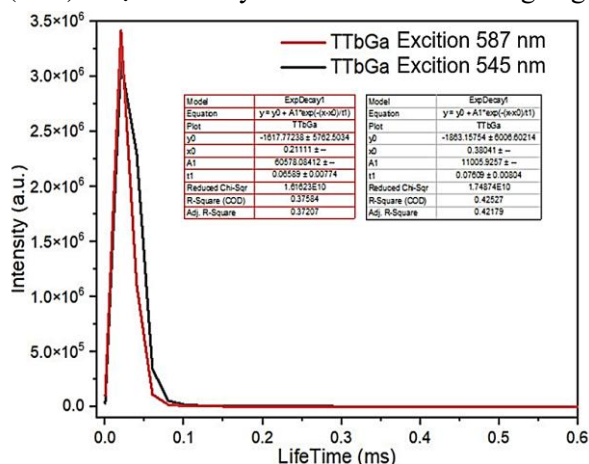
Hình 2. Sơ đồ phân mảnh của các phức chất $\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Tb, Dy, Yb).

3.2. Kết quả phổ phát xạ huỳnh quang và phổ phân rã huỳnh quang

Phổ phổ phát xạ huỳnh quang và phổ phân rã huỳnh quang của phức chất $Tb(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ và $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ được trình bày ở hình 3 và hình 4 tương ứng.



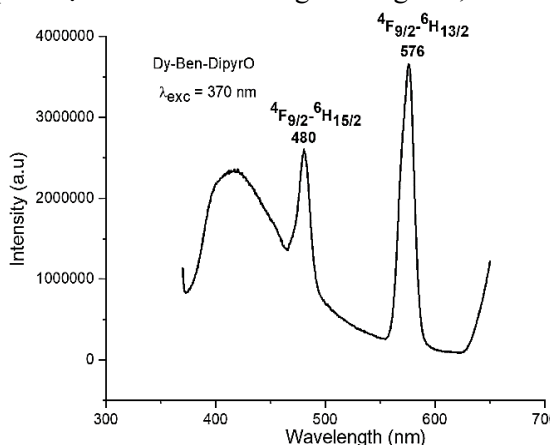
Hình 3a. Phổ phát xạ huỳnh quang của $Tb(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$.



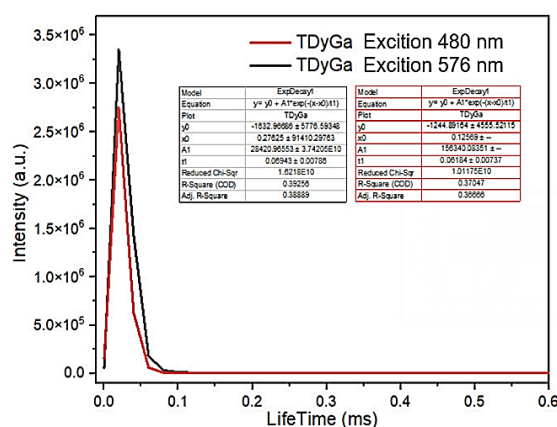
Hình 3b. Phổ phân rã huỳnh quang của $Tb(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$.

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 325 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 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Cực đại phát xạ màu lam có cường độ trung bình ở 490 nm tương ứng với chuyển mức năng lượng $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Dải màu vàng ở 587 nm có cường độ yếu nhất, tương ứng với chuyển dời $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ của ion Tb^{3+} . Đây là các chuyển mức năng lượng đặc trưng của ion Tb^{3+} khi ở trạng thái kích thích [12].

Phổ phân rã huỳnh quang của phức chất $Tb(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ cho thấy, dưới kích thích 325 nm, cực đại phát xạ vùng cam ở 587 nm có thời gian sống là $0,06589 \pm 0,00774$ ms và cực đại phát xạ ở 545 nm có thời gian sống là $0,07609 \pm 0,00804$ ms (hình 3b).



Hình 4a. Phổ phát xạ huỳnh quang của $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$.



Hình 4b. Phổ phân rã huỳnh quang của $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$.

Nghiên cứu khả năng phát quang của phức chất $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ thấy rằng, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất xuất hiện ở vùng từ 400 ÷ 700 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng

ở 370 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang với hai cực đại phát xạ hẹp và sắc nét ở 480 nm và 576 nm, trong đó cực đại phát xạ ở 480 nm có cường độ trung bình, cực đại phát xạ ở 576 nm có cường độ rất mạnh (hình 4a). Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất hiện ánh sáng màu lục ở 576 nm và lam chàm ở 480 nm. Các dải phổ này được quy gán cho các chuyển dời ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ (576 nm) và ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (480 nm) của ion Dy^{3+} [13].

Phổ phân rã huỳnh quang của phức chất $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ cho thấy, dưới kích thích 370 nm, cực đại phát xạ vùng cam ở 576 nm có thời gian sống là $0,06943 \pm 0,00706$ ms và cực đại phát xạ ở 480 nm có thời gian sống là $0,06184 \pm 0,00737$ ms (hình 4b).

Cơ chế phát xạ huỳnh quang của các phức chất có thể được giải thích như sau [13]: 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 lanthanide. Thời gian phân rã huỳnh quang tương đương với các phức chất phát quang mạnh khác [3, 12]. Các kết quả này chứng tỏ trường hỗn hợp phối tử Ben-DipyrO đã ảnh hưởng rất hiệu quả đến khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

Ba phức chất của 3 lanthanide với hỗn hợp phối tử benzoate và 2,2'-dipyridine N-oxide đã được tổng hợp với hiệu suất tổng hợp 85%. Các phức chất tồn tại ở dạng monome. Kết quả phổ khối lượng cho thấy các phức chất có pha hơi tương tự nhau, đều gồm chủ yếu sự có mặt của 4 loại ion mảnh: $[Ln(Ben)_2(DipyrO)]^+$; $[Ln(Ben)(DipyrO)_2(H_2O)_2]^+$; $[Ln(Ben)_2(DipyrO)_2]^+$ và $[DipyrO]^+$. Đã chỉ ra công thức cấu tạo giả thiết của phân tử phức chất $Ln(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$, đồng thời đã đưa ra giả thiết về sơ đồ phân mảnh của các phức chất. Hai phức chất $Tb(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ và $Dy(Ben)_2(DipyrO)_2(H_2O)_2$ đã được nghiên cứu bằng phổ phát xạ huỳnh quang và phổ phân rã huỳnh quang. 2 phức chất này đều có khả năng phát xạ huỳnh quang ánh sáng trông thấy đặc trưng của ion lanthanide với cường độ mạnh khi được kích thích ở 325 nm và 370 nm tương ứng, tại nhiệt độ phòng. Thời gian sống (thời gian phân rã huỳnh quang) của 2 phức chất tương đương với các phức chất tốt của các tác giả khác [3, 12].

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Limin Yang, Ying Zhao, Yunlan Su, Jinguang Wu, "Luminescence studies on europium-strontium phthalate system", Spectrochimica Acta Part A, **Vol. 58**, pp 2803-2808, (2002).
- [2]. Cui, Y., Chen, B., Qian, G. "Lanthanide metal-organic frameworks for luminescent sensing and light-emitting applications". Coord. Chem. Rev, **Vol. 273–274**, pp. 76–86, (2014).
- [3]. Jason P. Cross, Peter G. Sammes, "Studies on some mixed pyrido-phenol donor ligands as sensitizers for terbium (III)", Journal of Luminescence, **Vol. 110**, pp 101–111, (2004).
- [4]. T. V. Balashova *et al.*, "New luminescent 10-oxybenzoquinolate complexes of rare earth metals", Journal of Rare Earths, **Vol. 41**, No 8, pp. 1135-1143, (2023).
- [5]. H. Liu *et al.*, "Structure and luminescence properties of color-tunable phosphor $Sr_2La_3(SiO_4)_3F:Tb^{3+}, Sm^{3+}$ ", Journal of Rare Earths, **Vol. 41**, No 9, pp. 1288-1294, (2023).
- [6]. Marina A. Katkova, Alexander V. Borisov, Georgy K. Fukin, Eugeny V. Baranov, Anatoly S. Averyushkin, Alexei G. Vitukhnovsky, Mikhail N. Bochkarev, "Synthesis and luminescent properties of lanthanide homoleptic mercaptothi(ox)azolate complexes: Molecular structure of $Ln(mbt)_3$ ($Ln = Eu, Er$)", Inorganica Chimica Acta **Vol. 359**, pp. 4289-4296, (2006).
- [7]. Jason P. Cross, Peter G. Sammes, "Studies on some mixed pyrido-phenol donor ligands as sensitizers for terbium (III)", Journal of Luminescence, **Vol. 110**, pp 101–111, (2004).
- [8]. Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Tô Loan, "Tổng hợp, tính chất phát quang của các phức chất tạo bởi Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} với hỗn hợp phối tử salicylic và 2,2'-dipyridine-N-oxide", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, **T. 29**, Số 3, Tr. 78-83, (2023).

- [9]. Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Tô Loan, Nguyễn Thị Hoàn, “*Tổng hợp, nghiên cứu phổ khối lượng và khả năng phát quang của phức chất hỗn hợp phối tử salicylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của một số nguyên tố đất hiếm*”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, **T. 27, Số 3**, Tr. 137-142, (2022).
- [10]. Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Tô Loan, “*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*”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, **T. 29, Số 3**, tr. 64-70, (2023).
- [11]. Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P. “*Direct laser desorption/ionization mass spectrometry characterization of some aromatic lathanide carboxylates*”, Journal of Alloys and Compound, **Vol. 451**, pp. 410-413, (2008).
- [12]. Y. H. Xiao *et al.*, “*Syntheses, structure variations and luminescent properties of rare earth metal-organic complexes modulated by multifunctional arenesulfonate and N-heterocycle*”, Journal of Solid State Chemistry, **Vol. 271**, Pages 273-281, (2019).
- [13]. Yasuchika Hasegawa *et al.*, “*Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications*”, J. of photochemistry and Photobiology, **Vol. 5**, pp. 183-202, (2004).

ABSTRACT

Synthesis and evaluation of fluorescence spectra and mass spectra of some complexes formed by lanthanides with benzoate and 2,2'-dipyridine-N-oxide ligands

Three series of lanthanide (III) complexes coordinated with benzoate and 2,2'-dipyridine-N-oxide were subjected to mass spectrometric and emission spectra analysis. These complexes were synthesized with a synthetic yield of 85%. Mass spectroscopy findings show that the synthesized complexes are monomers, they are represented by the general formula of $\text{Ln}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (Ln: Tb, Dy, Yb; Ben: Benzoate; DipyrO: 2,2'-dipyridine-N-oxide). The emission spectra of the $\text{Tb}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ display 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 luminescent spectra of the $\text{Dy}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ displayed two bands at 480 and 576 nm, arising from $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ transitions, respectively. The $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ emission lifetime in $\text{Tb}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ is $t = 0,07609 \pm 0,00804$ ms. The $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ emission lifetime in $\text{Dy}(\text{Ben})_2(\text{DipyrO})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ is $t = 0,06943 \pm 0,00706$ ms. The results of our study demonstrate that these complexes exhibit room-temperature photoluminescence.

Keywords: Lanthanide; Complex; Benzoate; 2,2'-dipyridine-N-oxide; Luminescence.