

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG PHÁT QUANG  
CỦA PHỨC CHẤT 2-THIOPHENAXETAT VỚI MỘT SỐ NGUYÊN TỐ ĐẤT HIẾM NHẸ**

*Đến tòa soạn 16 - 6 - 2015*

**Nguyễn Thị Hiền Lan, Trịnh Thị Lan Hương**  
*Khoa Hóa học, trường ĐH Sư Phạm- ĐH Thái Nguyên*

**SUMMARY**

**PREPARATION AND LUMINESCENCE INVESTIGATION  
OF 2-THIOPHENEACETATE COMPLEXES OF SOME LIGHT  
RARE EARTH ELEMENTS**

*Four complexes 2-thiopheneacetate of light rare earth ions with the general formula  $Na[Ln(TPA)_4].3H_2O$  ( $Ln^{3+}$ :  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ; TPA: 2-thiopheneacetate) have been prepared. The luminescence properties of these 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 Nd(III), Gd(III) complexes displayed only narrow bands arising from  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  and  ${}^6P_{7/2} - {}^8S_{7/2}$  transition, respectively. 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. 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.*

**1. MỞ ĐẦU**

Các hợp chất của ion đất hiếm thu hút sự quan tâm nghiên cứu của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước vì nó có các tính chất quang học và từ tính quý báu trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới [1, 2]. Thực tế, các hợp chất này có tiềm năng ứng dụng rất lớn trong khoa học vật liệu để tạo ra các chất siêu dẫn, các đầu dò phát quang trong

phân tích sinh học, trong khoa học môi trường, trong công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác [3, 4]. Tuy nhiên, những nghiên cứu về phức chất có khả năng phát huỳnh quang có ít công trình đề cập tới. Trong công trình này chúng tôi tiến hành tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của phức chất

một số nguyên tố đất hiếm nhẹ với axit 2-thiophenaxetic.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Tổng hợp các phức chất 2-thiophenaxetat đất hiếm

Các 2-thiophenaxetat đất hiếm được tổng hợp mô phỏng theo quy trình ở tài liệu [5]. Phức chất được tạo thành từ phản ứng giữa dung dịch clorua của Ln(III) (Ln(III): Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III)) với natri 2-thiophenaxetat (NaTPA). Tỷ lệ giữa số mol ion đất hiếm  $Ln^{3+}$  và số mol natri 2-thiophenaxetat là 1:4. Quá trình tổng hợp phức chất được thực hiện ở nhiệt độ phòng, pH  $\approx$  4-5. Hiệu suất tổng hợp đạt 80-85 %. Sản phẩm có màu đặc trưng của ion đất hiếm. Các phức chất đã tổng hợp có công thức chung là  $Na[Ln(TPA)_4].3H_2O$  (Ln(III): Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III); TPA<sup>-</sup>: 2-thiophenaxetat)

### 2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hàm lượng đất hiếm được xác định bằng phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III.

Phổ hấp thụ hồng ngoại được ghi trên máy Impact 410 – Nicolet (Mỹ). Mẫu được chế tạo bằng cách ép viên với KBr, thực hiện tại Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Giản đồ phân tích nhiệt được ghi trên máy Labsys TG - SETARAM (Nhật) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ đốt nóng 10°C/phút, thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội.

Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang Horiba iHR 550 được trang bị với cuvet thạch anh, thực hiện tại phòng quang phổ, Viện vật liệu - Viện Hàn Lâm

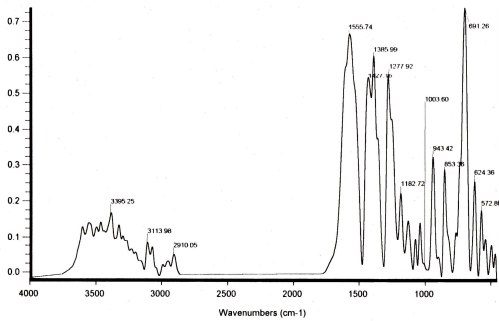
khoa học và Công nghệ Việt Nam.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Phương pháp chuẩn độ Complexon với chất chỉ thị Arsenazo III được dùng để xác định hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất. Kết quả cho thấy hàm lượng đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với công thức giả định  $Na[Ln(TPA)_4].3H_2O$  (Ln(III): Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III); TPA<sup>-</sup>: 2-thiophenaxetat)

Độ bền nhiệt của các phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt. Phổ hấp thụ hồng ngoại được dùng để nghiên cứu sự hình thành phức chất và tính chất liên kết trong phức chất. Hình 1 và 2 là giản đồ phân tích nhiệt và phổ hấp thụ hồng ngoại của phức chất neodim 2-thiophenaxetat. Hình 3, 4, 5, 6 là phổ phát xạ huỳnh quang của các phức chất 2-thiophenaxetat của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III) tương ứng.

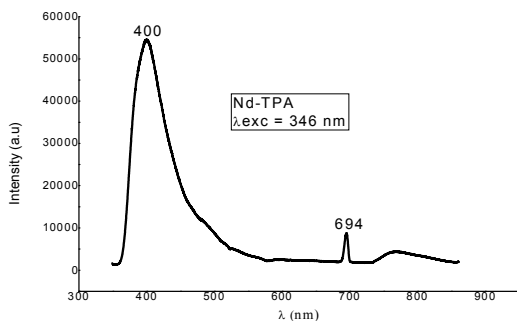
Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở (1544 - 1555)  $cm^{-1}$  được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm  $-COO^-$ . Các dải này đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó (1704  $cm^{-1}$ ) trong phổ hấp thụ hồng ngoại của axit 2-thiophenaxetic. Chứng tỏ trong các phức chất đã hình thành sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử O của  $-COO^-$ . Trong phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất đều có các dải hấp thụ trong vùng (3395 ÷ 3440)  $cm^{-1}$  đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm  $OH^-$  trong phân tử nước, chứng tỏ các phức chất này đều có nước trong phân tử.



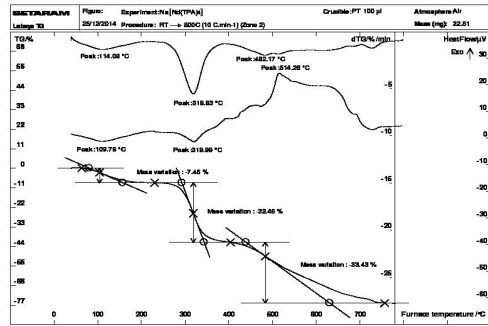
Hình 1: Phổ hấp thụ hồng ngoại của  $Na[Nd(TPA)_4].3H_2O$

Trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất đều xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt và hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng  $(109 \div 142)^{\circ}C$ , chứng tỏ trong thành phần của các phức chất này có nước hydrat. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với dữ liệu phổ hồng ngoại của các phức chất. Các hiệu ứng thu nhiệt và tỏa nhiệt còn lại ứng với quá trình phân hủy của các phức chất tạo ra sản phẩm cuối cùng là các oxit hỗn hợp  $NaLnO_2$ .

Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất thấy rằng, khi được

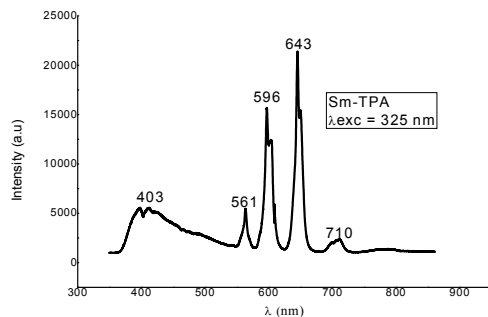


Hình 3. Phổ phát xạ huỳnh quang của  $Na[Nd(TPA)_4].3H_2O$



Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt của  $Na[Nd(TPA)_4].3H_2O$

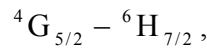
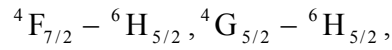
kích thích bởi bức xạ tử ngoại ở 346 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất neodim 2-thiophenaxetat xuất hiện ở vùng từ 350 ÷ 700 nm với hai cực đại phát xạ, cực đại phát xạ thứ nhất có cường độ rất mạnh ở 400 nm (hình 3) ứng với sự phát xạ ánh sáng tím, sự phát xạ này tương ứng với chuyển dời  ${}^4F_{3/2} - {}^4I_{9/2}$  [6]. Ngoài ra trên phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất còn có một cực đại phát xạ rất yếu ở 694 nm với sự xuất hiện ánh sáng màu đỏ.



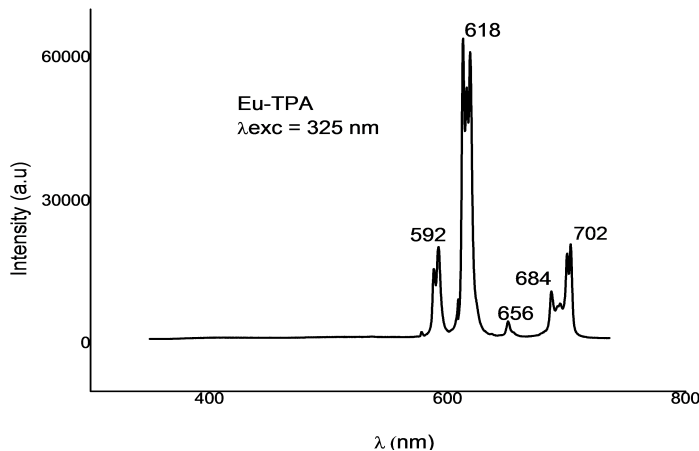
Hình 4. Phổ phát xạ huỳnh quang của  $Na[Sm(TPA)_4].3H_2O$

Đối với phức chất samari 2-thiophenaxetat, khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang rất mạnh ở vùng 350 ÷ 750 nm với năm dải phát xạ rực rỡ ở 403 nm, 561 nm, 596 nm, 643 nm và 710 nm. Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng tím (403 nm), vùng lục (561 nm), vùng cam (596 nm) và vùng đỏ (643 nm; 711 nm). Các dải phát

xạ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời



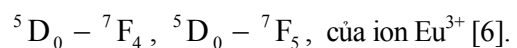
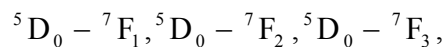
${}^4G_{5/2} - {}^6H_{9/2}, {}^4G_{5/2} - {}^6H_{11/2}$  của ion  $Sm^{3+}$  [6]. Trong số năm dải phát xạ thì cực đại phát xạ ánh sáng màu cam ở 596 nm và màu đỏ ở 643 nm có cường độ mạnh nhất (hình 4)

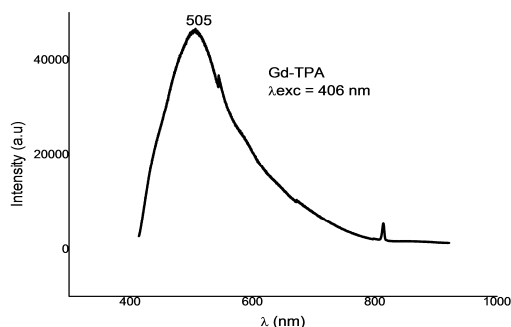


Hình 5. Phổ phát xạ huỳnh quang của  $Na[Eu(TPA)_4].3H_2O$

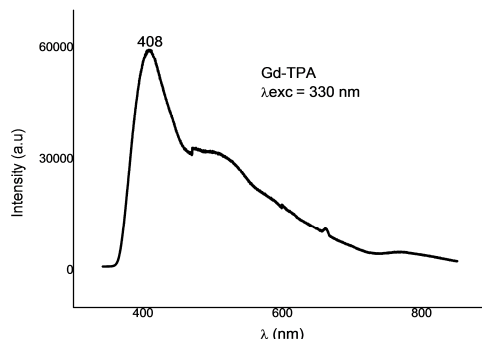
Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất europi 2-thiophenaxetat xuất hiện ở vùng từ 550 ÷ 750 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 592 nm, 618 nm, 656 nm 684 nm và 702 nm (hình 5), trong đó cực đại phát xạ ở 656 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 592 nm và 702 nm có cường độ trung bình và tương

đương nhau, còn cực đại phát xạ ở 618 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; 618 nm) và vùng đỏ (656 nm, 684 nm, 702 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời





Hình 6a. Phổ phát xạ huỳnh quang của  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{TPA})_4].3\text{H}_2\text{O}$  kích thích ở 406 nm



Hình 6b. Phổ phát xạ huỳnh quang của  $\text{Na}[\text{Gd}(\text{TPA})_4].3\text{H}_2\text{O}$  kích thích ở 330 nm

Đối với phức chất gadolini 2-thiophenaxetat, khi được bức xạ bởi ánh sáng tím ở 406 nm, phức chất này phát ra một dải phát xạ duy nhất, sắc nét và có cường độ phát xạ rất mạnh (hình 6a), phát xạ này thuộc vùng ánh sáng lục ở 505 nm, sự phát xạ này phù hợp với chuyển mức năng lượng  ${}^6\text{P}_{7/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$ . Mặt khác, nếu được kích thích bởi ánh sáng tử ngoại ở 330 nm, phức chất cũng có khả năng phát xạ ánh sáng tím ở 408 nm (hình 6b), sự phát xạ này phù hợp với chuyển mức năng lượng  ${}^6\text{P}_{5/2} - {}^8\text{S}_{7/2}$  của ion  $\text{Gd}^{3+}$  [6].

Như vậy, các ion  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  và  $\text{Gd}^{3+}$  đều có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích ở các vùng bước sóng tương ứng là 346 nm, 325 nm và 406; 330 nm để chuyển lên trạng thái kích thích, sau đó là các quá trình phục hồi xuống những mức năng lượng thấp hơn và phát huỳnh quang. Các kết quả này chứng tỏ trường phối tử 2-thiophenaxetat 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 bốn phức chất 2-thiophenaxetat của  $\text{Nd}(\text{III})$ ,  $\text{Sm}(\text{III})$ ,  $\text{Eu}(\text{III})$ ,  $\text{Gd}(\text{III})$ .
2. Đã nghiên cứu các sản phẩm bằng phương pháp phân tích nguyên tố, phổ hấp thụ hồng ngoại và phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy đã hình thành liên kết phối trí giữa ion đất hiếm  $\text{Ln}^{3+}$  với phối tử 2-thiophenaxetat, các phức chất đều ở dạng hidrat, có công thức chung  $\text{Na}[\text{Ln}(\text{TPA})_4].3\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln}(\text{III})$ :  $\text{Nd}(\text{III})$ ,  $\text{Sm}(\text{III})$ ,  $\text{Eu}(\text{III})$ ,  $\text{Gd}(\text{III})$ ; TPA: 2-thiophenaxetat)
3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang, kết quả cho thấy các phức chất nghiên cứu đều có khả năng phát huỳnh quang khi được kích thích bởi các năng lượng phù hợp. Trong 4 phức chất, khả năng phát quang của hai phức chất samari 2-thiophenaxetat và europi 2-thiophenaxetat là mạnh nhất đều gồm 5 dải phát xạ hẹp, sắc nét và rục rờ ở vùng ánh sáng trông thấy. Còn phổ huỳnh quang của phức chất neodim 2-thiophenaxetat và gadolini 2-thiophenaxetat là tương tự nhau chỉ xuất hiện một dải phát xạ ở vùng ánh sáng tím

và lục. Khả năng phát quang của các phức chất là do các tâm phát quang  $\text{Ln}^{3+}$  nhận được năng lượng từ nguồn kích thích thông qua ảnh hưởng rất lớn của trường phối tử.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, (2003), "Study of new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of  $\text{Ln}(\text{Hdipic})(\text{dipic})$  with  $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}$ , luminescence properties of  $\text{Eu}(\text{Hdipic})(\text{dipic})$ ", Polyhedron, Vol. 20, pp. 2385-2391.
2. Guo-Jian Duan, Ying Yang, Tong-Huan Liu, Ya-Ping Gao, (2008), "Synthesis, characterization of the luminescent lanthanide complexes with (Z)-4-(4-methoxyphenoxy)-4-oxobut-2-enoic acid", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 69, pp. 427-431, .
3. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al., (2006), "Lanthanide complexes of 2-hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of  $[\text{Ln}(\text{HnicO})_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Eu}$ )", Polyhedron, Vol. 22, pp. 3529-3539,
4. Soo-Gyun Roh, Min-Kook Nah, Jae Buem Oh, et. al., (2005), "Synthesis, crystal structure and luminescence properties of a saturated dimeric  $\text{Er}(\text{III})$ -chelated complex based on benzoate and bipyridine ligands", Polyhedron, Vol. 24, pp. 137-142, .
5. Ercules E.S. Teotonio, Hermi F. Brito, Maria Claudia F.C. Felinto, et. al., (2005) "Preparation, crystal structure and optical spectroscopy of the rare earth complexes ( $\text{RE}^{3+} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$  and  $\text{Tb}$  with 2-thiopheneacetate anion", Journal of Molecular Structure, Vol. 751, pp. 85-94.
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.