

ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT CÔNG NGHIỆP

BÁO CÁO TỔNG KẾT

ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC CHẤT HỖN HỢP
PHỐI TỬ SALICYLIC VÀ 2,2'-DIPYRIDYL N,N'-DIOXIT
CỦA NGUYÊN TỐ Nd, Sm, Eu**

Mã số: T2022-B03

Xác nhận của tổ chức chủ trì

KT. HIỆU TRƯỞNG

PHÓ HIỆU TRƯỞNG



TS. TS. Vũ Ngọc Pi

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ tên)

Nguyễn Thị Hoàn

Thái Nguyên, 04/2023

DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI

1. Nguyễn Thị Hoàn - Trường ĐH Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên

MỤC LỤC

| | |
|--|------|
| DANH SÁCH THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI | iii |
| MỤC LỤC | iv |
| DANH MỤC CÁC BẢNG..... | vi |
| DANH MỤC CÁC HÌNH..... | vii |
| DANH MỤC KÍ HIỆU VIẾT TẮT | viii |
| THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU..... | ix |
| MỞ ĐẦU | 1 |
| Chương 1. TỔNG QUAN TÀI LIỆU | 2 |
| 1.1. Giới thiệu chung về các nguyên tố đất hiếm và khả năng tạo phức của chúng..... | 2 |
| 1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH)..... | 2 |
| 1.1.2. Khả năng tạo phức của các nguyên tố đất hiếm | 5 |
| 1.2. Axit cacboxylic và cacboxylat kim loại | 6 |
| 1.2.1. Đặc điểm cấu tạo và khả năng tạo phức của các axit monocacboxylic.... | 6 |
| 1.2.2. Phức chất của nguyên tố đất hiếm với axit cacboxylic..... | 9 |
| 1.3. 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit và khả năng tạo phức | 12 |
| 1.3.1. 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit | 12 |
| 1.3.2. Phức chất của nguyên tố đất hiếm với 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit..... | 12 |
| 1.4. Phức chất của nguyên tố đất hiếm với hỗn hợp phối tử cacboxylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit | 13 |
| 1.5. Một số phương pháp hóa lí nghiên cứu phức chất..... | 14 |
| 1.5.1. Phương pháp phổ hồng ngoại | 14 |
| 1.5.2. Phương pháp phân tích nhiệt | 17 |
| 1.5.3. Phương pháp phổ khối lượng..... | 19 |
| 1.5.4. Phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang | 21 |
| Chương 2. THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN | 25 |

| | |
|---|----|
| 2.1. Dụng cụ và hóa chất | 25 |
| 2.1.1. Dụng cụ..... | 25 |
| 2.1.2. Hóa chất | 25 |
| 2.2. Chuẩn bị hóa chất..... | 26 |
| 2.2.1. Các dung dịch LnCl_3 (Ln: Nd, Sm, Eu) | 26 |
| 2.2.2. Dung dịch EDTA 10^{-2}M | 26 |
| 2.2.3. Dung dịch Arsenazo III ~ 0,1% | 26 |
| 2.2.4. Dung dịch đệm axetat có pH ≈ 5 | 26 |
| 2.3. Tổng hợp các phức chất..... | 27 |
| 2.4. Phân tích hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất..... | 28 |
| 2.5. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại | 29 |
| 2.6. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt..... | 34 |
| 2.7. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng..... | 36 |
| 2.8. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất | 42 |
| KẾT LUẬN..... | 45 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO | 46 |

DANH MỤC CÁC BẢNG

| | |
|---|----|
| Bảng 1.1. Một số thông số vật lí quan trọng 3 NTDH (Nd, Sm, Eu)..... | 5 |
| Bảng 2.1. Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất | 25 |
| Bảng 2.2. Các số sóng hấp thụ đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})..... | 32 |
| Bảng 2.3. Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của các phức chất..... | 36 |
| Bảng 2.4. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất..... | 38 |

DANH MỤC CÁC HÌNH

| | |
|---|----|
| Hình 2.1. Phổ hồng ngoại của axit alixylic..... | 30 |
| Hình 2.2. Phổ hồng ngoại của 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit | 30 |
| Hình 2.3. Phổ hồng ngoại của phức chất $\text{Nd}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 31 |
| Hình 2.4. Phổ hồng ngoại của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 31 |
| Hình 2.5. Phổ hồng ngoại của phức chất $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 32 |
| Hình 2.6. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Nd}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 34 |
| Hình 2.7. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 35 |
| Hình 2.8. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 35 |
| Hình 2.9. Phổ khối lượng của phức chất $\text{Nd}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 37 |
| Hình 2.10. Phổ khối lượng của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 37 |
| Hình 2.11. Phổ khối lượng của phức chất $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 38 |
| Hình 2.12. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 43 |
| Hình 2.13. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ | 44 |

DANH MỤC KÍ HIỆU VIẾT TẮT

| | |
|--------------------|---------------------------------|
| DipyO ₂ | 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit |
| DTPA | Axit dietyl triamin pentaaxetic |
| EDTA | Etyldiamintetraaxetat |
| HSal | Axit salixylic |
| Ln | Nguyên tố lantanit |
| NTĐH | Nguyên tố đất hiếm |

THÔNG TIN KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

1. Thông tin chung:

- Tên đề tài: Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của nguyên tố Nd, Sm, Eu.
- Mã số: T2022-B03
- Chủ nhiệm đề tài: ThS. Nguyễn Thị Hoàn
- Cơ quan chủ trì: Trường Đại học Kỹ thuật Công nghiệp
- Thời gian thực hiện: Từ 04/2022 đến 04/2023

2. Mục tiêu:

- Tổng hợp được vật liệu phát quang thành phần là các phức chất.
- Xác định sự hình thành liên kết, công thức cấu tạo của các phức chất.

3. Kết quả nghiên cứu:

- Tổng hợp được ba phức chất $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu)
- Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại kết quả đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa các phối tử và ion đất hiếm qua hai nguyên tử oxi trong $-\text{COO}^-$ của 3 phối tử salixylic và qua hai nguyên tử oxi của 1 phối tử 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit. Phức chất đều tồn tại ở trạng thái monome $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ có công thức ion mảnh là $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$.
- Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng cho biết thành phần pha hơi của các phức chất đơn giản và tương tự nhau, đều gồm sự có mặt của 3 loại ion mảnh : $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$ và $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu)
- Đã nghiên cứu phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Sm, Eu bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang, kết quả

cho thấy hai phức chất này phát quang mạnh ánh sáng nhìn thấy khi được kích thích bởi bước sóng phù hợp (325 nm).

4. Sản phẩm:

- Sản phẩm đào tạo: Tài liệu tham khảo phục vụ nghiên cứu khoa học
- Sản phẩm khoa học: Số bài báo khoa học đăng trên tạp chí trong nước: 01
- Sản phẩm ứng dụng: Các phức 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, đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong vật liệu quang điện, trong khoa học môi trường, công nghệ sinh học tế bào.

5. Hiệu quả:

- Giáo dục, đào tạo: Là tài liệu tham khảo phục vụ nghiên cứu khoa học, 01 bài báo trên tạp chí chuyên ngành trong nước.
- Kinh tế, xã hội: Việc ứng dụng kết quả của nghiên cứu vào thực tế sẽ giúp ích cho sự phát triển của các ngành y học, sinh học, khoa học môi trường tác động tích cực đến phát triển xã hội.

6. Khả năng áp dụng và phương thức chuyển giao kết quả nghiên cứu: trong nhiều lĩnh vực như: Hóa học, sinh học, vật liệu, môi trường

Ngày 18 tháng 04 năm 2023

Cơ quan chủ trì

KT.HIỆU TRƯỞNG

PHÓ HIỆU TRƯỞNG



PGS.TS. Vũ Ngọc Pi

Chủ nhiệm đề tài

(ký, họ và tên)

Nguyễn Thị Hoàn

INFORMATION ON RESEARCH RESULTS

1. General information:

Project title: Synthesis, properties of mixed ligands complexes of Salicylic and 2,2' – dipyridyl N, N' – Dioxide with Nd, Sm, Eu.

Code number: T2022-B03

Coordinator: Nguyễn Thị Hoàn

Implementing institution: Thai Nguyen University of Technology

Duration: from 04/2022 to 04/2023

2. Objective(s):

- Synthesis of luminescent materials whose components are complexes
- Determine the forming bonds, the structural formulas of the complexes obtained

3. Research results:

- Synthesized three complexes $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu)
- Researched the complexes by infrared absorption spectroscopy method: Confirmation of bond formation between ligands and rare earth ions through two oxygen atoms in $-\text{COO}-$ of 3 salicylic ligands and through two oxygen atoms of 1 2,2'-dipyridyl N,N ligand '-dioxide. The complex exists in the monomer state $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$. The fragment ionic formula is $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$
- Researched the complexes by mass spectrometry: Determination of the vapor phase composition of simple and similar complexes in the presence of 3 types of fragment ions: $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$ và $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu)
- The hypothesized structural formulas of the complexes have been given.

-The results show that $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Sm, Eu) fluoresces strongly to visible light when excited by a suitable wavelength (325 nm).

4. Products:

- Product training: Reference materials for scientific research
- Scientific products: Number of scientific articles published in domestic magazines: 01
- Product application: These complexes have great potential for applications in materials science to create superconductors, luminescent probes in bioanalysis, biomedical fluorescent markers, photoelectric materials, environmental science and cell biotech.

5. Effects:

- Education and training: Reference materials for scientific research, 01 article in the magazine specialized in the country.
- Socio-economic: The application of research results into practice will help the development of the fields of medicine, biology, and environmental science, which positively affect social development.

6. Transfer alternatives of research results and applicability: in many fields such as: chemistry, biology, materials, environment.

MỞ ĐẦU

Trong nhiều năm trở lại đây, hóa học phức chất đã phát triển mạnh mẽ cả về nghiên cứu cơ bản và ứng dụng thực tế, đã tạo nên những thành tựu trong các lĩnh vực hóa lý, hóa phân tích, hóa sinh, hóa môi trường, hóa dược cũng như trong đời sống sản xuất. Có thể nói, hóa học phức chất có ảnh hưởng to lớn đến nhiều ngành khoa học, kỹ thuật và nền kinh tế quốc dân. Hóa học phức chất, đặc biệt là hóa học phức chất của nguyên tố đất hiếm với các phối tử hữu cơ đã trở thành một trong những hướng phát triển của hóa học vô cơ hiện đại.

Với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới thì hướng nghiên cứu phức chất có khả năng phát quang ngày càng thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước trong việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khả năng ứng dụng. Các phức 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, đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong vật liệu quang điện, trong khoa học môi trường, công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khác nhau trong đời sống.

Phức chất caboxylat thơm của kim loại đã thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu vì chúng có các tính chất quý như: từ tính, xúc tác và tính dẫn điện.

Với mục đích góp phần nhỏ vào lĩnh vực nghiên cứu phức chất phối tử hữu cơ có vòng thơm với các nguyên tố đất hiếm, đặc biệt là khả năng phát huỳnh quang của chúng, chúng tôi đã thực hiện đề tài: "**Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N' - dioxit của nguyên tố Nd, Sm, Eu**".

Chương 1

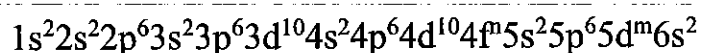
TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Giới thiệu chung về các nguyên tố đất hiếm và khả năng tạo phức của chúng

1.1.1. Đặc điểm chung của các nguyên tố đất hiếm (NTĐH)

Các nguyên tố đất hiếm (NTĐH) bao gồm 3 nguyên tố thuộc nhóm IIIB là scandi ($_{21}\text{Sc}$), ytri ($_{39}\text{Y}$), lantan ($_{57}\text{La}$) và các nguyên tố lanthanit. Các lanthanit bao gồm các nguyên tố có số thứ tự từ 58 đến 71 được xếp vào cùng một ô với lantan, đó là: xeri ($_{58}\text{Ce}$), praseodim ($_{59}\text{Pr}$), neodim ($_{60}\text{Nd}$), prometi ($_{61}\text{Pm}$), samari ($_{62}\text{Sm}$), europi ($_{63}\text{Eu}$), gadolini ($_{64}\text{Gd}$), tecbi ($_{65}\text{Tb}$), dysprosi ($_{66}\text{Dy}$), holmi ($_{67}\text{Ho}$), erbi ($_{68}\text{Er}$), tuli ($_{69}\text{Tm}$), ytecbi ($_{70}\text{Yb}$), và lutexi ($_{71}\text{Lu}$).

Cấu hình electron chung của nguyên tử lanthanit là:



Trong đó: n nhận giá trị từ 0 đến 14

m nhận giá trị 0 hoặc 1

Dựa vào cách điền electron vào obitan 4f, các nguyên tố lanthanit được chia thành hai nhóm [16]:

Nhóm xeri (nhóm lanthanit nhẹ): gồm 7 nguyên tố đầu từ Ce đến Gd có electron điền vào các obitan 4f theo quy tắc Hund:

| | | | | | | |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------|
| Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd |
| $4f^2$ | $4f^3$ | $4f^4$ | $4f^5$ | $4f^6$ | $4f^7$ | $4f^7 5d^1$ |

Nhóm tecbi (nhóm lanthanit nặng): gồm 7 nguyên tố còn lại, từ Tb đến Lu có electron thứ hai lần lượt điền vào các obitan 4f:

| | | | | | | |
|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------------|
| Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
| $4f^{7+2}$ | $4f^{7+3}$ | $4f^{7+4}$ | $4f^{7+5}$ | $4f^{7+6}$ | $4f^{7+7}$ | $4f^{7+7} 5d^1$ |

Trong các lanthanit, electron lần lượt được điền vào phân lớp 4f và đều có 2 electron lớp ngoài cùng ($6s^2$). Những dữ kiện quang phổ cho biết, phân

lớp 4f và 5d có năng lượng gần nhau nhưng phân lớp 4f thuận lợi về mặt năng lượng hơn. Do đó, chỉ với kích thích nhẹ có thể chuyển 1 hoặc 2 electron từ phân lớp 4f sang phân lớp 5d, những electron còn lại bị chắn bởi các electron $5s^25p^6$ bên ngoài nên các electron f ít tham gia vào sự tạo thành liên kết hóa học và không có ảnh hưởng quan trọng đến tính chất hóa học của đa số các lantanit. Như vậy, tính chất hóa học của các lantanit rất giống nhau, đều phụ thuộc chủ yếu vào các electron $5d^16s^2$ và giống nhiều với các nguyên tố d nhóm IIIB.

Ngoài các tính chất đặc biệt giống nhau, các lantanit từ Ce đến Lu cũng có những tính chất biến đổi đều đặn và một số tính chất biến đổi tuần hoàn [16]:

Sự biến đổi đều đặn các tính chất được giải thích bằng sự *co lantanit*, là sự giảm bán kính nguyên tử của chúng theo chiều tăng của số thứ tự nguyên tử. Điện tích hạt nhân tăng dẫn đến lực hút các electron lớp ngoài ($n = 5$ và $n = 6$) tăng, làm cho bán kính nguyên tử giảm. Sự co lantanit làm cho nguyên tử của các nguyên tố đứng sau La-Lu trong cùng chu kì 6 có bán kính không khác mấy so với nguyên tố cùng nhóm trong chu kì 5 [16].

Sự biến đổi tuần hoàn tính chất của các lantanit và hợp chất của chúng được giải thích bằng việc điền electron vào các obitan 4f, được thể hiện thông qua mức oxi hóa, màu sắc ion. Số oxi hóa bền và đặc trưng của đa số lantanit là +3. Tuy nhiên, những nguyên tố đứng gần La ($4f^0$), Gd ($4f^7$), Lu ($4f^{14}$) có số oxi hóa biến đổi. Ví dụ Ce ($4f^26s^2$), Pr ($4f^36s^2$), Tb ($4f^95d^06s^2$) dễ mất 4 electron để chuyển lên mức oxi hóa +4. Tuy nhiên Ce dễ dàng chuyển mức oxi hóa từ +3 lên +4 hơn so với Pr và Tb. Nói cách khác, số oxi hóa +4 của Ce đặc trưng hơn. Ngược lại, các nguyên tố có phân lớp 4f đầy hay đầy một nửa electron như Eu ($4f^76s^2$), Yb ($4f^{14}6s^2$), Sm ($4f^66s^2$), Tm ($4f^{13}6s^2$) đều có thể có số oxi hóa +2, trong đó Eu^{+2} bền nhất, còn Sm^{+2} và Tm^{+2} kém bền nhất [6].

Màu sắc của các ion lantanit biến đổi một cách có quy luật theo độ bền tương đối của trạng thái 4f, cụ thể như sau:

| | | | |
|-------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
| La^{3+} (4f ⁰) | không màu | Tb^{3+} (4f ⁸) | hồng nhạt |
| Ce^{3+} (4f ¹) | không màu | Dy^{3+} (4f ⁹) | vàng nhạt |
| Pr^{3+} (4f ²) | lục vàng | Ho^{3+} (4f ¹⁰) | vàng đỏ |
| Nd^{3+} (4f ³) | tím hồng | Er^{3+} (4f ¹¹) | hồng |
| Pm^{3+} (4f ⁴) | hồng | Tm^{3+} (4f ¹²) | lục nhạt |
| Sm^{3+} (4f ⁵) | vàng | Yb^{3+} (4f ¹³) | không màu |
| Eu^{3+} (4f ⁶) | hồng nhạt | Lu^{3+} (4f ¹⁴) | không màu |
| Gd^{3+} (4f ⁷) | không màu | | |

Về mặt hóa học, các nguyên tố lantanit là những kim loại hoạt động, chỉ kém kim loại kiềm và kim loại kiềm thổ. Trong đó, các nguyên tố phân nhóm nhẹ hoạt động mạnh hơn các nguyên tố phân nhóm nặng [16]:

Kim loại dạng tấm bền trong không khí khô. Trong không khí ẩm, kim loại bị mờ đục nhanh chóng vì bị phủ màng cacbonat bazơ được tạo nên do kim loại tác dụng với hơi nước và khí cacbonic.

Ở 200 ÷ 400⁰C, các lantanit cháy trong không khí tạo thành các oxit và nitrua. Xeri và một vài lantanit khác có tính tự cháy.

Các nguyên tố lantanit tác dụng được với halogen, C, S, Si, P và H₂ khi đun nóng; tác dụng chậm với nước nguội nhưng nhanh với nước nóng; dễ tan trong các axit loãng như HNO₃, HCl, H₂SO₄, CH₃COOH,... (trừ HF và H₃PO₄ do tạo các muối ít tan ngăn cản khả năng phản ứng) tạo thành dung dịch muối Ln(III).

Các lantanit có thể khử được oxit của nhiều kim loại như mangan, sắt,... ở nhiệt độ cao. Xeri ở nhiệt độ nóng đỏ có thể khử được CO, CO₂ đến C.

Giới thiệu về các NTDH neodim (Nd), samari (Sm), europi (Eu)

Neodim, samari, europi đều thuộc nhóm đất hiếm nhẹ; mềm dẻo, dễ uốn và hoạt động hóa học mạnh; neodim có màu vàng rất nhạt; europi và samari có màu trắng bạc.

Một số thông số vật lý quan trọng của Nd, Sm, Eu được trình bày ở bảng 1.1 [16].

Bảng 1.1. Một số thông số vật lý quan trọng của 3 NTĐH (Nd, Sm, Eu)

| NTĐH | Neodim (Nd) | Samari (Sm) | Europi (Eu) |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| Thông số vật lý | | | |
| Số thứ tự nguyên tử | 60 | 62 | 63 |
| Khối lượng nguyên tử (g/mol) | 144,24 | 150,35 | 151,96 |
| Bán kính nguyên tử (Å) | 1,821 | 1,802 | 2,042 |
| Bán kính ion Ln^{3+} (Å) | 0,995 | 0,964 | 0,950 |
| Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}C$) | 1024 | 1072 | 826 |
| Nhiệt độ sôi ($^{\circ}C$) | 3210 | 1670 | 1430 |

1.1.2. Khả năng tạo phức của các nguyên tố đất hiếm

Các nguyên tố đất hiếm có khả năng tạo phức với các phối tử vô cơ và hữu cơ do có nhiều obitan 4f trống. Tuy nhiên, các electron phân lớp 4f bị chắn mạnh bởi các electron lớp ngoài cùng và các ion Ln^{3+} có kích thước lớn làm giảm lực hút tĩnh điện giữa chúng với các phối tử nên so với các nguyên tố họ d thì khả năng tạo phức của các NTĐH kém hơn. Khả năng tạo phức của các NTĐH chỉ tương đương với các kim loại kiềm thổ, chúng có thể tạo phức chất không bền với những phối tử vô cơ như: Cl^{-} , CN^{-} , NH_3 , NO_3^{-} , SO_4^{2-} , Liên kết trong phức chất chủ yếu do lực hút tĩnh điện. Trong dung dịch loãng những phức chất này phân ly hoàn toàn, trong dung dịch đặc chúng kết tinh ở dạng muối kép.

Trên thực tế, người ta quan tâm hơn đến phức chất bền của NTĐH với các phối tử hữu cơ, đặc biệt là những phối tử nhiều càng. Phối tử có dung lượng phối trí càng lớn và điện tích âm càng lớn (như axit xitric, axit tactric, axit aminopoliaxetic, các β -đixeton...) thì phức chất tạo ra càng bền [16]. Ví dụ, giá trị lgk (k là hằng số bền) của phức chất giữa NTĐH với EDTA vào khoảng $15 \div 19$, còn với DTPA khoảng $22 \div 23$.

Trong phức chất, các NTĐH thường có số phối trí cao và thay đổi. Trước năm 1960, người ta cho rằng các ion đất hiếm có số phối trí 6. Tuy nhiên, những nghiên cứu thực nghiệm sau đó đã cho thấy các ion đất hiếm thường có số phối trí lớn hơn 6 thậm chí là 12. Thật vậy, trong phức chất $[\text{Pr}(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2)_6](\text{ClO}_4)_3$ ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$: 1,8-naphthyridine) Pr(III) có số phối trí 12 [24]. Tính không định hướng và không bão hòa của liên kết ion là phù hợp với đặc trưng này của NTĐH. Bản chất của liên kết ion được giải thích là, các orbital ở phân lớp 4f của NTĐH chưa được lấp đầy và bị chắn bởi các electron 5s và 5p nên các phối tử khó có khả năng cho electron để tạo nên liên kết cộng hóa trị [22].

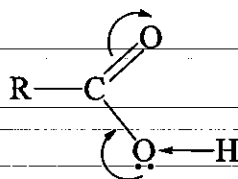
Từ Ce^{3+} đến Lu^{3+} , theo chiều giảm dần bán kính ion, độ bền của những phức chất vòng càng này tăng lên. Ví dụ, hằng số bền của các EDTA – đất hiếm biến đổi từ 10^{15} đối với Ce đến 10^{19} đối với Lu. Khi tạo phức, ion Ln^{3+} làm biến đổi cấu tạo phân tử của phối tử nhiều càng như góc giữa liên kết và độ dài của các liên kết. Bởi vậy, sự khác nhau tuy rất ít về bán kính của các ion trong dãy lantanit cũng có ảnh hưởng rất mạnh đến các phức chất vòng càng [16].

1.2. Axit cacboxylic và cacboxylat kim loại

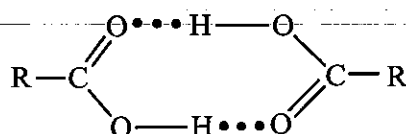
1.2.1. Đặc điểm cấu tạo và khả năng tạo phức của các axit monocacboxylic

Axit monocacboxylic

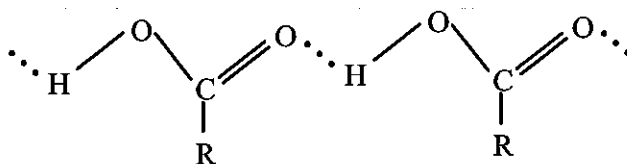
Axit monocarboxylic là các axit cacboxylic mà trong phân tử chỉ có một nhóm cacboxyl. Chúng có công thức cấu tạo chung là:



Phân tử axit cacboxylic gồm hai phần: nhóm cacboxyl ($-\text{COOH}$) và gốc hidrocarbon ($-\text{R}$). Nhóm cacboxyl là sự tổ hợp của nhóm cacbonyl ($\text{C}=\text{O}$) và nhóm hidroxy ($-\text{OH}$). Hai nhóm chức này có sự ảnh hưởng tương hỗ lẫn nhau do có hiệu ứng liên hợp giữa electron π trong liên kết đôi của nhóm $\text{C}=\text{O}$ và electron tự do của nguyên tử oxi trong nhóm OH , làm cho liên kết $\text{O}-\text{H}$ trong nhóm cacboxyl phân cực mạnh hơn so với ở ancol, đồng thời liên kết hidro cũng mạnh hơn. Do đó, các axit có thể tồn tại ở dạng dime vòng do tạo liên kết hidro:



hoặc ở dạng polime:



Do đó, nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của các axit cacboxylic cao hơn hẳn so với các dẫn xuất halogen và ancol có cùng số nguyên tử cacbon.

Khả năng tan trong nước của axit cacboxylic tốt hơn ancol có cùng số nguyên tử cacbon do phân tử axit tạo liên kết hidro mạnh và bền hơn so với ancol. Khi số nguyên tử cacbon trong gốc hidrocarbon tăng lên thì độ tan trong nước của axit cacboxylic giảm xuống vì gốc hidrocarbon tăng làm tăng tính kỵ nước của chúng.

Tính chất đặc trưng của axit cacboxylic phụ thuộc vào nhóm chức $-\text{COOH}$. Do hiệu ứng liên hợp $p-\pi$ mà liên kết $\text{O}-\text{H}$ trong axit cacboxylic phân cực

mạnh và làm cho chúng dễ bị proton hóa hơn ancol. Tuy nhiên chúng đều là các axit yếu ($K_a \approx 10^{-5}$). Tính axit của axit cacboxylic phụ thuộc nhiều vào hiệu ứng electron của gốc hydrocarbon. Gốc hydrocarbon càng hút electron thì liên kết O–H càng dễ tách, tính axit càng mạnh. Ngược lại, nếu gốc hydrocarbon đẩy electron thì H kém phân li, tính axit càng yếu. Nhờ tính linh động của nguyên tử H trong nhóm hydroxyl và khả năng cho electron của nguyên tử oxi trong nhóm carbonyl mà các axit cacboxylic có thể tạo phức tốt với nhiều kim loại, đặc biệt là khả năng tạo phức vòng càng[5].

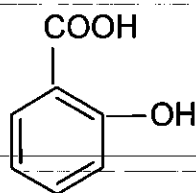
Axit salixylic

Tên thông thường: *axit salixylic*

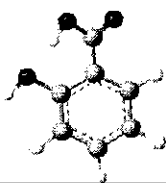
Tên thay thế: axit o-hydroxibenzoic

Công thức phân tử: $C_7H_6O_3$

Công thức cấu tạo:



Cấu trúc không gian:



Axit salixylic ở điều kiện thường là tinh thể hình kim màu trắng hoặc không màu hay bột kết tinh màu trắng. Khó tan trong nước, dễ tan trong ethanol 96% và ether, ít tan trong clorofom...

Một số thông số vật lí của axit salixylic:

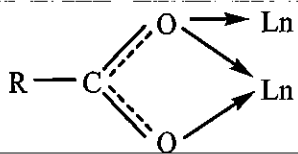
| | |
|---------------------------------------|---------|
| Khối lượng mol phân tử (g/mol) | 138,121 |
| Khối lượng riêng (g/cm ³) | 1,443 |

| | |
|---|-------|
| Nhiệt độ nóng chảy ($^{\circ}\text{C}$) | 158,6 |
| Nhiệt độ sôi ($^{\circ}\text{C}$) | 200 |
| pK_a (ở 25°C) | 2,97 |

Trong phân tử axit salixylic, nguyên tử H ở nhóm cacboxyl $-\text{COOH}$ rất linh động và nguyên tử oxy trong nhóm cacboxylat $-\text{COO}^-$ có khả năng cho electron nên axit salixylic có khả năng tạo phức tốt với ion kim loại, trong đó nguyên tử kim loại thay thế nguyên tử H của nhóm hydroxyl trong nhóm chức cacboxyl và liên kết với phối tử thông qua nguyên tử oxy của nhóm cacbonyl trong nhóm chức cacboxyl tạo nên các phức chất vòng càng bền vững.

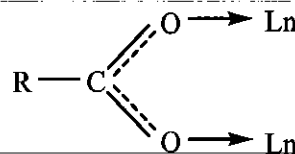
1.2.2. Phức chất của nguyên tố đất hiếm với axit cacboxylic

Trên cơ sở phân tích cấu trúc bằng tia Rơnghen, người ta đã đưa ra 5 dạng cấu trúc của các cacboxylat đất hiếm:



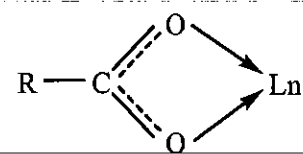
(1)

Dạng ba càng-hai càng



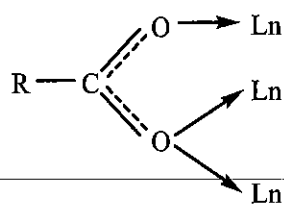
(2)

Dạng liên kết cầu-hai càng



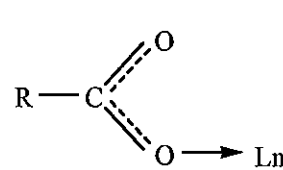
(3)

Dạng liên kết vòng-hai càng



(4)

Dạng liên kết cầu-ba càng



(5)

Dạng một càng

Trong các cacboxylat đất hiếm, dạng phối trí của nhóm $-\text{COOH}$ phụ thuộc vào bản chất của gốc hidrocarbon và ion đất hiếm Ln^{3+} . Khi hằng số phân ly của axit giảm thì số nhóm cacboxylat ở dạng cầu – hai càng sẽ tăng, dạng vòng – hai càng sẽ giảm. Số thứ tự của nguyên tố đất hiếm càng lớn thì

số nhóm cacboxylat ở dạng vòng – hai càng sẽ tăng còn số nhóm ở dạng cầu – hai càng sẽ giảm [33].

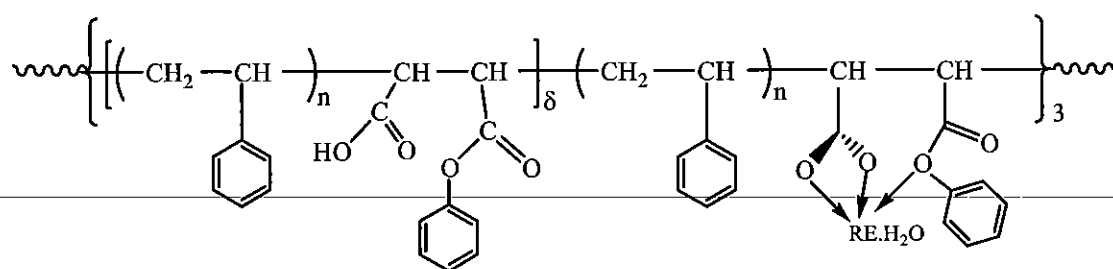
Trong cả hai kiểu cacboxylat phối trí vòng – hai càng và cầu – hai càng có hai liên kết C–O tương đương như nhau trong ion tự do. Tuy nhiên, góc OCO trong phức chất vòng – hai càng thường nhỏ hơn trong phức chất cầu – hai càng [33]. Với khả năng cho electron mạnh tới các ion đất hiếm, các axit cacboxylic và các bazơ hữu cơ dị vòng được đánh giá là các phối tử chiếm nhiều ưu thế trong quá trình tạo phức và chúng thường tạo nên các phức chất vòng càng bền [33], [34].

Tùy theo điều kiện tổng hợp mà các cacboxylat đất hiếm thu được ở dạng khan hay hydrat với thành phần khác nhau. Chẳng hạn, phản ứng giữa oxit hoặc cacbonat đất hiếm với axit axetic theo tỉ lệ hợp thức tạo ra phức chất hydrat $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3 \div 4$), các phức chất này có thể bị mất nước ở 190°C tạo ra phức chất khan [33].

Trong nhiều thập kỉ qua, phức chất của các ion đất hiếm đặc biệt là các cacboxylat thơm của đất hiếm đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học về cấu tạo và tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực chế tạo vật liệu siêu dẫn, vật liệu từ, đầu dò phát quang [31]. Nhóm tác giả [26] đã tổng hợp các phức chất của La(III), Eu(III), Tb(III) với axit (Z)-4-(4-metoxypenoxy)-4-oxobut-2-enoic, trong đó nhóm cacboxylat phối trí chelat hai càng với các ion đất hiếm. Chúng đều có khả năng phát quang mạnh với ánh sáng đơn sắc có bước sóng bằng 616 nm đối với phức chất của Eu(III) và 547 nm đối với phức chất của Tb(III). Các phức chất phát quang của Sm^{3+} có khả năng phát xạ ánh sáng trong vùng cam-đỏ. Tính chất quý này được ứng dụng trong các thiết bị công nghệ cao [29]. Ba phức chất phát quang ở ngay nhiệt độ phòng của Sm^{3+} với các dẫn xuất của axit pyridin-cacboxylic là $\text{K}_2[\text{Sm}_2(\text{pic})_6(\mu\text{-pic})_2] \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}(\text{picOH})_2(\mu\text{-HpicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Sm}(\text{HnicO}_2)_2(\mu\text{-HnicO})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Hpic: axit

picolinic; HpicOH: axit 3-hydroxypicolinic; H₂nicO₂: axit 2-hydroxynicotinic) đã được nhóm tác giả [29] tổng hợp. Các phức chất này đều có cấu trúc polime do khả năng tạo cầu nối giữa các ion đất hiếm của nhóm cacboxylat, Sm³⁺ thể hiện số phối trí 8 trong các phức chất với axit 3-hydroxypicolinic và axit 2-hydroxynicotinic nhưng lại có số phối trí 9 trong phức chất với axit picolinic.

Bên cạnh đó, các phức chất đất hiếm với phối tử là hợp chất cao phân tử còn thu hút được sự chú ý hơn nữa do chúng mang những tính chất nổi trội của cả vật liệu polime và vật liệu vô cơ. Chúng được ứng dụng rộng rãi trong thiết bị công nghệ và kỹ thuật, đồng thời khắc phục được những hạn chế của phức chất có khối lượng phân tử thấp về độ bền nhiệt và các tính chất cơ học. Nhờ vào từ tính và khả năng phát quang nổi trội mà các phức chất Ln-PSt/OPBA được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hóa học siêu phân tử, sinh học và y học [32]. Polime đồng trùng hợp giữa Stiren với axit (Z)-4-oxo-4-phenoxy-2-butenic (PSt/OPBA) và phức chất cao phân tử Ln-PSt/OPBA (Ln: Eu³⁺, Tb³⁺) đã được các tác giả [32] tổng hợp. Trong đó, ion Ln³⁺ phối trí với 2 nguyên tử O của nhóm cacboxylat và nguyên tử O ete như sau:



Từ dữ liệu phổ huỳnh quang cho thấy, các phức chất đều phát quang mạnh trong vùng nhìn thấy với ánh sáng sắc nét và có độ đơn sắc cao.

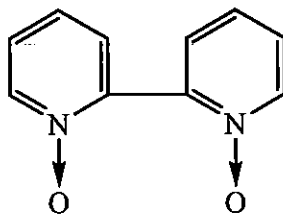
Ở Việt Nam, một số vật liệu phát quang được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau đã được công bố như vật liệu phát quang trên nền photphat đất hiếm, vật liệu phát quang pha tạp đất hiếm... [14], [19], [21]. Nhóm tác giả [7] đã chế tạo được bột nano NaYF₄ pha tạp Eu³⁺ bằng phương pháp thủy

nhiệt, được sử dụng để chế tạo mực in theo công thức mực in thông dụng, cho tính bảo mật tốt, chỉ phát quang ánh sáng màu đỏ cam khi được chiếu xạ dưới bước sóng 254 nm. Tương tự, vật liệu phát quang $GdVO_4$ pha tạp Eu cũng được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [18]. Bằng phương pháp phản ứng nổ, tác giả Nguyễn Vũ và cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu $LaPO_4:5\%Eu$. Phổ huỳnh quang của vật liệu đều thể hiện các chuyển dời phát xạ đặc trưng của Eu(III) và phổ thay đổi không đáng kể khi tăng nồng độ Eu pha tạp hoặc nhiệt độ nung mẫu từ 500-900⁰C [23]. Bên cạnh đó, ảnh hưởng của sự pha tạp Bi^{3+} đến vật liệu nano phát quang $YVO_4: Eu^{3+}, Bi^{3+}$ và ảnh hưởng của dung môi thủy nhiệt đến vật liệu $NaYF_4: Eu^{3+}, Yb^{3+}$ đã được các tác giả [1], [2] tương ứng nghiên cứu. Tuy nhiên ở Việt Nam, vật liệu phát huỳnh quang là các phức chất đất hiếm có rất ít công trình đề cập tới.

1.3. 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit và khả năng tạo phức

1.3.1. 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit

2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit là một bazơ hữu cơ dị vòng có công thức phân tử là $C_{10}H_8N_2O_2$ (M = 188 g/mol) và có công thức cấu tạo như sau:



2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit là chất bột màu trắng, không mùi, nhiệt độ nóng chảy 296 – 298⁰C, tan được trong nước nhưng tan rất ít trong các dung môi hữu cơ.

2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit là hợp chất chứa vòng pyridyl, trong phân tử có hai nguyên tử N liên kết với hai nguyên tử O. Hai nguyên tử oxi này có các cặp electron tự do nên có khả năng cho electron mạnh, do đó nó có khả năng tạo phức tốt với ion kim loại. Liên kết kim loại – phối tử được thực hiện qua hai nguyên tử oxi tạo nên phức chất vòng càng bền.

1.3.2. Phức chất của nguyên tố đất hiếm với 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit

Các tác giả [25] đã tổng hợp phức chất của 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit (DipyO₂) với 5 ion đất hiếm (Eu³⁺, Tb³⁺, Gd³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺) qua dung dịch muối nitrat đất hiếm. Thành phần các phức chất Ln(DipyO₂)₂(NO₃)₃.2H₂O (Ln = Eu, Tb, Gd, Sm, Dy) đã được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố. Phổ hồng ngoại của các phức chất đều có đặc điểm tương tự nhau. Dải hấp thụ tại 1262 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm N–O trong DipyO₂ đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong các phức chất (1242cm⁻¹). Điều đó chứng tỏ sự tạo thành liên kết phối trí O – Ln³⁺ trong phức chất làm cho liên kết N–O trong phối tử bị yếu đi. Ngoài ra, tác giả còn nghiên cứu phổ huỳnh quang của 4 phức chất (Tb³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Dy³⁺) và thấy rằng các phức chất đều phát quang mạnh ở vùng khả kiến dưới tác dụng của kích thích tử ngoại ở 266 nm. So sánh cực đại phát xạ của 4 phức chất thì thấy phức chất của Tb³⁺ phát xạ mạnh nhất và phức chất của Sm³⁺ phát xạ yếu nhất.

2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit còn được các nhóm tác giả [8], [15] sử dụng làm phối tử phụ trợ trong tổng hợp các phức chất β-dixetonat đất hiếm nhằm đẩy nước ra khỏi cầu phối trí. Phức chất của Eu³⁺ với hỗn hợp phối tử benzoyltrifloaxetonat (BTFAC) và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit (DipyO₂) đã được nhóm tác giả [8] tổng hợp thành công, bằng phương pháp phổ hồng ngoại, nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, đã xác định được cấu tạo của phức chất: [Eu(BTFAC)₃(DipyO₂)], trong đó Eu³⁺ thể hiện số phối trí 8 thông qua sự tạo thành liên kết với 6 nguyên tử O của 3 phối tử BTFAC và 2 nguyên tử O của DipyO₂. Nghiên cứu phức chất bằng phương pháp phổ huỳnh quang cho thấy, dưới kích thích của năng lượng tử ngoại ở 324 nm, phức chất phát quang tốt trong vùng khả kiến. Trong đó, dải phát quang mạnh nhất ở 614 nm, thuộc vùng ánh sáng đỏ, ứng với mức chuyển ⁵D₀ → ⁷F₂ của ion Eu³⁺.

1.4. Phức chất của nguyên tố đất hiếm với hỗn hợp phối tử cacboxylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit

Đặc thù tạo phức của các ion đất hiếm là có số phối trí cao và thay đổi nên chúng có khả năng tạo nên nhiều phức chất hỗn hợp [10].

Phức chất hỗn hợp phối tử benzoat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit với một số đất hiếm nhẹ đã được nhóm tác giả [13] tổng hợp và nghiên cứu. Kết hợp dữ liệu thu được từ phổ hấp thụ hồng ngoại, giản đồ phân tích nhiệt, phổ khối lượng cho thấy, phức chất có cấu tạo $\text{Ln}(\text{Bez})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu, Gd; Bez: benzoat; DipyO_2 : 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit), trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8, liên kết kim loại – phối tử được hình thành qua 2 nguyên tử O trong nhóm $-\text{COO}^-$ của 3 phối tử benzoat và 2 nguyên tử O của 1 phối tử 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit. Các phức chất đều phát quang rất mạnh khi được kích thích bởi bước sóng thích hợp.

Tuy nhiên, phức chất đất hiếm với hỗn hợp phối tử axit salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit còn ít được đề cập..

1.5. Một số phương pháp hóa lí nghiên cứu phức chất

1.5.1. Phương pháp phổ hồng ngoại

Phương pháp phổ hồng ngoại là một trong những phương pháp vật lý hiện đại và thông dụng để nghiên cứu phức chất. Kết quả phổ hồng ngoại cho biết nhiều thông tin về thành phần và cấu tạo của phức chất. Khi so sánh phổ hồng ngoại của phức chất với phổ hồng ngoại của phối tử tự do ta thu được thông tin về sự tạo phức giữa phối tử và ion trung tâm như kiểu phối trí, độ bền liên kết kim loại – phối tử, dung lượng phối trí của phối tử...

Phổ hồng ngoại thuộc loại phổ phân tử vì đa số các phổ dao động và phổ quay của phân tử đều nằm trong vùng hồng ngoại. Để đo vị trí của các dải trong phổ hồng ngoại, người ta dùng độ dài sóng (bước sóng) λ tính bằng μm ($1\mu\text{m} = 10^{-4}\text{cm}$) hoặc số sóng được tính bằng cm^{-1} là đại lượng nghịch đảo của bước sóng. Bức xạ hồng ngoại có độ dài bước sóng từ $0,8 \div 1000 \mu\text{m}$ và được chia làm ba vùng:

Vùng hồng ngoại gần: $\nu = 0,8 \div 2,5 \mu\text{m}$

Vùng hồng ngoại thường: $\nu = 2,5 \div 50 \mu\text{m}$

Vùng hồng ngoại xa: $\nu = 50 \div 1000 \mu\text{m}$

Khi phân tử vật chất hấp thụ năng lượng điện từ có thể tạo ra các quá trình thay đổi trong phân tử như quá trình quay, dao động, kích thích điện tử... mà mỗi quá trình như thế đều đòi hỏi một năng lượng nhất định đặc trưng cho nó, nghĩa là một bức xạ điện từ có tần số đặc trưng để kích thích. Trong đó, bức xạ hồng ngoại đặc trưng cho những kích thích quá trình dao động của các nhóm nguyên tử trong phân tử. Mỗi liên kết trong phân tử đều hấp thụ một bức xạ có tần số đặc trưng để thay đổi trạng thái dao động của mình, tần số này phụ thuộc vào bản chất liên kết, cấu tạo phân tử và các nguyên tử, nhóm nguyên tử xung quanh [4].

Có hai kiểu dao động chính của các nguyên tử trong phân tử: dao động hóa trị ν làm thay đổi độ dài liên kết nhưng không làm thay đổi góc liên kết và dao động biến dạng δ làm thay đổi góc liên kết mà không làm thay đổi độ dài liên kết. Trong mỗi loại dao động đều có dao động đối xứng (ν_s, δ_s) và dao động bất đối xứng (ν_{as}, δ_{as}).

Muốn cho một dao động xuất hiện trong phổ hồng ngoại thì cần đảm bảo quy tắc lựa chọn [9]:

- Năng lượng của bức xạ phải trùng với năng lượng dao động.
- Sự hấp thụ năng lượng phải đi kèm với sự biến đổi momen lưỡng cực của phân tử. Sự biến đổi momen lưỡng cực càng lớn thì cường độ của các dải hấp thụ càng lớn. Vì vậy, những phân tử có các yếu tố đối xứng thường cho phổ đơn giản hơn.

Phổ hồng ngoại của axit cacboxylic tương đối phức tạp do tính đối xứng thấp của nhóm cacboxyl và có các dải hấp thụ đặc trưng sau [20]:

- Dao động hóa trị của nhóm C=O trong nhóm -COOH ở vùng ($1740 \div 1800$) cm^{-1} khi axit tồn tại ở trạng thái monome và ở vùng ($1680 \div 1720$) cm^{-1} khi axit tồn tại ở trạng thái dime.

- Dao động hóa trị của nhóm $-OH$ trong monome cacboxylic nằm trong vùng $(3500 \div 3570) \text{ cm}^{-1}$; trong đime cacboxylic ở vùng $(2500 \div 3000) \text{ cm}^{-1}$ (vạch rộng kéo dài cả vùng).

Phổ hồng ngoại của các cacboxylat được đặc trưng bởi nhóm $-COO^-$ và có các dải hấp thụ đặc trưng sau:

- Dao động của nhóm $-OH$ nằm trong vùng có số sóng $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$.

- Dao động của liên kết $C-H$ nằm trong vùng có số sóng $(2800 \div 2995) \text{ cm}^{-1}$.

1.

- Dao động của liên kết $C=C$ nằm trong vùng có số sóng $(1110 \div 1235) \text{ cm}^{-1}$.

1.

- Dao động hóa trị đối xứng và bất đối xứng của nhóm $-COO^-$ nằm trong vùng có số sóng tương ứng là $(1435 \div 1460) \text{ cm}^{-1}$ và $(1540 \div 1655) \text{ cm}^{-1}$.

Phương pháp phổ hồng ngoại thường rất tin cậy trong việc xác định sự có mặt của nhóm $-COOH$, có hay không sự phối trí giữa ion kim loại và $-COO^-$. Các giá trị $\nu_{C=O}$ trong các trường hợp này khác biệt khá lớn. Khi tạo thành phức chất, các dải hấp thụ đặc trưng của các liên kết trong phối tử thường bị dịch chuyển vì quá trình tạo phức là quá trình chuyển electron từ phối tử đến các obitan trống của ion kim loại để tạo liên kết phối trí nên làm giảm mật độ electron trên phối tử. Kiểu liên kết kim loại – phối tử trong phức chất được nghiên cứu bằng cách so sánh phổ hồng ngoại của phức chất với phổ của phối tử tự do có kiểu liên kết đã biết trước. Ngoài ra, trong phổ hồng ngoại của phức chất cacboxylat kim loại người ta còn quan tâm đến dải hấp thụ trong vùng $(300 \div 600) \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết kim loại – phối tử (ν_{M-O}).

Các tác giả [12] đã đưa ra các dữ kiện về phổ hồng ngoại của axit 2-phenoxybenzoic (HPheb), o-phenantrolin (Phen) và phức chất $[Eu(Phheb)_2(Phen)_2]Cl$. Để quy gán các dải hấp thụ trong phổ hồng ngoại của các phức chất và xem xét kiểu liên kết giữa ion đất hiếm – phối tử, các tác giả

đã so sánh phổ hấp thụ hồng ngoại của axit HPheb, Phen tự do và của các phức chất hỗn hợp phối tử. Trong phổ hồng ngoại của các phức chất 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 $\text{C}=\text{O}$, 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 hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải trong vùng $(1538 \div 1547) \text{ cm}^{-1}$, các dải này được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết $\text{C}=\text{N}$ 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 Ln^{3+} được thực hiện qua hai nguyên tử oxi của nhóm $-\text{COO}^-$ trong 2-phenoxybenzoat và qua hai nguyên tử N trong o-phenantrolin.

Trong thực tế, phổ hồng ngoại của phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit với đất hiếm còn ít được nghiên cứu.

1.5.2. Phương pháp phân tích nhiệt

Phân tích nhiệt là phương pháp phổ biến để nghiên cứu phức chất rắn vì chúng cho phép thu nhận nhiều thông tin quý báu về thành phần và cấu tạo của các phức chất. Dựa vào hiệu ứng nhiệt có thể nghiên cứu những quá trình biến đổi hóa lý phát sinh ra khi đun nóng hoặc làm nguội chất như sự tạo thành và nóng chảy các dung dịch rắn, các tương tác hóa học [9].

Giản đồ phân tích nhiệt biểu thị sự biến đổi tính chất của chất trong hệ tọa độ nhiệt độ - thời gian. Thông thường, ta quan tâm đến đường DTA (đường phân tích nhiệt vi sai) và đường TG hay DTG:

+ Đường DTA chỉ sự biến đổi nhiệt độ của mẫu nghiên cứu so với mẫu chuẩn trong lò, cho biết sự xuất hiện các hiệu ứng nhiệt ứng với mỗi quá trình biến đổi hóa học. Ứng với các cực tiểu trên đường cong là các hiệu ứng

thu nhiệt, thường đặc trưng cho quá trình chuyển pha, bay hơi, chuyển dạng thù hình... Ứng với các cực đại trên đường cong là các hiệu ứng tỏa nhiệt, thường đặc trưng cho quá trình cháy, quá trình oxi hóa, phản ứng pha rắn...

+ Đường TG hay dTG chỉ hiệu ứng mất khối lượng như thoát khí, thăng hoa, bay hơi... do sự phân hủy nhiệt của mẫu. Nhờ đó, suy đoán được thành phần của phức chất khi xảy ra hiệu ứng nhiệt. Tuy nhiên, không phải mọi biến đổi trên đường DTA đều đi kèm với các biến đổi khối lượng trên đường TG.

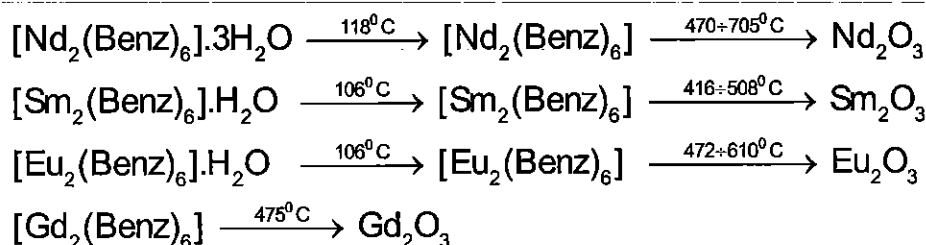
Như vậy, dựa vào việc tính toán các hiệu ứng mất khối lượng và các hiệu ứng nhiệt tương ứng người ta có thể dự đoán các giai đoạn cơ bản xảy ra trong quá trình phân hủy nhiệt của phức chất rắn. Từ đó có thể rút ra kết luận về độ bền nhiệt cũng như các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền nhiệt của phức chất.

Độ bền nhiệt của phức chất phụ thuộc vào đặc điểm của liên kết ion trung tâm và phối tử. Mức độ cộng hóa trị của liên kết ion trung tâm – phối tử càng cao thì độ bền của phức chất càng lớn. Độ bền nhiệt của phức chất tăng lên khi giảm kích thước của ion trung tâm và khi tăng điện tích của nó. Nhiệt độ phân hủy của các phức chất tương tự chứa phối tử vòng càng thường cao hơn so với phức chất chứa phối tử không tạo vòng. Ví dụ, phức chất $[\text{Pt}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$ bị phân hủy ở 175°C trong khi phức chất $[\text{PtEnCl}_2]$ bị phân hủy ở 295°C . Ngoài ra, độ bền nhiệt của phức chất và các phản ứng phân hủy nhiệt còn phụ thuộc vào bản chất của ion ở cầu ngoại (kích thước, cấu trúc vỏ electron, khuynh hướng tạo liên kết cộng hóa trị với ion trung tâm) [9].

Phương pháp phân tích nhiệt còn hỗ trợ nghiên cứu các hiện tượng biến đổi đa hình, hiện tượng đồng phân hình học, xác định nhiệt độ mất nước của phức chất, trên cơ sở đó có thể kết luận phức chất ở dạng khan hay hidrat. Mặt khác, khi so sánh nhiệt độ tách của phối tử trong phức chất và nhiệt độ

bay hơi của phối tử tự do có thể khẳng định sự có mặt của phối tử trong cầu nội phức chất.

Các kết quả thu được khi nghiên cứu phức chất cacboxylat đất hiếm bằng phương pháp phân tích nhiệt cho thấy quá trình phân hủy nhiệt của chúng xảy ra khác nhau phụ thuộc vào cấu tạo của gốc hidrocacbon của axit cacboxylic. Phần lớn các cacboxylat đất hiếm bị nhiệt phân hủy cho sản phẩm cuối cùng là các oxit kim loại tương ứng. Các tác giả [11] đã nghiên cứu phức chất benzoat (Benz) của một số đất hiếm nhẹ (Nd, Sm, Eu, Gd) bằng phương pháp phân tích nhiệt. Kết quả cho thấy, đối với phức chất benzoat của Gd(III), dưới 150°C không xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng trên đường TGA, chứng tỏ phức chất này không chứa nước. Trong khi đó, trên giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất benzoat của Sm(III), Eu(III), Nd(III) đều xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng ở khoảng 106 ÷ 118°C, chứng tỏ các phức chất đều chứa nước hydrat. Các phức chất đều kém bền nhiệt và bị phân hủy đều cho sản phẩm cuối cùng là oxit đất hiếm Ln₂O₃. Sơ đồ phân hủy nhiệt của các phức chất được giả thiết như sau:



1.5.3. Phương pháp phổ khối lượng

Phương pháp phổ khối lượng (MS) có thể đo chính xác khối lượng phân tử của một chất, dựa trên nguyên tắc khối lượng phân tử của một chất sẽ bằng tổng khối lượng phân tử của các mảnh ion tạo thành do quá trình phá vỡ phân tử. Phương pháp này dùng để:

- + Xác định các hợp chất chưa biết bằng cách dựa vào khối lượng của phân tử hợp chất hay từng phần tách riêng của nó.
- + Xác định kết cấu chất đồng vị của các thành phần trong hợp chất.

+ Xác định cấu trúc của một hợp chất bằng cách quan sát từng phần tách riêng của nó.

+ Nghiên cứu cơ sở của hóa học ion thể khí (ngành hóa học về ion và chất trung tính trong chân không).

+ Xác định các thuộc tính vật lý, hóa học hay ngay cả sinh học của hợp chất với nhiều hướng tiếp cận khác nhau.

Phương pháp phổ khối lượng được thực hiện dựa trên sự bắn phá các phân tử trung hòa ở thể khí bằng chùm electron năng lượng cao để tạo thành các ion phân tử mang điện tích dương, các mảnh ion hoặc các gốc. Quá trình này gọi là quá trình ion hóa. Sự phá vỡ này phụ thuộc vào cấu tạo phân tử, phương pháp bắn phá và năng lượng bắn phá. Quá trình ion hóa phân tử có thể được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau như va chạm electron (EI), phương pháp ion hóa phun điện (ESI), phương pháp ion hóa hóa học (CI), phương pháp ion hóa trường (FI)...

EI là kỹ thuật được sử dụng phổ biến trong phương pháp phổ khối lượng, thích hợp để nghiên cứu các phân tử hữu cơ có khối lượng phân tử tương đối nhỏ ($M < 700$). Các phân tử này phải dễ dàng chuyển sang pha khí mà không bị phân hủy nhiệt khi đun nóng. Trong phương pháp này, quá trình ion hóa được thực hiện nhờ sự tương tác giữa chất phân tích và chùm electron mang năng lượng rất cao (tới 70 eV) tạo ra một gốc cation:



Những ion nào đủ bền, thời gian sống đủ để đi tới bộ phận thu nhận mới được ghi lại trên phổ. Cường độ mỗi pic trên phổ tỉ lệ thuận với số lượng ion có khối lượng ứng với pic đó đã được đến bộ phận thu nhận [3].

Ion hóa hóa học (CI) là cho dòng phân tử khí va chạm với một dòng ion dương hoặc ion âm để biến các phân tử trung hòa thành ion phân tử hay ion mảnh. Tuy nhiên, phương pháp này không hoặc rất ít cho thông tin về sự phân mảnh bởi trong điều kiện ion hóa chỉ có một lượng rất ít ion phân mảnh.

Phương pháp CI thường được sử dụng cùng với phương pháp EI đóng vai trò bổ sung thông tin về khối lượng phân tử cho nhau.

Phương pháp ion hóa phun điện (ESI) chủ yếu được sử dụng để nghiên cứu các phân tử có khối lượng lớn và khó bay hơi như các hợp chất protein, peptit, polime và các hợp chất cơ kim loại. Trong phương pháp này, mẫu chất được đo ở dạng lỏng bằng cách hòa tan trong dung môi dễ bay hơi. Đặc điểm rõ nhất của phương pháp ESI là tạo ra các ion mang nhiều điện tích. Các ion thu được có thể là các ion tủa phân tử bằng cách thêm một cation như: H^+ , K^+ , NH_4^+ ... tạo thành các cation $[M+H]^+$, $[M+K]^+$, $[M+NH_4]^+$,... hoặc tách một proton tạo thành các anion $[M-H]^-$.

Phổ khối lượng sẽ cho biết khối lượng phân tử của chất nghiên cứu và các ion thông qua tỉ số m/z . Vì xác suất tạo ra các ion có $z > 1$ là rất nhỏ nên tỉ số m/z thường chính là khối lượng của ion. Đối với phức chất, phương pháp phổ khối lượng góp phần quan trọng trong việc khảo sát thành phần và cấu trúc của chúng, đặc biệt là những phức chất có phối tử là các phối tử hữu cơ. Phổ khối lượng không những có thể thay thế cho phương pháp phân tích nguyên tố mà còn cung cấp thông tin về trọng lượng phân tử.

Các tác giả [12] đã nghiên cứu các phức chất hỗn hợp phối tử 2-phenoxybenzoat và o-phenantrolin bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy các phức chất đều ở dạng monome, đồng thời đưa ra được công thức ion phân tử của các phức chất là $[Ln(Pheb)_2(Phen)_2]^+$ ($Ln = Eu, Gd, Tb, Yb$; Pheb = 2-phenoxybenzoat; Phen = o-phenantrolin), trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8.

Thực tế, phổ khối lượng của phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit với đất hiếm còn chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều.

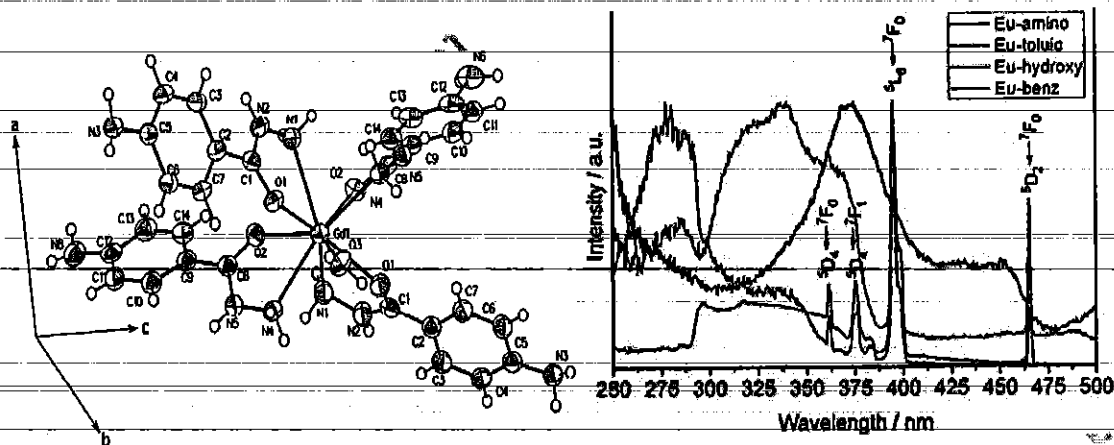
1.5.4. Phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang

Khi các electron của nguyên tử trong phân tử bị kích thích để chuyển từ trạng thái cơ bản lên trạng thái kích thích có năng lượng cao hơn, không bền (chỉ tồn tại trong khoảng 10^{-8} giây), chúng có xu hướng trở về trạng thái ban đầu và đồng thời tỏa ra một phần năng lượng đã hấp thụ. Năng lượng phát ra dưới dạng ánh sáng được gọi là hiện tượng phát quang [17].

Phương pháp phân tích huỳnh quang dựa trên cơ sở chuyển cấu tử cần xác định thành một hợp chất (thường là phức chất), sau đó chuyển hợp chất thu được sang trạng thái kích thích bằng một dòng ánh sáng có bước sóng xác định. Khi đó, một phần ánh sáng hấp thụ được biến thành dạng nhiệt, còn một phần biến thành ánh sáng huỳnh quang.

Khả năng phát quang của các phức chất tạo bởi cùng một ion đất hiếm với các phối tử khác nhau là khác nhau, nó phụ thuộc nhiều vào các phối tử. Các phức chất mới của Eu^{3+} và Gd^{3+} đã được các tác giả [30] tổng hợp thành công, ảnh hưởng của nhóm thế p-phenyl đến khả năng phát quang của Eu^{3+} đã được đánh giá. Trong các phức chất này, benzhydrazide, p-toluic hydrazide, 4-hydroxybenzhydrazide và 4-aminobenzoic hydrazide đã được sử dụng làm phối tử. Cấu trúc tinh thể của Gd-amino đã được nghiên cứu bằng nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Kết quả cho thấy Gd^{3+} ở trong tâm trong một hình lăng trụ ba chiều bị biến dạng của tinh thể. Phương pháp phổ hồng ngoại và phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể đã xác nhận hydrazide đóng vai trò phối tử hai càng, liên kết với các ion Ln^{3+} thông qua oxy của nhóm cacbonyl và nitơ của amin cuối, tạo thành một vòng năm cạnh. Kết hợp phương pháp phân tích C, H, N đã xác nhận công thức phân tử của các phức chất: $[\text{Gd}(\text{amino})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ và $[\text{Eu}(\text{toluic})_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)_3$ (Hình 1.1). Khi phát quang, trạng thái năng lượng thấp hơn đã được quan sát thấy đối với các phức chất có phối tử chứa các nhóm có khả năng cho electron mạnh, chẳng hạn như p- NH_2 và p- OH . Mặt khác, thời gian phát quang và hiệu suất lượng tử cao hơn lại xảy ra đối với các phức chất của Eu^{3+} với các phối tử chứa p-H và p-

CH₃ (Hình 1.2). Điều đó chứng tỏ khả năng phát quang của các phức chất phụ thuộc rất nhiều vào đặc điểm của phối tử.



Hình 1.1. Cấu trúc tinh thể của phức chất Gd³⁺

Hình 1.2. Phổ phát xạ huỳnh quang của các phức chất của Eu³⁺

Các dữ liệu phổ huỳnh quang của phức chất đất hiếm với hỗn hợp phối tử 2-phenoxybenzoat và o-phenantrolin cho thấy, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Eu(III) xuất hiện ở vùng từ 550 ÷ 800 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, 692 nm, 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 này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời ⁵D₀ – ⁷F₁ (519 nm), ⁵D₀ – ⁷F₂ (612 nm), ⁵D₀ – ⁷F₃ (648 nm), ⁵D₀ – ⁷F₄ (692 nm) của ion Eu³⁺. Bên cạnh đó, phức chất Gd(III) phát quang mạnh ở vùng ánh sáng tím, phức chất Tb(III) cho 4 cực đại phát xạ sắc nét, rực rỡ ở vùng lục và vùng cam, phức chất Yb(III) phát xạ mạnh ở vùng ánh sáng màu lục [12].

Việc tìm kiếm các phức chất mới của nguyên tố đất hiếm là một lĩnh vực nghiên cứu trong hóa học phối trí chủ yếu dựa trên khả năng phát quang tuyệt vời của chúng. Người ta đã phát hiện ra rằng những phối tử hữu cơ xác định có thể hoạt động như ăng-ten hấp thụ ánh sáng và chuyển năng lượng hấp thụ được tới ion đất hiếm phối trí với chúng, làm tăng khả năng phát xạ huỳnh quang của ion đất hiếm [29].

Tuy nhiên, chúng tôi nhận thấy phổ huỳnh quang của phức chất đất hiếm với hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl-N,N'-dioxit vẫn còn ít được nghiên cứu.

Chương 2

THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

2.1. Dụng cụ và hóa chất

2.1.1. Dụng cụ

- Bình nón 100 ml.
- Bình kندان.
- Các loại bình định mức 50 ml, 100 ml, 500 ml.
- Buret 25 ml.
- Cốc thủy tinh chịu nhiệt.
- Giấy thử pH.
- Phễu lọc thủy tinh xốp.
- Cân điện tử.
- Bếp điện, tủ sấy, bình hút âm, tủ hút.
- Máy khuấy từ.

2.1.2. Hóa chất

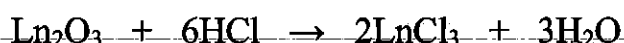
- Các oxit đất hiếm: Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 .
- Axit salixylic (Merck).
- 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit (Merck).
- Etanol.
- Axit HCl đặc (36,5%), H_2SO_4 đặc (98,0%).
- Dung dịch HCl 0,1N, NaOH 0,1N.
- Dung dịch H_2O_2 .
- EDTA
- Arsenazo III.

Tất cả các hóa chất đều đạt độ tinh khiết phân tích (PA).

2.2. Chuẩn bị hóa chất

2.2.1. Các dung dịch LnCl_3 (Ln: Nd, Sm, Eu)

Cân một lượng chính xác ứng với 10^{-4} mol các oxit đất hiếm Ln_2O_3 rồi cho vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 100 ml, thêm vào một lượng dư axit HCl 36,5%. Đậy miệng cốc bằng mặt kính đồng hồ, đun và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ $60^\circ\text{C} \div 70^\circ\text{C}$. Sau khoảng 1 giờ, các oxit đất hiếm tan hoàn toàn theo phương trình phản ứng:



Loại axit dư, thêm nước cất thu được các dung dịch LnCl_3 trong suốt.

2.2.2. Dung dịch EDTA 10^{-2}M

Sấy EDTA tinh khiết trong tủ sấy ở nhiệt độ 70°C đến khối lượng không đổi, để nguội. Cân chính xác 0,3720 gam (0,001 mol) EDTA trên cân điện tử rồi chuyển toàn bộ lượng cân vào bình định mức 100 ml, thêm nước cất đến 1/3 bình, lắc đều cho tan hết. Thêm tiếp nước cất đến vạch định mức và lắc đều thu được dung dịch EDTA 10^{-2}M .

2.2.3. Dung dịch Arsenazo III $\sim 0,1\%$

Cân 0,05 gam Arsenazo III, chuyển vào cốc thủy tinh cỡ 100 ml, hòa tan bằng một ít nước cất, nhỏ từng giọt dung dịch Na_2CO_3 10% cho đến khi dung dịch có màu xanh tím, đun nóng đến 60°C . Sau đó nhỏ từng giọt dung dịch HCl loãng vào cho đến khi dung dịch có màu tím đỏ. Chuyển tất cả vào bình định mức 50 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều được dung dịch Arsenazo III $\sim 0,1\%$.

2.2.4. Dung dịch đệm axetat có pH ≈ 5

Để pha dung dịch đệm axetat có pH ≈ 5 , cần pha dung dịch CH_3COONa 2M và dung dịch CH_3COOH 2M:

+ Pha dung dịch CH_3COONa 2M: Cân 8,2 gam CH_3COONa (ứng với 0,1 mol), hòa tan bằng một ít nước cất rồi chuyển toàn bộ vào bình định

mức 50 ml. Thêm nước cất đến vạch định mức và lắc đều sẽ thu được dung dịch CH_3COONa 2M.

+ Pha dung dịch CH_3COOH 2M: Lấy 5,7 ml dung dịch CH_3COOH 99,5% có $d = 1,05 \text{ g/ml}$ (ứng với 0,1 mol CH_3COOH) cho vào bình định mức 50 ml, thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều, thu được dung dịch CH_3COOH 2M.

Lấy 50 ml dung dịch CH_3COONa 2M chuyển vào bình định mức 500 ml, sau đó thêm 28 ml dung dịch CH_3COOH 2M rồi thêm nước cất đến vạch định mức, lắc đều sẽ thu được dung dịch đệm axetat có $\text{pH} \approx 5$.

2.3. Tổng hợp các phức chất

Quy trình tổng hợp các phức chất của NTĐH (Nd, Sm, Eu) với hỗn hợp phối tử axit salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit được mô phỏng theo tài liệu [28]. Cách tiến hành như sau:

Hòa tan hoàn toàn $6 \cdot 10^{-4}$ mol axit salixylic (0,0828 gam) trong 5 ml etanol, thu được dung dịch trong suốt. Hòa tan hoàn toàn $2 \cdot 10^{-4}$ mol 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit (0,0376 gam) trong 5 ml etanol ở 60°C . Trộn hai dung dịch trên với nhau thu được dung dịch chứa hỗn hợp phối tử là axit salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit trong etanol. Đổ từ từ dung dịch chứa $2 \cdot 10^{-4}$ mol LnCl_3 (Ln: Nd, Sm, Eu) vào dung dịch hỗn hợp phối tử, tỉ lệ mol giữa Ln^{3+} : axit salixylic : 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit = 1 : 3 : 1. Khuấy hỗn hợp trên máy khuấy từ ở 50°C , giữ pH ổn định ở khoảng 4 ÷ 5. Sau 4 giờ thấy có kết tủa tách ra, tiếp tục khuấy hỗn hợp đến khi thấy lượng kết tủa không đổi. Lọc, rửa phức chất bằng nước cất trên phễu lọc thủy tinh xốp, làm khô phức chất đến khối lượng không đổi. Hiệu suất tổng hợp đạt 80 - 85%.

Phức chất hỗn hợp phối tử của các NTĐH với salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit đều có màu đặc trưng của ion đất hiếm.

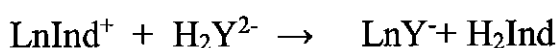
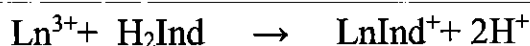
2.4. Phân tích hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất

Để phân tích xác định hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất tổng hợp được, chúng tôi sử dụng phương pháp chuẩn độ complexon với chất chỉ thị Arsenazo III, được thực hiện tại phòng thí nghiệm Hóa vô cơ – Khoa Hóa học – Trường Đại học Sư Phạm Thái Nguyên.

Trước hết, mẫu được vô cơ hóa: Cân chính xác một lượng ($0,02 \div 0,04$ gam) mẫu chất nghiên cứu trên cân điện tử. Chuyển toàn bộ lượng cân vào bình Kendan. Thấm ướt mẫu bằng vài giọt H_2SO_4 đặc, sau đó đun trên bếp điện cho khí SO_2 bay ra. Để nguội, thêm $1 \div 2$ ml H_2O_2 , tiếp tục đun nóng cho SO_2 bay ra hết. Cứ lặp lại như vậy cho tới khi thu được dung dịch trong suốt có màu đặc trưng của ion đất hiếm. Sau đó, chuyển toàn bộ dung dịch vào bình định mức 50 ml, thêm nước cất đến vạch định mức và lắc đều.

Sau đó tiến hành chuẩn độ tạo phức, tại thời điểm tương đương dung dịch chuyển từ màu xanh biếc sang màu đỏ nho.

+ **Nguyên tắc của phương pháp chuẩn độ:** Dựa vào phản ứng tạo phức bền của Ln^{3+} với EDTA



(Ln: Nd, Sm, Eu; H_2Ind : chất chỉ thị; H_2Y^{2-} : EDTA)

+ **Cách tiến hành chuẩn độ cụ thể như sau:** Dùng pipet lấy chính xác 10 ml dung dịch Ln^{3+} cho vào bình nón 100 ml. Thêm khoảng 5 ml dung dịch đệm axetat có $pH \approx 5$. Thêm tiếp vào $2 \div 3$ giọt chất chỉ thị arsenazo III, dung dịch có màu xanh. Đun nhẹ dung dịch sau đó chuẩn độ bằng dung dịch EDTA $10^{-3}M$, khi dung dịch có màu đỏ nho thì ngừng chuẩn độ. Ghi lại thể tích của EDTA đã dùng, lặp lại thí nghiệm 3 lần, sau đó lấy giá trị trung bình.

Hàm lượng ion Ln^{3+} được tính theo công thức:

$$\%Ln^{3+} = \frac{V_{EDTA} \cdot C_{EDTA}}{V_{Ln^{3+}}} \cdot \frac{50}{10^3} \cdot M_{Ln^{3+}} \cdot \frac{1}{m} \cdot 100\% = \frac{5 \cdot V_{EDTA} \cdot C_{EDTA} \cdot M_{Ln^{3+}}}{m \cdot V_{Ln^{3+}}}$$

Trong đó: V_{EDTA} là thể tích dung dịch EDTA đã dùng chuẩn độ (ml)

C_{EDTA} là nồng độ mol/l của dung dịch EDTA (M)

$M_{Ln^{3+}}$ là khối lượng mol của ion Ln^{3+} (g/mol)

m là khối lượng mẫu đem đi phân tích (g)

$V_{Ln^{3+}}$ là thể tích dung dịch Ln^{3+} đem đi chuẩn độ (ml)

Kết quả được trình bày ở bảng 2.1. Công thức giả thiết của phức chất đưa ra dựa trên cơ sở kết hợp dữ kiện phổ hấp thụ hồng ngoại, giản đồ phân tích nhiệt và phổ khối lượng của phức chất.

Bảng 2.1. Hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất

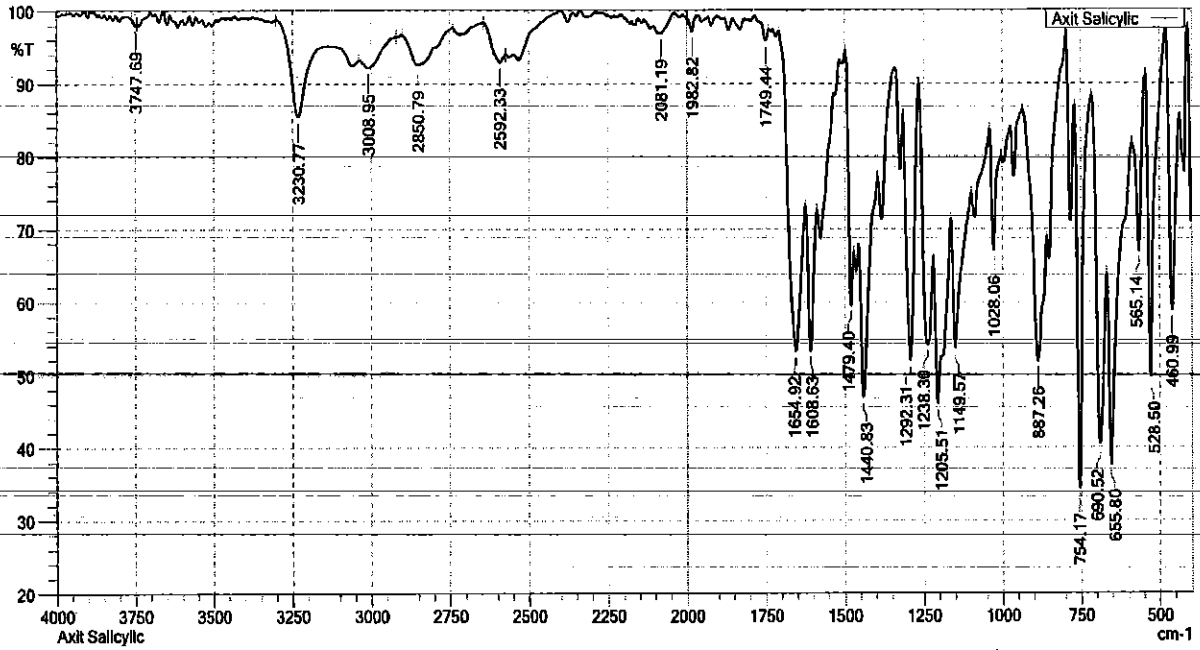
| STT | Công thức giả thiết của các phức chất | Hàm lượng ion đất hiếm (%) | |
|-----|---------------------------------------|----------------------------|-------------|
| | | Lý thuyết | Thực nghiệm |
| 1 | $Nd(Sal)_3(DipyO_2)$ | 19,38 | 19,35 |
| 2 | $Sm(Sal)_3(DipyO_2)$ | 20,03 | 20,01 |
| 3 | $Eu(Sal)_3(DipyO_2)$ | 20,24 | 20,21 |

Số liệu ở bảng 2.1 cho thấy hàm lượng ion đất hiếm trong các phức chất xác định bằng thực nghiệm tương đối phù hợp với hàm lượng ion tính theo công thức giả thiết.

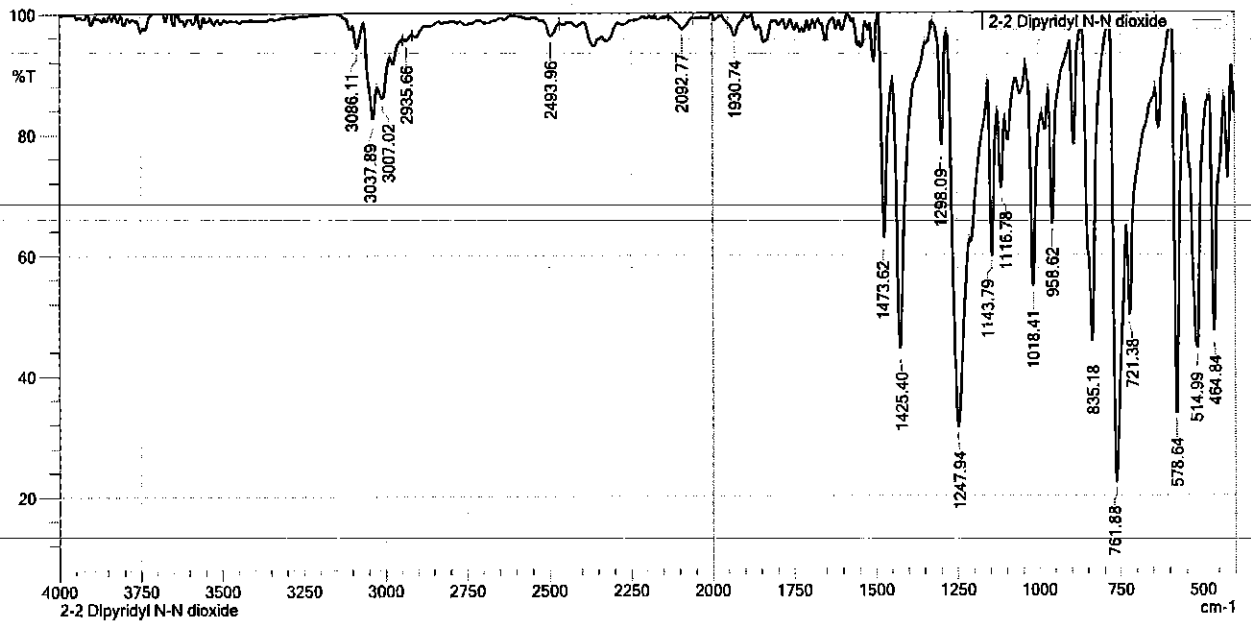
2.5. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại

Để nghiên cứu cấu tạo của phức chất, chúng tôi sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại của các phức chất được ghi trên máy FTIR Affinity - 1S, Shimadzu (Nhật), trong vùng $(400 \div 4000) \text{ cm}^{-1}$, tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Mẫu được chế tạo bằng cách nghiền nhỏ và ép viên với KBr.

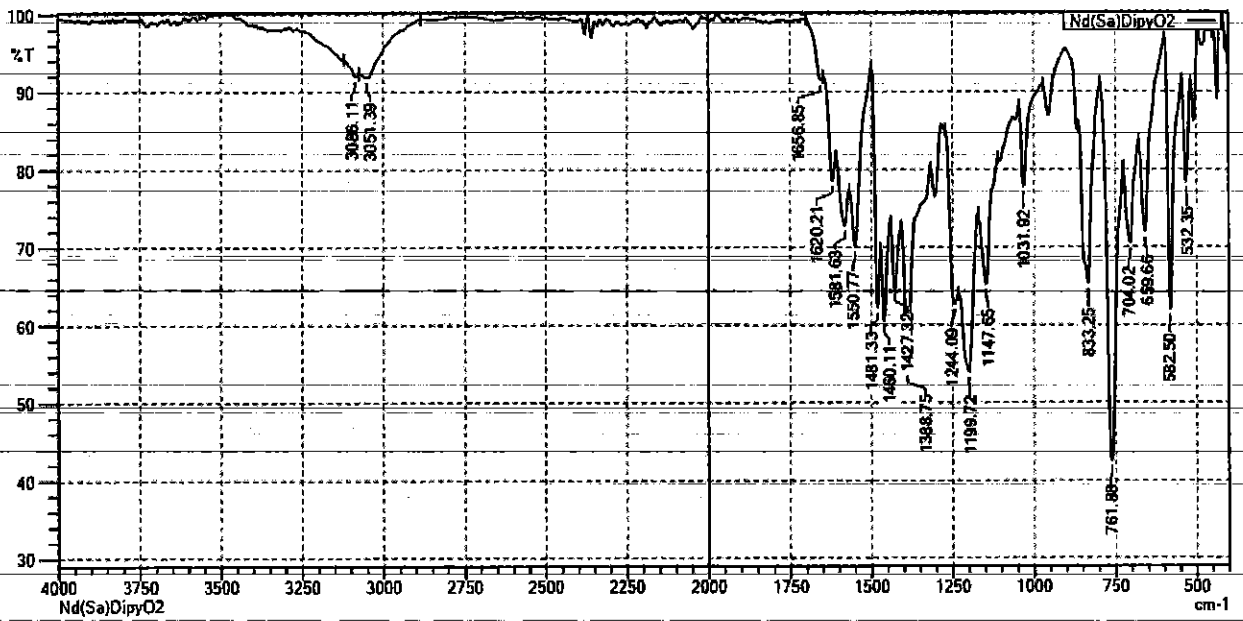
Phổ hồng ngoại của axit salixylic, 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit và các phức chất được đưa ra ở các hình từ 2.1 đến 2.5, các số sóng đặc trưng của các hợp chất được ghi ở bảng 2.2.



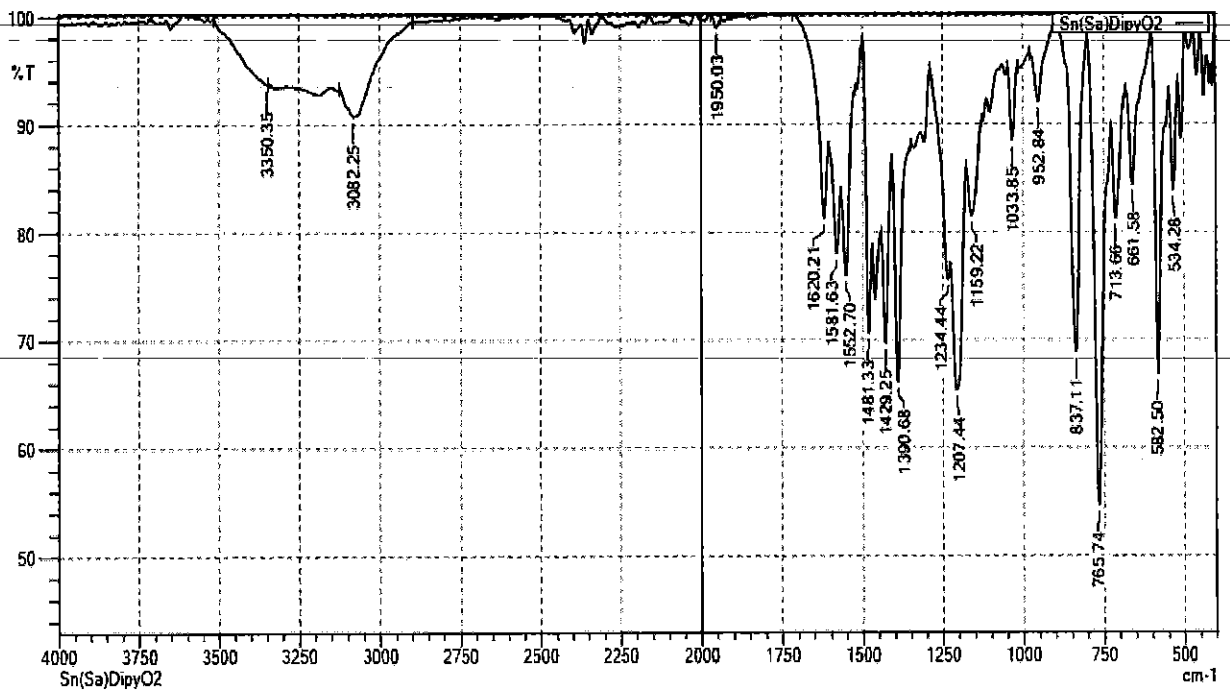
Hình 2.1. Phổ hồng ngoại của axit salicylic



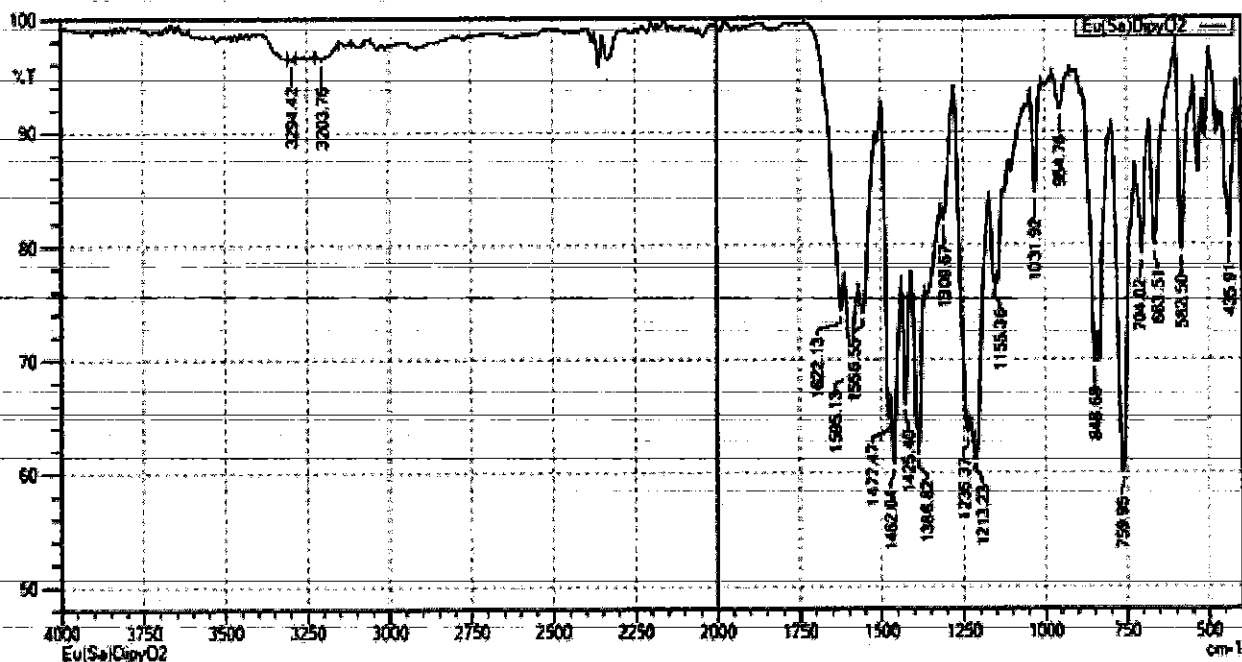
Hình 2.2. Phổ hồng ngoại của 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit



Hình 2.3. Phổ hồng ngoại của phức chất Nd(Sal)₃(DipyO₂)



Hình 2.4. Phổ hồng ngoại của phức chất Sm(Sal)₃(DipyO₂)



Hình 2.5. Phổ hồng ngoại của phức chất $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$

Bảng 2.2. Các số sóng đặc trưng trong phổ hồng ngoại của phối tử và phức chất (cm^{-1})

| tt | Hợp chất | $\nu(\text{COOH})$ | $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ | $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ | $\nu(\text{NO})$ | $\nu(\text{CH})$ | $\nu(\text{Ln-O})$ | $\nu(\text{OH})$ |
|----|--|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|
| 1 | HSal | 1654 | - | 1440 | - | 3008 | - | 3230 |
| 2 | DipyO ₂ | - | - | - | 1247 | 3037 | - | - |
| 3 | Nd(Sal) ₃ (DipyO ₂) | - | 1581 1550 | 1460 | 1199 | 3051 | 532 | - |
| 4 | Sm(Sal) ₃ (DipyO ₂) | - | 1581 1552 | 1481 | 1207 | 3082 | 534 | - |
| 5 | Eu(Sal) ₃ (DipyO ₂) | - | 1595 1556 | 1462 | 1213 | - | 582 | - |

* **Phổ hồng ngoại của các phối tử:**

Trong phổ hồng ngoại của axit salixylic xuất hiện dải ở 1654 cm^{-1} có cường độ mạnh, được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết $\text{C}=\text{O}$ trong nhóm $-\text{COOH}$. Dải này có số sóng cao chứng tỏ axit tồn tại ở

trạng thái monome. Dải ở 1440 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm -COO^- , dải ở 3008 cm^{-1} thuộc về dao động hóa trị của liên kết -CH . Dải ở 3230 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm -OH trong -COOH .

Trong phổ hồng ngoại của 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit xuất hiện dải ở 1247 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết N-O . Dải sóng ở 3037 cm^{-1} được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết C-H trong vòng pyridyl.

*** Phổ hồng ngoại của các phức chất:**

Trong phổ hồng ngoại của các phức chất, xuất hiện các dải có cường độ rất mạnh trong vùng ($1581 - 1606$) cm^{-1} , được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm -COO^- , các dải này đã bị dịch có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong Hsal 1660 cm^{-1} , 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. Trong ba phức chất đều có hiện tượng tách dải phổ của dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm -COO^- . Các dải ở ($1460 - 1481$) cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng của nhóm -COO^- . Đồng thời, phổ hồng ngoại của các phức chất còn có các dải ở vùng ($1199 \div 1213$) cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-O . Dải này đã bị dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn vị trí tương ứng của nó trong phổ hồng ngoại của 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit tự do (1247 cm^{-1}) [25], chứng tỏ 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit đã tham gia phối trí với ion đất hiếm qua 2 nguyên tử O làm thay đổi mật độ electron trong cầu nội phối trí, làm cho liên kết N-O bị yếu đi. Như vậy, trong các phức chất, liên kết phối trí giữa ion đất hiếm với các phối tử được thực hiện qua 2 nguyên tử O của nhóm -COO^- trong salixylat và 2 nguyên tử O trong 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit tạo thành phức chất vòng càng bền vững.

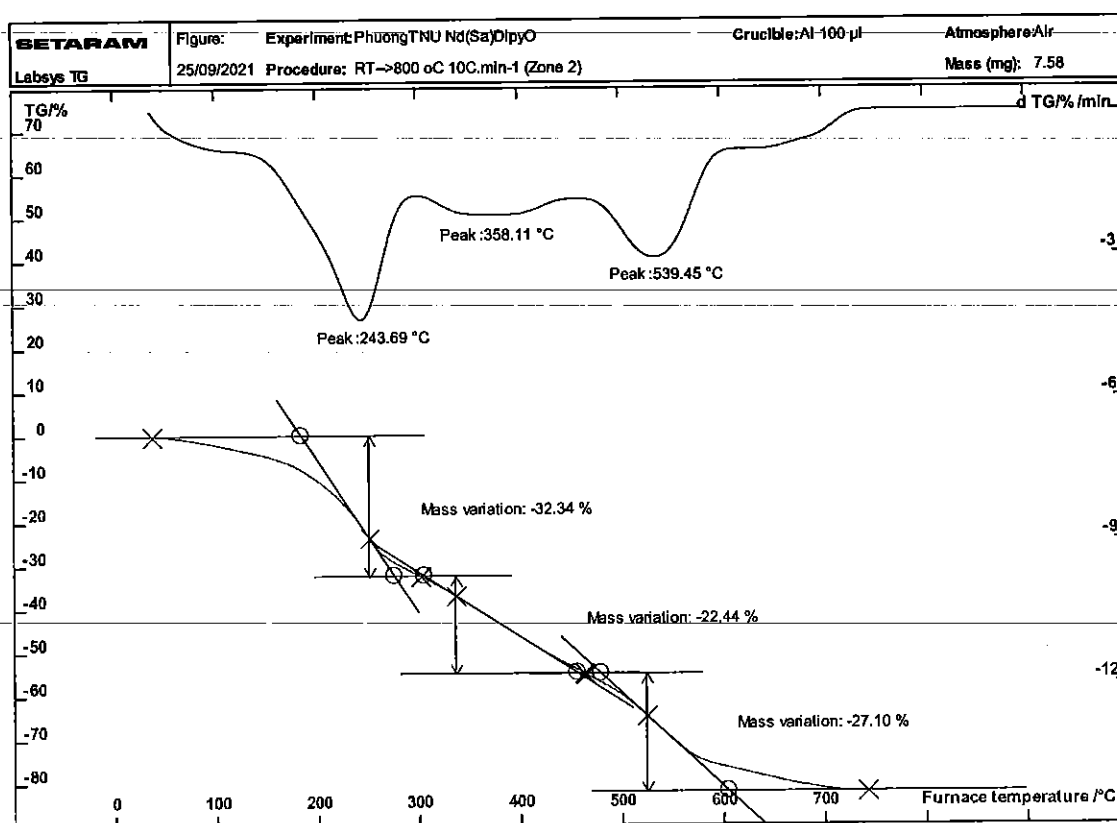
Đồng thời, trong phổ hồng ngoại của 3 phức chất đều xuất hiện các dải ở vùng ($532 \div 582$) cm^{-1} , đặc trưng cho dao động của liên kết Ln-O trong các phức chất. Ngoài ra, trong phổ hồng ngoại của các phức chất còn xuất hiện

dải ở $(3051 \div 3082) \text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H trong vòng thơm.

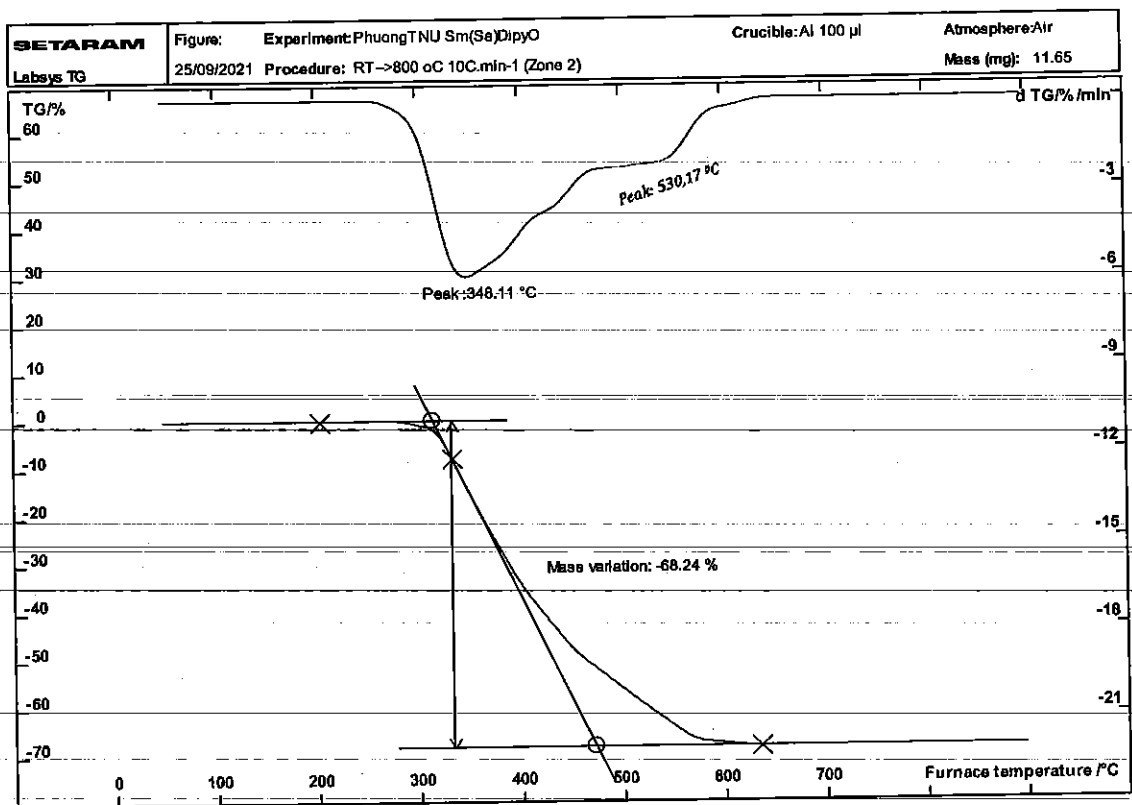
Kết quả này cho thấy, các phức chất đều tồn tại ở trạng thái monome $\text{Ln}(\text{Sal})_3 (\text{DipyO}_2)$ có công thức ion mảnh là $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$.

2.6. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phân tích nhiệt

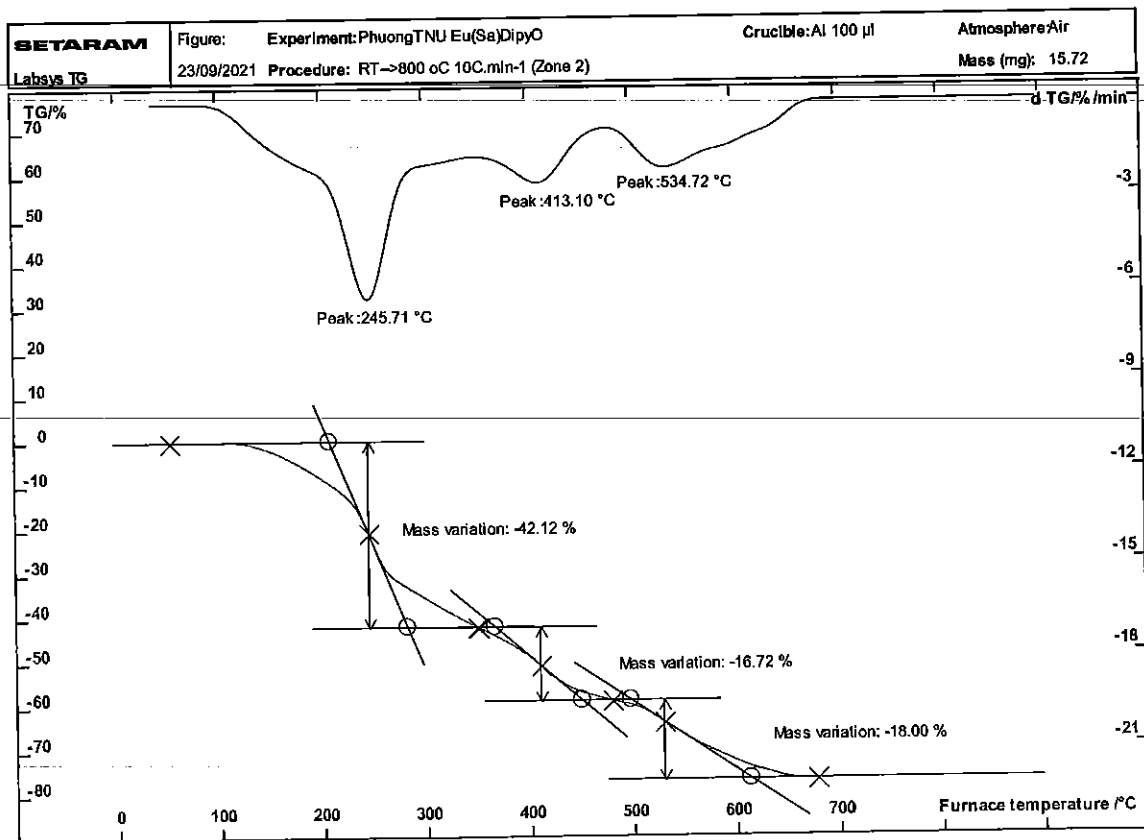
Để nghiên cứu tính bền nhiệt của phức chất chúng tôi sử dụng phương pháp phân tích nhiệt. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất được ghi trên máy SETARAM (Pháp) trong môi trường không khí. Nhiệt độ được nâng từ nhiệt độ phòng đến 800°C với tốc độ nung $10^\circ\text{C}/\text{phút}$, thực hiện tại Khoa Hóa học, Trường ĐHKHTN-ĐHQG Hà Nội. Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất được đưa ra ở các hình từ 2.6 đến 2.8. Kết quả được tóm tắt ở bảng 2.3.



Hình 2.6. Giản đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Nd}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$



Hình 2.7. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$



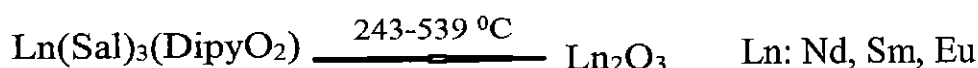
Hình 2.8. Giảm đồ phân tích nhiệt của phức chất $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$

Bảng 2.3. Kết quả phân tích giản đồ nhiệt của các phức chất

| TT | Phức chất | Nhiệt độ xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng (°C) | Quá trình xảy ra | Phần còn lại | Khối lượng mất (%) | |
|----|--|---|------------------|--------------------------------|--------------------|-------------|
| | | | | | Lý thuyết | Thực nghiệm |
| 1 | Nd(Sal) ₃ (DipyO ₂) | 243 | Phân hủy và cháy | Nd ₂ O ₃ | 77,38 | 81,88 |
| | | 358 | | | | |
| | | 539 | | | | |
| 2 | Sm(Sal) ₃ (DipyO ₂) | 348 | phân hủy và cháy | Sm ₂ O ₃ | 76,76 | 68,24 |
| | | 530 | | | | |
| 3 | Eu(Sal) ₃ (DipyO ₂) | 245 | Phân hủy và cháy | Eu ₂ O ₃ | 76,56 | 76,84 |
| | | 413 | | | | |
| | | 534 | | | | |

Giản đồ phân tích nhiệt của các phức chất cho thấy, ở dưới 243 °C không xuất hiện hiệu ứng mất khối lượng, chứng tỏ các phức chất ở trạng thái khan, không chứa nước. Trên đường TGA của giản đồ nhiệt các phức chất, ở các khoảng nhiệt độ từ 243 °C đến 539 °C, xuất hiện hai hoặc ba hiệu ứng mất khối lượng. Điều đó 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 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:

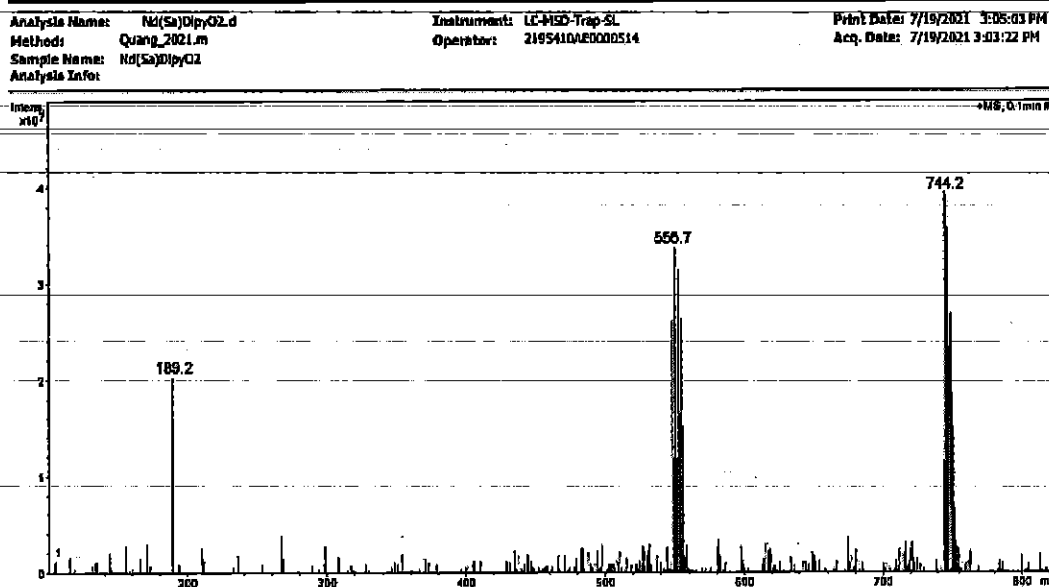


2.7. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng

Phương pháp phổ khối lượng được sử dụng để nghiên cứu dạng tồn tại, thành phần pha hơi và độ bền các ion mảnh của các phức chất. Phổ khối lượng của các phức chất được ghi trên máy LC – MSD - Trap - SL, tại Trung

tâm phổ Viện Hóa học – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Phức chất được hòa tan trong dung môi etanol; áp suất phun 30 psi, nhiệt độ ion hóa 325^oC, khí hỗ trợ ion hóa là khí nitơ. Phổ khối lượng của các phức chất được đưa ra ở các hình từ 2.9 đến 2.11. Các mảnh ion giả thiết của các phức chất được trình bày ở bảng 2.4.

Display Report – Selected Window Selected Analysis

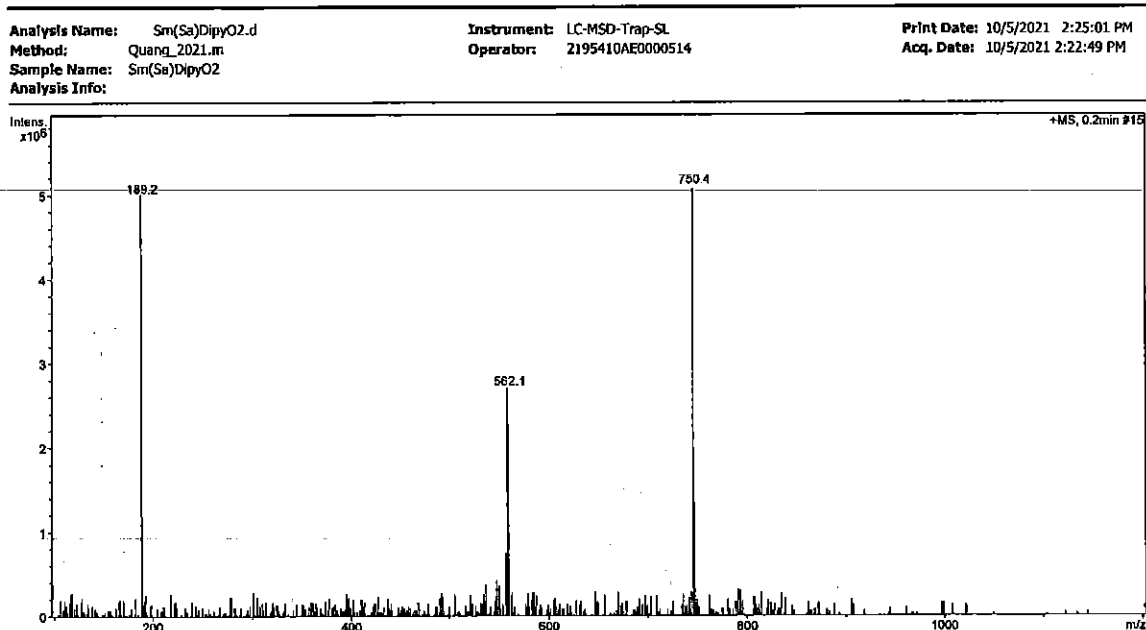


MSD Trap Report v 4 (AA-Opt2)

Page 1 of 1

Agilent Technologies

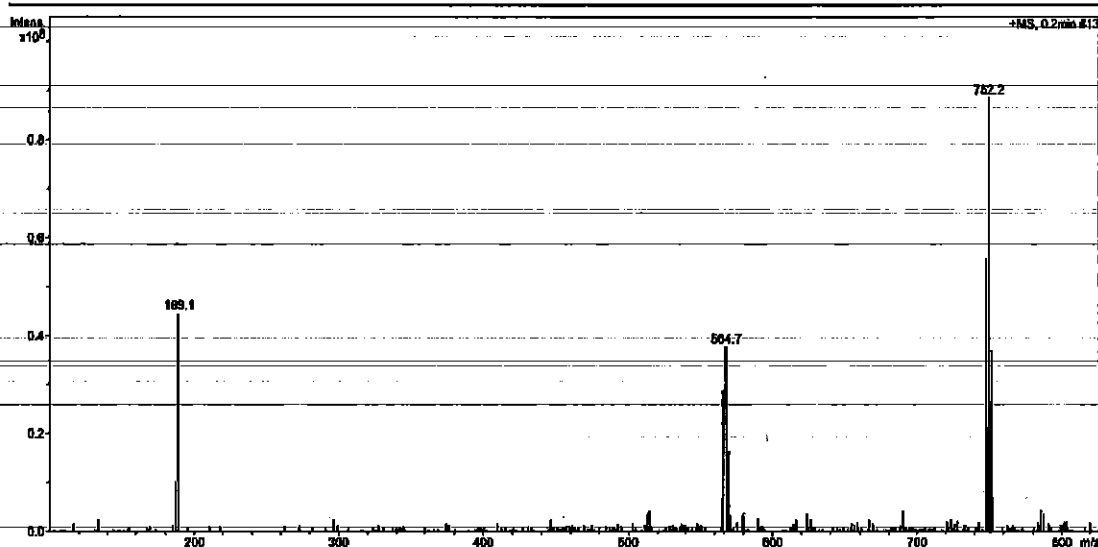
Hình 2.9. Phổ khối lượng của phức chất Nd(Sal)₃(DipyO₂)



Hình 2.10. Phổ khối lượng của phức chất Sm(Sal)₃(DipyO₂)

Display Report - Selected Window Selected Analysis

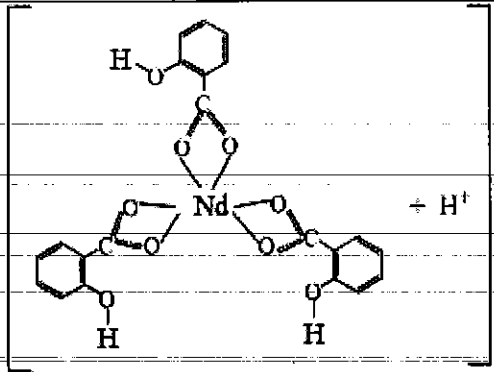
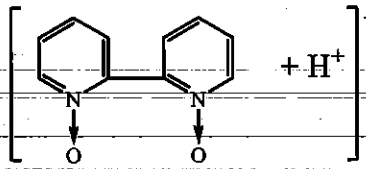
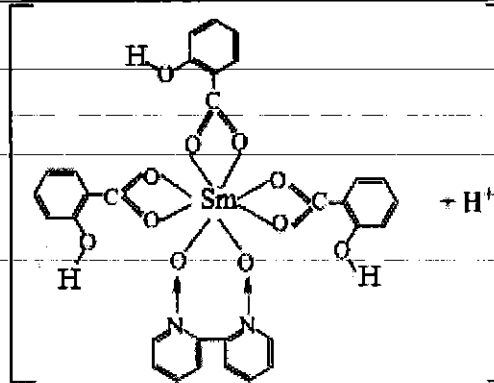
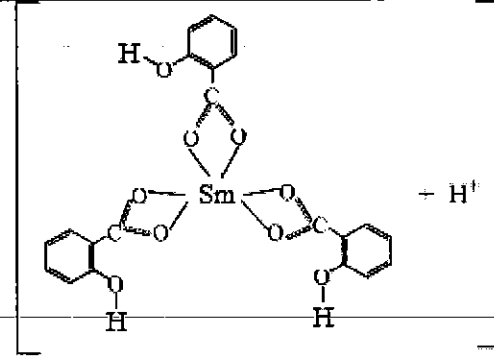
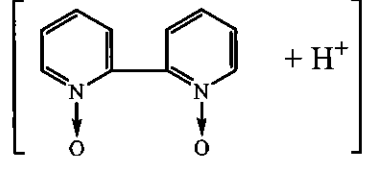
| | | |
|-------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| Analysis Name: Eu(Sa)DipyO2.d | Instrument: LC-MSD-Trip-SL | Print Date: 7/19/2021 3:11:07 PM |
| Method: Quang_2021.m | Operator: 2195410AED000514 | Acq. Date: 7/19/2021 3:08:27 PM |
| Sample Name: Eu(Sa)DipyO2 | | |



Hình 2.11. Phổ khối lượng của phức chất Eu(Sal)₃(DipyO₂)

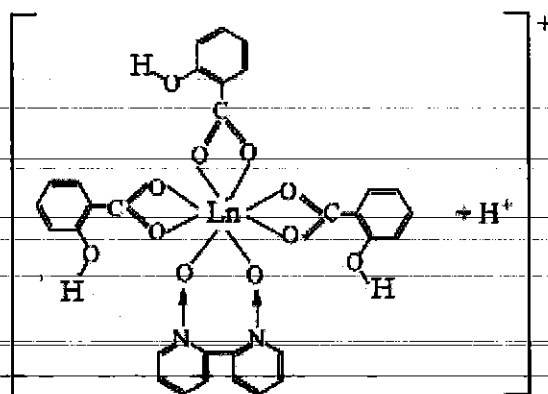
Bảng 2.4. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất

| STT | Phức chất | m/z | Mảnh ion | Tần suất (%) |
|-----|--|-----|----------|--------------|
| 1 | Nd(Sal) ₃ (DipyO ₂) | 744 | | 100 |

| | | | | |
|---|---|-----|--|-----|
| | | 556 |  | 87 |
| | | 189 |  | 51 |
| | | 750 |  | 100 |
| 2 | Sm(Sal)₃(DipyO₂) | 562 |  | 78 |
| | | 189 |  | 51 |

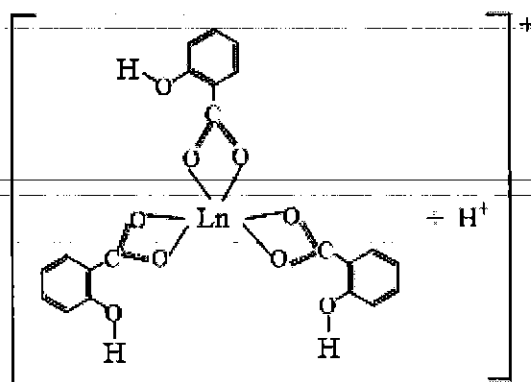
| | | | | |
|---|---|-----|--|-----|
| | | 752 | | 100 |
| 3 | Eu(Sal)₃(DipyO₂) | 564 | | 42 |
| | | 189 | | 49 |

Trên phổ khối lượng của các phức chất đều xuất hiện pic có cường độ rất mạnh đồng thời có giá trị m/z lớn nhất lần lượt là 744; 750 và 752 tương ứng với phức chất hỗn hợp phối tử của Nd(III), Sm(III) và Eu(III). Điều đó chứng tỏ trong điều kiện ghi phổ, các phức chất tồn tại ở trạng thái monome và các phân tử này rất bền. Mảnh ion phân tử này có cấu tạo giả thiết như sau:



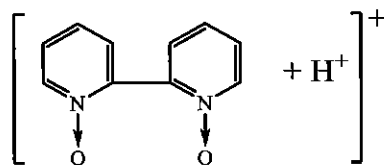
(Ln: Nd, Sm, Eu)

Trong pha hơi của các phức chất Nd(III), Sm(III), Eu(III) còn xuất hiện các mảnh ion có m/z tương ứng lần lượt là 556; 562; 564 với tần suất tương đối lớn. Các giá trị này ứng đúng với khối lượng phân tử của các ion $[Ln(Sal)_3 + H^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu). Công thức cấu tạo của ion mảnh này được giả thiết như sau:



(Ln: Nd, Sm, Eu)

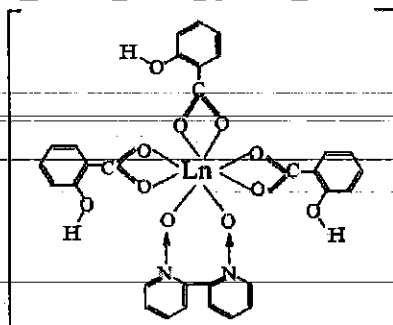
Trong thành phần pha hơi của các phức chất đều có một mảnh ion có m/z bằng 189. Mảnh ion này xuất hiện chứng tỏ sự có mặt của phối tử DipyO₂ trong pha hơi, ion mảnh này có cấu tạo như sau:



$m/z = 189$

Như vậy, thành phần pha hơi của 3 phức chất đã tổng hợp là tương tự nhau, đều bao gồm sự có mặt của 3 loại ion mảnh: $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$ và $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu)

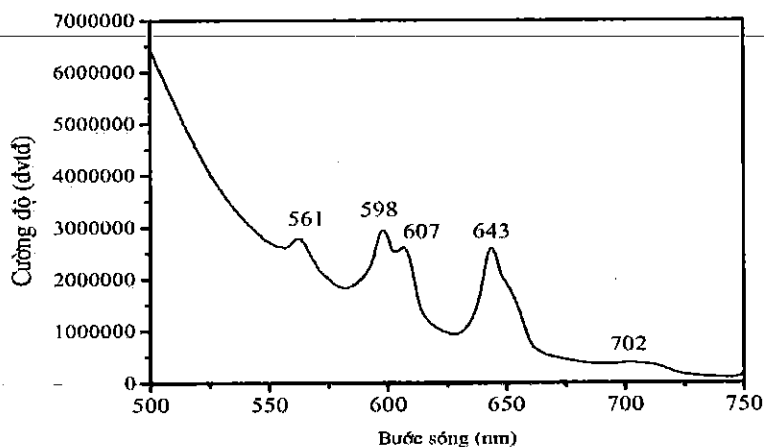
Từ kết quả của phổ khối lượng, kết hợp với các dữ kiện của phổ hấp thụ hồng ngoại chúng tôi giả thiết công thức cấu tạo của phân tử phức chất như sau:



(Ln: Nd, Sm, Eu)

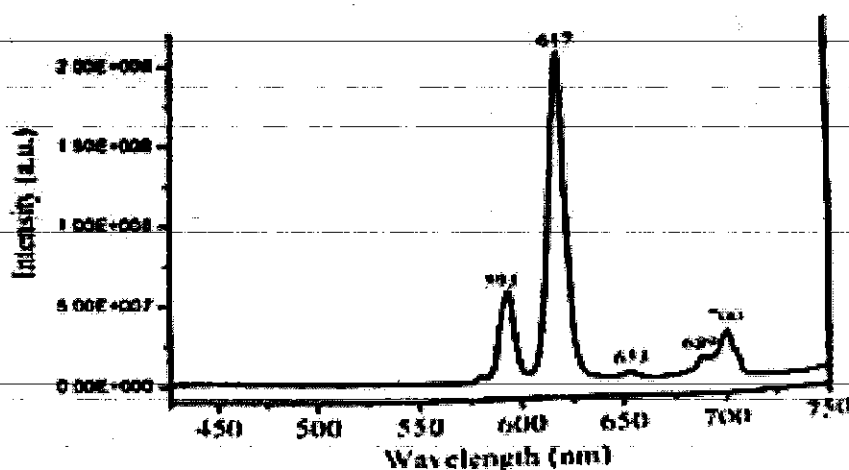
2.8. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất

Để nghiên cứu ảnh hưởng của phối tử đến khả năng phát huỳnh quang của phức chất, chúng tôi nghiên cứu phổ huỳnh quang của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ và $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$. Phép đo được tiến hành trên quang phổ kế huỳnh quang Horiba FL322, được thực hiện tại Khoa Vật Lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội. Phổ huỳnh quang của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ được đưa ra ở hình 2.12.



Hình 2.12. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$

Dưới kích thích tử ngoại ở 325 nm, phức chất hỗn hợp phối tử của Sm (III) phát xạ huỳnh quang mạnh ở vùng 550 ÷ 750 nm với bốn dải phát xạ ở 561 nm, 598 nm, 643 nm và 702 nm. Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng lục (561 nm), vùng cam (598 nm) và vùng đỏ (643 nm, 702 nm). Các dải phát xạ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^4G_{5/2} - ^6H_{5/2}$ (561nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{7/2}$ (598 nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{9/2}$ (643nm), $^4G_{5/2} - ^6H_{11/2}$ (702 nm) của ion Sm (III) [35]. Trong số năm dải phát xạ thì cực đại phát xạ ánh sáng màu cam ở 598 nm và màu đỏ ở 643 nm có cường độ mạnh nhất.



Hình 2.13. Phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Eu(Sal)₃(DipyO₂)

Khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Eu(III) xuất hiện ở vùng từ 575 - 720 nm. phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 593 nm, 617 nm, 653 nm, 689 nm và 700 nm, trong đó cực đại phát xạ ở 653 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 593 nm và 700 nm có cường độ trung bình, còn cực đại phát xạ ở 617 nm có cường độ mạnh nhất (hình 2.13). Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất hiện ánh sáng vùng trông thấy : vùng cam (593 nm; 617 nm) và vùng đỏ (653 nm, 689 nm, 700 nm).

Có thể giải thích cơ chế phát xạ huỳnh quang của phức chất như sau [35]: 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 Ln^{3+} .

Khả năng phát quang của phức chất chứa ion đất hiếm Ln^{3+} nhận năng lượng từ nguồn kích thích và chịu ảnh hưởng rất lớn của trường hỗn hợp phối tử.

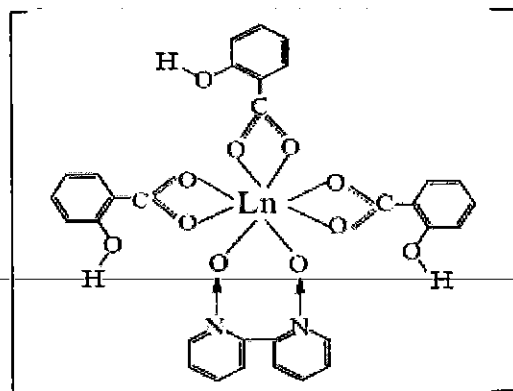
KẾT LUẬN

Từ những kết quả nghiên cứu, chúng tôi rút ra các kết luận sau:

1. Đã tổng hợp được 03 phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Nd(III), Sm(III) và Eu(III). Các phức chất có cùng công thức phân tử: $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu).

2. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại, kết quả đã xác nhận sự tạo thành liên kết giữa các phối tử và ion đất hiếm qua hai nguyên tử oxi trong $-\text{COO}^-$ của 3 phối tử salixylic và qua hai nguyên tử oxi của 1 phối tử 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit. Phức chất đều tồn tại ở trạng thái monome $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ có công thức ion mảnh là $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$, các phức chất đều kém bền nhiệt.

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy, thành phần pha hơi của ba phức chất là tương tự nhau đều gồm sự có mặt của 3 loại ion mảnh: $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$ và $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$ (Ln: Nd, Sm, Eu). Đã đưa ra công thức cấu tạo giả thiết của các phức chất, trong đó ion đất hiếm có số phối trí 8 và các phức chất đều là phức chất hai càng, có công thức cấu tạo như sau:



(Ln: Nd, Sm, Eu)

4. Đã nghiên cứu phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Sm, Eu bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang, kết quả cho thấy hai phức chất này phát quang mạnh ánh sáng nhìn thấy khi được kích thích bởi bước sóng phù hợp (325 nm).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I. Tiếng việt

1. Bùi Ngọc Ánh, Phạm Đức Roãn, Nguyễn Vũ, Nguyễn Đức Văn (2012), "Ảnh hưởng của sự pha tạp Bi³⁺ đến thuộc tính của vật liệu nano phát quang YVO₄: Eu³⁺, Bi³⁺", *Tạp chí Hóa học*, Tập 50 (5B), tr. 319 - 322.
2. Hoàng Quang Bắc, Phạm Đức Roãn, Nguyễn Vũ, Nguyễn Đức Văn (2012), "Ảnh hưởng của dung môi thủy nhiệt đến sự hình thành pha tinh thể của hạt nano huỳnh quang chuyển đổi ngược NaYF₄: Eu³⁺, Yb³⁺", *Tạp chí Hóa học*, Tập 50 (5B), tr. 314 - 318.
3. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh (2007), *Phức chất - Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
4. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà (1999), *Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
5. Nguyễn Hữu Đĩnh, Đỗ Đình Răng (2003), *Hóa học Hữu cơ, Tập 2*, NXB Giáo dục, Hà Nội.
6. Vũ Đăng Độ, Triệu Thị Nguyệt (2011), *Hóa học vô cơ, Quyển 2 (Các nguyên tố d và f)*, NXB Giáo dục Việt Nam.
7. Cao Thị Mỹ Dung, Nguyễn Văn Thòn, Trần Thị Thanh Vân (2017), "Tổng hợp vật liệu phát quang NaYF₄ pha tạp ion đất hiếm Eu³⁺ bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng trong chế tạo mực in", *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ: Chuyên san Khoa học Tự nhiên*, Tập 1 (6), tr. 185 - 191.
8. Nguyễn Thu Hà, Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Hùng Huy, Lê Hữu Trung, Nguyễn Thanh Nhân (2016), "Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và tính chất quang của các phức chất hỗn hợp của Europi(III) với Benzoyltrifloaxetonat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 21 (2), tr. 69 - 74.
9. Lê Chí Kiên (2009), *Hóa học phức chất*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
10. Nguyễn Thị Hiền Lan (2009), *Tổng hợp cacboxylat của một số nguyên tố đất hiếm có khả năng thăng hoa và nghiên cứu tính chất, khả năng*

ứng dụng của chúng, Luận án Tiến sĩ, Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội.

11. Nguyễn Thị Hiền Lan, Bùi Đức Nguyên (2019), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức hai nhân benzoat của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ", *Tạp chí Hóa học*, Tập 57 (4e1,2), tr. 168 - 171.
12. Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Văn Trung (2017), "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", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 22 (4), tr. 1 - 6.
13. Nguyễn Thị Hiền Lan, Hoàng Hải Vân, Dương Thị Tú Anh (2019), "Tổng hợp, tính chất phức chất hỗn hợp phối tử benzoat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của một số nguyên tố đất hiếm nhẹ", *Tạp chí Hóa học*, Tập 57 (2e1,2), tr. 58 - 62.
14. Đinh Xuân Lộc, Nguyễn Vũ (2010), "Tổng hợp vật liệu phát quang CePO₄:Tb có kích thước nanomet", *Tạp chí Hóa học*, Tập 48 (4A), tr. 146 - 151.
15. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Hùng Huy, Đinh Thị Hiền (2014), "Tổng hợp và nghiên cứu phức chất hỗn hợp của một số đất hiếm với naphthoyltrifloaxeton và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, Tập 19 (1), tr. 26 - 31.
16. Hoàng Nhâm (2001), *Hóa học vô cơ*, Tập 3, NXB Giáo dục, Hà Nội.
17. Hồ Việt Quý (1999), *Các phương pháp phân tích quang học trong hóa học*, Đại học Quốc gia Hà Nội.
18. Phạm Đức Roãn, Nguyễn Vũ (2015), "Tổng hợp vật liệu nano phát quang GdVO₄: Eu bằng phương pháp thủy nhiệt", *Tạp chí Hóa học*, Tập 53 (4E2), tr. 20 - 23.
19. Lê Xuân Thành, Hoàng Hữu Tân, Nguyễn Văn Kiên (2012), "Tổng hợp và tính chất phát quang của nano ytri oxit pha tạp europi", *Tạp chí Hóa học*, Tập 50 (5B), tr. 303 - 306.

20. Nguyễn Đình Triệu (2001), *Các phương pháp vật lý ứng dụng trong hóa học*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
21. Lê Văn Tuất, Nguyễn Thông (2012), "Chế tạo và khảo sát đặc trưng quang phát quang của vật liệu SrMgAl₁₀O₁₇ pha tạp europium và terbium", *Tạp chí Khoa học, Đại học Huế*, Tập 73 (4), tr. 237 - 244.
22. Nguyễn Trọng Uyên (1979), *Giáo trình chuyên đề các nguyên tố đất hiếm*, Trường Đại học Tổng hợp Hà Nội.
23. Nguyễn Vũ, Phạm Đức Roãn, Tạ Minh Thắng, Trần Thị Kim Chi, Mẫn Hoài Nam, Nguyễn Thị Thanh (2015), "Tổng hợp vật liệu bằng phương pháp phản ứng nổ và tính chất của LaPO₄:Eu kích thước nanomet", *Tạp chí Hóa học*, Tập 53 (4), tr. 480 - 484.

II. Tiếng Anh

24. Abraham. Clearfield, Ramanathan. Gopal, Radley W. Olsen (1977), "Crystal Structure of Hexakis(1,8-naphthyridine)praseodymium(III) Perchlorate", *Inorganic Chemistry*, Vol. 16 (4), pp. 911 - 915.
25. 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*, Vol. 14(3), pp. 289 - 294.
26. 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.
27. 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*, Vol. 128, pp. 620 - 624.
28. Na Zhao, Shu-Ping Wang, Rui-Xia Ma, Zhi-Hua Gao, Rui-Fen Wang, Jian-Jun Zhang (2008), "Synthesis, crystal structure and properties of two

- ternary rare complexes with aromatic acid and 1,10-phenanthroline", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 463, pp. 338 - 342.
29. Paula C.R. Soares-Santos, Filipe A. Almeida Paz, Rute A. Sá Ferreira, Jacek Klinowski, Luí D. Carlos, Tito Trindade, Helena I.S Nogueira (2006), "Coordination modes of pyridine-carboxylic acid derivatives in samarium (III) complexes", *Polyhedron*, Vol. 25, pp. 2471 - 2482.
30. Samira G. Brandão, Marcos A. Ribeiro, Rafael V. Perrella, Paulo C. de Sousa Filho, Priscilla P. Luz (2020), "Substituent effects on novel lanthanide(III) hydrazides complexes", *Journal of Rare Earths*, Vol. 38 (6), pp. 642 - 648.
31. Sun Wujuan, Yang Xuwu, Zhang Hangguo, Wang Xiaoyan, Gao Shengli (2006), "Thermochemical Properties of the Complexes RE(HSal)₃.2H₂O (RE =La, Ce, Pr, Nd, Sm)", *Journal of rare earths*, Vol. 24, pp. 423 - 428.
32. Tong Li, Yi-Bing Su, Yong Huangm Ying Yang (2012), "Synthesis, Characterization of the Luminescent Lanthanide Complexes with Copolymer of (Z)-4-oxo-4-phenyloxyl-2-butenoic Acid and Styrene", *Journal of Applies Polymer Science*, Vol. 123, pp. 2540 - 2547.
33. Wilkinson S. G, Gillard R. D, McCleverty J. A (1987), "Comprehensive Coordination chemistry", Vol. 2, pp. 435 - 440.
34. Xianju Zhou, Wing-Tak Wong, Sam C.K.Hau, Peter A.Tanner (2015), "Structural variations of praseodymium(III) benzoate derivation complexes with dimethylformade", *Polyhedron*, Vol. 88, pp. 138 - 148.
35. Yasuchika Hasegawa, Yuji Wada, Shozo Yangida (2004), "Strategies for the design of luminescent lanthanide (III) complexes and their photonic applications", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 5, pp. 183 - 202.

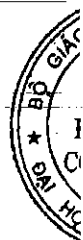
**ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KỸ THUẬT CÔNG NGHIỆP**

**THUYẾT MINH
ĐỀ TÀI KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG
NĂM 2022**

**TÊN ĐỀ TÀI: TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT PHỨC
CHẤT HỖN HỢP PHỐI TỬ SALIXYLIC VÀ 2,2'-DIPYRIDYL
N,N'-DIOXIT CỦA NGUYÊN TỐ Nd, Sm, Eu
MÃ SỐ: T2022-B03**

Chủ nhiệm đề tài: Nguyễn Thị Hoàn

THÁI NGUYÊN, NĂM 2022



**THUYẾT MINH ĐỀ TÀI
KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ CẤP TRƯỜNG NĂM 2022**

| | | | | | | | | | |
|---|-------------------------------------|--|--------------------------------------|--------|----------|------------|--------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| 1. TÊN ĐỀ TÀI: Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salicylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của nguyên tố Nd, Sm, Eu. | | 2. MÃ SỐ: T2022-B03 | | | | | | | |
| 3. LĨNH VỰC NGHIÊN CỨU Khoa học Tự nhiên Khoa học KT và CN Khoa học Y, dược Khoa học Nông nghiệp Khoa học Xã hội Khoa học Nhân văn | | 4. LOẠI HÌNH NGHIÊN CỨU <table style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td style="width: 33%;">Cơ bản</td> <td style="width: 33%;">Ứng dụng</td> <td style="width: 33%;">Triển khai</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/></td> <td><input checked="" type="checkbox"/></td> <td><input type="checkbox"/></td> </tr> </table> | | Cơ bản | Ứng dụng | Triển khai | <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> |
| Cơ bản | Ứng dụng | Triển khai | | | | | | | |
| <input type="checkbox"/> | <input checked="" type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | | | | | | | |
| 5. THỜI GIAN THỰC HIỆN DỰ KIẾN 12 tháng Từ tháng 04 năm 2022 đến tháng 03 năm 2023 | | | | | | | | | |
| 6. CHỦ NHIỆM ĐỀ TÀI Họ và tên: Nguyễn Thị Hoàn Học vị: Thạc sỹ Chức danh khoa học: Giảng viên Năm sinh: 1985 Địa chỉ cơ quan: Khoa KHCB Điện thoại di động: 0976400566 Điện thoại cơ quan: Fax: E-mail: hoanchemistry@tnut.edu.vn | | | | | | | | | |
| 7. NHỮNG THÀNH VIÊN THAM GIA NGHIÊN CỨU ĐỀ TÀI | | | | | | | | | |
| TT | Họ và tên | Đơn vị công tác và lĩnh vực chuyên môn | Nội dung nghiên cứu cụ thể được giao | Chữ ký | | | | | |
| 1 | | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | | |
| 8. ĐƠN VỊ PHỐI HỢP CHÍNH | | | | | | | | | |
| Tên đơn vị trong và ngoài nước | Nội dung phối hợp nghiên cứu | Họ và tên người đại diện đơn vị | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |

101
FR
JA
Y
M
1/11

9. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU THUỘC LĨNH VỰC CỦA ĐỀ TÀI Ở TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

9.1. Trong nước.

Ở Việt Nam, một số vật liệu phát quang được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau đã được công bố như vật liệu phát quang trên nền photphat đất hiếm, vật liệu phát quang pha tạp đất hiếm... [2], [4]. Nhóm tác giả [1] đã chế tạo được bột nano NaYF_4 pha tạp Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt, được sử dụng để chế tạo mực in theo công thức mực in thông dụng, cho tính bảo mật tốt, chỉ phát quang ánh sáng màu đỏ cam khi được chiếu xạ dưới bước sóng 254 nm. Tương tự, vật liệu phát quang GdVO_4 pha tạp Eu cũng được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt [3]. Bằng phương pháp phản ứng nỏ, tác giả Nguyễn Vũ và cộng sự đã chế tạo thành công vật liệu $\text{LaPO}_4:5\%\text{Eu}$. Tuy nhiên ở Việt Nam, vật liệu phát huỳnh quang là các phức chất đất hiếm có rất ít công trình đề cập tới.

9.2. Ngoài nước.

Phức chất của các ion đất hiếm đặc biệt là các cacboxylat thơm của đất hiếm đã và đang nhận được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học về cấu tạo và tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực chế tạo vật liệu siêu dẫn, vật liệu từ, đầu dò phát quang. Nhóm tác giả [5] đã tổng hợp các phức chất của La(III) , Eu(III) , Tb(III) với axit (Z)-4-(4-metoxyphenoxy)-4-oxobut-2-enoic, trong đó nhóm cacboxylat phối trí chelat hai càng với các ion đất hiếm. Chúng đều có khả năng phát quang mạnh với ánh sáng đơn sắc có bước sóng bằng 616 nm đối với phức chất của Eu(III) và 547 nm đối với phức chất của Tb(III) . Các phức chất phát quang của Sm^{3+} có khả năng phát xạ ánh sáng trong vùng cam-đỏ. Tính chất quý này được ứng dụng trong các thiết bị công nghệ cao [6].

Nhờ vào từ tính và khả năng phát quang nổi trội mà các phức chất Ln-PS/OPBA được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực như hóa học siêu phân tử, sinh học và y học [7]. Polime đồng trùng hợp giữa Stiren với axit (Z)-4-oxo-4-phenoxy-2-butenic (PS/OPBA) và phức chất cao phân tử Ln-PS/OPBA (Ln: Eu^{3+} , Tb^{3+}) đã được các tác giả [7] tổng hợp.

9.3. Danh mục các công trình đã công bố thuộc lĩnh vực của đề tài của chủ nhiệm và những thành viên tham gia nghiên cứu (họ và tên tác giả; bài báo; ấn phẩm; các yếu tố về xuất bản)

a) Của chủ nhiệm đề tài

b) Của các thành viên tham gia nghiên cứu

(Những công trình tiêu biểu được công bố trong 3 năm gần nhất)

* Tài liệu tham khảo

[1] Cao Thị Mỹ Dung, Nguyễn Văn Thòn, Trần Thị Thanh Vân (2017), "Tổng hợp vật liệu phát quang NaYF_4 pha tạp ion đất hiếm Eu^{3+} bằng phương pháp thủy nhiệt ứng dụng trong chế tạo mực in", *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ: Chuyên san Khoa học Tự nhiên*, Tập 1 (6), tr. 185 - 191.

[2] Đinh Xuân Lộc, Nguyễn Vũ (2010), "Tổng hợp vật liệu phát quang $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ có kích thước nanomet", *Tạp chí Hóa học*, Tập 48 (4A), tr. 146 - 151.

[3] Phạm Đức Roãn, Nguyễn Vũ (2015), "Tổng hợp vật liệu nano phát quang $\text{GdVO}_4:\text{Eu}$ bằng phương pháp thủy nhiệt", *Tạp chí Hóa học*, Tập 53 (4E2), tr. 20 - 23.

[4] Lê Xuân Thành, Hoàng Hữu Tân, Nguyễn Văn Kiên (2012), "Tổng hợp và tính chất phát quang của nano ytri oxit pha tạp europi", *Tạp chí Hóa học*, Tập 50 (5B), tr. 303 - 306.

Tiếng Anh

[5] 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.

[6] Paula C.R. Soares-Santos, Filipe A. Almeida Paz, Rute A. Sá Ferreira, Jacek Klinowski, Luís D. Carlos, Tito Trindade, Helena I.S Nogueira (2006), "Coordination modes of pyridine-carboxylic acid derivatives in samarium (III) complexes", *Polyhedron*, Vol. 25, pp. 2471 - 2482.

[7] Tong Li, Yi-Bing Su, Yong Huangm Ying Yang (2012), "Synthesis, Characterization of the Luminescent Lanthanide Complexes with Copolymer of (Z)-4-oxo-4-phenyloxyl-2-butenic Acid and Styrene", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, pp. 2540 - 2547.

10. TÍNH CẤP THIẾT CỦA ĐỀ TÀI

Với sự phát triển mạnh mẽ của công nghệ trong lĩnh vực chế tạo vật liệu mới thì hướng nghiên cứu phức chất có khả năng phát quang ngày càng thu hút sự quan tâm của các nhà khoa học trong và ngoài nước trong việc tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khả năng ứng dụng. Các phức 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, đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong vật liệu quang điện, trong khoa học môi trường, công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khác nhau trong đời sống. Với mục đích góp phần nhỏ vào lĩnh vực nghiên cứu phức chất phối tử hữu cơ có vòng thơm với các nguyên tố đất hiếm, đặc biệt là khả năng phát huỳnh quang nên chúng tôi đã tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của một số nguyên tố Nd, Sm, Eu.

11. MỤC TIÊU ĐỀ TÀI

- Tổng hợp phức chất $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu).
- Nghiên cứu các phức chất bằng các phương pháp: Phổ hồng ngoại, phân tích nhiệt, phổ khối lượng.
- Nghiên cứu phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang.

12. ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU

12.1. Đối tượng nghiên cứu

- Tổng hợp 03 phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Nd(III), Sm(III) và Eu(III).
- Nghiên cứu phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang.

12.2. Phạm vi nghiên cứu

Lĩnh vực hóa học

13. CÁCH TIẾP CẬN, PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

13.1. Cách tiếp cận

- Tiến hành làm các thí nghiệm tổng hợp chất.
- Đo các mẫu với thiết bị hiện đại tại trường Đại học KHTN Hà Nội, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

13.2. Phương pháp nghiên cứu:

Dùng phương pháp hoá lý:

- + Phương pháp phổ hồng ngoại.
- + Phân tích nhiệt.
- + Phương pháp phổ khối lượng và phổ phát xạ huỳnh quang.

14. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU VÀ TIẾN ĐỘ THỰC HIỆN

14.1. Nội dung nghiên cứu (*Mô tả chi tiết những nội dung nghiên cứu phù hợp với mục tiêu của đề tài, ghi rõ nội dung là: báo cáo các bài báo bằng tiếng Anh (là sản phẩm của đề tài sau khi được chấp nhận đăng) tại hội thảo đơn vị*)

- Tổng hợp 3 phức chất

- Dùng các phương pháp hoá lý xác định sự hình thành liên kết, sơ đồ phân huỷ nhiệt, công thức cấu tạo giả thiết của phức chất.

- Nghiên cứu phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang.

14.2. Tiến độ thực hiện

| STT | Các nội dung, công việc thực hiện | Sản phẩm | Thời gian (bắt đầu-kết thúc) | Người thực hiện |
|-----|---|--|------------------------------|-----------------|
| 1 | Xây dựng thuyết minh đề tài | Thuyết minh | | |
| 2 | Tổng hợp phức chất | Tổng hợp phức chất $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu). | | |
| 3 | Dùng các phương pháp hoá lý xác định sự hình thành liên kết, sơ đồ phân huỷ nhiệt, công thức cấu tạo giả thiết của phức chất. | Báo cáo | 04/2022-03/2023 | Nguyễn Thị Hoàn |
| 4 | Nghiên cứu phức chất $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ bằng phương pháp phổ phát xạ huỳnh quang. | Báo cáo | | |

15. SẢN PHẨM

| STT | Tên sản phẩm | Số lượng | Yêu cầu chất lượng sản phẩm |
|-----|---|----------|-----------------------------|
| I | Sản phẩm khoa học (Các công trình khoa học sẽ được công bố: sách, bài báo khoa học, ..) | | |
| 1.1 | Bài báo khoa học đăng trên tạp chí trong nước | 01 | Tạp chí chuyên ngành |
| II | Sản phẩm đào tạo (cử nhân, thạc sĩ, tiến sĩ,...) | | |
| III | Sản phẩm ứng dụng | | |

16. PHƯƠNG THỨC CHUYỂN GIAO KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ ĐỊA CHỈ ỨNG DỤNG

16.1. Phương thức chuyển giao

16.2. Địa chỉ ứng dụng

Trong nhiều lĩnh vực như: Hóa học, sinh học, vật liệu,...

17. TÁC ĐỘNG VÀ LỢI ÍCH MANG LẠI CỦA KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU

17.1. Đối với lĩnh vực giáo dục và đào tạo

Giáo dục, đào tạo: tài liệu tham khảo phục vụ nghiên cứu khoa học, 01 bài báo trên tạp chí chuyên ngành trong nước.

17.2. Đối với lĩnh vực khoa học và công nghệ có liên quan

17.3. Đối với phát triển kinh tế-xã hội

Việc ứng dụng kết quả của nghiên cứu vào thực tế sẽ giúp ích cho sự phát triển của các ngành y học, sinh học, khoa học môi trường tác động tích cực đến phát triển xã hội.

17.4. Đối với tổ chức chủ trì và các cơ sở ứng dụng kết quả nghiên cứu

18. KINH PHÍ THỰC HIỆN ĐỀ TÀI: Không

Ngày 15 tháng 4 năm 2022

Chủ nhiệm đề tài

PHÒNG KHHCN&HTQT

ThS. Nguyễn Thị Hoàn

HỘI ĐỒNG KHOA KHCB

KT. HIỆU TRƯỞNG
PHÓ HIỆU TRƯỞNG

PGS.TS. Vũ Ngọc Pi



HỘI KHOA HỌC KỸ THUẬT PHÂN TÍCH HÓA, LÝ VÀ SINH HỌC VIỆT NAM
VIETNAM ANALYTICAL SCIENCES SOCIETY

ISSN - 0868 - 3224

Tạp chí

PHÂN TÍCH

HÓA, LÝ VÀ SINH HỌC

Journal of Analytical Sciences

T - 27

Số 3

2022

KỶ NIỆM 25 NĂM (1995-2020)

- * Thành lập Hội KHKT Phân tích Hóa - Lý - Sinh Việt Nam
- * Tạp Chí Phân tích Hóa - Lý - Sinh ra số đầu tiên
- * Hội nghị KH Phân tích toàn quốc lần thứ V

HA NOI

**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**

Đến tòa soạn 26-07-2022

Nguyễn Thị Hiền Lan*, Nguyễn Thị Tố Loan

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

Nguyễn Thị Hoàn

Khoa Khoa học cơ bản, trường ĐH Kỹ thuật Công nghiệp - ĐH Thái Nguyên

Email: lanth.chem@tnue.edu.vn

SUMMARY

**PREPARATION, INVESTIGATION INTO MASS SPECTRA AND LUMINESCENCE
OF MIXED LIGANDS COMPLEXES OF SALICYLIC, 2,2'-DIPYRIDYL
N,N'-DIOXIDE WITH SOME RARE EARTH**

Some complexes of Ln (III) (Ln: Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb) with mixed ligands salicylate and 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide have been synthesised. They have general formula are $Ln(Sal)_3(DipyO_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu; Sal: Salicylate, DipyO₂: 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide) and $[Ln(Sal)_3(DipyO_2)] \cdot 2H_2O$ (Ln: Tb, Dy, Er, Yb). The ion fragments and luminescence properties of complexes in solid state were investigated by measuring the mass, emission spectra, the intramolecular ligand-to-rare earth energy transfer mechanisms were discussed. The mass spectra of complexes displayed complexes are monomes and there are three ion fragments in vapour.

The emission spectra of $Sm(Sal)_3(DipyO_2)$ consist of the $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ and $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ dominant transitions located at 598 nm and 643 nm, the weaker $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$ transition located at 561 nm, the weakest $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$ transition located at 702 nm. The emission spectra of the Nd(III) complex displayed only one narrow band arising from $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$. The emission spectrum of the Eu (III) complex displayed five bands arising from $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ transitions.

The emission spectra of $[Dy(Sal)_3(DipyO_2)] \cdot 2H_2O$ show one peak at 448 nm, which belongs to the $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ transition of Dy^{3+} . The emission spectra of $[Er(Sal)_3(DipyO_2)] \cdot 2H_2O$ consist of the $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ transition located at 440 nm. The emission spectra of the $[Tb(Sal)_3(DipyO_2)] \cdot 2H_2O$ displayed five bands arising from $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ dominant transition located at 547 nm, the weaker $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_2$ transitions located at 489, 585, 620, 648 nm respectively. The emission spectra of the $[Yb(Sal)_3(DipyO_2)] \cdot 2H_2O$ displayed one band at 456 nm, i.e. $^2F_{5/2} \rightarrow ^2I_{7/2}$ energy level of Yb^{3+} was observed. These complexes showed room-temperature photoluminescence.

Keywords: Rare earth, salicylic, 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide, complexes.

1. MỞ ĐẦU

Vật liệu mới có khả năng phát quang, đặc biệt là các hợp chất phối trí có khả năng phát huỳnh

quang được ứng dụng rộng rãi trong đánh dấu huỳnh quang sinh y, trong các đầu dò phát quang của phân tích sinh học [4,5,6]. Nếu các

chứng tỏ trong các phức chất không còn nhóm -COOH tự do mà đã hình thành sự phối trí của phối tử với ion đất hiếm qua nguyên tử oxi của nhóm -COO⁻ làm cho liên kết C=O trong phức chất bị yếu đi. Dải ở 1255 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của nhóm NO trong phối tử DipyO₂ đã dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn trong các phức chất (1199 – 1242) cm⁻¹. Điều này chứng tỏ trong các phức chất liên kết Ln³⁺ và DipyO₂ đã được hình thành qua các nguyên tử O của nhóm NO làm cho liên kết N-O trong phức chất bị yếu đi. Như vậy, trong phức chất

hỗn hợp phối tử, ion đất hiếm đã đồng thời phối trí với O của COO⁻ trong Sal⁻ và với O của NO trong DipyO₂. Ngoài ra trong phổ hồng ngoại của các phức chất còn xuất hiện dải hấp thụ trong vùng (532 - 582) cm⁻¹ được quy gán cho liên kết Ln³⁺-O trong các phức chất. Riêng phổ hồng ngoại của các phức chất đất hiếm nặng đều xuất hiện dải ở vùng (3215-3331) cm⁻¹, chứng tỏ các phức chất này ở trạng thái hydrat. Hiện tượng này không xuất hiện trong các phức chất đất hiếm nhẹ [3].

3.2. Kết quả phổ khối lượng

Bảng 1. Các mảnh ion giả thiết trong phổ khối lượng của các phức chất

| TT | Phức chất | Công thức ion mảnh | m/z | Tần suất (%) |
|----|--|---|-------|--------------|
| 1 | Nd(Sal) ₃ (DipyO ₂) | [Nd(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 744 | 100 |
| | | [Nd(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 556 | 87 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 189 | 51 |
| 2 | Sm(Sal) ₃ (DipyO ₂) | [Sm(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 750 | 100 |
| | | [Sm(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 562 | 87 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 189 | 51 |
| 3 | Eu(Sal) ₃ (DipyO ₂) | [Eu(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 752 | 100 |
| | | [Eu(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 564 | 42 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 189 | 49 |
| 4 | Tb(Sal) ₃ (DipyO ₂).2H ₂ O | [Tb(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 759 | 77,14 |
| | | [Tb(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 571 | 80,00 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 181 | 100 |
| 5 | Dy(Sal) ₃ (DipyO ₂).2H ₂ O | [Dy(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 762,5 | 92,72 |
| | | [Dy(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 574,5 | 34,54 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 189 | 100 |
| 6 | Er(Sal) ₃ (DipyO ₂).2H ₂ O | [Er(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 767 | 100 |
| | | [Er(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 579 | 89,55 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 181 | 74,62 |
| 7 | Yb(Sal) ₃ (DipyO ₂).2H ₂ O | [Yb(Sal) ₃ (DipyO ₂) + H ⁺] ⁺ | 773 | 100 |
| | | [Yb(Sal) ₃ + H ⁺] ⁺ | 585 | 94,82 |
| | | [DipyO ₂ + H ⁺] ⁺ | 189 | 89,65 |

Giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [1].

Kết quả phổ khối lượng cho thấy thành phần pha hơi của 7 phức chất trong đối giống nhau, đều gồm chủ yếu sự có mặt của ba loại ion mảnh, ba loại ion mảnh này tương ứng với xuất

hiện ba pic có cường độ mạnh. Pic thứ nhất có cường độ mạnh, có m/z lớn nhất đạt các giá trị lần lượt là 744; 750; 752; 759; 762,5; 767; 773 tương ứng với các phức chất của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III); Er(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử monome [Ln(Sal)₃(DipyO₂) + H⁺]⁺ của các phức chất.

ion đất hiếm được phối trí bởi các phối tử hữu cơ có vòng thơm thì phối tử hoạt động như một 'ăng-ten', hấp thụ và truyền năng lượng hiệu quả cho ion đất hiếm và do đó tăng hiệu suất lượng tử phát quang của chúng. Trong công trình này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp, đặc điểm phân mảnh và khả năng phát quang của bảy phức chất hỗn hợp phối tử salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit với các ion đất hiếm thuộc phân nhóm nhẹ và phân nhóm nặng.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Tổng hợp phức chất

Các phức chất được tổng hợp theo quy trình sau [2]: Hòa tan từng phối tử axit salixylic (HSal) và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit (DipyO₂) trong C₂H₅OH, trộn hai dung dịch này với nhau ta thu được dung dịch hỗn hợp phối tử. Cho từ từ dung dịch chứa LnCl₃ (Ln: Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb) vào dung dịch hỗn hợp phối tử trên. Tỷ lệ mol giữa LnCl₃ : HSal : DipyO₂ 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%.

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 (M9). Phức chất được hòa tan trong dung môi cồn.

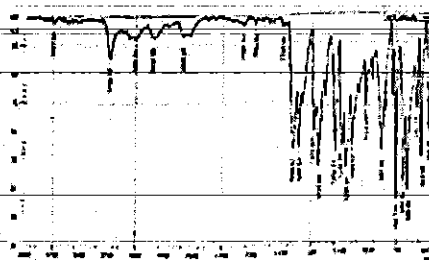
Áp suất khí phun 30 psi, nhiệt độ ion hoá 325°C, khí hỗ trợ ion hoá: N₂, thực hiện tại phòng phổ khối, Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Phổ huỳnh quang được đo trên quang phổ kế huỳnh quang Horiba FL322, được thực hiện tại Khoa Vật lý, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội.

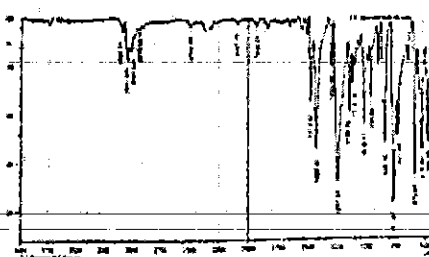
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự hình thành phức chất và tính chất liên kết trong phức chất được khẳng định nhờ phương pháp phổ hồng ngoại. Công thức phân tử và công thức cấu tạo giả thiết của phức chất được xác định bởi phương pháp phổ hồng ngoại và phổ khối lượng. Bảng 1 là các mảnh ion giả thiết từ phổ khối lượng của các phức chất. Hình 1 là phổ hồng ngoại của HSal, DipyO₂, Sm(Sal)₃(DipyO₂); hình 2 là phổ khối lượng của các phức chất Sm(Sal)₃(DipyO₂) và Tb(Sal)₃(DipyO₂).2H₂O. Hình 3 là phổ huỳnh quang của các phức chất Sm(Sal)₃(DipyO₂), Eu(Sal)₃(DipyO₂) và Tb(Sal)₃(DipyO₂).2H₂O.

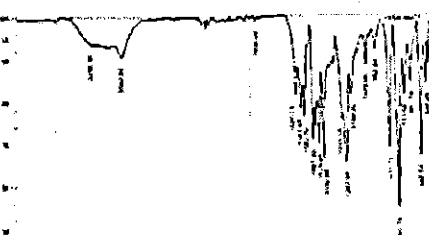
3.1. Kết quả phổ hồng ngoại



Hình 1a. Phổ hồng ngoại của HSal



Hình 1b. Phổ hồng ngoại của DipyO₂

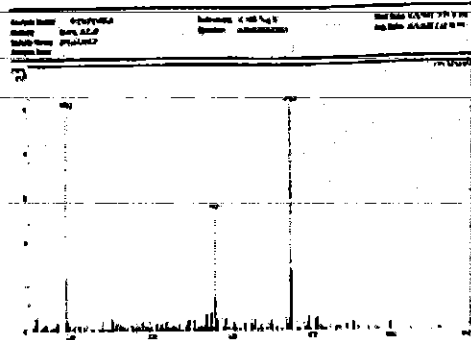
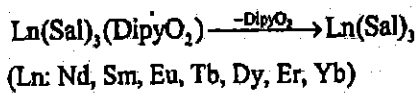


Hình 1c. Phổ hồng ngoại của m(Sal)₃(DipyO₂)

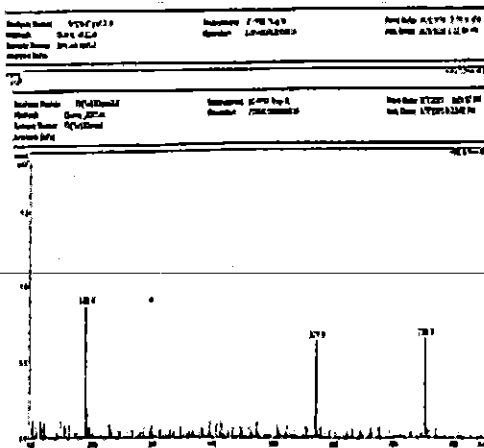
Trong phổ hồng ngoại của các phức chất xuất hiện các dải có cường độ mạnh ở vùng (1581 + 1606) cm⁻¹, các dải này được quy gán cho dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm -COO-. Chúng bị dịch chuyển mạnh về vùng có số sóng thấp hơn so với vị trí tương ứng của nó trong phổ hồng ngoại của axit salixylic (1660 cm⁻¹).

Kết quả này cho thấy, các phức chất đều tồn tại ở trạng thái monome $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$. Pic thứ hai có m/z lần lượt là 556; 562; 564; 571; 574,5; 579; 585 tương ứng với các phức chất của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III); Er(III) và Yb(III) có công thức ion mảnh là $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$. Ngoài ra trên phổ khối lượng của 7 phức chất còn xuất hiện pic có $m/z = 189$, pic này được quy gán cho sự có mặt của ion phối tử $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$

Như vậy, thành phần pha hơi của 7 phức chất đã tổng hợp đều bao gồm sự có mặt của 3 loại ion mảnh: $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$ và $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$. Trên cơ sở đó, có thể giả thiết quá trình phân mảnh của các phức chất như sau:



Hình 2a. Phổ MS của $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{Dipyo}_2)$



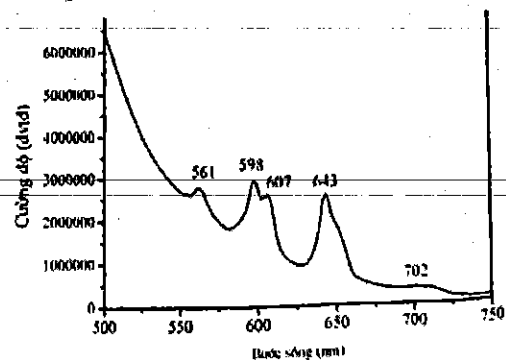
Hình 2b. Phổ MS của $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{Dipyo}_2).2\text{H}_2\text{O}$

3.3. Kết quả phổ huỳnh quang

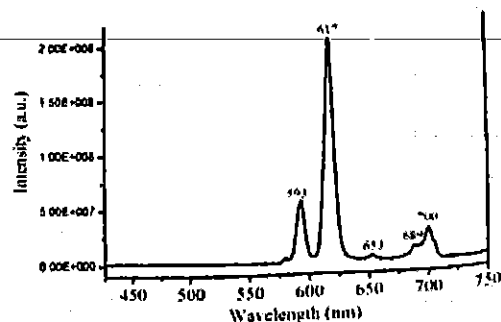
Nghiên cứu phổ phát xạ huỳnh quang của các phức chất thấy rằng, khi được bức xạ bởi 325

nm, các phức chất của Nd(III), Dy(III), Er(III), Yb(III) đều xuất hiện một cực đại phát xạ ánh sáng tím ở 430; 448; 440; 456 nm, các cực đại phát xạ này tương ứng với các chuyển mức năng lượng $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$, $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{I}_{7/2}$ của Nd(III), Dy(III), Er(III), Yb(III) [7]

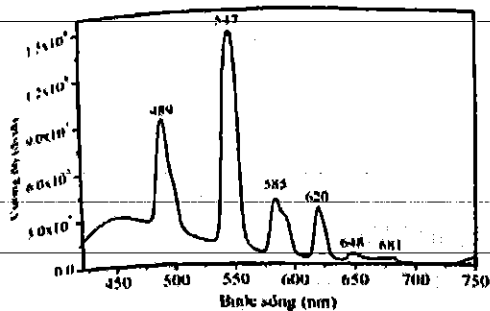
Dưới kích thích từ ngoại ở 325 nm, phức chất hỗn hợp phối tử của Sm(III) phát xạ huỳnh quang mạnh ở vùng 550 + 750 nm với bốn dải phát xạ ở 561 nm, 598 nm, 643 nm và 702 nm (hình 3a). Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng lục (561 nm), vùng cam (598 nm) và vùng đỏ (643 nm, 702 nm). Các dải phát xạ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{5/2}$ (561 nm), $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{7/2}$ (598 nm), $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{9/2}$ (643 nm), $^4\text{G}_{3/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ (702 nm) của ion Sm^{3+} [7]. Trong số bốn dải phát xạ thì cực đại phát xạ ánh sáng màu cam ở 598 nm và màu đỏ ở 643 nm có cường độ mạnh nhất.



Hình 3a. Phổ huỳnh quang của $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{Dipyo}_2)$



Hình 3b. Phổ huỳnh quang của $\text{Eu}(\text{Sal})_3(\text{Dipyo}_2)$



Hình 3c. Phổ huỳnh quang của $Tb(Sal)_3(DipyO_2).2H_2O$

Khi được kích thích bởi năng lượng tử ngoại ở 325 nm, phổ phát xạ huỳnh quang của phức chất Eu(III) xuất hiện ở vùng từ 575 + 720 nm. Phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 593 nm, 617 nm, 653 nm, 689 nm và 700 nm, trong đó cực đại phát xạ ở 653 nm có cường độ rất yếu, hai cực đại phát xạ ở 593 nm và 700 nm có cường độ trung bình, còn cực đại phát xạ ở 617 nm có cường độ mạnh nhất (hình 3b). Ứng với các dải phát xạ này là sự xuất hiện ánh sáng vùng trông thấy: vùng cam (593 nm; 617 nm) và vùng đỏ (653 nm, 689 nm, 700 nm). Các dải phổ này được quy gán tương ứng cho sự chuyển dời ${}^5D_0 - {}^7F_1$ (593 nm), ${}^5D_0 - {}^7F_2$ (617 nm), ${}^5D_0 - {}^7F_3$ (653 nm), ${}^5D_0 - {}^7F_4$ (689 nm), ${}^5D_0 - {}^7F_5$ (700 nm), của ion Eu^{3+} [7].

Phổ phát xạ huỳnh quang của $Tb(Sal)_3(DipyO_2)$ xuất hiện ở vùng từ 400 + 700 nm. Khi bị kích thích bởi năng lượng ở 325 nm, phức chất này phát xạ huỳnh quang với năm cực đại phát xạ hẹp và sắc nét liên tiếp ở 489, 547 nm, 585 nm, 620 nm và 648 nm (hình 3c), trong đó cực đại phát xạ màu lục ở 547 nm có cường độ mạnh nhất, tương ứng với chuyển mức năng lượng ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$. Một cực đại phát xạ màu lam ở 489 nm có cường độ trung bình tương ứng với chuyển mức ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$. Hai cực đại phát xạ yếu

hơn ở 585 nm và 620 nm có màu cam tương ứng với chuyển dời ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ (585 nm) và ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ (620 nm). Dải màu đỏ ở 648 nm có cường độ yếu nhất, tương ứng với chuyển dời ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$ của ion Tb^{3+} . Đây là các chuyển mức năng lượng đặc trưng của ion Tb^{3+} khi ở trạng thái kích thích [7].

Cơ chế phát xạ huỳnh quang của các phức chất có thể được giải thích như sau [7]: 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.

Như vậy, các ion đất hiếm Ln^{3+} có khả năng phát huỳnh quang khi nhận được năng lượng kích thích từ 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 hỗn hợp phối tử đã ảnh hưởng một cách có hiệu quả khả năng phát quang của các ion đất hiếm.

4. KẾT LUẬN

- Đã tổng hợp được 07 phức chất hỗn hợp phối tử salicylic và 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxit của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III), Er(III), Tb(III)
- Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy thành phần phân tử của các phức chất đều tương tự nhau, gồm 3 loại ion mảnh, trong đó ion phân tử có cùng công thức: $[Ln(Sal)_3(DipyO_2) + H^+]^+$; đã đưa ra sơ đồ phân mảnh của phức chất.
- Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp 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

sống phù hợp, do có quá trình chuyển năng lượng hiệu quả từ phối tử sang đất hiếm. Trong 07 phức chất nghiên cứu thì phức chất của Sm(III), Eu(III) và Tb(III) phát quang mạnh và rực rỡ nhất trong vùng khả kiến.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường ĐH Kỹ thuật Công nghiệp – ĐH Thái Nguyên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Kotova O. V., Eliseeva S. V., Lobodin V. V., Lebedev A. T., Kuzmina N. P. (2008), "Direct laser desorption/ionization mass spectrometry characterization of some aromatic lanthanide carboxylates", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 451, pp. 410-413.
2. Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Tố Loan (2022), "Tổng hợp, tính chất phức chất hỗn hợp phối tử axetylsalixylat và 2,2'-dipyridyl N-oxit của một số nguyên tố đất hiếm nặng", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 27, Số 2, Tr. 1-6.
3. Nguyễn Thị Hiền Lan, Dương Thị Tú Anh, 2022, "Tổng hợp, tính chất phức chất hỗn hợp phối tử salixylat và 2,2'-dipyridyl N,N'-đioxit của Nd(III), Sm(III), Eu(III)", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T. 27, Số 1, Tr. 1-6.

4. Linyan Yang, Yanping Zhang, Liwei Hu, Yunhe Zong, Ruili Zhao, Tianming Jin, WenGu (2018), "Synthesis, characterization and cell imaging properties of rare earth compounds based on hydroxamate ligand", *Journal of Rare Earths*", Volume 36 (4), pp. 418-423.
5. Ping Wu, Qianli Ma, Wensheng Yu, Jinxian Wang, Guixia Liu, Xiangting Dong (2022), "Eu³⁺ ions grafted polyacrylonitrile nanofibers possessing enhanced fluorescence performance by introducing benzoic acid as assistant ligand", *Journal of Rare Earths*, 40 (2022), pp. 421-427.
6. 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.
7. 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

MỤC LỤC

Trang

CONTENTS

- 1 Xác định lượng vết một số nguyên tố đất hiếm trong mẫu thịt và nội tạng lợn có sử dụng thức ăn chứa đất hiếm bằng kỹ thuật ICP-MS 1
Determination of some trace amount of rare earth elements in meat and organs from pig feeded with food containing rare earths by ICP-MS techniques
Ngô Quang Huy, Nguyễn Thị Liên, Nguyễn Thị Mến, Nguyễn Thị Hằng, Đỗ Thị Ánh Tuyết, Lê Quốc Việt, Trần Hoàng Mai, Phùng Vũ Phong
- 2 Xây dựng phương pháp phân tích dư lượng các chất vô cơ trong nước thải từ quy trình sản xuất ketamin bằng kỹ thuật phổ khối nguồn plasma cảm ứng (ICP-MS) 6
Method development for analysis of inorganic elements in wastewater from ketamine manufacture using ICP-MS
Nguyễn Thị Thùy Linh, Phạm Thị Thanh Hà, Đặng Thị Ngọc Lan, Vũ Ngân Bình, Trần Nguyễn Hà, Trương Mạnh Cường, Nguyễn Xuân Trường*
- 3 Xác định vi lượng đất hiếm trong chế phẩm thức ăn chăn nuôi bằng phương pháp ICP-MS 11
Determination of rare earth element traces in breeding feed using ICP-MS metho
Nguyễn Thị Kim Dung, Phan Thị Luân, Đỗ Tâm Nhân, Nguyễn Lê Anh, Nguyễn Giảng
- 4 Xác định đồng vị kẽm trong mẫu sinh hóa bằng phương pháp khối phổ plasma cảm ứng cao tần ICP-MS 18
Determination of zinc isotopes in biochemical samples by ICP-MS plasma-induced high-frequency mass spectrometry
Nguyễn Thị Dung, Nguyễn Mạnh Hà, Tạ Thị Thảo
- 5 Determination of diquat in human plasma using high performance liquid chromatography with diode array detector 26
Xác định diquat trong huyết tương người bằng phương pháp sắc kí lỏng hiệu năng cao với detector mảng diode
Luu Thu Huyen, Vu Anh Phuong, Do Thi Trang, Nguyen Thi Ngan, Pham Hoang Nguyen, Nguyen Thi Kim Thuong
- 6 Xác định đồng thời 19 cathinone tổng hợp trong mẫu viên nén bằng thiết bị sắc ký khí khối phổ Simultaneous determination of 19 synthetic cathinones in tablets by gas chromatography-mass spectrometry 31
Đỗ Duy Nam, Trịnh Thị Huyền Trang, Phạm Đức Trọng
- 7 Bước đầu xây dựng quy trình xác định hàm lượng 7 hợp chất kháng oxy hoá trong nhựa bằng phương pháp sắc ký lỏng hiệu năng cao 39
Development of an analytical method for determination of 7 antioxidant compounds in plastic by high-performance liquid chromatography
Lê Thị Hoa, Nguyễn Huy Du, Nguyễn Khánh Hưng

- 16 Khảo sát điều kiện tổng hợp, đánh giá cấu trúc và khả năng phát quang của vật liệu perovskite lai cơ kim chì halogen hai chiều pha dion-jacobson chứa gốc diammin
Investigation of synthesis conditions, structural characterization and luminescence of two-dimensional dion-jacobson lead-halide perovskite containing diammonium ions
Đỗ Đình Khải*, Nguyễn Thị Thị, Trương Thanh Tú, Nguyễn Trần Thuật 97
- 17 Nghiên cứu khả năng xúc tác của một số phức chất palladium
Trong tổng hợp 3'-hydroxy-4'-phenyl-4'h-spiro[indole-3,5'-[1,2,4] oxadiazol]-2(1h)-on
The catalysis of palladium complex to synthesize 3'-hydroxy-4'-phenyl-4'h-spiro[indole-3,5'-[1,2,4] oxadiazol]-2(1h)-on
Đỗ Huy Hoàng*, Vũ Quang Huy, Trần Thị Hằng 102
- 18 Tổng hợp và thử nghiệm khả năng kháng khuẩn của vật liệu từ tính nano composít Fe₃O₄/CuO/chitosan
Synthesis and antibacterial activity of nanocomposite Fe₃O₄/CuO/chitosan
Nguyễn Ngọc Sơn, Nguyễn Thị Hương, Lê Thu Thủy, Mai Thái Sơn, Đoàn Thị Trà My 108
- 19 Ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần prussian blue đến hoạt tính quang xúc tác của composite prussian blue/g-C₃N₄
Effect of prussian blue component ratio on photocatalytic activity of prussian blue/g-C₃N₄ composite
Phan Thị Thùy Trang, Đặng Thị Tố Nữ, Nguyễn Thị Lan 115
- 20 Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian điện phân đến hiệu quả điều chế nano bạc bằng phương pháp điện hóa điện thế thấp không sử dụng hóa chất
Studying the effect of electrolysis time on nano silver production by electrochemical at low voltage without using of chemicals
Hoàng Thị Mai*, Nguyễn Thị Thủy, Nguyễn Thanh Tùng, Đoàn Quang Hà 121
- 21 Nghiên cứu đặc tính cấu trúc của vật liệu tổng hợp graphene oxit dạng khử sử dụng tác nhân khử là acid ascorbic
Study structure properties of graphene oxide synthetic materials using ascorbic acid as reducing agent
Phan Thị Thùy Trang, Đỗ Thị Diễm Thủy, Nguyễn Thị Lan 125
- 22 Đánh giá chất lượng nước ngầm tại một số đảo nổi thuộc quần đảo trường sa
Evaluation of groundwater quality in some floating islands of trường sa archipelago
Thân Văn Hậu, Nguyễn Công Việt, Lương Sơn Đại, Ngô Thị Xinh, Vũ Thị Quỳnh Chi 130
- 23 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
Preparation, investigation into mass spectra and luminescence of mixed ligands complexes of salicylic, 2,2'-dipyridyl n,n'-dioxide with some rare earth
Nguyễn Thị Hiền Lan*, Nguyễn Thị Tố Loan, Nguyễn Thị Hoàn 137
- 24 Hiệu quả của chế phẩm, phụ gia trong cải thiện đặc tính đất cát san hô trên một số đảo thuộc quần đảo trường sa
Effect of inoculants, additive materials on increasing characteristics coral soil on some island of trường sa archipelago
Vũ Thị Quỳnh Chi, Nguyễn Công Việt, Ngô Thị Xinh, Nguyễn Thị Ngọc Anh, Lương Sơn Đại 143
- 25 Terpenoids and phenolics from macrosolen tricolor
Erpenoid và phenolic từ cây đại cán tam sắc macrosolen tricolor
Dang Van Son, Ngo Trong Nghia, Le Kieu Hung, Ngoc Khanh Van Nguyen, Nguyen Kim Tuyen Pham, Quoc Luan Ngo, Phan Nhat Minh, Bui Trong Dat, Nguyen Thanh Danh, Nguyen Diep Xuan Ky, Mai Dinh Tri, Nguyen Tan Phat* 151