

TỔNG HỢP, NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CỦA MỘT SỐ PHỨC CHẤT CÓ KHẢ NĂNG PHÁT QUANG CỦA ĐẤT HIẾM VỚI AXIT CACBOXYLIC THƠM

TỔNG QUAN

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

Ngoài nước

Tính chất phát quang của các phức chất đất hiếm được sử dụng rộng rãi trong phân tích huỳnh quang, khoa học môi trường, công nghệ sinh học tế bào và nhiều lĩnh vực khoa học kỹ thuật khác [1]. Các tác giả [2] đã tổng hợp được các phức chất có khả năng phát quang 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. Các phức chất này có cường độ 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). Nhìn chung, cường độ phát quang của các phức chất của Sm³⁺ yếu hơn các phức chất của Eu³⁺ và Tb³⁺, các phức chất phát quang của Sm³⁺ có khả năng phát xạ ánh sáng vùng cam-đỏ. Tính chất quý giá này được ứng dụng trong các thiết bị công nghệ cao. Ba phức chất của Sm³⁺ với các axit pyridin-cacboxylic phát quang ngay ở nhiệt độ phòng là: K₂[Sm₂(pic)₆(m-pic)_{2.7}.5H₂O, [Sm(picOH)₂(m-HpicO)(H₂O)].3H₂O và [Sm(HnicO)₂(m-HnicO)(H₂O)].5H₂O (Hpic là axit picolinic, HpicOH là axit 3-hydroxypicolinic, H₂nicO là axit 2-hydroxynicotinic) đã được các tác giả [3] tổng hợp. Các phức chất này đều có cấu trúc polime nhờ khả năng tạo cầu nối giữa các ion đất hiếm của nhóm cacboxylat [3]. Phối tử HnicO⁻ khi phối trí với các ion đất hiếm Tb³⁺, Eu³⁺ đã tạo ra hai phức chất có khả năng phát quang là [Tb(HnicO)₂(m-HnicO)(H₂O)].1,75H₂O và [Eu(HnicO)₂(m-HnicO)(H₂O)].1,25H₂O [4], trong đó phối tử HnicO⁻ phối trí với các ion đất hiếm theo kiểu chelat. Các tác giả [4] đã xác định được thời gian phát quang của các phức chất [Eu(HnicO)₂(m-HnicO)(H₂O)].1,25H₂O và [Tb(HnicO)₂(m-HnicO)(H₂O)].1,75H₂O là 0,592 ± 0,007 ms và 0,113 ± 0,002 ms với trạng thái phát quang tương ứng của các phức chất là 5D₀ và 5D₄. Bảy phức chất Ln(Hdipic)(dipic) (Ln: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb; H₂dipic là axit 2,6-pyridindiacacboxylic) đã được tổng hợp. Tuy các phức chất này đồng hình với nhau nhưng khả năng phát quang rõ rệt nhất chỉ thể hiện ở phức chất của Eu³⁺ [5]. Ngoài ra, các phối tử dạng này còn tạo ra các phức chất đa nhân. Các tác giả [6] đã tổng hợp được ba phức chất polime đa nhân là [Eu₅(m³-OH)(oba)₇(H₂O)₂]_n.0,5H₂O, [Ho₅(m³-OH)(oba)₇(H₂O)₂]_n.0,5nH₂O và [Yb₆(oba)₉(H₂O)]_n (H₂oba là axit 4,4'-oxybis(benzoic)). Trong đó, phức chất của Eu³⁺ có khả năng phát quang, còn phức chất của Ho³⁺ và Yb³⁺ thì có từ tính [6].

Các tài liệu tham khảo chính:

1. Sun Wujuan, Yang Xuwu, et. al., (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.
2. Guo-Jian Duan, Ying Yang, Tong-Huan Liu, Ya-Ping Gao, (2008) "Synthesis, characterization of the luminescent lanthanide complexes with (Z)-4-(4-metoxypenoxy)-4-oxobut-2-enoic acid", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 69, pp. 427-431.
3. Paula C. R. Soares-Santos, Filipe A. Almeida Paz, et. al., (2006), "Coordination mode of pyridine-carboxylic acid derivatives in samarium (III) complexes", Polyhedron, Vol. 25, pp. 2471-2482.
4. Paula C. R. Soares-Santos, Helena I. S. Nogueira, et. al., (2006), "Lanthanide complexes of 2-

hydroxynicotinic acid: synthesis, luminescence properties and the crystal structures of $[Ln(HnicO)_2(m-HnicO)(H_2O)] \cdot nH_2O$ ($Ln = Tb, Eu$)", *Polyhedron*, Vol. 22, pp. 3529-3539.

5. A. Fernandes, J. Jaud, J. Dexpert-Ghys, C. Brouca-Cabarrecq, (2003), "Study of new lanthanide complexes of 2,6-pyridinedicarboxylate: synthesis, crystal structure of $Ln(Hdipic)(dipic)$ with $Ln = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb$, luminescence properties of $Eu(Hdipic)(dipic)$ ", *Polyhedron*, Vol. 20, pp. 2385-2391.

6. Yi-Bo Wang, Chang-Yan Sun, et. al., (2005), "Synthesis and characterization of new polynuclear lanthanide coordination polymers with 4,4'-oxybis(benzoic acid)", *Polyhedron*, Vol. 24, pp. 823-830.

Trong nước

Ở Việt Nam đã có một số loại vật liệu phát quang được chế tạo bằng các phương pháp khác nhau được công bố như: vật liệu phát quang pha tạp nguyên tố đất hiếm, vật liệu phát quang trên nền phốt phát đất hiếm... [7-9]. Bằng phương pháp phản ứng nổ các tác giả [10] đã tổng hợp thành công vật liệu nano phát quang $YVO_4 : Er^{3+}$ và $YVO_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$. Các tác giả [11-12] đã nghiên cứu ảnh hưởng của dung môi thủy nhiệt hay sự pha tạp Bi^{3+} đến thuộc tính của vật liệu phát quang $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ và $YVO_4 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ tương ứng. Thanh nano phát quang $CePO_4 : Tb$ đã được các tác giả [13] tổng hợp thành công bằng phương pháp thủy nhiệt. Tuy nhiên ở Việt Nam, vật liệu phát huỳnh quang là các phức chất đất hiếm có rất ít công trình đề cập tới.

Các tài liệu tham khảo chính:

7. Võ Văn Tân, Võ quang Mai, Trần Dương, (2011), "nghiên cứu chế tạo vật liệu phát quang pha tạp europi và neodim", *Tạp chí Hóa học*, T.49(3A), tr. 164-168.

8. 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*, T.50 (5B), tr. 303-306.

9. Hoàng Hữu Tân, Nguyễn Văn Kiên, Hoàng Thị Kiều Nguyên, Lê Xuân Thành, (2012), "tổng hợp và tính chất phát quang của Y_2O_3 pha tạp europi có bổ xung K^+ ", *Tạp chí Hóa học*, T.50 (5B), tr. 307-310.

10. Nguyễn Vũ, Đinh Xuân Lộc, Trịnh Thị Kim Chi, Trần Thị Thanh Thủy, Phạm Đức Roãn, (2011), "Tổng hợp vật liệu nano phát quang $YVO_4 : Er^{3+}$ và $YVO_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ bằng phương pháp phản ứng nổ", *Tạp chí Hóa học*, T.49(3A), tr. 169-172.

11. Hoàng Quang Bắc, Nguyễn Vũ, Nguyễn Đức Văn, Phạm Đức Roãn, (2012), "ảnh hưởng bởi dung môi thủy nhiệt đến sự hình thành pha tinh thể của hạt nano huỳnh quang chuyển đổi ngược $NaYF_4 : Er^{3+}, Yb^{3+}$ ", *Tạp chí Hóa học*, T.50 (5B), tr. 314-318.

12. Phạm Đức Roãn, Bùi Ngọc Ánh, Trịnh Đình Huy, Nguyễn Vũ, (2012), "ảnh hưởng của sự pha tạp Bi^{3+} đến thuộc tính của vật liệu phát quang $YVO_4 : Eu^{3+}, Bi^{3+}$ ", *Tạp chí Hóa học*, T.50 (5B), tr. 319-322.

13. Đinh Xuân Lộc, Nguyễn Vũ, Lê Quốc Minh, (2011), "Huỳnh quang của thanh nano phát quang $CePO_4 : Tb$ tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt", *Tạp chí Hóa học*, T.49(3A), tr. 173-176.

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

1. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Mai (2007)"Tổng hợp và khảo sát khả năng thăng hoa một số phức chất hỗn hợp của đất hiếm với isopentanoic và O-Phenantrolin", *Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học*, T12, (3), Tr. 69-72.

2. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan, Nguyễn Thị Mai (2007), " Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất isopentanoat của một số kim loại chuyển tiếp", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T12, (4), Tr. 52-56.
3. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2008), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất một số phức chất cacboxylat của Nd và Er", Tạp chí hóa học, T46, (2A), Tr. 229-233.
4. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2008), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất 2-Metylbutyrat của một số nguyên tố đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng với O-Phenantrolin". Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T13, (1), Tr. 83-87.
5. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2008), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất axetat của một số nguyên tố đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng với O-Phenantrolin", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T13, (2), Tr. 61-65.
6. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2008), "Tổng hợp và khảo sát khả năng thăng hoa một số phức chất của các nguyên tố đất hiếm với axit cacboxylic", Tạp chí hóa học, T46, (5), Tr. 583-587.
7. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2009), "Tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khảo sát khả năng thăng hoa một số pivalat đất hiếm", Tạp chí hóa học, T47, (1), Tr. 28-33.
8. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2011), "Tổng hợp và nghiên cứu một số cacboxylat đất hiếm bằng phương pháp phổ khối lượng ESI", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 16, Số 1, Tr 34-38.
9. Nguyễn Thị Hiền Lan, Nông Thị Bích Thủy (2011), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất phức chất salixylat một số nguyên tố đất hiếm", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 16, Số 4, Tr 3-8.
10. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2011), "Tổng hợp và nghiên cứu độ bền nhiệt một số cacboxylat đất hiếm và phức chất hỗn hợp của chúng với O-Phenantrolin", Tạp chí hóa học, T. 49, Số 3A, Tr. 348-350.
11. Triệu Thị Nguyệt, Nguyễn Thị Hiền Lan (2011), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất axetylaxetonat của một số kim loại ", Tạp chí hóa học, T. 49, Số 3A, Tr. 351-355.
12. Nguyễn Thị Hiền Lan, (2012), "Tổng hợp, nghiên cứu tính chất và khả năng phát quang của phức chất europi salixylat ", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 17, Số 2, Tr 72-76.
13. Nguyễn Thị Hiền Lan, (2012), "Tổng hợp và nghiên cứu tính chất một số phức chất hỗn hợp của đất hiếm với axit salixylic và o-Phenantrolin", Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, T. 17, Số 3, Tr 78-82.
14. Nguyễn Thị Hiền Lan, (2012), "Tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát quang phức chất salixylat của một số nguyên tố đất hiếm", Tạp chí hóa học, T.50, Số 5B, Tr. 227-229
15. Nguyễn Thị Hiền Lan, (2012), "Tổng hợp và nghiên cứu khả năng phát quang một số phức chất hỗn hợp của đất hiếm với axit salixylic và o-Phenantrolin, Tạp chí hóa học, T.50, Số 5B, Tr. 230-232.

MỤC TIÊU

. MỤC TIÊU ĐỀ TÀI

- Tổng hợp thành công một số phức chất của đất hiếm với axit cacboxylic thơm.
- Nghiên cứu tính bền nhiệt, tính chất liên kết và kiểu liên kết, thành phần pha hơi và độ bền của các ion mảnh của các phức chất bằng các phương pháp vật lý hiện đại như: phương pháp phân tích nhiệt, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phương pháp phổ khối lượng...
- Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất tổng hợp được bằng phương pháp đo phổ huỳnh quang

NỘI DUNG

Nội dung nghiên cứu

1. Tổng hợp các phức chất caboxylat thơm (salixylat và 2- phenoxybenzoat) của một số nguyên tố đất hiếm

2. Nghiên cứu tính chất của các phức chất tổng hợp được

- Tính bền nhiệt và các quá trình xảy ra khi nung nóng của các phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phân tích nhiệt.

- Tính chất liên kết và kiểu liên kết của các phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại.

- Kiểu tồn tại của phức chất ở pha hơi, thành phần pha hơi và độ bền của các ion mảnh được nghiên cứu bằng phương pháp phổ khối lượng.

3. Nghiên cứu khả năng phát huỳnh quang của các phức chất tổng hợp được.

PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Phương pháp nghiên cứu

- Các phức chất được tổng hợp bằng phương pháp các phản ứng giữa các hợp chất hóa học trong dung môi nước.

- Các phương pháp phân tích, nghiên cứu tính chất các phức chất: Phương pháp phân tích hàm lượng ion đất hiếm, phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại, phương pháp phân tích nhiệt (DTA, TGA), phương pháp phổ khối lượng.

- Khả năng phát huỳnh quang và tính chất phát quang của các phức chất được nghiên cứu bằng phương pháp phổ huỳnh quang.

HIỆU QUẢ KTXH

Hiệu quả KTXH

Từ các phức chất tổng hợp được có thể triển khai nghiên cứu ứng dụng chế tạo vật liệu mới. Ngoài ra, nội dung của đề tài góp phần nghiên cứu tính chất các phức chất cacboxylat kim loại một cách hệ thống và toàn diện. Kết quả của đề tài có thể sử dụng trong việc đào tạo cử nhân, cao học tại khoa Hóa học - Đại học Sư Phạm - Đại học Thái Nguyên hoặc có thể ứng dụng trong các trung tâm nghiên cứu.

ĐƠN VỊ SỬ DỤNG