

NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ TƯƠNG TÁC QUANG VỚI SINGLET OXYGEN CỦA PHỨC CHẤT Y^{3+} , Eu^{3+} CHỨA 2-THENOYLTRIFLUOROACETONE VÀ PHỐI TỬ CHỨA NHÓM ANTHRACENE

Đến tòa soạn: 21-03-2025

Phan Thị Thu Hà^{1,2}, Đào Khánh Linh¹, Nguyễn Minh Hải³, Nguyễn Văn Hải¹, Đinh Thị Hiền^{1*}

¹Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội,

²Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên,

³Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Email: dinhhiem@hnue.edu.vn

SUMMARY

THE STRUCTURE AND OPTICAL INTERACTION WITH SINGLET OXYGEN OF THE Y^{3+} , Eu^{3+} COMPLEXES CONTAINING 2-THENOYLTRIFLUOROACETONE AND ANTHRACENE LIGANDS

The complexes of Y^{3+} and Eu^{3+} rare earth elements with 2-Thenoyltrifluoroacetone (HTFTB) as ligand and *N,N*-Dimethyl-*N'*-(9-methylanthracenyl)ethylenediamine (AnMe2) as auxiliary ligand were synthesized. Two new complexes M1, M2 were structurally investigated using infrared and mass spectrometry. The structure of the $[Y(HTFTB)_3AnMe2]$ (M1) complex was determined by nuclear magnetic resonance spectroscopy. The luminescent property of the $[Eu(HTFTB)_3AnMe2]$ (M2) complex was investigated using absorption spectroscopy and photoluminescence spectroscopy. The results indicate that Y^{3+} and Eu^{3+} ions are coordinated to six oxygen atoms from three HTFTB ligands and two nitrogen atoms of AnMe2 ligand. The Eu^{3+} complexes exhibit strong absorption in the 220 – 400 nm range. Upon reaction with 1O_2 (singlet oxygen), the M2 complex transforms into M2-EPO, which displays a luminescence intensity nearly three times higher than that of M2.

Keywords: Photoluminescence; anthracene ligand; Eu^{3+} luminescence; singlet oxygen; optical sensor.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Các phức chất của kim loại đất hiếm với phối tử β -diketon đã thu hút sự quan tâm rộng rãi trong nghiên cứu vật liệu quang học do tính ổn định cao, khả năng hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ và đặc biệt là hiệu ứng “ăng ten” giúp tăng cường cường độ phát quang của ion kim loại. Nhờ đó, phức chất thu được có thể phát quang mạnh với hiệu suất lượng tử cao, thích hợp cho nhiều ứng dụng trong màn hình huỳnh quang, cảm biến quang học và quang xúc tác. Trong số các kim loại đất hiếm, Eu^{3+} là một ion đặc biệt do có mức năng lượng thuận lợi cho quá trình phát

quang, phổ phát xạ của Eu^{3+} thường bao gồm các dải phát xạ đặc trưng trong vùng đỏ [1-3]. Khi kết hợp với phối tử β -diketon như 2-thenoyltrifluoroacetone, phức chất thu được có thể đạt được hiệu suất phát quang cao. Chính vì vậy, phức Eu^{3+} β -diketonate thường được sử dụng rộng rãi trong các thiết bị quang học tiên tiến như diode phát quang hữu cơ (OLEDs), đánh dấu sinh học và vật liệu laser [4]. Trong khi đó, yttrium không thuộc nhóm kim loại phát quang nhưng lại đóng vai trò quan trọng trong việc xác định cấu trúc của phức chất. Nhờ bán kính ion tương đương với các ion Ln^{3+} , yttrium có thể tạo thành các phức chất ổn định tương

tự như europium. Điều này giúp yttrium trở thành một lựa chọn lý tưởng trong các nghiên cứu nhằm so sánh, tối ưu hóa cấu trúc và đánh giá ảnh hưởng của môi trường phối trí lên tính chất của phức chất.

Việc kết hợp thêm các phối tử phụ trợ không chỉ giúp ổn định phức chất mà còn có thể mang lại các tính chất mới. Trong đó, các phối tử chứa hệ vòng thơm như anthracene có khả năng tương tác với singlet oxygen (1O_2), một dạng oxygen hoạt tính có vai trò quan trọng trong quá trình oxy hóa sinh học, quang động học trị liệu (PDT) [5, 6]. Do đó, các phức chất này có tiềm năng ứng dụng trong việc phát triển cảm biến quang học nhạy với singlet oxygen, góp phần vào các nghiên cứu trong lĩnh vực y sinh và môi trường [5, 7].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào việc tổng hợp, xác định cấu trúc và nghiên cứu tính chất các phức chất của ion Y^{3+} và Eu^{3+} với phối tử chính là 2-thenoyltrifluoroacetone và một phối tử phụ trợ **AnMe2** có chứa nhân anthracene.

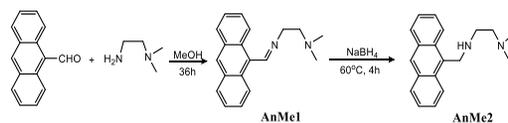
2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Tổng hợp các phức chất $[Ln(TFTB)_3(H_2O)_2]$ (C1, C2)

Nhỏ dung dịch HCl đậm đặc (36 %) vào cốc thủy tinh chứa 0,2 mmol Ln_2O_3 ($Ln = Y, Eu$) đun nóng ở $50^\circ C$ đến khi oxide tan hoàn toàn. Tiếp tục đun nóng đến khi dung dịch HCl bay hơi hết, nhỏ thêm nước cất vào và điều chỉnh nhiệt độ ở $120^\circ C$. Sản phẩm thu được là muối $LnCl_3$ được hòa tan trong 15 mL CH_3OH . Tiếp theo, thêm từ từ dung dịch này vào 15 mL hỗn hợp có chứa 1,2 mmol NaOH và 1,2 mol HTFTB trong CH_3OH . Khuấy trên máy khuấy từ ở nhiệt độ phòng cho CH_3OH bay hơi hoàn toàn, hỗn hợp phản ứng lúc này ở dạng bột rắn. Sau đó thêm 10 mL CCl_4 vào hỗn hợp trên, khuấy đều đến khi thu được lượng kết tủa không đổi.

Lọc lấy kết tủa và làm khô ở nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm. Phức chất $[Y(TFTB)_3(H_2O)_2]$ (C1) và $[Eu(TFTB)_3(H_2O)_2]$ (C2) thu được có màu đặc trưng của ion kim loại. Hiệu suất 80-82%.

2.2. Tổng hợp phối tử AnMe2



Sơ đồ 1

Hòa tan hoàn toàn anthracene-9-carboxaldehyde (0,206 g; 1 mmol) trong 50 mL dung môi CH_3OH . Tiếp theo, nhỏ từ từ *N,N*-dimethylethylenediamine (0,12 mL; 1,1 mmol) vào dung dịch trên. Hỗn hợp được khuấy đều liên tục trong 36 giờ ở nhiệt độ phòng, thu được **AnMe1**.

Để loại bỏ hoàn toàn dạng base Schiff, thêm khoảng 4 – 5 lần (0,2 g) lượng dư $NaBH_4$ vào **AnMe1**, khuấy liên tục và đun hồi lưu ở $60^\circ C$ trong 4 giờ để thu được sản phẩm **AnMe2**. Sau đó, rửa kỹ bằng 50 mL nước cất ở nhiệt độ phòng trong 30 phút nhằm loại bỏ amine dư. Tiếp theo, cho 20 mL CH_2Cl_2 vào hỗn hợp trên, lắc mạnh rồi chiết lấy phần dung dịch màu vàng tan trong CH_2Cl_2 . Khi bay hơi dung dịch này, thu được sản phẩm **AnMe2** dưới dạng keo màu vàng nâu. Hiệu suất 78%.

2.3. Tổng hợp các phức chất $[Ln(TFTB)_3AnMe_2]$ (M1, M2)

Nhỏ từ từ dung dịch của phối tử phụ trợ **AnMe2** đã được hòa tan trong 15 mL CH_2Cl_2 vào cốc thủy tinh có chứa sẵn 0,5 mmol phức chất đầu **C1** (**C2**) trong 15 mL dung môi CH_3OH . Khuấy đều hỗn hợp trên ở nhiệt độ phòng cho đến khi thể tích dung dịch còn khoảng 10 mL, lúc này kết tủa bắt đầu xuất hiện. Tiếp tục khuấy đến khi thu được lượng kết tủa không đổi. Lọc

kết tủa bằng máy hút chân không, sau đó làm khô sản phẩm. Hiệu suất 84%.

2.4. Tương tác của phức chất M2 với $^1\text{O}_2$

Hòa tan phức chất **M2** trong dung môi CH_2Cl_2 (độ tinh khiết 99,7%) để thu được dung dịch có nồng độ 10^{-3} M. Sau đó pha loãng bằng CH_2Cl_2 để thu được phức chất **M2** nồng độ $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Dung dịch **M2** ($5 \cdot 10^{-6}$ M) trong CH_2Cl_2 (3 mL) được thêm vào 0,25% cremophor C040. Thêm vào hỗn hợp trên 200 μL dung dịch Na_2MoO_4 (0,01 M), sau đó là 500 μL dung dịch H_2O_2 (0,2 M) và khuấy liên tục trong 15 giây ở nhiệt độ phòng. Dung dịch bị phân thành hai lớp, lớp phía trên có màu vàng nhạt [7].

2.5. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ hồng ngoại của các hợp chất được ghi trên máy IMPACT 410 NICOLET và máy FTIR Affinity - 1S trong vùng 400 – 4000 cm^{-1} , mẫu đo ở dạng viên nén với KBr.

Phổ ESI-MS của các phức chất **M1**, **M2** được đo trên máy WatersTM SQ Detector 2, dung môi sử dụng là acetonitrile.

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân các hợp chất được đo ở nhiệt độ 298K, dung môi CDCl_3 bằng máy Bruker AVANCE (600 MHz).

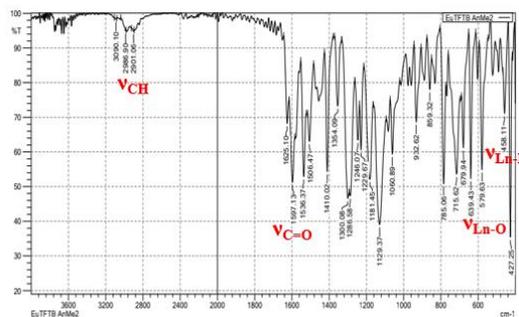
Phổ hấp thụ phân tử UV-Vis các hợp chất được ghi trên máy đo quang phổ hấp thụ phân tử Biochrom S60.

Phổ huỳnh quang (PL) của các dung dịch phức chất được đo bằng máy F-4700 FL Spectrophotometer.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Phổ hồng ngoại

Phổ hồng ngoại của phức chất đại diện **M2** được đưa ở Hình 1.



Hình 1. Phổ hồng ngoại của **M2**

Phổ hấp thụ hồng ngoại của các phức chất ban đầu **C1**, **C2** có sự xuất hiện của các dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm hydroxyl ($3426 - 3453 \text{ cm}^{-1}$). Tuy nhiên, các dải này không quan sát được trong phổ của các phức chất hỗn hợp **M1**, **M2**. Điều này cho thấy rằng các phân tử H_2O đã bị loại khỏi cầu phối trí. Trong phức chất hỗn hợp, tần số hấp thụ của $\text{C}=\text{O}$ ($1597 - 1602 \text{ cm}^{-1}$) nhìn chung thấp hơn tần số đặc trưng của nó trong phức chất **C1**, **C2** ($1602 - 1605 \text{ cm}^{-1}$) [1]. Dao động hóa trị của liên kết $\text{Ln}-\text{O}$ trong các phức chất hỗn hợp thể hiện ở một vài vân trong vùng $579 - 580 \text{ cm}^{-1}$, cao hơn so với phức chất ban đầu ($513 - 517 \text{ cm}^{-1}$). Bên cạnh đó, **M1** và **M2** còn có sự xuất hiện của các vân hấp thụ đặc trưng cho liên kết $\text{Ln}-\text{N}$ ở tần số $456 - 458 \text{ cm}^{-1}$ [7]. Kết quả phổ IR bước đầu xác nhận sự phối trí giữa ion đất hiếm với nhóm phối tử chứa oxygen và nitrogen.

3.2. Phổ khối lượng ESI-MS

Trên phổ $-\text{MS}^1$ của các phức chất **M1**, **M2** đều xuất hiện các pic có $m/z = 972,71$; $1036,72$ tương ứng với ion phân tử $[\text{Y}-(\text{TFTB})_4]^-$ và $[\text{Eu}-(\text{TFTB})_4]^-$. Tương tự, trên phổ $+\text{MS}^1$ cũng đều có m/z tương ứng 280,11 và 279,27 phù hợp với ion phân tử $[\text{AnMe}_2+\text{H}]^+$ của các phức chất. Kết quả phổ khối lượng chỉ ra phức chất đã bị phân tách thành các mảnh ion, trên phổ $-\text{MS}^1$ có hiện tượng tạo ra mảnh ion phân tử $[\text{Ln}-(\text{TFTB})_4]^-$ trong đó ion đất hiếm kết hợp với bốn phối tử TFTB^- , còn

trên phổ $+MS^1$ xuất hiện pic ion phân tử của phối tử phụ trợ **AnMe2** (Bảng 1). Từ dữ kiện này có thể khẳng định công thức giả định của phức chất **M1** và **M2** là phù hợp.

Bảng 1. Quy kết các mảnh ion tương ứng với pic ion phân tử trong phổ $\pm MS^1$ của **M1**, **M2**

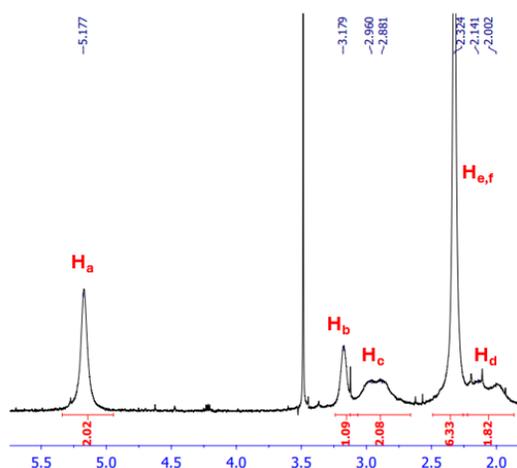
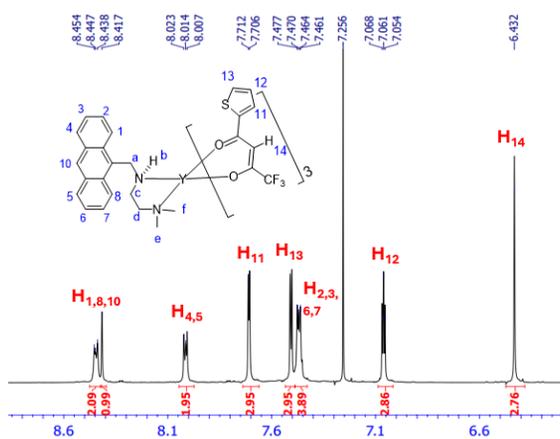
Hợp chất	Phổ MS	m/z	Quy gán mảnh
M1	$-MS^1$	972,71	$[Y(TFTB)_4]^+$
	$+MS^1$	280,11	$[AnMe_2+H]^+$
M2	$-MS^1$	1036,72	$[Eu(TFTB)_4]^+$
	$+MS^1$	279,27	$[AnMe_2+H]^+$

3.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của **M1** được thể hiện trong Hình 2. Sự quy kết các tín hiệu được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Các tín hiệu trên phổ ^1H-NMR của **M1**

STT	δ (ppm)	Độ bội	Tích phân	Quy kết
1	8,44	Vân đôi	2,09	2H (H_1, H_8)
2	8,41	Vân đơn	0,99	1H (H_{10})
3	8,01	Vân bội	1,95	2H (H_4, H_5)
4	7,71	Vân đôi	2,95	3H (H_{11})
5	7,51	Vân đôi	2,95	3H (H_{13})
6	7,47	Vân bội	3,89	4H ($H_{2,3,6,7}$)
7	7,06	Vân ba	2,86	3H (H_{12})
8	6,43	Vân đơn	2,76	3H (H_{14})
9	5,17	Vân đơn	2,02	2H (H_a)
10	3,17	Vân đơn	1,09	1H (H_b)
11	2,90	Vân đơn	2,08	2H (H_c)
12	2,32	Vân đơn	6,09	6H ($H_{e,f}$)
13	2,07	Vân đơn	1,82	2H (H_d)

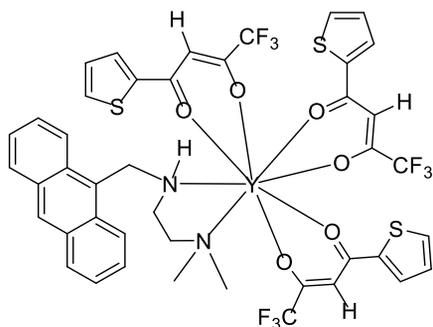


Hình 2. Phổ ^1H-NMR của phức chất **M1**

Các tín hiệu trong phổ ^1H-NMR của phức chất **M1** được quy gán dựa vào các tín hiệu proton của phối tử tự do. Trên phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^1H-NMR của **M1**, các tín hiệu quan sát được đều tương ứng với bộ khung H trong phân tử của phức chất. Trong đó, các tín hiệu ở vùng 7,06 – 8,44 ppm đặc trưng cho các proton thuộc nhóm thiophenyl và anthracene. Sự xen phủ giữa các tín hiệu proton của các vòng thơm được quan sát thấy, do đó việc quy gán chủ yếu dựa trên sự phân tách các tín hiệu và tỉ lệ tích phân. Ngoài ra, sự xuất hiện của một tín hiệu vân đơn tại 6,43 ppm với tỉ lệ tích phân 2,76 tương ứng với 3 proton của nhóm C–H trong ba phối tử $TFTB^-$, cho thấy ion Y^{3+} đã phối trí với ba phối tử thông qua các nguyên tử oxygen. Hơn nữa, trong phổ xuất hiện bốn tín hiệu giãn rộng tại 5,17 ppm; 3,17 ppm; 2,90 ppm và 2,32 ppm với tỉ lệ tích phân 2:1:2:2 được quy gán lần lượt cho các proton H_a, H_b, H_c và H_d . Chúng tôi cho rằng quá trình tạo phức đã làm giảm sự quay tự do của nhóm $-CH_2-$, dẫn đến sự giãn rộng của các tín hiệu này. Một giả thiết được đưa ra là sau khi tạo phức, các nguyên tử N trong phối tử **AnMe2** không còn ở trạng thái đồng phẳng, dẫn đến các proton H_c, H_d trong nhóm $-CH_2-$ trở nên không tương đương. Đây là cơ sở để khẳng định thêm sự tạo phức của Y^{3+} với

các phối tử. Ngoài ra, trên kết quả phổ còn xuất hiện một tín hiệu singlet ở 2,32 ppm với tỉ lệ tích phân 6,09 được quy gán cho sáu proton của hai nhóm $-CH_3$ trong phối tử **AnMe2**.

Kết quả phổ cộng hưởng 1H -NMR từ chứng tỏ các phối tử **TFTB⁻** và **AnMe2** đã tham gia phối trí với ion Y^{3+} qua các nguyên tử O và N theo đúng tỉ lệ $1Y^{3+} : 3TFTB^- : 1AnMe2$. Từ các dữ kiện thu được, chúng tôi đưa ra công thức phức chất thu được như sau:

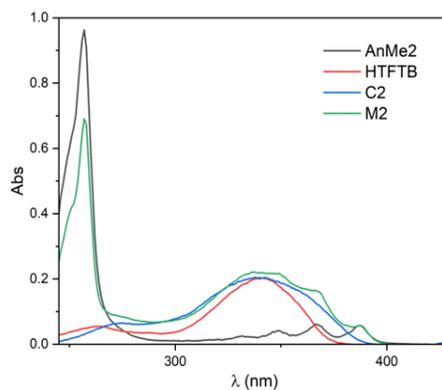


3.4. Phổ hấp thụ phân tử

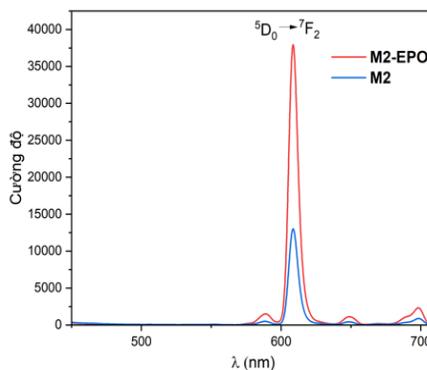
Tính chất quang của các phức chất được nghiên cứu thông qua phổ hấp thụ electron, được đo trong dung môi CH_2Cl_2 với nồng độ 5.10^{-6} M [7] trong khoảng bước sóng 200 – 800 nm. Phổ hấp thụ của các phối tử và phức chất được hiển thị trong Hình 3a.

Kết quả phổ UV-Vis cho thấy các phối tử **HTFTB**, **AnMe2** và các phức chất **C2**, **M2** đều hấp thụ quang mạnh trong vùng tử ngoại (220 – 400 nm). Các dải hấp thụ rộng tại 280 – 400 nm được gán cho chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ của β -diketonate trong phối tử tự do **HTFTB** và các phức chất **C2**, **M2**. Trong khi đó, dải hấp thụ trong khoảng 225 – 280 nm được quy gán cho chuyển mức $\pi \rightarrow \pi^*$ của nhân anthracene trong phối tử **AnMe2** và phức chất **M2**. So với phức chất **C2** ban đầu, phức chất **M2** có xuất hiện thêm dải hấp thụ ở 265 nm và một vài vai phổ trong vùng từ 360 - 390 nm đặc trưng cho các

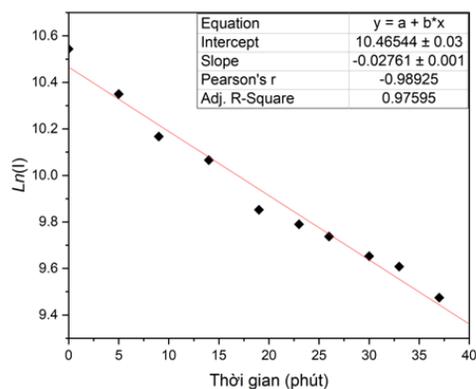
dải hấp thụ của anthracene, chứng tỏ ion đất hiếm đã phối trí với phối tử **AnMe2**. Do bị cấm theo quy tắc Laport nên hầu như không quan sát được các dải chuyển mức $4f - 4f$ của ion Eu^{3+} trên phổ hấp thụ của các phức chất.



(a)



(b)



(c)

Hình 3. (a) Phổ hấp thụ của các phối tử và phức chất. (b) Phổ huỳnh quang của **M2** và **M2-EPO**. (c) Biểu đồ hồi quy tuyến tính của **M2-EPO** theo thời gian ở 608 nm

3.5. Phổ huỳnh quang

Phức chất **M2** được nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ phát quang trong dung môi CH_2Cl_2 với bước sóng kích thích ở 360 nm, nồng độ $5 \cdot 10^{-6}$ M. Trong quang phổ của **M2**, các chuyển mức $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ ($j = 0-6$) của ion Eu^{3+} đã được quan sát thấy (Hình 3b). Điều thú vị là phức chất **M2** phát xạ ở cường độ tương đối thấp mặc dù nước phối trí trong **C2** đã bị **AnMe2** thay thế. Điều này có thể được giải thích do trạng thái triplet của vòng anthracenyl có năng lượng thấp nên quá trình truyền năng lượng sang Eu^{3+} không hiệu quả, làm giảm khả năng phát quang của phức chất. Vòng anthracenyl cũng có thể làm gián đoạn hiệu ứng “ăng ten” từ các nhóm β -diketonate đến ion Eu^{3+} [6, 7].

Khi **M2** tương tác với $^1\text{O}_2$, quá trình phát xạ của phức chất **M2-EPO** mạnh hơn so với **M2** (khoảng ba lần) (Hình 3b). Các đỉnh phát xạ của **M2** và **M2-EPO** tương tự nhau và đặc trưng cho quá trình phát xạ có tâm là europium. **M2-EPO** sau khi tạo thành hợp chất endoperoxide, tính thơm của vòng anthracenyl bị phá vỡ, tạo ra trạng thái triplet mới có mức năng lượng cao hơn và phù hợp để truyền hiệu quả đến ion Eu^{3+} . Sự truyền năng lượng trực tiếp từ các nhóm β -diketonate đến ion Eu^{3+} cũng được phục hồi [6, 7].

Một đặc điểm hấp dẫn khác là phát xạ màu đỏ của **M2-EPO** giảm nhanh sau một khoảng thời gian ngắn (37 phút), ngắn hơn so với thời gian trong tài liệu [7]. Điều này cho thấy có sự tương tác quang thuận nghịch giữa **M2** và **M2-EPO**. Có thể lý giải rằng, sau một thời gian phân tử oxygen được giải phóng khỏi **M2-EPO**, phục hồi hiệu quả tính thơm của anthracene, một lần nữa dập tắt sự phát xạ của Eu^{3+} thông qua quá trình truyền năng lượng nội phân tử [6, 7]. Việc theo dõi sự thay đổi phát xạ của **M2-EPO** ở 608 nm cho thấy phản ứng tuân theo

phương trình động học bậc nhất (Hình 3c). Đây là cơ sở để phức chất **M2** có thể sử dụng như một cảm biến huỳnh quang nhận biết phân tử $^1\text{O}_2$.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công các phức chất của Y^{3+} và Eu^{3+} với phối tử 2-thenoyltrifluoroacetone (HTFTB) và phối tử phụ trợ *N,N*-dimethyl-*N'*-(9-methylanthracenyl)ethylenediamine. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại và phổ khối lượng ESI-MS đã xác nhận sự phối trí của ion Y^{3+} và Eu^{3+} với các phối tử thông qua các liên kết Ln-O và Ln-N. Ngoài ra, phổ cộng hưởng từ hạt nhân của phức chất **M1** đã giúp làm sáng tỏ thêm cấu trúc của hệ phối trí theo đúng tỉ lệ $1\text{Ln}^{3+} : 3\text{TFTB}^- : 1\text{AnMe2}$. Phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy các phức chất của Eu^{3+} hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại từ 220 đến 400 nm. Đáng chú ý, phức chất **M2** có tương tác quang thuận nghịch với singlet oxygen, trong đó thời gian phản ứng cũng như thời gian phục hồi khá nhanh so với phức chất được công bố trong tài liệu [7], cho thấy tiềm năng ứng dụng trong cảm biến huỳnh quang. Những kết quả này không chỉ cung cấp hiểu biết sâu hơn về cấu trúc và tính chất quang học của các phức chất đất hiếm mà còn mở ra hướng ứng dụng mới trong lĩnh vực cảm biến quang học, vật liệu phát quang.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này được hoàn thành trong khuôn khổ đề tài của Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số: B2025-SPH-03. Các tác giả chân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Essahili, O., El Azzaoui, A., Ilouk, M., & Moudam, O. (2024). Investigating the long-term *stability* of photoluminescence lifetimes in PMMA films doped with β -diketonate europium complexes based on bipyridine and terpyridine derivatives. *Journal of Photochemistry*

- and Photobiology A: Chemistry*, **447**, 115211.
- [2]. Reddy, M. L. P., Divya, V., & Bejoymohandas, K. S, (2023). Luminescent lanthanide molecular materials as potential probes for the recognition of toxic and biologically important cations. *Dyes and Pigments*, **215**, 111248.
- [3]. Redhu, S., Singh, D., Hooda, A., Malik, S., Aggarwal, V., Dalal, S., ... & Kumar, P, (2024). Photoluminescence tuning of terbium tris-1, 1, 1-trifluoro-5, 5-dimethyl-2, 4-hexanedione complexes: Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical analyses. *Journal of Luminescence*, **271**, 120588.
- [4]. Iimi, R., Haque, A., & Khan, M. S. (2019). Synthesis and photo-physics of red emitting europium complexes: an estimation of the role of ancillary ligand by chemical partition of radiative decay rate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **370**, 135-144.
- [5]. Joseph, S., & Kumar, S. A, (2023). Recent advances in the photophysical detection and delivery of singlet oxygen. *Coordination Chemistry Reviews*, **496**, 215408.
- [6]. Zhang, X., Wang, X., Huang, W., Yin, S., Yan, P., Gao, T., ... & Li, H , (2025). An efficient circularly polarized luminescence probe base on anthryl-modified Eu (III)-helicates for the detection and imaging singlet oxygen in living cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 112881.
- [7]. Dinh, T. H., Nguyen, H. H., & Nguyen, M. H, (2020). Synthesis, characterization, and reversible oxygen binding of β -diketonate-Eu (III) complexes bearing anthracene. *Inorganic Chemistry Communications*, **112**, 10772