

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 HIỂM

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: lannt.hchem@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 $\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ (Ln: Nd, Sm, Eu; Sal: Salicylate, DipyO₂: 2,2'-dipyridyl N,N'-dioxide) and $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (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 monomers and there are three ion fragments in vapour.

The emission spectra of $\text{Sm}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)$ consist of the $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$ and $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$ dominant transitions located at 598 nm and 643 nm, the weaker $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$ transition located at 561 nm, the weakest $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{11/2}$ transition located at 702 nm. The emission spectra of the Nd(III) complex displayed only one narrow band arising from $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. The emission spectrum of the Eu (III) complex displayed five bands arising from $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transitions.

The emission spectra of $[\text{Dy}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ show one peak at 448 nm, which belongs to the $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^6\text{H}_{15/2}$ transition of Dy^{3+} . The emission spectra of $[\text{Er}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ consist of the $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transition located at 440 nm. The emission spectra of the $[\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ displayed five bands arising from $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ dominant transition located at 547 nm, the weaker $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transitions located at 489, 585, 620, 648 nm respectively. The emission spectra of the $[\text{Yb}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ displayed one band at 456 nm, i.e. $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow ^2\text{I}_{7/2}$ 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

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.

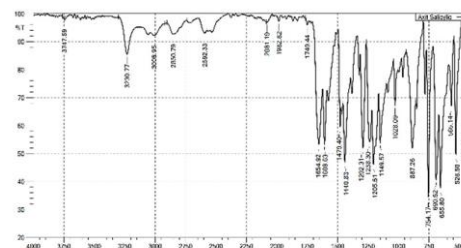
Phổ khối lượng của các phức chất được ghi trên máy UPLC-Xevo-TQMS-Waters (Mỹ). Phức chất được hòa tan trong dung môi cồn. Áp suất khí phun 30 psi, nhiệt độ ion hoá 325°C, khí hỗ trợ ion hoá: N₂, thực hiện tại phòng phổ khối, Viện Hóa học - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

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.

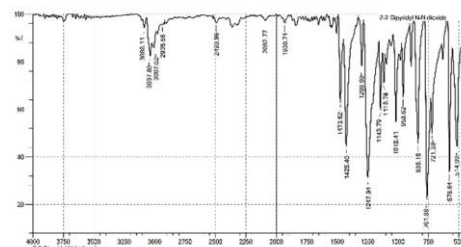
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

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.

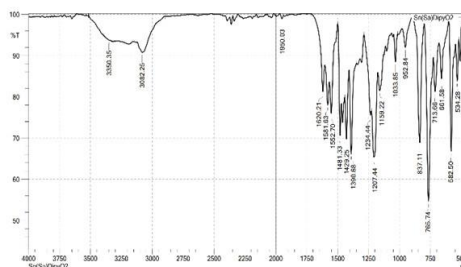
3.1. Kết quả phổ hồng ngoại



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),

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

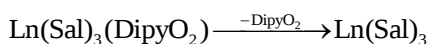
Giả thiết về các mảnh ion được tạo ra trong quá trình bắn phá dựa trên quy luật chung về quá trình phân mảnh của các cacboxylat đất hiếm [1].

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

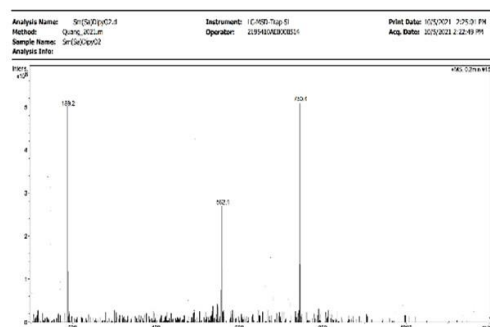
hiện ba pic có cường độ mạnh. Pic thứ nhất có cường độ mạnh, có m/z lớn nhất đạt các giá trị lần lượt là 744; 750; 752; 759; 762,5; 767; 773 tương ứng với các phức chất của Nd(III), Sm(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III); Er(III) và Yb(III). Các giá trị này ứng đúng với khối lượng của các ion phân tử monome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

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 mạnh 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 $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$

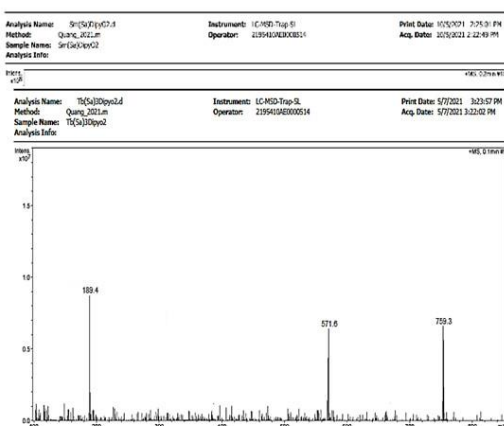
Như vậy, thành phần pha hơi của 7 phức chất đã tổng hợp đều bao gồm sự có mặt của 3 loại ion mạnh: $[\text{Ln}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) + \text{H}^+]^+$, $[\text{Ln}(\text{Sal})_3 + \text{H}^+]^+$ và $[\text{DipyO}_2 + \text{H}^+]^+$. Trên cơ sở đó, có thể giả thiết quá trình phân mảnh của các phức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



(Ln: Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Er, Yb)



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



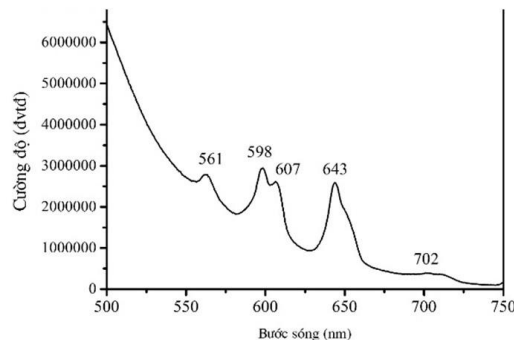
Hình 2b. Phổ MS của $\text{Tb}(\text{Sal})_3(\text{DipyO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3.3. Kết quả phổ huỳnh quang

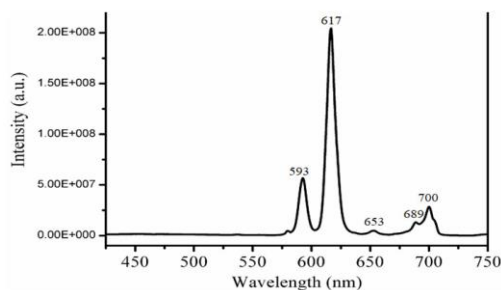
Nghiên cứu phổ phát xạ huỳnh quang của các phức chất thấy rằng, khi được bức xạ bởi 325

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]

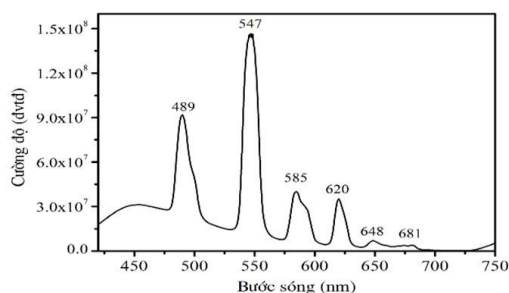
Dưới kích thích tử ngoại ở 325 nm, phức chất hỗn hợp phối tử của Sm(III) phát xạ huỳnh quang mạnh ở vùng 550 ÷ 750 nm với bốn dải phát xạ ở 561 nm, 598 nm, 643 nm và 702 nm (hình 3a). Các dải phát xạ này tương ứng với sự xuất hiện ánh sáng vùng lục (561 nm), vùng cam (598 nm) và vùng đỏ (643 nm, 702 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), $^4\text{G}_{5/2} - ^6\text{H}_{11/2}$ (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

1. Đã tổng hợp được 07 phức chất hỗn hợp phối tử salixylic và 2,2'-dipyridyl N,N' -dioxit của $Nd(III)$, $Sm(III)$, $Eu(III)$, $Tb(III)$, $Dy(III)$, $Er(III)$, $Tb(III)$

2. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng, kết quả cho thấy thành phần pha hơi 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.

3. Đã nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ 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

sóng phù hợp, do có quá trình chuyển năng lượng hiệu quả từ phối tử sang ion 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'-dioxit 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