

# TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT QUANG CÁC PHỨC CHẤT ĐƠN NHÂN CỦA $Y^{3+}$ , $Eu^{3+}$ VỚI PHỐI TỬ THENOYLTRIFLUOROACETONE VÀ 1-(ANTHRACEN-9-YL)-N-(PYRIDIN-2-YLMETHYL)METHANAMINE

Phan Thị Thu Hà<sup>1</sup>, Đinh Thị Hiền<sup>2</sup>, Nguyễn Minh Hải<sup>3</sup>, Ninh Thị Minh Giang<sup>1</sup>

Ngày nhận bài: 29/7/2025; Ngày phản biện thông qua: 08/10/2025; Ngày duyệt đăng: 09/10/2025

## TÓM TẮT

Hai phức chất mới của  $Y^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  với phối tử thenoyltrifluoroacetone (HTFTB) và phối tử phụ trợ 1-(anthracen-9-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)methanamine (AnPy) đã được tổng hợp. Cấu trúc các phức chất được xác định bằng các phương pháp hóa lý, kết quả cho thấy ion đất hiếm có số phối trí tám thông qua sáu nguyên tử oxygen của TFTB<sup>-</sup> và hai nguyên tử nitrogen của AnPy. Tính chất quang của phức chất  $Eu^{3+}$  được khảo sát bằng phương pháp phổ hấp thụ electron (UV-Vis) và phổ huỳnh quang (PL). Kết quả chỉ ra các phức chất này hấp thụ quang mạnh trong vùng 200–400 nm. Khi tương tác với singlet oxygen ( $^1O_2$ ), cường độ phát xạ của phức chất  $Eu^{3+}$  tăng gần 8 lần và phản ứng quang thuận nghịch có thời gian bán hủy 10 phút. Những kết quả này chứng tỏ tiềm năng ứng dụng của phức chất  $Eu^{3+}$  làm cảm biến huỳnh quang nhạy và có khả năng phục hồi nhanh đối với  $^1O_2$ .

**Từ khóa:** Phức chất đất hiếm, lanthanide, phối tử  $\beta$ -diketone, anthracene.

## 1. MỞ ĐẦU

Phức chất của ion đất hiếm ngày càng được quan tâm do tính chất quang học và từ tính độc đáo. Trong đó, phức chất europium nổi bật với khả năng phát quang mạnh và có vạch phát xạ sắc nét nên được ứng dụng rộng rãi trong vật liệu huỳnh quang và cảm biến (Aggarwal et al. 2025). Yttrium (Y) tuy không có đặc tính phát quang nhưng có bán kính ion và hóa trị tương tự các lanthanide nên tạo ra các phức chất có cấu trúc tương tự. Nhờ đó, ion  $Y^{3+}$  thường được lựa chọn để nghiên cứu cơ chế phối trí trong các phức chất đất hiếm. Trong các phối tử được phối trí với ion đất hiếm, phối tử thuộc họ  $\beta$ -diketone được nhiều nhà nghiên cứu lựa chọn vì những ưu điểm như tăng độ bền, độ hòa tan của các phức chất trong các dung môi, cải thiện các tính chất quang vật lý như hiệu suất lượng tử cao, thời gian sống dài (Blois et al. 2024; Li et al. 2024). Trong báo cáo này, thenoyltrifluoroacetone (HTFTB) – phối tử họ  $\beta$ -diketone được fluor hóa – được sử dụng nhằm tạo phức chất bền thông qua phối trí của các nguyên tử oxygen với ion  $Ln^{3+}$ . Sự có mặt của nhóm trifluoromethyl ( $-CF_3$ ) trong HTFTB không chỉ làm tăng tính acid của proton enol, từ đó thúc đẩy quá trình tạo phức, mà còn góp phần ổn định cấu trúc phức chất thông qua hiệu ứng hút electron mạnh (Chen et al. 2025; Lutoshkin et al. 2021). Đồng thời, hệ liên hợp  $\pi$  của vòng thenoyl còn hỗ trợ hiệu ứng “ăng ten”, giúp hấp thụ năng lượng ánh sáng hiệu quả và truyền năng lượng tới tâm phát quang  $Eu^{3+}$ , qua

đó tăng cường độ phát xạ. Chính nhờ các đặc tính này, HTFTB trở thành một phối tử lý tưởng cho việc thiết kế các phức chất  $Ln^{3+}$  có tính ổn định cao và tiềm năng ứng dụng trong các hệ phát quang. Bên cạnh đó, việc lựa chọn phối tử phụ trợ thích hợp cũng đóng vai trò quan trọng trong việc tối ưu hóa đặc tính cấu trúc và tính chất phát quang của phức chất. Phối tử 1-(anthracen-9-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)methanamine (AnPy) được lựa chọn làm phối tử phụ trợ do chứa hai nguyên tử nitrogen có thể tham gia phối trí với ion  $Ln^{3+}$  tạo thành các phức chất bền vững. Cùng với đó, AnPy chứa khung anthracene có khả năng phản ứng với singlet oxygen ( $^1O_2$ ) do tạo thành hợp chất endoperoxide (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020). Nhờ đó, sự kết hợp giữa HTFTB và AnPy mang lại hệ phức chất vừa có độ ổn định cao, vừa tích hợp khả năng cảm biến  $^1O_2$ . Singlet oxygen là oxygen phân tử ở trạng thái kích thích có năng lượng cao (Wang et al. 2024), có thể gây tổn thương nghiêm trọng ADN, protein và lipid (Di Mascio et al. 2019; Singh, Gupta, and Bose 2024). Sự tấn công của  $^1O_2$  có thể dẫn đến đột biến gen, biến tính protein, làm suy giảm chức năng màng và gây rối loạn hoạt động tế bào. Những tổn thương này được xem là nguyên nhân góp phần vào sự phát triển của nhiều bệnh lý nghiêm trọng như ung thư da, đục thủy tinh thể, viêm khớp, lão hóa sớm và một số rối loạn thần kinh (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020; Di Mascio et al. 2019).

Mặc dù đã có nhiều công trình nghiên cứu về

<sup>1</sup>Khoa Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, Trường Đại học Tây Nguyên;

<sup>2</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội;

<sup>3</sup>Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Việt Nam;

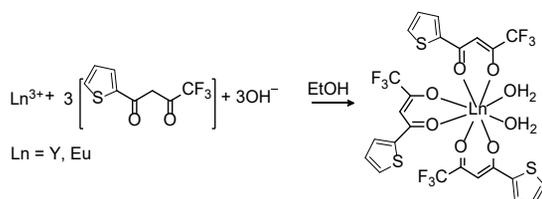
Tác giả liên hệ: Phan Thị Thu Hà; Email: ptttha@ttn.edu.vn.

các phức chất  $\text{Eu}^{3+}$  với  $\beta$ -diketone và các phối tử phụ trợ dị vòng, các hệ này chủ yếu tập trung vào cải thiện đặc tính phát quang hoặc ứng dụng trong vật liệu phát sáng. Tuy nhiên, việc kết hợp tính ổn định cao của phức chất  $\beta$ -diketone với khả năng cảm biến quang  $^1\text{O}_2$  của nhân anthracene vẫn chưa được khai thác đầy đủ. Chính vì vậy, trong báo cáo này chúng tôi tiến hành tổng hợp, xác định cấu trúc và tính chất quang của phức chất đất hiếm  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  với phối tử thenoyltrifluoroacetone và phối tử phụ trợ AnPy có chứa nhóm thế anthracene, đồng thời khảo sát khả năng tương tác quang của phức chất  $\text{Eu}^{3+}$  với phân tử  $^1\text{O}_2$ .

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Tổng hợp phức chất đầu

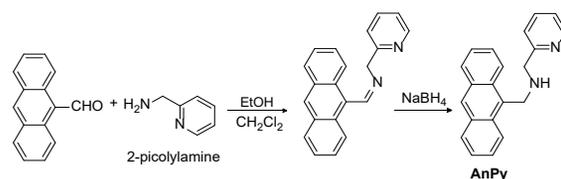
Nhỏ từ 0,3 mmol (0,091/ 0,110 gam)  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  /  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  trong 20 mL ethanol vào hỗn hợp 0,9 mmol HTFTB (0,1998 gam) và 0,9 mmol NaOH (0,036 gam) đã hòa tan trong 20 mL ethanol. Khuấy đều hỗn hợp trên ở  $50^\circ\text{C}$  đến khi dung môi bay hơi hết, thu được chất bột màu trắng. Sau đó thêm 10 mL  $\text{CCl}_4$ , khuấy đều ở nhiệt độ phòng, lặp lại đến khi thu được lượng kết tủa không đổi (T. H. Dinh and Nguyen 2021; T. H. Dinh and Phan 2020). Lọc lấy kết tủa và làm khô ở nhiệt độ phòng trong bình hút ẩm thu được phức chất đầu  $[\text{Y}(\text{TFTB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (C1, hiệu suất 80%) và  $[\text{Eu}(\text{TFTB})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$  (C2, hiệu suất 84%).



### 2.2. Tổng hợp phối tử phụ trợ

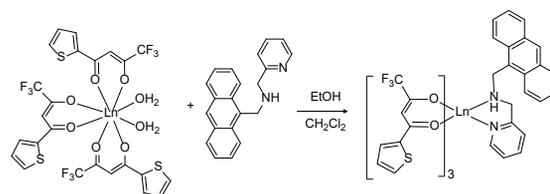
Hòa tan anthracene-9-carbaldehyde (0,103 gam; 0,5 mmol) trong 15 mL hỗn hợp dung môi  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  và  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  tỉ lệ thể tích 2:1, sau đó thêm từ từ dung dịch 2-picolyamine (65 microlit) vào và khuấy đều, đun hồi lưu ở  $50$ – $60^\circ\text{C}$  hỗn hợp trong 6 giờ. Sau đó  $\text{NaBH}_4$  dư (0,06 gam) được thêm vào dung dịch, khuấy đều và đun hồi lưu ở  $\sim 60^\circ\text{C}$  trong 6 giờ để dạng base Schiff được loại bỏ hoàn toàn. Đổ dung dịch ra cốc, khuấy đến khi dung môi bay gần hết. Để nguội, thêm 10 mL  $\text{CHCl}_3$  vào cốc trên, khuấy đều, sau đó cho tiếp 20 mL nước cất, khuấy đều khoảng 30 phút ở nhiệt độ phòng để loại bỏ amine dư. Sau đó cho hỗn hợp trên vào phễu chiết, lắc mạnh, chiết lấy dung dịch sản phẩm có màu vàng cam. Cho bay hơi dung môi hoàn toàn thu được sản phẩm AnPy có dạng keo

màu vàng nâu (Ghosh et al. 2016). Hiệu suất 79%.



### 2.3. Tổng hợp phức chất hỗn hợp

Hòa tan 0,3 mmol phức chất đầu C1/C2 vào 15 mL dung môi  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Tiếp đó, nhỏ từng giọt dung dịch phối tử phụ trợ AnPy (0,3 mmol) đã được hòa tan trong 15 mL  $\text{CHCl}_3$  vào dung dịch trên. Hỗn hợp được khuấy ở nhiệt độ phòng cho đến khi thể tích dung dịch giảm xuống còn khoảng 5 mL, lúc này kết tủa bắt đầu hình thành. Tiếp tục khuấy cho đến khi lượng kết tủa không thay đổi (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020). Sản phẩm  $[\text{Y}(\text{TFTB})_3\text{AnPy}]$  và  $[\text{Eu}(\text{TFTB})_3\text{AnPy}]$  được lọc bằng máy hút chân không và làm khô trong bình hút ẩm ở nhiệt độ phòng. Hiệu suất phản ứng là 82% (M1), 83% (M2).



### 2.4. Các phương pháp nghiên cứu

Phổ khối lượng (ESI-MS) của các phức chất được đo trên máy Waters<sup>TM</sup> SQ Detector 2.

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

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ( $^1\text{H}$  NMR) các hợp chất được đo ở nhiệt độ 298K, dung môi  $\text{CDCl}_3$  bằng máy Bruker AVANCE (500 MHz).

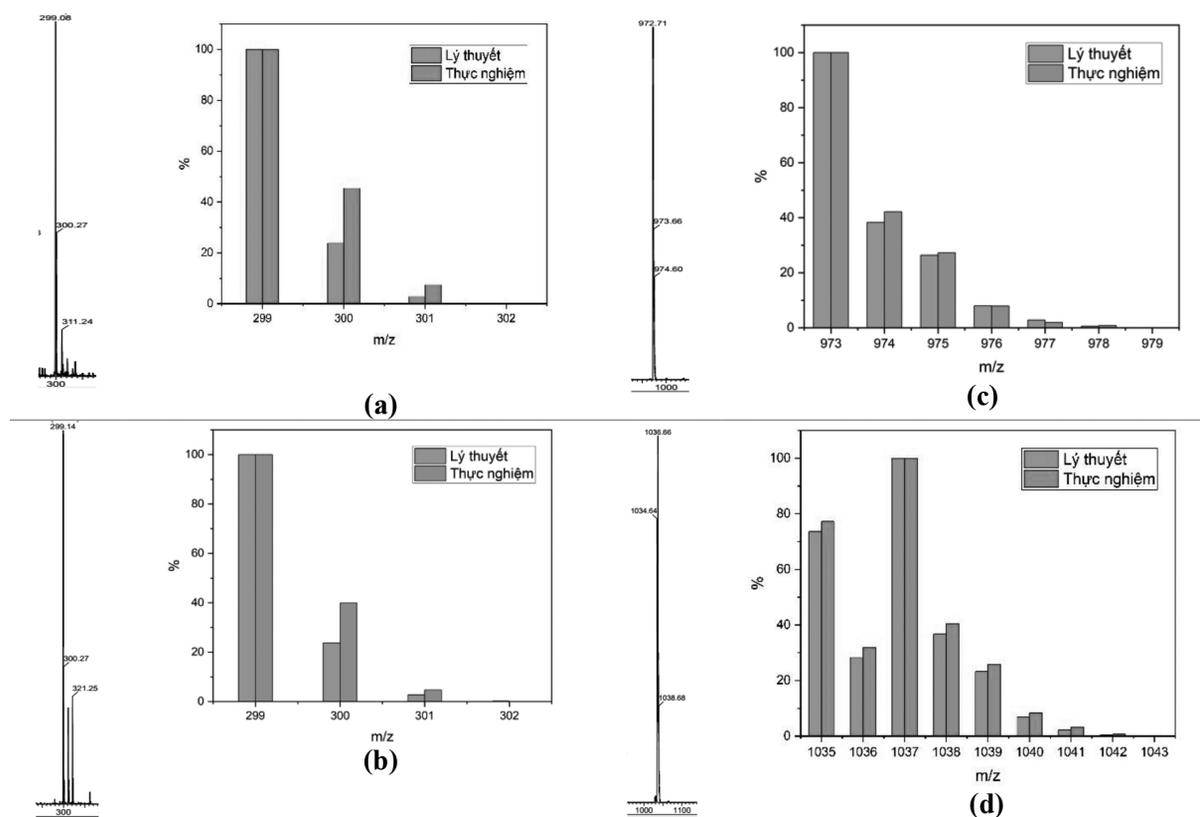
Phổ hấp thụ electron (UV-Vis) của các chất được ghi trên máy đo quang phổ hấp thụ phân tử Biochrom S60.

Phổ huỳnh quang (PL) của các dung dịch phức chất được đo bằng máy PerkinElmer FL 8500 Spectrophotometer.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phổ ESI-MS

Phổ  $\pm \text{MS}^1$  của phức chất M2 được đưa ra ở Hình 1. Bảng quy kết các tín hiệu được trình bày trong Bảng 1.



**Hình 1. Phổ +MS<sup>1</sup>, cụm pic đồng vị theo lý thuyết và thực nghiệm của M1 (a), M2 (b) Phổ -MS<sup>1</sup>, cụm pic đồng vị theo lý thuyết và thực nghiệm của M1 (c), M2 (d)**

Trên phổ -MS<sup>1</sup> của các phức chất M1, M2 đều xuất hiện các pic có m/z = 972,71; 1036,66 tương ứng với ion [Y(TFTB)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> và [Eu(TFTB)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Kết quả phổ khối lượng chỉ ra các phức chất đã bị phân tách thành các mảnh ion, trên phổ -MS<sup>1</sup> có hiện tượng tạo ra mảnh ion phân tử [Ln(TFTB)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> trong đó ion đất hiếm kết hợp với bốn phối tử TFTB<sup>-</sup>. Điều này có thể giải thích do trong quá trình ion hóa, một phối tử TFTB<sup>-</sup> tự do trong mẫu hoặc từ các phân tử lân cận có thể phối trí với ion Ln<sup>3+</sup> mang điện tích dương cao để hình thành ion [Ln(TFTB)<sub>4</sub>]<sup>-</sup> ổn định và dễ phát hiện trong pha khí (William) and McIndoe 2005). Tương tự, trên phổ +MS<sup>1</sup> của M1, M2 cũng xuất hiện tín hiệu m/z 299,08 và 299,14 tương ứng với ion [AnPy+H]<sup>+</sup> của các phức chất, cho thấy phối tử AnPy đã tách ra khỏi phức chất và bị proton hóa trong quá trình ion hóa.

**Bảng 1. Quy kết các mảnh ion trong phổ ±MS<sup>1</sup> của M1 và M2**

Hợp chất	Phổ MS	m/z	Quy gán mảnh
M1	-MS <sup>1</sup>	972,71	[Y(TFTB) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	+MS <sup>1</sup>	299,08	[AnPy+H] <sup>+</sup>
M2	-MS <sup>1</sup>	1036,66	[Eu(TFTB) <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>
	+MS <sup>1</sup>	299,14	[AnPy+H] <sup>+</sup>

Ngoài ra, do ảnh hưởng của hiệu ứng đồng vị, phổ khối lượng cho thấy sự xuất hiện của các cụm pic phân tử với các đồng vị khác nhau. Chúng tôi đã sử dụng phần mềm MassSpec để hỗ trợ phân tích phổ. Pic phân tử có cường độ lớn nhất được quy ước là 100%, từ đó xác định tỷ lệ cường độ của các đỉnh còn lại. Kết quả cho thấy tỉ lệ đồng vị thu được từ thực nghiệm trong phổ ±MS<sup>1</sup> đều phù hợp với giá trị dự đoán lý thuyết (Hình 1). Từ những dữ kiện này có thể xác định công thức giả định của phức chất M1 và M2 là phù hợp.

### 3.2. Phổ hồng ngoại

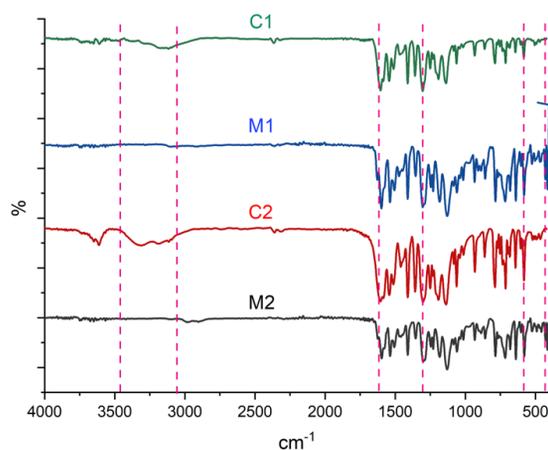
Phổ hồng ngoại (IR) của phức chất M2 được đưa ra ở Hình 2. Các dải hấp thụ đặc trưng của các phức chất trình bày ở Bảng 2.

**Bảng 2. Các dải hấp thụ đặc trưng trong phổ IR của các phức chất ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )**

Hợp chất	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-F}}$	$\nu_{\text{Ln-O}}$	$\nu_{\text{Ln-N}}$
C1	3.170	1.604	1.304	583	–
C2	3.309	1.604	1.302	582	–
M1	–	1.598	1.303	581	414
M2	–	1.596	1.301	580	415

Kết quả phổ IR cho thấy, các phức chất đầu C1, C2 có sự xuất hiện các vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm hydroxyl trong vùng từ  $3.000 - 3.450 \text{ cm}^{-1}$  (Ilmi, Haque, and Khan 2019), trong khi phức chất hỗn hợp M1, M2 không xuất hiện các dao động này chứng tỏ các phân tử nước đã bị đẩy ra khỏi cầu phối trí. Trong phức chất hỗn hợp M1 và M2, dao động kéo dãn của nhóm carbonyl  $\text{C=O}$  lần lượt là  $1.598$  và  $1.596 \text{ cm}^{-1}$ , thấp hơn tần số đặc trưng trong các phức chất đầu (Ilmi, Haque, and Khan 2019). Phổ IR còn cho thấy

sự xuất hiện của các dải hấp thụ ở  $1.301 - 1.304 \text{ cm}^{-1}$ , được gán cho dao động đặc trưng của các nhóm  $\text{C-F}$  trong phối tử  $\text{TFTB}^-$  của các phức chất (Essahili et al. 2024). Dao động hóa trị của liên kết  $\text{Ln-O}$  trong các phức chất thể hiện ở một vài vân trong vùng  $580 - 583 \text{ cm}^{-1}$ . Khác với các phức chất đầu, trên phổ IR của M1, M2 còn có sự xuất hiện của các vân hấp thụ đặc trưng cho liên kết  $\text{Ln-N}$  ở tần số  $414 - 415 \text{ cm}^{-1}$ . Các kết quả trên chứng minh phối tử  $\text{TFTB}^-$  và  $\text{AnPy}$  đã phối trí với ion đất hiếm  $\text{Ln}^{3+}$ .

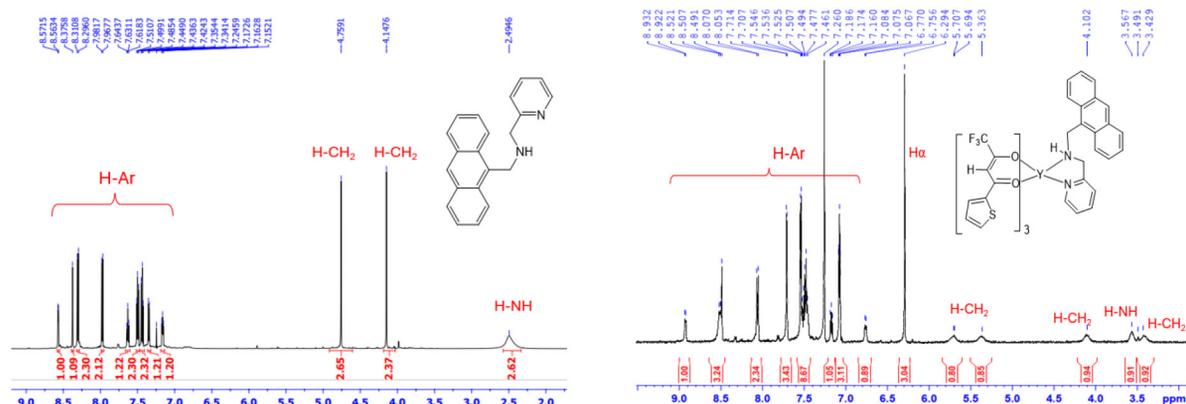


**Hình 2. Phổ IR của các phức chất**

### 3.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân

Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ( $^1\text{H NMR}$ ) của

phối tử  $\text{AnPy}$  và phức chất M1 được thể hiện trong Hình 3.

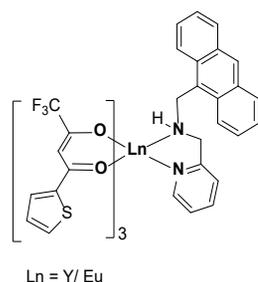


**Hình 3. Phổ  $^1\text{H NMR}$  của phối tử  $\text{AnPy}$  và phức chất M1**

Các tín hiệu trên phổ  $^1\text{H NMR}$  của phức chất M1 được quy gán dựa vào các tín hiệu proton của phối tử tự do  $\text{AnPy}$ . Trên phổ  $^1\text{H NMR}$  của M1, các tín hiệu quan sát được đều tương ứng với bộ khung proton trong phân tử của phức chất. Trong

đó, các tín hiệu ở vùng  $8,93 - 6,29 \text{ ppm}$  đặc trưng cho các proton thuộc nhóm thiophenyl, anthracene và pyridine (Ahmed and Ifitikhar 2019; T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020; Ghosh et al. 2016). Do sự xen phủ giữa các tín hiệu proton của

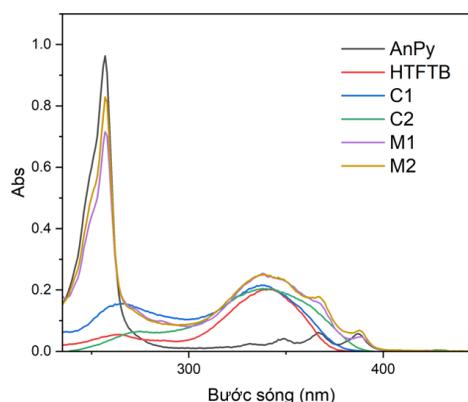
các vòng thơm, việc quy gán tín hiệu chủ yếu dựa vào sự phân tách tín hiệu và tỉ lệ tích phân. Một tín hiệu vân đơn tại 6,29 ppm với tích phân 3,04 cho thấy sự hiện diện 3 proton của 3 nhóm C–H trong các phối tử TFTB<sup>-</sup>, qua đó cho thấy ion Y<sup>3+</sup> đã phối trí với ba phối tử này. Hơn nữa, trong phổ xuất hiện bốn tín hiệu giãn rộng từ 5,70–3,43 ppm được quy gán cho các proton H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> và H<sub>c</sub>. Sự giãn rộng của các tín hiệu này là do quá trình tạo phức đã làm giảm sự quay tự do của nhóm –CH<sub>2</sub>. Có thể giải thích rằng sau khi tạo phức, các nguyên tử N trong phối tử AnPy không còn ở trạng thái đồng phẳng, dẫn đến các proton H<sub>a</sub>, H<sub>c</sub> trong nhóm –CH<sub>2</sub> không còn tương đương (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020; T. H. Dinh and Phan 2020). Kết quả phổ <sup>1</sup>H NMR chứng tỏ các phối tử TFTB<sup>-</sup> và AnPy đã phối trí với ion Y<sup>3+</sup> qua các nguyên tử oxygen và nitrogen theo đúng tỉ lệ 1Y<sup>3+</sup> : 3TFTB<sup>-</sup> : 1AnPy. Từ các kết quả thu được, chúng tôi đưa ra công thức cấu tạo phức chất hỗn hợp như sau:



### 3.4. Phổ UV–Vis

Phổ hấp thụ electron của các hợp chất được đo ở vùng bước sóng 200–800 nm trong dung môi CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nồng độ 5.10<sup>-6</sup> M. Kết quả phổ UV–Vis của các phối tử và phức chất được hiển thị trong Hình 4.

Kết quả phổ UV–Vis cho thấy các phối tử HTFTB, AnPy và các phức chất đều hấp thụ quang mạnh trong vùng bước sóng tử ngoại (200–400 nm). Trong đó, dải hấp thụ ở vùng sóng 225–280 nm được quy gán cho chuyển mức π→π\* của anthracene, các dải hấp thụ rộng trong khoảng 280–400 nm được quy gán cho chuyển mức π→π\* của hợp phần β-diketonate trong phức chất chứa phối tử TFTB<sup>-</sup>. So với phức chất đầu C1/ C2, phức chất hỗn hợp M1/ M2 có xuất hiện thêm dải hấp thụ ở 257 nm và một vài vai phổ trong vùng từ 360–390 nm tương ứng các dải hấp thụ của anthracene, điều này chứng tỏ ion Y<sup>3+</sup>/ Eu<sup>3+</sup> đã phối trí với phối tử AnPy. Do bị cấm theo quy tắc Laport nên gần như không quan sát được các dải chuyển 4f – 4f của ion kim loại trên phổ hấp thụ của các phức chất.

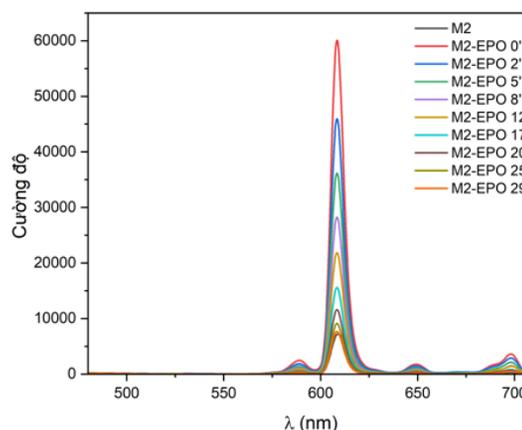


Hình 4. Phổ UV–Vis của các phối tử và phức chất

### 3.5. Phổ huỳnh quang

Phổ PL của các hợp chất nồng độ 5.10<sup>-6</sup> M trong CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> được đo ở vùng bước sóng 380–710 nm, kích thích ở bước sóng 360 nm.

Kết quả phổ PL đều cho thấy các chuyển mức <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J = 0–4) của ion Eu<sup>3+</sup> (Hình 5) (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020). Phức chất M2 phát xạ ở cường độ tương đối thấp do trạng thái triplet của vòng anthracenyl có năng lượng thấp nên quá trình truyền năng lượng không hiệu quả sang Eu<sup>3+</sup>, làm giảm khả năng phát quang của phức chất. Hơn nữa, vòng anthracene còn có thể làm gián đoạn hiệu ứng “ăng ten” từ các phối tử TFTB<sup>-</sup> đến ion Eu<sup>3+</sup> (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020).

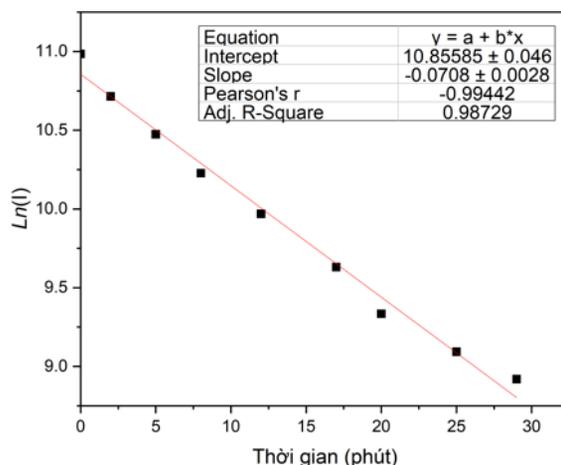


Hình 5. Phổ PL của M2 và M2–EPO theo thời gian

Khi M2 tương tác với <sup>1</sup>O<sub>2</sub> tạo thành hợp chất endoperoxide (M2–EPO), cường độ phát xạ tại 608 nm của M2–EPO (58957 a.u.) tăng lên gấp gần 8 lần so với M2 ban đầu (7212 a.u.) (Hình 5). Các đỉnh phát xạ của M2 và M2–EPO tương tự nhau và đặc trưng cho phát xạ của phức chất có tâm là ion Eu<sup>3+</sup>. Tính thơm của vòng anthracene trong M2–EPO bị phá vỡ tạo ra trạng thái triplet mới có mức năng lượng cao hơn, phù hợp hơn cho quá trình truyền năng lượng đến ion Eu<sup>3+</sup>. Sự truyền năng lượng trực tiếp

từ các phối tử TFTB<sup>-</sup> đến ion Eu<sup>3+</sup> cũng được phục hồi (Dinh et al. 2020). Ngoài ra, sự tương tác quang thuận nghịch giữa M2 và M2-EPO cũng được theo dõi theo thời gian. Kết quả cho thấy, phát xạ màu đỏ của M2-EPO giảm nhanh và trở về như ban đầu sau một khoảng thời gian ngắn (~29 phút). Nguyên nhân là sau một thời gian, phân tử <sup>1</sup>O<sub>2</sub> giải phóng khỏi M2-EPO, phục hồi hiệu quả tính thơm của vòng anthracene. Cường độ phát xạ của M2-EPO ở

bước sóng 608 nm theo dõi theo thời gian cho thấy phản ứng tuân theo phương trình động học bậc nhất (Hình 6), thời gian bán hủy là 10 phút. Nghiên cứu chứng minh rằng M2 có độ nhạy cao với <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, và thời gian phục hồi nhanh hơn so với các phức chất khác trong báo cáo trước đó của nhóm tác giả (T.-H. Dinh, Nguyen, and Nguyen 2020). Kết quả này khẳng định tiềm năng của M2 có thể được sử dụng như một cảm biến huỳnh quang nhạy với phân tử <sup>1</sup>O<sub>2</sub>.



**Hình 6. Biểu đồ hồi quy tuyến tính sự thay đổi cường độ phát xạ của M2-EPO ở 608 nm**

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp các phức chất của Y<sup>3+</sup> và Eu<sup>3+</sup> với phối tử TFTB<sup>-</sup> và phối tử phụ trợ AnPy. Sự phối trí của ion Ln<sup>3+</sup> với các phối tử thông qua các liên kết Ln-O và Ln-N đã được xác nhận bằng các phương pháp hóa lý. Các phức chất hấp thụ mạnh trong vùng tử ngoại từ 220–400 nm, phức chất M2 có khả năng tương tác quang thuận nghịch với <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, thời gian bán hủy khoảng 10 phút. Điều này chứng tỏ phức chất không chỉ là một

hệ phát quang đơn thuần mà còn đóng vai trò như cảm biến huỳnh quang nhạy và có khả năng phục hồi nhanh đối với <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Những kết quả này không chỉ góp phần làm sáng tỏ cấu trúc và tính chất quang của các phức chất mà còn mở ra hướng ứng dụng trong lĩnh vực cảm biến quang học.

*Lời cảm ơn:* Nghiên cứu này được thực hiện trong khuôn khổ đề tài nghiên cứu khoa học cấp cơ sở, mã số T2025-04CB. Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn.

## SYNTHESIS, STRUCTURE AND LUMINESCENT PROPERTIES OF MONONUCLEAR COMPLEXES OF Y<sup>3+</sup> AND Eu<sup>3+</sup> WITH THENOYLTRIFLUOROACETONE AND 1-(ANTHRACEN-9-YL)-N-(PYRIDIN-2-YLMETHYL)METHANAMINE LIGANDS

Phan Thi Thu Ha<sup>1</sup>, Dinh Thi Hien<sup>2</sup>, Nguyen Minh Hai<sup>3</sup>, Ninh Thi Minh Giang<sup>1</sup>

Received Date: 29/7/2025; Revised Date: 08/10/2025; Accepted for Publication: 09/10/2025

### ABSTRACT

Two new complexes of Y<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> with thenoyltrifluoroacetone (HTFTB) and an ancillary ligand 1-(anthracen-9-yl)-N-(pyridin-2-ylmethyl)methanamine (AnPy) were synthesized. Their structures were elucidated

<sup>1</sup>Faculty of Sciences and Technology, Tay Nguyen University;

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Hanoi National University of Education;

<sup>3</sup>Department of Chemistry, University of Science, Vietnam National University;

Corresponding author: Phan Thi Thu Ha; Email: pthha@ttn.edu.vn.

using physicochemical methods, revealing that the lanthanide ions adopt an eight-coordinate geometry through coordination with six oxygen atoms from the TFTB ligands and two nitrogen atoms from the AnPy ligand. The photophysical properties of the  $\text{Eu}^{3+}$  complex were investigated using UV–Vis absorption and photoluminescence (PL) spectroscopy. The results indicate that these complexes exhibit strong optical absorption in the 200–400 nm region. Upon interaction with singlet oxygen ( $^1\text{O}_2$ ), the emission intensity of the  $\text{Eu}^{3+}$  complex increases by approximately eightfold, and the reversible photoreaction shows a half-life of 10 minutes. These findings demonstrate the potential of the  $\text{Eu}^{3+}$  complex as a sensitive and rapidly reversible fluorescent sensor for  $^1\text{O}_2$ .

**Keywords:** Rare earth complex, lanthanide,  $\beta$ -diketones ligand, anthracene.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Aggarwal, V. et al. (2025). Exploring the influence of emissive centers in mono and dinuclear europium (III) complexes for advance lighting applications: Synthesis, characterization and computational modelling. *Journal of Molecular Structure*, 1324, 140841.
- Ahmed, Z. and Iftikhar, K. (2019). Red, orange-red and near-infrared light emitting ternary lanthanide tris  $\beta$ -diketonate complexes with distorted  $\text{C}_{4v}$  geometrical structures. *Dalton Transactions*, 48(15), 4973–4986.
- Blois, L. et al. (2024). Unusually large ligand field splitting in anionic europium (III) complexes induced by a small imidazolic counterion. *Inorganic Chemistry*, 63(36), 16861–16871.
- Chen, Q. et al. (2025). Progress in luminescent materials based on europium (III) complexes of  $\beta$ -diketones and organic carboxylic acids. *Molecules*, 30(6), 1342.
- Di Mascio, P. et al. (2019). Singlet molecular oxygen reactions with nucleic acids, lipids, and proteins. *Chemical Reviews*, 119(3), 2043–2086.
- Dinh, T.H. & Nguyen, M.H. (2021). Structure and luminescent property of a  $\text{Sm}^{3+}$  complex containing benzoyltrifluoroacetone and 1,2-bis[(anthracen-9-ylmethyl)amino]ethane ligands. *Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering*, 63(2), 20–24.
- Dinh, T.H. & Phan, T.T.H. (2020). Synthesis and structures of yttrium(III) complexes containing 2-naphthoyltrifluoroacetone, benzoyltrifluoroacetone and N,N-dimethyl-N'-(9-methylanthracenyl) ethylenediamine ligand. *HNUE Journal of Science*, 65(4A), 3–10.
- Dinh, T.H., Nguyen, H.H. và Nguyen, M.H. (2020). Synthesis, characterization, and reversible oxygen binding of  $\beta$ -diketonate–Eu (III) complexes bearing anthracene. *Inorganic Chemistry Communications*, 112, 107727.
- Essahili, O. et al. (2024). Photoluminescence lifetime stability studies of  $\beta$ -diketonate europium complexes based phenanthroline derivatives in poly(methyl methacrylate) films. *ChemistryOpen*, 13(5), e202300192.
- Ghosh, K. et al. (2016). Dipicolylamine coupled rhodamine dyes: New clefts for highly selective naked eye sensing of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{CN}^-$  ions. *RSC Advances*, 6(53), 47802–47812.
- Henderson, W. and McIndoe, J.S. (2005). *Mass spectrometry of inorganic, coordination, and organometallic compounds*. Hoboken, NJ: Wiley.
- Ilmi, R., Haque, A. and 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. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603018311602>
- Li, Y. et al. (2024). Syntheses, crystal structures, and luminescence of hexafluoroacetylacetone dinuclear lanthanide complexes bridged by ‘back-to-back’ bisterpyridine. *Crystal Growth & Design*, 24(15), 6164–6178.
- Lutoshkin, M.A., Petrov, A.I., Malyar, Y.N. and Kazachenko, A.S. (2021). Interaction of rare-earth metals and some perfluorinated  $\beta$ -diketones. *Inorganic Chemistry*, 60(5), 3291–3304. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03717>
- Singh, N., Sen Gupta, R. and Bose, S. (2024). A comprehensive review on singlet oxygen generation in nanomaterials and conjugated polymers for photodynamic therapy in the treatment of cancer. *Nanoscale*, 16(7), 3243–3268.
- Wang, Y. et al. (2024). Singlet oxygen: Properties, generation, detection, and environmental applications. *Journal of Hazardous Materials*, 461, 132538. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389423018216>