

THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN TIẾN SĨ

1. Họ và tên nghiên cứu sinh: Nguyễn Thu Hà
2. Giới tính: Nữ
3. Ngày sinh: 11/09/1983
4. Nơi sinh: Thái Bình
5. Quyết định công nhận nghiên cứu sinh: Số 2875/QĐ-ĐHKHTN ngày 07/8/2015 của Giám đốc Đại học Quốc gia Hà Nội.
6. Các thay đổi trong quá trình đào tạo:
Quyết định gia hạn số 2064/QĐ-ĐHKHTN ngày 01 tháng 7 năm 2019.
Quyết định gia hạn số 569/QĐ-ĐHKHTN ngày 14 tháng 02 năm 2020.
7. Tên đề tài luận án: Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc và từ tính của các phức chất dị nhân chứa phối tử thioure vòng càng
8. Chuyên ngành: Hóa vô cơ
9. Mã số: 9440112.01
10. Cán bộ hướng dẫn khoa học: Hướng dẫn chính: PGS.TS. Nguyễn Hùng Huy
Hướng dẫn phụ: Không
11. Tóm tắt các kết quả mới của luận án:
 - Đã tổng hợp thành công 18 phức chất dị nhân chứa phối tử H_2L trong đó có 17 phức chất mới, bao gồm: 6 phức chất thuộc dãy $LnZnL$, 10 phức chất thuộc dãy $LnMnL$, 01 phức chất hỗn hợp hóa trị $[Cu^{II}Cu^I_2L_2]_n$ và 01 phức chất $[KCu_2L_2](PF_6)$. Thành phần, cấu trúc của các phức chất được xác định bằng các phương pháp: hóa học, vật lý và hóa lý. 15 phức chất đã được xác định cấu trúc bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.
 - Đã thành công trong việc mô phỏng sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ từ cảm mol đối với phức chất $GdZnL$ và $SmZnL$. Độ sai lệch giữa giá trị mô phỏng và giá trị thực nghiệm đối với $GdZnL$ và $SmZnL$ lần lượt là $R(\chi_M) = 0,90\%$, $R(\chi_{MT}) = 1,20\%$ và $R(\chi_M) = 0,09\%$, $R(\chi_{MT}) = 0,55\%$.
 - Đã mô phỏng thành công sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ từ cảm mol đối với phức chất $LaMnL$. Độ sai lệch $R(\chi_M)$ và $R(\chi_{MT})$ tương ứng là $0,13\%$ và $0,91\%$. Đã nghiên cứu chi tiết về tương tác từ trong bốn phức chất $LnMnL$ (với $Ln = Sm, Nd, Gd$ và Dy). Kết quả cho thấy, tương tác giữa $Ln(III)$ ($Ln = Sm, Nd$) và $Mn(II)$ là tương tác sắt từ yếu, giữa $Gd(III)$ và $Mn(II)$ là tương tác sắt từ trung bình, còn giữa $Dy(III)$ và $Mn(II)$ có tương tác sắt từ rất mạnh.
 - Đã xác nhận cấu trúc polime của phức chất $[Cu^{II}Cu^I_2L_2]_n$ bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Đây là phức chất hỗn hợp hóa trị đầu tiên của phối tử H_2L được công bố.
 - Đã xác định được hai dạng cấu trúc của $[KCu_2L_2](PF_6)$ và nghiên cứu khả năng trao đổi ion K^+ trong phức chất này với các ion kim loại kiềm khác. Qua đó, xác nhận sự tồn tại của

dãy phức chất $[MCu_2L_2](PF_6)$ (M là các kim loại kiềm) với độ bền tương đối trong dãy theo thứ tự là: $[KCu_2L_2]^+ > [NaCu_2L_2]^+ > [RbCu_2L_2]^+ > [CsCu_2L_2]^+ > [LiCu_2L_2]^+$.

- Đã thành công trong việc mô phỏng sự phụ thuộc vào nhiệt độ của độ từ cảm mol đối với phức chất $[KCu_2L_2](PF_6)$ -a. Trong đó, tương tác giữa Cu(II)-Cu(II) là phản sắt từ và tương tác giữa các đơn vị $[KCu_2L_2]^+$ là sắt từ. Độ sai lệch $R(\chi_M)$ và $R(\chi_{MT})$ giữa kết quả mô phỏng và thực nghiệm lần lượt là 0,98% và 2,97%.

12. Khả năng ứng dụng thực tiễn: Phức chất dị nhân có ứng dụng rộng rãi trong chế tạo vật liệu tiên tiến như vật liệu từ, vật liệu phát quang, vật liệu chủ-khách và xúc tác hai chức năng. Nghiên cứu từ tính của phức chất dị nhân là một hướng nghiên cứu mới tại Việt Nam. Kết quả của luận án sẽ là tiền đề để các nhóm nghiên cứu mở rộng nghiên cứu từ tính của các phức chất với các hệ phối tử khác nhau.

13. Các hướng nghiên cứu tiếp theo: Nghiên cứu chế tạo vật liệu từ trên cơ sở các phức chất dị nhân chứa phối tử thioure vòng càng.

14. Các công trình công bố liên quan đến luận án:

[1] **Nguyễn Thu Hà**, Thiều Thị Thơm, Nguyễn Trần Tâm, Phạm Chiến Thắng, Nguyễn Hùng Huy (2017), “Tổng hợp, nghiên cứu cấu trúc phức chất ba nhân của Mn^{2+} và Pr^{3+} với phối tử 2,6-pyridindicarbonyl-bis(*N,N*-diethylthioure)”, *Tạp chí Hóa học* T5(e12), tr. 232-235.

[2] **Nguyễn Thu Hà**, Vũ Thị Bích Ngọc, Hoàng Thị Hương Huệ, Nguyễn Hùng Huy (2018), “Nghiên cứu cấu trúc phức chất hỗn hợp kim loại của Mn(II), Tb(III) với phối tử đipicolinoyl-2,6-bis(*N,N*-diethylthioure)”, *Tạp chí Hóa học* T56(6E2), tr. 186-189.

[3] **Nguyễn Thu Hà**, Nguyễn Ngọc Thành, Nguyễn Hùng Huy (2019), “Nghiên cứu cấu trúc phức chất dị nhân Mn^{2+}/Ce^{3+} với phối tử đipicolinoyl-2,6-bis(*N,N*-diethylthioure)”, *Tạp chí Hóa học* T57(2E12), tr. 85-89.

[4] Chien Thang Pham, **Thu Ha Nguyen**, Thi Nguyet Trieu, Kenji Matsumoto, Hung Huy Nguyen (2019), “Syntheses, Structures and Magnetism of Trinuclear Zn_2Ln Complexes with 2,6-Dipicolinoylbis(*N,N*-diethylthiourea)”, *Journal of Inorganic and General Chemistry*, pp. 1072-1078.

[5] Chien Thang Pham, **Thu Ha Nguyen**, Kenji Matsumoto, Hung Huy Nguyen (2019), “Cu(I)/Cu(II) complexes with Dipicolinoylbis(*N,N*-diethylthiourea): Structures, Magnetism and Guest Ion Exchange”, *European Journal of Inorganic Chemistry* 38, pp. 4142-4146.

Ngày 12 tháng 8 năm 2021

Người hướng dẫn luận án
PGS.TS. Nguyễn Hùng Huy

Nghiên cứu sinh
Nguyễn Thu Hà

INFORMATION ON DOCTORAL THESIS

1. Full name: Thu Ha Nguyen 2. Sex: Female
3. Date of birth: September 11th, 1983 4. Place of birth: Thai Binh
5. Admission decision number: Decision No. 2875/QĐ-ĐHKHTN dated on August 7th, 2015 by the Rector of University of Science - Vietnam National University, Hanoi.

6. Changes in academic process:

Extended decision No. 2064/QĐ-ĐHKHTN dated on July 1st, 2019.

Extended decision No. 569/QĐ-ĐHKHTN dated on February 14th, 2020.

7. Official thesis title: Synthesis, structures, and magnetism of heteronuclear complexes with the chelating thiourea ligand.

8. Major: Inorganic chemistry

9. Code: 9440112.01

10. Supervisors: Asso. Prof. Hung Huy Nguyen

11. Summary of the new findings of the thesis

- Successfully synthesized 18 heteronuclear complexes containing H₂L ligand with 17 new substances, including: 6 complexes of LnZnL series, 10 complexes of LnMnL series, 01 complex of mixed valence [Cu^{II}Cu^I₂L₂]_n and 01 complex [KCu₂L₂](PF₆). The composition and structure of the complexes were determined by chemical, physical and physico-chemical methods. The 15 complexes were structurally determined by single-crystal X-ray diffraction.

- Successfully simulated the temperature dependence of molar magnetism for GdZnL and SmZnL complexes. The difference between simulated value and experimental value for GdZnL and SmZnL is $R(\chi_M) = 0.90\%$, $R(\chi_M T) = 1.20\%$ and $R(\chi_M) = 0.09\%$, $R(\chi_M T) = 0.55\%$.

- Successfully simulated the temperature dependence of the molar magnetism for the LaMnL complex. The deviations $R(\chi_M)$ and $R(\chi_M T)$ are respectively 0.13% and 0.91%. The magnetic interactions in four LnMnL complexes were studied in detail (Ln = Sm, Nd, Gd and Dy). The results show that the interaction between Ln(III) (Ln = Sm, Nd) and Mn(II) is a weak ferromagnetic interaction, between Gd(III) and Mn(II) is a medium ferromagnetic interaction, and there is a strong ferromagnetic interaction between Dy(III) and Mn(II).

- The polymer structure of the [Cu^{II}Cu^I₂L₂]_n complex was confirmed by single-crystal X-ray diffraction. This is the first mixed - covalent complex of H₂L ligand to be published.

- Two structural forms of [KCu₂L₂](PF₆) have been identified and the ability to exchange K⁺ ions in this complex with other alkali metal ions has been studied. Thereby, confirming the existence of complex series [MCu₂L₂](PF₆) (M are alkali metals) with relative strength in the

sequence in the following order: $[\text{KCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{NaCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{RbCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{CsCu}_2\text{L}_2]^+ > [\text{LiCu}_2\text{L}_2]^+$.

- Successfully simulated the temperature dependence of the molar magnetism for the $[\text{KCu}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_n$ complex. In which, the interaction between Cu(II)-Cu(II) is antiferromagnetic and the interaction between $[\text{KCu}_2\text{L}_2]^+$ units is ferromagnetic. The deviation $R(\chi_M)$ and $R(\chi_M T)$ between simulated and experimental results are respectively 0.98% and 2.97%.

12. Practical applicability, if any:

The heteronuclear complex has wide applications in the fabrication of advanced materials such as magnetic materials, luminescent materials, host-guest materials and dual-function catalysis. Magnetic research of heteronuclear complexes is a new research direction in Vietnam. The results of the thesis will be a premise for research groups to expand the study of magnetism of complexes with different ligand systems.

13. Further research directions, if any: Study on fabrication of magnetic materials based on heteronuclear complexes containing cyclic thioure ligands.

14. Thesis-related publications:

[1] **Thu Ha Nguyen**, Thi Thom Thieu, Tran Tam Nguyen, Chien Thang Pham, Hung Huy Nguyen (2017), "Synthesis and structural investigation of mixed-metal complex of Mn^{2+} and Pr^{3+} with 2,6-pyridine dicarbonyl bis(*N,N*-diethylthiourea)", *Viet Nam Journal of Chemistry* 5(e12), page. 232-235.

[2] **Thu Ha Nguyen**, Thi Bich Ngoc Vu, Thi Huong Hue Hoang, Hung Huy Nguyen (2018), "Synthesis and structural study of a mixed metal complex of Mn(II), Tb(III) with dipicolinoyl-2,6-bis(*N,N*-diethylthiourea) ligand", *Viet Nam Journal of Chemistry* 56(6E2), page. 186-189.

[3] **Thu Ha Nguyen**, Ngoc Thanh Nguyen, Hung Huy Nguyen (2019), "Structural study of heteronuclear complexes of $\text{Mn}^{2+}/\text{Ce}^{3+}$ and dipicolinoyl-2,6-bis(*N,N*-diethylthiourea)", *Viet Nam Journal of Chemistry* 57(2E12), page. 85-89.

[4] Chien Thang Pham, **Thu Ha Nguyen**, Thi Nguyet Trieu, Kenji Matsumoto, Hung Huy Nguyen (2019), "Syntheses, Structures and Magnetism of Trinuclear Zn_2Ln Complexes with 2,6-Dipicolinoylbis(*N,N*-diethylthiourea)", *Journal of Inorganic and General Chemistry*, pp. 1072-1078.

[5] Chien Thang Pham, **Thu Ha Nguyen**, Kenji Matsumoto, Hung Huy Nguyen (2019), "Cu(I)/Cu(II) complexes with Dipicolinoylbis(*N,N*-diethylthiourea): Structures, Magnetism and Guest Ion Exchange", *European Journal of Inorganic Chemistry* 38, pp. 4142-4146.

Date: August 17th, 2021

Supervisor

Asso. Prof. Hung Huy Nguyen

PhD Student

Thu Ha Nguyen