

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC KHOA HỌC TỰ NHIÊN

KHUẤT THỊ THÚY HÀ

**TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU CẤU TẠO CỦA
PHỨC CHẤT KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP VỚI
MỘT SỐ PHỐI TỬ THIOSEMICACBAZON CHỨA
HIDROCACBON ĐA VÒNG THƠM**

Chuyên ngành : Hóa Vô cơ

Mã số : 9440112.01

(DỰ THẢO) TÓM TẮTLUẬN ÁN TIÊN SĨ HÓA HỌC

Hà Nội - 2020

Công trình được hoàn thành tại: Khoa Hóa học - Trường Đại học
Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học:

1. TS. Nguyễn Minh Hải
2. GS.TS. Triệu Thị Nguyệt

Phản biện:

Phản biện:

Phản biện:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc gia chấm
luận án tiến sĩ họp tại Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN

Vào hồi giờ ngày tháng năm 20...

Có thể tìm hiểu Luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà Nội

MỞ ĐẦU

1. LÍ DO CHỌN ĐỀ TÀI

Các hiđrocacbon đa vòng thơm (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH) là những hợp chất có tính chất quang lí đặc biệt như hấp thụ ánh sáng, phát huỳnh quang/lân quang mạnh. Do vậy, các PAH có nhiều ứng dụng trong sản xuất các vật liệu phát quang, nguyên liệu laze, các thiết bị phát sáng... Hiện nay một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng sự có mặt của các nguyên tử kim loại trong hợp chất của PAH sẽ làm xuất hiện các tính chất quang lí mới như hiệu ứng phát xạ excime, phát xạ lân quang tăng cường. Do có hệ liên hợp phẳng và mở rộng, các hợp chất chứa PAH còn thể hiện cấu trúc đa dạng ở trạng thái rắn thông qua tương tác π - π và C-H $\cdots\pi$. Antraxen và pyren là hai PAH đơn giản nhất nhưng có hệ số hấp thụ và hiệu suất lượng tử lớn. Vì vậy, việc tổng hợp, nghiên cứu các phức chất trên cơ sở PAH nói chung, antraxen và pyren nói riêng là một hướng nghiên cứu triển vọng.

Việc nghiên cứu các phức chất của thiosemicacbazon với các kim loại chuyển tiếp đã và đang là lĩnh vực thu hút nhiều nhà hoá học, dược học, sinh - y học trong nước và trên thế giới. Các đề tài trong lĩnh vực này rất phong phú bởi khả năng phối trí linh hoạt qua các nguyên tử N và S của phối tử thiosemicacbazon, có thể dẫn đến sự hình thành các hợp chất đơn nhân và đa nhân kim loại. Các phức chất thiosemicacbazon có thể tiếp tục tham gia các phản ứng thứ cấp như phản ứng trên khuôn, phản ứng oxi hóa. Ở Việt Nam, cho đến nay các ứng dụng chủ yếu của phức chất thiosemicacbazon là thử hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm, ức chế sự phát triển của tế bào ung thư. Một số công trình gần đây mô tả ứng dụng của hợp chất thiosemicacbazon trong cảm biến quang học nhằm tìm kiếm các cation và anion trong môi trường nước, và sử dụng trong hiện ảnh tế bào. Do vậy, hướng nghiên cứu phức chất với phối tử thiosemicacbazon có chứa các hợp chất đa

vòng thơm cần tiếp tục được quan tâm và mở rộng không chỉ về mặt hóa học cấu trúc, mà còn mở rộng các lĩnh vực ứng dụng như hoạt tính sinh học, xúc tác và vật liệu phát quang.

Với những lí do nêu trên, trong luận án này chúng tôi tổng hợp, nghiên cứu cấu tạo và tính chất của một số phức chất kim loại chuyển tiếp với phối tử thiosemicacbazon chứa hidrocarbon đa vòng thơm như antraxen và pyren. Chúng tôi hy vọng rằng với các kết quả thu được trong luận án này sẽ góp phần vào hóa học phức chất của phối tử trên cơ sở PAH ở Việt Nam.

2. MỤC ĐÍCH VÀ NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

- Tổng hợp các phức chất kim loại chuyển tiếp (Ni(II), Pd(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II)) với phối tử thiosemicacbazon một lần thế (metyl, etyl, phenyl) hoặc hai lần thế (tetrametylen, hexametylen) chứa hidrocarbon đa vòng thơm như antraxen và pyren.

- Nghiên cứu thành phần, cấu trúc của phối tử và phức chất thu được bằng các phương pháp phổ khối lượng, phổ cộng hưởng từ hạt nhân và nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.

- Nghiên cứu tính chất quang học của một số phức chất Ni(II) và Pd(II) bằng phương pháp phổ hấp thụ điện tử, phổ phát xạ huỳnh quang và tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ.

3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU:

- Phổ khối lượng ESI-MS
- Phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại (IR)
- Phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân
- Phương pháp X-ray đơn tinh thể
- Phương pháp phổ hấp thụ điện tử (UV-vis)
- Phương pháp phổ huỳnh quang PL

4. ĐIỂM MỚI CỦA LUẬN ÁN:

- Tổng hợp được 28 phức chất Ni(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Pd(II) mới của 9 phối tử thiosemicacbazon chứa antraxen và pyren.

- Xác định cấu trúc tinh thể của 5 phối tử và 22 phức chất (24 cấu trúc phức chất) bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Cấu trúc của các phức chất Ni(II) và Pd(II) thể hiện phối trí đa dạng phụ thuộc vào hợp phần cacbonyl và nhóm thế của hợp phần thiosemicacbazon.

- Nghiên cứu tính chất quang của một số phức chất Ni(II) và Pd(II) bằng phương pháp phổ hấp thụ điện tử và phổ huỳnh quang. Các dữ kiện phổ cho thông tin phù hợp với cấu trúc đa dạng của các phức chất.

5. CƠ SỞ TÀI LIỆU CỦA LUẬN ÁN:

Luận án có 70 tài liệu tham khảo bằng tiếng Việt và tiếng Anh. Kết quả của luận án có 11 công bố, trong đó có 08 công bố trên các tạp chí chuyên ngành có uy tín và 03 công bố trên tạp chí ISI.

6. CẤU TRÚC CỦA LUẬN ÁN:

Ngoài phần mở đầu, kết luận, tài liệu tham khảo và phụ lục, nội dung luận án được trình bày trong 3 chương: Chương 1. Tổng quan tài liệu (26 trang); Chương 2. Kỹ thuật thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu (16 trang); Chương 3. Kết quả và thảo luận (71 trang).

NỘI DUNG

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Giới thiệu chung về PAH

1.1.1. Đặc điểm chung của PAH

1.1.2. Antraxen

1.1.3. Pyren

1.1.4. Phức chất kim loại chuyển tiếp với phối tử chứa PAH

1.2. Thiosemicabazit và các dẫn xuất

1.2.1. Thiosemicabazit và thiosemicabazon

1.2.2. Phức chất của kim loại chuyển tiếp với thiosemicabazon

1.3. Các thiosemicabazon chứa PAH và phức chất của chúng

1.3.1. Thiosemicabazon chứa PAH

1.3.2. Phức chất của KLCT với thiosemicabazon chứa PAH

CHƯƠNG 2: KỸ THUẬT THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Kỹ thuật thực nghiệm

2.1.1. Hóa chất

2.1.2. Tổng hợp các phối tử thiosemicabazon

2.1.3. Tổng hợp các phức chất của kim loại chuyển tiếp với phối tử thiosemicabazon

2.2. Phương pháp nghiên cứu

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp các phối tử và phức chất

3.1.1. Tổng hợp các phối tử thiosemicabazon

Các phối tử thiosemicabazon chứa antraxen và pyren được tổng hợp bằng phản ứng ngưng tụ giữa antrađehit/pyrencabandehit và thiosemicabazit tương ứng với hiệu suất tương đối cao. Sự có mặt của axit đóng vai trò xúc tác cho quá trình ngưng tụ. Ngoài ra, phản ứng

được thực hiện ở điều kiện thiếu ánh sáng để hạn chế sự phân hủy của vòng antraxen và pyren.

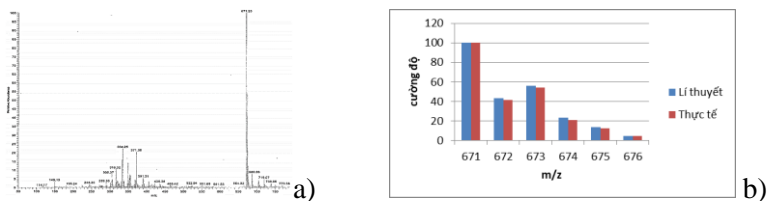
3.1.2. Tổng hợp các phức chất KLCT của phối tử thiosemicabazon

Phản ứng tổng hợp phức chất cũng được thực hiện ở điều kiện thiếu ánh sáng để hạn chế sự phân hủy của vòng antraxen và pyren. Phản ứng tạo phức tiến hành trong dung dịch NH_3 đặc hoặc trong triethylamin, đóng vai trò bazơ để thúc đẩy quá trình tách proton của dạng thiol của phối tử. Sự tạo phức xảy ra theo tỉ lệ 1:2 với hầu hết các trường hợp và tỉ lệ 1:1 với trường hợp phức chất Cu(I). Các tiền chất của Ni(II), Cu(II), Zn(II) là các muối vô cơ clorua hoặc axetat có sẵn. Đối với Cu(I) và Pd(II), các tiền chất tương ứng là $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ và $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2]$. Quá trình tổng hợp các phức chất Cu(I)-MeATSC và Cu(I)-EtATSC cần được thực hiện trong khí quyển trơ (N_2) do ion Cu(I) trong $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{PF}_6)$ dễ bị oxi hóa thành Cu(II).

3.2. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ khối lượng

Trên phổ khối của phức chất Ni-EtATSC xuất hiện tín hiệu có $m/z = 671$, phù hợp với khối lượng của mảnh ion phân tử của phức chất bị proton hoá $[\text{M} + \text{H}]^+$. Hình dạng phức tạp của cụm pic đồng vị với khoảng giá trị m/z rộng (671-676) cho thấy sự tồn tại của nguyên tố có nhiều đồng vị như Ni trong phức chất Ni-EtATSC. Sự phù hợp tương đối tốt giữa tính toán lí thuyết và thực nghiệm giúp khẳng định công thức phân tử của phức chất Ni-EtATSC là $\text{NiC}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{S}_2$.

Hầu hết các phức chất xuất hiện pic ion phân tử $[\text{M} + \text{H}]^+$ với tần suất lớn. Điều đó cho thấy xu hướng ion hóa dễ dàng của các phức chất thiosemicabazon khi kết hợp với proton. Kết quả thu được từ phổ ESI-MS phù hợp với công thức phân tử.

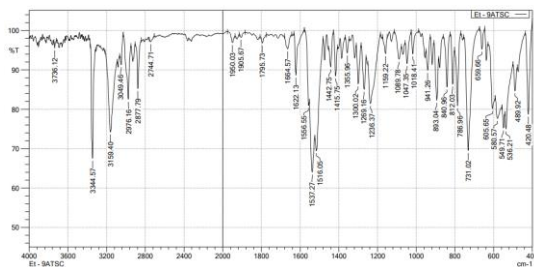


Hình 3.1. a) Phổ ESI-MS của Ni-EtATSC; b) cụm pic đồng vị

3.3. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ hồng ngoại

3.3.1. Phổ hồng ngoại của các phối tử

Trên phổ hấp thụ hồng ngoại của H-EtATSC không thấy xuất hiện dải hấp thụ ứng với hợp phần cacbonyl (C=O). Kết quả này chỉ ra rằng phản ứng ngưng tụ giữa 9-antraxêhit và 4-ethylthiosemicacbazit đã xảy ra. Ngoài ra, sự xuất hiện dải hấp thụ cho dao động hóa trị của liên kết CH=N, liên kết được tạo thành trong phản ứng ngưng tụ. Điều này cho phép khẳng định rằng phối tử đã được tạo thành. Các dải hấp thụ quy kết cho dao động hóa trị của nhóm NH, CNN, C=S trong phối tử H-EtATSC và các phối tử khác chỉ ra rằng thay đổi hợp phần cacbonyl (9-antraxêhit hoặc 1-pyrenacacbandêhit) hay nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾ không làm thay đổi đáng kể vị trí các dải hấp thụ trên phổ của các phối tử.

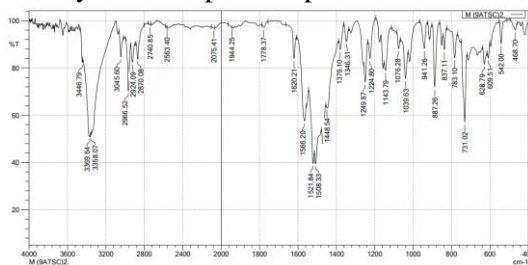


Hình 3.2. Phổ hồng ngoại của H-EtATSC

3.3.2. Phổ hồng ngoại của các phức chất

Trên phổ hồng ngoại của phức chất Ni-EtATSC xuất hiện các dải ở vùng 3200-3400 cm⁻¹, đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm NH. Tuy nhiên cường độ tương đối của dao động này trong phổ

của phức chất Ni-EtATSC giảm so với phổ của H-EtATSC. Như vậy, khi tham gia tạo phức phối tử tồn tại ở dạng thiol, một nguyên tử H của nhóm $N^{(2)}H$ đã bị tách ra và tạo thành liên kết $N^{(2)}=C$. Dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết này xuất hiện ở 1566 cm^{-1} . Trên phổ IR của Ni-EtATSC, dải hấp thụ đặc trưng cho dao động hoá trị của nhóm $C=N^{(1)}$, CNN, $C=S$ có sự dịch chuyển về vùng có số sóng thấp hơn so với phổ của H-EtATSC. Cũng như các phối tử, phổ hồng ngoại của các phức chất đều có dải hấp thụ ứng với dao động của liên kết C-H ở $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ và $C=C$ ở $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ của vòng antraxen và pyren. Tương tự như Ni-EtATSC, các dải hấp thụ ứng với dao động hoá trị của $C=N^{(1)}$, CNN, $C=S$ trong phức chất của Ni(II), Pd(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II) đều dịch chuyển so với phổ của phối tử.



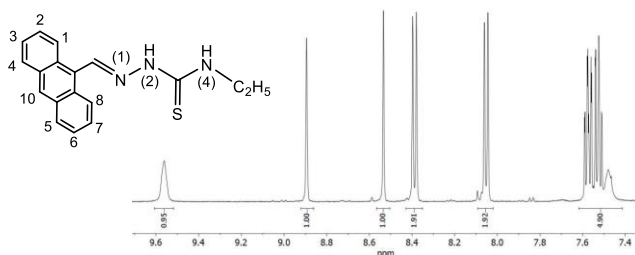
Hình 3.3. Phổ hồng ngoại của Ni-EtATSC

3.4. Nghiên cứu các phức chất bằng phương pháp phổ cộng hưởng từ hạt nhân

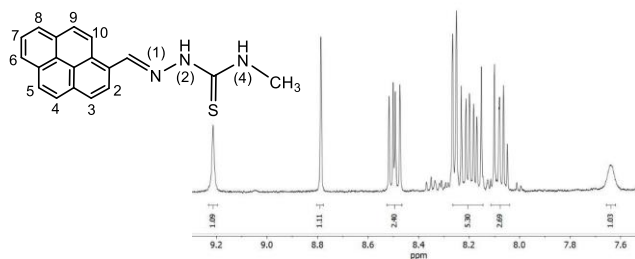
3.4.1. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phối tử

Trên phổ cộng hưởng từ proton của H-EtATSC xuất hiện 8 tín hiệu cộng hưởng từ tương ứng 17 proton có mặt trong phân tử. Khi so sánh với phổ cộng hưởng từ proton của 9-antrađehit và 4-ethylthiosemicacbazit nhận thấy tín hiệu cộng hưởng ở 11,54 ppm đặc trưng cho proton của nhóm $CH=O$ không xuất hiện [61]. Điều này chứng tỏ phản ứng ngưng tụ đã xảy ra và thiosemicacbazon tạo thành không còn lẫn chất ban đầu là thiosemicacbazit hay antrađehit. Các

phối tử H-MeATSC và H-PhATSC cho các tín hiệu cộng hưởng từ proton tương tự ứng với vòng antraxen gồm: 1 singlet, 2 doublet và 2 triplet. Ngoài ra, còn quan sát được tín hiệu cộng hưởng ứng với proton của nhóm thế methyl, phenyl ở nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit. Trên phổ cộng hưởng từ proton của H-5cATSC và H-7cATSC xuất hiện hai bộ tín hiệu có cùng số lượng tín hiệu, độ bội và tỉ lệ tích phân trong đó dạng A chiếm khoảng 62% (H-5cATSC) và 71% (H-7cATSC), dạng B chiếm khoảng 38% (H-5cATSC) và 29% (H-7cATSC). Chúng tôi cho rằng sự quay hạn chế của hợp phần thiosemicacbazon dẫn đến sự hình thành hai cấu dạng không gian khác nhau xung quanh liên kết C⁽³⁾-N⁽⁴⁾.



Hình 3.4. Phổ ¹H-NMR của phối tử H-EtATSC (vùng 7,4-9,7 ppm)



Hình 3.7. Phổ ¹H-NMR của H-MePTSC (vùng 7,6-9,3 ppm)

Trên phổ ¹H-NMR của phối tử H-MePTSC (Hình 3.7) xuất hiện bộ tín hiệu với 7 tín hiệu cộng hưởng từ ứng với 15 proton có mặt trong phân tử. So sánh với phổ cộng hưởng từ proton của pyren-1-cacbandehit và 4-methylthiosemicacbazit nhận thấy tín hiệu cộng hưởng ở 10,7 ppm đặc trưng cho proton của nhóm CH=O không còn xuất

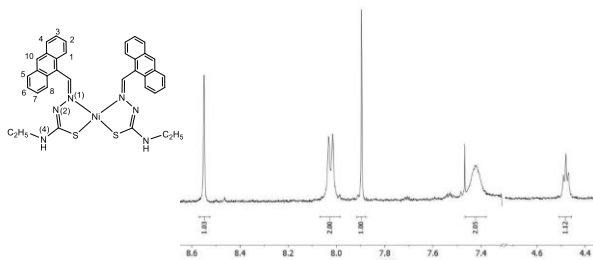
hiện. Điều này chứng tỏ phản ứng ngưng tụ đã xảy ra ở nhóm CH=O của pyren-1-cacbandehit để tạo thành phối tử.

3.4.2. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phức chất Ni(II)

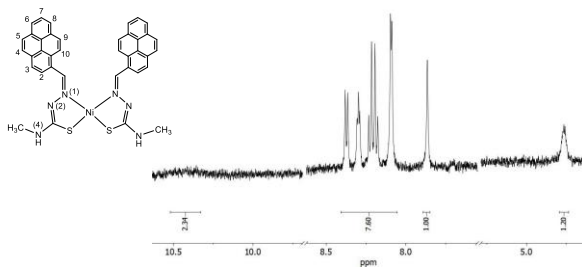
Phổ cộng hưởng từ proton của Ni-EtATSC cho thấy tín hiệu singlet của nhóm N⁽²⁾H vị trí 9,47 ppm không còn xuất hiện, chứng tỏ đã xảy ra sự thiol hóa và tách proton để hình thành phức chất. Tín hiệu ứng với proton của CH=N trong phối tử (8,88 ppm) bị chuyển dịch mạnh về phía vùng trường cao hơn trong phức chất (7,90 ppm). Đặc biệt, đối với vòng antraxen của Ni-EtATSC chỉ cho ba tín hiệu ở vùng thơm ứng với H₁₀, H_{4,5}, H_{3,6}, đồng thời không quan sát được tín hiệu ứng với H_{1,8,2,7}. Kết quả phù hợp với cấu trúc tia X của Ni-EtATSC có phối trí dạng cis với tương tác π - π nội phân tử trong đó H_{1,8,2,7} bị che khuất bởi vòng thơm (xem Phần 3.5.2). Ngoài ra, proton imin cũng bị che khuất bởi vòng thơm, dẫn đến tín hiệu cộng hưởng bị dịch chuyển mạnh ~0,98 ppm (từ 8,88 ppm về 7,90 ppm). Các phức chất với nhóm thế khác nhau trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamidit như Ni-MeATSC, Ni-PhATSC, Ni-5cATSC và Ni-7cATSC đều cho kết quả tương tự (Bảng 3.5), trong đó tín hiệu ứng với H_{1,8,2,7} không quan sát được và tín hiệu ứng với CH=N bị dịch chuyển mạnh.

Phổ ¹H-NMR của Ni-MePTSC (Hình 3.9) không cho tín hiệu cộng hưởng ở 9,24 ppm ứng với proton N⁽²⁾H của phối tử H-MePTSC, cho thấy phối tử đã tautome hóa và tách proton khi tạo phức. Đáng chú ý, trên phổ ¹H-NMR của Ni-MePTSC, Ni-5cPTSC và Ni-7cPTSC (Bảng 3.6), tín hiệu ứng với H_{2,10} bị giãn rộng và dịch chuyển mạnh (~2,0 ppm). Dựa trên cấu trúc tia X của Ni-7cPTSC (xem Phần 3.5.2), thấy rằng H₁₀ và H₂ chịu ảnh hưởng của tương tác lập thể với vòng pyren và mặt phẳng phối trí. Ngoài ra, tín hiệu ứng với proton imin của Ni-MePTSC, Ni-5cPTSC và Ni-7cPTSC bị dịch chuyển khoảng 0,86-0,93 ppm.

Phổ cộng hưởng từ proton của phức chất Ni-EtPTSC cho thấy tín hiệu ứng với proton H₁₀ của vòng pyren và proton imin bị dịch chuyển không nhiều và không bị giãn rộng. Như vậy, Ni-EtPTSC có cấu trúc khác với cấu hình dạng cis của các phức chất Ni(II). Kết quả này phù hợp với cấu trúc tia X dạng trans của Ni-EtPTSC (xem Phần 3.5.2).



Hình 3.8. Phổ ¹H-NMR của phức chất Ni-EtATSC (vùng 4,4-8,6ppm)

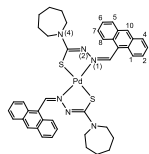
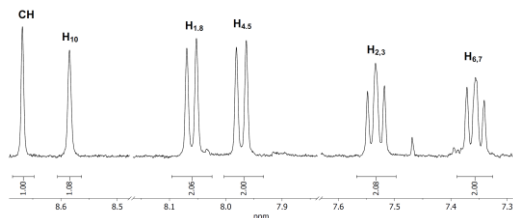


Hình 3.9. Phổ ¹H-NMR của Ni-MePTSC (vùng 4,6-10,6 ppm)

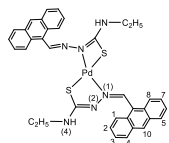
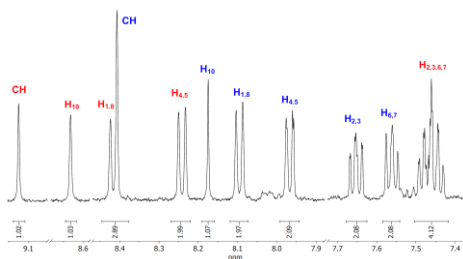
3.4.3. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phức chất Pd(II)

Pd-PhATSC, Pd-5cATSC và Pd-7cATSC có cấu trúc đối xứng dạng trans cho một bộ tín hiệu proton của vòng antraxen gồm một singlet (H₁₀), hai doublet (H_{1,8} và H_{4,5}), và hai triplet (H_{2,7,3,6}) (Bảng 3.7). Phù hợp với cấu trúc bất đối xứng dạng trans xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, Pd-MeATSC và Pd-EtATSC, cho hai bộ tín hiệu ứng với proton của vòng antraxen (xem Phần 3.5.3). Tỷ lệ cường độ 1:1 của hai bộ tín hiệu này giúp khẳng định hai phối tử trong

phức chất có kiểu liên kết với Pd(II) khác nhau (màu đỏ và xanh thể hiện tín hiệu của dạng phối trí vòng bốn và năm cạnh).



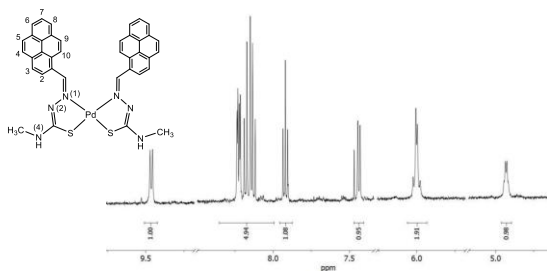
(a)



(b)

Hình 3.11. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của a) Pd-7cATSC (vùng 7,3-8,7 ppm) và b) Pd-EtATSC (vùng 7,4-9,2 ppm)

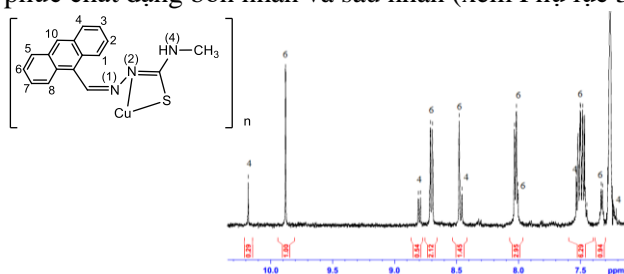
Phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất đại diện chứa pyren, Pd-MePTSC, cho một số tín hiệu của proton thơm dịch chuyển mạnh so với trong phối tử. Ví dụ, tín hiệu ứng với H_{10} trong Pd-MePTSC bị dịch chuyển về phía trường cao hơn so với trong phối tử H-MePTSC khoảng 1,06 ppm. Tương tự, tín hiệu ứng với H_2 trong Pd-MePTSC và bị dịch chuyển về phía trường thấp hơn khoảng 0,95 ppm. Ngoài ra, tín hiệu ứng với proton imin của Pd-MePTSC bị dịch chuyển mạnh khoảng 2,76 ppm. Các kết quả trên phù hợp với cấu trúc vuông phẳng dạng cis xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể, tương tự như phức chất Ni(II) chứa pyren (xem Phần 3.5.3). Các phức chất Pd-EtPTSC và Pd-7cPTSC cho dạng tín hiệu cộng hưởng của proton imin và vòng pyren tương tự như Pd-MePTSC (Bảng 3.8). Kết quả này cũng phù hợp với cấu trúc tia X dạng cis của Pd-EtPTSC và Pd-7cPTSC (xem Phần 3.5.3).



Hình 3.12. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của Pd-MePTSC (vùng 4,7-9,6 ppm)

3.4.4. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phức chất Cu(I)

Trên phổ cộng hưởng từ proton của phức chất Cu(I)-MeATSC xuất hiện 2 bộ tín hiệu cộng hưởng giống nhau giúp khẳng định trong dung dịch phức chất tồn tại cân bằng giữa hai dạng bốn nhân và sáu nhân: $\text{Cu}_6\text{S}_6 \rightleftharpoons \text{Cu}_4\text{S}_4$. Kết quả này phù hợp với dữ kiện cấu trúc tia X của hai kiểu cấu trúc (xem Phần 3.5.4). Hơn nữa, dựa vào tỉ lệ cường độ các pic trên phổ có thể thấy trong hỗn hợp sản phẩm thu được phức chất sáu nhân chiếm khoảng 77,5% và phức chất bốn nhân chiếm khoảng 22,5%. Đặc biệt, dù sử dụng tinh thể dạng sáu nhân hay tinh thể dạng bốn nhân hoặc lặp lại phép đo sau một thời gian dài (một tuần) đều cho kết quả giống nhau. Do vậy, hai dạng cấu trúc này chuyển hóa dễ dàng cho nhau và đạt được cân bằng nhanh chóng trong dung dịch. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của Cu(I)-EtATSC cũng cho hai bộ tín hiệu tương tự ứng với phức chất dạng bốn nhân và sáu nhân (xem Phụ lục 3).



Hình 3.13. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của Cu(I)-MeATSC (vùng 7,2-10,4 ppm)

3.4.5. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân của các phức chất Zn(II)

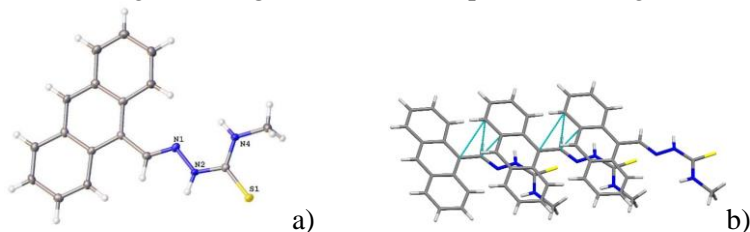
Trên phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất Zn-7cATSC xuất hiện 9 tín hiệu cộng hưởng, tỉ lệ tích phân 2:2:2:2:2:4:4:2, tổng tích phân bằng 22 tương ứng với sự có mặt của 22 proton trong phân tử phức chất. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của phức chất khác nhiều so với phổ của phối tử tự do H-7cATSC. Tín hiệu cộng hưởng của $\text{N}^{(2)}\text{H}$ không xuất hiện trong phổ của phức chất, chứng tỏ có sự chuyển từ dạng thion sang thiol và proton này đã bị tách ra để hình thành phức chất. Do sự đối xứng của phức chất nên chỉ quan sát được một bộ tín hiệu ứng với hợp phần imin (singlet ở 8,48 ppm) và antraxen (một singlet ở 8,50; hai doublet ở 8,02 và 8,00 ppm; hai triplet ở 7,45 và 7,39 ppm). Tuy nhiên, sáu nhóm CH_2 của vòng hexametyleniminyl bẩy cạnh xuất hiện dưới dạng sáu tín hiệu giãn rộng, cho thấy liên kết $\text{C}^{(2)}-\text{N}^{(4)}$ bị cản trở quay sau khi tạo phức. Phổ $^1\text{H-NMR}$ của Zn-PhATSC cho các bộ tín hiệu tương tự ứng với vòng antraxen, nhóm thế phenyl trên nguyên tử $\text{N}^{(4)}$ -thioamid (xem Phụ lục 3). Ngoài ra, còn quan sát được proton của nhóm $\text{N}^{(4)}\text{H}$ ở 9,26 ppm.

3.5. Nghiên cứu các phối tử và phức chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể.

3.5.1. Cấu trúc tia X của các phối tử thiosemicacbazon.

Cấu trúc tia X của các phối tử chứa antraxen/pyren khẳng định phản ứng ngưng tụ giữa 9-antrahit/1-pyrenacbandehit và các thiosemicacbazit tương ứng đã xảy ra. Đối với H-MeATSC, các phân tử ở vị trí song song với khoảng cách 3,195 Å và lệch khỏi nhau theo cả hai chiều một khoảng bằng kích thước vòng antraxen, tạo sự xen phủ liên phân tử của vòng này với hợp phần thiosemicacbazon. Đối với H-MePTSC, tương tác $\pi-\pi$ liên phân tử tồn tại dạng đầu-đuôi với khoảng cách 3,340 Å. Đối với các phối tử khác quan sát được liên kết $\text{C-H}\cdots\pi$ giữa các vòng thơm. Chúng tôi cho rằng các phối tử với nhóm thế trên nguyên tử $\text{N}^{(4)}$ kích thước nhỏ ưu tiên tạo tương tác $\pi-\pi$ liên phân tử,

trong khi các các phối tử với nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾ kích thước lớn có xu hướng tạo tương tác C-H... π liên phân tử ở trạng thái rắn.



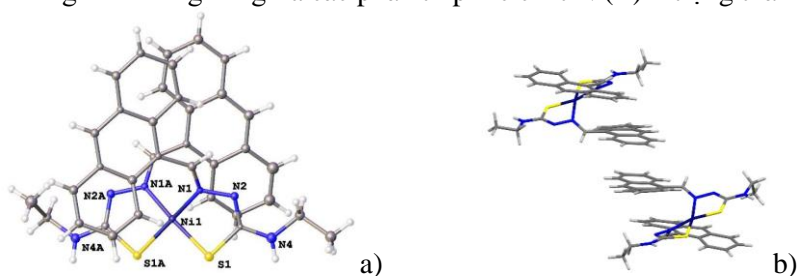
Hình 3.15. a) Cấu trúc tia X của H-MeATSC; b) Tương tác π - π

3.5.2. Cấu trúc tia X của các phức chất Ni(II)

Cấu trúc của các phức chất cho thấy phối trí 4 của nguyên tử kim loại trung tâm, trong đó Ni(II) liên kết với hai nguyên tử N và hai nguyên tử S của hai phối tử thiosemicabazon. Ngoại trừ Ni-EtPTSC, các phối tử trong phức chất đều tồn tại ở cấu trúc vuông phẳng dạng cis. Hai vòng antraxen/pyren đối xứng qua một trục quay bậc 2 và trục dài của chúng tạo thành góc $\sim 30^\circ$. Các vòng antraxen/pyren không hoàn toàn song song với nhau mà tạo góc nhị diện nhỏ khoảng $4-18^\circ$. Khoảng cách giữa các mặt phẳng của vòng antraxen/pyren khoảng 3,4 Å, do vậy có thể coi tồn tại tương tác π - π nội phân tử [64]. Mặc dù có các nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit khác nhau, sự hình thành tương tác π - π này tương đối giống nhau trong các phức chất Ni(II) chứa antraxen. Đối với Ni-7cPTSC, không quan sát được sự xen phủ giữa vòng pyren của phối tử thứ nhất và hợp phần thiosemicabazon của phối tử thứ hai.

Đối với Ni-EtATSC có nhóm thế etyl kích thước nhỏ, các phân tử tạo thành tương tác π - π liên phân tử (3,414 Å) có diện tích xen phủ lớn ($\sim 40\%$) giữa các vòng antraxen. Đối với các phức chất khác có nhóm thế cồng kềnh, không xuất hiện tương tác π - π liên phân tử mà chỉ quan sát được tương tác C-H... π liên phân tử kiểu herringbon ở trạng thái rắn.

Như vậy, kích thước của nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit có ảnh hưởng đến tương tác giữa các phân tử phức chất Ni(II) ở trạng thái rắn.



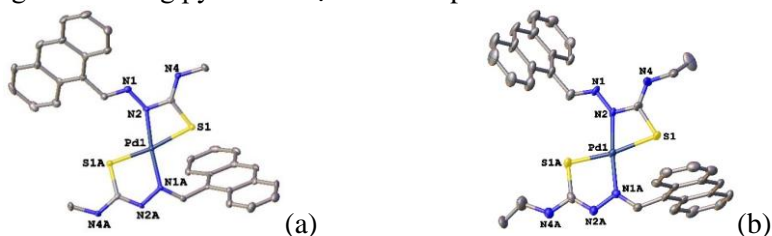
Hình 3.20. a) Cấu trúc phân tử của Ni-ETATSC ; b) Tương tác π - π

3.5.3. Cấu trúc tia X của các phức chất Pd(II)

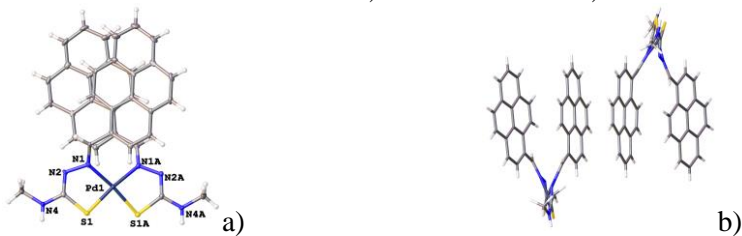
Không giống như các phức chất Ni(II) chứa antraxen, các phức chất Pd(II) chứa antraxen đều có cấu hình vuông phẳng dạng trans, trong đó nguyên tử Pd(II) liên kết với hai phối tử thiosemicabazon qua hai nguyên tử N và hai nguyên tử S. Tuy nhiên, các phối tử có kiểu phối trí khác nhau tùy theo phức chất. Đối với các phức chất có nhóm thế methyl, etyl nhỏ trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit như Pd-MeATSC và Pd-EtATSC, quan sát được dạng phối trí bất đối xứng. Một phối tử liên kết với Pd(II) qua lưu huỳnh và nguyên tử N⁽²⁾-thioamit, trong khi phối tử còn lại sử dụng lưu huỳnh và N-azometin để tạo phức. Do vậy, các phức chất Pd-MeATSC và Pd-EtATSC thể hiện đồng thời vòng phối trí bốn cạnh và năm cạnh trong cùng một phân tử. Đối với các phức chất có nhóm thế phenyl, tetrametylen, hexametylen công kênh trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit như Pd-PhATSC, Pd-5cATSC và Pd-7cATSC, quan sát được dạng phối trí đối xứng thông thường với vòng chelat năm cạnh. Như vậy, kích thước của nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit đóng vai trò quan trọng đối với kiểu phối trí của Pd(II) với phối tử thiosemicabazon chứa antraxen. Kết quả này cũng phù hợp với tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ (xem Phần 3.6). Ngoài ra, các phức chất đều thể hiện tương tác π - π liên phân tử ở trạng thái rắn với khoảng

cách giữa các vòng antraxen khoảng 3,363-3,383 Å.

Đối với các phức chất Pd(II) chứa pyren, cấu trúc tia X cho thấy Pd(II) liên kết với hai nguyên tử N và hai nguyên tử S của hai phối tử thiosemicabazon, tạo thành cấu hình vuông phẳng biến dạng. Nguyên nhân của sự biến dạng là do hai phối tử trong các phức chất Pd(II) chứa pyren tồn tại ở dạng cis với tương tác π - π nội phân tử giữa hai vòng thơm. Cấu trúc này trái ngược với cấu trúc dạng trans của các phức chất Pd(II) chứa antraxen và tương tự với cấu trúc dạng cis của Ni-7cPTSC. Đối với Pd-MePTSC có nhóm thế methyl kích thước nhỏ, các phân tử tạo thành cấu trúc một chiều với tương tác π - π liên phân tử (3,442 Å) trong đó các vòng pyren có diện tích xen phủ lớn.



Hình 3.26. Cấu trúc tia X của a) Pd-MeATSC và b) Pd-EtATSC

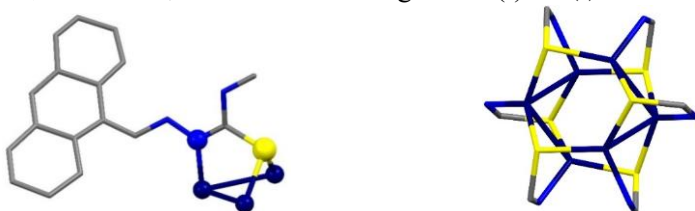


Hình 3.31. a) Cấu trúc tia X của Pd-MePTSC; b) Tương tác π - π

3.5.4. Cấu trúc tia X của các phức chất Cu(I)

Cấu trúc nhiễu xạ tia X đơn tinh thể của Cu(I)-MeATSC và Cu(I)-EtATSC cho thấy, ở trạng thái rắn, phức chất có 6 ion Cu(I) và 6 phối tử H-MeATSC/H-EtATSC đã bị deproton hóa hoặc bốn ion Cu(I) và bốn phối tử H-MeATSC/H-EtATSC đã bị deproton hóa. Cấu trúc thể hiện 1 phối tử H-MeATSC/H-EtATSC liên kết với ba ion Cu(I) trong

đó nguyên tử S liên kết với 2 nguyên tử Cu(I) và nguyên tử N của hợp phần thioamit liên kết với 1 nguyên tử Cu(I) khác (Hình 3.35). Điều khác thường ở đây là nguyên tử N của hợp phần imin không tham gia phối trí với ion Cu(I). Có thể do hiệu ứng lập thể của hợp phần antraxen làm cho nguyên tử N này khó tiến lại gần ion Cu(I) hơn. Cấu trúc sáu nhân và bốn nhân này rất bền vững, có thể do được hình thành từ Cu(I) là một axit mềm và S là một bazơ mềm liên kết với nhau chặt chẽ. Ngoài ra, nó còn được bền hóa bởi tương tác Cu(I)-Cu(I).



Hình 3.35. Cấu trúc sáu nhân Cu_6S_6 của $Cu(I)$ -MeATSC

3.5.5. Cấu trúc tia X của các phức chất $Cu(II)$

Sự khác biệt về cấu trúc của hai phức chất Cu -7cATSC (dạng trans) và Cu -5cATSC (dạng cis) có thể do sự chồng chập của vòng bảy cạnh (không phẳng) so với vòng năm cạnh (gần phẳng) ở nguyên tử $N^{(4)}$ -thioamit. Đối với Cu -5cATSC, hai phối tử sắp xếp dạng cis do tương tác π - π nội phân tử. Chúng tôi cho rằng do hiệu ứng lập thể của vòng bảy cạnh, hai phối tử trong Cu -7cATSC sắp xếp dạng trans.

Hợp phần cacbonyl chứa antraxen hay pyren không ảnh hưởng tới cấu trúc vuông phẳng dạng trans của nguyên tử kim loại trung tâm $Cu(II)$. Yếu tố quyết định tới dạng hình học của phức chất Cu -7cATSC và Cu -7cPTSC có lẽ do nhóm thế chồng chập hexametylen ở nguyên tử $N^{(4)}$ -thioamit. Hai cấu trúc đều có tâm đối xứng và thể hiện tương tác π - π liên phân tử qua vòng antraxen hoặc pyren.

3.5.6. Cấu trúc tia X của các phức chất $Zn(II)$

Các phức chất Zn(II) chứa antraxen có cấu trúc tứ diện lệch. Kích thước của nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾ không ảnh hưởng tới tương tác liên phân tử của các phức chất, đều quan sát được liên kết π - π ở trạng thái rắn.

3.6. Tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ

Kết quả thấy rằng phức chất đối xứng luôn bền hơn một chút so với phức chất bất đối xứng tương ứng tối thiểu khoảng 4-5 kcal/mol. Do vậy độ bền tương đối của hai dạng phối trí chưa thể giúp giải thích hoàn toàn sự hình thành bất thường của cấu trúc bất đối xứng trong Pd-MeATSC và Pd-EtATSC. Tuy nhiên giá trị ΔG nhỏ hơn của Pd-MeATSC và Pd-EtATSC so với của Pd-5cATSC và Pd-7cATSC cho thấy vai trò của nhóm thế trên nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamid đối với cấu trúc của phức chất.

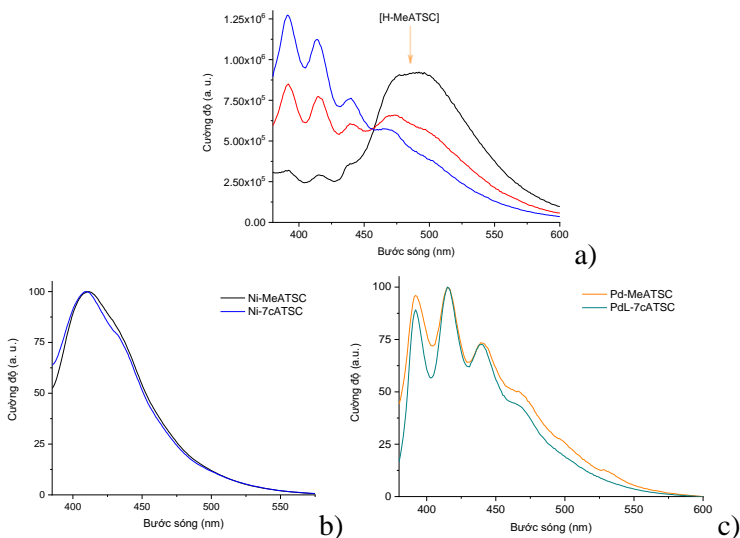
3.7. Nghiên cứu các phối tử và phức chất bằng phổ hấp thụ điện tử và phổ phát xạ huỳnh quang

3.7.1. Phổ hấp thụ điện tử và phổ phát xạ huỳnh quang của các phối tử và phức chất chứa antraxen

Các hợp chất đều cho dải hấp thụ rất mạnh ở ~ 260 nm ($\epsilon_{\max} = 2,3-3,1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) và dải hấp thụ mạnh ở ~ 390 nm ($\epsilon_{\max} = 2,3-5,2 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Dải hấp thụ thứ hai được qui gán cho chuyển mức HOMO \rightarrow LUMO hoặc $^1A_g \rightarrow ^1B_{1u}$. Đáng chú ý, các phối tử chứa antraxen và phức chất Pd(II) của chúng đều cho dải hấp thụ có cấu trúc dao động điện tử ở ~ 390 nm. Tuy nhiên, Ni-MeATSC và Ni-7cATSC cho dải hấp thụ không cấu trúc và giãn rộng, trải từ 350 nm đến 530 nm, cho thấy có sự tồn tại tương tác giữa hai vòng antraxen trong các phức chất Ni(II).

Phối tử H-MeATSC phát xạ excime động trong CH₂Cl₂ bằng với dải phát xạ không cấu trúc có cực đại ở 475 nm và dải phát xạ này yếu dần, dải ở ~ 390 nm có cường độ tăng dần (Hình 3.45). Phối tử H-

7cATSC chứa antraxen với nhóm thế cồng kềnh hơn có tính chất phát quang tương tự như H-MeATSC. Đối với các phức chất Pd(II) chứa antraxen, chỉ quan sát được dải phát xạ có cấu trúc dao động-điện tử với cực đại tại 392-393 nm tương tự như antraxen tự do (Hình 3.47b). Như vậy, trong dung dịch các vòng antraxen của phức chất Pd(II) không ở gần nhau tạo tương tác π - π nội phân tử và liên phân tử, phù hợp với cấu trúc vuông phẳng dạng trans của các phức chất Pd(II) xác định được bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể (xem Phần 3.5.3). Đối với các phức chất Ni(II) chứa antraxen, chỉ quan sát được dải phát xạ giãn rộng không cấu trúc có cực đại ở \sim 410 nm. Chúng tôi cho rằng các vòng antraxen ở khoảng cách gần nhau để tạo tương tác π - π , nhưng với diện tích xen phủ nhỏ.

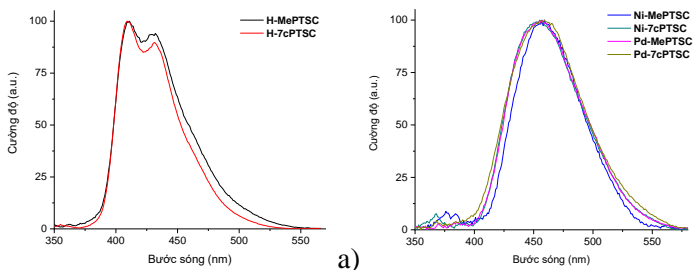


Hình 3.45. Phổ phát xạ của a) HMeATSC, b) phức chất Ni(II), c) phức chất Pd(II) chứa antraxen trong CH_2Cl_2

3.7.2. Phổ hấp thụ điện tử và phổ phát xạ huỳnh quang của các phối tử và phức chất chứa pyren

Phổ hấp thụ UV-Vis của các phối tử cho bốn dải hấp thụ mạnh ($\epsilon = 2.1-4.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bao gồm dải **I** trong vùng UV ở 230-240 nm và các dải **II** (280-300 nm), **III** (380-390 nm), và **IV** (400-420 nm) trong vùng khả kiến. Các phức chất cho các dải hấp thụ tương tự nhưng dải **III** và **IV** chồng chập lên nhau. Đáng chú ý, sự giãn rộng của dải **III** và **IV** trong các phức chất cho thấy tương tác exciton giữa hai vòng pyren.

H-MePTSC và H-7cPTSC cho dải phát xạ ở ~ 410 nm với cấu trúc dao động-điện tử (vibronic) trong khi các phức chất cho dải phát xạ không cấu trúc ở $\sim 450-460$ nm. Dải phát xạ không cấu trúc và giá trị chuyển dịch Stokes lớn giúp khẳng định phát quang của các phức chất là dạng excime. Ngoài ra, phát xạ của các phối tử là dạng monome. Kết quả này hoàn toàn phù hợp với tương tác $\pi-\pi$ nội phân tử như đã phân tích ở cấu trúc tia X và $^1\text{H-NMR}$. Khi pha loãng nhiều lần dung dịch CH_2Cl_2 của các phức chất Ni(II) và Pd(II) có tương tác $\pi-\pi$ nội phân tử không làm thay đổi cực đại phát xạ, giúp khẳng định bản chất phát xạ excime “tĩnh”.



Hình 3.47. Phổ phát xạ của a) phối tử chứa pyren và b) phức chất Ni(II), Pd(II) chứa pyren trong CH_2Cl_2

KẾT LUẬN

1. Đã tổng hợp thành công 9 phối tử thiosemicabazon chứa antraxen/pyren và 28 phức chất Ni(II), Cu(I), Cu(II), Zn(II), Pd(II) của chúng. Các phối tử H-5cATSC, H-7cATSC, H-EtPTSC, H-5cPTSC, và H-7cPTSC và tất cả các phức chất trong luận án này chưa được đề cập trong công trình nghiên cứu nào.
2. Đã nghiên cứu các phối tử và phức chất bằng phương pháp phổ IR, ESI-MS, và $^1\text{H-NMR}$. Đã nghiên cứu cấu trúc của 5 phối tử (H-MeATSC, H-EtATSC, H-MePTSC, H-EtPTSC, và H-7cPTSC) và 22 phức chất bằng phương pháp nhiễu xạ tia X đơn tinh thể. Các phức chất Ni(II), Pd(II), Zn(II), Cu(II) tồn tại dạng cấu trúc đơn nhân, gồm một nguyên tử kim loại và hai phối tử thiosemicabazon. Các phức chất Cu(I) tồn tại dạng cấu trúc bốn nhân hoặc sáu nhân với tỉ lệ kim loại:phối tử là 1:1.
 - i. Các phức chất Ni(II) chứa antraxen và pyren tồn tại dạng vuông phẳng với cấu hình cis do tương tác π - π nội phân tử của các vòng antraxen/pyren, trừ trường hợp của Ni(II)-EtPTSC. Thay đổi nhóm thế ở nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit không làm thay đổi cấu trúc dạng cis của các phức chất Ni(II). Phổ huỳnh quang cho thấy tồn tại tương tác π - π nội phân tử của các vòng thơm trong dung dịch.
 - ii. Các phức chất Pd(II) với phối tử thiosemicabazon chứa antraxen tồn tại dạng vuông phẳng với cấu hình trans bất đối xứng (dạng 4-5) với nhóm thế nhỏ hơn ở nguyên tử N⁽⁴⁾-thioamit hoặc cấu hình trans đối xứng (dạng 5-5) với nhóm thế lớn hơn. Tính toán lý thuyết phiếm hàm mật độ góp phần giải thích xu hướng tạo thành phức chất bất đối xứng và đối xứng. Các phức chất Pd(II) với phối tử thiosemicabazon chứa pyren tồn tại ở cấu hình cis và không phụ thuộc vào kích thước nhóm

- thể ở nguyên tử $N^{(4)}$ -thioamit. Kết quả phổ huỳnh quang cho thấy các phức chất phát xạ excime tĩnh kể cả ở nồng độ thấp.
- iii. Các phức chất Cu(I) thể hiện cấu trúc bốn nhân và sáu nhân. Phổ 1H -NMR chứng minh hai cấu trúc này tồn tại một dạng cân bằng động trong dung dịch. Tùy theo điều kiện kết tinh mà một dạng sẽ chiếm ưu thế hơn. Các phối tử có nhóm thế cồng kềnh ở nguyên tử $N^{(4)}$ -thioamit không có khả năng tạo phức chất Cu(I) và bị oxi hóa thành phức chất Cu(II).
- iv. Các phức chất Cu(II) có cấu trúc vuông phẳng dạng cis, hoặc trans, tùy thuộc vào hợp phần cacbonyl và nhóm thế ở nguyên tử $N^{(4)}$ -thioamit. Phức chất Zn(II) luôn thể hiện cấu trúc tứ diện với mọi phối tử.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ

Công bố trên tạp chí quốc tế

- Minh-Hai Nguyen, Thi-Thuy-Ha Khuat, Hung-Huy Nguyen, Thi-Hien Dinh. Ni(II), Pd(II) Complexes with Pyrene-based Thiosemicarbazones: Syntheses, Molecular Structures and Excimeric Emissions. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **2019** 645(2), 113.
- Minh-Hai Nguyen, Thi-Thuy-Ha Khuat, Hung-Huy Nguyen, Quan-Manh Phung, Thi-Hien Dinh, Emissive Pd(II) thiosemicarbazones bearing anthracene: New complexes with unusual coordination mode. *Inorganic Chemistry Communications* **2019** 102, 120-125.
- Minh-Hai Nguyen, Thi-Thuy-Ha Khuat, Danh-Quang Do, Hung-Huy Nguyen; Thi-Hien Dinh, Anthracene-based Ni(II) Thiosemicarbazones with Novel Intramolecular π - π Stacks. *Inorganic Chemistry Communications* **2020** 118, 107994.

Công bố trên tạp chí quốc gia

- Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà. “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Cu(II) với phối tử hexamethylenethiosemicabazon chứa hợp phần pyren”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2016, 21, (4), Tr.41-46.
- Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà, Nguyễn Hùng Huy. “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Zn(II) với phối tử hexamethylenethiosemicabazon chứa hợp phần antraxen”, Tạp chí khoa học và công nghệ -ĐHQGHN Tập 32, số 4 (2016), tr. 99-104.
- Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà. “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Ni(II) với phối tử 4-

- ethylthiosemicacbazon chứa hợp phần pyren”, Tạp chí Hóa học, 2017, 55(5E1,2) 184-187.
- Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà. “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Pd(II) với phối tử 4-ethylthiosemicacbazon chứa hợp phần pyren”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2017, 22, (4), Tr.134-139.
 - Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà. “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Cu(I) với phối tử 4-ethylthiosemicacbazon chứa hợp phần antraxen”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2018, 23, (1), Tr.114-120.
 - Nguyễn Minh Hải, Nguyễn Thị Mai Hạnh, Khuất Thị Thuý Hà, “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Cu(I) với phối tử 4-methylthiosemicacbazon chứa hợp phần antraxen”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2018, 23, (3), Tr.136-143.
 - Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà, “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Cu(II) với phối tử 4-tetrametilen và 4-hexametilentiosemicacbazon chứa hợp phần antraxen”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2018, 23, (3), Tr.144-151.
 - Nguyễn Minh Hải, Khuất Thị Thuý Hà, “Tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc của phức chất Ni(II) với phối tử 4-ethylthiosemicacbazon và 4-phenylthiosemicacbazon chứa hợp phần antraxen”, Tạp chí Phân tích Hóa, Lý và Sinh học, 2018, 23, (3), Tr.129-135.