

# Tổng hợp hiệu quả và tính chất quang của một số salophen dùng làm chemosensor quang trong phân tích ion kim loại chuyển tiếp

Nguyễn Quang Trung\*, Phạm Thị Phương Nam, Vũ Đức Lợi, Nguyễn Văn Tuyền

*Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam*

Ngày nhận bài 12/10/2018; ngày chuyển phản biện 15/10/2018; ngày nhận phản biện 22/11/2018; ngày chấp nhận đăng 29/11/2018

## **Tóm tắt:**

Các phối tử bazơ Schiff dạng salen với hệ điện tử  $\pi$  liên hợp thường hấp thụ tử ngoại và phát huỳnh quang mạnh ngay cả khi có hay không có các ion kim loại, có khá nhiều bài báo về sensor quang dạng salen nhằm phân tích các ion kim loại như  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . Trong nghiên cứu này, các phối tử salophen có nhóm thế ở vị trí 5 trong vòng salicyl được điều chế từ 1,2-phenylenediamine và các salicylaldehyd với hiệu suất cao (>90%) bằng sự hỗ trợ của siêu âm. Các đặc trưng phổ của chúng như NMR, IR và ESI-MS đã được nghiên cứu và tính chất hấp thụ UV-Vis, phát xạ huỳnh quang của chúng cũng được xác định. Hy vọng các phối tử salophen tổng hợp được này hoàn toàn có thể làm sensor có độ nhạy và độ chọn lọc cao cho phân tích các ion kim loại chuyển tiếp như  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .

**Từ khóa:** dẫn xuất, salophen, tính chất quang, tổng hợp.

**Chỉ số phân loại:** 1.4

## **Mở đầu**

Sử dụng và phát triển các sensor trong phân tích nhanh là một đòi hỏi của sự phát triển, nhất là trong thời kỳ cách mạng công nghiệp 4.0 ngày nay. Các bazơ Schiff được xem như là các phối tử thuận tiện nhất cho việc định lượng các ion kim loại [1], trong số các bazơ Schiff đó phải kể đến nhóm các bazơ Schiff dạng salen, được điều chế từ phản ứng ngưng tụ của 1,2-diamin với salicylaldehyd và các dẫn xuất của nó. Trong nghiên cứu của Mohamad Bagher Gholivand và đồng nghiệp, một sensor quang chọn lọc  $Cu^{2+}$  dựa trên *N,N'*-bis(salicyliden)-1,2-phenylenediamin (salophen) đã được chế tạo, sensor này có thể phát hiện ion đồng trong vùng  $5,01 \times 10^{-8}$  đến  $6,32 \times 10^{-4}$  M với giới hạn phát hiện  $4,7 \times 10^{-8}$  M [2]. Trong một nghiên cứu khác, Duraisamy Udhayakumari và đồng nghiệp đã sử dụng sensor làm từ một salophen đơn giản, *N,N'*-bis(5-nitrosalicyliden)-1,2-phenylenediamin để phát hiện ra các ion  $Hg^{2+}$  với giới hạn phát hiện là  $1 \mu g l^{-1}$  [3]. Các ion kẽm  $Zn^{2+}$  cũng có thể được phát hiện bằng các sensor huỳnh quang làm từ salophen [4] hay từ một salen [5]. Để cải thiện khả năng phát hiện của các sensor, các dẫn xuất salen với nhiều đặc tính quý như dễ tan trong nước đã được tổng hợp nhằm có thể phát hiện ra ion kim loại trong môi trường phù hợp như trong trường hợp phát hiện  $Cu^{2+}$  trong nước và trong tế bào sống [6].

Mặc dù salophen được tổng hợp khá dễ dàng nhưng hiệu suất phản ứng chưa cao (72%) [4]. Trong một nghiên cứu

gần đây, chúng tôi đã tổng hợp hiệu quả salophen với sự hỗ trợ của siêu âm đạt hiệu suất cao. Để tiếp tục phát triển các sensor quang dựa trên các salophen và dẫn xuất, trong nghiên cứu này chúng tôi tiếp tục tiến hành tổng hợp hiệu quả một số dẫn xuất salophen bằng sự hỗ trợ của siêu âm và đánh giá các tính chất quang của chúng.

## **Vật liệu và phương pháp**

### ***Hóa chất và dụng cụ***

Các hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này được mua từ các nhà cung cấp trên thị trường và không qua khâu làm sạch lại. Các dung môi sử dụng được chưng cất phân đoạn trong điều kiện phòng thí nghiệm. Phổ MS được đo trên máy Agilent 6310 Ion Trap. Phổ IR ( $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) được đo trên máy Perkin-Elmer Spectrum Two. Phổ  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz) và  $^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz) được đo trên máy cộng hưởng từ Bruker Avance 500 với chất chuẩn nội TMS.

Các dẫn xuất của salicylaldehyd được điều chế ở Phòng Hóa học xanh, Viện Hóa học theo quy trình phản ứng Reimer-Tiemann cải tiến có sử dụng siêu âm [7].

### ***Phương pháp điều chế các bazơ Schiff salophen***

Phương pháp chung để tổng hợp các salophen theo tài liệu đã công bố [8], cụ thể cho lần lượt vào bình cầu loại 50 ml có chứa 30 ml etanol một lượng 4,6 mmol (0,5 g) 1,2-phenylen diamin và 9,2 mmol salicylaldehyd, khuấy

\*Tác giả liên hệ: Tel: 0909901871; Email: trungquang\_cnhh@yahoo.com

# Efficient synthesis and photophysical properties of some salophens to produce optical chemosensors for the analysis of transition metal ions

Quang Trung Nguyen\*, Thi Phuong Nam Pham, Duc Loi Vu, Van Tuyen Nguyen

Institute of Chemistry, Vietnam Academy of Science and Technology

Received 12 October 2018; accepted 29 November 2018

## Abstract:

Salen-type Schiff base ligands with big  $\pi$ -conjugated systems usually exhibit strong UV-Vis absorption and fluorescence with or without metal ions, and there are many reports on the salen-type optical chemosensors for the analysis of metal ions, such as  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ . In this study, salophen-type ligands derived from 1,2-phenylenediamine and 5-substituted salicylaldehydes were prepared efficiently using ultrasounds. These ligands were characterised by specific spectroscopies including NMR, IR and ESI-MS, and their photophysical properties of UV-Vis absorption and fluorescence were determined as well. The salophen ligands can be used as highly selective and sensitive chemosensors for the detection of some transition metal ions such as  $Hg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  hopefully.

**Keywords:** derivatives, photophysical properties, salophen, synthesis.

**Classification number:** 1.4

đều ở nhiệt độ phòng trong 15 phút rồi thực hiện phản ứng trong bể siêu âm Power Sonic405 trong 90 phút. Sau khi phản ứng kết thúc, để nguội, có những tinh thể màu cam xuất hiện và lắng xuống. Cô quay dưới áp suất kém để loại hết dung môi và nước. Tiến hành làm sạch bằng sắc ký cột điều chế với silicagel 230-400 mesh, hệ dung môi triển khai là *n*-hexan:EtOAc (9:1), thu được các sản phẩm màu từ vàng đến vàng cam. Sản phẩm thu được tan trong các dung môi phân cực như metanol, etanol, etylacetat, chloroform, dichlorometan, ít tan trong eter dầu hỏa, *n*-hexan. Sản phẩm được kết tinh trong etyl acetat, sau đó tinh thể được mang đi đo các đặc trưng phổ học Mass, IR,  $^1H$ -NMR và  $^{13}C$ -NMR.

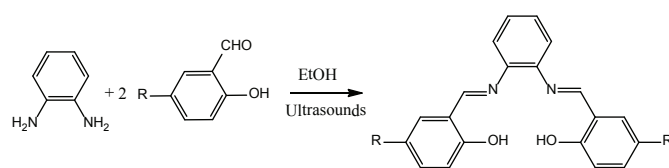
**Phương pháp đánh giá tính chất quang của các salophen tổng hợp được**

Tính chất quang của các sản phẩm salophen được đánh giá bằng phổ UV-Vis và phổ huỳnh quang. Mẫu được dùng để đo UV-Vis hòa trong dung môi  $CH_2Cl_2$  ở nồng độ  $2 \times 10^{-5}$  M, phổ UV-Vis được đo trên máy Lambda UV-35. Các mẫu vàng cam dạng bột thu được dùng để đo huỳnh quang trên máy Fluorolog (Horiba) tại Trung tâm Phân tích, Viện Hóa học.

## Kết quả và thảo luận

### Tổng hợp và đặc trưng

Các phối tử được tổng hợp theo sơ đồ 1 từ 1 đương lượng mol 1,2-phenylenediamin với 2 đương lượng mol salicylaldehyd (hoặc các dẫn xuất) trong dung môi etanol. Các phối tử sạch thu được sau khi kết tinh lại trong ethylacetat và đem đo đặc các đặc trưng phổ.



R	Phối tử
R = H	Salophen (1)
R = Cl	5-Clsalophen (2)
R = <i>t</i> -bu	5- <i>t</i> -busalophen (3)
R = MeO	5-MeOsalophen (4)

Sơ đồ 1. Tổng hợp các phối tử salophen.

*N,N'*-Bis(salicyliden)-1,2-phenylenediamin (salophen): 1,35 g chất rắn vàng cam (93%). ESI-MS ( $m/z$ ) 317  $[M+H]^+$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm): 13,04 (s, 2 H, 2 OH); 8,61 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,36 - 7,31 (m, 6 H); 7,22 (m, 2H); 7,02 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2 H); 6,90 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm): 163,74 (2 CH=N); 161,37 (2 C-OH); 142,56; 133,41; 132,37; 127,72; 119,75; 119,26; 119,01; 117,55 (16  $C_{Ar}$ ). IR (KBr) ( $cm^{-1}$ ): 3055 (v, C-H), 2557 (v, O-H), 1613 (v, C=N), 1561, 1481 (v, C=C), 1276 (v, C-N), 1192 (v, C-O), 910, 760 ( $\delta$ , C-H). UV-Vis ( $2 \times 10^{-5}$  M,  $CH_2Cl_2$ , nm) ( $\epsilon$ ): 296 (26755), 335 (32595).

*N,N'*-Bis(5-Chlorosalicyliden)-1,2-phenylenediamin (5-Clsalophen): chất rắn màu vàng cam (94%). ESI-MS ( $m/z$ ) 385  $[M+H]^+$ .  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm): 12,99 (s, 2 H, 2 OH); 8,56 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,38 (m, 2 H); 7,35 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2 H); 7,30 (dd,  $J = 9,0$  và 2,5 Hz, 2 H); 7,23 (m, 2 H); 6,99 (d,  $J = 9,0$  Hz, 2 H).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm): 162,48 (2 CH=N); 159,89 (2 C-OH); 142,18; 133,28; 131,27; 128,24; 123,68; 119,91; 119,62; 119,19 (16  $C_{Ar}$ ). IR (KBr) ( $cm^{-1}$ ): 3052 (v, C-H), 2555 (v, O-H), 1613 (v, C=N), 1566, 1476 (v, C=C), 1274

(v, C-N), 1188 (v, C-O), 814, 722 ( $\delta$ , C-H). **UV-Vis** ( $2 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm) ( $\epsilon$ ): 294 (28175), 337 (28370).

*N,N'*-Bis(5-*t*-butylsalicyliden)-1,2-phenylendiamin (5-*t*-busalophen): chất rắn màu vàng cam (91%). **ESI-MS** (m/z) 429 [M+H]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm): 12,80 (s, 2 H, 2 OH); 8,63 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,41 (dd,  $J = 9,0$  và  $2,5$  Hz, 2 H); 7,35 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2 H); 7,32 (m, 2 H); 7,22 (m, 2H); 6,98 (d,  $J = 8,5$  Hz, 2H); 1,31 (s, 18 H). **<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm): 164,05 (2 CH=N); 159,14 (2 C-OH); 142,86; 141,61; 130,87; 128,63; 127,50; 119,65; 118,52; 117,12 (16 C<sub>Ar</sub>); 34,01 (2 C<sub>*t*-bu</sub>); 31,41 (6 C<sub>*t*-bu</sub>). **IR** (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3060 (v, C-H), 2561 (v, O-H), 1622 (v, C=N), 1568, 1487 (v, C=C), 1265 (v, C-N), 1176 (v, C-O), 822, 757 ( $\delta$ , C-H). **UV-Vis** ( $2 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm) ( $\epsilon$ ): 296 (16155), 342 (18015).

*N,N'*-Bis(5-Methoxysalicyliden)-1,2-phenylendiamin (5-MeOsalophen): chất rắn màu vàng cam (92%). **ESI-MS** (m/z) 377 [M+H]<sup>+</sup>. **<sup>1</sup>H-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz)  $\delta$  (ppm): 12,56 (s, 2 H, 2 OH); 8,59 (s, 2 H, 2 CH=N); 7,33 (m, 2 H); 7,22 (m, 2H); 6,98 (4 H); 6,88 (2 H); 3,79 (s, 6 H). **<sup>13</sup>C-NMR** ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$  (ppm): 164,43 (2 CH=N); 155,70 (2 C-OH); 152,22 (2 C-OMe); 142,61; 127,69; 120,82; 119,74; 118,81; 118,40; 115,38 (12 C<sub>Ar</sub>); 55,99 (2 C<sub>MeO</sub>). **IR** (KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3061 (v, C-H), 2539 (v, O-H), 1617 (v, C=N), 1569, 1489 (v, C=C), 1271 (v, C-N), 1162 (v, C-O), 1031, 822, 755 ( $\delta$ , C-H). **UV-Vis** ( $2 \times 10^{-5}$  M,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , nm) ( $\epsilon$ ): 294 (30795), 344 (31065).

Nhờ có sự hỗ trợ của siêu âm nên các sản phẩm thu được đều có hiệu suất cao (>90%), hiệu quả hơn hẳn so với trường hợp sử dụng hồi lưu (72%). Các sản phẩm thu được có màu vàng cam, chúng có phổ khối phù hợp với công thức đề nghị.

Trên phổ <sup>1</sup>H-NMR, nhóm OH vòng thơm do có sự tạo liên kết H nội phân tử nên tín hiệu xuất hiện trong vùng 12,56-13,04 ppm. Nhóm imin CH=N đặc trưng cho sự hình thành của các phối tử thường là pic đơn xuất hiện ở vùng 8,56-8,63 ppm. Các H vòng thơm xuất hiện trong vùng 6,88-7,41 ppm tùy từng dẫn chất. Các dẫn xuất 5-*t*-busalophen và 5-MeOsalophen có các proton của nhóm *t*-butyl dạng pic đơn ở 1,31 ppm và proton nhóm MeO dạng pic đơn ở 3,79 ppm tương ứng.

Phổ <sup>13</sup>C-NMR của các phối tử thu được có các tín hiệu đáng chú ý đặc trưng cho sự hình thành của các phối tử được khẳng định bằng các tín hiệu C của nhóm CH=N nằm trong vùng 162,48-164,43 ppm. Các carbon của nhóm C-OH có thể được thấy trong vùng 155,70-161,37 ppm. Các tín hiệu

C vòng thơm khác nằm trong vùng 115,38-152,22 ppm. Pic C của nhóm *t*-butyl thường có 2 tín hiệu nằm ở 34,01 ppm và 31,41 ppm. Pic C của nhóm MeO là 1 tín hiệu nằm ở 55,99 ppm.

Phổ IR của các phối tử thu được có các tín hiệu đặc trưng cho sự hình thành phối tử bởi tín hiệu dao động hóa trị của liên kết C=N xuất hiện ở 1613-1622  $\text{cm}^{-1}$ . Dao động hóa trị của liên kết O-H được thấy là tín hiệu yếu, rộng trong vùng 2551-2555  $\text{cm}^{-1}$ . Các dao động v của liên kết C-N và C-O xuất hiện trong vùng 1265-1276 và 1162-1192  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng.

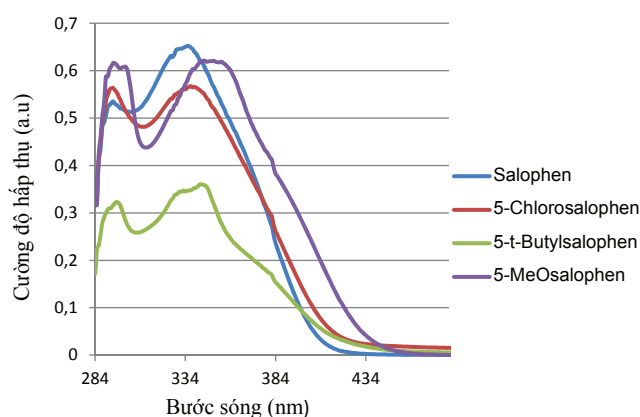
### Tính chất quang của các salophen tổng hợp được

Tính chất quang UV-Vis và huỳnh quang của các salophen tổng hợp được trình bày trong các giản đồ 1 và 2.

**Bảng 1.** Tính chất quang của các salophen tổng hợp được.

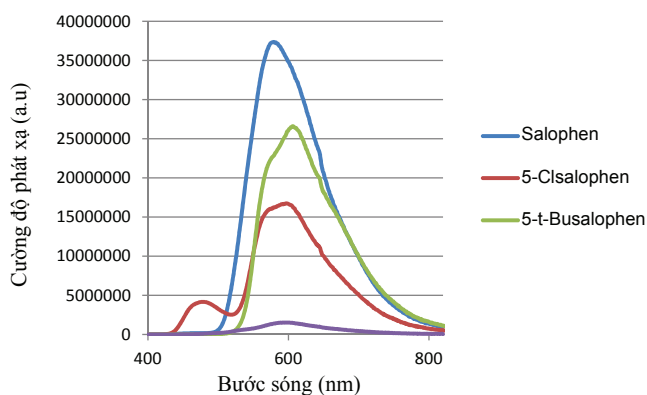
Tên hợp chất	$\lambda_{\text{abs}}$ ( $\epsilon$ )	$\lambda_{\text{em}}$ ( $\lambda_{\text{exc}}$ )
Salophen	296 (26755); 335 (32595)	579 (335)
5-Clsalophen	294 (28175); 337 (28370)	598 (337)
5- <i>t</i> -Busalophen	296 (16155); 342 (18015)	606 (342)
5-MeOsalophen	294 (30795); 344 (31065)	594 (344)

Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis cho thấy, phổ UV-Vis của phối tử không chứa nhóm thế salophen thường cho 2 đỉnh hấp thụ đáng chú ý ở 296 nm với hệ số  $\epsilon=26755 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  và 335 nm với hệ số  $\epsilon=32595 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (bảng 1), có thể tương ứng với sự dịch chuyển electron  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Khi có nhóm thế thì các phối tử đều cho 2 đỉnh hấp thụ ở các bước sóng tương đương với các đỉnh hấp thụ của salophen, cụ thể đỉnh hấp thụ thứ nhất nằm ở 294-296 nm, còn đỉnh hấp thụ thứ hai dịch chuyển nhẹ sang vùng có bước sóng dài hơn ở 337-344 nm, tuy nhiên cường độ hấp thụ lại khác nhau khá rõ rệt. 2 đỉnh hấp thụ của phối tử 5-*t*-busalophen đều thấp hơn nhiều so với các đỉnh hấp thụ của salophen với hệ số  $\epsilon=16155$  và  $18015 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , còn với 5-Clsalophen và 5-MeOsalophen thì cho đỉnh hấp thụ thứ nhất cao hơn salophen với hệ số  $\epsilon=28175$  và  $30795 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  tương ứng, nhưng đỉnh hấp thụ thứ hai lại thấp hơn salophen với hệ số  $\epsilon=28370$  và  $31065 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  tương ứng. Tính trên tổng thể thì khả năng hấp thụ UV-Vis của các phối tử thu được lần lượt sẽ là 5-MeOsalophen > salophen > 5-Clsalophen >> 5-*t*-Busalophen (giản đồ 1). Như vậy, các nhóm thế ở vị trí 5 trong vòng salicyl đã ảnh hưởng đáng kể đến khả năng hấp thụ UV-Vis của sản phẩm thu được.



Giản đồ 1. Phổ UV-Vis của các phối tử salophen tổng hợp được.

Phổ huỳnh quang của các sản phẩm thu được khi kích hoạt ở các bước sóng ứng với đỉnh hấp thụ UV-Vis cực đại thứ hai, cụ thể kích hoạt ở 335, 337, 342 và 344 nm cho các phối tử salophen, 5-Clisalophen, 5-*t*-Busalophen và 5-MeOsalo phen tương ứng. Kết quả phổ huỳnh quang thu được cho thấy cực đại phát xạ của các phối tử thu được lần lượt ở 579, 598, 606 và 594 nm tương ứng (bảng 1), tuy nhiên với các cường độ phát xạ thấp hơn khá nhiều so với trường hợp của salophen, thấp nhất là của 5-MeOsalo phen (giản đồ 2).



Giản đồ 2. Phổ huỳnh quang của các salophen thu được.

### Kết luận

Qua nghiên cứu này, một số salophen với các nhóm thế ở vị trí 5 trên vòng salicyl được tổng hợp dưới sự hỗ trợ của siêu âm đạt hiệu suất cao (>90%), các đặc trưng phổ như ESI-MS, NMR, IR của chúng đã được xác định cho thấy các kết quả phổ là phù hợp với các sản phẩm

tổng hợp được. Tính chất quang của các phối tử tổng hợp được cũng được đánh giá cho thấy, các nhóm thế đã ảnh hưởng rõ rệt đến khả năng hấp thụ UV-Vis và khả năng phát xạ huỳnh quang của các sản phẩm. Cụ thể, khả năng hấp thụ UV-Vis lần lượt là 5-MeOsalo phen > salophen > 5-Clisalophen >> 5-*t*-Busalophen, còn khả năng phát xạ huỳnh quang là salophen > 5-*t*-Busalophen > 5-Clisalophen >> 5-MeOsalo phen, như vậy hợp chất 5-MeOsalo phen hấp thụ UV-Vis tốt không phải là chất phát huỳnh quang tốt.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Wail Al Zoubi, NaDeem Al Mohanna (2014), “Membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores - A review”, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.*, **132**, pp.854-870.
- [2] Mohammad Bagher Gholivanda, Parisa Niroomandi, Abdullah Yari, Mohammad Joshagani (2005), “Characterization of an optical copper sensor based on *N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine”, *Analytica Chimica Acta*, **538**, pp.225-231.
- [3] Duraisamy Udhayakumari, Sivan Velmathi (2013), “Colorimetric and fluorescent sensor for selective sensing of Hg<sup>2+</sup> ions in semi aqueous medium”, *Journal of Luminescence*, **136**, pp.117-121.
- [4] Kundan Tayade, Suban K. Sahoo, Shweta Chopra, Narinder Singh, Banashree Bondhopadhyay, Anupam Basu, Nilima Patil, Sanjay Attarde, Anil Kuwar (2014), “A fluorescent “turn-on” sensor for the biologically active Zn<sup>2+</sup> ion”, *Inorganica Chimica Acta*, **421**, pp.538-543.
- [5] T. Sanjoy Singh, Pradip C. Paul, Harun A.R. Pramanik (2014), “Fluorescent chemosensor based on sensitive Schiff base for selective detection of Zn<sup>2+</sup>”, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. Biomol. Spect.*, **121**, pp.520-526.
- [6] Li Zhou, Peiying Cai, Yan Feng, Jinghui Cheng, Haifeng Xiang, Jin Liu, Di Wua, Xiangge Zhou (2012), “Synthesis and photophysical properties of water-soluble sulfonato-Salen-type Schiff bases and their applications of fluorescence sensors for Cu<sup>2+</sup> in water and living cells”, *Analytica Chimica Acta*, **735**, pp.96-106.
- [7] Yeshwant B. Vibhute, Subhash M. Lonkar, Mudassar A. Sayyed and Mohammad A. Baseer (2007), “Synthesis of substituted 2-hydroxyaryl aldehydes by the microwave-induced Reimer-Tiemann reaction”, *Mendeleev Commun.*, **17**, p.51.
- [8] Nguyễn Quang Trung, Đỗ Thị Ngọc Trúc, Nguyễn Văn Tuyền, Nguyễn Quốc Tuấn (2013), “Nghiên cứu tổng hợp hiệu quả *N,N'*-bis(salicylidene)-1,2-phenylen diimin”, *Tạp chí Hóa học*, **51(6ABC)**, tr.356-359.