Tạp chí Hóa học, T. 45 (6), Tr. 715 - 721, 2007

TỔNG HỢP, CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH SINH HỌC CỦA MỘT VÀI PHỨC CHẤT *CIS*-ĐICLORO(SAFROLE)(AMIN)PLATIN(II)

Đến Tòa soạn 9-2-2007

NGUYỄN THỊ THANH CHI, TRẦN THỊ ĐÀ

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

SUMMARY

Three complexes of platinum(II) including cis-[Pt(Saf)(piperridine)Cl_2] (P4), cis-[Pt(Saf)(aniline)Cl_2] (P5), cis-[Pt(Saf)(o-toluidine)Cl_2] (P6) have been synthesized. The structure of the complexes have been determinded by elemental analysis, molar conductivity, API MS, IR, Raman, electronic and ^{1}H NMR spectra studies. The biological test shown that complexes P4 exhibit antimicrobial activity on C.albicans, P5 on E. coli bacterium and F. oxysporum. P4 exhibit inhibitor activity on Hep-G2 cancel cell, P6 on Hep-G2 and RD cancel cell at concentration 1.7 - 3.2 μg/ml.

I - MỞ ĐẦU

Phức chất của platin được ứng dụng làm xúc tác cho nhiều quá trình tổng hợp hữu cơ trong công nghiệp như oxi hóa olefin, refoming trong hóa dầu...[1]. Phức chất platin(II) - olefin thường là chất trung gian quan trọng trong nhiều quá trình đó. Vì vậy, phức chất của platin(II) chứa olefin ngày càng dành được sự quan tâm ở nhiều phòng thí nghiệm trên thế giới [2, 3]. Tuy nhiên, phức chất của platin(II) với safrole (olefin được tách từ tinh dầu xá xị) hầu như chưa được nghiên cứu.

Trong bài báo trước [4], chúng tôi đã thông báo điều kiện tổng hợp và xác định cấu trúc của một số phức chất *trans*-[Pt(safrole)(amin thơm)Cl_2]. Tiếp theo, trong bài báo này chúng tôi trình bày kết quả: tổng hợp, cấu trúc và hoạt tính sinh học của một vài phức chất *cis*-đicloro (safrole)(amin)platin(II). Safrole có công thức CH_2=$CHCH_2C_6H_3OOCH_2$ được viết tắt là Saf.

II - THỰC NGHIỆM

1. Tổng hợp các phức

- Tổng hợp P1, P2, P3: Phức chất P1, P2 và P3 lần lượt được tổng hợp theo phương pháp mô tả trong tài liệu [5 - 7] tương ứng.

- Tổng hợp P4, P5, P6: Cho từ từ khoảng 1,5 mmol dung dịch safrole vào dung dịch bão hoà của 1 mmol P1, P2 và P3 tương ứng. Khuấy dung dịch phản ứng ở 30 ÷ 40^{o}C (đối với phức chất P4, P5) và 15 ÷ 20^{o}C (đối với phức chất P6) trong khoảng 6 giờ. Lọc, thu kết tủa và rửa lần lượt bằng dung dịch nước và rượu lạnh nhiều lần. Sản phẩm được kết tinh lại trong hỗn hợp rượu-nước.

2. Phương tiện và phương pháp nghiên cứu

- Hàm lượng Pt được xác định bằng phương pháp trọng lượng. Độ dẫn điện phân tử đo trên máy HI 88119 N của Mỹ tại Khoa Hóa học, Trường ĐH Sư phạm Hà Nội. Hàm lượng C, H, N được xác định bằng phương pháp phân tích tự động trên máy NCHS system.mth. Phân tử khối của các phức chất được xác định từ khối phổ đo trên máy 1100 Series LC - MSD - Trap - SL của hãng Agilent theo phương pháp API-MS (Atmosphere Presure Ionization Mass

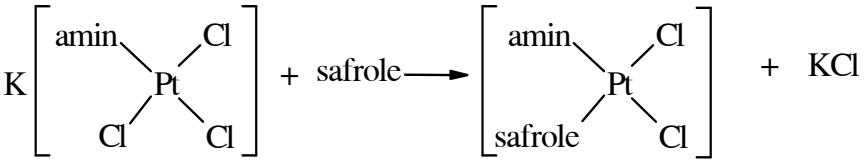
Spectrocopy). Phổ Raman ghi trên máy Micro Raman LABRAM trong vùng từ 4000 - 100 cm^{-1}. Phổ IR được ghi trên máy IMPAC-410-NICOLET trong vùng 4000 - 400 cm^{-1}. Phổ UV được ghi trên máy GBC Instrument - 2855. Phổ ^1H NMR của các phức chất được đo trên máy Brucker ADVANCE (500 MHz) tại Viện Hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Hoạt tính sinh học của các phức chất được thử tại Phòng thử nghiệm hoạt tính sinh học, Viện Hóa học Các hợp chất thiên nhiên, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Việc tổng hợp, xác định cấu trúc các phức chất đầu K[Pt(piperiđin)Cl_3] (kí hiệu là P1), K[Pt(anilin)Cl_3].H_2O (kí hiệu là P2), K[Pt(o-toluiđin)Cl_3].H_2O (kí hiệu là P3) đã được phân tích kỹ trong các tài liệu [5 - 7] tương ứng.

Theo qui luật ảnh hưởng trans, khi thay thế 1 nguyên tử clo trong phức chất K[Pt(amin)Cl_3] bởi 1 phân tử Saf sẽ tạo ra sản phẩm trong đó Saf ở vị trí cis so với amin. Phản ứng xảy ra như sau:



(P1, P2, P3) (P4, P5, P6)

amin: $C_5H_{10}NH$ (P1, P4), $C_6H_5NH_2$ (P2, P5), o-$CH_3C_6H_4NH_2$ (P3, P6)

Sau khi kết tinh lại, phức chất P4 có dạng hình kim màu ghi, phức chất P5, P6 có dạng tinh thể nhỏ màu nâu vàng và vàng trắng tương ứng. Khối lượng phân tử được xác định bằng phương pháp phổ khối, trên thiết bị LC-MSD-Trap-SL với nguồn bắn phá API. Đặc điểm của các phân tử phức chất nghiên cứu là có chứa 1 nguyên tử Pt và 2 nguyên tử Cl. Cả 2 nguyên tử này đều có đồng vị hàm lượng lớn: ^{35}Cl 75,77%, ^{37}Cl 24,23%, ^{194}Pt 32,9%, ^{195}Pt 33,8%, ^{196}Pt 25,3%, ^{198}Pt 7,2%. Từ đó cụm pic phân tử sẽ bao gồm rất nhiều pic và do vậy việc nhận ra pic ion phân tử là phức tạp. Theo quy ước, khối lượng phân tử được tính theo khối lượng của các đồng vị có hàm lượng lớn nhất. Như vậy khối lượng phân tử của các hợp chất nghiên cứu sẽ được tính với các đồng vị ^{12}C, ^1H, ^{14}N, ^{195}Pt, ^{35}Cl và ^{16}O. Do đó, nếu tính theo số khối quy tròn của các đồng vị thì, thí dụ khối lượng phân tử của P4 sẽ là M = 516. Từ những giá trị lý thuyết này ($M_{lý\ thuyết}$), chúng tôi đã quan sát và tìm ra ở phổ MS thực nghiệm của các phức chất P4, P5, P6 các pic có giá trị tương ứng ($M_{thực\ nghiệm}$). Hàm lượng Pt, C, H, N của các phức chất phù hợp với công thức dự kiến (bảng 1). Độ dẫn điện phân tử μ của dung dịch các phức chất đo ngay sau khi pha có giá trị 12 ÷ 15 $\Omega^{-1}.cm^2.mol^{-1}$ cho thấy các phức chất thu được là phức trung hoà không điện li (bảng 1).

Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức được qui kết dựa theo tài liệu [8, 4] và được liệt kê ở bảng 2.

Bảng 2 cho thấy, hầu hết các vân hấp thụ xuất hiện trên phổ IR thì cũng xuất hiện trên phổ Raman và đều đặc trưng cho các nhóm nguyên tử trong phân tử của các phức chất (do phát huỳnh quang mạnh nên không ghi được phổ Raman của P5, còn trên phổ Raman của P6 không quan sát thấy vân yếu ở vùng trên 3100 cm^{-1}).

Sự xuất hiện vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị ν_{Pt-N} ở vùng 666 ÷ 430 cm^{-1} trên phổ dao động của tất cả các phức chất P4 ÷ P6 và vân hấp thụ đặc trưng cho dao động hóa trị ν_{NH} ở vùng 3256 ÷ 3174 cm^{-1} (1 vân đối với của phức chất chứa amin bậc 1 là P4 và 2 vân đối với đối với phức chất chứa amin bậc 2 là P5, P6), giảm so với các amin tự do (3450 ÷ 3300 cm^{-1}) đã chứng tỏ có sự tạo phức của các amin với Pt(II) qua nguyên tử nitơ của amin.

Vân hấp thụ $\nu_{C=C}$ allyl ở Saf tự do thể hiện ở khoảng 1640 cm^{-1} [8]. Trên phổ dao động của các phức P4 ÷ P6, vân này thể hiện ở vùng 1628 ÷

1480 cm^{-1}. Tần số đặc trưng cho dao động hóa trị $\nu_{C=C}$ allyl ở các phức chất chuyển dịch về vùng tần số thấp như vậy cùng với sự xuất hiện vân đặc trưng cho dao động hóa trị $\nu_{Pt-C=C}$ trên phổ Raman của phức chất P4, P6 cho phép ta khẳng định trong phức chất P4 ÷ P6, Saf phối trí với Pt(II) qua liên kết đôi C=C ở nhánh allyl [1, 8].

Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất tổng hợp được chỉ ra ở bảng 3.

Bảng 1: Phân tử khối, hàm lượng nguyên tố, độ dẫn điện phân tử (μ) của các phức chất

Kí hiệu	Công thức phân tử	Phân tử khối, hàm lượng nguyên tố, (% lý thuyết/% thực nghiệm)					μ (Ω^{-1} cm^2 mol^{-1})
		$\frac{M_{lý\ thuyết}}{M_{thực\ nghiệm}}$	Pt hoặc $Pt+K_2SO_4$	C	H	N	
P4	$[Pt(Saf)(C_5H_{10}NH)Cl_2]$	$\frac{516}{516}$	$\frac{38,77}{38,45}$	-	-	-	15
P5	$[Pt(Saf)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	$\frac{524}{524}$	$\frac{37,43}{37,80}$	$\frac{36,85}{39,08}$	$\frac{3,65}{3,20}$	$\frac{2,69}{2,69}$	12
P6	$[Pt(Saf)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	$\frac{538}{538}$	$\frac{36,45}{36,24}$	$\frac{38,13}{36,37}$	$\frac{3,55}{4,04}$	$\frac{2,62}{2,79}$	14

Bảng 2: Các vân hấp thụ chính trên phổ IR và Raman của các phức chất

Phức chất		IR (cm^{-1}) / Raman (RAM) (cm^{-1})							
		ν_{NH}	$\nu_{CH\ (thơm,\ anken)}$	$\nu_{CH\ (béo)}$	δ_{NH}, $\nu_{C=C}$	ν_{Pt-N}	$\nu_{Pt-C=C}$	ν_{Pt-Cl}	δ_{PtCl2}
P4	IR	3174	3056	2942, 2864	1610, 1489	430	-	-	-
	RAM	3179	3070	2952, 2868	1628, 1502	666	372	324	190
P5	IR	3256, 3213	3090	2898	1599, 1494	449	-	-	-
P6	IR	3254, 3182	2981	2895	1582, 1480	479	-	-	-
	RAM	-	3067	2984	1590,1500	544	484	338	179

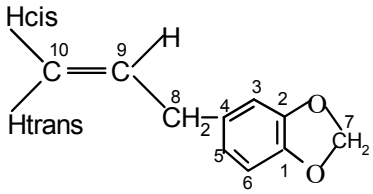
Bảng 3: Các vân hấp thụ trên phổ electron của các phức chất và safrol tự do

Hợp chất	Kí hiệu	λ_{max} (nm)/lgε		
Saf tự do		-	265 / 3,98	304 / 4,19
$[Pt(Saf)(C_5H_{10}NH)Cl_2]$	P4	202 / 4,52	-	288 / 3,24
$[Pt(Saf)(C_6H_5NH_2)Cl_2]$	P5	202 / 4,63	233 / 4,12	285 / 3,85
$[Pt(Saf)(o\text{-}CH_3C_6H_4NH_2)Cl_2]$	P6	205 / 3,97	259 / 3,68	288 / 3,48

Bảng 3 cho thấy, khác với phổ eletron của Saf và amin tự do [8], trên phổ electron của các phức chất P4 ÷ P6 đều xuất hiện vân hấp thụ ở khoảng 203 nm với cường độ mạnh (lgε = 3,97 ÷ 4,63), đây là vân do chuyển mức kèm chuyển điện tích từ Cl^- đến Pt(II) [9]. Ở vùng 233 ÷ 304 nm, trên phổ electron của các phức chất xuất hiện 1 hoặc 2 vân hấp thụ ở với cường độ khá mạnh, lgε = 3,24 ÷ 4,12 (ở Saf và amin thơm tự do tương ứng cũng thể hiện 2 vân nhưng khác biệt về giá trị λ_{max} và lgε), đây là do sự tổ hợp của các vân đặc trưng cho chuyển mức π - π^* ở phối tử với các vân do chuyển mức kèm chuyển điện tích từ Saf đến Pt(II) và ngược lại [9].

Để quy kết được chuẩn xác tín hiệu của các proton Saf trên phổ ^{1}H NMR của các phức chất tổng hợp được, chúng tôi dựa vào độ dịch chuyển hóa học (δ), cường độ, sự tách vân phổ do tương tác spin - spin, giá trị hằng số tách J đối với mỗi vân phổ và tài liệu [8]. Để thuận tiện cho việc phân tích phổ, số chỉ vị trí ở phối tử safrole được ghi như trong hình 1. Kết quả phân tích được trình bày ở bảng 4.

Bảng 4 cho thấy, có rất nhiều sự khác biệt giữa tín hiệu cộng hưởng của các proton của Saf trong các phức chất nghiên cứu so với tín hiệu tương ứng của chúng ở Saf tự do, đó là: Số tín hiệu cộng hưởng của proton trong các phức chất nhiều hơn 1 so với ở Saf tự do, nguyên nhân là do 2H8 ở Saf tự do tương đương và chúng thể hiện bởi 1 tín hiệu, còn ở các phức chất chúng trở nên không tương đương và thể hiện bởi 2 tín hiệu (chúng tôi kí hiệu là H8a và H8b). Độ chuyển dịch hóa học của tất cả các proton (trừ H8a, H9 và 2H10) đều tăng. Hình dạng (độ bội) của tất cả các proton trừ H3, H7 trong các phức chất và H5, H6 trong phức chất P4, P6 đều thay đổi. Điều này khẳng định Saf đã phối trí với Pt(II) qua C=C ở nhánh allyl.



Hình 1: Số chỉ vị trí cacbon ở phối tử Saf

Việc phân biệt H10cis, H10trans và giải thích sự không tương đương của 2 proton H8 ở safrole khi phối trí với Pt(II) đã được phân tích kỹ trong [4, 10].

Sự giảm mạnh độ chuyển dịch hóa học của các proton H9, H10 (những proton ở ngay trung tâm tạo phức) so với ở safrol tự do đã khẳng định sự phối trí của Saf với Pt(II) qua liên kết C=C của nhánh allyl theo kiểu liên kết ba tâm [4, 10]. Kiểu liên kết ba tâm này còn thể hiện rõ ở phức chất P4 qua tín hiệu vệ tinh (mũi tên ở hình 2a) do tương tác spin - spin của ^{195}Pt với H9, H10cis và H10trans. Khoảng cách giữa 2 tín hiệu vệ tinh này chính là giá trị hằng số tách $^2J_{PtH}$ và xác định được là ≈ 68 Hz. Giá trị này phù hợp với các công trình trước đây đã công bố về phức của Pt(II) với olefin [4, 10, 11].

Bảng 4: Tín hiệu proton của Saf trong các phức chất và Saf tự do δ(ppm); J(Hz)

Phức chất	H3	H5	H6	H7	H8a	H8b	H9	H10trans	H10cis
Saf tự do	6,65; d ^{4}J 1,5	6,60; dd ^{3}J 7,5; ^{4}J 1,5	6,70; d ^{3}J 7,5	5,85 s	3,26; d ^{3}J 6,5		5,90; m	5,04; m	5,02; m
P4	7,00; s	6,90; d ^{3}J 7,5	6,79; d ^{3}J 8,0	5,96 s	3,07, ov	3,52; dd ^{2}J 14,5; ^{3}J 6,0	4,75; m J_{PtH} 70	4,46; d ^{3}J 13,5; J_{PtH} 65	4,20; d ^{3}J 7,5 J_{PtH} 68
P5	6, 83; s	6,76, un	6,76, un	5,94 s	2,90; dd ^{2}J 15; ^{3}J 6,5 $^3J_{PtH}$ 50	3,40; dd ^{2}J 15; ^{3}J 7,0	4,74; br	4,44; br	3,97; br
P6	6,86; s	6,75, dd ^{3}J 9,0; ^{4}J 1,0	6,76, dd ^{3}J 9,0; ^{5}J 0,5	5,98s	2,86; dd ^{2}J 15; ^{3}J 6,5 $^3J_{PtH}$ 50	3,45; dd ^{2}J 15; ^{3}J 6,5	4,37; br	4,29; br	3,46; br

s: singlet (vân đơn); d: doublet (vân đôi); dd: doublet of doublets (vân đôi - đôi); m: multiplet (vân bội), br: broadened (vân rộng), ov: overlapped (bị xen lấp), un: unresolved (không phân giải).

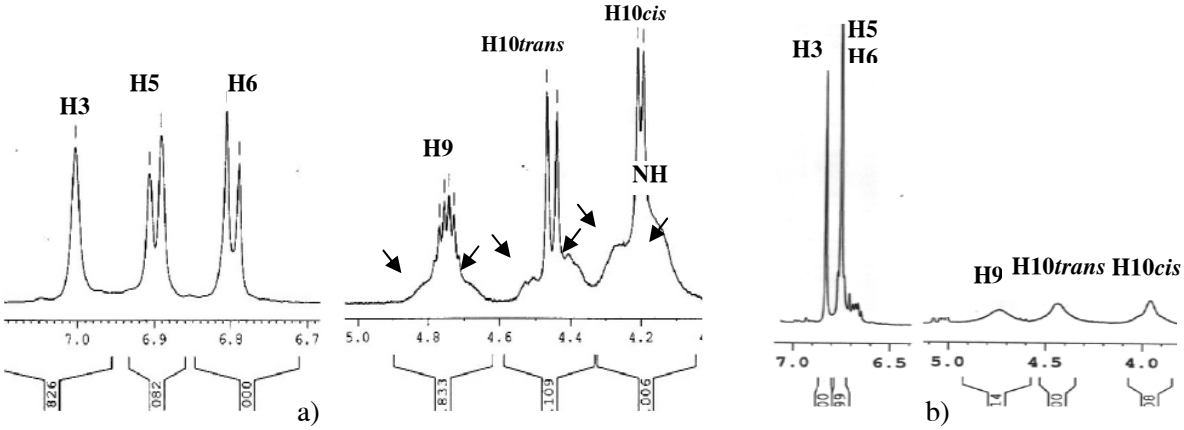
Ở phức chất P4, tín hiệu cộng hưởng của các proton thơm (H3, H5, H6) và proton anken (H9, H10cis và H10trans) có độ chuyển dịch hóa học, hình dạng và giá trị J phù hợp với lý thuyết (hình 2a) và giống với tín hiệu tương ứng của nó trong phức chất K[Pt(Saf)Cl_3] [10] và trong một số phức chất *trans*-[Pt(Saf)(amin thơm)Cl_2] [4]. Nhưng trên phổ của phức chất P5, P6, tín hiệu

cộng hưởng của H5 và H6 không phân giải rõ ràng, còn tín hiệu của H9, H10cis và H10trans thì thể hiện ở dạng vân tù (hình 2b). Chúng tôi cho rằng sự chắn xa của dòng điện vòng của amin thơm ở vị trí cis với safrole đã ảnh hưởng tới các proton thơm và proton anken của safrole. Ở piperiđin không có dòng điện vòng nên mặc dù nó ở vị trí cis so với Saf cũng không làm ảnh hưởng đến tín hiệu của các proton này.

Tương tự như trên, dựa vào độ chuyển dịch hóa học, cường độ vân phổ và đặc biệt là sự tách vân phổ do tương tác spin - spin của các proton và theo tài liệu [8, 12] chúng tôi đã quy kết được tín hiệu của các proton trong các amin phối trí với Pt(II) như trong bảng 5.

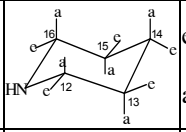
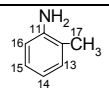
So sánh với các amin tự do [8] thì độ chuyển dịch hóa học của tất cả các proton tương ứng ở amin trong các phức chất nghiên cứu đều lớn hơn, đặc biệt là proton ở nhóm amino. Riêng ở phức chất P4, số proton không tương đương ở piperiđin phối trí tăng lên nhiều so với ở piperiđin tự do [8] và tín hiệu của chúng không phân giải rõ ràng như ở phức chất $K[Pt(piperiđin)Cl_3]$ [12] do ảnh hưởng bởi sự chắn xa của nhân thơm ở safrol. Điều đó chứng tỏ các amin này đã phối trí với Pt(II) qua N ở vị trí cis so với safrol.

Từ các kết quả phân tích và qui kết ở trên cho thấy cấu trúc của các phức tổng hợp được phù hợp với công thức đề nghị ở hình 3.

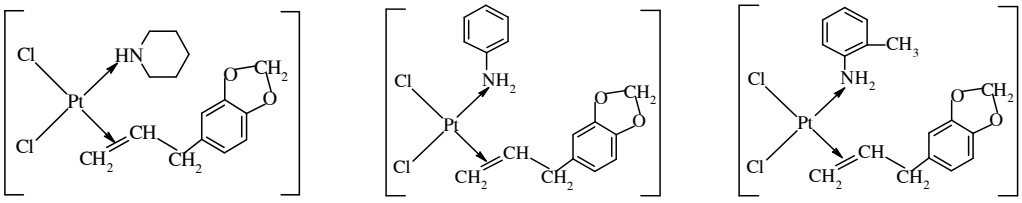


Hình 2: Tín hiệu cộng hưởng của H3, H5, H6, H9, H10trans và H10cis ở phức chất a) *cis*-$[Pt(Saf)(piperiđin)Cl_2]$ (P4), b) *cis*-$[Pt(Saf)(anilin)Cl_2]$ (P5)

Bảng 5: Tín hiệu proton của các amin trong các phức chất nghiên cứu, δ(ppm); J(Hz)

Chất	Am	H12	H13	H14	H15	H16	H 17	NH
P4		e: 3,13; d $^2J_{ca}$ 12 a: 3,37; m	e: 1,64; m a: 1,58; m	e: 1,62; m a: 1,46; m	e: 1,64; m a: 1,58; m	e: 3,01; d $^2J_{ca}$ 12 a: 3,27; m	–	4,15 br
P5		7,34; m	7,28; m	7,25; m	7,28; m	7,34; m	–	5,91 br
P6		–	7,29; d ^3J 7,5	7,18; t ^3J 7,0	7,22; td ^3J 7,0; ^4J 1,5	7,29; d ^3J 7,0	2,46; s	6,65 br

t: triplet (vân ba); td: triplet of doublet (vân ba đôi), các kí hiệu khác giống ở bảng 4.



(P4) (P5) (P6)

Hình 3: Cấu trúc của các phức chất tổng hợp được

Kết quả thử hoạt tính sinh học của các phức chất tổng hợp được trên 2 đối tượng là vi sinh vật kiểm định và tế bào ung thư ở người, bao gồm tế bào ung thư gan (Hep-G2), tế bào ung thư màng tim (RD) và tế bào ung thư phổi (LU) cho thấy, phức chất P4 kháng nấm men *C. albicans* và ức chế sự phát triển tế bào ung thư gan với hoạt tính rất mạnh (IC_{50} = 1,7 µg/ml), P5 kháng vi khuẩn *E. coli* (vi khuẩn gây bệnh đường ruột) và nấm mốc *F. oxysporum*. P6 ức chế cả 2 dòng tế bào ung thư Hep-G2 và RD với hoạt tính khá mạnh (bảng 6).

Bảng 6: Kết quả thử hoạt kháng vi sinh vật kiểm định và ức chế phát triển tế bào ung thư ở người

Phức chất	Nồng độ ức chế tối thiểu (MIC: µg/ml)							
	Vi khuẩn Gr (-)		Vi khuẩn Gr (+)		Nấm mốc		Nấm men	
	E. coli	*P. aeruginosa*	*B. subtillis*	*S. aureus*	*Asp. niger*	*F. oxysporum*	*S. cerevisiae*	*C. albicans*
P4	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	**50**
P5	**25**	> 50	> 50	> 50	> 50	**50**	> 50	> 50
	Nồng độ ức chế 50% đối tượng thử IC_{50} (µm/ml)							
	Hep-G2			RD			LU	
P4	**1,7**			> 5			-	
P5	>5			>5			-	
P6	**2,39**			**3,19**			>5	

Chú ý: MIC < 50, IC_{50} < 5 là có hoạt tính, còn MIC > 50, IC_{50} > 5 là không có hoạt tính

IV - KẾT LUẬN

Đã tổng hợp được 3 phức chất *cis*-đicloro(safrole)(amin)platin(II) chưa được mô tả trong các tài liệu là: *cis*-điclorosafrolepiperiđinplatin(II), *cis*-điclorosafroleanilinplatin(II) và *cis*-điclorosafrole *octho*toluiđinplatin(II). Cấu trúc của các phức chất đã được xác định dựa vào kết quả phân tích hàm lượng Pt, C, H, N, phân tử khối, đo độ dẫn điện phân tử, phân tích phổ IR, Raman, phổ hấp thụ electron, phổ API MS và phổ ^{1}H NMR.

Kết quả thử hoạt tính sinh học của 3 phức chất P4, P5 và P6 cho thấy, phức chất P4 kháng nấm men *C. albicans* và ức chế sự phát triển tế bào ung thư gan với hoạt tính rất mạnh, P5 kháng vi khuẩn *E. coli* và nấm mốc *F. oxysporum*, P6 ức chế cả 2 dòng tế bào ung thư gan và màng tim với hoạt tính khá mạnh

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Umberto Belluco. Organometallic and Coordination chemistry of platinum. Academic press London and NewYork (1974).
2. MR. Plutino, S. Otto, A. Roodt. Inorg Chem., 38, 1233 - 1238 (1999).
3. Lars Johansson, Mats Tilset, Jay A. Labinger. J. Am. Chem. Soc., 122, 10846 - 10855 (2000).

4. Nguyễn Thị Thanh Chi, Trần Thị Đà, cộng sự. Tạp chí Hóa học, T. 45, 2 (2007).
5. Dương Bá Vũ, Lê Hải Đăng. Tạp chí Khoa học Trường ĐHSPHN, 4, 109 - 112 (2001).
6. Nguyễn Thị Phương Chi, Trần Thị Đà, Chu Đình Kính. Tuyển tập báo cáo toàn văn, Hội nghị toàn quốc các đề tài NCKH cơ bản trong lĩnh vực Hóa lý và Hóa lý thuyết, 85 - 99 (2001).
7. Nguyễn Thị Thanh Chi, Hoàng Anh Tài. Tạp chí phân tích lý hóa sinh, 2007 (đã nhận đăng).
8. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. Ứng dụng một số phương pháp phổ nghiên cứu cấu trúc phân tử, Nxb. Giáo Dục (1999).
9. Trần Thị Đà, Nguyễn Hữu Đĩnh. Phức chất - Phương pháp tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc, Nxb. Khoa học và Kỹ thuật Hà Nội (2007).
10. Trần Thị Đà, Nguyễn Thị Thanh Chi. Tạp chí Phân tích Lý Hóa Sinh, 10(3), 1 - 4 (2005).
11. Toshio Kinugasa, Michiko Nakamura. Inorganic chemistry. 1968, 7(12), 2649 - 2651.
12. Nguyễn Hữu Đĩnh, Trần Thị Đà. J. Coord. Chem., Vol. 56(8), 683 - 689 (2003).