

**XÚC TÁC PHỨC AXETYLAXETONAT KIM LOẠI: TỔNG HỢP, ĐẶC TRƯNG VÀ ỨNG DỤNG**  
**METAL ACETYLACETONATE CATALYSTS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS**

**Phạm Thanh Huyền<sup>(1)</sup>, Đinh Thị Hải Hà<sup>(2)</sup>, Đào Văn Tường<sup>(1)</sup>**

<sup>(1)</sup>Khoa CN Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, <sup>(2)</sup>Đại học Dân lập Hải Phòng  
[pthuyen@mail.hut.edu.vn](mailto:pthuyen@mail.hut.edu.vn)

**TÓM TẮT**

*Bài báo trình bày kết quả của quá trình tổng hợp các hệ xúc tác phức axetylaxetonat kim loại như Fe, Cu, Mn, Al, V, Co. Xúc tác được nghiên cứu đặc trưng bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như IR, UV-Vis, AAS. Hoạt tính xúc tác được xác định với phản ứng oxi hóa saccaroza. Kết quả cho thấy xúc tác Fe(acac)<sub>3</sub> và Cu(acac)<sub>2</sub> cho hoạt tính và hiệu suất chuyển hóa saccaroza thành axit cacboxylic cao với thời gian phản ứng ngắn.*

**ABSTRACT**

*Metal acetylacetonate catalysts such as Fe, Cu, Mn, Al, V, Co were synthesized and characterized by IR, UV-Vis, AAS. Catalytic activities were determined by the oxidation of sucrose. The results show that Fe(acac)<sub>3</sub> and Cu(acac)<sub>2</sub> have the highest activities and yields with short reaction time.*

**1. GIỚI THIỆU**

Axetylaxetonat kim loại là các phức trung tính, ổn định trong không khí và hoà tan với nhiều dung môi hữu cơ. Axetylaxetonat kim loại có thể sử dụng làm xúc tác cho nhiều phản ứng như: phản ứng oxy hoá, isome hoá, hydro hoá, dehydro hoá, este hoá... Khi sử dụng làm xúc tác, nó có thể ở dạng phức nguyên chất hay tạo phức hỗn hợp với các ligand khác hoặc mang trên chất mang [1-4].

Bằng quá trình oxi hóa, từ saccaroza có thể nhận được các axit cacboxylic và dicarboxylic như: axit D-saccaric, D-gluconic, tactronic, tactaric, succinic, xitric, oxalic, axetic... Các axit cacboxylic và dicarboxylic nhận được từ quá trình oxi hóa saccaroza có thể được sử dụng để điều chế phức làm phân bón qua lá, làm chất tạo màu cho gốm sứ, sử dụng trong thực phẩm và đặc biệt gần đây D-saccaric (hay còn gọi là D-glucaric) được sử dụng nhiều trong dược phẩm làm chất chống ung thư [1-2, 5-12].

**2. THỰC NGHIỆM**

Các xúc tác phức axetylaxetonat kim loại được điều chế từ phản ứng của

axetyl axeton với các muối của các kim loại chuyển tiếp theo quy trình đã trình bày trong [1, 2]. Đặc trưng xúc tác được nghiên cứu bằng phương pháp phổ hồng ngoại (IR) trên máy FTIR Shimadzu 8000 Spectrophotometer, phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis) trên máy UV-Vis GBC 2855, phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) trên máy AAS-SP9 Pye Unicaml.

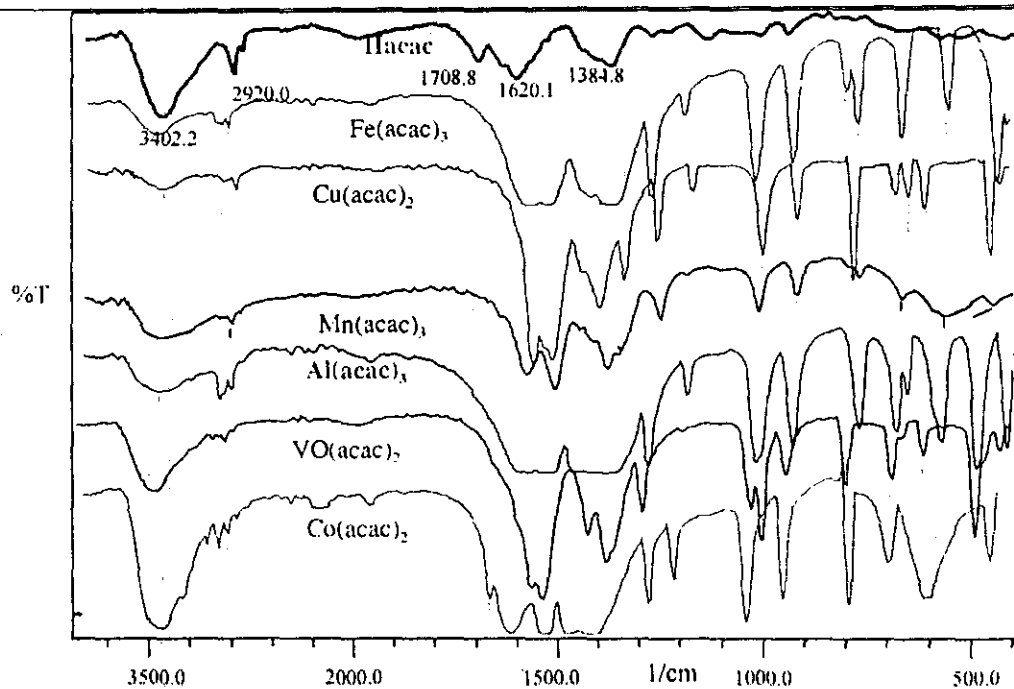
Quá trình oxi hóa saccaroza được tiến hành trong pha lỏng với tác nhân oxi hóa là H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Hiệu suất chuyển hóa saccaroza được tính toán thông qua độ axit tổng cộng xác định bằng phương pháp chuẩn độ. Sản phẩm phản ứng oxy hoá được phân tích trên máy sắc ký lỏng LC-10AD Shimadzu UV-VIS 210nm, cột phân tích SupelcoH, pha động là dung dịch 0,1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, tốc độ dòng 0,3 ml/phút, áp suất 67 bar.

**3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**3.1. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác**

**3.1.1. Phương pháp phổ hồng ngoại.**

Kết quả nghiên cứu đặc trưng của các mẫu xúc tác axetylaxetonat kim loại và phổ tử tự do axetylaxeton bằng phương pháp phổ



Hình 1. Phổ hồng ngoại của axetylaxeton (Hacac) và xúc tác  $Me(acac)_n$

hấp thụ hồng ngoại được trình bày trên hình 1.

Trên phổ IR của phối tử tự do (hình 1), vân phổ  $3431\text{cm}^{-1}$ , với cường độ mạnh, thể hiện dao động liên kết hydro nội phân tử của nhóm O-H, vân phổ  $1708\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm cacbonyl C=O. Tần số  $1620\text{cm}^{-1}$  có thể là dao động hoá trị của liên kết đôi C=C, tần số  $1157\text{cm}^{-1}$  có thể là dao động của liên kết C-O. Như vậy, phổ IR của axetylaxeton cho thấy ngoài sự xuất hiện nhóm cacbonyl đồng thời còn xuất hiện liên kết đôi C=C và liên kết hydro nội phân tử của nhóm O-H, chứng tỏ axetylaxeton khi chưa tạo phức tồn tại chủ yếu ở dạng enol. Chính dạng cấu trúc này sẽ dễ dàng tạo phức vòng càng với các ion kim loại.

Ngoài ra, trên phổ hồng ngoại còn có tần số đặc trưng của dao động C-H trong nhóm  $\text{CH}_3$  ở  $1384\text{cm}^{-1}$  và dao động C-H của liên kết đôi giữa mạch với tần số  $2922\text{cm}^{-1}$ .

Khi tạo phức, tính đối xứng của phối tử thường bị giảm [1], do đó xảy ra sự tách các tần số dao động suy biến, đồng thời xuất hiện các vân hấp thụ hồng ngoại mà ở phối tử tự do chỉ hoạt động trong phổ khuếch tán tổ hợp. Như thế, vân phổ và

đỉnh phổ trong phức chất sẽ nhiều hơn trong phối tử tự do. Điều này thể hiện rõ trên các kết quả phân tích IR của các mẫu xúc tác phức. Mặt khác, khi tạo phức, các phối tử thường phải lấy electron của mình để tạo liên kết phối trí với ion kim loại, làm giảm mật độ điện tích ở nguyên tử liên kết trực tiếp với ion kim loại. Do đó, việc tạo phức thường làm yếu liên kết ngay cạnh liên kết phối trí dẫn đến làm giảm tần số dao động hoá trị của liên kết này [1]. Trên phổ hồng ngoại cho thấy tần số dao động của nhóm C=O và C=C trong các phức chất thấp hơn so với dao động tương ứng trong phối tử tự do. Ví dụ, tần số dao động của liên kết C=O và C=C trong mẫu  $\text{Fe}(acac)_3$  là  $1571$  và  $1527\text{cm}^{-1}$  giảm đi so với dao động tương ứng của phối tử là  $1708$  và  $1620\text{cm}^{-1}$ . Như vậy, đã có sự tạo phức giữa ion kim loại và phối tử axetylaxeton qua nguyên tử oxy của nhóm C=O.

Ngoài ra, trong phổ IR xuất hiện những vân phổ có cường độ trung bình trong dải  $500-400\text{cm}^{-1}$ . Đây chính là dao động của liên kết giữa kim loại và oxy. Chẳng hạn, trong phức  $\text{Fe}(acac)_3$ ,  $\text{Cu}(acac)_2$  dao động của liên kết M-O tương ứng ở tần số  $435\text{cm}^{-1}$  và  $453\text{cm}^{-1}$ .

Trên phổ IR của các mẫu  $\text{Fe}(acac)_3$ ,  $\text{Cu}(acac)_2$ ,  $\text{Al}(acac)_3$ ,  $\text{Mn}(acac)_3$  tần số của

vân phổ ở  $\sim 3400\text{cm}^{-1}$  không còn mạnh như trong phối tử tự do. Điều đó càng chứng tỏ kim loại đã thay thế H trong dạng enol của axetylaxeton để liên kết trực tiếp với nguyên tử O khi tạo phức. Tần số dao động của liên kết C-H và các nhóm  $\text{CH}_3$  khi ở dạng phức không thay đổi nhiều so với phối tử tự do.

Trong phổ hồng ngoại của mẫu xúc tác phức  $\text{VO}(\text{acac})_2$ , ngoài các vân phổ đặc trưng cho các nhóm chức giống xúc tác phức của sắt và đồng còn có vân phổ cường độ mạnh với tần số  $3429\text{cm}^{-1}$ . Đây có thể là dao động đặc trưng cho liên kết hydro được tạo ra bởi nguyên tử oxy tự do liên kết với ion kim loại vanadyl.

Tương tự, mẫu xúc tác phức của Co (II) cũng xuất hiện vân phổ mạnh ở tần số  $3408\text{cm}^{-1}$ , đây là dao động của phân tử  $\text{H}_2\text{O}$  kết tinh cùng hoặc dao động hoá trị của liên kết hydro.

*Từ kết quả phân tích hồng ngoại cho thấy, các xúc tác đã điều chế có sự tạo phức giữa ion kim loại với phối tử tự do axetylaxeton qua nguyên tử oxy.*

**3.1.2. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử.**

Hàm lượng ion kim loại của 3 mẫu xúc tác  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$  được xác định theo phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), sai số của phép đo là  $\pm 0.5\%$ . Kết quả đưa ra ở bảng 1.

*Bảng 1. Hàm lượng ion kim loại trong một số mẫu xúc tác xác định bằng AAS*

Mẫu xúc tác	Hàm lượng ion kim loại	
	% lý thuyết	% thực nghiệm
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	15,8	15,3
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	24,5	24,2
$\text{Al}(\text{acac})_3$	8,3	7,9

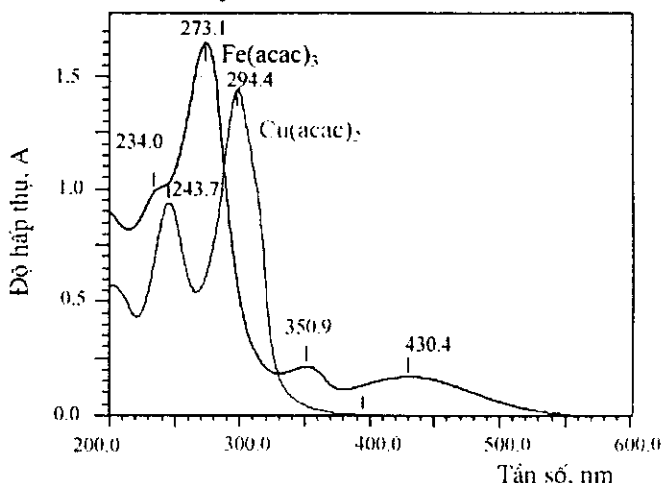
Bảng 1 cho thấy, hàm lượng ion trung tâm của 3 mẫu xúc tác trên sai khác giữa lý thuyết và thực nghiệm trong giới hạn cho phép. Điều đó chứng tỏ lượng phối tử kết hợp với ion kim loại trung tâm theo

đúng công thức  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  và  $\text{Al}(\text{acac})_3$ .

**3.1.3. Nghiên cứu đặc trưng xúc tác bằng phương pháp phổ UV-Vis.**

Phổ hấp thụ tử ngoại khả kiến của mẫu  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  và  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  được trình bày trong hình 2. Phức  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  hấp thụ mạnh ở vùng tử ngoại gần với bước sóng  $\lambda_{\text{max}}=234\text{nm}$  với  $\lg\epsilon=3,59$ . Điều đó chứng tỏ đã có sự chuyển mức kèm chuyển điện tích từ phối tử tự do sang các orbital d của ion kim loại tạo phức [1]. Như vậy, theo kết quả phân tích hồng ngoại của mẫu xúc tác  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , sự chuyển mức kèm chuyển điện tử này chỉ có thể là sự chuyển electron của nguyên tử oxy sang orbital d của ion kim loại  $\text{Fe}^{3+}$ .

Vân phổ với bước sóng  $\lambda_{\text{max}}=273\text{nm}$  có hệ số hấp thụ mol rất lớn ( $\epsilon=8517$ ) có thể là bước chuyển điện tử từ  $\pi \rightarrow \pi^*$  trong hệ thống liên kết bội liên hợp [1]. Điều này cho thấy trong phân tử phức  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  có chứa các liên kết đôi liên hợp giữa nhóm C=C và nhóm cacbonyl C=O.



*Hình 2. Phổ UV-Vis của xúc tác  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  và  $\text{Cu}(\text{acac})_2$ .*

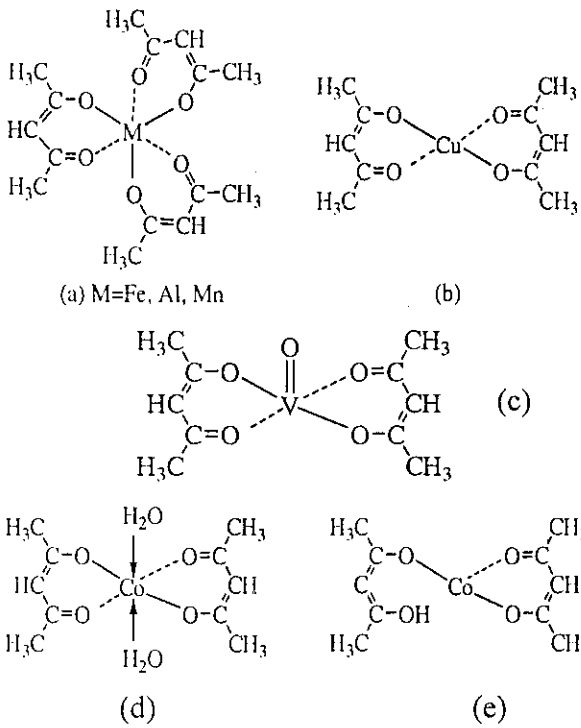
Ngoài ra, trên vùng khả kiến có dải hấp thụ rộng cường độ yếu ở  $\lambda=430\text{nm}$  đặc trưng cho dải chuyển điện tích d-d trong ion kim loại khi chịu tác dụng của trường phối tử.

*Kết quả phân tích phổ UV-VIS của mẫu xúc tác  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  cho thấy ion kim loại  $\text{Fe}^{3+}$  đã tạo phức với phối tử axetylaxeton có chứa hệ thống 2 liên kết đôi liên hợp.*

3.1.4. Xây dựng công thức cấu tạo của các phức.

Tổng hợp các kết luận thu được từ phổ hấp thụ hồng ngoại, phổ tử ngoại khả kiến và kết quả phân tích hàm lượng ion kim loại trung tâm, công thức cấu tạo của các phức chất được đưa ra như hình 3.

Trong phức của Fe(III), Mn(III), Al(III) axetylaxetonat, các ion kim loại kết hợp với 3 phối tử axetylaxeton tạo phức bát diện với dung lượng phối trí là 6 như hình 3a. Phức của Cu kết hợp với 2 phân tử axetylaxeton tạo phức hình vuông với dung lượng phối trí là 4 (hình 3b). Liên kết phối trí đều được thực hiện qua các nguyên tử oxy của ion axetylaxetonat tạo thành dạng vòng càng chứa một hệ liên kết đôi liên hợp.



Hình 3: Cấu trúc của các phức  $Me(acac)_n$

Với mẫu xúc tác vanadyl axetylaxetonat, trong quá trình tổng hợp, nguyên liệu  $V^{5+}$  ( $V_2O_5$ ) trước hết bị oxy hoá thành  $V^{4+}$  bởi axit  $H_2SO_4$  đậm đặc. Trong dung dịch nước vanadyl với trạng thái oxy hoá +4 tồn tại ở dạng  $[V=O]^{2+}$ . Khi tạo phức, ion kim loại sẽ kết hợp với 2 phân tử axetylaxeton đồng thời liên kết trực tiếp với

nguyên tử oxy tự do ( $V=O$ ). Điều này được khẳng định trên phổ hồng ngoại ở tần số dao động của liên kết hydro ( $3429cm^{-1}$ ) được tạo ra bởi nguyên tử oxy tự do. Do vậy, công thức cấu tạo của mẫu xúc tác phức  $VO(acac)_2$  có thể như hình 3c.

Tương tự, ion  $Co(II)$  khi tạo phức sẽ kết hợp với 2 phối tử axetylaxeton giống như mẫu xúc tác phức đồng. Ngoài ra, trên phổ IR còn xuất hiện vân phổ đặc trưng cho dao động hoá trị của liên kết hydro. Như vậy, trong phân tử phức  $Co(II)$  có thể có chứa các phân tử nước liên kết trực tiếp với ion  $Co^{2+}$  như một ligand thứ hai (hình 3d) hoặc chứa nhóm OH tự do như trong dạng enol của phối tử axetylaxeton (hình 3e).

Để biết chính xác cấu trúc của phân tử phức  $Co(II)$  axetylaxetonat cần có thêm các phương pháp nghiên cứu sâu hơn như phương pháp phổ khối lượng và phương pháp phân tích nhiệt xác định hàm lượng nước.

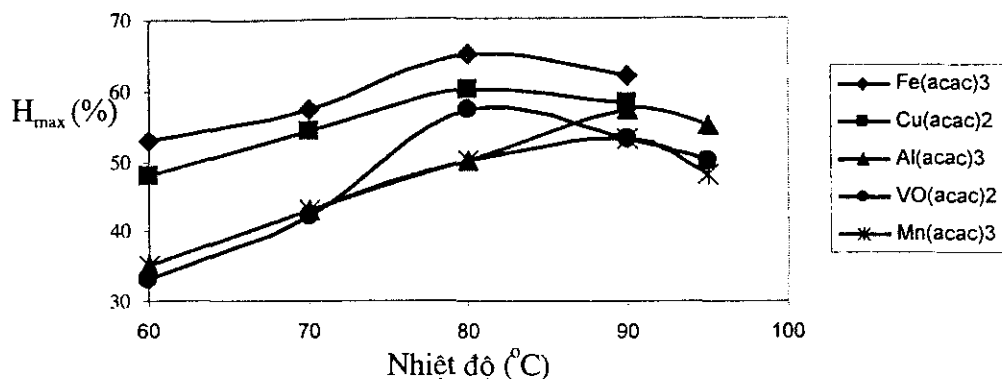
3.2. Nghiên cứu hoạt tính xúc tác đối với phản ứng oxy hóa saccaroza.

3.2.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa của phản ứng oxy hóa saccaroza trên các xúc tác khác nhau được trình bày trên hình 4.

Kết quả trên hình 4 cho thấy khi nhiệt độ thấp ( $\leq 70^\circ C$ ), phản ứng diễn ra với tốc độ chậm, thời gian để hỗn hợp đạt đến trạng thái cân bằng dài. Điều này có thể do sự phân huỷ tác nhân phản ứng  $H_2O_2$  thành các gốc tự do và oxy hoạt tính ở nhiệt độ này còn hạn chế. Do vậy hiệu suất chuyển hoá saccaroza thành axit cacboxylic thấp.

Ngược lại, khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ cao  $>90^\circ C$ , tốc độ phân huỷ tác nhân  $H_2O_2$  mạnh, lượng oxy hoạt tính và các gốc tự do tạo ra nhiều. Khi đó, tác nhân oxy hoạt tính không kịp tác dụng hết, nên có thể đã có sự kết hợp giữa chúng tạo oxy phân tử. Mặt khác, ở nhiệt độ cao, lượng oxy hoạt tính nhiều các phản ứng oxy hoá sâu xảy ra tạo các sản phẩm là  $CO_2$ ,  $H_2O$  làm hiệu suất chuyển hoá saccaroza giảm.



Hình 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất chuyển hóa của phản ứng oxy hóa saccaroza trên các xúc tác  $Me(acac)_n$  ( $n_{xt}/n_{sac}=0,075\% \text{ mol/mol}$ ,  $n_{H_2O_2}/n_{sac}=6/1 \text{ mol/mol}$ )

Như vậy, nhiệt độ thích hợp nhất cho phản ứng oxy hoá saccaroza sử dụng xúc tác phức  $Me(acac)_n$  là 80- 90°C. Tại khoảng nhiệt độ này hiệu suất thu sản phẩm axit cacboxylic lớn nhất với thời gian phản ứng ngắn nhất.

### 3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác.

Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất chuyển hóa của phản ứng oxy hóa saccaroza trên các xúc tác khác nhau được trình bày trên hình 5.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của lượng xúc tác cho thấy với tỷ lệ xúc tác/saccaroza khoảng 0,075-0,1%, hiệu suất chuyển hoá saccaroza lớn nhất.

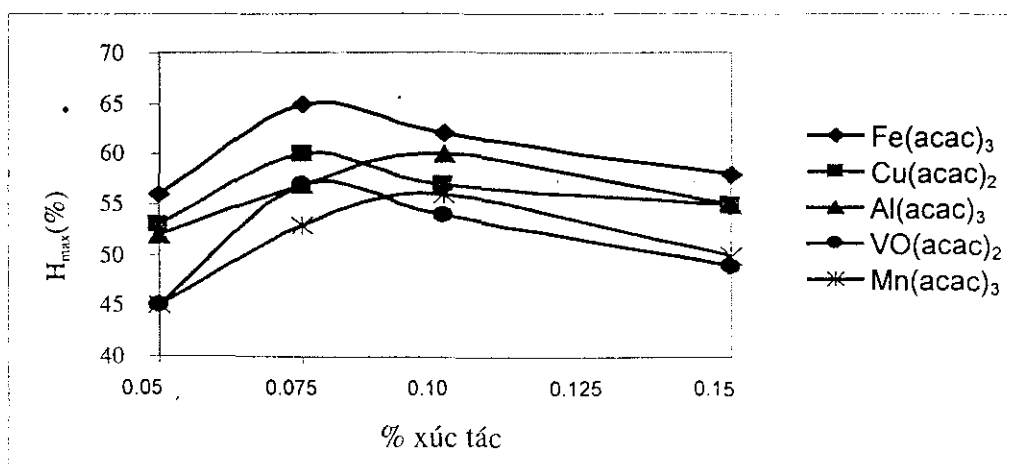
Trong trường hợp lượng xúc tác thấp, các tâm hoạt động không nhiều dẫn đến khả năng phân huỷ tác nhân  $H_2O_2$  bị hạn chế. Kết quả là tốc độ phản ứng chậm, hiệu suất thấp. Khi số lượng các tâm hoạt tính của xúc tác tăng lên quá nhiều, tốc độ phân huỷ

$H_2O_2$  thành các gốc tự do và oxy hoạt tính lớn, có thể chúng đã kết hợp với nhau tạo thành phân tử trung hoà, kìm hãm tiến trình của phản ứng.

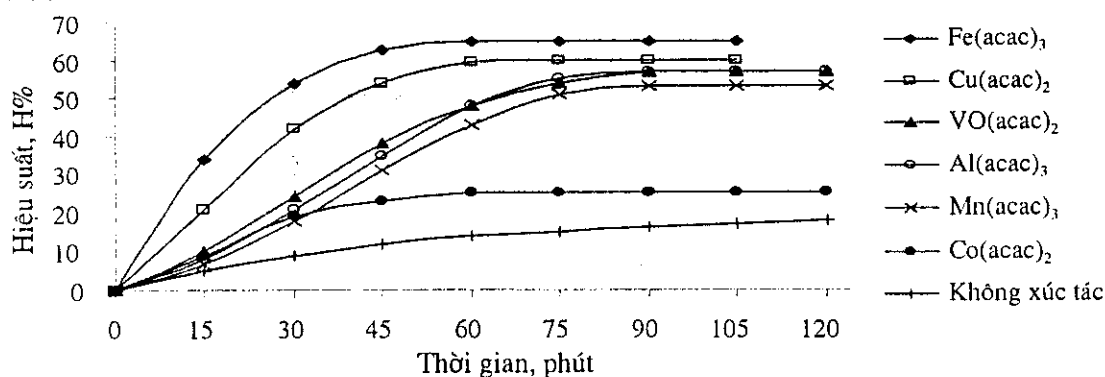
Với tỷ lệ xúc tác 0,075-0,1% số tâm hoạt động vừa đủ cho quá trình phân huỷ  $H_2O_2$  tạo oxy hoạt tính. Lượng oxy này phù hợp với tốc độ phản ứng oxy hoá, do vậy, cho hiệu suất chuyển hoá cao nhất 65%.

Các giá trị thích hợp của phản ứng oxy hoá saccaroza sử dụng xúc tác khác nhau được trình bày trong bảng 2. Hiệu suất chuyển hoá saccaroza tại các điều kiện tối ưu được thể hiện trên hình 6.

Từ hình 6 cho thấy trong các loại xúc tác đã sử dụng, phức axetylaxetonat của sắt và đồng cho hoạt tính và hiệu suất chuyển hoá saccaroza thành axit cacboxylic cao với thời gian phản ứng ngắn. Đây có thể là các xúc tác phù hợp với phản ứng này.



Hình 5. ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác đến hiệu suất chuyển hóa của phản ứng oxy hóa saccaroza trên các xúc tác  $Me(acac)_n$  ( $n_{xt}/n_{sac}=0,075\% \text{ mol/mol}$ ,  $n_{H_2O_2}/n_{sac}=6/1 \text{ mol/mol}$ )



Hình 6. Hiệu suất chuyển hóa saccaroza tại điều kiện tối ưu của các xúc tác ( $n_{xt}/n_{sac}=0,075\%mol/mol$ ,  $n_{H_2O_2}/n_{sac}=6/1mol/mol$ )

Các kết quả phân tích sản phẩm phản ứng bằng HPLC cho thấy sản phẩm chính của phản ứng thu được là axit D-saccaric, ngoài ra còn có các axit khác như axit D-gluconic, tactronic, tactaric, succinic, xitric, oxalic, axetic. Trong trường hợp cần sản phẩm tinh khiết dùng cho dược phẩm thì cần tinh chế, tách axit D-saccaric bằng phương pháp kết tinh.

Bảng 2. Các điều kiện phản ứng tối ưu đối với từng loại xúc tác

Xúc tác	Nhiệt độ tối ưu (°C)	Hàm lượng xúc tác tối ưu ( $n_{xt}/n_{sac}$ )	Thời gian đạt hiệu suất cực đại, (phút)
Fe(acac) <sub>3</sub>	80	0,075-0,1	50
Cu(acac) <sub>2</sub>	80	0,075-0,1	60
Al(acac) <sub>3</sub>	90	0,1	90
Mn(acac) <sub>3</sub>	90	0,1	90
VO(acac) <sub>2</sub>	80	0,075-0,1	90
Co(acac) <sub>2</sub>	30	0,075	50

#### 4. KẾT LUẬN

- Đã điều chế thành công các hệ xúc tác phức axetylaxetonat kim loại Me(acac)<sub>n</sub> (với Me= Fe, Cu, Al, Mn, V, Co), nghiên cứu đặc trưng bằng các phương pháp IR, AAS, UV-Vis và từ đó xây dựng công thức cấu tạo của các phức.

- Nhiệt độ thích hợp nhất cho phản ứng oxy hoá saccaroza sử dụng xúc tác phức Me(acac)<sub>n</sub> là 80- 90°, với tỷ lệ xúc tác 0,075-0,1%.

- Trong các loại xúc tác đã sử dụng, phức axetylaxetonat của sắt và đồng cho hoạt tính và hiệu suất chuyển hóa saccaroza thành axit cacboxylic cao với thời gian phản ứng ngắn.

Đây có thể là các xúc tác phù hợp với phản ứng này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Phạm Thanh Huyền, Đinh Thị Hai Hà, Đào Văn Tuông (2005), "The Liquid Phase Oxidation of Sucrose with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the Presence of bis-Acetylacetonate Copper Catalyst", Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering 2005 (RSCE 2005), Hanoi, Vietnam, Dec. 2005., [OCA24], p.118-121.

[2] Phạm Thanh Huyền, Đinh Thị Hải Hà, Đào Văn Tường, Karl Eichinger (2006), "Liquid Phase Oxidation of Sucrose with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Iron Tris(acetylacetonate) as Catalyst", Tạp chí Hóa học (đã gửi đăng)

[3] Hanausek, M.; Walaszek, Z.; Slaga, T. Integrative Cancer Therapies (2003), 2(2), 139.

[4] Caragay, A. B. Food Technology (1992), 46(4), 65.

[5] Dirckx, J. M.; Van der Baan, H. S. ; Van den Broek, J. M. Carbohydrate Research (1977), 59(1), 63.

[6] Pamuk, V.; Yilmaz, M.; Alicilar, A. J. Chem. Technol. Biotechnol. (2001), 76(2), 186.

[7] Merbouh, N.; Thaburet, J. F.; Ibert, M.; Marsais, F.; Bobbitt, J. M. Carbohydrate Res. (2001), 336, 75.

[8] Valente, A.; Botelho do Rego, A. M.; Reis, M. J.; Silva, I. F.; Ramos, A. M.; Vital, J. Appl. Catal. A: General (2001), 207, 221.

[9] Matienko, L. I.; Mosolova, L. A. Kinetics and Catalysis (2005), 46(3), 328.

[10] Prasad, R. N.; Agrawal, M.; Sharma, M. J. Chil. Chem. Soc. (2003), 48(1), 1.

[11] Bellamy, L. J. Beecher, L. J. Chem. Soc. (1954), 4487.

[12] Nguyễn Hữu Khuê, Nguyễn Thanh Sơn, Hoàng Trọng Yên, Hoàng Hải Vũ, Tạp chí Hóa học và CN hóa chất, số 7, 1999, tr 10-16.