

# NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP PHỨC CHẤT CÓ TÍNH BÁN DẪN TỪ TCNQ VÀ AMINO AXIT L-PROLIN

## RESEARCHING ON THE SYNTHESIS OF A SEMICONDUCTOR COMPLEX FROM TCNQ AND AMINO ACID L-PROLINE

Trần Đức Mạnh<sup>1</sup>, Lu Zinzen<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng; Email: ducmanhdng@gmail.com

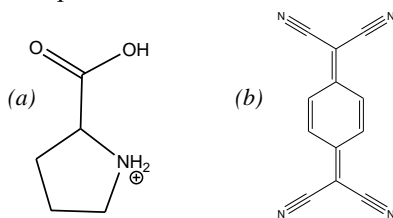
<sup>2</sup>Đại học Monash, Australia

**Tóm tắt** - Một phức chất mới của TCNQ (tetracyanoquinodimetan) với amino axit L-prolin đã được nghiên cứu và xác định (Pro2H+)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ. Việc phân tích cấu trúc của sản phẩm bằng các phương pháp hóa lý hiện đại như: phổ Raman, phổ hồng ngoại IR, phổ cộng hưởng từ hạt nhân <sup>1</sup>HNMR, phổ khối lượng MS, phổ UV-Vis và phân tích nguyên tố cho thấy chất mới được tạo thành có cấu trúc gồm hai gốc anion TCNQ<sup>-</sup> và một phân tử TCNQ trung hòa kết hợp với hai phân tử L-prolin. Hai phân tử L-prolin cùng chia sẻ 1 proton H. Phức chất mới tạo thành có độ dẫn điện là 2,5 mScm<sup>-1</sup> ở 295K và điện trở của phức chất này giảm khi tăng nhiệt độ điều đó cho thấy hợp chất này có khả năng bán dẫn và mở ra một hướng mới cho việc nghiên cứu giữa TCNQ và các amino axit khác.

**Từ khóa** - TCNQ; phức chất; cấu trúc; tổng hợp; amino axit.

### 1. Đặt vấn đề

Việc nghiên cứu các vật liệu mới dựa trên phân tử TCNQ (tetracyanoquinodimetan) và dẫn xuất của nó được quan tâm và hứa hẹn đem lại nhiều kết quả cho ngành công nghiệp bán dẫn nói riêng và các ngành khoa học nói chung. Phân tử TCNQ là một chất nhận electron với ái lực khoảng 2,88 eV [1]. Gốc anion TCNQ<sup>-</sup> được tạo thành bởi phản ứng khử hóa học [2], khử quang học [3] hay khử điện hóa [4] từ TCNQ. Trong quá trình xảy ra việc cho electron, việc thay đổi, vận chuyển giữa các phức chất với TCNQ<sup>-</sup> được đặc trưng bằng sự sắp xếp lại electron và tạo ra nhiều tính chất quang học [5]. Ngày nay, vật liệu trên cơ sở TCNQ đã được tạo thành trong sự kết hợp giữa TCNQ<sup>-</sup> với hàng loạt cation, bao gồm các ion kim loại như (Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, Gd<sup>+</sup>) và các cation của phức chất hữu cơ như TTF<sup>+</sup>.



**Hình 1.** Công thức phân tử của L-Prolin (a) và TCNQ (b)

Amino axit là chìa khóa để xây dựng nên các polyme đại phân tử đặc biệt là các protein. Các cấu trúc chính của nó có thể bao gồm các phân tử phân cực, không phân cực, thơm hoặc các dị tố khác. Proline (Hình 1a) là amino axit duy nhất không chứa nhóm amin bậc 1, thay vào đó nó giống như amin bậc 2 với hằng số pK<sub>a</sub> khoảng từ 9 đến 10,5. Không giống như các phức của TCNQ với các cation điển hình, amino axit không phải là cation rõ ràng cho việc tạo phức với TCNQ. Tuy nhiên, có một công trình nghiên cứu thể hiện rằng đã có sự tạo thành trạng thái rắn giữa

**Abstract** - A new complex of TCNQ (tetracyanoquinodimetan) with the amino acid L-proline has been studied and identified as (Pro2H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ. The analysis of the structure of this product by means of modern chemical and physical methods such as vibrational spectroscopies (IR and Raman), <sup>1</sup>HNMR spectroscopy, MS spectroscopy, UV-Vis spectroscopy and elemental analysis has shown that the newly formed substance is composed of two TCNQ<sup>-</sup> anion radicals and a neutral TCNQ molecule combining with two molecules of L-proline. Two L-proline molecules share one proton H. This new complex has a conductivity of 2,5 mScm<sup>-1</sup> at 295K and its resistivity decreases when the temperature rises, which indicates that the compound potentially has the semiconductor property. This paves the way for further research on TCNQ and other amino acids.

**Key words** - TCNQ; complex; structure; synthesis; amino acid.

TCNQ với amino axit [6]. Vì vậy việc khảo sát nghiên cứu cấu trúc của sản phẩm và tính chất tạo thành giữa TCNQ và amino axit có ý nghĩa.

### 2. Thục nghiệm

#### 2.1. Hóa chất, thiết bị

L-Prolin (Pro), axit fluoroboric (HBF<sub>4</sub>), HCl, HNO<sub>3</sub>, Liti iot (LiI), metanol (MeOH), acetonitrin (MeCN), tetrahydrofuran (THF), dietyleter and axetone từ Aldrich. TCNQ (Aldrich) được kết tinh lại từ acetonitrin, tất cả các dung dịch được chuẩn bị từ nước tinh khiết từ hệ thống Sartorius Arium 611 (Sartorius). Phổ hồng ngoại sử dụng máy Spectrac Diamond ATR, phổ <sup>1</sup>H-NMR sử dụng máy Bruker DRX 400, X-ray sử dụng máy Bruker ApexII X8, phổ Raman sử dụng máy Resihaw RM2000, độ dẫn được đo bằng hệ thống Bruker ESP380ECW/FT. Dụng cụ quét thể và trạng thái dung dịch được điều khiển trong CH<sub>3</sub>CN (0,1 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) với hệ thống BAS 100B sử dụng hệ ba điện cực: Điện cực làm việc bằng vàng (S = 0,0314 cm<sup>2</sup>), điện cực phụ trợ Pt và điện cực so sánh Ag/AgCl.

#### 2.2. Tổng hợp (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ

##### 2.2.1. Phương pháp 1

Hỗn hợp gồm 115 mg (1,0 mmol của L-prolin) và 204 mg (1,0 mmol) của TCNQ trong 100 mL CH<sub>3</sub>CN được khuấy trong 2 giờ dưới áp suất của N<sub>2</sub> tại nhiệt độ phòng. Sau đó loại bỏ dung môi thu được chất bột màu xanh đậm

##### 2.2.2. Phương pháp 2

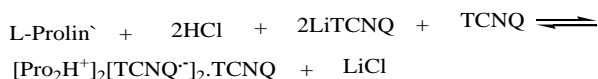
115 mg (1,0 mmol của L-prolin) và 204 mg (1,0 mmol) của TCNQ được trộn cùng nhau và sau đó sử dụng cối và chày bằng sứ để nghiền trong khoảng 10 phút sêthu được chất bột màu xanh đậm. Cả phương pháp 1 và 2 đều bắt đầu từ TCNQ và prolin phân tử trung hòa.

### 2.2.3. Phương pháp 3

Dung dịch của L-Pro.NO<sub>3</sub> (60 mg, 0,34 mmol) trong 4 ml metanol được cho vào dung dịch chứa 71 mg (0,34 mmol) LiTCNQ trong 4 ml metanol. Hỗn hợp được hồi lưu dưới N<sub>2</sub>. Sau đó lọc bỏ chất rắn, dung dịch thu được đem loại bỏ dung môi thu được chất rắn màu xanh đậm.

### 2.2.4. Phương pháp 4

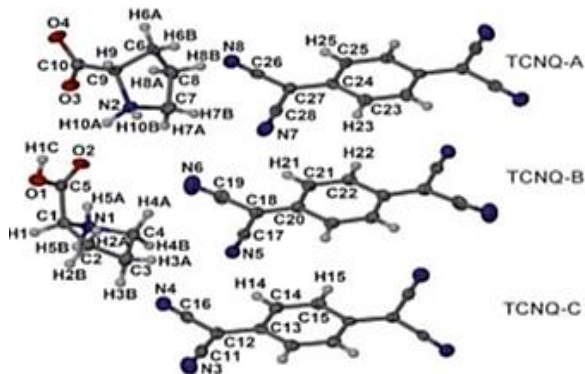
46 mg (0,4 mmol) L-prolin trong 10 ml metanol, 20,4 mg (0,1 mmol) TCNQ trong 40 ml metanol và 42,2 mg (0,2 mmol) LiTCNQ trong 20 ml metanol đã được pha trộn và khuấy trong điều kiện nitơ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, 20 ml (0,2 mmol) HCl (36,5%) pha loãng trong 20 ml metanol đã được thêm vào từng giọt. Sau khi loại bỏ dung môi, chất rắn được rửa sạch với THF để loại bỏ LiCl không hòa tan. 73mg bột màu xanh đậm được tinh chế sau khi loại bỏ THF. Quá trình tổng hợp này được mô tả bởi phương trình sau:



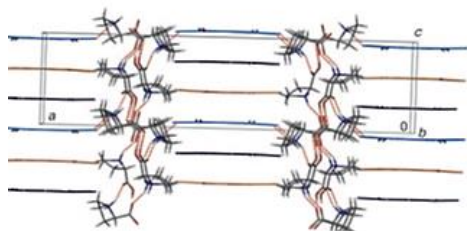
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. 3.1. Cấu trúc của phức (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ (viết tắt ProTCNQ)

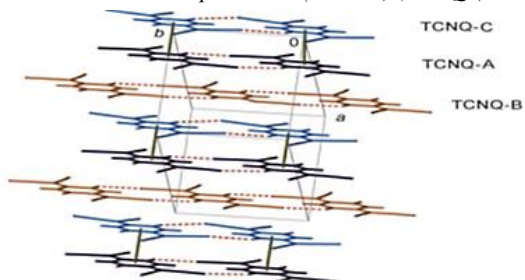
Từ các phương pháp tổng hợp chúng tôi đã thu được cấu trúc của phức tạo thành như sau:



Hình 2a. Cấu trúc của phức chất (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ



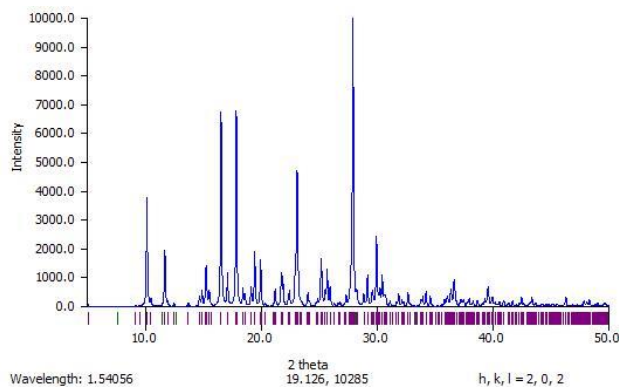
Hình 2b. Cấu trúc của phức chất (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ



Hình 2c. Cấu trúc của phức chất (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ

Cấu trúc bất đối xứng của sản phẩm chứa hai tinh thể prolin độc lập và ba nửa phân tử TCNQ (Hình 2a, tên gọi tương ứng TCNQ-A, TCNQ-B, TCNQ-C). TCNQ-A và TCNQ-C là gốc anion TCNQ<sup>-</sup>, trong khi đó TCNQ-B là phân tử trung hòa TCNQ<sup>0</sup>. Cấu trúc này bao gồm các lớp xen kẽ của cation prolin và các gốc của TCNQ (Hình 2b). Trong trường hợp này, mỗi phân tử TCNQ phẳng hình thành ba chuỗi 1D được xác định bằng lực liên kết yếu hydro giữa nhóm -CN và H cho mỗi phân tử TCNQ (Hình 2c). Chính các chuỗi này tạo liên kết song song với nhau qua trục b. Có nhiều lực liên kết JI-JI mạnh giữa các phân tử TCNQ-A và TCNQ-C. Như vậy chuỗi TCNQ-A và TCNQ-C xếp chồng lên nhau tạo thành một cặp JI chặt chẽ. Các phân tử TCNQ-B trung hòa được đặt giữa các phân tử TCNQ-A và TCNQ-C. Tuy nhiên, không có tương tác liên kết JI nào giữa chúng được hình thành. Hai tinh thể prolin độc lập hình thành một nửa thành phần chính của phức và được kết nối bởi liên kết hydro trong cấu trúc 2D. Việc phân tích chiều dài liên kết cho thấy rằng nguyên tử hydro (H1C) là được chia sẻ cho hai phân tử prolin. Cuối cùng các lớp TCNQ sẽ tương tác với các cation prolin thông qua liên kết hydro giữa nhóm -CN của TCNQ/TCNQ<sup>-</sup> và nhóm amoni prolin.

Chúng tôi chuyển sang nghiên cứu tương tác giữa nguyên tử N của nhóm CN và nguyên tử H của nhóm CH trên TCNQ/TCNQ<sup>-</sup>. Trong cùng một mặt phẳng (Hình 2c), rõ ràng từ cấu trúc X-ray cho thấy prolin hoạt động raman. Tuy nhiên khi kết hợp nghiên cứu tinh thể ProTCNQ cho thấy sự xuất hiện các nhánh cộng hưởng là quá nhỏ.

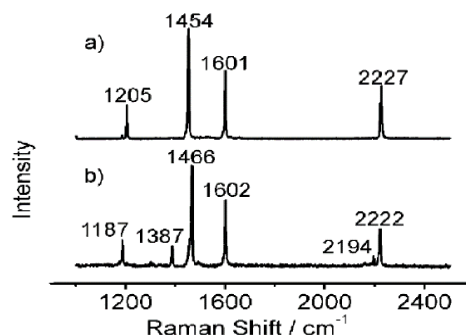


Hình 3. Phổ X-ray của ProTCNQ

### 3.2. Phân tích phổ của sản phẩm

#### 3.2.1. Phổ Raman

Phổ Raman là công cụ để phân biệt giữa TCNQ<sup>0</sup> tự do và anion TCNQ<sup>-</sup>.



Hình 4. Phổ Raman của TCNQ<sup>0</sup> (hình a) và ProTCNQ (hình b)

TCNQ<sup>0</sup> thể hiện 4 pic chính (Hình 4a) đó là: nhóm C≡N tại 2227 cm<sup>-1</sup>, nhóm C=C tại 1601 cm<sup>-1</sup>, vòng exo C=C tại 1454 cm<sup>-1</sup> và liên kết C-H tại 1205 cm<sup>-1</sup>, Tinh thể ProTCNQ (Hình 4b) thể hiện rằng xuất hiện hai nhánh tại 2194 cm<sup>-1</sup> và 1387 cm<sup>-1</sup>, điều này phù hợp với sự xuất hiện của TCNQ<sup>-</sup>. Điều thú vị là dữ liệu phổ cho thấy vòng exo C=C của TCNQ kéo dài tới 1454 cm<sup>-1</sup> và nhánh C-H tại 1205 cm<sup>-1</sup> chuyển sang 1466 cm<sup>-1</sup> và 1187 cm<sup>-1</sup> tương ứng trong phân tử ProTCNQ. Điều này đã không như mong đợi cho phức TCNQ cơ bản.

### 3.2.2. Phổ <sup>1</sup>H-NMR, Phổ FT-IR, phổ MS, phân tích nguyên tố

#### a. Phổ <sup>1</sup>H-NMR của ProTCNQ

Phổ <sup>1</sup>H-NMR (Metanol-d<sub>4</sub>, J/Hz, δ/ppm) dùng để xác định sự có mặt của nguyên tử H trong gốc Prolin trong phức chất được tạo thành cho thấy: Tại 4.08ppm tồn tại 2H của 2CH, tại 3.26–3.41ppm tồn tại 4H của 2CH<sub>2</sub>, tại 2.28ppm tồn tại 2H của 2CH<sub>2</sub>, 2.15-2.01 tồn tại 6H của 2CH<sub>2</sub>, 2CH<sub>2</sub>).

**b. Phổ FT-IR** dùng để xác định sự tồn tại của gốc TCNQ<sup>-</sup> TCNQ<sup>0</sup> và nhóm C=O trong Prolin, cho thấy sự tồn tại của các hợp chất sau: TCNQ<sup>-</sup> thể hiện các pic sau (2179 cm<sup>-1</sup> của ν(C≡N) và 824 cm<sup>-1</sup> của δ(C-H) và TCNQ<sup>0</sup> thể hiện các pic (2207 cm<sup>-1</sup> của ν(C≡N) và 857 cm<sup>-1</sup> của δ(C-H)) trong phức tạo thành. Các gốc Prolin cũng xác định tại pic 1723 cm<sup>-1</sup> của nhóm ν(C=O) trong phổ mặc dù chúng chuyển sang bước sóng cao hơn 100 cm<sup>-1</sup> so với L-prolin (1617 cm<sup>-1</sup> ν(C=O)) do bổ sung thêm 1 proton.

**c. Phổ MS** dùng để xác định khối lượng phân tử của chất tạo thành: Đối với [C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>(H<sup>+</sup>Prolin) theo lý thuyết m/z 116.1; kết quả tìm thấy cho m/z 116.1; đối với [C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>]<sup>-</sup>(TCNQ<sup>-</sup>) lý thuyết: m/z 204.0; đã tìm thấy tìm thấy m/z 204.0; kết quả phù hợp.

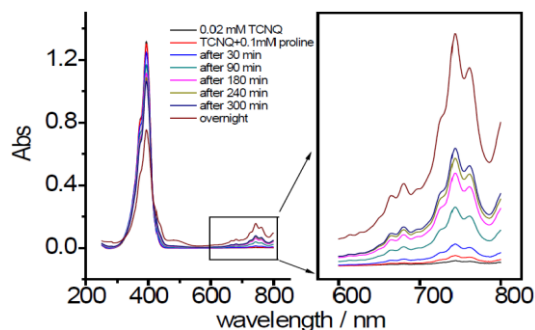
#### d. Phân tích nguyên tố

Dùng để xác định thành phần phần trăm các nguyên tố có mặt trong phức chất tạo thành. Phức chất ProTCNQ (CTPT C<sub>56</sub>H<sub>50</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>) lý thuyết: C, 62.56%, H, 4.69%, N, 20.85% và O, 11.91%. Kết quả tìm thấy: C, 63.06%, H, 4.31%, N, 20.35% và O, 12.28%.

Các kết quả trên phương pháp nhiễu xạ tia X cũng cho kết quả phù hợp.

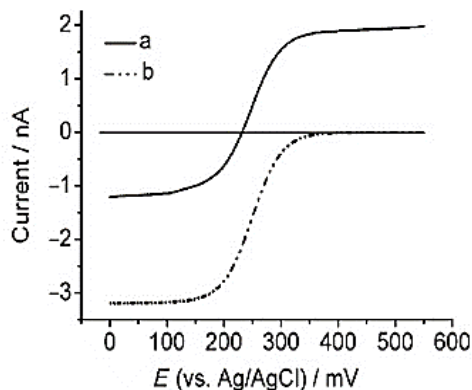
### 3.2.3. Phổ UV-Vis

Phổ UV-Vis của ProTCNQ được khảo sát trong dung môi CH<sub>3</sub>CN cho thấy sự tồn tại của cả TCNQ<sup>0</sup> và TCNQ<sup>-</sup> (Hình 4).

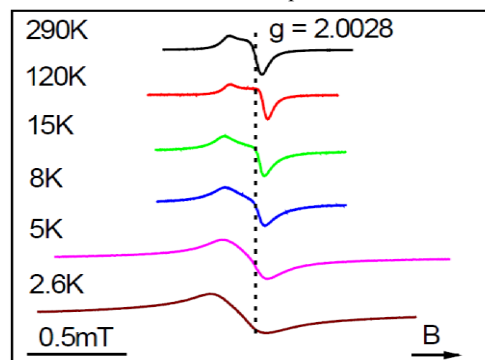


**Hình 4.** Phổ UV-Vis của sản phẩm ProTCNQ(0,2mM của TCNQ trong CH<sub>3</sub>CN (màu đen), ngay sau khi thêm 0,1 mM Prolin (màu đỏ), sau khi phản ứng trong bóng tối (khoảng giữa đỏ và nâu) và sau khi để trong bóng tối qua đêm (màu nâu)

Volammetry của ProTCNQ hòa tan trong CH<sub>3</sub>CN cho thấy các chuỗi TCNQ có một thành phần gồm 2 TCNQ<sup>-</sup> và một TCNQ<sup>0</sup> (Hình 5). Mặc dù dung dịch dẫn của ProTCNQ trong CH<sub>3</sub>CN đã được giới hạn tới 2.0mScm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup> (KCl 140 mScm<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>) để phù hợp cho sự phân ly các ion. Độ dẫn trạng thái rắn của ProTCNQ nén đo được là 2,5mScm<sup>-1</sup> tại 295 K. Điều đó thể hiện nó nằm trong phạm vi bán dẫn (10<sup>-5</sup> tới 10<sup>6</sup> mScm<sup>-1</sup>). Điện trở tăng lên khi nhiệt độ được hạ xuống (Hình 6). Điều đó thấy ProTCNQ hoạt động như một chất bán dẫn với năng lượng bên trong (E<sub>a</sub>) 11,3±0,1 KJmol<sup>-1</sup> trong phạm vi nhiệt độ 300 đến 130K



**Hình 5.** Voltammetry trạng thái ổn định thu được với điện cực làm việc Pt đường kính 10μm, tốc độ quét 50mVs<sup>-1</sup> cho (a) 0,33mM ProTCNQ và (b) 1mM TCNQ trong dung dịch CH<sub>3</sub>CN với 0,1M chất hỗ trợ điện phân Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>



**Hình 6.** Sự phụ thuộc điện trở của sản phẩm vào nhiệt độ

## 4. Kết luận

Đã tổng hợp được một phức chất có tính bán dẫn từ amino axit L-prolin với TCNQ. Cấu trúc phân tử của sản phẩm mô tả bằng công thức (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ. (Pro<sub>2</sub>H<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(TCNQ<sup>-</sup>)<sub>2</sub>.TCNQ xây dựng từ cơ sở cation và anion mạng lưới hai chiều hỗ trợ mở rộng tương tác liên kết Hydro dẫn đến có những tính chất điện bất thường. Các tính chất hóa lý của sản phẩm này là hoàn toàn phù hợp với cấu trúc tinh thể. Việc tổng hợp thành phần của phức được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau, bao gồm việc chuyển đổi trạng thái rắn – rắn, trạng thái lỏng - rắn để cho cùng một sản phẩm ProTCNQ. Việc chấp nhận một dẫn xuất amino axit có tính thay đổi điện tích hứa hẹn cho sự phát triển của những vật liệu sinh học có tính bán dẫn. Chúng tôi hy vọng rằng những kết quả nghiên cứu về phức chất có thể mở rộng những hiểu biết về phân tử sinh học, chính nó có thể được sử dụng trong cảm ứng sinh học và phản ứng sinh học.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] D. Jérôme, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5565
- [2] a) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6408; b) N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka, Y. Fujiyoshi, *Nature* **1980**, *285*, 95.
- [3] a) C. Zhao, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4279; b) A. P. O'Mullane, N. Fay, A. Nafady, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2066.
- [4] a) A. Nafady, A. M. Bond, A. Bilyk, A. R. Harris, A. I. Bhatt, A. P. O'Mullane, R. De Marco, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2369; b) A. K. Neufeld, A. P. O'Mullane, A. M. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13846; c) M. D. Ward, *Electroanal. Chem.* **1990**, *16*, 181; d) M. S. Freund, A. Brajteroth, M. D. Ward, *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *289*, 127; e) A. M. Bond, N.W. Duffy, S. X. Guo, J. Zhang, D. Elton, *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 186 A.
- [5] a) D. Jérôme, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5565; b) H. Alves, A. S. Molinari, H. X. Xie, A. F. Morpurgo, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 574.
- [6] a) J. S. Miller, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1978**, *175*, 41; b) Z. F. Ding, R. G. Wellington, P. F. Brevet, H. H. Girault, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10658.

(BBT nhận bài: 07/08/2014, phản biện xong: 22/08/2014)