

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP MỘT HỢP CHẤT MỚI CỦA TCNQF₄²⁻ SYNTHESIS OF THE NEW COMPOUND OF TCNQF₄²⁻

Trần Đức Mạnh^{1,2}, Võ Thắng Nguyên^{1,2}

¹Trường Đại học Sư phạm, ĐH Đà Nẵng; ducmanhng@gmail.com

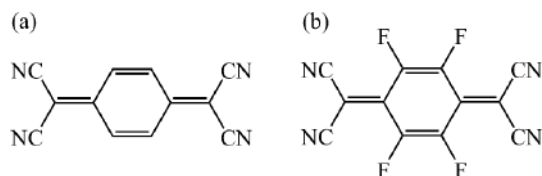
²Đại học Monash, Austrasia

Tóm tắt - Hợp chất mới Cu₂TCNQF₄ đã được tổng hợp điện hóa bằng việc khử TCNQF₄ thành TCNQF₄²⁻ trong CH₃CN chứa [Cu(CH₃CN)₄]⁺ và 0,1M Bu₄NPF₆. Các thí nghiệm quét thế cho thấy có hai giai đoạn riêng biệt để hình thành Cu₂TCNQF₄ khi TCNQF₄²⁻ được tạo thành trên bề mặt điện cực trong sự có mặt của [Cu(CH₃CN)₄]⁺. Hình thức động học hình thành nhanh chóng chuyển qua nhiệt động học. Sự có mặt của dianion TCNQF₄²⁻ trong sản phẩm được xác định bằng phổ UV-Vis, phổ hồng ngoại và phổ Raman. Kính hiển vi điện tử (SEM) cho thấy Cu₂TCNQF₄ có dạng hình kim. Phân tích nhiệt trọng và phân tích nguyên tố xác nhận sự có mặt của 2 phân tử MeCN trên một trung tâm Cu trong Cu₂TCNQF₄. Tính thể của vật liệu tổng hợp không thu được bằng phương pháp điện hóa. Nhưng những tính chất thể hiện đây là vật liệu có triển vọng.

Từ khóa - TCNQ; điện hóa; điện cực; tổng hợp; quét thế

1. Đặt vấn đề

Các hợp chất chuyển điện tích hữu cơ của TCNQ và các dẫn xuất của nó, đặc biệt là dẫn xuất flo, đã được nghiên cứu rộng rãi trong một vài thập kỉ gần đây. Một số phức chất của TCNQ với ion kim loại chuyển tiếp có tính dẫn điện cao. Chẳng hạn phức chất của TCNQ với đồng (I) hay bạc (I) có độ dẫn điện cao và đã được ứng dụng trong các thiết bị điện học và quang học [1-2]. Trong một vài năm gần đây, một số phức chất từ TCNQF₄ đã được tổng hợp và nghiên cứu cấu trúc, tính chất vật lý [3-5]. Những vật liệu này rất thú vị và được áp dụng cho quang học, công tắc, điốt phát quang, bóng bán dẫn, xúc tác [5]. Tuy nhiên các nghiên cứu phức của vật liệu TCNQF₄ vẫn quá nhỏ so với TCNQ và chỉ dừng ở mức độ tổng hợp hóa học, vì vậy lĩnh vực này vẫn còn cần được nghiên cứu nhiều hơn.



Hình 1. Công thức phân tử của TCNQ(a) và TCNQF₄ (b)

Dẫn xuất tetraflo TCNQF₄ được cho là sẽ có tính chất điện hóa vượt trội hơn TCNQ do ái lực electron của nó là 3.20 eV, trong khi đó của TCNQ là 2.85. Điều này là do ảnh hưởng của hiệu ứng thể của bốn nguyên tử Flo. Do đó, TCNQF₄ dễ dàng bị khử hơn và độ bền của các anion của nó cũng tăng lên. Trong nghiên cứu này, hợp chất mới Cu₂(TCNQF₄)(MeCN)₂ (viết tắt là Cu₂TCNQF₄) được tổng hợp bằng điện hóa bởi phản ứng của [Cu(CH₃CN)₄]⁺ với TCNQF₄²⁻ trong CH₃CN. Phương pháp điện hóa cũng đã được sử dụng để điện kết tinh Cu₂TCNQF₄ trên bề mặt

Abstract - The new compound Cu₂(TCNQF₄) has been synthesized by electrochemically directed synthesis based on reduction of TCNQF₄ to TCNQF₄²⁻ in acetonitrile (0.1 M Bu₄NPF₆) solution containing [Cu(MeCN)₄]⁺. Voltam-metric experiments reveal that two distinct phases of Cu₂TCNQF₄ are formed when TCNQF₄²⁻ is generated on the electrode surface in the presence of Cu(MeCN)₄⁺, the kinetically favored form being rapidly converted to the thermodynamically favored Cu₂(TCNQF₄)¹⁺(MeCN)₂. The presence of TCNQF₄²⁻ in Cu₂TCNQF₄ materials is confirmed by UV-visible, infrared and Raman spectroscopies. Scanning electron microscopy images reveal that Cu₂TCNQF₄ has a rod-like morphology. Thermogravimetric and elemental analysis data confirm the presence of two moles of CH₃CN per Cu^I center in Cu₂TCNQF₄. Crystals of synthetic material are not obtained by electrochemical methods. But the properties of the material show that this is a promising material.

Key words - TCNQ; electrochemical; electrode; synthesis; voltammetric

điện cực. Phức chất mới tạo thành được nghiên cứu tính chất bằng phổ UV-Vis, FT-IR, Raman, SEM.

2. Thử nghiệm

2.1. Hóa chất, thiết bị

[Cu(CH₃CN)₄]PF₆ (98%, Aldrich), TCNQF₄ (98% Beijing Health), CH₃CN (HPCL, Omnisolv), isopropanol (BDH), axeton (suprasolv, Merck), Metanol (Chem Supply), Bu₄NPF₆ (Wako) được kết tinh lại hai lần từ etanol 96% (Merck) sau đó sấy khô ở 100°C trong chân không trong 24 giờ trước khi sử dụng. Tất cả các dung dịch được pha chế bằng nước tinh khiết từ hệ thống Sartorius Arium 611 (Sartorius).

2.2. Thí nghiệm điện hóa

Các thí nghiệm quét thế vòng tuần hoàn được thực hiện ở nhiệt độ phòng và sử dụng hệ thống Bioanalytical (BAS) 100 W. Hệ 3 điện cực bao gồm điện cực làm việc than thủy tinh (Glassy carbon GC, đường kính 1mm), điện cực so sánh Ag/Ag⁺ (RE) và điện cực phụ trợ là dây bạch kim đường kính 1.0mm. Điện cực GC được làm sạch sau mỗi thí nghiệm bằng cách đánh bóng bằng bột oxit nhôm đường kính hạt 0.3 μm, sau đó được rửa sạch với nước lọc, làm sạch bằng sóng siêu âm trong vòng 30 giây. Điện cực so sánh là một dây bạc được nhúng trong dung dịch acetonitrile (0.1M Bu₄NPF₆) chứa 1.0 mM AgNO₃. Điện cực này được phân cách với dung dịch nghiên cứu bằng một cầu muối. Thế tương đối của điện cực so sánh này với cặp ferrocene/ferrocenium, Fc^{0/+} là -135 ± 5 mV. Tất cả các dung dịch trong các thí nghiệm đều được sục N₂ trong vòng 10 phút trước khi làm thí nghiệm, đồng thời dòng khí N₂ vẫn được duy trì bên trên dung dịch trong suốt quá trình thí nghiệm. Trong các thí nghiệm điện phân, điện cực làm việc được thay thế bằng điện cực lưới bạch kim.

2.3. Thiết bị khác

Phổ hồng ngoại được đo trên máy Spectrac Diamond ATR, phổ $^1\text{H-NMR}$ đo trên máy Bruker DRX 400, phổ Raman đo trên máy Resihaw RM2000, phổ UV-Vis đo trên máy Varian Cary 5000. Phân tích TGA thực hiện dưới điều kiện N_2 khô, nhiệt độ từ 25 đến 350°C tại biến thiên $5^\circ\text{C}/\text{phút}$, sử dụng chảo nhôm và dụng cụ moden Mettler-Toledo TGA-DSC1.

2.4. Tổng hợp $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$

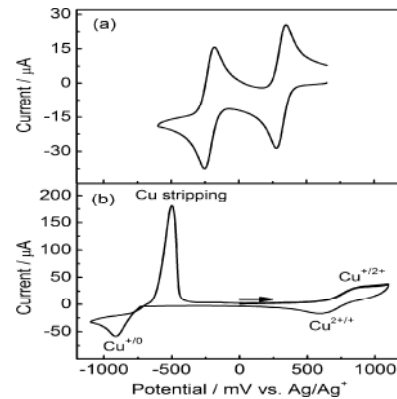
$\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ được tổng hợp bằng phản ứng của TCNQF_4^{2-} với $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ trong CH_3CN . Điện phân 2 mL của TCNQF_4 5 mM trong MeCN (0,1 M Bu_4NPF_6) với thế điện cực Pt là -400 mV so với Ag/Ag^+ . Dung dịch của TCNQF_4^{2-} sau đó cho vào hỗn hợp 0,2 mL của 100 mM $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ trong MeCN. $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ lập tức tạo thành và thu được vì tinh thể màu trắng, sau đó được rửa sạch nhiều lần với CH_3CN (8 mL). Chất rắn thu được sấy khô trong chân không qua đêm, dùng để xác định độ tan trong CH_3CN và xác định tính chất phổ.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Quét thế tuần hoàn của TCNQF_4 và $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ trong CH_3CN

Quét thế vòng tuần hoàn cho quá trình khử 1.0 mM TCNQF_4 thành TCNQF_4^- và TCNQF_4^{2-} trong CH_3CN (0,1 M Bu_4NPF_6) trên điện cực GC thể hiện ở hình 2a. Ta thấy thế của hai quá trình khử và oxi hóa của $\text{Cu}^+(\text{MeCN})$ là nằm

ngoài quá trình khử của TCNQF_4 thành TCNQF_4^- và TCNQF_4^{2-} thành TCNQF_4^{2-} (bảng 1).



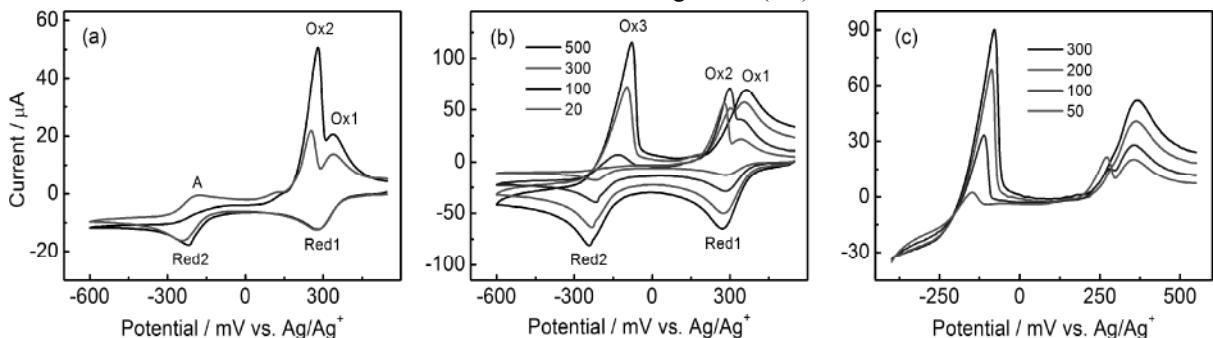
Hình 2. Quét thế vòng tuần hoàn cho (a) 1.0 mM TCNQF_4 và (b) 2.0 mM $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ trong CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) thu được với điện cực GC (3.0 mm) với tốc độ quét thế 100 mV s^{-1} .

Do đó, sự kết tinh điện $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$ thông qua việc khử TCNQF_4 trong CH_3CN (0,1 M Bu_4NPF_6), trong dung dịch $\text{Cu}^+(\text{CH}_3\text{CN})$ có thể xảy ra trong khu vực nằm giữa quá trình khử và oxi hóa của $\text{Cu}^+(\text{MeCN})$.

3.2. Điện kết tinh của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$

3.2.1. Điện hóa của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ trong CH_3CN (0,1 M Bu_4NPF_6)

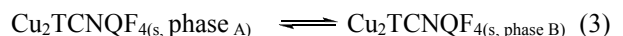
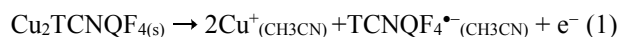
Giản đồ quét thế của 1.0 mM TCNQF_4 và 2.0 mM $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ trong MeCN (0.1 M Bu_4NPF_6) thể hiện trong hình 3(a-c).



Hình 3. Giản đồ CV thu được với điện cực GC (3.0 mm) của dung dịch CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) chứa: (a) 1.0 mM TCNQF_4 trong sự có mặt của 2.0 mM $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ (đường màu đen) và 1.0 mM $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ (đường màu đỏ) với tốc độ quét thế 20 mV s^{-1} , (b) 1.0 mM TCNQF_4 và 2.0 mM $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ tại các tốc độ quét thế khác nhau (mV s^{-1}), (c) dưới điều kiện như (b) nhưng thế được giữ tại -400 mV trong 1 giây và sau đó quét về hướng dương tại các tốc độ quét khác nhau (mV s^{-1})

Ở hình 3a, khi quét thế về phía âm với tốc độ quét 20 mV/s, các quá trình khử của TCNQF_4 thành TCNQF_4^- (red 1) và sau đó TCNQF_4^- thành TCNQF_4^{2-} (red 2) đã tìm thấy. Tuy nhiên quá trình oxi hóa từ TCNQF_4^{2-} thành TCNQF_4^- lại được thay thế bằng một pic sắc nét tại 280 mV (Ox2). Kết quả này cho thấy rằng TCNQF_4^{2-} nhanh chóng kết hợp với $\text{Cu}^+(\text{MeCN})$ tạo thành chất rắn $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ trên bề mặt điện cực, sau đó $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ oxi hóa để tạo thành TCNQF_4^- và Cu^+ (phương trình 1) tại 280 mV (Ox2). Điều thú vị là khi tăng tốc độ quét thế lên thì xuất hiện một quá trình oxi hóa mới tại gần -130 mV (Ox3) và Ox3 tăng cùng với Ox2 (hình 3b). Điều này là hoàn toàn phù hợp với sự tồn tại hạn chế bề mặt ban đầu của vật liệu trước khi tạo thành sản phẩm cuối cùng là $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$. Theo đó, động học của hợp chất A (pha A) được hình thành nhanh chóng

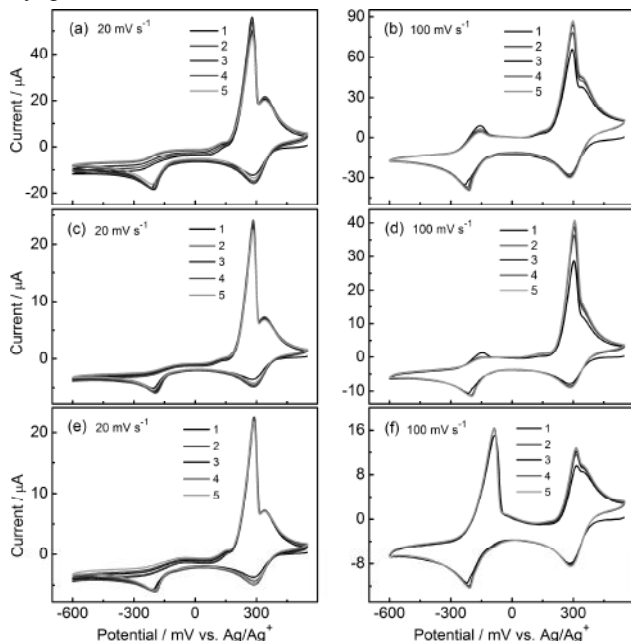
từ phản ứng của TCNQF_4^{2-} và $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ và sau đó chuyển đổi sang trạng thái ổn định nhiệt động $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$ (pha B), giống như đã miêu tả trong phương trình phản ứng 2 và 3.



3.2.2. Ảnh hưởng của vật liệu điện cực làm việc đến kết tinh điện $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$

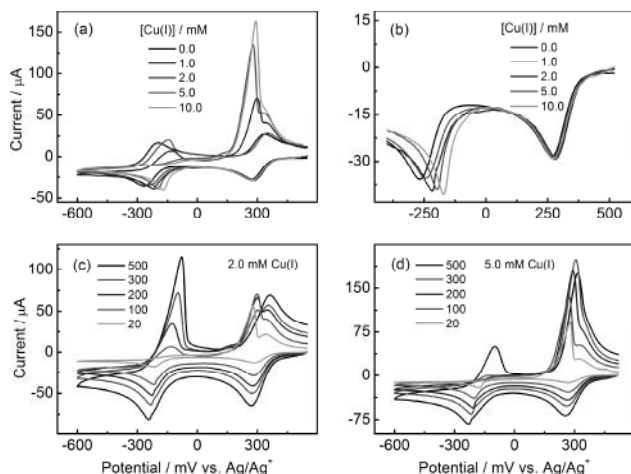
Quét thế vòng tuần hoàn (5 chu kỳ đầu) cho dung dịch MeCN (0.1 M Bu_4NPF_6) chứa 1.0 mM TCNQF_4 và 2.0 mM $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ với tốc độ 20 mV/s và 100 mV/s với các điện cực tương ứng. Với điện cực bằng GC và Pt là tương tự

nhau. Tuy nhiên với điện cực Au, quá trình oxi hóa Ox3 là mạnh hơn ở tốc độ quét thế cao hơn. Điều này có nghĩa là $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ hình thành trên bề mặt điện cực Au là ổn định hơn so với trên điện cực GC và Pt. Tuy nhiên quét thế vòng tuần hoàn của tất cả các điện cực đều có độ lặp lại cao. Và TCNQF_4 và $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$ đều được tạo ra ở cuối các chu kỳ quét thế.



Hình 5. Quét thế vòng tuần hoàn (5 vòng đầu tiên) thu được với: (a,b) điện cực GC đường kính 3.0 mm, (c,d) điện cực Pt đường kính 1.6 mm, (e,f) điện cực Au đường kính 1.6 mm trong dung dịch CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) chứa 1.0 mM TCNQF_4 và 2.0 mM $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ tại tốc độ quét thế 20 và 100 mV s^{-1}

3.2.3. Ảnh hưởng của nồng độ $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ và tốc độ quét đến điện kết tinh của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$



Hình 6. Quét thế vòng tuần hoàn 1.0 mM TCNQF_4 với (a) các nồng độ khác nhau của $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ trong CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) với điện cực GC đường kính 3.0 mm ($v = 100 \text{ mV s}^{-1}$), (b) giống như (a) nhưng chỉ thể hiện quá trình khử, (c, d) giống như (a) nhưng tại các vận tốc quét và nồng độ $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ khác nhau

Quét thế vòng tuần hoàn khi khử 1.0 mM TCNQF_4 với các nồng độ khác nhau của $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ trong CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) cho thấy rằng thế của quá trình khử từ

TCNQF_4^- đến TCNQF_4^{2-} thay đổi 97 mV về giá trị dương hơn khi nồng độ của $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ tăng từ 0.0 mM đến 10.0 mM (Hình 4a,b). Hình 4a cho thấy rằng pic của quá trình giải $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ tăng khi nồng độ $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ tăng. Kết quả thể hiện ở hình 4c,d là phù hợp với hình 4a. Khi tăng tốc độ quét thế từ 20 đến 500 mV s^{-1} và nồng độ $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ tăng thì pic ứng với quá trình oxi hóa của chất trung gian và $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ tương ứng là giảm và tăng.

Kết quả hàng loạt thí nghiệm trên chứng tỏ rằng đã có một bước tạo ra trước khi tạo thành sản phẩm là $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ nhưng sản phẩm của bước này là không bền về mặt nhiệt động học.

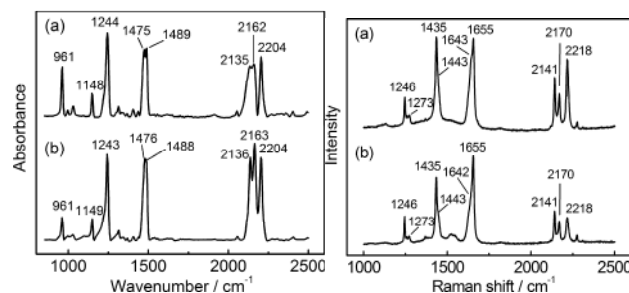
3.3. Tính chất của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ tạo thành bằng điện kết tinh và tổng hợp điện hóa

3.3.1. Phân tích nhiệt trọng

Thí nghiệm phân tích nhiệt trọng dưới điều kiện nhiệt độ từ 25 đến 350°C. Kết quả cho thấy ở 140°C, hợp chất mất gần 17% khối lượng. Điều này là phù hợp với công thức thực nghiệm là $\text{Cu}_2(\text{TCNQF}_4)(\text{CH}_3\text{CN})_2$, trong đó CH_3CN chiếm 16,92%. Khối lượng CH_3CN bị mất xảy ra ở nhiệt độ cao liên quan đến nhiệt độ sôi của CH_3CN (82°C) khi liên kết phối trí với ion Cu.

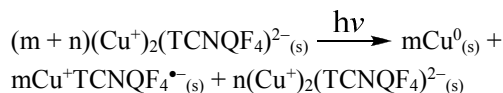
3.3.2. Phổ hồng ngoại, Raman và kính hiển vi điện tử quét (SEM)

a. Phổ hồng ngoại (FTIR) và Raman



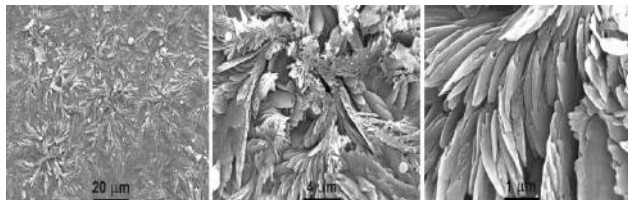
Hình 7. Phổ hồng ngoại (FTIR) và Raman của (a) $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$ tổng hợp từ phản ứng của TCNQF_4^{2-} và $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ trong CH_3CN , (b) $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$ điện kết tinh trên bề mặt điện cực ITO bằng phản ứng khử điện của 1.0 mM TCNQF_4 tại -500 mV trong 15 phút trong dung dịch CH_3CN (0.1 M Bu_4NPF_6) chứa 2.0 mM $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$

Các pic của nhóm $(\text{C}\equiv\text{N})$ tại 2162 và 2135 cm^{-1} thể hiện có dianion TCNQF_4^{2-} . Pic ở 2204 là thể hiện có mặt của TCNQF_4^- , đây là kết quả của của sự oxi hóa nội phân tử từ TCNQF_4^{2-} thành TCNQF_4^- dưới điều kiện ánh sáng. Nếu để mẫu trong vài ngày dưới chân không thì một lượng lớn TCNQF_4^- tăng lên. Các pic phổ IR tại 1475 và 1489 cũng cho thấy sự có mặt của TCNQF_4^{2-} . Pic raman tại 2218 cm^{-1} xác nhận sự có mặt của TCNQF_4^- , trong khi đó 2 pic tại năng lượng thấp hơn tại 2179 và 2141 cm^{-1} phù hợp với TCNQF_4^{2-} . Các pic Raman tại 1655, 1435 và 1246 cm^{-1} của TCNQF_4^{2-} , trong khi đó các pic tại 1643, 1443, 1273 cm^{-1} là phù hợp với TCNQF_4^- . Các kết quả phổ FT-IR, Raman của điện kết tinh $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ là tương tự như chất rắn tổng hợp bằng điện phân. Các dữ liệu phổ cho thấy hợp chất $\text{Cu}^+-\text{TCNQF}_4^{2-}$ đã được tổng hợp bằng hai phương pháp có cùng cấu trúc và cả hai đều bị biến đổi quang hóa để tạo thành CuTCNQF_4^{1-} và kim loại Cu.



b. Kính hiển vi điện tử quét

Hình dạng của điện kết tinh $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ thể hiện dạng tinh thể hình kim.



Hình 8. Hình ảnh SEM với độ phân giải tăng dần của điện kết tinh $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$ trên bề mặt điện cực ITO bằng việc khử điện 1.0 mM TCNQF_4 tại -500 mV trong 15 phút trong dung dịch CH_3CN ($0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$) chứa $2.0 \text{ mM Cu}(\text{MeCN})_4^+$

3.5. Độ hòa tan của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_{4(s)}$ trong MeCN: Dung dịch của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ trong MeCN được ly tâm trong 10 phút (vì TCNQF_4^{2-} phân hủy chậm trong không khí). Nồng độ của TCNQF_4^{2-} được xác định sau khi lọc dung dịch được xác định bởi UV-Vis, $\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$, thu được lần lượt là $(1.59 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ M}$ (có Bu_4NPF_6) và $(7.29 \pm 0.46) \times 10^{-6}$ (không có Bu_4NPF_6), tương ứng với độ tan của $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ lần lượt là $(1.61 \pm 0.17) \times 10^{-14} \text{ M}^3$ và $(1.55 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ M}^3$.

4. Kết luận

Hợp chất mới $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ đã được tổng hợp thành công. Độ hòa tan của sản phẩm trong MeCN trong chất hỗ trợ điện ly $0,1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ là $(1.59 \pm 0.06) \times 10^{-5} \text{ M}$. Điều

đó cho thấy có thể điện kết tinh $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ từ TCNQF_4 và $\text{Cu}(\text{MeCN})_4^+$ ở nồng độ thấp. Phổ IR, Raman cũng xác nhận sự có mặt của TCNQF_4^- và TCNQF_4^{2-} , phù hợp với với sản phẩm được tổng hợp điện hóa và kết tinh điện. $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ dưới điều kiện quang hóa sẽ chuyển hóa thành $\text{Cu}^+\text{TCNQF}_4^{\bullet-}$ và Cu thông qua phản ứng tự oxi hóa khử. Điện kết tinh tạo ra $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$ có hình dạng kim. Các thí nghiệm về điện hóa cho thấy rằng đã có sự hình thành giai đoạn với MeCN được tạo thành và nó không bền về trạng thái nhiệt động và nhanh chóng chuyển thành trạng thái động học $\text{Cu}_2\text{TCNQF}_4$. Các thí nghiệm phân tích nhiệt trọng, hồng ngoại, raman khẳng định công thức tạo thành là $\text{Cu}_2(\text{TCNQF}_4)(\text{MeCN})_2$. Điều quan trọng nữa là tổng hợp điện hóa của các phức TCNQF_4^{2-} là liên quan đến mức độ nhiều hay ít phản ứng với oxi. Việc chứa cả gốc anion và dianion ở trong hợp tạo thành là hấp dẫn cho các nghiên cứu sau.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Zhao, R. A. Heintz, X. Ouyang, K. R. Dunbar, C. F. Campana, R. D. Rogers, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 736.
- [2] K. Xiao, A. J. Rondinone, A. A. Puretzky, I. N. Ivanov, S. T. Retterer, D. B. Geohegan, *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4275.
- [3] H. L. Peng, C. B. Ran, X. C. Yu, R. Zhang, Z. F. Liu, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 459.
- [4] 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.
- [5] P. C. Pandey, S. Upadhyay, S. Sharma, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1115.
- [6] Tran Duc Manh, Vo Thang Nguyen, Le Tu Hai, Study on the electrochemical behavior of TCNQF_4 and the electrochemical synthesis of CuTCNQF_4 , *Vietnam Journal of Chemistry*, **2015**, 6e3(53),131.

(BBT nhận bài: 21/11/2016, hoàn tất thủ tục phản biện: 27/03/2017)