

TỔNG HỢP VẬT LIỆU TETRACYANOQUINONDIMETAN VỚI DẪN XUẤT CỦA AMINO ACID LEUCINE

Võ Thắng Nguyễn¹, Trần Đức Mạnh¹, ✉

Tóm tắt: Một vật liệu mới, $Leu(CH_3)_4$ -TCNQ đã được tổng hợp thành công từ TCNQ (tetracyanoquinondimetan) và amino acid ester, N,N,N -Trimethyl-L-Leucine methyl ester ($Leu(CH_3)_4^+$). Đặc trưng cấu trúc và tính chất của vật liệu được xác định bằng các phương pháp hiện đại như: phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), quang phổ Raman, quang phổ hồng ngoại FT-IR, quang phổ UV-Vis và phương pháp điện hoá. Kết quả này mở ra một hướng mới cho việc nghiên cứu tổng hợp hợp chất giữa TCNQ và các amino acid.

Từ khóa: TCNQ, vật liệu, cấu trúc, tổng hợp, amino acids.

1. MỞ ĐẦU

Các amino acids là những phân tử sinh học cần thiết nhất và đóng vai trò quan trọng trong các quá trình tổng hợp protein và các phân tử sinh học khác. Trong một vài năm qua đã có một số công trình nghiên cứu về phương pháp xác định các amino axit như lysin, histidin, thiocystein và axit glutamic [1]. Cho đến nay, các anion hữu cơ được tạo thành từ pyrrol, TCNE (tetracyano-*p*-benzoquinon), DDQ (2,3-diclo-5,6-dicyano-*p*-benzoquinon) và TNF (2,4,5,7-tetranitro-9-florenon) là các ví dụ điển hình cho việc kết hợp với các amino acids để tạo thành các chất có khả năng trao đổi điện tích và tiềm năng cho cho việc tổng hợp các cảm biến sinh học [2,3]. Việc nghiên cứu các vật liệu mới dựa trên phân tử TCNQ (Tetracyanoquinondimetan) và dẫn xuất của nó với các cation kim loại đã được nghiên cứu trong thời gian qua và đã được ứng dụng vào các lĩnh vực điện học, quang học, từ học. (phần giới thiệu trên đây cung cấp các từ khóa ít liên quan nhau, phần bôi vàng).

Phân tử TCNQ là một chất nhận electron với ái lực khoảng 2,88 eV [4]. Gốc anion $TCNQ^{\cdot-}$ có thể được tạo thành bởi phản ứng khử hóa học [5,6], khử quang học [7] hay khử điện hóa [8] từ TCNQ. Trong quá trình khử xảy ra phản ứng trao đổi điện tích, TCNQ bị khử để tạo thành các anion $TCNQ^{\cdot-}$ (khó hiểu), và các anion $TCNQ^{\cdot-}$ sẽ sắp xếp lại theo các hướng khác nhau tạo ra nhiều tính chất hấp dẫn như tính bán dẫn, từ tính, xúc tác...[4, 9].

¹ Trường Đại học Sư phạm, Đại học Đà Nẵng

✉ Tác giả liên hệ. Email: tdmanh@ued.edn.vn

Mặc dù TCNQ có lịch sử nghiên cứu lâu đời nhưng mới chỉ có một vài nghiên cứu về việc tổng hợp vật liệu từ gốc anion tự do của TCNQ với các cation của các dẫn xuất của amino acid trong thời gian gần đây. Năm 2004, Jiang và cộng sự đã báo cáo một vài kết quả của việc xác định màu của cystein sử dụng phức phân tử của dihydroxymetyl-di-(2-pyroly)metan với TCNQ. Padhiyar và cộng sự cũng đã báo cáo về sự hình thành các phức chuyển đổi điện tích của bốn amino axit với TCNQ thể hiện bằng phổ IR [3]. Các nghiên cứu đã công bố trước đây chủ yếu mô tả về sự hình thành của vật liệu giữa TCNQ và các amino acid vòng. Sự kết hợp giữa TCNQ và amino acid vòng có thể xảy ra do sự tương tác π - π giữa hai vòng của các gốc của TCNQ⁻ cạnh nhau và liên kết hydro giữa chất cho (amino acid) và chất nhận điện tích (TCNQ) [12]. Tiếp tục với chuỗi nghiên cứu về các vật liệu của TCNQ và các amino acid, trong bài báo này, chúng tôi báo cáo việc tổng hợp vật liệu giữa TCNQ và một amino acid ester mạch thẳng, N,N,N-Trimethyl-L-Leucine methyl ester (hình 1). Cấu trúc tinh thể của vật liệu và tính chất hóa lý ở cả trạng thái dung dịch và trạng thái rắn của vật liệu chuyển điện tích [Leu(CH₃)₄][TCNQ] cũng được nghiên cứu.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm

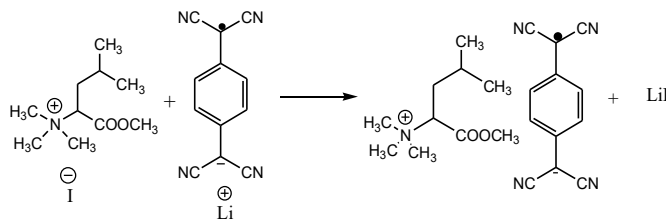
2.1.1. Hóa chất, dụng cụ

N,N,N-trimethyl-L-Leucine methyl ester iodua, 7,7,8,8-tetracyanoquinondimetan (TCNQ), CH₃CN, CH₃COCH₃, C₂H₅OC₂H₅, C₅H₁₂ được mua từ Aldrich (99.99%). TCNQ được kết tinh lại trong CH₃CN trước khi sử dụng, Tetra-n-butylamonihexaflophotphat (Bu₄NPF₆) được kết tinh lại từ C₂H₅OH 3 lần và làm khô trong chân không trước khi sử dụng. Phổ hồng ngoại được đo trên máy Spectrac Diamond ATR. Phép đo phổ Raman được thực hiện trên thiết bị máy quang phổ Raman Renishaw RM2000 và phổ UV-Vis được đo trên thiết bị quang phổ UV Varian Cary 5000- Vis NIR, cuvet có chiều dài 1,0 cm. Các thí nghiệm điện hóa thực hiện trên thiết bị Bioanalytical Systems (BAS) 100 W sử dụng hệ ba điện cực: Điện cực làm việc bằng vàng (S = 0,0314 cm²), điện cực đối Pt và điện cực so sánh Ag/AgCl. Dữ liệu nhiễu xạ tia X sử dụng thiết bị Bruker X8 Apex II. Cấu trúc được phân tích bằng phương pháp sử dụng phần mềm SHELXS-97

2.1.2. Tổng hợp hóa học Leu(CH₃)₄TCNQ

1,0 mmol N,N,N-trimetyl-L-Leucin methyl ester iodua được hòa tan vào trong 10 mL H₂O trong môi trường khí N₂. Dung dịch chứa 0,1 mmol LiTCNQ (được tổng hợp theo

[7]) được hòa tan trong 15 mL H₂O và được cho từ từ vào dung dịch N,N,N-trimetyl-L-Leucin methyl ester iodua tại nhiệt độ phòng (sơ đồ 1).



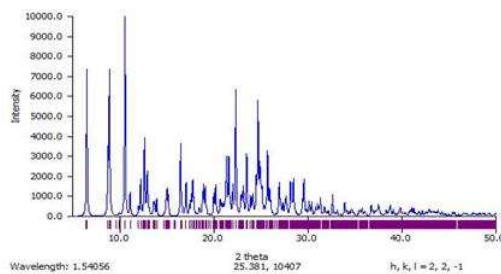
Hình 1: Tổng hợp của Leucin methyl este với LiTCNQ

Chất rắn dạng vi tinh thể màu nâu sẫm kết tủa ngay lập tức và sau 1 giờ thu kết tủa bằng cách lọc. Kết tủa thu được được rửa nhiều lần với 5 mL diethylene cho đến khi không còn màu vàng của dung dịch và được sấy khô trong chân không ở 40⁰C trong 1 ngày. Các tinh thể đơn màu xanh đậm của [Leu(CH₃)₄][TCNQ] thu được bằng cách khuếch tán n-pentane vào dung dịch sản phẩm trong acetone.

2.2. Kết quả và thảo luận

2.2.1. Phân tích cấu trúc tinh thể của [Leu(CH₃)₄][TCNQ]

Giản đồ X-Ray của Leu(CH₃)₄TCNQ được mô tả ở Hình 2.



Hình 2: Giản đồ X-ray của [Leu(CH₃)₄][TCNQ]

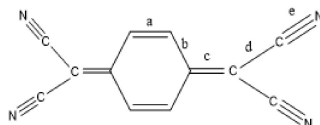
Phân tích cấu trúc của vật liệu thu được các thông số cấu trúc tinh thể được thể hiện ở Bảng 1.

Bảng 1: Dữ liệu tinh thể của Leu(CH₃)₄TCNQ

Công thức	C ₃₉ H ₆ N ₈ O ₄
Nhóm không gian	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Chiều dài ô mạng (Å)	a 6.5080(13) b 11.931(2) c 27.908(6)
Góc ô mạng	α 90.00 β 125.12 (4) γ 90.00
Thể tích ô mạng (Å ³)	2167.0(7)

Z, z'	$Z ; 4 Z' : 0$
Hệ số R (%)	13.12

Vật liệu này kết tinh với các tinh thể có nhóm không gian trực thoi $P2_12_12_1$ với ô mạng cơ sở đơn vị chứa 1 cation $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4]^+$ và một anion TCNQ^- . Độ dịch chuyển điện tích (ρ^*), được tính từ các độ dài liên kết trong gốc TCNQ, là -1.07 và có thể thấy tương ứng với điện tích -1 của gốc monoanion TCNQ^- (Bảng 2).

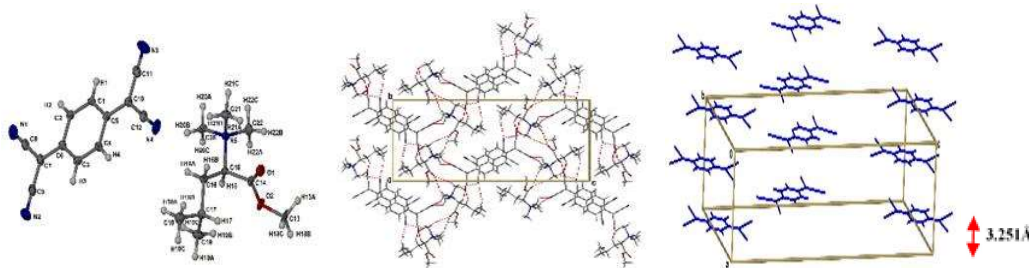


Bảng 2: Độ dài liên kết chính của C-C và CN trong vật liệu

	a	b	c	d	e	ρ^*
TCNQ trong vật liệu	1,3665	1,4170	1,4150	1,4192	1,1635	-1,07
TCNQ^0 [11]	1,346	1,448	1,374	1,440	1,138	0
TCNQ^- [11]	1,362	1,424	1,413	1,417	1,149	-1,0

ρ^* là điện tích trong phân tử TCNQ, $\rho^* = -\frac{r-r^0}{r^1-r^0}$ trong đó $r = \frac{c}{b+d}$

Mỗi gốc anion TCNQ^- hầu như nằm trên mặt phẳng và chúng tạo thành các cột π xếp chồng dọc theo trục với khoảng cách giữa hai gốc là 3.251 Å (Hình 3). Các cation $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4]^+$ tương tác với nhau thông qua liên kết hydro giữa các nhóm CH và O của các cation $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4]^+$ và tạo thành dạng tấm 2D. Các cation $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4]^+$ này được kết nối với các cột anion TCNQ thông qua liên kết hydro giữa nhóm -CH của cation $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4]^+$ và nhóm -CN của anion TCNQ tạo thành cấu trúc mạng 2D.

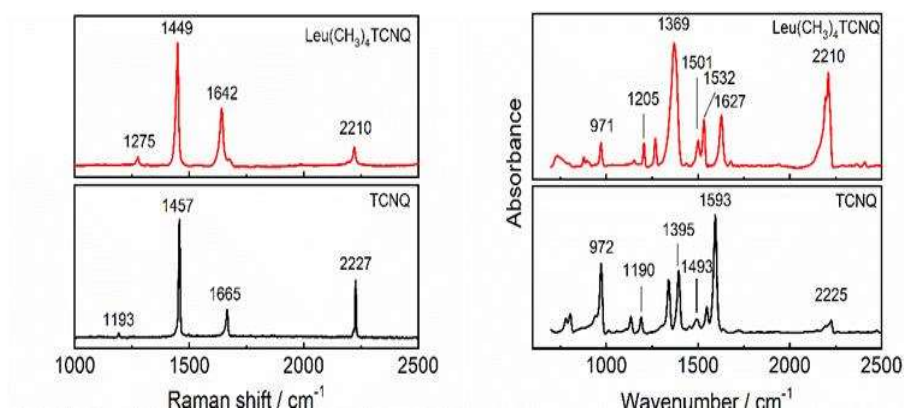


Hình 3: Cấu trúc tinh thể của vật liệu $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_3][\text{TCNQ}]$

2.2.2. Tính chất của vật liệu

2.2.2.1. Phổ raman

Phổ Raman là công cụ hữu ích để phân biệt giữa TCNQ⁰ tự do và anion TCNQ⁻. Phổ Raman của sản phẩm được thể hiện ở Hình 4. Bốn pic đặc trưng của TCNQ tại 1457, 1665 và 2227 cm⁻¹, lần lượt tương ứng với dao động của các liên kết C=C-H (ngoài vòng), C=C vòng và -C≡N.



Hình 4: Phổ Raman và hồng ngoại FT-IR của $[Leu(CH_3)_4][TCNQ]$

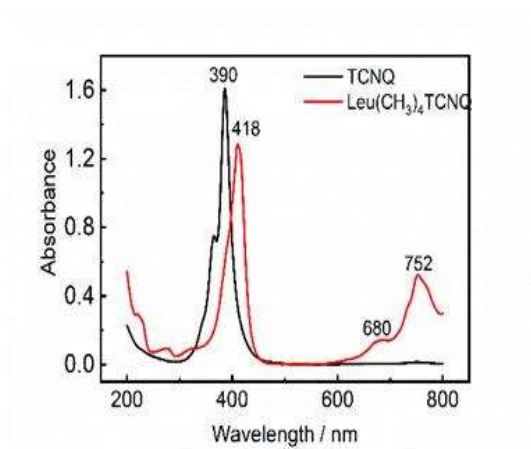
Phổ Raman của vật liệu cho thấy các pic đặc trưng của các nhóm nói trên đều dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn so với TCNQ trung hòa. Nhóm C≡N dịch chuyển 17 cm⁻¹ đến 2210 cm⁻¹, trong khi nhóm C=C vòng dịch chuyển 08 cm⁻¹ đến 1449 cm⁻¹, nhóm C=C-H (ngoài vòng) dịch chuyển 23 cm⁻¹ đến 1193 cm⁻¹. Điều này thể hiện sự có mặt của gốc anion TCNQ⁻ trong vật liệu [10, 11].

2.2.2.2. Phổ hồng ngoại FT- IR

Các pic đặc trưng trong phổ IR tại 2210 cm⁻¹ (của ν(C≡N)), 1532 cm⁻¹ (C=C vòng), 1369 cm⁻¹ (C=C ngoài vòng) (Hình 4). Các pic này đều dịch chuyển về phía năng lượng thấp hơn so với các pic trong phổ của TCNQ cho thấy sự tồn tại của gốc TCNQ⁻ trong vật liệu [10, 11].

2.2.2.3. Phổ UV-Vis của dung dịch khi hòa tan $[Leu(CH_3)_4][TCNQ]$ vào CH₃CN

Phổ UV-Vis của $[Leu(CH_3)_4][TCNQ]$ được khảo sát bằng cách hoà tan vật liệu trong dung môi CH₃CN và được thể hiện ở Hình 5.



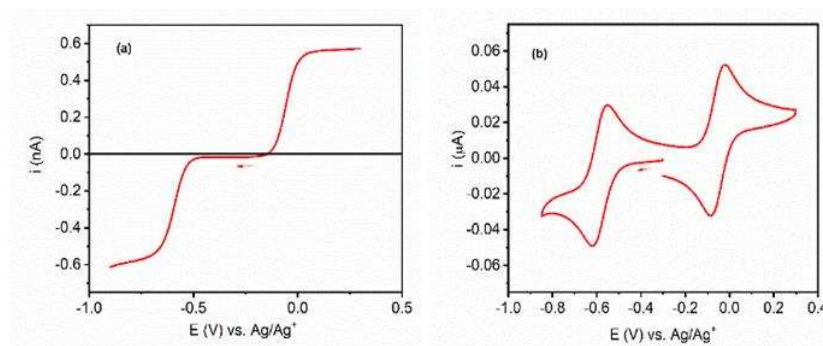
Hình 5: Phổ UV-Vis của $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4][\text{TCNQ}]$

Từ phổ này, ta thấy đối với TCNQ, λ_{max} được xác định tại 390 nm và không xuất hiện pic hấp thụ trong khoảng 600-800 nm. Giá trị λ_{max} thu được của dung dịch sản phẩm thể hiện tại 418 nm, 686nm và 752 nm (Hình 6) đều xác nhận sự tồn tại của TCNQ^{•-} trong vật liệu đã tổng hợp [7].

Tính chất điện hóa của vật liệu

Mức độ oxi hóa khử của TCNQ trong tinh thể $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4][\text{TCNQ}]$ được xác định bằng đường cong dòng – thế. Về nguyên tắc, sự có mặt của TCNQ⁰ trung hòa trong dung dịch dẫn đến dòng âm (quá trình khử) trên khoảng thế từ -100 đến 600 mV do quá trình khử 1 electron của TCNQ tạo thành TCNQ^{•-}. Ngược lại, quá trình oxi hóa của TCNQ^{•-} trong dung dịch thành TCNQ⁰ tạo ra dòng dương trên cùng khoảng thế.

Quan sát vị trí dòng zero của giản đồ quét thế của tinh thể $[\text{Leu}(\text{CH}_3)_4][\text{TCNQ}]$ sử dụng vi điện cực sợi C 11 μM cho thấy rằng dung dịch chỉ chứa duy nhất anion TCNQ^{•-}, do đó TCNQ^{•-} có thể bị oxi hóa thành TCNQ⁰ sinh ra dòng điện oxi hoá trong khoảng thế từ -100 đến 600 mV và bị khử thành TCNQ²⁻ sinh ra dòng điện khử trong khoảng thế từ -100 đến -800 mV, và vị trí dòng zero nằm chính xác giữa hai quá trình (Hình 6a).



Hình 6: (a) Đường cong dòng – thế và (b) dòng – thế tuần hoàn của dung dịch khi hoà tan $[Leu(CH_3)_4][TCNQ]$ trong CH_3CN ($0,1 M Bu_4NPF_6$)

Đường cong dòng tuần hoàn của $[Leu(CH_3)_4][TCNQ]$ trong CH_3CN được thể hiện trong Hình 6b. Việc quét thế được bắt đầu từ $-0,3 V$, thể hiện dòng zero, và quét về phía âm đến $-0,9 V$ trước khi đảo chiều. Đường cong dòng thế thể hiện hai quá trình thuận nghịch hóa học và điện hóa, $TCNQ^{0/-1}$ ($E^0_1 = -0,052 V$) và $TCNQ^{0/-2}$ ($E^0_2 = -0,585 V$). Đường cong này cũng thể hiện sự tồn tại của $TCNQ^{\cdot-}$ trong dung dịch. Quan trọng hơn là chỉ có hai quá trình thuận nghịch trong khu vực quét thế, cho thấy rằng không có quá trình oxi hóa khử nào khác ngoài quá trình oxi hóa khử của $TCNQ$, chứng tỏ chỉ có tinh thể đơn ở trong dung dịch.

3. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp thành công vật liệu N,N,N -trimetyl-L-leucin metyl ester với $TCNQ$. Cấu trúc phân tử của vật liệu mô tả bằng công thức $[Leu(CH_3)_4][TCNQ]$. Đây là vật liệu hai chiều với tinh thể có nhóm không gian trục thoi $P2_12_12_1$ và ô mạng cơ sở đơn vị chứa một cation $[Leu(CH_3)_4]^+$ và một anion $TCNQ^{\cdot-}$. Các tính chất hóa lý của sản phẩm này ở trạng thái rắn và trạng thái dung dịch đều khẳng định sự tồn tại của monoanion $TCNQ^{\cdot-}$, hoàn toàn phù hợp với cấu trúc tinh thể. Kết quả này cùng với kết quả nghiên cứu về Prolin- $TCNQ$, cho thấy rằng có thể tạo ra các tinh thể với tỷ lệ khác nhau bằng việc sử dụng cả amino acid vòng và amino acid mạch thẳng. Hy vọng rằng những kết quả nghiên cứu về vật liệu này có thể mở rộng những hiểu biết về phân tử sinh học, có thể được sử dụng trong cảm biến sinh học.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Liu, K.; He, L. J.; He, X. M.; Guo, Y.; Shao, S. J.; Jiang, S. X., *Calix[4]pyrrole-TCBQ assembly: a signal magnifier of TCBQ for colorimetric determining amino acids and amines*, Tetrahedron Letters, 48, 24, 2007, 4275 – 4279.

2. Singh, V.; Sahai, R (1986), *Interaction of some biomolecules with π - and σ acceptors*, Monatshefte Fur Chemie, 117, 345 – 350.
3. Padhiyar, A.; Patel, A. J.; Oza, A. T , *Spectroscopy of charge transfer complexes of four amino acids as organic two-dimensional conductors*. Journal of Physics-Condensed Matter, 19, 48, 2007, 6214.
4. D. Jérôme, *Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF–TCNQ to Superconducting (TMTSF)₂PF₆*, Chem. Rev, 104, 11, 2004, 5565 – 5592
5. a) D. S. Acker, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, L. R. Melby, R. E. Benson, W. E. Mochel, *7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane and its electrically conducting anion-radical derivatives*, J. Am. Chem. Soc, 82, 24, 1960, 6408 – 6409
6. N. Uyeda, T. Kobayashi, K. Ishizuka, Y. Fujiyoshi , *Crystal structure of Ag · TCNQ*, Nature, 285, 1980, 95 – 97.
7. C. Zhao, A. M. Bond, *Photoinduced Oxidation of Water to Oxygen in the Ionic Liquid BMIMBF₄ as the Counter Reaction in the Fabrication of Exceptionally Long Semiconducting Silver-Tetracyanoquinodimethane Nanowires*, J. Am. Chem. Soc. 131, 12, 2009, 4279 – 4287.
8. A. Nafady, A. M. Bond, A. Bilyk, A. R. Harris, A. I. Bhatt, A. P O’Mullane, R. De Marco, *Tuning the Electrocrystallization Parameters of Semiconducting Co[TCNQ]₂-based Materials to Yield Either Single Nanowires or Crystalline Thin Films*, J. Am. Chem. Soc. 129, 8, 2007, 2369 – 2382.
9. H. Alves, A. S. Molinari, H. X. Xie, A. F. Morpurgo, *Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces*, Nat. Mater, 7, 2008, 574.
10. Bond, A. M.; Qu, X.; Nafady, A.; Mechler, A.; Zhang, J.; Harris, A. R.; O’Mullane, A. P.; Martin, L. L, *AFM study of morphological changes associated with electrochemical solid–solid transformation of three-dimensional crystals of TCNQ to metal derivatives (metal = Cu, Co, Ni; TCNQ = tetracyanoquinodimethane)*, J. Solid State Electrochem. 12, 6, 2008, 739 – 746.
11. A. Hoeksstra, T. Spoelder, A. Vos, *The crystal structure of rubidium-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, Rb-TCNQ, at -160°C*, Acta Crystallogr. Sect. B, 28, 1972, 14 – 25.
12. Xiaohu, Jinzhen Lu, Lisandra Martin, *An amino acid Derived Semiconductor*, Angewandte Chemie, 50(7), 2011, 1589 – 1592.

THE SYNTHESIS OF TCNQ-BASED MATERIAL WITH DERIVATIVE OF LEUCINE AMINO ACID

Vo Thang Nguyen, Tran Duc Manh

Abstract: A new material, $Leu(CH_3)_4$ -TCNQ, has been successfully synthesized from Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) and amino acid ester, *N,N,N*-Trimethyl-L-Leucine Methyl ester ($Leu(CH_3)_4^+$). This material was characterized by modern physicochemical methods such as: X-ray diffraction technique (XRD), Raman, Infrared (FT-IR) and UV-Vis spectroscopy and voltammetric technique. This result will offering a new direction for the synthesis of new materials from TCNQ and other amino acids.

Keywords: TCNQ, material, structure, synthesis, amino acids

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 25-8-2022; ngày phản biện đánh giá: 25-8-2022; ngày chấp nhận đăng: 30-8-2022)