

창립
40주년학술대회
논문 87-O-20-5

n-Dodecyl-Tetracyanoquinodimethane의 합성(I)

정순욱,* 박근호,* 손병철,* 남기대,** 이원재,*** 김도영***
*홍익대학교 공대 화학공학과 **충북대학교 공대 화학공학과
***홍익대학교 공대 전기공학과

The Synthesis of *n*-Dodecyl-Tetracyanoquinodimethane(I)

Soon-Hoek Jeong,* Keun-Ho Park,* Byoung-Chung Sohn,* Ki-Dae Nam,** Won-Jee Lee,*** Dou-Yol Keng***

*Dept. of Chem. Eng., Hong Ik University
**Dept. of Chem. Eng., Chung Buk University
***Dept. of Electric Eng., Hong Ik University

< ABSTRACT >

The direct alkylation of 1,4-cyclohexanedione with 1-dodecene underwent in one step and *n*-dodecyl-tetracyanoquinodimethane was synthesized.

The total yield of *n*-dodecyl-tetracyanoquinodimethane was about 55.2% when the *n*-dodecyl-1,4-cyclohexanedione was a starting material.

1. 서 론

유기물질은 내열성이 다소 떨어지나 제품을 만들기 가용이하고, 절연성이 좋아 우수한 절연재료·유전재료로서 오늘날까지 사용되고 있다.

그러나 20세기 초반부터 어떻게하면 유기물질에 전기를 흐르게 할수능 없을까?하는 생각으로 많은연구가 진행되어 왔다.그결과로 유기반도체및 유기초전도체까지도 개발할 수 있게 되었다.¹⁾

그 중에서도 tetracyanoquinodimethane(이하 TCNQ 모약칭)은 열안정성이 크고 특이한 성질을 가지고있어 새로운 소자나 재료로서 이용하기 위한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다.한편 TCNQ에 알기를 도입한 알킬TCNQ는 Langmuir-Blodgett법(이하 L-B법으로 약칭)에 의한 유기초박막의 제작이 쉬워 이들에 대한 전기적인 특성 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다.²⁾

본 연구팀에서는 L-B박막에 관한 전기적인특성연구를 하기위한 일환으로, L-B성막 물질인 *n*-dodecyl TCNQ

를 합성하고자 하였다.

2. 실험 방법 및 고찰

2-1. 1,4-cyclohexanedione(3)의 합성

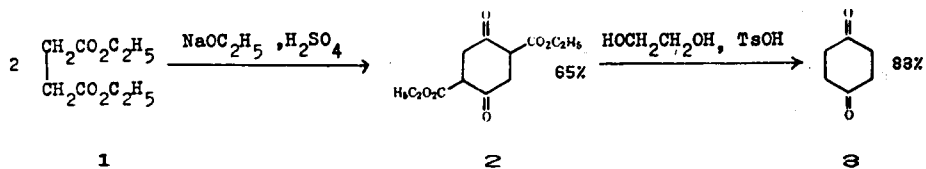
100부의 21%NaOC H 용액과 27부의 diethylsuccinate (1)를 4구플라스크에 넣고 반응 시킨다.반응이 끝난 다음 ethanol을 감압하여서 제거하고 황산을 가해 교반한다.반응생성물을 여과하고 수세한 후 ethyl acetate로 재결정하면 약 12.8부의 2,5-dicarbethoxy-1,4-cyclohexanedione(2)가 얻어진다.이 물질의 M.P.은 126-128°C 였다.다음 10부의(2)와 0.5부의 p-toluene sulfonic acid및 5부의 물과 55부의 ethylene glycol 을 4구 플라스크에 넣고, 환류반응 시킨후 반응생성물은 냉각시켜 ether로 추출한다.이로부터 ether를 제거한 다음 ethanol 로 재결정하면 약 3.63부의(3)이 얻어진다.이 물질의 M.P.를 측정된 결과 77-78°C 였다.

2-2. *n*-dodecyl-TCNQ(7)의 합성

45부의(3)과 6.7부의 1-dodecene과 9.8부의 산화은(1)을 4구플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 교반하면 서반응시킨다.반응생성물을 냉각한후 여과하고 ether 로 추출한다.ether 를 증발시키고 또다시 methylene chloride를 용매로하여 추출하면 약 1.5부의 *n*-dodecyl-1,4-cyclohexanedione (5)가 얻어지며,미반응(3)은 회수하여 정제한후 재사용한다.

1.5부의 (5)와 0.7부의 malononitrile에 β-alanine 을 가하여 결정이 생성 될때까지 교반한후 수세하면

SCHEME (1)



SCHEME (2)

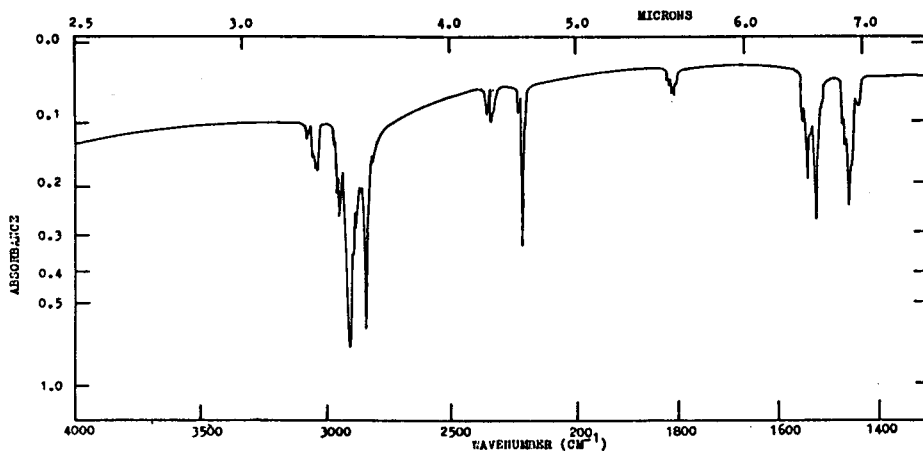
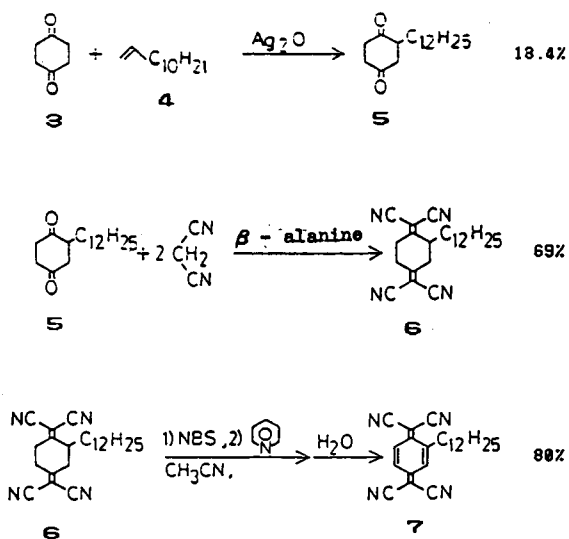


Fig. 1 I.R. spectrum of n-dodecyl-TCNQ

약1.4 부의 *n*-dodecyl-1,4-bis(dicyanomethylene)-cyclohexane(이하BDCC로 약함)(6)이 얻어진다.1.4부의 (6)과2.0부의 *N*-Bromosuccinimide(NBS)를 24부의 acetoni trile에 가하여 질소분위기하에서 교반하면 시0.9부의puridine용액을 가하여 반응을시킨후 냉각하여 얻은 걸정을 ethyl acetate로 재결정하여 약1.1부의 (7)을 얻었으며, I.R Spectro-photometer로 확인하였다.

3. 결 론

본 연구에서는 1,4-cyclohexanedione에 직접 알킬기를 도입하는 방법을 검토하여, 수율은 그다지 높지 않지만, 미반응 물질을 회수할수 있었으며 특히 직접 한단계로 알킬화된 1,4-cyclohexanedione을 합성할수 있어 동일한 합성방법에 의해 각종 알킬TCNQ를 합성할수 있을것으로 사료된다.

감사 : L-8법에 의한 유기초반막 제작 실험과 실험물 질합성 연구에 많은 도움을 주신 동경공업대학 화학부 권 영수, M. IWAMOTO, T. HINO 교수께 사의를 표한다.

4. 참 고 문 헌

- 1) 日野 太郎, 権 寧守, 峯 道烈; 日本電氣学会論文誌, 109(9), 407(1987)
- 2) 岩本 光正, 森泉 豊榮; 日本電氣学会雜誌, 107(9), 871(1987)

3) A. T. Nielsen, W. R. Carpenter; Org. Syn., 45, 25(1965)

4) O. S. Acker, W. R. Hertler; J. Am. Chem. Soc., 84, 3379(1

962)