

LiTCNQ 착체의 합성에 관한 연구(2)

A Study on the synthesis of Lithium Tetracyanoquinodimethanide complex (II)

정순욱*·손병청*

(Soon-Wook Jeong·Byoung-Chung Sohn)

요 약

전도성 유기물질은 저차원성에 유래한 특이한 전자적 거동, 전도기구 및 공학적 응용의 관점으로부터 흥미를 갖게 되어 이 분야의 연구가 현저하게 발전하고 있다. 따라서 본 연구에서는 Langmuir-Blodgett 법을 위한 전도성 유기물질 합성의 일환으로, 성막물질 합성의 중간체로 이용되는 LiTCNQ를 diethyl succinate를 출발물질로 사용하여 합성한 결과 총수율이 47.5%였다.

ABSTRACT

By use of a cheap diethyl succinate as a starting material, a high price of Lithium tetracyanoquinodimethanide complex, which was an intermediate of a conducting organomaterial preparation and expected behavior as an organic semiconductor, was synthesized. The above result was 47.5% in a total yield.

1. 서 론

유기물질은 안정성, 내구성, 내열성은 다소 떨어지지만 전기절연성이 매우 우수하여 지금까지 많은 전기·전자재료로서 사용되어 왔다. 그러나 20세기 초반부터 유기물질도 전기를 통할 수 있을 것이라는 기대속에 많은 연구가 진

행되어 현재 유기반도체, 유기금속 및 유기초전도체의 개발에 이르고 있다.^{1,2)}

전도성 유기물질은 저차원성에 유래한 특이한 전자적 거동, 전도기구 및 공학적 응용의 관점으로부터 흥미를 갖게 되어 이 분야의 연구가 현저하게 발전하고 있다. 현재 이용되고 있는 무기재료에 의한 전기·전자재료와 비교하면 유기재료는 분자 level에서의 구조 제어와 전자상태의 제어가 용이하며 앞으로의 전자 Device 개발에 큰 관심이 모아지고 있다. 따라서본 연구에서는 전보³⁾에 이어 LB법을 위한 전도성

* 홍익대학교 화학공학과

유기물질로써 기대가 되며, 또한 유기반도체의 거동이 예상되는 LiTCNQ를 합성하고자 한다. 4,5)

2. 실험 및 결과

2-1. 1,4-cyclohexanedione 의 합성 6,7)

500ml 4구 플라스크에 21% sodium ethoxide의 ethanol 용액 115.2ml를 넣고 80°C까지 가열, 교반하면서 diethyl succinate (1) 15.43×10^{-2} 몰을 가한 후 24시간 환류시키면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 ethanol은 감압증류하여 제거하였다. 여기에 2N 황산 154.3ml를 가하여 5시간 동안 격렬하게 교반, 반응시킨 후 여과, 수세하고 대기중에서 건조시킨 다음 ethyl acetate로 재결정하여 5.0×10^{-2} 몰의 2,5-dicarbethoxy-1,4-cyclohexanedione(2)의 결정을 얻었다 (mp 126°-128°C, 수율 65.3%).

위에서 합성한 (2) 7.81×10^{-2} 몰, ethylene glycol 100ml, p-toluenesulfonic acid 5.8×10^{-3} 몰 및 증류수 10ml를 500ml 4구 플라스크에 넣고 125°C에서 5시간 환류, 반응

시켜 CO₂를 완전히 제거한 다음 실온까지 냉각하고 ice-water 125ml를 가한 다음 ammonium sulfate로 포화시키고 ether를 가하여 1,4-cyclohexanedione (3)을 추출하였다. 추출한 (3)은 염수로 3회 세척하고 sodium sulfate anhydrous로 건조시킨 다음 ether를 증발시켜 정제된 (3) 6.97×10^{-2} 몰을 얻었다 (mp 78°-79°C, 수율 89.3%).

2-2. Lithium tetracyanoquinodimethanide complex (LiTCNQ)의 합성 8-10)

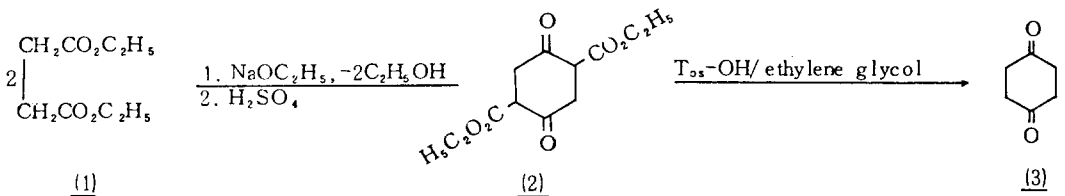
2-1에서 합성한 (3) 2.19×10^{-1} 몰과 malononitrile 4.39×10^{-1} 몰을 500ml 비이커에 넣고 steam bath를 이용하여 melting시킨 후 0.5% β-alanine 수용액 100ml를 가하여 결정이 생성될 때까지 교반하고 실온으로 냉각시킨다. 생성된 결정을 증류수 및 ether로 각 3회씩 세척하여 1,4-Bis-(dicyanomethylene)-cyclohexane (4) 2.11×10^{-1} 몰을 얻었다 (mp 206°-208°C, 수율 96.5%).

Anal. (%)

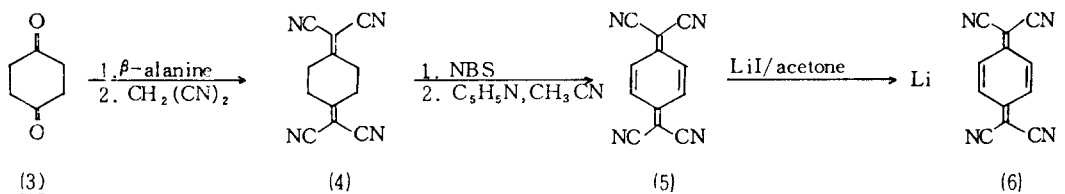
calcd. C: 69.22 H: 3.87 N: 26.9

found. C: 69.41 H: 3.89 N: 26.87

SCHEME (1)



SCHEME (2)



500 ml 4 구 플라스크에 위에서 합성한 (4) 3.674×10^{-2} 몰과 N-Bromosuccinimide 8.99×10^{-2} 몰 및 acetonitrile 150 ml 를 넣고 질소 분위기, -20°C 에서 교반하면서 9.1×10^{-1} 몰 pyridine-ether 용액 100 ml 를 분액여두를 사용하여 5 분간 가한다. 15 분간 더 교반하면서 반응시킨 다음 실온까지 냉각하고 증류수를 가해 생성된 결정을 여과하고, ethyl acetate 및 acetonitrile 로 각 3 회 재결정하여 7,7, 8,8-tetracyanoquinodimethane (5)를 얻었다.

(mp 297°C , 수율 85.3 %)

Anal. (%)

calcd. C : 70.59 H : 1.97 N : 27.44

found. C : 70.64 H : 1.91 N : 27.61

500 ml 4 구 플라스크에 합성된 (5) 1.469×10^{-1} 몰과 acetonitrile 300 ml 및 acetone 50 ml 에 Lithium Iodide 3.735×10^{-1} 몰을 용해한 용액을 넣고, steam bath에서 90 분간 가열, 반응시킨 다음 여과하고 benzene, petroleum ether 로 각 3 회씩 세척하고 대기중에서 건조하여 LiTCNQ (6) 1.453×10^{-1} 몰을 얻었다 (mp 300°C , 수율 98.9 %).

Anal. (%)

calcd. C : 68.27 H : 1.91

found. C : 68.33 H : 1.93

calcd. N : 26.54 Li : 3.28

found. N : 26.60 Li : 3.14

3. 결 론

값이 저렴한 diethyl succinate 를 출발물질로 사용하여 전도성 유기물질 제조의 중간체이며, 유기반도체로서의 거동이 예상되는 매우 고가의 LiTCNQ를 합성한 결과 총 수율이 47.5 %였다.

참 고 문 헌

- 1) 石黒武彦, 安西弘行, 梶材皓二: 應用物理, 50, 5, 523 (1981)
- 2) 齋藤軍治: 固體物理, 19, 2, 797, (1984)
- 3) Soon-Wook Jeong, Byoung-Chung Sohn: 대한전기학회 창립 40주년 학술대회 논문 87-0-20-5
- 4) 齋藤和裕, 杉道夫: J. IEE Japan, 107,9, 874, (1987)
- 5) 川端康治郎, 中材貴義: 化學, 42, 1, 46, (1987)
- 6) A.T. Nielsen and W.R. Carpenter: Org. Synth. V, 288, (1973)
- 7) J.R. Vincent, A.F. Thompson, and L.I. Smith: J. Org. Chem, 3, 603, (1938)
- 8) Robert J. Crawford: J. Org. Chem, 48, 1366, (1983)
- 9) Acker, D.S. and Hertler, W.R. : J. Am. Chem. Soc, 84, 3370, (1962)
- 10) L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Marhler, R.E. Benson and W.E. Mochel: J. Am. Chem. Soc. 84, 3374, (1962)