

Hexyltriphenylphosphonium - TCNQ 錯物의 합성과 분산용매 중에서의 안정성

한종수 · 황교현* · 손병청**

국방과학연구소
*대전산업대학교 공업화학과
**홍익대학교 화학공학과

Synthesis of Hexyltriphenylphosphonium - TCNQ Complex and Stability in Spreading Solvent

Han, Jong-Soo · Hwang, Kyo-Hyeon* · Sohn, Byoung-Chung**

Agency for Defence development
* *Dept. of Chemical of Industial Chemistry,*
Dae Jeon National University of Technology
** *Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University*

(Received March 31, 1995)

ABSTRACT

Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(HTPP-TCNQ) complex for preparing organic thin film by Langmuir-Blodgett technique was synthesized from LiTCNQ and Hexyltriphenylphosphonium bromide. The structure of the new complex was confirmed by ^1H NMR, ^{31}P NMR, IR, UV spectroscopies, TGA and elemental analysis.

A stability to spreading solvent, which is acetonitrile, ethylacetate, ethanol and acetonitrile-ethylacetate(1:1 v/v), of HTPP-TCNQ complex was investigated by UV-visible spectrophotometer. The complex was stabilized in acetonitrile, ethylacetate, aceton, acetonitrile-ethylacetate (1:1 v/v) for 6 h.

I. 서 론

유기전도체의 개발은 1906년 anthracene이 광전도성을 가진다는 사실이 발견된 이래 유기고체의 전자물성이 연구되기 시작했고, 1954년 Akamatu 등¹⁾에 축합다환 방향족화합물인 perylene과 bromine의 전하이동착물이 전기 반도체성을 가진다는 것이 발견되면서 관심이 집중되기 시작하였다. 그 결과 1973년에 강력한 전자수용성 유기물인 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ)과 강력한 전자공여성 유기화합

물인 tetrathiafulvalene(TTF)의 조합으로 TTF-TCNQ의 착물을 합성하여^{2, 3)} 처음으로 금속에 필적하는 ($\sim 10^4 \text{ Scm}^{-1}$ at 60K) 전기전도도를 갖는 유기화합물을 합성하였으며, 그 후 유기전도체의 전기적 물성 연구와 박막의 제작법, 그리고 여러가지 새로운 전도성 유기화합물들이 발표되어져 왔다.

한편, 유기전도성 화합물을 초박막으로 제작하는 여러가지 방법 중에서 대표적인 방법으로는 Langmuir-Blodgett 법(이하 LB법)^{4, 5)}이 있다. LB법은 분자 내에 친수부분과 소수부분을 공유하고 있는 유기화합물을 수면상에 일정한 배열 및 배향으로 형성시킨 후

에 고체표면에 누적시키는 단분자 누적법으로 분자의 배열, 배향 등을 제어할 수 있고 분자단위에서 막 두께를 결정할 수 있는 방법이다.

LB막 제작을 위한 구성재료로는 분자 내에 소수성 부분과 친수성 부분을 함께 가지고 있어 수면 위에서 쉽게 단분자막을 형성하여야 한다. 그러나 소수성 부분이 크면 클수록 규칙적인 배열이 힘들게 되며, 반대로 친수성 부분이 크면 물에 용해되어 막의 형성이 어렵게 된다. 특히 성막물질의 요건은 막성분이 쉽게 분해되거나 파손되지 않아야 하며, 일정한 표면장력을 유지해야 하고 전기적 특성을 갖추어야 한다.^{6,7)}

본 연구에서는 LB법을 이용하여 분자단위의 일정한 배열과 배향으로 고체표면에 누적한 뒤에 화학적, 물리적, 전기적 특성을 확인하기 위하여 전하이동착물로서의 높은 기능성이 기대되는 Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(HTPP-TCNQ) 착물을 합성하고, ¹H NMR, ³¹P NMR, IR, UV spectroscopies, 녹는 점 및 원소분석으로 구조 및 특성을 확인하였다. 그리고 LB막 제작시 사용되는 분산용매를 선택하기 위하여 용매 중에서의 착물의 안정성을 측정하고자 하였다. 특히 HTPP-TCNQ는 이미 발표한 바 있는 Benzyltriphenylphosphonium-TCNQ (BTPP-TCNQ)⁸⁾와 구조적으로 유사한 전자공여체를 사용함으로써 선형의 alkyl와 방향족인 benzyl기의 전도도 및 물성비교가 기대되며 HTPP-TCNQ의 합성 및 용매안정성을 보고하고자 한다.

II. 실험

1. 시약 및 기기

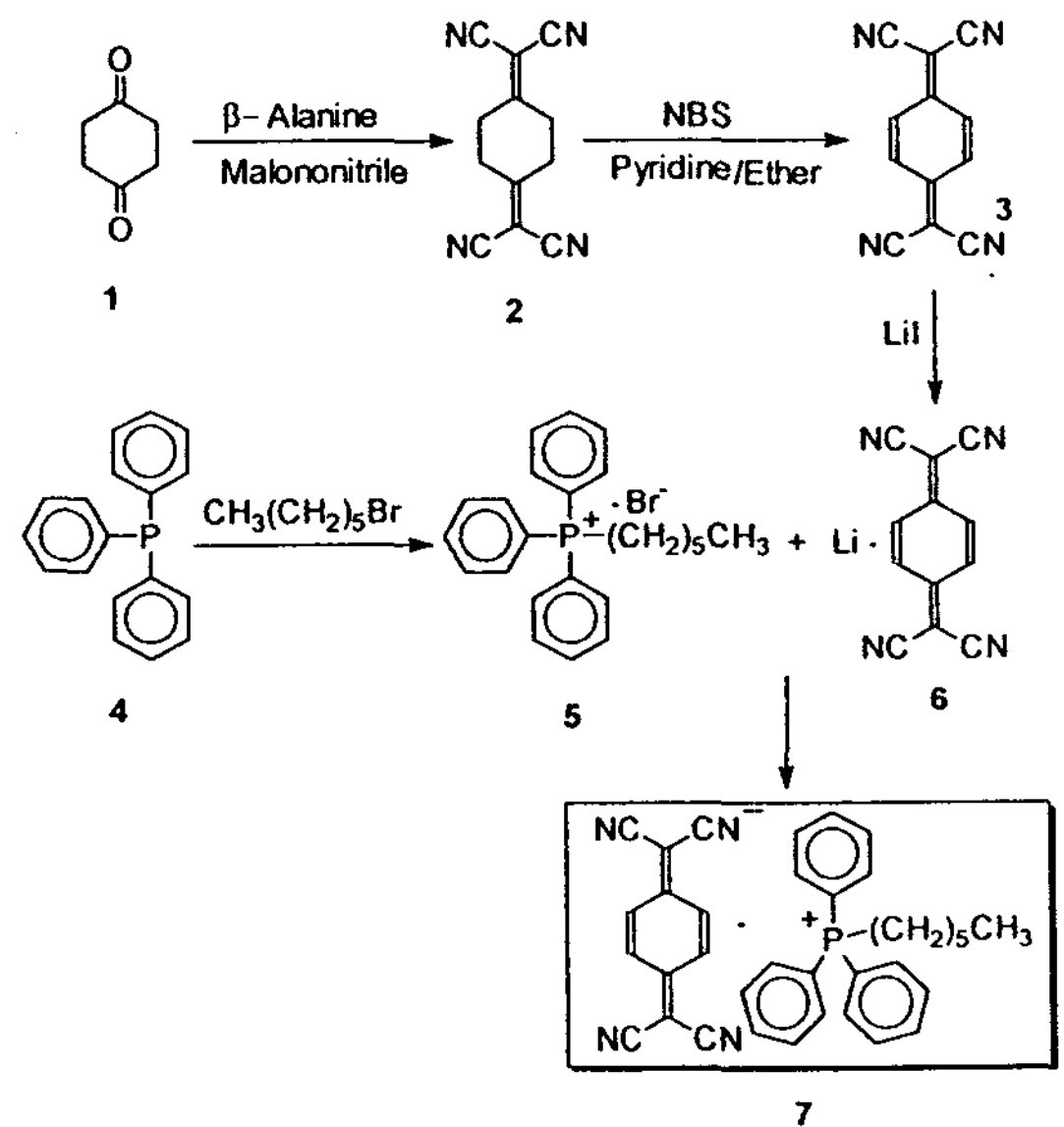
합성에 사용한 시약은 Aldrich제를 그대로 사용하였으며, 각종 용매는 건조, 정제하여 사용하였다.

반응 생성물의 확인을 위하여 Bruker AC-300 NMR(H & P : 300 & 121.5MHz) spectrometer를 이용하여 acetonitrile-d₆ 용매 속에서 확인하여 ³¹P NMR 및 ¹H NMR spectrum을 얻었으며, ¹H NMR chemical shift(δ)는 Me₃Si에 대한 ppm으로 나타내었고, ³¹P NMR의 및 ¹H NMR chemical shift(δ)는 H₃PO₄에 대한 ppm으로 나타내었다. IR spectrum은 Nicolet Magna 550 FT-IR을 이용하여 KBr박막을 만들어 확인하였으며, UV-Vis spectrum은 Hewle-

tt Packard 8452A DV-7 spectrophotometer를 이용하여 acetonitrile 용액에서 확인하였으며, TGA는 Mettler TC II를 이용하여 분해온도를 확인하였으며, 원소분석은 Carlo Erba 1108을 이용하여 확인하였다.

2. 합 성

합성단계는 scheme I과 같이 hexyl bromide와 triphenylphosphine으로부터 전자주게인 hexyltriphenylphosphonium bromide를 합성하고 1, 4-cyclohexandione으로부터 3단계 반응을 거쳐서 전자받게인 LiTCNQ를 합성하였으며, 이 둘을 반응시켜 hexyltriphenylphosphonium-TCNQ 착물을 합성하였다.



Scheme I

1) Hexyltriphenylphosphonium bromide(5)의 합성

250mL의 3구플라스크에 26.2g의 triphenyl phosphine (4)와 24.8g의 1-hexyl bromide를 넣고 100°C에서 6시간 동안 교반하면서 반응시킨 다음 50mL의 ether를 첨가하여 여과하였다. 여과물을 ethyl acetate 속에서 2회 재결정시켜 흰색 결정의 5를 35g(82%)를 얻었다.

2) LiTCNQ의 합성

LiTCNQ (6)의 합성은 전보⁸⁾와 같다.

3) Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (7)의 합성

250mL의 3구 둥근바닥 플라스크에 환류냉각기를 부착시킨 다음 1g의 5와 30mL의 ethanol을 넣고 질소분위기 속에서 가열하면서 완전히 녹이고 0.493g의 6을 30mL ethanol에 같은 조건으로 완전히 녹인 용액을 한번에 가하고 2시간 동안 교반하면서 환류반응시켰다. 냉장고에서 하룻밤 동안 방치하여 여과하고 ethanol 및 ether로 씻어준 후 공기 중에서 ether를 날려보낸 다음 진공데시케이터에서 감압 건조하여 암청색결정의 7을 0.95g(74%) 얻었다.

7: ¹H NMR(300MHz, Acetonitrile-d₃) δ (ppm) 7.88(s, 5H, -C₆H₅), 7.72(s, 10H, 2(-C₆H₅)), 3.17(t, 2H, α-CH₂ to P in hexyl), 1.69(s, 2H, β-CH₂ to P in hexyl), 1.57(s, 2H, γ-CH₂ to P in hexyl), 1.34(s, 4H, -(CH₂)₂CH₃), 0.9(t, 3H, -CH₂CH₃); ³¹P NMR(121.5MHz, Acetonitrile-d₃) δ(ppm) 27.66(s, 1P); IR(KBr) 3100~300(aromatic C-H), 2932~2859.3(aliphatic C-H), 2190.3, 2187.7 and 2159.4(s, -C≡N), 1591.0, 1505.9, 1440.2 (P-Ph), 1355.1, 1177.2, 1115.4, 991.6, 825.3, 728.7, 693.9, 539.2cm⁻¹; UV(Acetonitrile) λ_{max} (log ε) 420(1.8), 740(1.55), 700(1.45) nm; Anal. Calcd for C₃₆H₃₂N₄P : C, 78.37; H, 5.85; N, 10.16; Found: C, 78.30; H, 5.95; N, 10.20 m.p., 335.7°C (decomp.)

4) Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (7) 착물의 용매 中에서의 안정성 실험

LB막 제작시 사용 가능한 분산용매를 선택하기 위하여 HTPP-TCNQ (7)을 acetonitrile, ethylacetate, ethanol, acetonitrile-ethylacetate(1:1 v/v)에 각각 녹여 UV-Vis spectrophotometer에 의해 시간변화에 따른 안정성을 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ(7) 착물의 분산용매 中에서의 안정성 실험

HTPP-TCNQ(7)의 LB막 제작시 사용 가능한 분

산용매를 선택하기 위하여 acetonitrile, ethylacetate, ethanol, acetonitrile-ethylacetate(1:1 v/v)를 분산용매로 선택하여 UV-Vis spectrophotometer에 의해 시간변화에 따른 안정성을 각각 확인한 결과를 Fig. 1~4에 각각 나타내었다.

Fig. 1~4에 나타낸 바와 같이 acetonitrile, ethylacetate, ethanol, Acetonitrile-Ethylacetate(1:1 v/v) 등의 용매에서 6시간이 경과하여도 착물이 분해되지 않음을 확인할 수 있었다.

따라서 친수성과 친유성용매를 혼합하여 사용할 경우 subphase를 오염시키지 않으며 막제작을 용이하게 할 수 있는 acetonitrile-ethylacetate(1:1 v/v)가 적당할 것으로 판단되었다.

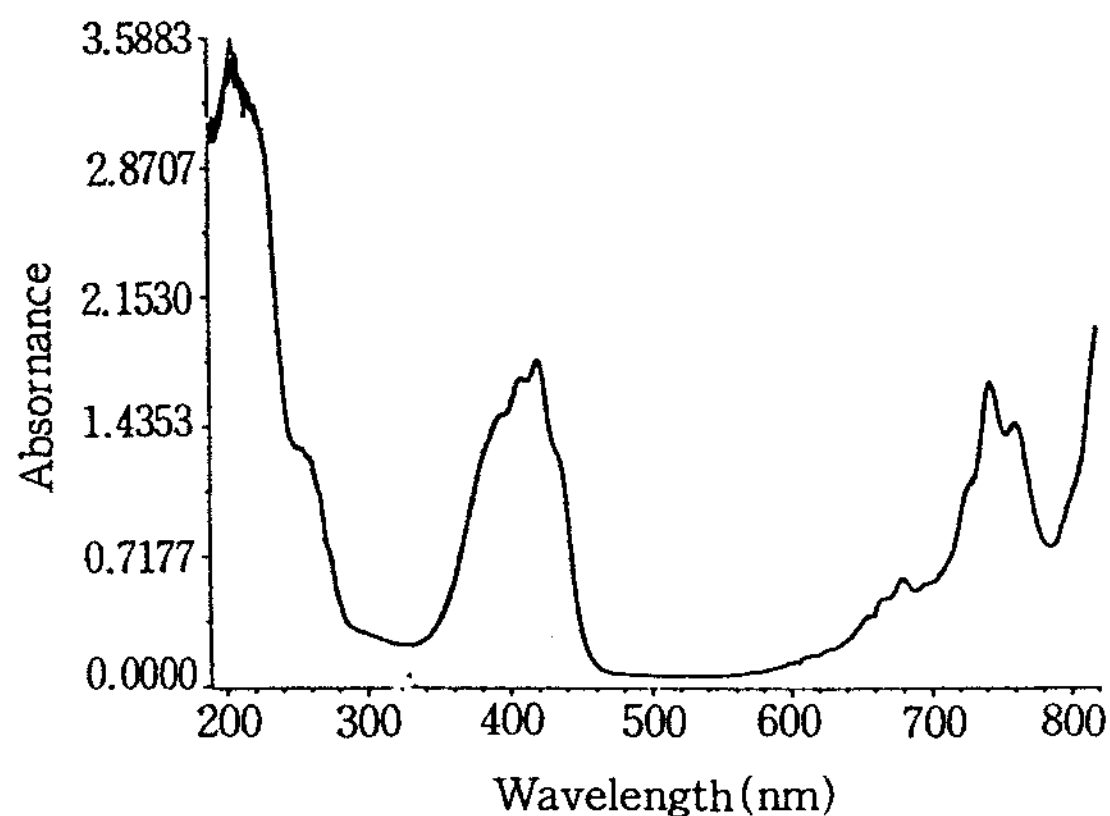


Fig. 1. Stability of Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (7) complex in Acetonitrile.

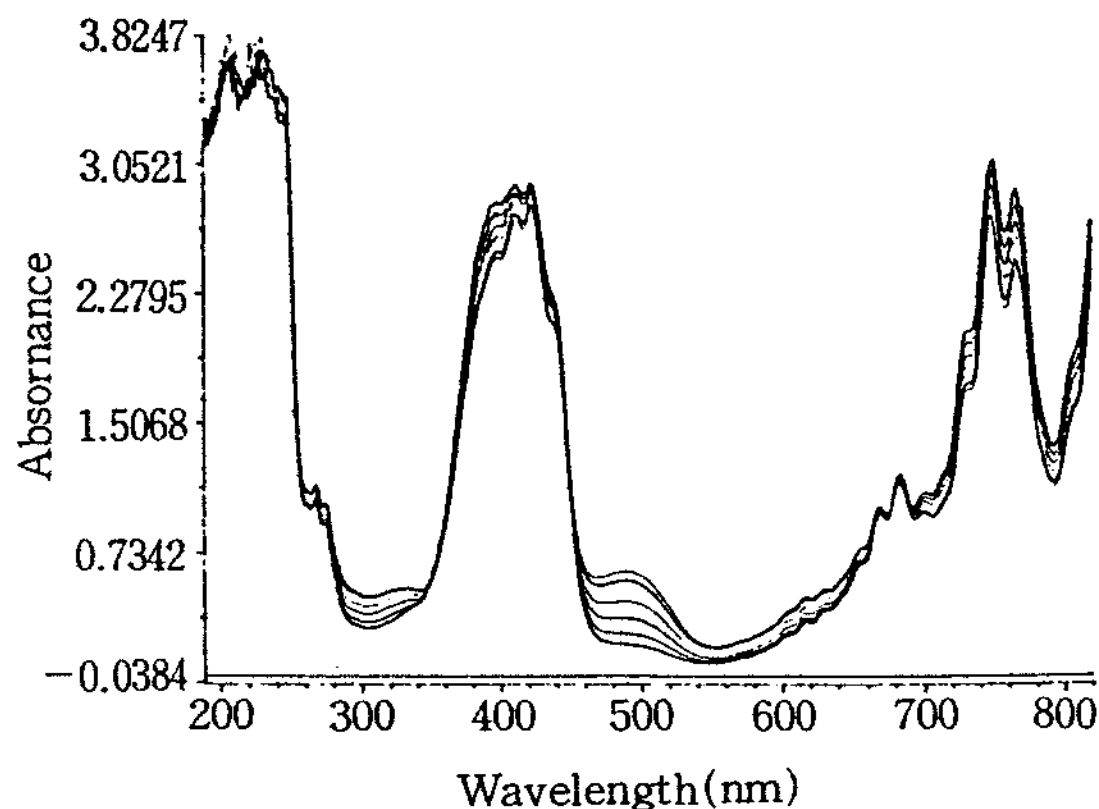


Fig. 2. Stability of Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (7) complex in Ethylacetate.

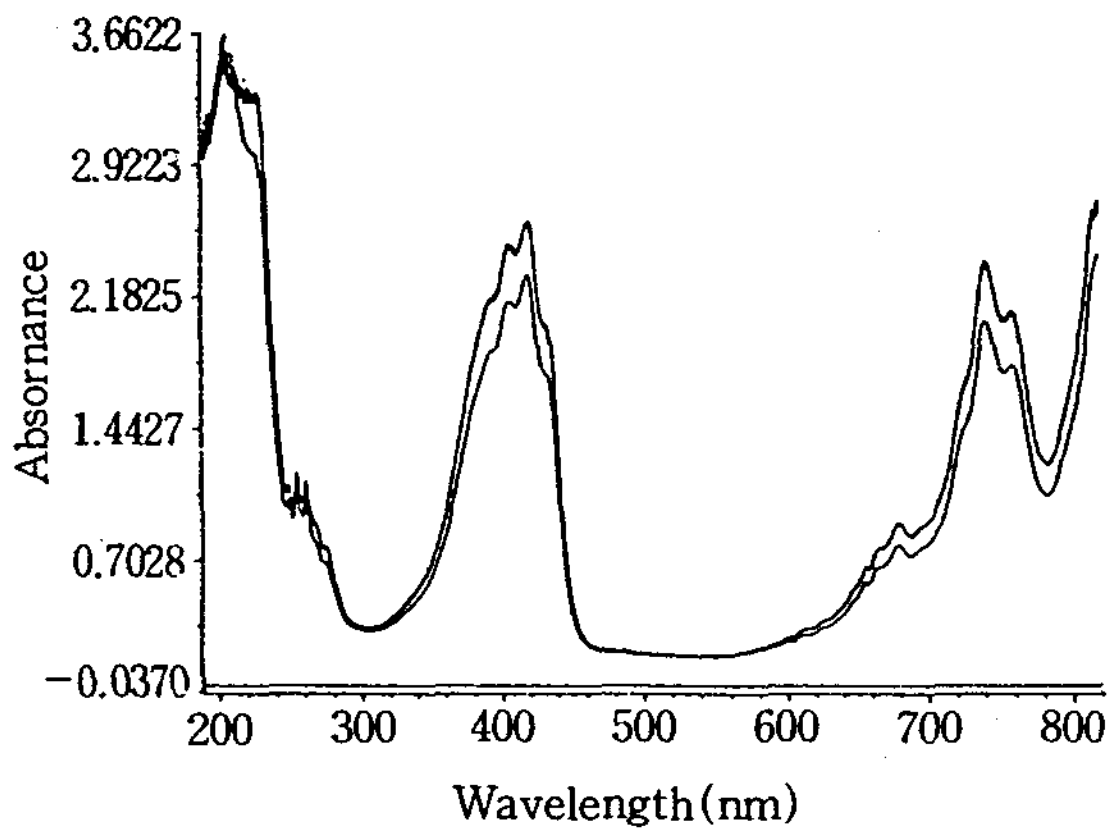


Fig. 3. Stability of Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (7) complex in Ethanol.

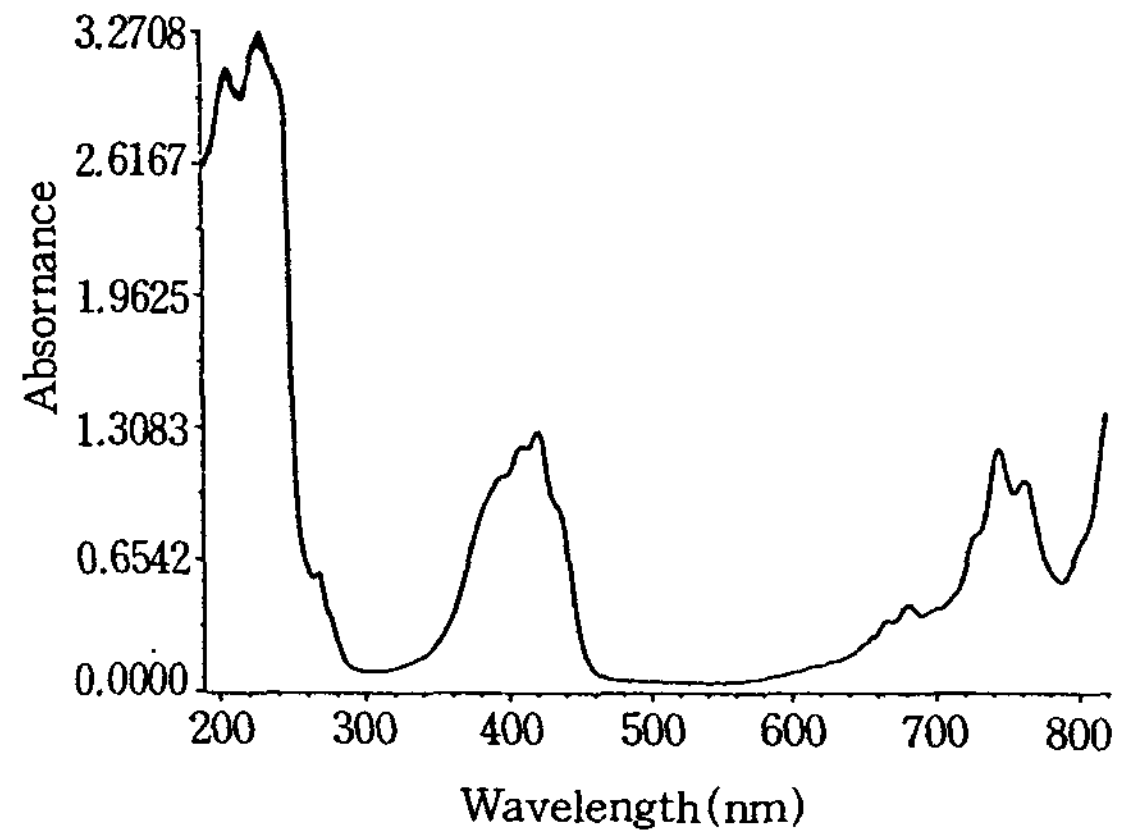


Fig. 4. Stability of Hexyltriphenylphosphonium-TCNQ (7) complex in Acetonitrile-Ethylacetate(1:1 v/v).

IV. 결 론

LB막법을 이용하여 LB막을 제작할 경우 막제작성과 안정성, 그리고 양호한 전도도를 나타낼 것으로 기대되는 유기 전하이동착물인 HTPP-TCNQ 착물을 합성하고 기기분석 결과 양호한 순도로 정확히 합성되었음을 확인하였으며, LB막 제작시에 사용할 분산용매에 대한 안정성을 확인한 결과 acetonitrile, ethylacetate, ethanol, acetonitrile-ethylacetate (1:1 v/v) 등에 따라 6시간 이상 안정하였다.

문 헌

1. H. Amkamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga : *Nature*(London), 173, 168(1954).
2. J. Ferraris, D. O. Cowan, V. V. Walatka, Jr. and J. H. Perlstein : *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 948 (1973).
3. L. B. Coleman, M. J. Cohn., D. J. Sandman, F. G. Yamagishi, A. F. Garito and A. Heeger : *J. Solid State Comman.*, 12, 1125(1973).
4. 福田清成 : *新實驗化學講座*, 18, 441(1877).
5. 入山啓治 : *化學工業*, 8, 708(1987).
6. 入山啓治 : *LB膜의 分子디자인*, 共立出版, 25~42(1988).
7. 吉浦昌彦, 安井茂夫, 入山啓治 : *化學工業*, 868 (1988).
8. 한종수, 김선일, 황교현 : *대전 산업대학교 논문집*, 11, A(1),207~213(1994).

1. H. Amkamatu, H. Inokuchi and Y. Matsunaga