

## 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.<sup>1,2)</sup>

전도성 유기물질은 저차원성에 유래한 특이한 전자적 거동, 전도기구 및 공학적 응용의 관점으로부터 흥미를 갖게되어 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. 따라서 본 연구에서는 전보<sup>3)</sup>에 이어 LB법을 위한 전도성

\* 홍익대학교 화학공학과

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

## 2. 실험 및 결과

### 2-1. 1,4-cyclohexanedione의 합성 6,7)

500ml 4구 플라스크에 21% sodium ethoxide의 ethanol 용액 115.2ml를 넣고 80°C까지 가열, 교반하면서 diethyl succinate (1)  $15.43 \times 10^{-2}$ 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  $5.0 \times 10^{-2}$ 몰의 2,5-dicarbethoxy-1,4-cyclohexanedione (2)의 결정을 얻었다 (mp 126°C - 128°C, 수율 65.3%).

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

시켜 CO<sub>2</sub>를 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)  $6.97 \times 10^{-2}$ 몰을 얻었다 (mp 78°C - 79°C, 수율 89.3%).

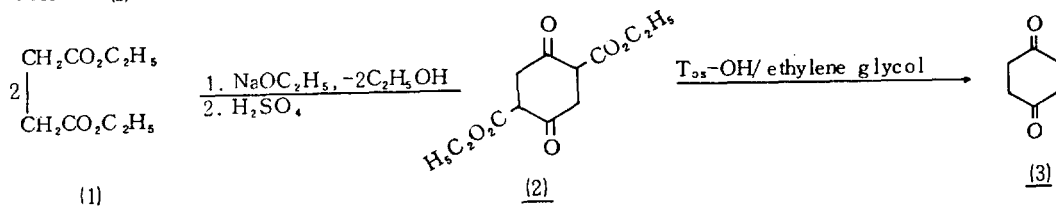
### 2-2. Lithium tetracyanoquinodimethanide complex (LiTCNQ)의 합성 8-10)

2-1에서 합성한 (3)  $2.19 \times 10^{-1}$ 몰과 malononitrile  $4.39 \times 10^{-1}$ 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)  $2.11 \times 10^{-1}$ 몰을 얻었다 (mp 206°C - 208°C, 수율 96.5%).

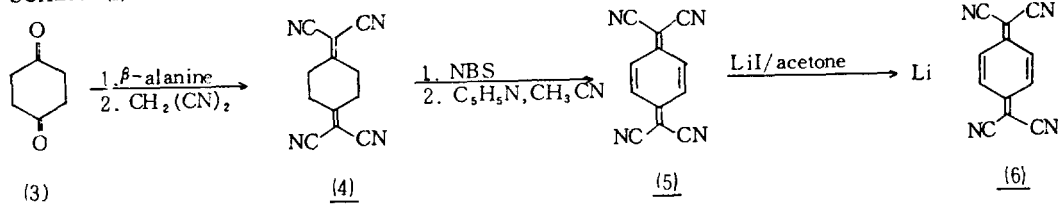
Anal. (%)

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)  $3.674 \times 10^{-2}$  몰과 N-Bromosuccinimide  $8.99 \times 10^{-2}$  몰 및 acetonitrile 150ml 를 넣고 진소 분위기,  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 교반하면서  $9.1 \times 10^{-1}$  몰 pyridine-ether 용액 100ml 를 분액여두를 사용하여 5분간 가한다. 15분간 더 교반하면서 반응시킨 다음 실온까지 냉각하고 증류수를 가해 생성된 결정을 여과하고, ethyl acetate 및 acetonitrile로 각 3회 재결정하여 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (5)를 얻었다.

( mp  $297^{\circ}\text{C}$ , 수율 85.3%)

Anal. (%)

calcd. C : 70.59 H : 1.97 N : 27.44

found. C : 70.64 H : 1.91 N : 27.61

500ml 4 구 플라스크에 합성된 (5)  $1.469 \times 10^{-1}$  몰과 acetonitrile 300ml 및 acetone 50ml 에 Lithium Iodide  $3.735 \times 10^{-1}$  몰을 용해한 용액을 넣고, steam bath에서 90분간 가열, 반응시킨 다음 여과하고 benzene, petroleum ether로 각 3회씩 세척하고 대기중에서 건조하여 LiTCNQ (6)  $1.453 \times 10^{-1}$  몰을 얻었다 ( mp  $300^{\circ}\text{C}$ , 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)