J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 11, No. 1, May, 1994, 33~37

유기전하 이동착체의 합성에 관한 연구

손병청 · 황교현* · 정순욱**

홍익대학교 공과대학 화학공학과
* 대전산업대학교 공업화학과
** 금오공과대학교 재료공학과

Studies on the Synthesis of (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ Complexes

Sohn, Byoung-Chung · Hwang, Kyo-Hyun* · Jeong, Soon-Wook**

Dept. of Chemical Engineering, Hong Ik University
* Dept. of Industrial Chemistry, National Industrial University of Taejon
** Dept. of Materials Science and Engineering, Kum-Oh National University of Technology

(Received May. 25, 1994)

ABSTRACT

In this research, (3-alkyl benzimidazalium)-TCNQ complexes were synthesized to obtain the necessary components for Langmuir-Blodgett Technique.

(3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ complexes were prepared by the reaction of LiTCNQ with 3-alkyl benzimidazolium bromides and the products were confirmed by elemental analysis, FT-IR, UV-Visible spectroscopies.

FT-IR spectra of (3-alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1:2) complexes were characterized by a broad band with a maximum at about 2900cm^{-1} appears and were ascribed to electronic rather than vibrational absorption.

Ⅰ. 서 론

1982년 Knop는 최초의 전기전도성 유기물질인 tetracynoplatinate를 합성하였고, 1910년 Buret에 의해 합성된 poly(sulfurnitride)의 무기고분자가 발견되면 유기화합물이 전기 절연체라고 생각되었던 개념이 바뀌었다. 최근에 와서는 금속에 가까운 전도성을 나타내는 물질이 있다는 것이 알려지기 시작하면서 합성금속(synthetic metals)이라는 학문분야가 형성되게 되었다.

현재까지 합성된 유기전도성 물질들은 크게 두가지로 전하이동착물(Charge transfer complex)과 전도성 고분자(Conducting polymer)로 분류되고 있다.[1~6]

Nakamura,[7, 8] Ikegami[9] 등은 TTF와 TCNQ의 전하이동착물을 합성한 후 이를 유기초박막 제작법인 Langmuir-Blodgett(이하 LB)법을 이용하여 LB막을 제작, 전도도를 측정하였으며(전도도 10^{-3} S/cm), 이들은 TTF를 tetramethylthiafulvalene (TMTTF)으로 대체하여 전도도를 1S/cm까지 증가시켰다.

또한, Fujiki와 Tabei[10]는 TTF_x. $TCNQ_{1-x}$(x=몰조성) 조성물을 만들어 전도도를 측정한 결과 x가

0.6과 0.4에서 각각 5.5S/cm와 1.4S/cm가 되었음을 보고하였으며, 1988년 Barraud[11]는 trimethyloctadecylphosphonium-TCNQ착물을 합성하고 요오드를 doping하여 높은 전도도(20~50S/cm)를 얻었음을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 전하이동착물로서의 기능성과 LB법으로의 응용이 기대되는 (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ착물을 합성하고자 한다.

Ⅱ. 실험방법

1. 시약 및 기기

본 연구에 사용한 시약을 TABLE 1에 나타내었으며, 생성물의 확인 및 분석을 위한 기기로서 Bomem(Model DA 8-22)의 FT-IR spectrometer와 Hewlett Packard 8452A DV-7의 UV-visible spectrometer를 사용하였고, 또한 원소분석에는 Carlo Elba EA 1108 원소분석기를 사용하였다.

Table 1. Reagents

Reagents	Grades	Supplier
n-eicosyl bromide	E.P	Tokyo Kasei Organic Chemicals.
n-eicosyl bromide	E.P	Tokyo Kasei Organic Chemicals.
TCNQ	G.R	Aldrich Chemical Company, Inc.
Ethyl ether	G.R	United Chemical Co.
Acetonitrile	HPLC	Aldrich Chemical Company, Inc.
Lithium Iodide	99%	Aldrich Chemical Company, Inc.
Acetone	A.C.S	Tedia Company, Inc.
Ethanol, absolute	G.P.R	BDH Chemical Ltd Poole England.

2. 합 성

1) 3-Alkyl benzimidazolium bromide의 합성

100ml 4구 플라스크에 benzimidazole 1.2g(10 mmole)과 7.8g(20mmole)의 n-alkyl bromide를 질소분위기 하에서 180℃로 가열해 24시간 동안 환류, 반응시킨 다음 냉각하여 아세톤으로 각각 5회 재결정을 행한 다음 공기 건조시켜 1.72g(4.2mmole)의 3-docosyl benzimidazolium bromide(이하 DOBI-Br)를 얻었으며, 동일한 실험방법으로 합성하여 1.37g(3.8mmole)의 3-eicosyl benzimidazolium bromide(이하 EIBIBr)를 얻었다.

2) (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 1)착물의 합성

300ml 4구 플라스크에 DOBIBr 0.78g(2mmole)을 에탄올 100ml에 용해하고, Acker[3] 등의 방법에 의해 합성한 LiTCNQ 0.42g(2mmole)을 에탄올 100 ml에 80℃로 가열하여 완전히 용해시킨 후 두 물질을 혼합하여 질소분위기 하에서 같은 온도로 10시간 반응시키고 실온까지 냉각한 다음 냉장고에서 하루 동안 방치하였다.

생성된 결정을 여과하여 에탄올 및 에테르로 각각 5회 세척한 후 공기건조하여 암녹색결정의 (3-docosyl benzimidazolium)-TCNQ(이하 DOBITCNQ)(1 : 1)착물 0.86g(1.36mmole)을 얻었으며, 같은 방법으로 EIBIBr 0.72g(2mmole)과 LiTCNQ 42g(2mmole)을 반응시켜 (3-eicosyl benzimidazolium)-TCNQ(이하 EIBITCNQ)(1 : 1)착물 0.61g (0.75mmole)을 얻었다.

생성물은 각각 원소분석과 UV-visible, FT-IR Spectrometer로 확인하였다.

3) (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 2)착물의 합성

250ml 3구 플라스크에 0.084g(1mmole)의 DOBI-TCNQ(1 : 1)을 100ml의 acetonitrile에 가하여 건조질소를 불어 넣어 용존산소를 제거한 후 80℃로 유지시키면서 교반하여 완전용해 시켰다. 그리고 100 ml의 다른 플라스크에 0.2g(1mmole)의 TCNQ를 acetonitrile 100ml에 가하여, 건조질소를 불어 넣어 용존산소를 제거한 후 80℃로 유지시키면서 교반하여 완전용해 시킨 후 DOBITCNQ(1 : 1)을 녹인 250ml 플라스크에 신속히 붓고 계속하여 80℃에서 1시간 동안 반응시키고 실온까지 냉각하였다.

생성된 결정을 여과하여 acetonitrile로 5회 세척한 후 공기건조하여 녹색결정의 DOBITCNQ(1 : 2) 착물을 0.62g(0.74mmole)을 얻었다.

EIBITCNQ(1 : 2)착물도 같은 방법으로 합성하여 0.61g(0.75mmole)을 얻었으며, 이들 생성물을 원소분석과 UV-visible, FT-IR spectrometer로 각각 확

인하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 물질의 기기분석 결과 UV-visible 및 FT-IR 측정결과는 alkyl기의 탄소수 변화에 대하여 똑같은 경향을 나타내고 있어 그중 DOBIBr과 DOBITCNQ착물에 대해서만 고찰하였다.

1. 3-Alkyl benzimidazolium bromide의 분석 결과

3-Alkyl benzimidazolium bromide의 원소분석 결과와 수율을 Table 2에, DOBIBr의 UV-visible 및 FT-IR spectrum은 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

Table 2에 나타낸 바와같이 원소분석의 결과는 이론치와 실험치가 잘 일치하였으며, Fig. 1의 FT-IR spectrum은 benzimidazol의 N−H신축진동이 3447 cm^{-1}, 알킬기의 $-CH_3$와 $-(CH_2)-$의 C−H신축진동이 2918, 2850cm^{-1}, C−H변각진동이 1470cm^{-1}, $-CH_3$의 대칭적 변각진동을 1383cm^{-1}에서 각각 확인할 수 있었으며 Fig. 2에 나타낸 바와같이 UV-visible spectrum은 275.5nm에서 최대 흡수 피이크를 나타내었다.[3]

Table 2. Yield and Elemental analysis of 3-Alkyl benzimidazolium bromide

Product	Yield (%)	Elemental analysis : found(cal.)		
		C	H	N
3-docosyl benzimidazolium bromide	42	68.67 (68.64)	10.09 (10.06)	5.51 (5.52)
3-docosyl benzimidazolium bromide	38	67.66 (67.64)	9.85 (9.81)	5.88 (5.85)

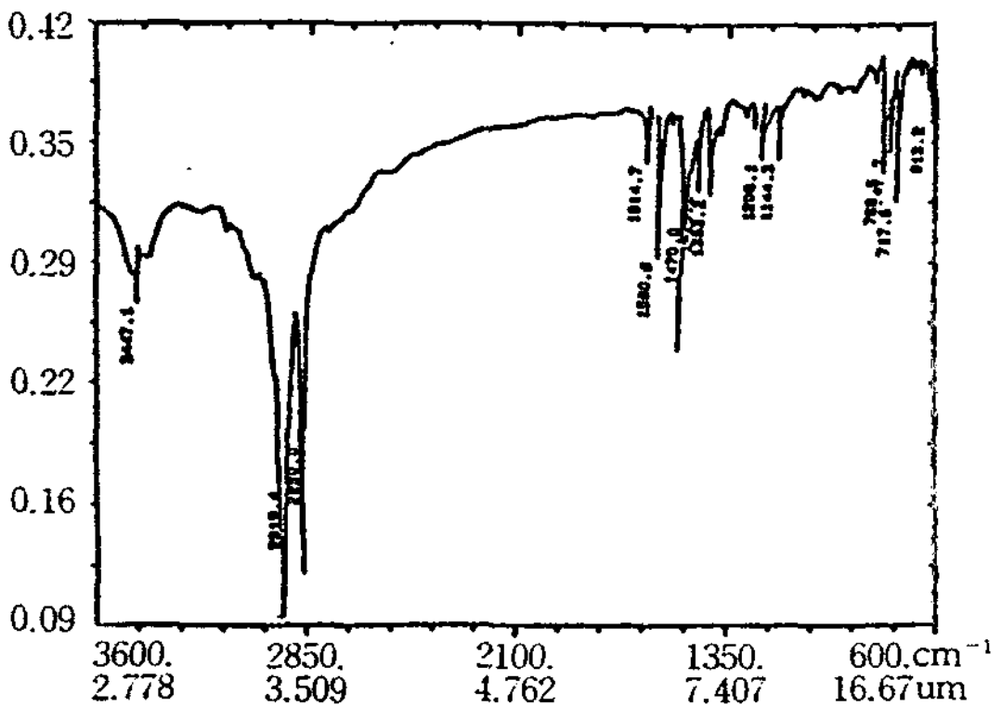

Fig. 1. IR spectrum of 3-docosyl benzimidazolium bromide.

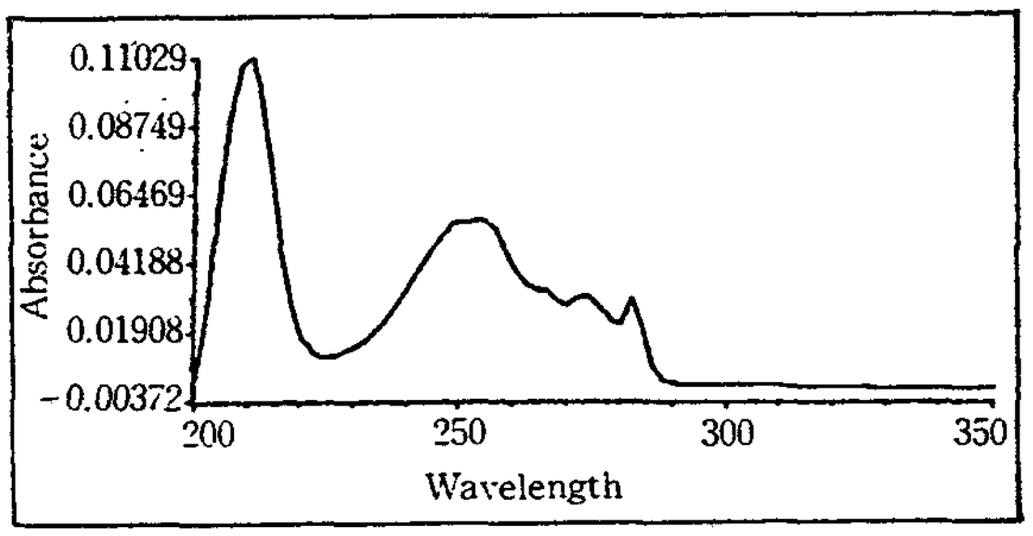

Fig. 2. UV spectrum of 3-docosyl benzimidazolium bromide.

2. (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 1)착물의 분석 결과

(3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 1)착물의 원소분석과 수율을 Table 3에, DOBITCNQ(1 : 1)착물의 UV-visible 및 FT-IR spectrum은 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다.

Table 3에 나타낸 바와같이 원소분석의 결과는 이론치와 실험치가 잘 일치하였다.

Fig. 3에 나타낸 바와같이 FT-IR spectrum은 특성 peak인 $-C\equiv N$의 신축진동이 2208, 2180cm^{-1}, 공액 이중결합의 신축진동이 1541cm^{-1}, imidazole ring의 N−H간의 신축진동이 3402, 3388, 1566, 1569cm^{-1}, alkyl기의 $-(CH_2)-$의 비대칭 신축진동

Table 3. Yield and Elemental analysis of (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 1) complex

Product	Yield (%)	Elemental analysis : found(cal.)		
		C	H	N
(3-docosyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 1)	68	77.87 (77.79)	8.77 (8.72)	13.36 (13.31)
(3-eicosyl benzimidazolium)-TCNQ(1 : 1)	70	77.58 (77.61)	8.23 (8.46)	14.19 (13.93)

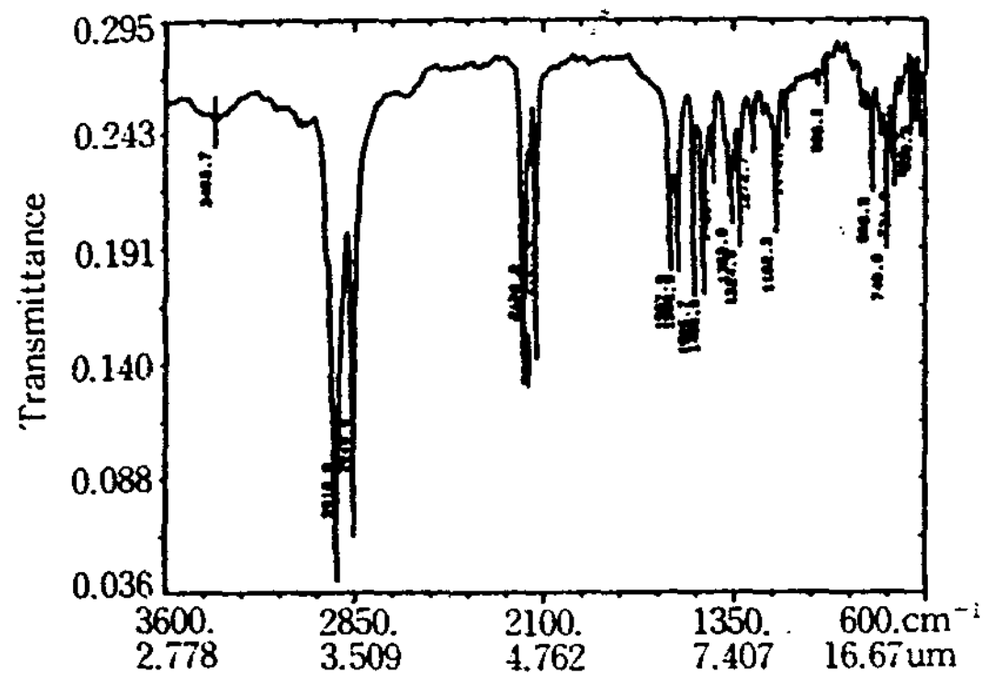

Fig. 3. IR spectrum of (3-docosyl benzimidazolium) -TCNQ(1:1) complex.

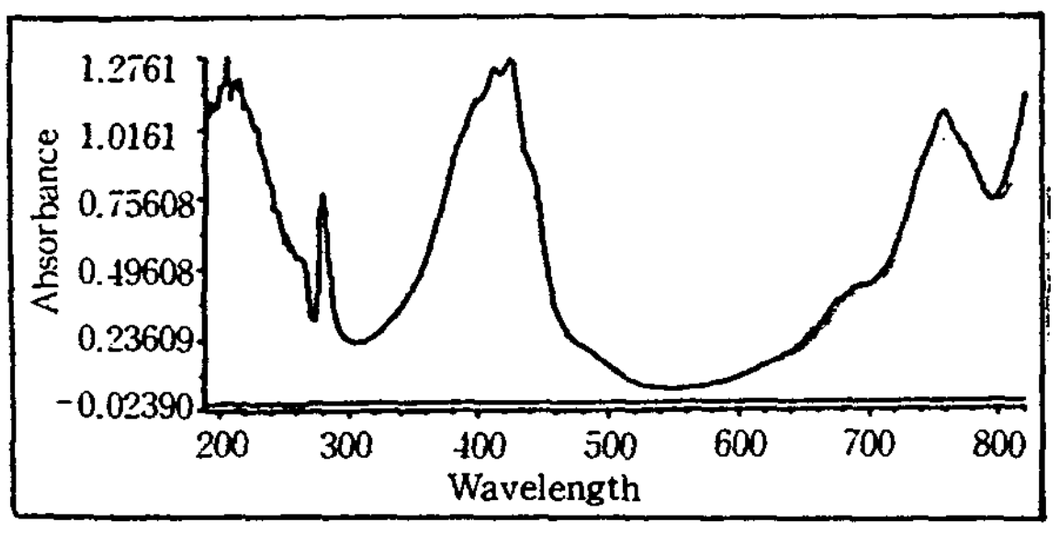

Fig. 4. UV spectrum of (3-docosyl benzimidazolium) -TCNQ(1:1) complex.

과 대칭신축진동이 2918, 2849cm^{-1}, $-CH_3$의 C−H 면외 비대칭 변각진동과 면외 대칭변각진동이 1468 cm^{-1}, $-(CH_2)-$의 면외 변각진동이 1356, 1182 cm^{-1}, C=C, C=N의 상호작용에 의한 신축진동이 1623, 1600, 1430cm^{-1}, 그리고 CH_2의 골격진동이 720cm^{-1}에서 나타나고 있어 DOBITCNQ(1:1)착물의 구조임을 확인할 수 있었다.

Acetonitrile용액 중에서 확인한 UV-visible spectrum은 Fig. 4에 나타낸 바와같이 840, 417nm에서 major maxima흡수 peak, 그리고 818, 759, 740, 677, 665nm에서 minor band흡수 peak를 나타내고 있어 TCNQ음이온 라디칼을 확인할 수 있었다.[3)]

3. (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1:2)착물의 분석 결과

(3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1:2)착물의 원소분석 결과와 수율을 Table 4에, DOBITCNQ(1:2)착물의 UV-visible 및 FT-IR Spectrum은 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다.

Table 4에 나타낸 바와같이 원소분석 결과는 이론치와 실험치가 잘 일치하였다.

Fig. 5에 나타낸 바와같이 FT-IR Spectrum은 TCNQ의 특성 peak인 $-C\equiv N$ 신축진동이 2208,

Table 4. Yield and Elemental analysis of (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ(1:2) complex

Product	Yield (%)	Elemental analysis : found(cal.)		
		C	H	N
(3-docosyl benzimidazolium)-TCNQ(1:2)	74	76.13 (76.17)	7.12 (7.06)	16.75 (16.77)
(3-eicosyl benzimidazolium)-TCNQ(1:2)	75	76.01 (75.83)	6.55 (6.82)	17.44 (17.35)

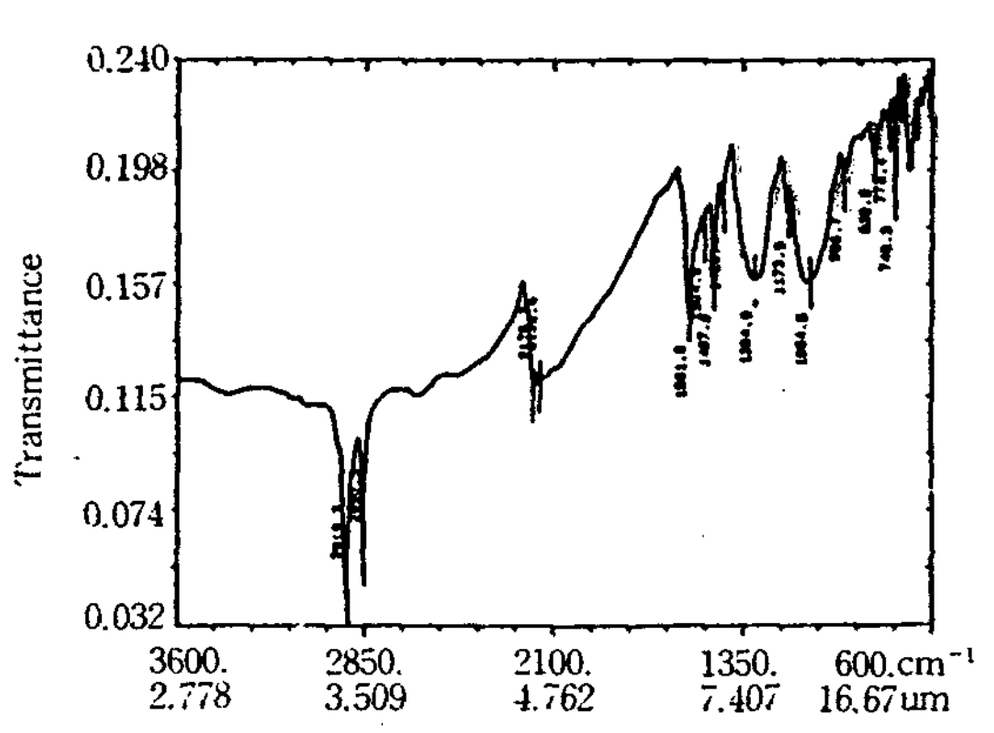

Fig. 5. IR spectrum of (3-docosyl benzimidazolium) -TCNQ(1:2) complex.

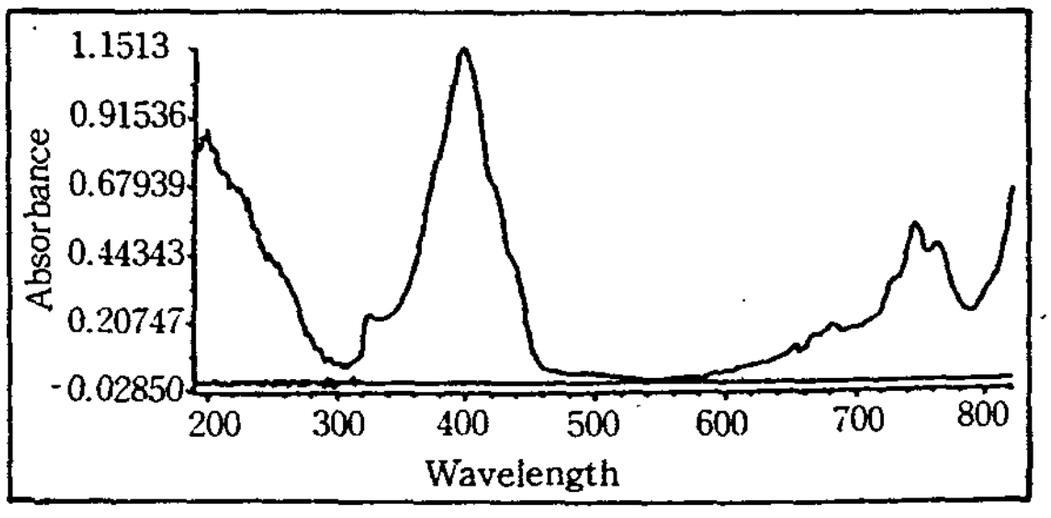

Fig. 6. UV spectrum of (3-docosyl benzimidazolium) -TCNQ(1:2) complex.

2179cm^{-1}, 그리고 공액 이중결합의 신축진동이 1541 cm^{-1}에서 나타났으며, imidazole ring의 N−H간의 신축진동이 3423, 1562cm^{-1}, alkyl기의 −(CH$_2$)−의 비대칭 신축진동과 대칭신축진동이 2919, 2850 cm^{-1}, −CH$_3$의 C−H면외 비대칭 변각진동과 면외 대칭변각진동이 1467cm^{-1}, −(CH$_2$)−의 면외 변각진동이 1356, 1182cm^{-1}, C=C, C=N의 상호작용에 의한 신축진동이 1623, 1600, 1430cm^{-1}, CH$_2$의 골격진동이 720cm^{-1}에서 각각 나타나고 있어 DOBITCNQ(1:2)착물의 구조임을 확인할 수 있었다. 한편 약 2900cm^{-1} 부근의 넓은 흡수대의 출현은 TCNQ음이온 라디칼에서 중성 TCNQ로의 전자이동에 대응한 전하이동과 관련있는 것으로 이는 Melby[12, 13] 등의 보고와 일치하였다.

Acetonitrile용매 중에서 확인한 UV-visible spectrum은 Fig. 6에 나타낸 바와같이 840, 417nm에서 major maxima 흡수 peak, 818, 759, 740, 677, 665nm에서 minor band흡수 peak를 나타나고 있어 TCNQ음이온 라디칼을 확인할 수 있었다.

Ⅳ. 결　　론

(3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ착물을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. (3-Alkyl benzimidazolium)-TCNQ착물을 합성한 결과 수율은 DOBITCNQ(1:1), EIBITCNQ(1:1)의 경우 각각 68%, 70%였으며, DOBITCNQ(1:2) 및 EIBITCNQ(1:2)는 각각 74% 및 75%였다.

2. DOBITCNQ와 EIBITCNQ(1:2)착물의 경우, FT-IR 측정결과 전자이동에 대응한 전하이동이 관측되었으므로 유기전자소자로서의 가능성이 기대되었다.

문　　헌

1. 川端 康治郎 : 油化學, 39(3), 39(1990).
2. C. Carlim : J. Polym. Soc. ; Polzm. Chem. ed. 22, 2749(1962).
3. D. S. Acker and W. R. Hertler : J. Am. Chem. Soc., 84, 3370(1962).
4. J. Dlekmann, W. R. Hertter : J. Am. Chem. Soc., 84, 3387(1962).
5. Robert J. Crawford : J. Org. Chem., 48, 1366 (1983).
6. 三川札, 城田清彦 : 化學總說 No. 33, 241(1982).
7. T. Nakamura, F. Takei et al : Chem. Lett., 323(1986)
8. T. Nakamura, F. Takei et al : Synth. Met., 19, 681(1987).
9. K. Ikegami, S. Kuroda et al : Synth. Met., 19, 669(1987).
10. M. Fujiki, H, Tabei : Synth. Met., 18, 815 (1987).
11. A. Barraud, P. Lesiear et al : Thin Solid Films, 160, 81(1988).
12. L. R. Melby et al : J. Am. Chem. Soc., 84, 3374(1962).
13. J. B. Torrance, B. A. Scott : Solid State Commun., 17, 1369(1975).