

Phthalocyaninatoiron(II)와 2,3-Naphthalocyaninatoiron(II) 착물의 합성과 그 특성

임윤묵, *류혜일, 양현수

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
*공주대학교 사범대학 화학과

Synthesis and Characteristics of Phthalocyaninatoiron(II) and 2,3-Naphthalocyaninatoiron(II) System Complexes.

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry, ChungNam Nat'I Univ.
*Dept. of Chemistry Education, Kongju Nat'I Univ.

서론

리간드와 거대고리화합물이 교대로 쌓여지는 형태(MacM-L-MacM-L...)를 형성하기 위하여 축방향으로 연결되는 리간드에 의해 결합된 전이금속 착물의 거대고리화합물(Mac) [Phthalocyanine(Pc), 1,2- 와 1,4-Naphthalocyanine(Nc)], 전이금속(M = Fe, Rn, Os, Co, Rh) 및 연결 리간드 [L = pyrazine(Pyz), tetrazine(tz), diisocyanobezene(dib), cyanide(CN), 및 다른 것들]를 사용하여 체계적으로 합성되었고, 그 들을 분석을 통해 특성화하는 연구가 진행되어졌다. 결합된 화합물들의 이 형태는 도핑이 되거나 혹은 되지 않거나 열적으로 아주 안정한 반도체 재료로 사용될 수 있다. iodine으로 도핑한 후에 결합된 계의 전기 전도도는 10^{-1} S/cm까지 증가 되었다. 착물 $[PcM(tz)]_n$ 과 $[MacM(CN)]_n$ 은 특별한 도핑이 없이 10^{-1} S/cm까지 전기전도도를 올릴 수 있다.

본 연구에서는 새로운 저차원 반도체들을 합성하기 위한 축방향 리간드인 α -Isocyanonaphthalene(α -in)과 α -Isocyanoanthracene(α -ia), 1,4-diisocyanonaphthalene(1,4-din)을 합성하였다. 그리고 이것들의 분광학적인 분석을 통하여 Phthalocyaninatoiron(II)[PcFe]와 2,3-Naphthalocyaninatoiron(II)[2,3-NcFe]의 결합으로 형성된 유기반도체를 제조하여 리간드들의 종류에 따른 양상을 연구하였다.

이렇게 합성된 물질들은 doping을 하지 않은 상태에서도 10^{-4} S/cm의 전기 전도도를 가질 수 있다.

한편, 합성된 착물들은 분광학적인 방법에 의하여 특정 작용기를 분석하고, 전기전도도를 측정하여 반도체 재료로서의 적합성을 측정하였다. 또한 TG/DTA로 착물의 열적 안정성을 연구하였다.

이러한 연구의 결과를 통해 차세대의 반도체 산업을 이끌어 갈 새로운 장을 열게 될 것이다.

실 험

본 연구에서 유기반도체 물질의 합성은 일반적인 방법에 의해서 행해진다. 리간드는 diposgen을 dehydrating agent로 사용하여 합성하였다.

1. Monomer Type의 유기반도체

합성되어진 Macrocycle compound(PcFe, 2,3-NcFe)와 리간드를 coordination시켜 작물을 합성하였다. 반응의 경로는 PcFe(II)를 예로들어 Fig. 1에 나타내었다.

2. Polymer Type의 유기반도체

합성되어진 Macrocycle compound(PcFe, 2,3-NcFe)와 리간드를 coordination시켜 작물을 합성하였다. 반응의 경로는 2,3-NcFe(II)를 예로들어 Fig. 2에 나타내었다.

결과 및 고찰

합성된 물질들은 분광학적인 방법을 통하여 분석하고, 최종 생성물인 유기반도체 물질은 분광학적인 방법과 TG/DTA, 전기전도도의 측정을 통하여 특성화하였다.

원소분석은 합성된 모든 물질을 분석하여 C,H,N의 이론적인 계산치와 실험치를 비교하였고, 리간드들은 FT-IR과 NMR로 그 특성치를 조사하였다. 유기반도체 물질들은 전기전도도를 측정함으로써 그들의 반도체적인 성질을 알아볼 수 있었으며, TG/DTA를 통하여 열적 안정성을 관찰하였다. 저도도가 가장 우수한 물질은 [2,3-NcFe(1,4-din)]_n으로 1×10^{-4} S/cm로 측정되었다.

이같은 유기반도체 물질의 합성은 macrocycle의 종류와 ligand의 종류에 따라 각기다른 물리·화학적 특성을 보이고 있기 때문에 앞으로 더 좋은 물성의 물질이 합성될 수 있으리라 사료된다.

참고 문헌

1. M. Hanack, *Chimia* (1983) 238
2. M. Hanack, A. Lange and R. Grosshans, *Synth. Met.*, 45(1991) 59.
3. Harry L. Yale, *J. Org. Chem.*, 36(20), (1971) 3238.
4. E. A. Luk'yanets, V. A. Puchnova, S. A. Mikhaleiko, S. R. Ruzina, *Bull. Izobret.*, No.2, 28(1969); C.A., 70, P96484e(1969)
5. A. Efraty, I. Feinstein, L. Wackerle, A. Goldman, *J. Org. Chem.*, 45, 4059(1980)
6. a) H. L. Yale, E. R. Spitzmiller, *J. Phys. Chem.*, 67, 443(1976)
b) H. L. Yale, *J. Org. Chem.*, 36, 3870(1971)

Table 1. Elementry Analysis of Synthesized Compounds

Compounds	Molecular Formular	calc.	C	H	N
		found	C	H	N
PcFe(II)	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Fe (568.38)	67.62	2.84	19.71	
		68.05	3.00	19.11	
2,3-NcFe(II)	C ₄₈ H ₂₄ N ₈ Fe (768.62)	75.01	3.15	14.58	
		74.37	3.21	13.68	
α -N-formylaminonaphthalene	C ₁₁ H ₉ NO (171.20)	77.19	5.26	8.19	
		78.15	5.68	8.09	
α -N-formylaminoanthracene	C ₁₅ H ₁₁ NO (221.26)	81.41	5.01	6.33	
		82.94	5.24	6.30	
1,4-N-diformylaminonaphthalene	C ₁₂ H ₁₀ N ₂ O ₂ (214.22)	67.29	4.67	13.08	
		66.38	4.79	12.40	
α -isocyanoanthracene(α -ia)	C ₁₅ H ₉ N (203.24)	88.67	4.43	6.90	
		87.99	4.50	5.78	
1,4-diisocyanoanthracene(1,4-din)	C ₁₂ H ₆ N ₂ (178.19)	80.89	3.37	15.73	
		79.72	3.66	15.35	
PcFe(α -in) ₂	C ₅₄ H ₃₀ N ₁₀ Fe (874.79)	74.14	3.46	16.02	
		76.54	4.04	13.08	
PcFe(α -ia) ₂	C ₆₂ H ₃₄ N ₁₀ Fe (973.85)	76.40	3.49	14.38	
		76.74	3.67	13.15	
[PcFe(1,4-din)] _n	C ₄₄ H ₂₂ N ₁₀ Fe (746.60)	70.79	2.97	18.76	
		69.94	2.94	17.86	
2,3-NcFe(α -in) ₂	C ₇₀ H ₃₈ N ₁₀ Fe (1074.99)	78.21	3.56	13.00	
		79.46	3.78	11.66	
2,3-NcFe(α -ia) ₂	C ₇₈ H ₄₂ N ₁₀ Fe (1175.11)	79.73	3.60	11.92	
		80.67	3.79	10.49	
[2,3-NcFe(1,4-din)] _n	C ₆₀ H ₃₀ N ₁₀ Fe (946.81)	76.12	3.19	14.79	
		75.75	3.57	12.70	

Table 2. Electrical Conductivity of Phthalocyanine Complexes.

Complexes	σ_{RT} [S/cm]
PcFe(II)	4×10^{-11}
PcFe(α -in) ₂	2×10^{-10}
PcFe(α -ia) ₂	1×10^{-10}
[PcFe(1,4-din)] _n	2×10^{-6}
2,3-NcFe(II)	4×10^{-5}
2,3-NcFe(α -in) ₂	5×10^{-6}
2,3-NcFe(α -ia) ₂	3×10^{-6}
[2,3-NcFe(1,4-din)] _n	1×10^{-4}

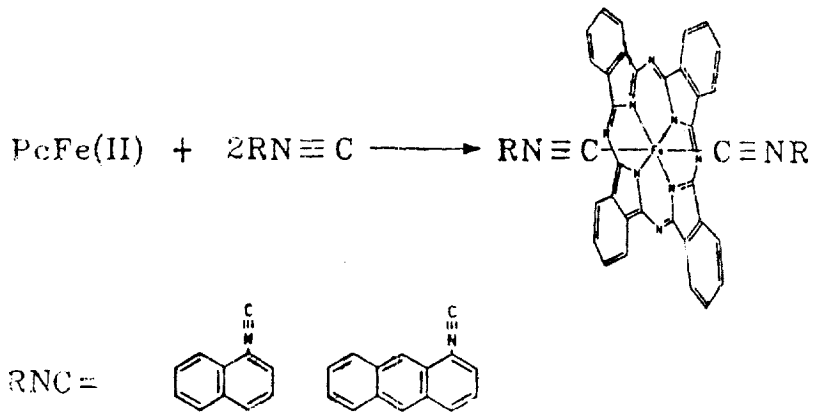


Fig. 1. Synthesis route of monomer type organic semiconductor.

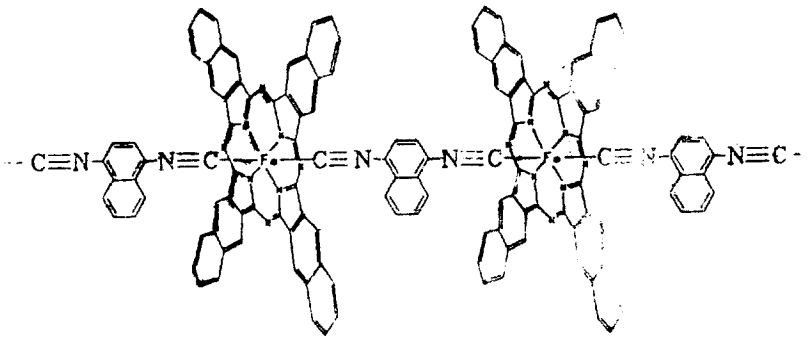


Fig. 2. Synthesis route of polymer type organic semiconductor