

Poly(thiophene-co-pyrrolyl undecanoic acid)의 합성 및 전기전도도

장지임^{1,3}, 박연흠^{1,3}, 김건형^{2,3}, 조원호^{2,3}

¹성균관대학교 응용화학부, ²서울대학교 재료공학부, ³고차구조형 유기산업재료 연구 센터

Synthesis and Electric Conductivity of Poly(thiophene-co-pyrrolyl undecanoic acid)

Ji Im Jang^{1,3}, Yun Heum Park^{1,3}, Keon Hyeong Kim^{2,3}, Won Ho Jo^{2,3}

¹School of Applied Chemistry and Chemical engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Korea

²School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

³Hyperstructured Organic Materials Research Center, Seoul, Korea

1. 서론

전기전도성 고분자는 금속과 유사한 전도성을 가진 공액이중결합의 고분자로서, 전기적, 전기 화학적, 광학적 성질 등을 가지고 있어 그 연구 범위가 넓으며, 지금까지 많은 연구 논문들이 보고 되어왔으며 최근에는 전도성(Conducting) 유기물질들과 반도체(Semiconducting) 유기물질들이 electroluminescent diodes, membranes, 재충전 batteries와 같은 장치에 응용되고 있다[1]. 대표적인 전기전도성 고분자로는 polyacetylene, poly(*p*-phenylene), polyaniline, polypyrrole, polythiophene 등이 있고 특히 그 중에서 전도성과 stability가 우수한 polypyrrole과 polythiophene에 관한 많은 연구가 진행되어 왔다[2]. 본 연구에서는 이와 같은 전기전도성 유기물질을 사용한 전도성 LB막이 수직방향에 비해 수평방향의 전기전도도가 크다는 전기적 장점을 이용하여 전도성 LB막을 제조하기 위해 새로운 전도성 고분자를 제조하였다[3]. 전도성 유기물질로는 pyrrole 유도체와 thiophene을 사용하였다. pyrrole 유도체를 선택하게 된 것은 pyrrole과 thiophene 자체만으로는 LB막을 제조할 수 없기 때문에 지방산을 pyrrole에 결합시켜 양친매성을 나타내도록 하기 위함이었다. 그리고 pyrrole은 합성이 용이하고, 전도성이 우수하지만, 도핑 되지 않은 상태에서는 산소에 민감하여, 산화가 일어나 전도성의 저하를 가져오는 단점이 있기 때문에 산소에 대한 안정성이 높은 LB막을 제조하기 위해서 pyrrole보다는 전도성이 떨어지지만 다른 유기 고분자들에 비해 산소에 대한 안정한 특성이 있는 thiophene과 공중합하였다[4].

2. 실험

2.1 시료 및 시약

Pyrrole(Aldrich)과 thiophene(Aldrich)은 모두 정제 후 사용하였고, potassium hydride(Aldrich)는 n-hexane을 사용하여 oil을 제거하여 사용하였다. 용매로는 acetone(Aldrich), tetrahydrofuran(Aldrich), chloroform(Fluka)를 사용하였고 이들 역시 모두 정제하여 사용하였다.

2.2 11-pyrrolyl undecanoic acid(11-PUA)의 합성

질소 기류 하에 pyrrole과 potassium hydride를 상온에서 4hr동안 반응시켜 potassium pyrrole salt를 합성하였다. 11-PUA를 합성하기 앞서서 11-bromo undecanoic acid(11-BUA)의 carboxyl기(-COOH)의 부반응을 막기 위해 에스테르화(-COOCH₃)시켜 11-bromo methyl undecanoate(11-BMU)를 합성하였다. 11-BMU와 potassium pyrrole salt를 질소 기류 하에 상온에서 6hr 반응시켜 11-pyrrolyl methyl undecanoate(11-PMU)를 합성하였다. 단분자 LB막을 제조하기 위해 합성한 11-PMU를 HCl을 사용하여 deprotection시켜 11-PUA를 제조하였다 (Scheme 1).

2.3 Poly(thiophene-co-pyrrolyl undecanoic acid)(poly(thio-co-PUA)의 공중합체 제조

합성한 11-PMU와 thiophene을 FeCl₃를 사용하여 poly(thio-co-PMU) 공중합체를 제조하였다. 공중합한 poly(thio-co-PMU)를 HCl을 사용하여 deprotection시켜 poly(thio-co-PUA)를 제조하였다.

2.4 분석

적외선 흡수분광분석은 Perkin-Elmer사 2000 FT-IR spectrometer를 사용하였고, 핵자기 공명분석은

500MHz ^1H -NMR spectroscopy를 사용하였다. 전기전도도는 45 Dual display multimeter를 이용하여 표면 저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 합성한 물질은 ^1H -NMR과 FT-IR로 구조를 확인 하였다. Fig. 1의 (a)는 11-PMU, (b)는 11-PUA의 FT-IR spectrum이다. (a)에서 $3200\text{-}3400\text{cm}^{-1}$ 에서 넓은 영역에 걸쳐 나타나는 O-H에 의한 Peak가 사라지고 600cm^{-1} 에 존재하는 bromide 흡수 peak가 소멸되었으며, 1200cm^{-1} 에서 C-N peak가 나타남으로써 11-PMU 합성을 확인 할 수 있었다. (b)에서는 $3200\text{-}3400\text{cm}^{-1}$ 에서 (a)에서 사라졌던 O-H peak가 존재함으로써 deprotection되었음을 확인 할 수 있었다. Fig. 2는 deprotection 시킨 poly(thio-co-PUA)의 ^1H -NMR spectrum을 나타내었고 용매로는 DMSO를 사용하였다. 6-8 ppm 전반에 걸쳐서 thiophene과 pyrrole의 proton peak가 나타남으로써 공중합체가 제조되었음을 확인 할 수 있었다. poly(thio-co-PUA) 공중합체의 전기전도도는 $1.47 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 이었다.

4. 결론

1) 11-BUA를 에스테르화시켜 11-BMU를 제조하였고, pyrrole과 반응시켜 11-PMU를 제조하여, thiophene과 공중합 시킨 후 deprotection시켜 poly(thio-co-PUA) 공중합체를 제조하였고, ^1H -NMR과 FT-IR로 그 구조를 확인 하였다.

2) poly(thio-co-PUA)의 전기전도도를 silver paste를 이용하여 전기소자를 제작하여 표면 저항값을 측정하여 전기전도도 값을 계산하였고, 그 전도도는 $1.47 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 이었다.

Scheme 1.

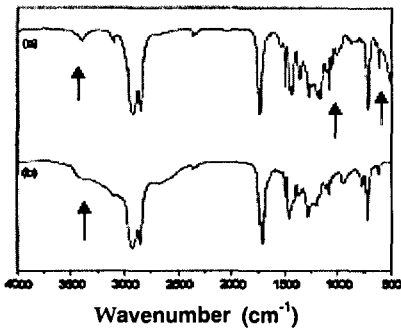
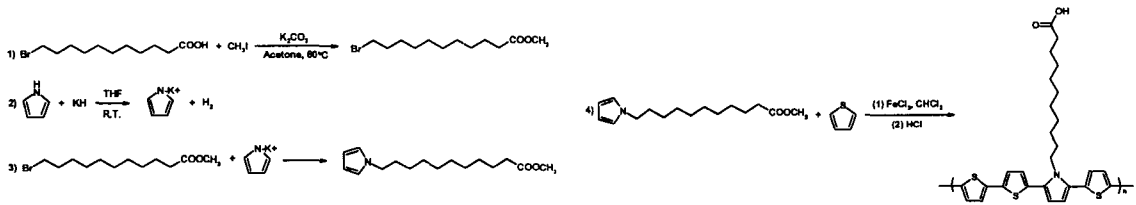


Figure 1. FT-IR spectrum of (a)11-PMU and (b)11-PUA.

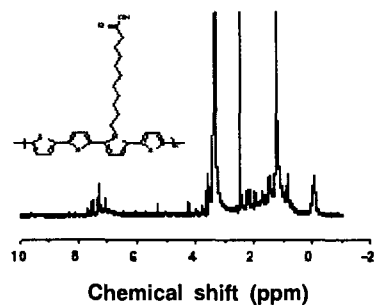


Figure 2. ^1H -NMR spectrum of Poly(thio-co-PUA).

5. 참고 문헌

- [1] N. P. Srinivasan and F. J. Jing, *Thin Solid Films*, **327-329**, pp.127-130(1998).
- [2] H. S. Nalwa(Ed.), "Handbook of Organic conductive Molecules and Polymers", John Wiley and Sons, N. Y., 1997.
- [3] Y. H. Park, S. J. Kim, and J. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **425**, pp.233-238(2003).
- [4] A. F. Diax, J. Crowley, J. Baryon, G. P. Gardini, and J. B. Torrance, *J. Electroanal. Chem.*, **121**, pp.325(1981).