

## 2,6-Diaminopyridine을 이용한 Polyschiff Base 염산염의 합성과 전기전도성

백 대진 · 최지섭\* · 이용균\*

서울교육대학 과학교육과 · \*한양대학교 자연대학 화학과

(1988년 8월 22일 접수)

## Synthesis and Electrical Conductivity of Hydrochloric Acid-Salts of Polyschiff Base with 2,6-Diaminopyridine

Dae Jin Baek, Ji Sup Choi\*, and Yong Kyun Lee\*

*Department of Science Education, Seoul National Teacher's College, 1650, Seocho-dong, Seocho-ku, Seoul 137-070, Korea*

*\*Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea.*

(Received August 22, 1988)

요약 : Polyazomethine (Ⅶ), (Ⅷ) 및 (Ⅸ)를 2,6-diaminopyridine과 glyoxal, diacetyl 그리고 benzoquinone으로 DMSO하에서 중축합하여 얻었으며 polyazomethine (Ⅶ), (Ⅷ)과 (Ⅸ)를 정해진 pH의 염산수용액 속에서 반응시켜 염산염을 얻었다. 전기전도도는 4-point probe technique으로 측정하였다. 합성된 polymers는 모두  $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  전도의 전기전도도를 갖는 부도체였으며,  $\text{Br}_2$ 나  $\text{I}_2$ 로 doping하였을 때 전도도가 향상되어  $10^{-2}\sim 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 가 되었고, polyazomethine (Ⅶ), (Ⅷ)과 (Ⅸ)의 염산염의 전기전도도는  $10^{-1}\sim 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로  $\text{Br}_2$ 나  $\text{I}_2$ 로 doping한 것보다 10배 정도 높게 나타났다.

**Abstract :** The polymers, polyazomethine(Ⅶ), (Ⅷ) and (Ⅸ) were prepared by the condensation of 2,6-diaminopyridine with glyoxal, diacetyl and benzoquinone in DMSO, respectively. Hydrochloric acid-salts of polyazomethine(Ⅶ), (Ⅷ) and (Ⅸ) were prepared by stirring in aqueous HCl of various selected concentrations. Electrical conductivity was measured by a 4-point probe technique. All the undoped polymers were insulators having electrical conductivity of the order of  $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . By doping with bromine or iodine, the electrical conductivity increased by several orders of magnitude and reached a value of  $10^{-2}\sim 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Hydrochloric acid-salts of polyazomethine(Ⅶ), (Ⅷ) and (Ⅸ) showed electrical conductivity of  $10^{-1}\sim 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , that is, ten times greater than those of polyazomethine doped with bromine or iodine.

## 서 론

최근 첨단과학의 한분야인 신소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 전도성고분자도 한 분야에 속한다. W. A. Little<sup>1,2</sup>이 conjugate된 불포화화합물이 전도성을 띤다는 이론을 발표한 이래 많은 논문이 발표되었다. 대표적인 것이 polyacetylene으로 그 전기전도도가 doping하지 않은 상태에서  $10^{-5} \sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이나  $\text{AsF}_5$ 로 doping하였을 때  $1.2 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 으로 금속성을 나타내었다.<sup>3</sup> 그러나 polyacetylene은 공기중에서 불안정하여 사용이 불편하며 수소를 치환하여 안정성을 높이려는 시도도 별성과가 없었다.<sup>4</sup>

본 연구실에서는 공기중에서도 비교적 안정하고 높은 전도도를 얻기 위하여 hetero atom인 질소원자를 포함하는 conjugate 불포화 고분자화합물인 polyazine<sup>5</sup>과 polyazomethine<sup>6</sup>의 전도성에 대해 발표한 바 있다.

최근 polyaniline을 염산염으로 만들 경우  $10^7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 으로 부터  $5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 까지  $10^{11}$ 정도나 전도도가 상승한다는 발표<sup>7</sup>이래 염형 전도성고분자가 많은 관심을 끌고 있다. 이 염형 고분자화합물이 좋은 전도도를 나타내는 이유는 아직 확실하게 밝혀지지 않았으며 질소 원자로의 proton 부가에 의해 미발달한  $\pi$ -band 중에 hole이 생성된다고 하는 설<sup>8</sup>이나 일종의 polaron인 radical cation이 carrier가 되는 설<sup>9</sup>이 제시되고 있다. 전도도 향상 방법으로 conjugate된 고분자 사슬의 길이 증가와 doping하는 방법<sup>10,11</sup>이 많이 사용되고 있으나, 염의 형성은 고분자 사슬내의 전자수를 변화시키지 않고 charge를 형성시켜 높은 전도도를 얻는 새로운 방법이다.<sup>7</sup> 본 연구는 염산과 반응성이 강한 pyridine 구조를 포함하는 polyazomethine(VII), (VIII)과 (IX)를 합성하여 염산염을 만들고  $\text{I}_2$ 와  $\text{Br}_2$ 로 doping한 것과 전도도를 비교 검토하였다.

## 실 험

Glyoxal, bromine, ethanol은 일본 Junsei Chemical Co. 제의 시약 1급을 diacetyl, benzoquinone, iodine은 일본 동경화성제의 시약 1급을 HCl, DMSO는 일본 약리화학사제 특급을 2,6-diaminopyridine은 미국 Sigma Chemical Co. 제의 시약 1급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Polyazomethine (VII)은 2,6-diaminopyridine과 40% glyoxal을 각각 0.02ml씩 동시에 혼합하여 중축합시켰으며 이때 사용한 용매는 DMSO이며 그 양은 100ml를 사용하였다. Polyazomethine (VIII)은 2,6-diaminopyridine과 diacetyl을 각각 0.02mol씩을, polyazomethine (IX)는 2,6-diaminopyridine과 benzoquinone을 각각 0.02mol씩 같은 방법으로 반응시켰다. 중합은 모두 189°C에서 행하였고 중합시간은 10hr으로 하였으며 얻어진 polyazomethine의 정제를 완전히 하기 위해 증류수와 ethanol을 사용하여 soxhlet중 24hr 이상 불순물을 제거하여 정제하였다. 얻어진 중합물은 vacuum drying oven속에서 수주일 이상 건조시켰다. 염산염은 합성된 polyazomethine (VII), (VIII)과 (IX)를 각각 100mg씩 취하여 정해진 pH의 염산수용액 40ml속에 넣고 실온에서 72hr동안 반응시킨후 여과하여 vacuum drying oven속에서 수주일 이상 건조시켰다.

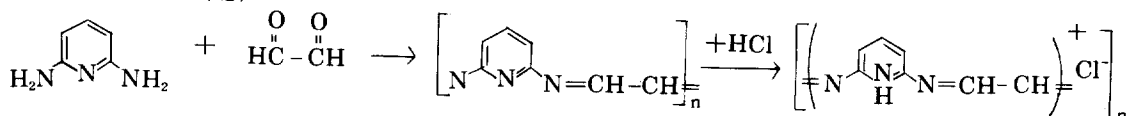
IR spectra는 시료를 KBr pellet으로 만들어 Beckmann사 제품 Acculab 8분광기로 측정하였다.

시료는 vacuum drying oven속에서 완전히 건조시킨 다음 doping 하였다. Polyazomethine(VII), (VIII) 및 (IX)와 그 염산염은 고체 분말인 관계로 IR pellet 장치를 이용하여 10ton의 압력을 주어 0.3-0.5mm의 disk를 만들었고, polyazomethine (VII), (VIII)과 (IX)는 밀폐된 desicator 속에서  $\text{I}_2$ 와  $\text{Br}_2$ 를 띄어 doping한 다음 전도도를 측정하였고 염산염은 disk를 doping하지 않은 상태로 측정하였다.

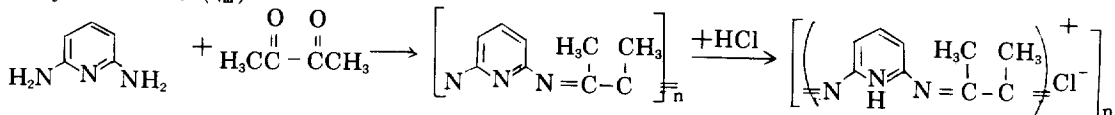
Doping량은 doping된 고분자의 조성비로 나타

Polyazomethine (VII), (VIII), (IX)의 합성반응식 및 염산염의 구조는 다음과 같다.

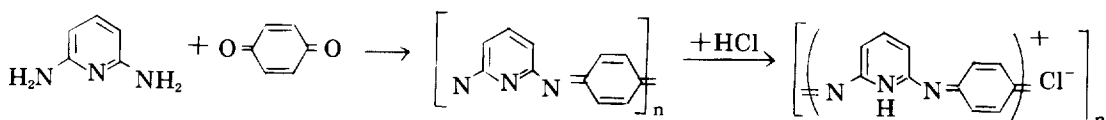
Polyazomethine (VII)



Polyazomethine (VIII)



Polyazomethine (IX)



내었다. Polyazomethine(VII)의 경우 중합단위가

$\left[ \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}=\text{CH}-\text{CH}=\right]$  이므로 조성식은  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3$ 이 되어  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{Br}_{2y})_x$ 와  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{I}_{2y})_x$ 로 나타내었고, polyazomethine(VIII)의 경우는 중합

단위가  $\left[ \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)= \right]$  이므로 조성식은  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ 이 되어  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{Br}_{2y})_x$ 와  $(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{I}_{2y})_x$ 로, polyazomethine(IX)의 경우는 중합단위

가  $\left[ \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{N}=\text{C}_6\text{H}_4= \right]$  이므로 조성식은  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3$ 이 되어  $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{Br}_{2y})_x$ 와  $(\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3\text{I}_{2y})_x$ 로 나타내었으며 여기서 y는 dopant의 양을 나타낸다. Doping된 dopant의 양 측정은 weight up take method로 하였다. 전기전도도는 상온(25°C)에서 측정하였고 측정방법은 반도체의 저항측정에 많이 사용되는 4-point probe technique를 사용하였으며 이때 사용한 기기는 8840A digital multimeter (John Fluke Mfg. 제품), current source로 Yokogawa 2555(Yokogawa Electric Co. 제품)를 사용하였고 4-point probe는 Signaton S-301-5를 사용하였으며 이때 사용한 probe간의 간격은 1mm이고 sample에 가하는 최대압력은 45g/cm<sup>2</sup>이다.

### 결과 및 고찰

Polyazomethine (VII), (VIII)과 (IX)는 중합시 반응이 진행됨에 따라 모두 진한 갈색으로 부터 검은색으로 짙어갔으며 polyazomethine(VII)은 5시간 30분만에 polyazomethine(IX)는 3시간 후에 침전이 일어났으며, polyazomethine(VIII)은 침전이 형성되지 않아 얼음물을 사용하여 침전을 형성시켰다. 염산염의 색상도 검은색이었으나 분말상태가 좀더 고와졌다.

Polyazomethine(VII), (VIII) 및 (IX)의 용해도 시험결과 극성, 무극성등 20여 가지의 일반적인 용매에는 불용이었으며 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, formic acid 에도 불용이었다. 이 결과는 conjugate된 불포화 고분자가 대체적으로 모든 용매에 불용이라는 문헌의 보고와 일치한다.<sup>13,14,15</sup> 그래서 점도법에 의한 분자량 측정이나 말단기정량에 의한 분자량 측정 또는 삼투압에 의한 분자량 측정이 불가능하여 고분자물질의 기본적인 characterization의 하나인 분자량측정을 하지 못하였다. 또한 UV 분광법을 통한 구조분석이나 ionization potential energy의 측정도 불가능하였다.

Fig. 1은 polyazomethine(VII)의 IR spectrum 이며 1600cm<sup>-1</sup>에서 azomethine의 전형적인 -C=N-

기 즉 Schiff base 구조를 확인하였고 3300cm<sup>-1</sup>에서 glyoxal의 hydrate 결합을 확인하였다. Fig. 2는 polyazomethine(VII), Fig. 3은 polyazomethine(IX)의 IR spectrum이며 1600-1620cm<sup>-1</sup>에서 -C=N-peak를 확인하였다. Fig. 4~6은 polyazomethine(VII), (VIII) 및 (IX)의 염산염의 IR spectrum이며 3급 amine의 protonate로 인한 흡수가 공통적으로 1650-1660cm<sup>-1</sup>에서 저파장쪽으로 이동하여 염산염이 형성됨을 확인하였다.

Polyazomethine(VII), (VIII) 및 (IX)를 IR pellet 장치를 이용하여 disk 형태로 성형하여 I<sub>2</sub>와 Br<sub>2</sub>

증기가 들어있는 desicator에 넣어 doping한 것을 4-point probe technique를 사용하여 저항을 측정하였으며, 이 측정된 저항을 이용하여 전도도를 구하였다. 가장 높은 전도도를 나타내는 염산염을 얻는 조건을 알기 위하여 pH=4부터 pH=-1까지 6가지의 정해진 염산수용액에서 polyazomethine(VII), (VIII) 및 (IX)의 염산염을 만들어 시험하였다. 전도도는 다음식에 의하여 구하였다.

$$\sigma(\text{전도도} : \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{2\pi S} \times \frac{I}{V}$$

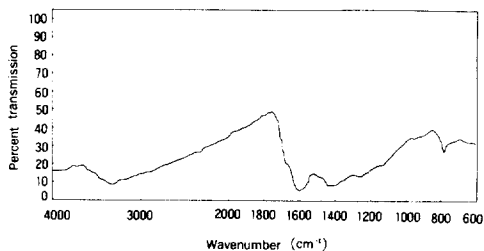


Fig. 1. IR spectrum of polyazomethine(VII).

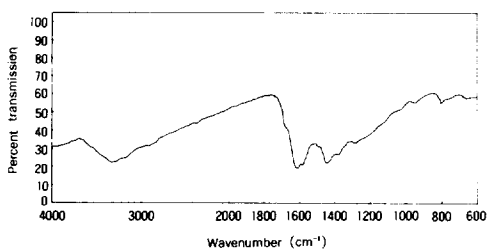


Fig. 2. IR spectrum of polyazomethine(VIII).

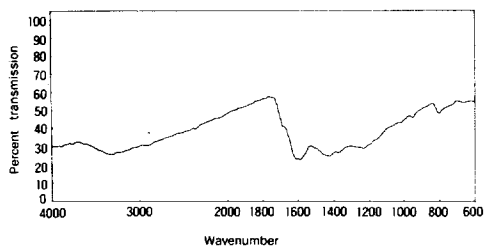


Fig. 3. IR spectrum of polyazomethine(IX).

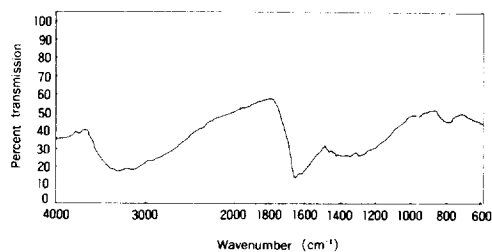


Fig. 4. IR spectrum of the salt of polyazomethine(VII).

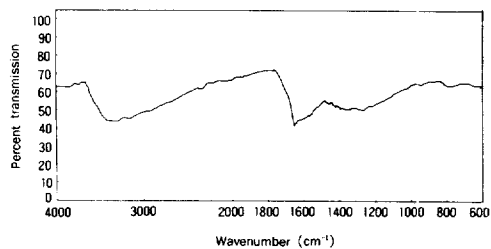


Fig. 5. IR spectrum of the salt of polyazomethine(VIII).

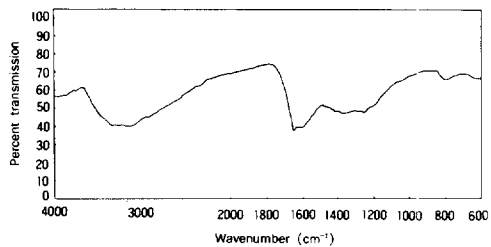


Fig. 6. IR spectrum of the salt of polyazomethine(IX).

Table 1. Electrical Conductivity of Polyazomethine (Ⅵ), (Ⅶ), (Ⅷ) Doped with I<sub>2</sub> and Br<sub>2</sub>

Br <sub>2</sub>			I <sub>2</sub>								
(Ⅵ)		(Ⅶ)		(Ⅷ)		(Ⅵ)		(Ⅶ)		(Ⅷ)	
y		y		y		y		y		y	
0.058	6.40×10 <sup>-10</sup>	0.048	5.50×10 <sup>-10</sup>	0.015	2.20×10 <sup>-10</sup>	0.052	6.40×10 <sup>-10</sup>	0.041	5.50×10 <sup>-10</sup>	0.051	2.20×10 <sup>-10</sup>
0.068	6.40×10 <sup>-10</sup>	0.073	5.50×10 <sup>-10</sup>	0.046	2.20×10 <sup>-10</sup>	0.078	6.40×10 <sup>-10</sup>	0.098	5.50×10 <sup>-10</sup>	0.071	2.20×10 <sup>-10</sup>
0.106	7.96×10 <sup>-2</sup>	0.109	1.99×10 <sup>-2</sup>	0.061	2.20×10 <sup>-10</sup>	0.103	6.40×10 <sup>-10</sup>	0.138	1.59×10 <sup>-2</sup>	0.102	2.20×10 <sup>-10</sup>
0.116	5.31×10 <sup>-2</sup>	0.182	1.33×10 <sup>-2</sup>	0.107	8.85×10 <sup>-3</sup>	0.121	2.27×10 <sup>-2</sup>	0.163	1.14×10 <sup>-2</sup>	0.133	6.63×10 <sup>-3</sup>
0.135	3.18×10 <sup>-2</sup>	0.207	5.30×10 <sup>-3</sup>	0.153	6.12×10 <sup>-3</sup>	0.146	1.59×10 <sup>-2</sup>	0.195	6.92×10 <sup>-3</sup>	0.153	4.19×10 <sup>-3</sup>
0.164	1.59×10 <sup>-2</sup>	0.255	3.98×10 <sup>-3</sup>	0.184	9.00×10 <sup>-3</sup>	0.189	1.14×10 <sup>-2</sup>	0.244	3.70×10 <sup>-3</sup>	0.184	3.06×10 <sup>-3</sup>
0.174	9.95×10 <sup>-3</sup>	0.316	3.54×10 <sup>-3</sup>	0.199	2.04×10 <sup>-3</sup>	0.224	5.90×10 <sup>-3</sup>	0.293	2.34×10 <sup>-3</sup>	0.214	2.27×10 <sup>-3</sup>
0.193	7.96×10 <sup>-3</sup>	0.340	2.34×10 <sup>-3</sup>	0.215	1.64×10 <sup>-3</sup>	0.258	4.42×10 <sup>-3</sup>			0.245	1.97×10 <sup>-3</sup>
0.241	6.37×10 <sup>-3</sup>	0.401	1.87×10 <sup>-3</sup>			0.284	2.21×10 <sup>-3</sup>				
0.261	3.98×10 <sup>-3</sup>	0.449	1.68×10 <sup>-3</sup>								

(Unit : Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

Table 2. Electrical Conductivity of HCl-Salt of Polyazomethine (Ⅵ), (Ⅶ), (Ⅷ) Prepared in selected HCl-Concentration

pH	-1	0	1	2	3	4
Polyazomethine (Ⅵ)	1.59×10 <sup>-1</sup>	1.59×10 <sup>-1</sup>	7.96×10 <sup>-2</sup>	5.31×10 <sup>-2</sup>	6.4×10 <sup>-10</sup>	6.4×10 <sup>-10</sup>
Polyazomethine (Ⅶ)	7.96×10 <sup>-2</sup>	7.96×10 <sup>-2</sup>	5.31×10 <sup>-2</sup>	3.98×10 <sup>-2</sup>	5.5×10 <sup>-10</sup>	5.5×10 <sup>-10</sup>
Polyazomethine (Ⅷ)	5.31×10 <sup>-2</sup>	5.31×10 <sup>-2</sup>	3.98×10 <sup>-2</sup>	1.99×10 <sup>-2</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>	2.2×10 <sup>-10</sup>

(Unit : Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

cf) Cu : 5.8×10<sup>5</sup>, Ge : 1.0×10<sup>-2</sup>, Ge (doped) : 2.0×10<sup>-1</sup>

S : probe간의 거리

I : Sample에 가한 전류

V : 측정된 전압

Table 1에서 보는 바와 같이 순수한 polyazomethine(Ⅵ)의 전도도는 6.4×10<sup>-10</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, 순수한 polazomethine(Ⅶ)의 전도도는 5.5×10<sup>-10</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, 순수한 polyazomethine(Ⅷ)의 전도도는 2.2×10<sup>-10</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>이었다.

Br<sub>2</sub>와 I<sub>2</sub>로 doping하였을 때의 전기전도도는 doping량이 적을 때는 전도도 증가 현상이 나타나지 않으나 y값이 0.1 부근에서 급격히 전도도가 증가하여 최고전도도를 나타낸 후 doping량이 커질수록 전도도는 천천히 감소하였으며 감소율은 거의 일정하였다. Polazomethine(Ⅵ)을 Br<sub>2</sub>로 doping하였을 때는 y값이 0.016에서 7.96×10<sup>-2</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, I<sub>2</sub>로 doping 하였을 때는 y값이 0.121에서 2.27×10<sup>-1</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>의 최고전도도를 나타낸 이후 감소하였다. Polazomethine(Ⅶ)을 Br<sub>2</sub>로 doping

하였을 때는 y값이 0.109에서 1.99×10<sup>-2</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>로 doping 하였을 때는 y값이 0.138에서 1.59×10<sup>-2</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>의 최고전도도를 나타낸 후 감소하였다. Polazomethine(Ⅷ)을 Br<sub>2</sub>로 doping 하였을 때는 y값이 0.107에서 8.85×10<sup>-3</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, I<sub>2</sub>로 doping 하였을 때는 y값이 0.133에서 6.63×10<sup>-3</sup>Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>의 최고전도도를 나타낸 후 감소하였다.

Fig. 7~9는 Table 1의 실험치를 도시한 것이다.

Table 2에 나타난 바와 같이 pH 3,4에서는 전도도가 상승하지 않다가 pH 2에서 급격히 전도도가 상승하여 거의 최고전도도에 이른후 pH가 낮아질수록 즉, 염산수용액의 농도가 진해질수록 전도도가 조금씩 향상되어 pH 0과 -1 사이에서 최고전도도를 나타내었다. 이 결과는 염산수용액의 농도가 pH 3정도까지는 염산염이 생성되지 않는다는 보고와 일치한다.<sup>16</sup>

Fig. 10은 Table 2에 준하여 작성한 것이다.

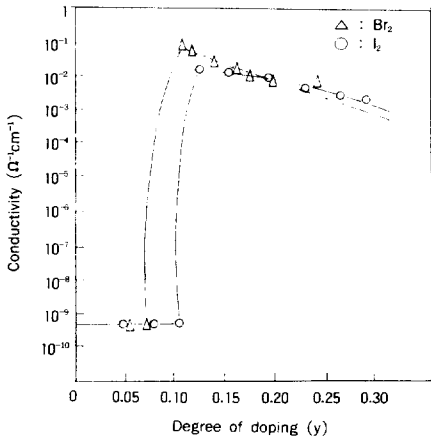


Fig. 7. Electrical conductivity of polyazomethine (VI) as a function of degree of doping.

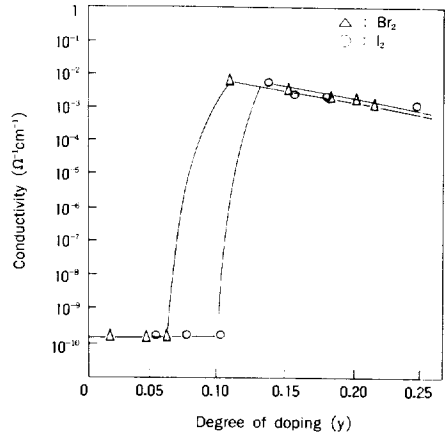


Fig. 9. Electrical conductivity of polyazomethine (IX) as a function of degree of doping.

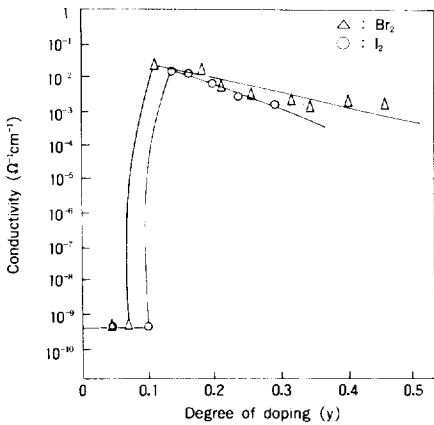


Fig. 8. Electrical conductivity of polyazomethine (VIII) as a function of degree of doping.

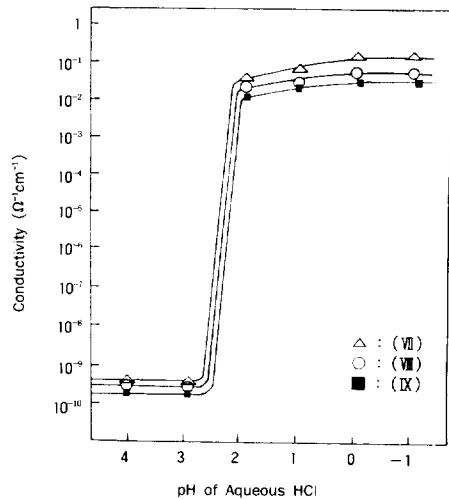


Fig. 10. Electrical conductivity of polyazomethine (VII), (VIII), (IX) as a function of HCl-concentration.

Polyacetylene에 있어서  $Br_2$ 로 doping하면 doping량이 적을때는 전하이동 반응이 잘 일어나서 전도도가 향상되지만 일정량 이상이 doping되면 친전자부가반응이 일어나서 conjugate된 이중결합을 파괴하고 부가반응이 진행되므로써 전도도가 감소한다고 발표된 바<sup>12</sup> 있다. 본 실험에서도 Fig. 7~9에서 나타났듯이 dopin량이 커질때 전도도의 점차적인 감소현상은 polyacetylene의 경우와 같이  $I_2$ 와  $Br_2$ 가 polyazomethine의 이중결합에 부분적으로 부가반응을 일으키기 때문이라고 생각

된다.

Polazomethine(VII), (VIII) 및 (IX)의 전도도는 polazomethine(VII) > polazomethine(VIII) > polyazomethine(IX)의 순으로 나타났다. 이 사실로 미루어 볼 때, polazomethine(VIII)에 있는 electron donating group인 methyl group이 전도도에 영향을 미치지 못하였음을 알 수 있다. 또한 polazomethine(IX)에 있는 quinone 구조의 평면성이 전도도

Table 3. The Highest Conductivity of Each Condition

Polymer \ Condition	Undope	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	HCl-Salt
Polyazomethine (Ⅵ)	$6.40 \times 10^{-10}$	$7.96 \times 10^{-2}$	$2.27 \times 10^{-2}$	$1.59 \times 10^{-1}$
Polyazomethine (Ⅶ)	$5.50 \times 10^{-10}$	$1.99 \times 10^{-2}$	$1.59 \times 10^{-2}$	$7.96 \times 10^{-2}$
Polyazomethine (Ⅸ)	$2.20 \times 10^{-10}$	$8.85 \times 10^{-3}$	$6.63 \times 10^{-3}$	$5.31 \times 10^{-2}$

(Unit :  $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

향상에 기여하지 못하고 오히려 전도도를 감소시켰는데 이것은 pyridine ring과 같은 평면을 이루지 않기 때문으로 생각된다.

Polazomethine(Ⅵ), (Ⅶ) 및 (Ⅸ)의 자체 전도도와 염산염의 전도도를 비교하여 보면  $10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  정도에서  $10^{-1}-10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  정도로 염산염을 만들 경우  $10^8-10^9$ 배나 상승하였다. 염산염의 전도도를 I<sub>2</sub>나 Br<sub>2</sub>로 doping한 것과 비교하여도 약 10배 정도 좋은 것으로 나타났다. Table 3은 각 조건의 최대전도도를 비교한 것이다.

### 결 론

Polazomethine(Ⅵ), (Ⅶ) 및 (Ⅸ)와 그 염산염의 전기전도도 측정결과 다음과 같은 내용을 알게 되었다.

1. 순수한 polazomethine(Ⅵ), (Ⅶ)과 (Ⅸ)의 전도도는 각각  $6.4 \times 10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $5.5 \times 10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ,  $2.2 \times 10^{-10}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 을 나타내었다.

2. 염산염이 Br<sub>2</sub>나 I<sub>2</sub>로 doping한 것보다 높은 전도도를 나타내었다. Polyazomethine(Ⅵ)의 경우 염산염을 만들었을 때 pH 0과 -1 사이에서  $1.59 \times 10^{-1}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , Br<sub>2</sub>로 doping하였을 때 y값이 0.106에서  $7.96 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었으며, polazomethine(Ⅶ)의 경우 염산염을 만들었을 때 pH 0과 -1 사이에서  $7.96 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , Br<sub>2</sub>로 doping 하였을 때 y값이 0.198에서  $1.99 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , I<sub>2</sub>로 doping 하였을 때 y값이 0.138에서  $1.59 \times 10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었으며, polazomethine(Ⅸ)의 경우 염산염을 만들었을 때 pH 0과 -1 사이에서  $5.31 \times 10^{-2}\Omega^{-1}$

$\text{cm}^{-1}$ , Br<sub>2</sub>로 doping하였을 때 y값이 0.107에서  $8.85 \times 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , I<sub>2</sub>로 doping하였을 때 y값이 0.133에서  $6.63 \times 10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 최고전도도를 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. W. A. Little, *Phys. Rev.*, **135(6A)**, A1416(1964).
2. W. A. Little, *J. Poly. Sci., C*, **17**, 3(1967).
3. H. Eckhart, R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Chance, R. L. Elsenbaumer, and L. W. Shacklette, *Materials Science*, **7**, 121(1981).
4. J. C. W. Chien, G. E. Wneck, F. E. Karasz, and J. S. Hirsch, *Macromolecules*, **14**, 479(1981).
5. Yong Kyun Lee and Ha Sik Chung, *Polymer (Korea)*, **9**, 117(1985).
6. Yong Kyun Lee and Seung Moon Jang, *Polymer (Korea)*, **10**, 125(1986).
7. A. G. MacDiarmid, J. Chiang, M. Halpern, W. Huang, S. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173(1985).
8. J. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193(1986).
9. G. Wneck, *Synth. Met.*, **15**, 213(1986).
10. C. K. Chiang, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **69**, 5098(1978).
11. Y. W. Park, A. J. Heeger, M. A. Druy, and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.*, **73**, 946(1980).

12. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
13. B. G. Zimmerman and H. L. Lochte, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 948(1936).
14. C. S. Marvel and H. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4819(1957).
15. G. F. D'alelio, J. V. Crivello, R. K. Schoenig, and T. F. Huemmer, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A1**, 1161(1967).
16. M. A. El-Bayoumi, M. El-Aasser, and F. Abdel-Halim, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 586 (1971).