

Biphenyl thioester 계열 강유전성액정의 합성 및 물성에 관한 연구

전 영 재

삼성전관 종합연구소

Synthesis and mesomorphic properties of biphenyl thioester series in ferroelectric liquid crystal

Young-Jai Jeon

Research and Development Center, Samsung Electron Devices

초 록 비페닐 티오에스터 계열 강유전성 액정물질에 대한 새로운 합성방법이 논의되었다. 합성된 많은 액정물질들은 강유전성 스멕틱 C상 뿐만 아니라 키랄네마틱과 스멕틱 A상을 나타내었으며, $10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 큰 자발분극을 나타내었다. 이 계열들으로써 우리는 비대칭 탄소에 붙은 치환체의 크기와 분극도가 자발분극에 미치는 영향을 조사하였으며 치환체의 크기에 대한 Sc*상의 안정도를 결정할 수 있었다.

Abstract A new and versatile method for the preparation of biphenyl thioester series was studied in ferroelectric liquid crystal. Many of the resulting liquid crystal showed a ferroelectric chiral smectic C phase in addition to the chiral nematic and smectic A phase. We obtained a large spontaneous polarization exceeding $10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2$ in new biphenyl thioester series. It was found that the size and polarity of the substituent in chiral carbon influenced the magnitude of spontaneous polarization. The series allow us to determine the influence of substituent size in the chiral carbon the existence and the stability of the Sc* phase.

I. 서 론

액정은 액체 상태의 물질이면서 결정체처럼 광학적 이방성(optical anisotropy)을 나타낼뿐 아니라 전기장, 자기장, 온도, 압력 등과 같은 외부의 자극에 의해 대단히 용이하게 분자배열을 바꾸어 광학적 성질을 변화하는 특성을 갖는다. 이와같은 성질을 이용하여 전자시계, 전자계산기, 각종 센서의 재료, 컴퓨터 등의 표시기기들의 재료로 널리 이용되고 있다. 액정을 표시장치에 사용하기 위해서는 그 특성에 알맞는 물질상수가 요구되므로 사용목적에 적합한 물질상수를 갖는 새로운 액정물질의 합성이 큰 과제로 되어 왔다.

액정표시장치(liquid crystal display)의 재료는 1971년 M. Schadt가 TN(Twisted Nematic)효과를 발표한 이래로 nematic 액정이 주

종을 이루면서 발전되었다. TN방식은 액정분자의 배열 비틀림 각도를 90° 로 조정하여 만든 cell에 전기장을 가해 분자를 한 방향으로 나란하게 배열하여 명암을 만드는 형태로 소형 액정 표시장치에 사용되어 왔으나 선명도에 문제점을 나타내므로 액정분자 배열의 비틀림 각도를 180° - 240° 로 크게하여 화질을 개선한 STN(Super Twisted Nematic)방식이 컴퓨터 등 사무자동화 기기에 이용되고 있다. 그러나 STN 방식은 응답속도가 느리고 화면 색깔 조정이 어려워 화면이 커질 경우 표시장치로의 적용에 어려움을 나타낸다. 그래서 강유전성 액정(ferroelectric liquid crystal, FLC)을 표시장치에 적용하는 새로운 구상을 하게 되었다. 강유전성 액정의 분자는 자체에 자발분극을 갖고 있으며 외부장을 가할 경우 분자가 민감하게 반전되는 특성을 나타내기 때문

에 응답속도가 nematic 액정보다 100배 이상 빠르고 명암의 대비(contrast)가 우수하다고 알려져 있다. 이와같은 성질을 이용하여 강유전성 액정은 T.V화면, 전기광학 변조기 등에 사용된다. 강유전성액정에 대한 초기 연구는 주로 물질특성에 관하여 진행되었으나, 최근 은 표시장치에 응용가능한 자발분극이 크고, 액정상 온도 범위가 넓으며, 화학적으로 안정한 특성을 갖는 새로운 강유전성 smectic 액정 화합물의 합성에 관한 많은 논문이 발표되고 있다.

1972년 smectic A액정의 표시장치 적용에 대한 새로운 시도가 F.J.Kahl¹⁾에 의해 이루어졌으며, 1975년 R.B.Meyer²⁾에 의해 광학활성기를 갖는 액정상 중 smectic 상의 일부가 강유전성을 갖는다는 것이 발표되었다.

1975년 Schiff's base계 액정인 DOBAMBC³⁾ [4-decyloxybenzylidene-4'- α -amino-{(S)-2-methylbutyl}cinnamate]가 합성되어 그 액정 성질에 대한 연구가 보고 되었으며, HOBAPAC⁴⁾ [4-hexyloxybenzylidene-4'-amino-{(R)-2-chloropropyl}cinnamate] 또한 발표 되었으나 이들 화합물은 화학적으로 불안정하고, 빛, 산소 등에 민감하게 변화한다는 것이 알려져 있다. 그러므로 Schiff's base계열의 강유전성 액정이 발표된 이후부터 FLC물질합성의 방향은 Schiff's base계 액정의 결점을 보완키 위해 80년도 중반부터 화학적으로 안정한 biphenyl ester계 및 pyrimidine 계열 액정이 주종을 이루면서 연구가 진행되고 있다.

1976년 G.W.Gray⁵⁾는 chiral cyanoalkyl biphenyl 및 terphenyl기를 갖는 액정을 합성하여 그 물성을 조사한 결과 non-chiral부분의 탄소 사슬 증가에 따라 smectic상이 형성된다고 보고하였으며, R.Higuchi⁶⁾와 R.Twieg⁷⁾ 역시 non-chiral 부분의 탄소 사슬 증가에 따라 smectic상의 형성이 유리해지는 것과 chiral smectic 액정상 온도 범위가 증가한다는 것을 보고하였다.

G.Decobert⁸⁾는 응답속도의 특성은 외부 전기장과 강유전성 액정 물질의 자발분극과의 짝지움(coupling)에 의해 조절된다고 설명하였다. P.Keller⁹⁾는 이러한 자발분극을 분자 장축을 향한 분자 회전으로 설명하였으며 분자

상호간의 회전과 진동은 자발 분극을 감소시키고, 큰 자발분극은 chiral부분의 쌍극자 모멘트를 갖는 분자에서 관찰되며 그 극성의 크기에 따라 증가한다고 보고하였다.

H.Nohira¹⁰⁾는 biphenyl.ester 중심기를 갖는 강유전성 액정의 chiral부분에 극성이 강한 -CF₃기를 도입하여 극성에 따른 전이온도 효과를 설명하고 자발분극과의 관계를 연관지어 설명하였다. 초기에 개발된 DOBAMBC 같은 여러 강유전성 액정 물질은 대다수가 10⁻⁶C/cm² 정도의 작은 자발분극을 갖으나, K.Yoshino¹¹⁾와 T.Sakurai¹²⁾는 chiral 탄소와 분자 쌍극자 시멘트 사이의 거리를 줄임으로써 10⁻⁵C/cm²의 자발분극을 나타내는 강유전성 액정을 개발하였다. 최근 α -아미노산을 chiral 출발물질로 하여 10⁻⁷C/cm²이상의 자발분극을 갖는 새로운 (2S,3S)-2-chloro-3-methylaliphatic acid-4,4'-alkyloxybiphenyl ester 계열의 강유전성 액정물질이 발표되었다.^{13, 14)}

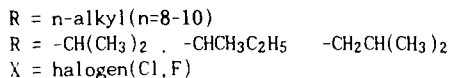
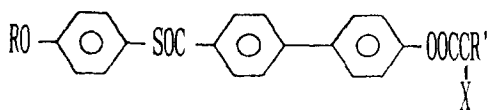
한편, K.Yoshino와 그의 공동 연구자, Ch.Bahr와 그의 공동연구자들이 광학활성 아미노산으로 부터 얻을수 있는 비대칭 사슬의 biphenyl benzoate 계열을 연구한 결과 이들 화합물들은 ester(-COO)기의 쌍극자 모멘트 옆의 2개의 이웃하는 비대칭탄소의 도입으로 큰 자발분극을 나타내며, 그 크기는 비대칭탄소와 결합하고 원자의 크기와 극성에 의존한다고 설명하였다.^{15, 16)}

Chiral group의 비대칭탄소에 플로오르가 치환된 4'-(2-ethoxycarbonyl-2-fluoro-4-(n-propyloxycarbonyl)phenyl)-4-(4-(n-octyloxy)phenyl)benzoate액정이 발표됨에 따라 비대칭탄소에 플로오르가 치환된 액정은 큰 자발분극과 높은 전이온도의 특성을 나타낸다는 것이 밝혀졌다.¹⁸⁾ 또한 1988년 B.Shivkumar등은 p-n-alkoxy- α -methylcinnamic acid의 ester유도체 연구에서 광학활성기의 α -비대칭탄소에 염소치환체를 도입하여 높은 자발분극이 발생한다는 사실을 입증하였다.¹⁹⁻²¹⁾ K.Yoshino와 그의 공동 연구자²¹⁾들은 큰 자발분극을 나타내기 위한 조건으로 비대칭 탄소와 쌍극자 모멘트간의 거리를 줄이고, 큰 결합모멘트를 도입하며, 비대칭탄소 주위에 같은 방향을 지닌 많은 쌍극자 모멘트의 존재를 제

안하였다. 1989년 R.Twieg^{23, 24)}와 그의 공동 연구자는 4'-hydroxyphenyl-4-(n-alkoxythiobenzoates)계열의 물질을 합성하여 ester와 thioester기를 비교한 결과 thioester계가 큰 황원자의 크기와 작아진 결합력으로 인해 투명점 온도가 낮아짐을 보고하였다.

이상의 결과에 의하면 biphenyl계열은 화학적으로 안정하고, ester기의 쌍극자에 이웃하는 비대칭탄소에 쌍극자가 큰 치환기가 결합하면 높은 자발분극을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

그러므로, 본 연구에서는 아래와 같은 새로운 구조로 phenyl 고리와 biphenyl 고리를 thioester기로 연결하여 중심 구역을 형성하고, 광학활성 α -amino acid의 아민기를 할로젠으로 치환시켜 chiral 구역을 형성한 후 중심 구역과 chiral 구역을 강한 쌍극자를 갖는 ester로 연결함으로써, 중심구역과 chiral 구역을 연결하는 ester기와 chiral구역 할로젠치환체 간의 쌍극자 힘 상호작용으로 인해 분자 내부 회전이 제한되어 자발분극이 커질 것으로 예상되는 biphenyl thioester계 액정을 합성한 다음 이 계열 화합물들의 상전이 형태 및 상전이 온도를 조사하고 chiral smectic C* 온도 범위에서의 자발분극을 측정하고자 한다.



II. 실험

1. 합성

Biphenyl thioester계 FLC 물질은 Fig 1에 나타난 경로에 의해 합성되었으며 그 방법은 다음과 같다.

1.1. Octyloxybenzene (2)의 합성

Phenol (0.3mol)과 EtONa (0.3mol)를 EtOH 300ml에 녹여 ice-bath에서 온도를 낮춘다. 온도가 충분히 낮아지면 octyl bromide (0.3mol)을 서서히 가한다. 물중탕으로 80°C를 유지하면서 3시간 환류시킨 후 NaBr를 제거

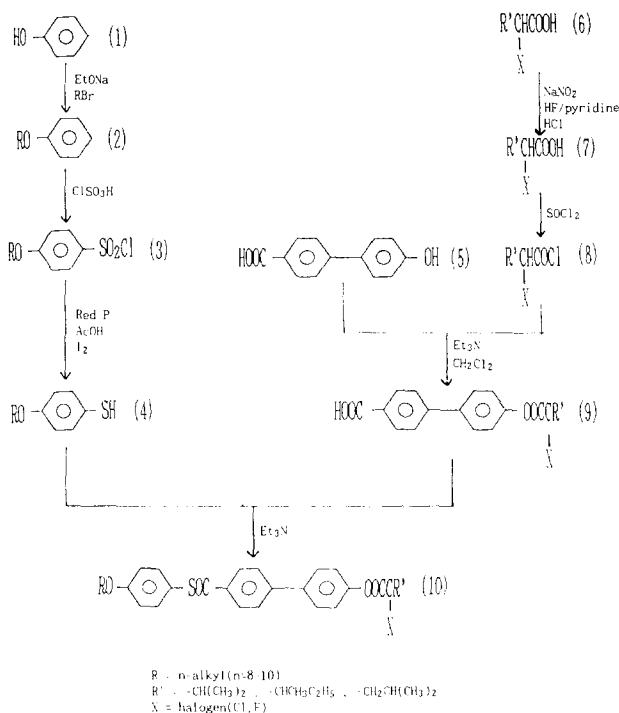


Fig. 1. Synthetic scheme of 4-(4-alkoxyphenylthiocarbonyl)-4'-(S)- α -halo-alkanoyloxybiphenyl.

하고, EtOH를 증발시킨다. 물을 첨가하고 CH₂Cl₂로 추출한 후 물을 제거한다. 수율은 85%를 얻었다. ¹H-NMR(CDCl₃): δ 0.68-1.50 (15H,m), δ 3.63-4.01 (2H,t), δ 6.61-6.90 (2H,d), δ 7.01-7.40 (2H,d).

1.2. p-n-Octyloxybenzenesulfonyl chloride (3)의 합성

Allen²⁵⁾의 합성법에 따라 magnetic stirrer, dropping funnel이 장치된 500ml 3구 플라스크에 p-octyloxybenzene 10.3g (0.05mol)을 CHCl₃ 400ml에 녹여 ClSO₃H 11.6g (0.1mol)을 방울방울 가한 후 얼음조각 800g에 부어 생성물을 CHCl₃ 400ml로 추출한다. 용매를 제거하고 n-hexane으로 재결정하여 72%의 수율을 얻었다. IR(CHCl₃): 1300-1320cm⁻¹ (S=O, 비대칭), 1180-1200cm⁻¹ (S=O, 대칭).

1.3. p-n-Octyloxythiophenol (4)의 합성

Wagner²⁶⁾의 방법에 따라 magnetic stirrer, dropping funnel이 장치된 300ml 3구 플라스크

크에 p-n-octyloxybenzenesulfonyl chloride 0.1mol을 넣고 60g의 식초산, 75g의 적인(red. P), 3.6g의 요오드를 첨가하여 저으면서 환류시킨다. 혼합물이 끓기 시작하면 0.1mol의 p-n-octyloxybenzenesulfonyl chloride를 서서히 가한 후 가열판을 제거한다. 0.9mol의 p-n-octyloxybenzenesulfonyl chloride를 서서히 주의하여 가하고 요오드 기체가 완전히 제거될 때까지 2-3시간 환류시킨 후 코르타르 같이 검고 끈적끈적한 형상의 잔류물을 수증기증류법으로 분류시켜 클로로포름을 사용하여 추출한다. 진공증류법(105°C/8mmHg)으로 정제하여 55%의 수율을 얻었다. ¹H-NMR(CCl₄) : δ 0.69-1.52(15H,m),δ3.16-3.27(1H,s),δ3.59-3.93(2H,t),δ6.54-6.81(2H,d),δ7.06-7.31(2H,d)

1.4. (S)-2-Chloro-3-methylpentanoic acid (7)의 합성

Magnetic stirrer, 염화칼슘관이 장치된 100ml 2구 플라스크에 L-isoleucine 20.65g(0.15mol)을 6N-HCl 용액 300ml에 용해시킨 후 ice-bath에서 냉각시키면서 NaNO₂31.0g(0.45mol)을 2시간 동안 가하여 6시간 반응시켰다. Ether로 생성물을 추출하고 용액을 무수황산나트륨으로 수분을 제거한 다음 ether를 제거하여 진공증류(105°C/2.5mmHg)함으로써 80%의 수율을 얻었다. [α]²⁵: +2.9(CH₃OH); ¹H-NMR(CDCl₃) : δ1.03-1.13(8H,m),δ1.90-2.52(1H,m),δ4.11-4.20(1H,d),δ11.40(1H,s); IR(EtOH):1725cm⁻¹(C=O,acidic); b.p.:104-105°C/2.5mmHg.

1.5.(S)-2-Chloro-3-methylpentanoyl chloride(8)의 합성

Magnetic stirrer, 염화 칼슘관, 환류냉각기가 장치된 2구 플라스크에 2-chloro-3-methylpentanoic acid 17.50g(0.125mol)을 넣고 ice-bath에서 thionyl chloride 45.00g(0.38mol)과 phosphorus trichloride 2-3방울을 가하여 실온에서 15분간 반응시킨 후 다시 80°C에서 4시간 동안 반응시켰다. 미반응의 thionyl chloride를 제거하고 진공증류(67°C/2.5mmHg)하여 84%의 수율을 얻었다. ¹H-NMR(CDCl₃) : δ0.90-1.21(6H,m),δ1.90-2.34(1H,m),δ4.35-4.45(1H,d); IR(EtOH):1795-1810cm⁻¹(C=O, acidchloride); b.p.:66-67°C/2.5mmHg.

1.6. (S)-2-Fluoro-3-methylpentanoic acid(7)

의 합성

Magnetic stirrer와 온도계가 장치된 100ml 폴리에틸렌 플라스크에 L-isoleucine 20.65g(0.15mol)을 HF/pyridine에 용해시킨 후 ice-bath에서 냉각시키면서 NaNO₂ 2.1g(0.03mol)을 가하고, N₂ 분위기에서 3시간 반응시킨다. Ice-water로 quenching하고 ether로 추출한다. 5% NaHCO₃로 중화시킨 후 무수 MgSO₄로 건조시킨다. Ether를 제거하여 75%의 수율을 얻었다. IR(EtOH):1200-1300cm⁻¹(C-F); b.p.:92-93°C/12mmHg.

1.7.(S)-2-Fluoro-3-methylpentanoyl chloride(8)의 합성

Magnetic stirrer, 염화 칼슘관, 환류냉각기가 장치된 100ml 2구 플라스크에 2-fluoro-3-methylpentanoic acid 17.51g(0.125mol)을 넣고 ice-bath에서 thionyl chloride 45.00g(0.38mol)과 phosphorous thichloride 2-3방울을 가하고 실온에서 20분간 반응시킨 후 다시 85°C에서 6시간동안 반응시켰다. 미반응의 thionyl chloride를 제거하고 진공증류(57°C/12mmHg)하여 72%의 수율을 얻었다. ¹H-NMR(CDCl₃) : δ0.20-1.31(6H,m),δ1.90-2.34(1H,m),δ4.35-4.45(1H,d); IR:1800-1815cm⁻¹(C=O,acid chloride); b.p.:56-57°C/12mmHg.

1.8. 4'-(2S,3S)-2-Chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl-4-carboxylic acid(9)의 합성

Magnetic stirrer, 환류 냉각기, 염화 칼슘관이 장치된 100ml 2구 플라스크에 4-hydroxybiphenyl-4'-carboxylic acid 1.07g(0.005mol)을 CH₂Cl₂ 60ml에 용해 시킨 후 (2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanoyl chloride 1.044g(0.006mol)을 가하여 12시간 환류시킨 후 rotavapor로 용매를 제거한다. EtOH로 재결정하여 52%의 수율을 얻었다.IR(EtOH):1720-1740cm⁻¹(C=O,ester); ¹H-NMR(CDCl₃+DMSO-d₆) : δ1.90-1.35(8H,m),δ2.01-2.51(1H,m),δ4.18-4.25(1H,d),δ6.81-7.78(8H,m),δ11.03-11.16(1H,s); m.p.:138-139°C

1.9. 4'-(2S,3S)-2-Fluoro-3-methylpentanoyloxybiphenyl-4-carboxylic acid(9)의 합성

Magnetic stirrer, 환류 냉각기 염화 칼슘관이 장치된 100ml 2구 플라스크에 4-hydroxy

biphenyl-4'-carboxylic acid 1.07g(0.005mol)을 (Et)₃N 50ml에 완전히 용해시킨 후 (2S,3S)-2-fluoro-3-methylpentanoyl chloride 0.92g(0.006mol)을 서서히 가하여 15시간 환류시킨 후 rotavapor로 용매를 제거한다. n-hexane으로 재결정하여 48%의 수율을 얻었다. IR (EtOH): 1730-1750cm⁻¹(C=O, ester); ¹H-NMR(CDCl₃ + DMSO-d₆): δ1.92-1.30(8H, m), δ2.09-2.54(1H, m), δ4.16-4.28(1H, d), δ6.91-7.80(12H, m), δ11.04-11.20(1H, s); m.p.: 92-93°C.

1.10. 4-(4-Octyloxyphenylthiocarbonyl)4'-(2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxy biphenyl-(10)의 합성

Magnetic stirrer, dropping funnel, 환류냉각기 염화 칼슘관이 장치된 100ml 2구 플라스크에 4-(2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxy-4'-biphenylcarboxylic acid 0.005mol을 (Et)₃N 60ml에 용해시킨 후 octyloxythiophenol 0.06mol을 가한다. 120°C에서 8시간 환류시켜 얼음 조각 700g에 붓는다. 침전물을 여과하고 건조시켜 dioxane과 cyclohexane을 50:50(V/V)으로 섞은 혼합용매로 column chromatography를 사용하여 42%의 수율을 얻었다. IR(EtOH): 1250-1260cm⁻¹(C-S); ¹H-NMR(CDCl₃ + DMSO-d₆): δ0.71-1.72(24H, m), δ3.92-4.15(2H, t), δ4.24-4.56(1H, d), δ6.90-8.21(12H, m); m.p.: 73-74°C.

C₃₃H₃₈ClSO₄의 원소 분석 결과는 이론치 C; 70.02%, H; 6.72%, Cl; 6.28%, S; 5.66%이며, 실험치는 C; 69.81%, H; 6.83%, Cl; 6.20%, S; 5.79%였다.

1.11. 4-(4-Octyloxyphenylthiocarbonyl)4'-(2S,3S)-2-fluoro-3-methylpentanoyloxy biphenyl(10)의 합성

Magnetic stirrer, dropping funnel, 환류냉각기, 염화 칼슘관이 장치된 100ml 2구 플라스크에 4-(2S,3S)-2-fluoro-3-methylpentanoyloxy-4'-biphenylcarboxylic acid 0.005mol을 (Et)₃N 70ml에 용해시킨 후 octyloxythiophenol 0.006mol을 가한다. 120°C에서 8시간 환류시켜 얼음 조각 700g에 붓는다. 침전물을 여과하고 건조시켜 dioxane과 cyclohexane을 30:70(V/V)으로 섞은 혼합용매로 column chromatography를 사용하여 40%의 수율을 얻었다. IR(EtOH): 1250-1260cm⁻¹(C-S); ¹H-

NMR(CDCl₃ + DMSO-d₆): δ0.69-1.66(24H, m), δ3.65(1H, s), δ4.07-4.20(2H, t), δ4.47-4.59(1H, d), δ6.91-8.17(12H, m); m.p.: 61-62°C.

C₃₃H₃₈FISO₄의 원소 분석 결과는 이론치 C; 72.13%, H; 6.92%, F; 3.46%, S; 5.83%이며, 실험치는 C; 71.78%, H; 7.04%, F; 3.39%, S; 5.97%였다.

2. 액정상과 상전이 온도 측정

합성된 물질의 액정상과 상전이 온도 측정을 위해 Mettler FP80-HT 가열장치에 편광현미경(Nikon Co.)을 부착하여 사용하였고, 고순도 NBS benzoic acid로 가열장치의 온도를 보정하였으며 가열속도와 냉각속도는 2-3°C/min로 조절하였다.

상전이온도 측정을 위한 시료용기(sample cell)는 20mm × 20mm × 0.01mm의 두장의 유리판사이에 액정을 주입시켜 제작하였다. 이 방법으로 제작한 시료 용기를 가열장치에 삽입하여 광학적으로 액정상을 측정하고, 동시에 상전이 온도를 측정하였다. 편광 현미경에 부착된 편광판의 각도는 90°로 고정하였으며, 현미경의 비율은 100배로 하였다.

합성된 액정의 상전이 온도 및 전이열 측정을 위해 시차주사열분석기(differential scanning calorimetry, Dupont 990)를 사용하였으며, 측정범위는 Mettler FP-80HT 가열장치로 시료의 용점(melting point)과 투명점(clearing point)를 측정하여 결정하였다. 기기상수 보정을 위해 고순도의 인듐(99.99%, 28.45J/g)을 사용하였으며, 측정된 상전이 온도는 Mettler FP-80HT로 측정된 상전이 온도의 측정치와 비교하여 결정하였다. 시료량은 2-5mg을 사용하였으며, 주사속도는 2-3°C/min로 조절하였다. 전이열은 인듐과 비교하여 그래프 적분법으로 산출하였다.

3. 자발분극 측정

3.1. Cell제작

자발분극 측정용 시료 cell은 일반적으로 잘 알려진 cell제작 방법을 이용하여 두 개의 iTO증착 유리(glass)사이에 합성한 biphenyl thioester계 강유전성 액정을 충전시켜 샌드위치형 cell[Fig. 2-(a)]로 제작하였다. 주입장치 및 시료 cell의 상세한 그림을 Fig 2에 나

타내었는데, (b)는 제작한 빈 cell에 액정을 주입하는 장치이다. Fig 2-(b)에 나타낸것과 같이 데시케이터 속에 시료와 빈 cell을 장착한 다음, 시료를 등방성 액체까지 가열한다. 진공으로 시료속의 기포를 제거한 후, cell의 주입구를 시료에 접촉시킨다. 시료를 빈 cell에 주입시키기 위해 질소가스를 데시케이터에 주입시키면 모세관현상에 의해 등방성 액체상태의 시료가 cell에 주입된다. 시료주입이 완료되면 진공을 제거하고, 실온까지 서서히 냉각하여 bulk cell을 완성한다. Cell gap은 30 μ m이고, cell면적은 40 \times 25mm이며 전극면적은 10 \times 10mm이다.

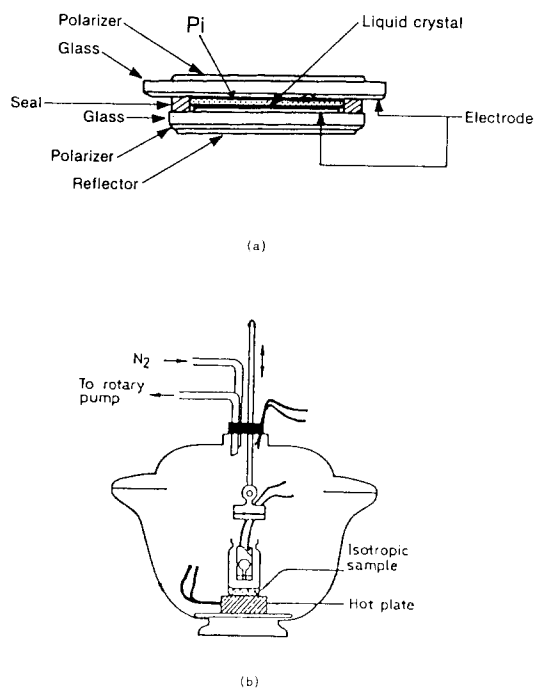


Fig. 2. Schematic illustration of (a) cell preparation and (b) the method of filling the sample.

3.2. 측정

일반적으로 자발 분극의 측정방법은 간접 측정법(문턱장), 직접 측정법, 응력 측정법, 초전성 측정법, Diamant bridge법(전류보상), 사각파법(시간 분리), switching전압법, 삼각파법(상분리) 등이 있으나 이들 중 최근 사용되는 방법은 정밀도가 큰 삼각파법이므로, 본 연구에서는 Fig. 3에 나타낸 장치도에 의해 삼각파법으로 자발분극을 측정하였다.

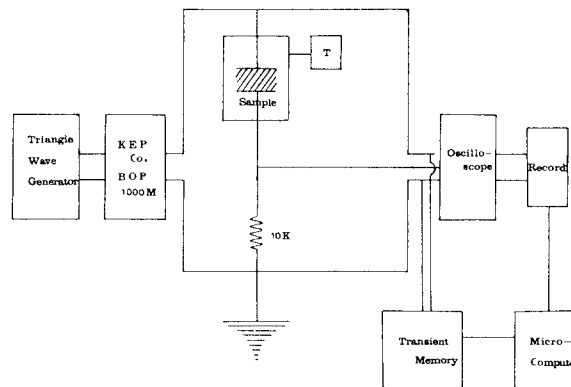


Fig. 3. Experimental set-up for studying spontaneous polarization.

III. 결과 및 고찰

1. 합성

Fig 1은 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S,3S)-2-halo-3-methylalkanoxy biphenyl의 합성에 대한 계통도를 나타내는 데, 각 단계를 살펴보면 다음과 같다.

Octyloxybenzene (2)은 NMR 스펙트럼의 δ 0.68-1.50(15H,m)사이에서 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ -양성자가 나타나고, δ 3.63-4.01(2H,t)사이에서 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 의 양성자가 나타나므로 phenol(1)의 $-\text{OH}$ 기가 octyloxy기로 치환되었음을 알 수 있다. 한편, IR 스펙트럼의 1300-1320 및 1180-1200 cm^{-1} 에서 S=O의 특성 피크가 나타나므로 octyloxybenzenesulfonyl chloride(3)임을 확인할 수 있다. Octyloxythiophenol(4)은 N.M.R 스펙트럼 중 δ 3.16-3.27사이에서 $-\text{SH}$ 의 양성자가 일중선으로 나타나고, δ 0.69-1.52와 δ 3.59-3.93 사이에서 각각 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$ -와 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 의 양성자가 나타나므로 octyloxythiophenol(4)은 octyloxybenzenesulfonyl chloride(3)가 환원된 것임을 알 수가 있다. (S)- α -Haloaliphatic acid(7)는 IR 스펙트럼의 1725 cm^{-1} 영역에서 C=O(acidic)흡수를 나타내고 $-\text{NH}_2$ (3300-3500 cm^{-1})의 흡수가 보이지 않으며, NMR 스펙트럼의 δ 4.11-4.20 영역에서 2-chloro에 연결된 $-\text{CHCl}$ 의 양성자가 나타나므로 α -amino acid(6)의 α 위치의 $-\text{NH}_2$ 가 $-\text{Cl}$ 로 치환 되었음을 알 수 있다. (S)- α -Haloaliphatic acid chloride(8)는 IR 스펙트럼상에 1795-1815 cm^{-1} 영역에서 COCl의 C=O흡수가

나타나므로 $-\text{COOH}(\text{C}=\text{O}, 1725\text{cm}^{-1})$ 가 $-\text{COCl}$ 로 치환 되었음을 알 수 있다.

$4'-(S)-\alpha\text{-Halo-alkanoyloxybiphenyl-4-carboxylic acid}$ (9)는 CH_2Cl_2 와 $(\text{Et})_3\text{N}$ 을 용매로 4-hydroxybiphenyl-4'-carboxylic acid(5)와 $(S)\text{-}\alpha\text{-halo-aliphatic acid chloride}$ (8)를 12시간 환류 반응시켜 합성하였다. IR 스펙트럼은 $1720\text{-}1750\text{cm}^{-1}$ 에서 ester의 $\text{C}=\text{O}$ 흡수를 나타내고, NMR 스펙트럼에서는 $\delta 11.03\text{-}11.20$ 에서 $-\text{COOH}$ 의 양성자가 나타났다.

4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(S)- $\alpha\text{-halo-alkanoyloxybiphenyl}$ (10) 계열 화합물은 alkyloxythiophenol(4)과 $4'-(S)\text{-}\alpha\text{-halo-alkanoyloxybiphenyl-4-carboxylic acid}$ (9)를 $(\text{Et})_3\text{N}$ 용매에서 8시간 환류반응시켜 40-42%의 수율로 합성할 수 있었다. 따라서 Fig 1의 최종 생성물인 biphenyl thioester계열(10) 화합물은 phenol(1)로부터 4단계를 거쳐 약 14%의 수율로 얻었다.

Biphenyl thioester계열(10) 화합물은 IR 스펙트럼의 $1250\text{-}1260\text{cm}^{-1}$ 에서 C-S 의 흡수를 나타내고, NMR 스펙트럼의 $\delta 3.16\text{-}3.27$ 사이에서 $-\text{SH}$ 의 양성자가 사라지며 $\delta 4.24\text{-}4.59$ (CHCl_1 , CHF)에서 chiral 탄소의 양성자가 나타남

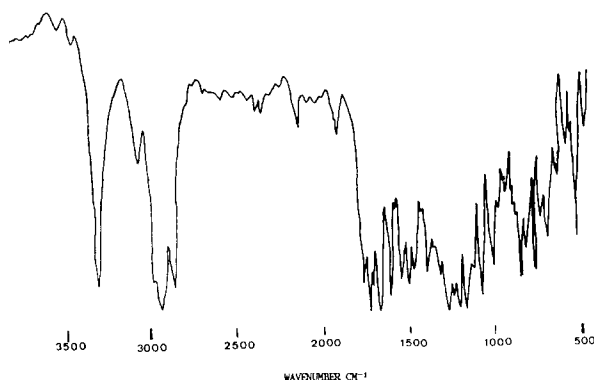


Fig. 4. IR spectrum of 4-(octyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl.

을 알 수 있다.(Fig. 4-5)

또한, 원소분석 결과 각 원소의 함량에 대한 이론치와 실험치가 $\pm 0.15\%$ 이내에서 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이상의 IR 및 NMR 스펙트럼, 원소 분석

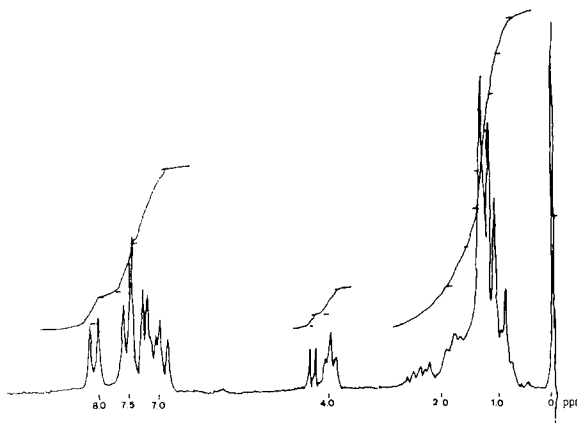


Fig. 5. NMR spectrum, of 4-(4-octyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl.

결과는 목적화합물의 구조에서 예상되는 것과 잘 일치하고 있으므로 합성하려는 최종 화합물이 합성되었음을 확인할 수 있다.

2. 상전이 및 엔탈피

Table 1은 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-halo-3-methylpentanoyloxybiphenyl의 전이온도 및 전이형태를 나타내 주는 것으로 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl 화합물의 경우 모두 $\text{K-Sc}^*\text{-S}_A\text{-N}^*\text{-I}$ 의 전이를 하며, 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-fluoro-3-methylpentanoyloxybiphenyl 화합물의 경우는 $\text{K-S}_A\text{-I}$ 의 전이만을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 현상은 플로오르 치환으로 인한 chiral group의 작아진 치환체의 크기에 의해 Sc^* 상이 사라지고 S_A 상이

Table 1. Transition temperature and transition type of 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-halo-3-methylpentanoyloxybiphenyl

No.	R	X	Trans.type	Trans.temp.($^{\circ}\text{C}$)	$\Delta\text{H}(\text{J/g})$
8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$	Cl	K - Sc^*	73.43	16.99

No.	R	X	Trans.type	Trans.temp.(°C)	$\Delta H(J/g)$
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	Sc* - S _A	115.61	3.33
			S _A - N*	152.80	1.51
			N* - I	172.55	7.69
			K - Sc*	76.81	16.21
			Sc* - S _A	86.74	0.82
			S _A - N*	145.07	0.43
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	N* - I	181.31	9.47
			K - Sc*	63.74	12.87
			Sc* - S _A	81.44	0.65
			S _A - N*	137.88	0.32
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	F	N* - I	167.61	7.49
			K - S _A	61.58	15.64
			S _A - I	161.68	9.56
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	F	K - S _A	75.53	14.10
			S _A - I	190.74	7.02
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	F	K - S _A	60.42	11.29
			S _A - I	173.50	6.98

나타난 것으로 생각된다.

Table 2는 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-halo-3-methylpentanoyloxy biphenyl에 대한 전이온도와 전이형태를 나타내는 것으로 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-4-methylpentanoyloxy-yl의 경우 octyl은 K-Sc*-N*-I의 전이를 나타

내며 nonyl과 decyl의 경우 K-Sc*-S_A-N*-I의 전이를 보여준다. 4-(4-Alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-fluoro-4-methylpentanoyloxybiphenyl 계열화합물의 경우 octyl과 decyl은 S_A상만이 존재하고 nonyl은 액정상이 사라짐을 알 수 있다.

Table 3은 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-

Table 2. Transition temperature and transition type of 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-halo-4-methylpentanoyloxybiphenyl

No.	R	X	Trans.type	Trans.temp.(°C)	$\Delta H(J/g)$
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	K - Sc*	89.74	15.40
			Sc* - N*	128.59	0.92
			N* - I	142.14	6.37
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	K - Sc*	59.80	14.92
			Sc* - S _A	83.75	1.21
			S _A - N*	135.34	0.98
			N* - I	141.00	5.73
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	K - Sc*	61.89	10.21
			Sc* - S _A	78.16	0.93
			S _A - N*	122.63	0.42
			N* - I	144.93	5.71
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	F	K - S _A	64.00	13.24
			S _A - I	138.77	9.31
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	F	K - I	144.93	14.02
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	F	K - S _A	39.73	11.07
			S _A - I	147.03	6.42

yl)-4'-(2S,3S)-2-halo-3-methylbutanoyloxy biphenyl의 전이온도와 전이형태를 표시하는데, 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylbutanoyloxybiphenyl의 경우 octyl과 decyl은 K-Sc*-N*-I의 전이를 보

이며 nonyl은 K-Sc*-S_A-N*-I의 전이를 나타낸다. 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-fluoro-3-methylbutanoyloxybiphenyl의 경우 octyl과 nonyl은 액정성을 상실하였으며 decyl은 K-Sc*-N*-I의 액정 전이를 보여준다.

Table 3. Transition temperature and transition type of 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S,3S)-2-halo-3-methylbutanoyloxybiphenyl

No.	R	X	Trans.type	Trans.temp.(°C)	ΔH(J/g)
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	K - Sc*	72.54	17.20
			Sc* - N*	88.03	1.34
			N* - I	104.36	5.81
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	K - Sc*	54.84	15.32
			Sc* - S _A	78.08	1.05
			S _A - N*	100.32	0.73
			N* - I	109.86	5.01
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	K - Sc*	71.91	14.21
			Sc* - N*	83.58	1.27
			N* - I	121.01	3.05
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	F	K - I	106.09	18.57
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	F	K - I	108.54	16.31
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	F	K - Sc	67.40	17.98
			Sc - N	80.14	2.31
			N* - I	127.43	6.05

이상의 Table 1~3를 종합해 볼 때, chiral 그룹에 플로오르가 치환되는 경우 Sc*상이 제한되고 S_A이 주로 나타남을 알 수 있는데, 이러한 현상은 플로오르가 치환됨에 따라 플로오르의 작아진 분자 크기에 의해 Sc*상이 제한받고 S_A상 형성이 유리해진 것으로 생각된다.

한편, 엔탈피의 경우 alkyloxy 사슬 길이 증가에 따른 규칙성은 발견할 수 없었으나, 일반적으로 알려진 크기순서인 녹는 점(melting point, m.p.) → 투명점(clearing point, c.p.) → 액정상 전이점의 순서와는 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig 6에 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(S)-α-halo-akanoyloxybiphenyl(10) 계열 화합물 중 대표적인 물질인 4-(4-octyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl의 다양한 액정상 및 상전이점에서의 변화를 편광현미경으로 관찰하여 수록하였다. (a)는 crystal을 표시하

며, (b)는 C-S_C* 상전이로서 중간부분에 S_C*의 돌기가 형성됨을 볼 수 있다. (c)는 전형적인 S_C* 상으로서 pan을 중심으로 돌기가 형성된 것을 볼 수 있으며, (d)는 S_C*-S_A 전이점에서의 상변화 사진으로 상단은 부채꼴 형태의 pan이 생성되고 나머지 부분은 돌기가 남아있는 상태를 보여준다. (e)는 S_A상으로서 중심에 돌기가 사라지고 빛살무늬 형태의 부채꼴 pan이 형성되었음을 알 수 있으며, (f)는 S_A-Ch 전이점을 나타내는 것으로 좌측은 Ch상을 나타내고 우측은 S_A상이 존재함을 알 수 있다. (g)는 Ch상을 보여주며, (h)는 Ch-I 전이로서 좌측 상단은 등방성 액체상을 나타내고 우측 하단은 Ch상이 사라져감을 알 수 있다.

이러한 상전이에 대한 DSC 결과를 Fig 7에 수록하였다. Fig 7에는 4개의 봉우리가 존재함을 알 수 있는데 각 봉우리는 상전이점을 표시하며 표시장치(display) 적용시 배향에 유리한 C-S_C*-S_A-Ch(N*)-I의 호변성(enant-

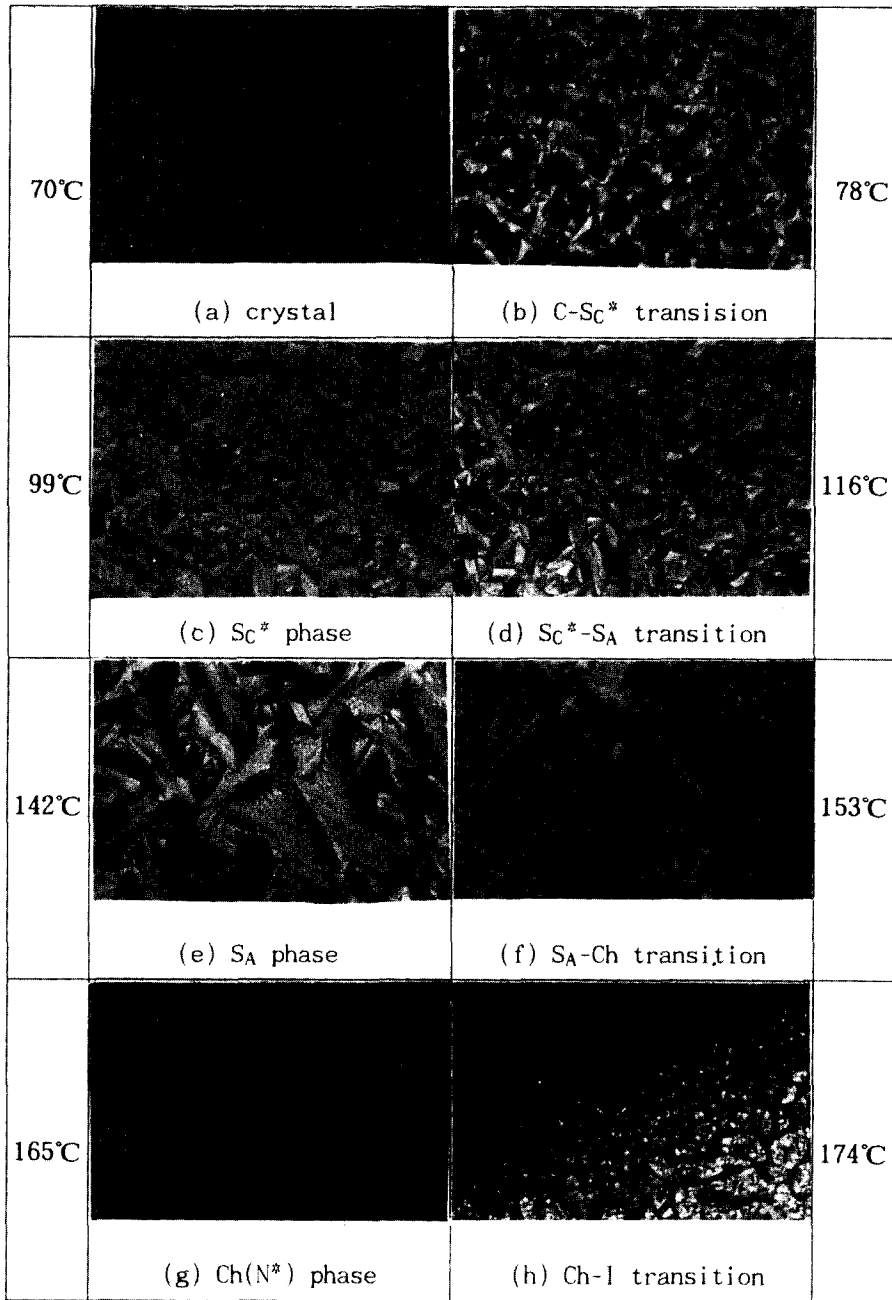


Fig. 6. Photomicrograph of 4-(4-octyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl.(cross polarized, X100)

iotropic) polymesomerphorism을 보여준다.

3. 자발분극

자발분극 측정은 일반적인 cell제작 방법의 의해 만들어진 샌드위치형 cell[Fig 2-(a)]에 Fig 2-(b)의 장치를 이용하여 액정을 주입해

측정하였다. 전극면적은 10mm×10mm로 하였으며, 측정된 data를 Table 4에 수록하였다.

Fig 8은 75°C에서 나타나는 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl) - 4' - (S) - alkanoyloxybiphenyl의 자발분극에 대한 data

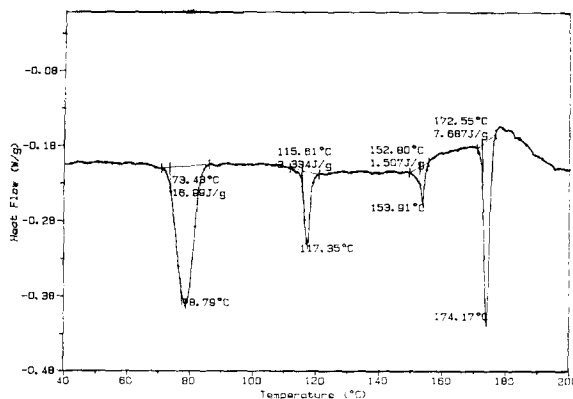


Fig. 7. DSC dotn of 4-(4-octyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-chloro-3-methyl-pentanoyloxybiphenyl.

Table 4. Values of spontaneous polarization(P_s) of 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(S)- α -halo-alkanoyloxybiphenyl in their smectic C* phase.

R	X	R'	P_s (nC/cm ²)	T(°C)
CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	-CH(CH ₃) ₂	95	80
CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	-CH(CH ₃) ₂	62	80
CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	-CH(CH ₃) ₂	47	80
CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	85	90
CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	59	75
CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	-CH(CH ₃)C ₂ H ₅	38	75
CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	73	75
CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	48	75
CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	29	75
CH ₃ (CH ₂) ₉	F	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	64	75

로 chiral 및 non-chiral 사슬 길이 증가에 따른 자발분극 감소현상을 알 수 있다.

이상의 자발분극 data를 종합해볼 때, 자발분극의 크기는 chiral 및 non-chiral 사슬 길이 증가에 따라 감소하고 같은 사슬 길이인 경우 chiral group과 강한 쌍극자 간의 거리를 줄임으로써 분자 내부 회전을 제한하여 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. Chiral 중심을 하나 갖는 강유전성 물질인 DOBAMBC의 경우 10⁻⁶C/cm² 크기의 자발 분극을 나타내는데 비해, 본 연구에서 합성된 강유전성 액정은 chiral 중심을 2개 가지며 비대칭 탄소

에 극성이 큰 치환체를 갖음으로써 10⁻⁸C/cm² 단위의 큰 자발분극을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 chiral group과 인접한 에스테르 기와 할로젠 치환체의 비대칭 탄소가 강한 상호작용을 일으켜 분자내부 회전을 제한하므로 10⁻⁸C/cm² 단위의 큰 자발 분극을 나타낸 것이라 생각된다.

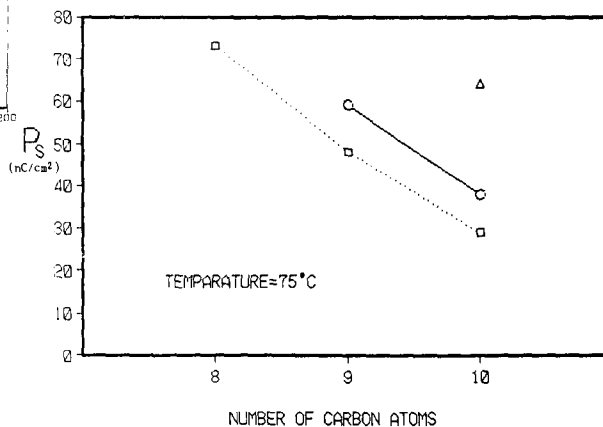


Fig. 8. Plot of spontaneous polarization against the number of carbon in a alkyloxy chain of 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(2S)-2-halo-3-alkanoyloxybiphenyl; ○:Cl-leu, □:Cl-iso, △:F-iso.

IV. 결 론

본 연구에서는 biphenyl thioester 계열의 새로운 강유전성 액정물질을 합성하여 그 액정상 및 전이 형태를 조사하고 강유전성 액정상에서의 자발분극을 측정하였다.

4-(4-Alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(S)- α -halo-alkyloxybiphenyl은 4-alkyloxythiophenol과 4'-(S)- α -halo-alkanoyloxybiphenyl-4-carboxylic acid로부터 약 41%의 수율로 합성하였다.

합성된 biphenyl thioester 계열 화합물은 일부를 제외하고는 chiral smectic C*상을 나타내며 S_A상 및 chiral nematic 상도 포함한다는 것을 알아냈다.

Chiral group 비대칭 탄소의 치환체 종류에 따른 자발분극 의존성을 염소와 플루오르의 극성을 비교하여, 극성이 큰 플루오르 치환체가 염소치환체 보다 큰 자발분극을 나타냄을 알았다.

합성된 새로운 biphenyl thioester 계열 강유전성 액정물질은 $10^{-8}\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 큰 자발분극을 가지므로 낮은 자발분극의 Sc* 혼합물의 전기광학 특성 개선제로 사용 할 수 있는 유용한 물질이라 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) F.J. Kahl, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **18**, 154 (1972)
- 2) R.B. Meyer, Mol. Cryst., **40**, 33(1977)
- 3) R.B. Meyer, L.Liebert, L. Strzelecki, and P.Keller, J.de Phys. Lett., **36**, 69(1975)
- 4) P.Keller, S.Juage, L.Lieber and L. Strzelecki, C.R.Acad. Sc. Paris, **282C**, 639 (1976)
- 5) G.W. Gray and D.G. McDonnell, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **37**, 139(1976)
- 6) R.Higuchi and K.Nakao, USP-4592858
- 7) R. Twieg, H.T. Nguyen, K. Hetterton, T. Wang and W.Hinsberg, 12th ILCC, 300 (1988)
- 8) G. Decobert, J.C. Dubois, S. Esselin, and C.Noel, Mol. Cryst. Liq.Cryst., **114**, 237 (1984)
- 9) P.Keller, Ferroelectrics, **58**, 3(1984)
- 10) H.Nohira and S. Nakamura, Ferroelectrics, **84**, 163(1988)
- 11) K. Yoshino and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys., **23**, 175(1984)
- 12) T. Sakurai and N. Mikami, Ferroelectrics, **58**, 29(1980)
- 13) T. Sakurai, K. Sakamoto, and M.Honma, Ferroelectrics, **58**, 21(1984)
- 14) Ch.Bahr and G. Heppke, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **4**, 31(1986)
- 15) J. Yoshino, K. Nakao, and M. Ozaki, llth ILCC(1986)
- 16) J. Dijon and C. Ebel, Ferroelectrics, **85**, 441(1988)
- 17) Ch. Bahr and G. Heppke, llth ILCC(1986)
- 18) G. Anderson, F. Gouda, T. Carlsson, and S.T. Lagerwall, llth ILCC(1986)
- 19) B. Shivkumar, B.K. Sadashira, and B.R. Ranta, Ferroelectrics, **85**, 461(1988)
- 20) Ch. Bahr and G. Heppke, Mol. Cryst., **144**, 199(1987)
- 21) R.B. Meyer, L.Lieber, L.Strzelecki, and P. keller, J.Physique Lett., **36**, L-269(1975)
- 22) K. Yoshino, H. Taniguchi, and M. Ozaki, Jpn. J. Appl. Phys., **27**, 452(1988)
- 23) R. Twieg, P. Wong, K. Betterton, and W. Hinsberg, 13th ILCC, II, 118(1990)
- 24) R. Twieg and W. Tang, Ferroelectrics, **91**, 243(1989)
- 25) P. Allen, J.Am. Chem. Soc., **57**, 198 (1935)
- 26) A.W. Wagner, Chem.Ber., **99**, 375(1966)