[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 3, No. 3 (1993)

Cholesteryl biphenyl ester계 액정의 합성 및 물성에 관한 연구

전 영 재
삼성전관 종합연구소

Synthesis and Physical Properties of Cholesteryl Biphenyl Ester Derivatives

Young-Jai Jeon
Research and Development Center, Samsung Electron Devices

초 록 : 본 연구에서는 cholesteryl biphenyl ester계열 화합물을 합성하여 편광현미경이 부착된 hot-stage와 시차열분석기로 물성을 조사하였다. 이 계열 화합물들은 모두 콜레스테릭 액정상을 나타내며, 알콕시 사슬 3번부터 스메틱상이 형성됨을 보여 준다. 또한, 일반적인 콜레스테릭 액정 화합물에 비해 높은 상전이 온도를 보유하고 있으며, 넓은 온도 범위에 걸쳐 액정상을 나타낸다.

Abstract : A homologous series of cholesteryl biphenyl ester derivatives was prepared. The thermal behaviors of compounds were studied by differential scanning calorimetry and by polarizing microscope equipped with a hot-stage. The cholesteric phase is present in all the compounds, whereas the smectic one is absent in the compounds with R=1 and 2. The compounds possessed higher phase transition temperature and wider temperature range of mesophase in comparison with known cholesteric liquid crystal phases.

1. 서 론

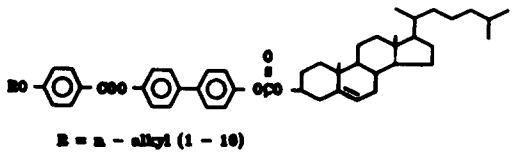
액정은 응축상태의 분자물리학 연구 및 분자구조에 따른 화학적 상관관계를 규명하기 위한 매우 유용한 물질이며, 응용면에 있어 전자표시장치, 열감지기, 환경오염 분석기 등에 널리 이용되므로 많은 연구가들의 관심의 대상이 되어왔다.

이러한 액정은 분자구조에 따라 smectic, nematic, cholesteric으로 나누어지며, 그 중 콜레스테릭 액정(cholesteric liquid crystal, CLC)은 인류에게 소개된 최초의 중간상(mesophase)으로서 1888년 Reinitzer[1]가 cholesteryl benzoates를 발표한 이래 많은 연구보고가 있었다. 실제적인 응용은 Ferganson[2,3]의 업적에 의해 시작되었고, 1978년 J.M.Lehn[4]의 초분자(supramolecular)개념 도입 이후 더욱 더 특별한 관심의 대상이 되어 많은 진전이 있었다. 그러나, CLC는 다른 액정상 형태와 비교하여 구조가 너무 복잡하여 아직까지도 연구가 미진한 상태에 머물고 있는 실정이다.

Wiegand[5,6]는 cyclopentanperhydrophenanthrene연구에서 스테로이드 고리(steroid ring)의 이중 결합 위치 및 입체 배열 효과에 대해 연구하였으며, Gray[7]는 유기화합물의 중간체적 성질과 화학구조의 상호 의존성을 규명하는 이론 및 실험 데이타를 발표하였다. J.S. Dave[8]는 cholesteryl p-n-alkoxybenzoates의 합성방법에 대해 기술하고, 말단 사슬 길이에 따른 상전이 온도 변화를 보고하였다. W. Elser[9]는 cholesteryl alkylcarbonates의 합성 및 물성에 관한 연구 보고에서 열적 안정성과 액정상과의 관계를 규명하여, alkylcarbonates의 경우 열적 안정성이 떨어지므로 단변성(monotropic)콜레스테릭 액정상을 나타낸다고 보고 하였다. 그 밖에 V.F.Kuzin[10]은 cholesteryl phenylcarbonates 연구발표에서 콜레스테릭 액정 특성에 대한 입체화학적 상관관계를 규명하여 알킬 사슬 길이 8번부터 단변성 smectic액정상이 나타남을 보고 하였다. 이상의 결과에 의하면, 액정분자의 열적 안정성과 입체화학적 상관관계는 액정상과 밀접한 관계

를 갖는다는 것을 알 수 있다.

그러므로, 본 연구에서는 다음과 같은 구조로 화학적 안정성이 큰 biphenyl 고리와 phenyl 고리를 ester기로 연결하는 하나의 분자그룹을 형성시킨 후, 이 그룹을 cholesteryl chloroformate와 반응시킴으로써 분자의 열적 안정성이 커져 호변성(enantiotropic) 액정상을 나타낼 것으로 예상되는 biphenyl계열 콜레스테릭계 액정을 합성하여 그 액정상 및 전이온도에 대해 조사코자 한다.



2. 실 험

1. 시약

본 연구에 사용된 시약은 Fluka 및 Aldrich Co.의 순도 99%급을 사용하였으며, 모든 용매는 동양화학제품을 정제하여 사용하였다.

2. 분석기기

합성물질의 구조확인을 위해 Bruker AC-200 Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy(FT-NMR, 200MHz) 및 BIO-RAD FTS-60 Infrared Spectroscopy FT-IR, Carlo Erba 1106 Elementary Analyzer를 사용하였다.

3. 액정상 및 상전이 온도 측정

합성된 물질의 액정상과 상전이 온도는 Mettler FP80-HT 가열장치에 편광현미경(Nikon Co.)을 부착하여 측정하였다. 가열장치의 온도보정을 위해 고순도 NBS(National Bureau of Standard) benzoic acid를 사용하였으며, 가열속도와 냉각속도는 2-3℃/min로 조절 하였다.

상전이온도 측정용 시료용기(sample cell)는 20mm × 20mm × 0.01mm크기의 유리판 두장사이에 액정을 주입시켜 제작 하였다. 이 방법으로 제작한 시료 용기를 가열장치에 삽입하여 광학적으로 액정상을 측정하고, 동시에 상전이 온도를 측정하였다. 편광 미경에 부착된 편광판의 각도는 90°로 고정하였으며, 현미경의 비율은 100배로 하였다.

합성한 화합물의 상전이 에너지와 전이온도 측정을 위해 시차주사열분석기(differential scanning calorimetry, Dupont 990)를 사용하였으며, 주사(scanning)범위는 Mettler FP-80HT 가열장치로 측정한 시료의 융점(melting point)과 투명점(clearing pint)온도를 기준하여 결정하였다. 기기상수 보정을 위해 고순도의 인듐(99.99%, 28.45J/g)을 사용하였으며, 측정된 상전이 온도는 Mettler FP-80HT 가열장치로 측정한 상전이 온도의 측정치와 비교하여 측정허용오차(±0.5℃)내에서 서로 잘일치하므로 이를 전이온도로 정하였다. 시료량은 2-5mg을 사용 하였으며, 주사속도는 2-3℃/min로 조절하였다. 상전이에너지는 인듐과 비교하여 그라프 적분법으로 산출하였다.

4. 합성

Cholesteryl biphenyl ester계 액정물질은 Fig. 1에 나타난 경로에 의해 합성되었으며, 그 방법은 다음과 같다.

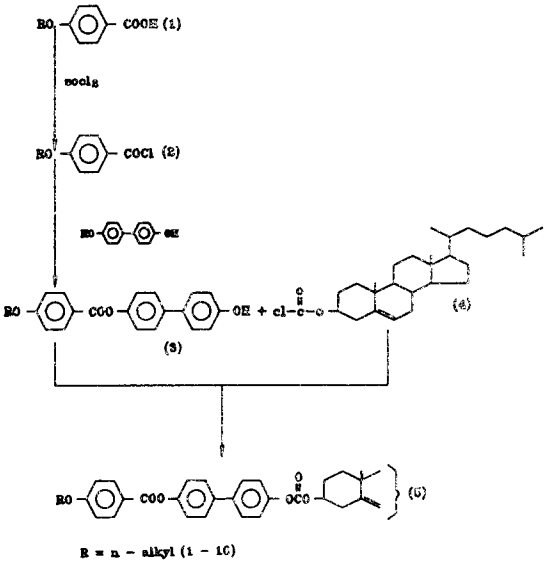


Fig. 1. Synthetic scheme of 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonates.

4.1. 4-Methoxybenzoyl chloride의 합성(2)

Magnetic stirrer, 환류냉각기, gas trap이 장

치된 2구 플라스크(100ml)에 4-methoxy benzoic acid 7.60g(0.05mol)을 넣고 thionyl chloride 50ml로 녹여 80℃에서 2시간 환류시킨다. 반응용액을 상온까지 냉각시킨 후 침전물을 여과하고, 미반응된 thionyl chloride를 제거한다. 진공증류(185℃/2mmHg)하여 91%의 수율을 얻었다. ^{1}H-NMR($CDCl_3$): δ3.68-3.88 (2H, t), δ6.68-6.80(2H, d), δ7.78-7.91(2H, d); IR:1740-1775cm^{-1}(C=0, acid chloride); b.p.:184-185℃

4.2. 4-(4-Methoxybenzoyloxy)-4'-hydroxy-biphenyl의 합성(3)

Magnetic stirrer, dropping funnel이 장치된 2구 플라스크(100ml)에 4,4'-dihydroxy biphenyl 3.72g(0.02mol)을 넣어 피리딘 60ml에 용해시킨 후, 반응용기를 ice-bath에 설치한다. 반응용액을 -15℃로 유지하면서 4-methoxybenzoyl chloride 3.41g(0.02mol)을 1시간 30분간에 걸쳐 가하고, ice-bath에서 3시간 반응시킨 다음 다시 실온에서 2시간 더 반응시킨다. 반응용액을 얼음조각 위에 부으면 백색의 침전물이 생성된다. 이 침전물을 여과 건조시킨 후, 아세톤으로 재결정하여 63%의 수율을 얻었다. ^{1}H-NMR($CDCl_3$+DMSO-D_6): δ 3.85-3.97(3H, s),δ6.79-8.14(12H, m), δ9.01 (1H, s); IR(CCl_4):3470cm^{-1}(-OH), 1715cm^{-1} (C=0); m.p.:174℃

4.3. 4-(4-Methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate의 합성(5)

Magnetic stirrer, dropping funnel, 환류 냉각기, 칼슘관이 장착된 2구 플라스크(100ml)에 methoxybenzoyloxy-4'-hydroxybiphenyl 1.60g(0.005mol)을 넣어 피리딘 30ml에 용해시킨다. 이 용액에 cholesteryl chlorofomate 2.25g(0.005mol)을 가하여 10시간 환류반응시킨 후, 반응 용액을 얼음가루 위에 부으면 백색의 반응 생성물이 석출된다. 이 생성물을 여과 건조시킨 후, 아세톤으로 3번 재결정하여 백색 결정을 얻었다. 수율은 약 85%였다. ^{1}H-NMR($CDCl_3$+DMSO-d_6): δ0.60-2.17 (41H, m),δ2.45-2.54(1H, s), δ3.85-4.02(3H, s), δ4.50-4.62(1H, s), δ5.42-5.52(1H, s), δ6.70-8.30(12H, m); m.p.:185℃. $C_{48}H_{60}O_6$의 원소분석 결과는 이론치가 C:78.69%, H:8.20%이며, 실험치가 C:78.85%, H:8.14%였다.

3. 결과 및 고찰

콜레스테릭계 액정은 Fig. 1에 나타낸 경로에 의해 합성하였으며 그 결과는 다음과 같다.

4-Alkoxybenzoloxy chloride(2)는 일반적으로 잘알려진 염소화(chlorination)반응을 사용하여 4-alkoxybenzoic acid(1)와 thionyl chloride를 반응시켜 약 91%의 좋은 수율로 얻을 수 있었으며, IR 스펙트럼 1740-1755cm^{-1}에서 benzoyl chloride의 C=0 흡수를 확인할 수 있었다.

4-(4-Alkoxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(3)은 피리딘을 용매로 사용하여, 4,4'-hydroxybiphenyl과 4-alkoxybenzoyl chloride (2)를 에스테르화 반응시켜 합성하였다. 이 반응에서 부산물로 4,4'-bisalkoxybenzoyloxybiphenyl이 생성될 가능성이 크므로, 4,4'-hydroxybiphenyl의 -OH기 반응성을 약화시키고 목적하는 화합물의 좋은 수율을 얻기 위해 -10℃의 저온에서 반응을 진행시켰다. 그러나 부산물인 4,4'-bisalkoxybenzoyloxybiphenyl의 생성을 완전히 억제할 수 없었으므로, 아세톤으로 재결정하여 순수한 4-(4-alkoxybenzoyloxy)4'-hydroxybiphenyl(3)을 약 60%의 수율로 얻었다. IR스펙트럼에서는 3470cm^{-1}에서의 -OH 흡수 및 1715cm^{-1}에서의 ester C=0 흡수가 나타났다.

4-(4-methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate(5)는 피리딘 용매에서 4-(4-alkoxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl (3)과 cholesteryl chloroformate(4)를 탈염산화반응시켜 약 95%의 좋은 수율로 합성할 수 있었다. 따라서 최종 생성물인 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonates(5)계열 화합물은 alkoxybenzoic acid (1)로 부터 3단계를 거쳐 약 49%의 수율로 얻었다.

이 화합물에 대한 IR 및 NMR 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 수록하였다. Fig.2에 의하면 3470cm^{-1}에서 -OH의 흡수 및 800cm^{-1}에서의 C-Cl 특성피크가 사라짐을 확인할 수 있다. NMR 스펙트럼(Fig. 3)에서는 methoxy기의 CH_3-양성자가 δ3.85-4.02사이에서 일중선으로 나타나고, 방향족 고리의 수소 공명이 δ6.70-

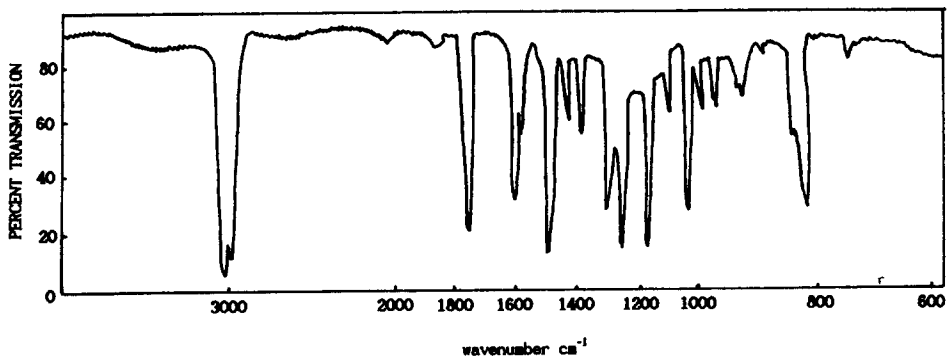


Fig. 2. IR spectrum of 4-(4-methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate.

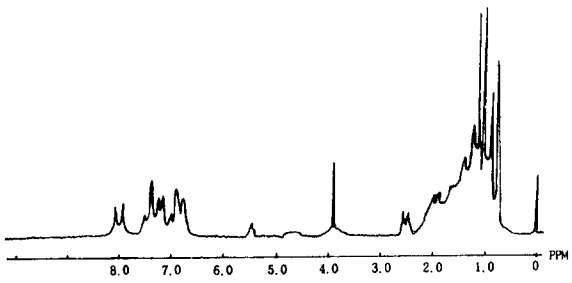


Fig. 3. NMR spectrum of 4-(4-methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate.

8.30에서 다중선으로 나타났다. 콜레스테로환의 비닐 수소 원자는 δ5.42-5.52에서 나타났으며, 이 환에 연결된 CH_3-양성자는 δ0.60-1.30사이에서 나타남을 알 수 있다.

또한, 원소분석 결과 각 원소의 함량에 대한 이론치와 실험치가 ±0.16% 이내에서 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

이상의 IR, NMR 및 원소분석 결과에 의하면, Fig. 1의 경로에 의해 합성된 물질은 목적한 최종 생성물인 4-(4-methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate(5)로 생각할 수 있다.

Table 1에 시차주사열분석기로 측정한 4-(4 - alkoxybenzoyloxy)biphenyl - 4' - cholesterylcarbonates(5) 화합물들의 상전이 형태 및 전이 온도 결과를 나타내었다. 이 결

Table 1. Mesomorphic characteristic of 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonates

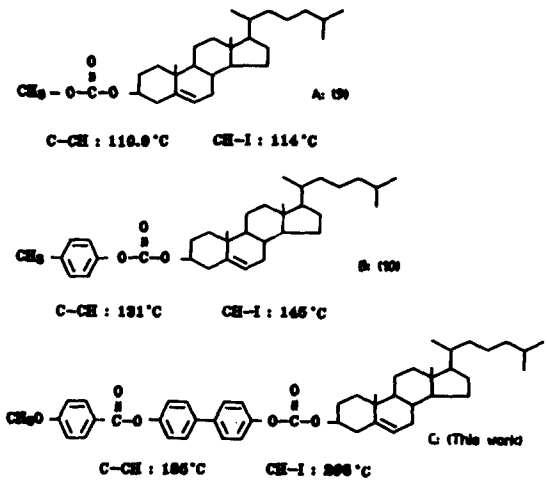
NO	R	Temperature of phase transition, ℃							ΔH(J/g)
		C		S_A		CH		I	
1	CH_3	·		-	184.7	·	298.2	·	39.0
2	C_2H_5	·		-	172.6	·	281.8	·	37.8
3	C_3H_7	·	75.2	·	180.9	·	277.0	·	39.7
4	C_4H_9	·	76.3	·	174.7	·	271.9	·	38.4
5	C_5H_{11}	·	78.7	·	167.1	·	268.7	·	37.2
6	C_6H_{13}	·	81.4	·	159.2	·	266.1	·	37.9
7	C_7H_{15}	·	72.2	·	162.4	·	267.6	·	36.5
8	C_8H_{17}	·	73.9	·	159.8	·	251.9	·	34.2
9	C_9H_{19}	·	76.7	·	169.3	·	247.2	·	33.0
10	$C_{10}H_{21}$	·	72.8	·	158.4	·	242.1	·	33.4

C:crystalline phase; S_A: smectic A phase; CH: cholesteric phase;
I: isotropic phase: · ;phase exist; -: phase does not exist;
ΔH: entalpy of fusion for the most stable solid.

과에 의하면, 이 계열 화합물들은 모두 호변성 액정화합물들로서 넓은 온도 범위에 걸쳐 콜레스테릭 액정상을 보유하고 있음을 알 수 있으며 알콕시 사슬 길이 3번 부터 스메틱(smectic)상이 나타남을 볼 수 있다. 이러한 광범위의 호변성 액정상 보유현상은 중심그룹에 biphenyl 및 ester기를 도입함으로써 분자의 열적 안정성을 증가시킨 결과로 생각된다.

또한, cholesteric-isotropic(CH-I)상전이 온도가 알콕시 사슬 길이 증가에 따라 감소하는데, 이러한 결과는 말단기(terminal group)증가에 따라 투명점(clearing pint)온도가 감소하는 일반론에 잘일치함을 알 수 있다.

다음의 세 종류의 화합물에서



4 - (4 - Methoxybenzoyloxy)biphenyl - 4' - cholesterylcarbonate(C)가 cholesterylmethylcarbonate(A)보다 분자의 열적 안정성이 높음을 알 수 있는 데, 이러한 현상은 액정분자의 직선성(linearity)으로 설명 가능하다[11,12]. 또한 (B)계열 화합물들이 단변성(monotropic) 액정상을 나타내는 경우가 많은 반면, (C)계열 화합물들은 모두 호변성(enantiotropic) 액정상을 나타내는 데 이것은 분자의 기하학적 이방성(geometric anisotropy)감소 및 냉각시 분자 상호 배향의 변화에 기인한 것으로 설명된다[11,12]

편광 현미경으로 관찰한 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonates화합물(5) 중 알킬 탄소수 1번 및 3번 화합물의 액정상을 Fig. 4에 수록하였다. (a)는 탄소수가 1번인 methoxy-화합물의 온도변화에 따른 상구조 변화를, (b)는 3번인 propoxy-화합물에 대한 상구조 변화를 보여준다. (a)에서 1)은 cholesteric상의 plane texture이며, 2)는 cholesteric-crystal 상전이점에서의 사진으로 chol-esteric의 선이 사라지고 있음을 볼 수 있다. 3)은 완전한 고체상태를 보여준다. (b)에서는 1)이 cholesteric상의 finger-print texture를 나타내며, 2)는 cholesteric-smectic 상전이점 사진으로 cholesteric상의 finger-print 형태가 사라지고 smectic의 focal-conic fan texture가 형성되고 있음을 알 수 있다. 3)은 완전한 smectic focal-conic fan texture 구조를 보여준다.

이러한 상전이 형태에 대한 시차주사열분석 결과를 Fig. 5에 수록하였는 데, 각 봉우리는 상전이점을 표시한다. (a)는 R이 CH_3-인 화합물로 좌측부터 각 봉우리를 경계로 crystal →cholesteric→isotropic liquid의 상전이를 나타내고, (b)는 R이 $CH_3(CH_2)_2$-인 화합물로 crystal→smectic→cholesteric→isotropic liquid의 상전이를 나타낸다. 이 화합물들은 가열과 냉각시 모두 액정상을 나타내는 호변성(enan-tiotropic) 액정으로 polymesomorphism 현상을 나타냄을 알 수 있다.

5. 결 론

합성된 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate 화합물(5)은 alkoxybenzoic acid(1)로부터 3단계를 거쳐 약 49%의 수율로 얻었다.

(5)계열 화합물에서 알콕시 사슬이 1과 2인 화합물은 콜레스테릭 액정상만을 나타내며, 알콜시 사슬이 3이상인 화합물에서는 스메틱 액정상 및 콜레스테릭 액정상을 동시에 보유하는 호변성 polymesomorphism 현상을 나타낸다.

또한, 중심그룹에 화학적으로 안정성이 큰 biphenyl 및 ester기를 도입함으로서 콜레스테릭계 액정 화합물의 액정상 범위를 넓히고, 높은 투명점 온도를 얻을 수 있다는 것을 알았다.

Cholesteric-isotropic(CH-I) 상전이 온도는 알콕시 사슬 길이 증가에 따라 감소현상을 나

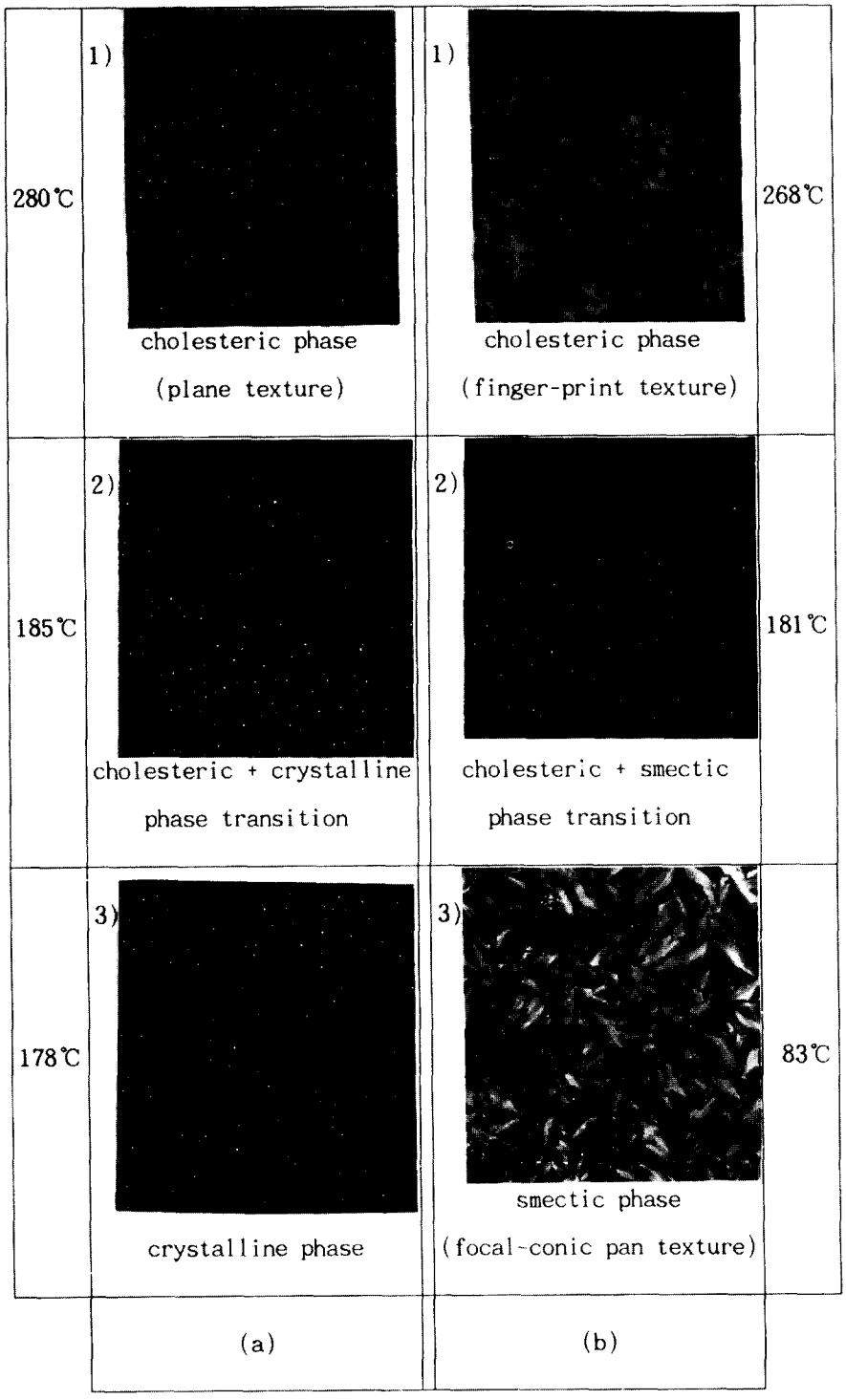
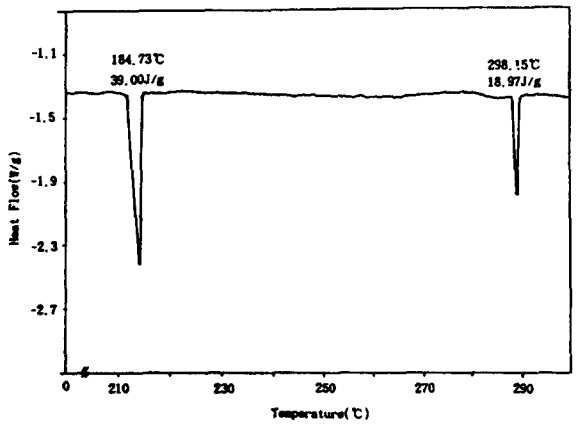


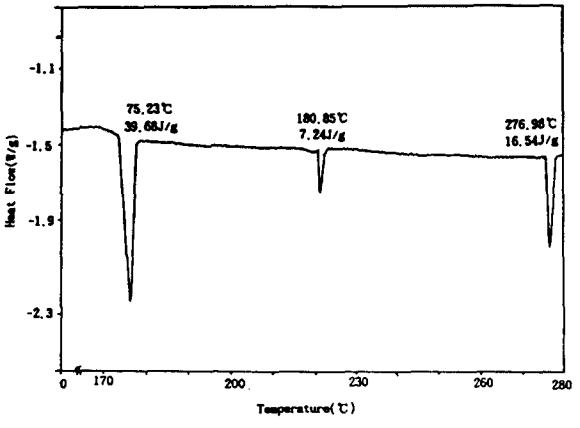
Fig. 4. Photomicrograph of 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonates. Sample with cover, focused on upper surface. Crossed polarizers, 192℃, X100.

(a) 4-(4-methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate.

(b) 4-(4-propoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate.



(a)



(b)

Fig. 5. DSC plot of 4-(4-alkoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonates.

(a) 4-(4-methoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate.

(b) 4-(4-propoxybenzoyloxy)biphenyl-4'-cholesterylcarbonate.

타낸다.

참 고 문 헌

1. F. Reinitzer, Monatsh. Chem., **9**, 421 (1988)
2. J.L. Fergason, Sci. Am., **211**, 77 (1964)
3. J.L. Fergason, Mol. Cryst., **1**, 293 (1966)
4. J.M Lehn, Pure and Appl. Chem., **50**, N5, P.871(1978)
5. Ch. Wiegand, Z. Naturforsch., 4B, N5,S. 249(1949)
6. Ch. Wiegand and F. Merkel, Z. Naturforsch., 36, N9/10,S.313(1948)
7. G.W. Gray, Molecular structure and properties of liquid crystals, p.312, Acad.Press, London, New York (1962)
8. J.S. Dave and R.A. Vora, J. Phys. chem., **74**, 1545 (1970)
9. W. Elser, J. L. W. Pohlmann, and P.R. Boyd, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **20**, 77 (1973)
10. V.F. Kuzin, A.A. Kolosov, L.P. Zavgorodneva, and A.I. Galatina, Abstract. v. Conference of Socialist Countries on Liquid Crystals. **1**, part I,p.14 (1983)
11. W. Elser, Mol. Cryst., **2**, 1 (1966)
12. A.I. Galatina, N.S. Novikova, L.G. Derkach, N.L. Kramarenko, O.M. Tsyguleva, and V.F. Kuzin, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **140**, 11 (1986)