

## 피리다진계 액정의 합성 및 디페닐피리다진 유도체의 액정상

朴承彦\* · 金 倫 · 金容培

전국대학교 이과대학 화학과

(1993. 9. 22 접수)

## Synthesis of Pyridazine Type Liquid Crystals and Mesophases of Diphenylpyridazine Derivatives

Seung-Un Park\*, Yoon Kim, and Yong-Bai Kim

Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul 133-701, Korea

(Received September 22, 1993)

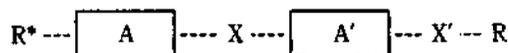
액정<sup>1</sup>이란 특정 온도 범위에서 액체로서의 유동성을 가지고 있으며 동시에 고체의 광학적 비등방성(optical anisotropy)을 가지는 물질로서 분자배열에 따라 smectic 액정, nematic 액정 및 cholesteric 액정의 서로 다른 세 가지 액정상<sup>2</sup>으로 존재한다.

1968년 Fergason<sup>2</sup>이 액정의 분자구조와 전기광학적 성질을 보고한 이후, 액정의 응용개발연구는 본격화되어, 1980년대에는 전자장치의 발달과 아울러 액정을 이용한 표시장치로의 응용이 보고되었다<sup>3</sup>.

분자의 경사구조(tilt structure)를 가지는 smectic 액정 중에서 자발분극(spontaneous polarization,  $P_s$ )을 나타내는 것을 강유전성 액정(ferroelectric liquid crystal, FLC)이라고 한다<sup>4</sup>. 강유전성 액정은 미세한 외부장에 의해서도 쉽게 분자배향이 반전되는 특성으로 인하여 기존의 nematic 액정보다 응답속도가 100배 이상 빠르고 명암의 대비가 우수하며, 또한 기억능력, 쌍안정성 등에서 효율이 더 좋은 것으로 알려졌다<sup>5</sup>. 이와 같은 성질로 인하여 최근에는 TV, 노오트북 컴퓨터의 단말장치 등의 표시장치에 응용되는 첨단소재로서 주목을 받고 있다.

R. B. Meyer<sup>5</sup>에 의하여 DOBAMBC(decyloxybenzylideneamino methylbutyl cinnamate)가 합성되어 광학활성기를 갖는 액정 중 smectic 액정의 일부가 강유전성을 갖는다는 것이 보고된 이후 강유전성을 가지는 화합물에 대한 이론적<sup>6</sup>, 실험적<sup>7</sup> 연구가 활발히 진행되었다.

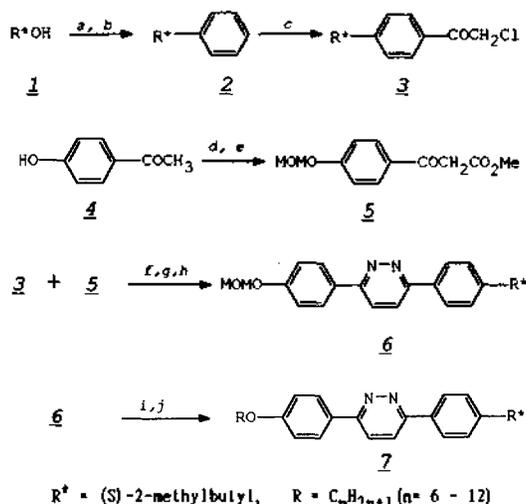
이들 FLC 분자는 일반적으로 아래와 같은 기본 구조를 가진다. A, A' 부분은 phenyl, cyclohexyl, dioxane과 같은 고리형 골격이며, X, X'은 phenyl, heterocycle, azoxy, azo, imine, methylene,  $-\text{CH}=\text{CH}-$ , ester, thioester 등의 연결기(linkage group)이고, R, R\*은 말단기로서 광학활성인 2-methyl-1-butyl, 2-chloro-1-propyl,  $\alpha$ -halocarboxyl, thioester 등이 이용되었다<sup>8</sup>.



Schiff's base, azo, azoxy 및 stilbene계 화합물은 화학적으로 불안정하여 최근에는 화학적으로 안정한 biphenyl 및 pyrimidine 화합물이 주로 합성되었다<sup>9</sup>. 특히 1986년 이후에 합성된 phenylpyrimidine, phenylpyridazine계 화합물은 액정분자의 수직운동에 대한 점도가 적어 응답속도가 빠르며 전이온도 또한 낮은 것으로 알려졌다<sup>10</sup>.

본 연구실에서는 phenylpyridazine과 유사하며 분자 단축방향에 쌍극자 모멘트를 가질 수 있는 3,6-diphenylpyridazine<sup>11</sup> 골격을 중심 부분에 도입하고, 말단기에 광학활성인 (S)-2-methylbutyl과  $n$ -alkoxy기를 가지는 새로운 pyridazine 유도체 화합물을 Scheme 1의 방법에 따라 합성하고, 이들 물질이 액정성을 가지는지를 조사하였다.

화합물의 구조확인을 위하여 Hitachi Perkin El-

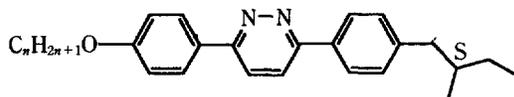


**Scheme 1.** Reagents and conditions: *a*: pTsCl (1.1 eq), pyridine, 5°C, 4.5 h, 96%; *b*: PhMgBr (1.5 eq), THF,  $Li_2CuCl_4$  (0.1 eq), 0°C→rt, 21 h, 80%; *c*: ClCOCH<sub>2</sub>Cl (1.1 eq), AlCl<sub>3</sub> (1.1 eq), CS<sub>2</sub>, 0°C, 5.5 h, 88%; *d*: CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>Cl (1.1 eq), (*n*-Bu)<sub>4</sub>NBr (0.1 eq), NaOH(aq), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt, 20 min, 93%; *e*: (MeO)<sub>2</sub>CO (2.0 eq), NaH (2.5 eq), 65°C, 14 h, 84%; *f*: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 eq), acetone, reflux, 9 h, 91%; *g*: KOH(3.0 eq), 75% aq EtOH, 50°C, 8 h, 73%; *h*: H<sub>2</sub>NNH<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (2.0 eq), EtOH, air, reflux, 13 h, 75%; *i*: 3 N HCl, THF, 50°C, 6 h, 86%; *j*: C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>Br (2.5 eq), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.0 eq), acetone, reflux, 30~45 h, 80~89%.

mer R-24B <sup>1</sup>H-NMR(60 MHz) 분광기를 사용하였고, 합성한 화합물이 액정상을 나타내는지 알아보기 위하여 Mettler FP82HT Hot Stage를 장착한 편광현미경(Nikon, Labophot-POL)을 이용하여 액체상을 냉각(2°C/min)하면서 상변화를 관찰하여 각각의 mesophase를 추정하였고, DSC(V2.2A DuPont 9900)를 이용하여 결정의 가열(2°C/min) 과정의 상전이 온도와 엔탈피를 측정하였다. 이 결과를 Table 1에 수록하였다.

본 연구에서 합성한 3-(*p*-alkoxyphenyl)-6-(*p*-(S)-2-methylbutylphenyl)pyridazine 화합물은 Table 1에서 보는 바와 같이 83~208°C 사이의 비교적 넓은 온도범위에서 액정성을 나타내는 화합물임을 알 수 있었다. 또 이들 화합물은 Cholesteric 상 또는 Smectic A 상을 가지지 않으며, 모두 chiral smectic C(S<sub>C</sub><sup>\*</sup>) 상을 가지고 있는 강유전성 액정이며, S<sub>C</sub><sup>\*</sup> 상 이외에도 alkoxy기의 탄소수(*n*=6~12)에 따라 약간의 서로 다른 액정상을 가지는 것을 알 수 있었다. 본 논문에서는 DSC 측정시에 나타나는 순서에 따라 S<sub>1</sub><sup>\*</sup>, S<sub>2</sub><sup>\*</sup>, S<sub>3</sub><sup>\*</sup>, S<sub>4</sub><sup>\*</sup>로 액정상을 잠정적으로 분류하였다. Alkoxy기의 탄소수가 증가함에 따라 결정상에서 액정상으로의 전이온도는 점차로 증가하며, S<sub>C</sub><sup>\*</sup> 상에서 액체상으로의 전이온도는 점차로

**Table 1.** Phase transition temperature and transition type of 3-(*p*-alkoxyphenyl)-6-(*p*-(S)-2-methylbutylphenyl)pyridazine



<i>n</i> =	Phase transition type <sup>a</sup> and Phase transition temperature <sup>b</sup> (°C)										
6	K	(S <sub>1</sub> <sup>*</sup> ) <sup>c</sup>						176.03(17.11) <sup>b</sup>	S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	207.68(2.96)	I
7	K	(S <sub>1</sub> <sup>*</sup> ) <sup>c</sup>						167.32(17.23)	S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	206.72(4.70)	I
8	K	83.08( 1.96)	S <sub>2</sub> <sup>*d</sup>	168.10(12.15)					S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	206.06(3.08)	I
9	K	89.01( 2.91)	S <sub>2</sub> <sup>*d</sup>	159.94(12.55)					S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	203.62(4.03)	I
10	K	99.10(15.69)	S <sub>3</sub> <sup>*</sup>	141.72(12.81)	S <sub>4</sub> <sup>*</sup>	147.10( 0.40)			S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	200.54(9.05)	I
11	K	85.00(27.04)	S <sub>3</sub> <sup>*</sup>	138.99(12.23)	S <sub>4</sub> <sup>*</sup>	145.36( 0.81)			S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	197.89(6.22)	I
12	K	104.38( 3.89)	S <sub>3</sub> <sup>*</sup>	132.96(10.84)	S <sub>4</sub> <sup>*</sup>	142.80( 0.87)			S <sub>C</sub> <sup>*</sup>	196.67(5.52)	I

<sup>a</sup>Classified by the observed microscopic texture on cooling the isotropic phase. <sup>b</sup>Temperature (°C) measured by DSC on heating; enthalpy (kJ/mol) in parenthesis. <sup>c</sup>Not detected by DSC on heating, however, the microscopic observation clearly showed a mosaic phase on cooling the S<sub>C</sub><sup>\*</sup> phase, below 169.27°C for *n*=6, and below 160.43°C for *n*=7, respectively. <sup>d</sup>Showed a mosaic phase on cooling the S<sub>C</sub><sup>\*</sup> phase, 156±0.5°C for *n*=8, and 145±0.5°C for *n*=9, respectively.

감소함을 알 수 있었다. 이것은 alkyl기의 탄소수가 증가함에 따라 결정상에서는 분자간의 인력이 증가하나, 액정상에서는 alkyl 치환기의 자유도가 증가하여 분자간의 밀집도가 감소하는 것에 기인한다고 생각된다.

$n=6, 7$ 인 경우에 편광현미경을 이용하여 액체상을 생각하며 관찰한 결과, 이 화합물들은 I(isotropic)  $\rightarrow S_C^* \rightarrow S_1^* \rightarrow K(\text{crystal})$ 의 순서로 상전이를 보임을 알 수 있었다. 이때 관찰된  $S_1^*$ 상은 mosaic texture를 보이고 있으며  $n=6$ 의 경우에는  $169.27^\circ\text{C}$  이하에서, 그리고  $n=7$ 인 경우에는  $160.43^\circ\text{C}$  이하에서 각각 관찰되었다. 그러나 결정성을 가열하며 관찰한 경우에는  $K \rightarrow S_C^* \rightarrow I$ 의 상전이를 나타내고  $S_1^*$ 상이 관찰되지 않으므로, 이 두 가지의 화합물은 monotropic 성질을 가짐을 알 수 있었다. DSC 측정에 의하여는 결정상과 액체상 사이에서 단지 두 번의 상전이가 나타났으며, 첫번째 상전이의 엔탈피는 약  $17 \text{ kJ/mol}$ 이고, 두번째 상전이의 엔탈피는  $3 \sim 5 \text{ kJ/mol}$ 이었다. 상전이 엔탈피의 크기로 미루어 보아 첫번째 상전이는  $K \rightarrow S_C^*$  과정이며, 두번째 상전이는  $S_C^* \rightarrow I$  과정에 의한 것임을 알 수 있었다. DSC에서  $K \rightarrow S_1^*$ 의 상전이가 나타나지 않는 것으로 미루어 보아  $S_1^*$ 상은 smectic crystal phase 중의 하나로 추정된다.

$n=8, 9$ 인 경우에는  $K \rightarrow S_2^* \rightarrow S_C^* \rightarrow I$ 의 상전이를 관찰하였다. 이 화합물들에서 나타나는  $S_2^*$ 상은 mosaic texture를 보여주고 있으나,  $n=6$  또는  $7$ 인 경우와는 다른 상이었다.  $K \rightarrow S_2^*$ 의 전이과정은  $2 \sim 3 \text{ kJ/mol}$  정도의 전이엔탈피가 측정되었으므로 결정상으로부터 smectic crystal phase로 결정격자가 변화하는 과정에 해당한다고 볼 수 있으며,  $S_2^* \rightarrow S_C^*$ 의 전이과정은 전이엔탈피가 약  $12 \text{ kJ/mol}$ 이므로 smectic crystal phase에서 smectic liquid crystal phase로의 전이과정으로 볼 수 있다. 따라서  $S_2^*$ 상은  $S_C^*$  또는  $S_I^*$ 상으로 추정된다.

$n=10 \sim 12$ 인 경우에는 결정상과 액체상 사이에서  $K \rightarrow S_3^* \rightarrow S_4^* \rightarrow S_C^* \rightarrow I$ 의 상전이를 관찰하였다.  $S_4^* \rightarrow S_C^*$ 의 상전이 과정이  $142.80 \sim 147.10^\circ\text{C}$ 의 범위에서 나타났다. 이 상전이는  $n=6 \sim 9$ 의 경우에는 볼 수 없었던 새로운 것으로서 이 경우의 전이엔탈피는  $0.40 \sim 0.87 \text{ kJ/mol}$ 로 smectic liquid crystal phase 사

이의 상전이에 해당하였다. 따라서 이 온도범위에서  $S_F^*$  또는  $S_I^*$ 상에서  $S_C^*$ 상으로의 상전이가 이루어진다고 추정된다.  $S_3^* \rightarrow S_4^*$ 의 상전이는  $n=8, 9$ 의 경우와 매우 유사하게 전이엔탈피가  $11 \sim 13 \text{ kJ/mol}$ 이므로  $S_G^*(S_I^*) \rightarrow S_F^*(S_I^*)$ 의 전이과정이라고 추정된다. 그러나,  $K \rightarrow S_3^*$ 의 상전이과정은 탄소수에 따른 심한 불규칙성을 나타내었다.  $n=12$ 의 경우에는  $n=8, 9$ 의 경우와 유사한 전이엔탈피 값을 보이나,  $n=10, 11$ 의 경우에는 예상보다 매우 큰 전이엔탈피를 보이고 있다. 또한  $n=11$ 의 경우에는 전이온도가 예상보다 낮았다.

본 연구진에서는 디페닐피리다진 유도체들이 가지는 액정성과 강유전성에 대한 보다 깊은 이해를 위하여 연구를 진행하고 있다.

본 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비와 인하대학교 분자구조-반응성 연구센터의 교육훈련비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 대한 깊은 감사를 드립니다.

## 인 용 문 헌

- (a) E. B. Priestley, "Introduction to Liquid Crystals", Chap. 1, E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng, Ed., Plenum Press, U.S.A., 1975; (b) D. Demus, "Liquid Crystals Applications and Uses", Vol. 1, Chap. 1, B. Bahadur, Ed., World Scientific, U.S.A., 1990.
- J. L. Ferguson, *Appl. Opt.*, **7**, 1729 (1968).
- B. Bahadur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **109**, 3 (1984).
- (a) N. A. Clark and S. T. Lagerwell, *App. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980); (b) K. Kondo, S. Era, M. Isogai, and A. Mukoh, *J. App. Phys.*, **24**(11), 1389 (1985); (c) K. Yoshino, M. Ozaki, S. Kishio, T. Sakurai, N. Mikami, R. Higuchi, and M. Honma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **144**, 87 (1987); (d) S. T. Lagerwell and K. Skarp, *ibid.*, **152**, 503 (1987).
- (a) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. de Phys. Lett.*, **36**, 69 (1975); (b) R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 33 (1977).
- S. T. Lagerwell and I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **114**, 151 (1984).
- (a) J. W. Goodby and T. M. Leslie, *Mol. Cryst.*

- Liq. Cryst.*, **110**, 175 (1984); (b) J. W. Goodby, E. Chin, T. M. Leslie, J. M. Geary, and J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4729 (1986); (c) J. W. Goodby and E. Chin, *ibid.*, **108**, 4736 (1986); (d) D. M. Walba, S. C. Slater, W. N. Thurmes, N. A. Clark, M. A. Handschy, and F. Supon, *ibid.*, **108**, 5210 (1986).
8. D. Coates, see Chap. 3 in ref. 1b.
9. (a) M. A. Handschy, *Ferroelectrics*, **59**, 69 (1984); (b) K. Sharp and M. A. Handschy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 439 (1988).
10. J. C. Liang and J. O. Cross, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **133**, 123 (1986) and 235 (1986).
11. (a) L. M. Blinov, V. A. Balikalov, M. I. Barnik, L. A. Beresnev, E. P. Pozhidayev, and S. V. Yablosky, *Liquid Crystals*, **2**, 121 (1987); (b) R. Twieg and W. Tang, *Ferroelectrics*, **91**, 243 (1989).