

중심그룹으로 Biphenyl ester기를 갖는 새로운 강유전성 액정

전영재 · 이종천 · 김용배*

삼성종합기술원 디스플레이실

*건국대학교 화학과

New ferroelectric liquid crystal having biphenyl ester core group

Y. J. Jeon, J. C. Lee, Y. B. Kim*

Display Lab. SAIT(Samsung Advanced Institute of Technology),

*Chemistry Dept. Kon-Kuk University

초 록 4-(4-Alkyloxybenzoyloxy)-4'-(S)- α -halo-alkanoyloxybiphenyl계열 액정화합물이 합성되고, 그들의 액정성질이 조사되었다. 합성된 바이페닐 에스테르계열 화합물들은 키랄 스멕틱 C상 뿐 아니라 키랄 네마틱 및 스멕틱 A상을 나타내고, $10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ 이상의 큰 자발분극을 나타내었다.

Abstract Some 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(S)- α -chloro-alkanoyloxybiphenyls have been synthesized and their mesomorphic properties were studied. They show a ferroelectric chiral smectic C phase in addition to the chiral nematic and smectic A phase. We obtained a large spontaneous polarization exceeding $10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ in new biphenyl ester series.

I. 서 론

액정표시장치(liquid crystal display)의 재료는 1971년 M. Schadt가 TN(Twisted Nematic) 효과를 발표한 이래로 nematic 액정이 주종을 이루면서 발전되어 왔으나, 1972년 smectic 액정의 표시장치 적용에 대한 새로운 시도가 F. J. Kahl¹⁾에 의해 이루어졌으며, 1975년 R. B. Meyer²⁾에 의해 광학활성기를 갖는 액정상 중 smectic상의 일부가 강유전성을 갖는다는 것이 발표되었다. 이러한 강유전성 액정은 매우 빠른 광스위칭 특성을 나타내므로 많은 연구자들의 관심이 chiral smectic 액정에 집중되어 왔다.

표시장치에 사용 가능한 강유전성 액정 물질로는 chiral smectic C가 대표적이다. Smectic C상은 분자장축을 따라 장거리 배향 질서를 갖는 smectic상의 분자 무게중심이 각 분자층 내에서 미끌어진 배열 상태를 나타내고, 분자층 법선에 대해 경사각 θ 만큼 기울어져 있다. 이때 smectic C상을 나타내는 액정 분자가 장축 방향으로 비대칭 탄소(부제탄소)

기를 가지면 각 분자층에 배열된 액정분자는 층 법선을 따라서 회전하여 나선구조를 갖는 chiral smectic C(Sc^*) 상을 형성한다.

강유전성 액정물질을 표시장치에 이용하기 위해서는 넓은 액정 온도 범위 및 응답속도에 영향을 미치는 자발분극의 고려가 선결과제이므로, 액정 연구자들의 관심은 실온을 포함한 넓은 온도 영역에서 chiral smectic C 액정상을 갖으며 큰 자발분극을 나타내는 새로운 안정된 smectic C* 물질의 합성에 집중되어 왔다. 그러나, 이러한 강유전성 액정은 이때까지 액정 표시장치의 가능성만 제시하였을 뿐 물질, 배향, cell 두께 등의 응용상 어려움으로 인해 연구에 큰 진전이 없었다. 이러한 응용상의 어려움은 1980년 Clark과 Lagerwall의 표면안정화 강유전성 액정³⁾(surface stabilized ferroelectric liquid crystal, SSFLC)이 발표되면서 해결되었으며 이때부터 강유전성 액정은 첨단소재로 각광을 받기 시작하였고, 그 후 강유전성 액정에 대한 이론적, 실험적, 화학적 응용 부분에 있어 많은 연구가 진행되었다.⁴⁻¹⁰⁾

강유전성 액정물질 합성의 방향은 액정물질

자체의 안정성과 점도를 고려하여 '80년도 중반부터 biphenyl ester계 및 pyrimidine 계열 액정들이 주종을 이루면서 연구가 진행되고 있다.

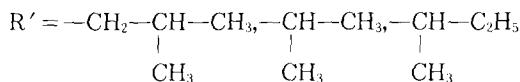
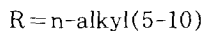
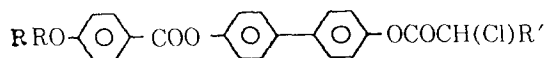
Smectic C상 형성에 대해 D. M. Walba¹¹⁾ 등은 300여종의 액정물질을 대상으로 말단기의 탄소 사슬길이 변화에 따른 Sc상의 존재 여부를 조사한 결과 탄소 길이가 7~10에 가까울 때 확률이 가장 높은 것으로 발표되었다.

한편, 자발분극의 크기에 영향을 미치는 분자의 구조적 변수로는 중심그룹과 키랄 탄소 사이의 길이, 분자내의 진동(회전 자유도), 키랄 탄소 주위의 bulkiness, 관능기의 종류 등이 있으나, 일반적으로 중심그룹과 키랄 탄소 사이의 거리를 줄이고 그 사이에 쌍극자 모멘트를 갖는 관능기를 도입하는 것이 큰 자발분극을 얻는데 가장 유리한 방법으로 알려져 있다.¹²⁾

최근 키랄 side chain에 할로젠을 치환하여 큰 자발분극을 나타내는 화합물들이 발표되었으며, 키랄 그룹을 2개 갖는 매우 큰 자발분극을 나타내는 물질들이 K. Yoshino¹³⁾, Ch. Baha¹⁴⁾ 등에 의해 발표되고 있다.

또한, 본 연구실의 이전의 연구¹⁵⁾에서도 키랄 탄소에 할로젠을 직접 연결하고 두 개의 키랄 중심을 갖는 강유전성 물질들이 합성되어 큰 자발분극이 나타남을 보고한 바 있다.

이상의 결과를 토대로 본 연구에서는 자발분극의 크기에 주안점을 두어 아래와 같은 새로운 구조로 biphenyl 및 phenyl기를 ester기로 연결한 중심그룹과 키랄 탄소에 할로젠이 직접 연결되고 한 개 또는 두 개의 키랄 중심을 갖는 광학활성 그룹을 ester기로 연결함으로써 ester기와 키랄탄소 할로젠 치환체의 강한 쌍극자힘의 상호작용으로 인해 분자내부 회전이 제한되어 자발분극이 커질 것으로 예



상되는 biphenyl ester계 물질을 합성하여, 그 상전이 형태 및 온도를 조사하고 Sc*온도범위에서의 자발분극을 측정하였다.

여기서, R은 non-chiral group으로 알킬기의 탄소수는 5~10으로 제한되고 R'는 chiral group으로 leucine, valine, iso-leucine으로부터 치환된 말단기를 나타낸다.

II. 실험

1. 합성

Biphenyl ester계 FLC물질은 Figure 1에 나타난 경로에 의해 합성되었으며, 그 방법은 다음과 같다.

1.1. P-Decyloxybenzoic acid(2)의 합성^{16, 17)}

Magnetic stirrer와 환류냉각기가 장치된 1000ml 2구 플라스크에 4-hydroxy benzoic acid (1) 13.86g(0.10mol)을 넣고 ethanol 375 ml로 녹인다. 여기에 1-bromodecane 13.86g (0.20mol)을 가하고 KOH 11.22g(0.20mol)을 증류수 50ml에 녹여 넣는다. 이 용액을 80°C

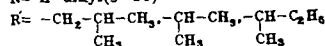
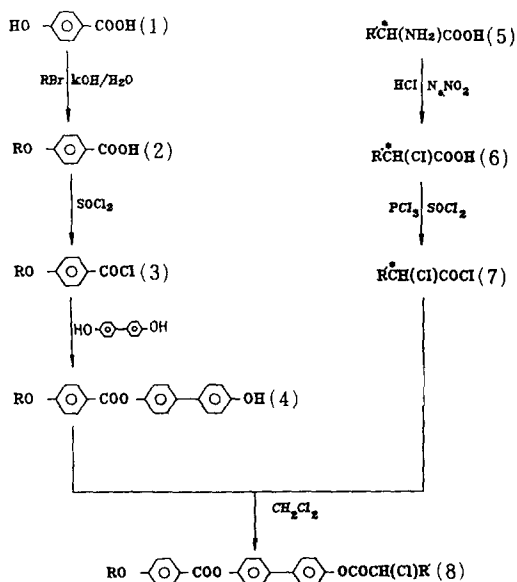


Figure 1. Synthetic scheme of 4-(4-alkyloxyphenylthiocarbonyl)-4'-(S)- α -halo-alkanyloxybiphenyl.

에서 10시간 환류반응 시키고, 10% KOH용액 120ml를 넣은 다음 2시간 더 환류반응시킨다. 30°C까지 냉각하여 6N-HCl용액으로 약 산성화시켜 침전물을 거른 후 증류수 25ml로 3회 씻고 건조시켜 ethanol에서 재결정하여 86%의 수율을 얻었다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.67-1.55(19H, m), δ 3.69-3.88(2H, t), δ 6.67-6.90(2H, d), δ 7.69-7.82(2H, d), δ 11.4(1H, s).

1.2. p-Decyloxybenzoyl chloride(3)의 합성

Magnetic stirrer, 환류냉각기, gas trap이 장치된 100ml 2구 플라스크에 p-decyloxybenzoic acid(2) 13.90g(0.05mol)을 thionyl chloride 50ml에 녹인 후 80°C에서 2시간 환류반응시켰다. 미반응된 thionyl chloride를 제거하고 진공증류(2-3mmHg/182-186°C)하여 90%의 수율을 얻었다. IR : 1740-1775 cm^{-1} (C=O, Acid chloride). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.73-1.40(19H, m), δ 3.78-3.98(2H, t), δ 6.68-6.80(2H, d), δ 7.78-7.91(2H, d).

1.3. 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(4)의 합성

Magnetic stirrer, dropping funnel이 장치된 100ml 2구 플라스크에 p-decyloxybenzoyl chloride(3) 5.93g(0.02mol)을 피리딘 60ml에 녹여 넣은 후 4,4'-dihydroxy biphenyl 3.72g(0.02mol)를 1시간 30분간에 걸쳐 가하고, ice-bath에서 3시간 반응시킨 다음 실온에서 2시간 더 반응시켰다. 침전물을 거르고 건조시켜 chloroform으로 재결정하여 70%의 수율을 얻었다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-D_6)$: δ 0.68-1.50(19H, m), δ 3.89-4.08(2H, t), δ 6.80-8.14(12H, m), δ 9.0(1H, s). IR(CCl_4) : 3470 cm^{-1} (OH), 1715 cm^{-1} (C=O).

1.4. (S)-2-Chloro-3-methylpentanoic acid(6)의 합성

T. Ikejiri¹⁸⁾의 합성방법에 의해 L-isoleucine(5) 20.65g(0.15mol)을 6N-HCl 용액 300ml에 녹인 후 ice-bath에서 냉각시키면서 NaNO_2 31.0g(0.45mol)을 가하여 6시간 반응시킴으로써 85%의 수율을 얻었다. $[\alpha]^{27}$: +2.9(CH_3OH). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 1.03-1.13(6H, m), δ 1.90-2.52(1H, m), δ 4.11-4.20(1H, d), δ 11.40(1H, s). IR(EtOH) : 1720 cm^{-1} (COOH).

1.5. (S)-2-Chloro-3-methylpentanoyl chloride(7)의 합성

본 연구실에서 이전에 발표한 합성방법¹⁵⁾에 의해 (S)-2-chloro-3-methylpentanoic acid(6) 17.50g(0.125mol)을 ice-bath에서 thionyl chloride 45.00g(0.380mol)과 반응시킴으로써 84%의 수율을 얻었다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ 0.21-1.31(6H, m), δ 1.90-2.34(1H, m), δ 4.35-4.45(1H, d). IR(EtOH) : 1795-1810 cm^{-1} (COCl).

1.6. 4-(4-Decyloxybenzoyloxy)-4'-2S,3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl(8)의 합성

Magnetic stirrer, dropping funnel, 환류냉각기, 칼슘관이 장치된 100ml 2구 플라스크에 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(4) 2.23g(0.005mol)을 피리딘 30ml에 녹인 후 2-chloro-3-methylpentanoyl chloride 0.84g(0.005mol)을 방울방울 가한다. 120°C에서 4시간 환류반응시키고 반응용액을 얼음조각에 붓는다. 침전물을 거르고 건조시켜 아세톤에 재결정하여 86%의 수율을 얻었다. $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3 + \text{DMSO}-D_6)$: δ 0.68-1.50(28H, m), δ 2.00-2.50(1H, m), δ 3.80-4.08(2H, t), δ 4.15-4.25(1H, d), δ 6.80-8.14(12H, m).

$\text{C}_{35}\text{H}_{43}\text{ClO}_5$ 의 원소분석 결과는 이론치가 C ; 72.60%, H ; 7.43%, Cl ; 6.14%이며, 실험치는 C ; 72.06%, H ; 7.53%, Cl ; 6.09%였다.

2. 액정상과 상전이온도, 자발분극 측정

합성된 물질의 액정상과 상전이온도 측정을 위해 가열장치가 부착된 편광현미경 및 시차주사열분석기를 사용하였으며, test cell 제작 및 자발분극 측정은 본 연구실에서 이전에 발표한 실험방법¹⁵⁾과 동일한 방법으로 cell gap이 30 μm 인 샌드위치형 bulk cell을 제작하여 삼각파법을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 합 성

4-(4-n-Alkyloxybenzoyloxy)-4'-(S)- α -chloro-alkanoyloxybiphenyl계열 액정화합물은 Figure 1에 나타나 있는 경로에 의해 합성하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

P-Alkyloxybenzoic acid(2)는 일반적으로 잘 알려진 비누화반응을 이용하여 4-hydroxybenzoic acid와 n-alkyl bromide를 에탄올 용매

하에서 KOH를 첨가하여 염기성 조건으로 환류반응시킨 후 6N-HCl로 중화하여 백색침전의 생성물을 얻을 수 있었다. 이때 HCl을 과량으로 첨가하여 산성용액이 되면 생성물이 에탄올에 녹아 수율이 현저하게 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Alkyloxybenzoyl chloride(3)는 benzoyl chloride의 C=O 흡수가 IR 스펙트럼의 $1720-1735\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나므로 -COOH(C=O, 1710cm^{-1})가 -COCl로 치환되었음을 확인할 수 있다.

4-(4-Alkyloxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(4)는 4-alkyloxybenzoyl chloride와 thionyl chloride를 사용한 염소화반응으로 약 70%의 수율로 합성하였다. (4)화합물을 얻기 위하여 피리딘 용매에서 alkyloxybenzoyl chloride(3)와 4,4'-hydroxybiphenyl을 환류반응시켰으나 약 95%의 4,4'-alkyloxybenzoyloxybiphenyl이 부산물로 생성됨을 알 수 있었다. 이러한 부산물을 억제시키기 위해 4,4'-hydroxybiphenyl을 피리딘에 용해시킨 후 -10°C 에서 4-alkylbenzoyl chloride(3)를 1.5시간에 걸쳐 가하고 3시간에 걸쳐 환류반응시켰다. 미반응물을 아세톤으로 씻어 제거하고 chloroform으로 재결정하여 순수한 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(4) 화합물을 얻을 수 있었다. 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(4)의 IR 스펙트럼을 살펴보면, 3470cm^{-1} 에서 -OH의 흡수가 나타나고, 1730cm^{-1} 영역에서 ester의 C=O 흡수가 나타나므로 목적하는 (4)화합물이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

(S)- α -Aliphatic acid(6)는 IR 스펙트럼의 1730cm^{-1} 영역에서 -CO(acid) 흡수를 나타내고 -NH₂($3300-3500\text{cm}^{-1}$)의 흡수가 보이지 않으며, NMR 스펙트럼의 δ 4.11-4.20 영역에서 2-chloro에 연결된 -CHCl의 양성자가 나타나므로 α -amino acid의 α 위치 -NH₂가 -Cl로 치환되었음을 알 수 있다.

(S)- α -Aliphatic carbonyl chloride(7)는 IR 스펙트럼상에 $1795-1810\text{cm}^{-1}$ 영역에서 C=O 흡수가 나타나므로 -COOH(C=O, $1760-1770\text{cm}^{-1}$)가 -COCl로 치환되었음을 알 수 있다.

Figure 2는 최종생성물인 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyl oxybiphenyl(8)의 IR 스펙트럼을

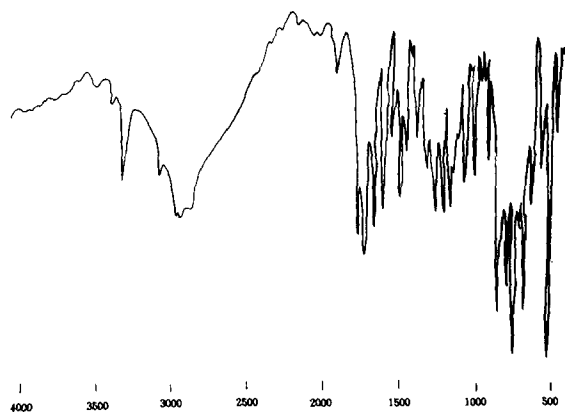


Figure 2. IR spectrum of 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyl oxybiphenyl.

나타내는데, ester의 C=O 흡수가 $1720-1730\text{cm}^{-1}$ 사이에서 나타나며 C-Cl의 흡수가 800cm^{-1} 영역에서 나타남을 알 수 있다.

Figure 3은 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxibiphenyl(8)화합물의 NMR 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼을 살펴보면 para 위치에 치환된 n-decyloxy 사슬 중 산소와 이웃하는 탄소에 연결된 양성자가 δ 3.91-4.11영역에서 삼중선으로, 광학활성기의 비대칭 탄소에 치환된 양성자가 δ 4.20-4.30에서 이중선으로, phenyl기와 biphenyl기에 연결된 12개의 양성자들이 δ 6.91-8.17사이에서 다중선으로 나타남을 알

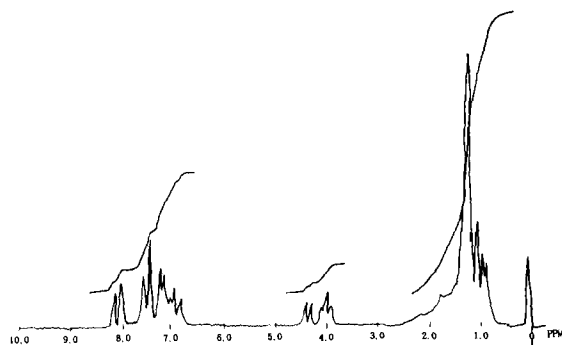


Figure 3. NMR spectrum of 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyl oxybiphenyl.

수 있다.

이상의 I, R과 N, M, R data를 종합해 볼 때 Figure 1의 경로에 의해 합성된 (8)화합물은 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl임을 확인할 수 있다.

2. 상전이

Figure 1의 경로에 의해 합성된 biphenyl ester계 강유전성 액정에 대한 상전이 온도 및 전이형태를 Mettler FP-80HT의 가열장치와 Du Pont 9900 시차주사열분석기(Differential scanning calorimeter)를 사용하여 측정하고 그 결과를 Table 1-3에 수록하였는데, Table에서 K는 결정성고체를, Sc*는 chiral smectic C상을, SA는 smectic A상을, N*는 chiral nematic상을, I는 등방성액체를 나타낸다.

Table 1은 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl 계열 화합물의 상전이 형태와 온도를 나타낸다. Table 1에 의하면 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl계열 액정화합물 가운데 알킬 탄소수 7번 화합물부터 액정상이 나타나며, 탄소수가 증가함에 따라 SA상의 온도범위가 넓어지고 N*상의 온도범위가 좁아짐을 알 수 있다. 또한, N*-I 상전이온도는 큰 변화는 없지만 알킬 탄소수 증가에 따라 약간씩 감소함을 볼 수 있다.

Table 2는 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S)-2-chloro-4-methylpentanoyloxybiphenyl

Table 1. Transition temperatures and spontaneous polarizations of 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyls.

No.	R	X	Trans. type & trans. temp.(°C)			P _s (nC/cm ²)
			K-Sc*	Sc*-S _A	S _A -I	
5	CH ₃ (CH ₂) ₄	Cl	—	—	132.4	—
6	CH ₃ (CH ₂) ₅	Cl	—	—	150.9	—
7	CH ₃ (CH ₂) ₆	Cl	67.2	99.4	135.7	279
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	64.8	84.4	155.9	215
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	70.1	92.5	152.7	168
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	81.1	96.8	161.1	137

*Spontaneous polarization was measured at T=T_c-10°C

Table 2. Transition temperatures and spontaneous polarizations of 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S)-2-chloro-4-methylpentanoyloxybiphenyls.

No.	R	X	Trans. type & trans. temp.(°C)				P _s (nC/cm ²)
			K-Sc*	Sc*-S _A	S _A -N*	N*-I	
5	CH ₃ (CH ₂) ₄	Cl	—	—	—	175.7	—
6	CH ₃ (CH ₂) ₅	Cl	—	—	—	167.9	—
7	CH ₃ (CH ₂) ₆	Cl	85.1	101.5	128.7	171.4	186
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	66.9	108.0	137.3	166.9	141
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	79.0	106.7	135.7	163.0	113
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	74.9	86.2	145.5	162.4	92

*Spontaneous polarization was measured at T=T_c-10°C

Table 3. Transition temperatures and spontaneous polarizations of 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylbutanoyloxybiphenyls.

No.	R	X	Trans. type & trans. temp.(°C)				P _s (nC/cm ²)
			K-Sc*	Sc*-S _A	S _A -N*	N*-I	
5	CH ₃ (CH ₂) ₄	Cl	—	—	—	170.7	—
6	CH ₃ (CH ₂) ₅	Cl	—	—	—	180.4	—
7	CH ₃ (CH ₂) ₆	Cl	55.3	135.5	145.1	173.6	203
8	CH ₃ (CH ₂) ₇	Cl	65.3	85.9	142.5	188.0	171
9	CH ₃ (CH ₂) ₈	Cl	57.3	140.2	153.4	182.7	149
10	CH ₃ (CH ₂) ₉	Cl	81.8	96.1	157.3	177.0	106

*Spontaneous polarization was measured at T=T_c-10°C

계열 화합물의 알킬 탄소수에 대한 상전이온도 및 형태로 N*상이 사라지고, K-Sc*, SA-I의 polymesomorphism이 나타남을 알 수 있다. 알킬 탄소수 증가에 따른 Sc*상 온도범위는 큰 변화가 없었으나, SA상의 온도범위는 합성된 3종류의 화합물 가운데 가장 넓은 범위를 나타냈다.

Table 3은 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylbutanoyloxybiphenyl 계열 화합물에 대한 상전이 온도와 전이형태를 나타낸다. 이 결과에 의하면 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(2S)-2-chloro-3-methylbutanoyloxybiphenyl 계열 화합물들은 Table 1와 2에 나타난 다른 계열 화합물들 보다 액정상의 온도범위가 넓고, 투명점(C.P) 온도가 높음을 보여준다. 이러한 현상은 광학 활성기의 길이가 다른 종류의 화합물 보다 짧아져 분자장축 방향의 인력이 증가하였기 때문으로 생각된다.

Table 1-3에 의하면, 합성된 18가지 4-(4-

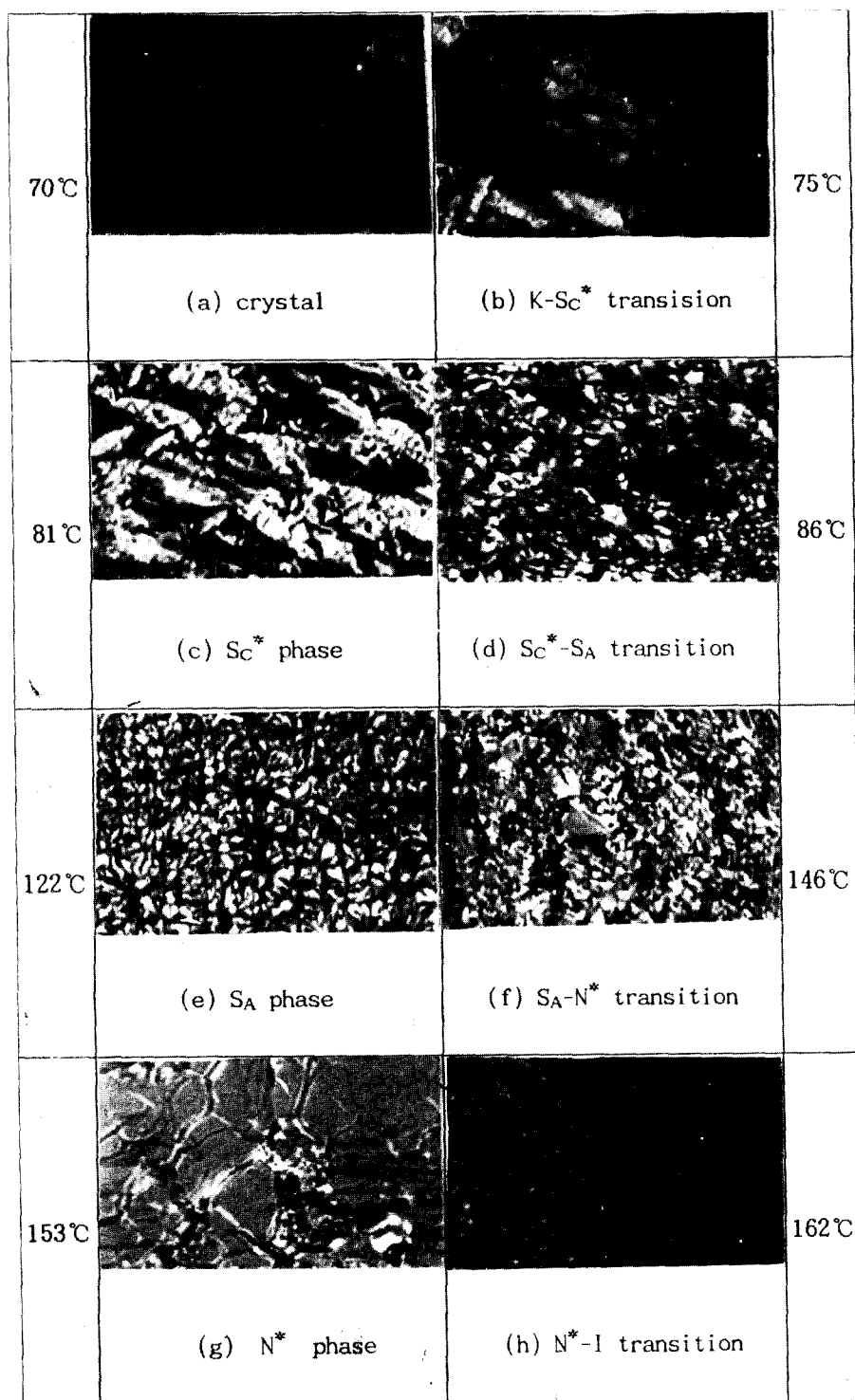


Figure. 4. Photomicrograph of 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl.(cross polarized, X100) ;

(a) crystal, (b) K-Sc* transition, (c) Sc* phase, (d) Sc*-SA transition, (e) SA phase, (f) SA-N* transition, (g) N* phase, (h) N*-I transition

alkyloxybenzoyloxy)-4'-(S)- α -chloro-alkanoxybiphenyl 계열 화합물들 가운데 alkyloxy group의 탄소수가 5-6인 화합물은 액정상을 나타내지 않았으나 나머지 12가지 화합물(탄소수가 7-10)은 모두 액정상을 나타내었으며, 합성된 3종류 액정화합물의 녹는점(m.p.) 온도 역시 비슷함을 알 수 있다. 이러한 현상은 3종류의 액정 화합물이 광학 활성기만 다를 뿐, 나머지 구조는 유사하여 분자 쌓임 밀도(molecular packing density)에 큰 차이가 없기 때문으로 생각된다.

한편, 동일한 종류의 화합물의 탄소수 증가에 따른 상전이 온도의 우수-기수 효과(odd-even effect)는 본 화합물에서 나타나지 않았다.

Figure 4에 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-(S)- α -chloro-alkanoxybiphenyl(8) 계열 액정화합물 중 대표적인 물질인 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl의 다양한 액정상 및 상전이점에서의 변화를 편광현미경으로 관찰하여 수록하였다. (a)는 결정성 고체를 표시하며, (b)는 K-S_C* 상전이점에서의 상변화 사진으로 결정성 고체 사이사이에서 S_C*의 구조가 나타남을 볼 수 있다. (c)는 chiral S_C*의 전형적인 focal-conic 구조를 나타내며, (d)는 S_C*-S_A 전이상태로서 S_A상 중간 중간에 S_C*상에서 나타나는 focal-conic 형태의 높기가 형성되어 있음을 알 수 있다. (e)는 S_A의 완벽한 nucleation을 보여주며, (f)는 S_A-N* 전이점을 나타내는 것으로 S_A의 전형적인 nucleation 사이 사이에 N*상이 생겨나고 있음을 볼 수 있다. (g)는 N*상의 전형적인 그물 구조를 나타내며, (h)는 N*-I전이로서 N*상이 점차 사라져 가고 등방성 액체(I)로 전이되고 있음을 알 수 있다.

이러한 상전이에 대한 시차주사열분석기(DSC) 결과를 Figure 5에 수록하였다. Figure 5는 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl에 대한 DSC 데이터로 4개의 피크가 존재하는데 각 피크는 상전이에 대한 전이점으로 좌측부터 K→S_C*→S_A→N*→I의 polymesomorphism이 나타남을 알 수 있다. K-S_C*전이 피크가 결정 격자를 파괴하는 데 가장 많은 에너지가 흡수

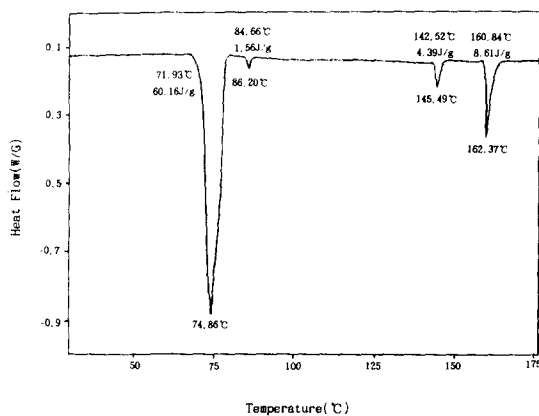


Figure 5. Difericrograph of 4-(4-decyloxybenzoyloxy)-4'-(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxybiphenyl.

되므로 가장 큰 엔탈피를 갖고, N*-I 전이 피크는 액정상에서 액체로의 분자재배치가 일어나므로 둘째로 큰 엔탈피를 갖고, S_A-N*의 전이는 액정의 smectic 분자층을 파괴하는 데 에너지가 흡수되므로 3번째의 크기의 엔탈피를 갖고, S_C*-S_A 전이는 smectic 분자의 정사도만을 변화시키므로 가장 적은 엔탈피 피크를 나타낸다.¹⁹⁾

3. 자발분극

자발분극 측정은 본 연구실에서 이미 발표된 방법¹⁵⁾에 의해 행하였으며, 측정된 데이터를 Table 1-3에 수록하였다.

Table 1-3에 의하면 biphenyl ester계열 강유전성 액정은 T=T_C-10°C에서 10⁻⁷C/cm²단위의 매우 큰 자발분극을 지니고 있음을 알 수 있다.

알킬 탄소수의 의존성을 살펴보면, non-chiral부분의 알킬기 탄소수 증가에 따라 자발분극이 크게 감소함을 알 수 있는데, 이러한 현상은 탄소수 증가에 따라 중심 그룹과의 거리가 멀어져 분자내부 회전이 쉽게 일어나 자발분극이 감소한 것으로 생각된다. chiral group의 경우 역시 알킬 탄소수 증가에 따라 자발분극이 약간 감소하는 것을 알 수 있는데, 이러한 현상은 분자 내부 회전에 따른 입체장애²⁰⁾(steric hinderence)로 설명 가능하다. Chiral 그룹의 탄소 사슬수가 같은 경우 chiral 그룹의 (2,3)치환체를 갖는 iso-leucine 유도

체 화합물이 (2,4)치환체를 갖는 leucine 유도체 화합물보다 더 큰 자발분극을 갖는데 이러한 결과는 Inukai와 그의 공동 연구자²¹⁾의 연구와 같은 결과를 보여준다.

Chiral중심을 하나 갖는 강유전성 액정물질인 DOBAMBC[4-decyloxybenzylidene-4'- α -amino-(S)-2-methylbutyl cinnamate]²²⁾와 HOBACPC[4-hexyloxybenzylidene-4'-amino-2-chloropropylcinnamate]²³⁾의 경우 비대칭 탄소에 연결된 분자 쌍극자 모멘트의 회전과 진동으로 인해 $10^{-9}\text{C}/\text{cm}^2$ 및 $10^{-6}\text{C}/\text{cm}^2$ 크기의 자발분극을 나타내는 데 비해 본 연구에서 합성된 강유전성 액정은 총 18개 중 6개는 chiral 중심을 2개 가지며 비대칭 탄소에 극성이 큰 치환체를 갖으므로 $10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ 단위의 큰 자발분극을 나타냄을 알 수 있다. 또한, chiral 중심이 하나인 12개의 액정화합물 역시 비대칭 탄소의 할로젠 치환체의 영향으로 $10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ 단위의 큰 자발분극을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 chiral group과 인접한 ester(-COO-)기와 할로젠 치환체의 비대칭 탄소가 강한 상호작용을 일으켜 분자 내부 회전을 제한하므로 $10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ 단위의 큰 자발분극을 나타낸 것이라 생각된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 biphenyl ester 계열의 새로운 강유전성 액정물질을 합성하여 그 액정상 및 전이형태를 조사하고, 강유전성 액정상에서의 자발분극을 측정하였다.

4-(4-n-Alkyloxybenzoyloxy)-4'-(S)- α -chloro-alkanoyloxybiphenyl(8) 계열 액정 화합물은 4-(4-alkyloxybenzoyloxy)-4'-hydroxybiphenyl(4)과 (S)-2-chloro-3-methylpentanoyl chloride(7)로 부터 약 86%의 수율로 합성하였다.

합성된 총 18개의 biphenyl ester 계열 화합물은 non-chiral 탄소길이가 5, 6일 때 중간상이 나타나지 않지만, 나머지 12개(알킬 탄소수가 7-10)의 화합물에서는 chiral smectic C 상이 나타났으며, 이들 중 8가지는 $K \rightarrow S_C^* \rightarrow S_A \rightarrow N^* \rightarrow I$ 의 상전이를 나타내고, 4가지는 $K \rightarrow S_C^* \rightarrow N^* \rightarrow I$ 의 상전이 형태를 나타내었다.

이 계열 화합물들은 non-chiral 탄소길이의 증가에 따른 액정상 전이온도 변화에서 일정

한 규칙성을 발견할 수 없었으며, chiral group의 알킬 탄소길이에 따라 투명점 온도가 증가함을 알았다.

또한, non-chiral부분의 알킬 탄소수 증가에 따라 S_A 상 온도범위가 넓어지고, N^* 상 온도 범위가 좁아짐을 알 수 있었으며, chiral group 알킬 탄소수 증가에 따라 자발 분극이 약간 감소함을 알았다.

합성된 새로운 biphenyl ester 계열 강유전성 액정물질은 $10^{-7}\text{C}/\text{cm}^2$ 정도의 큰 자발분극을 가지므로, 낮은 자발분극을 갖는 S_C^* 혼합물의 전기광학 특성 개선제로 사용할 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. N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980).
4. J. W. Goodby and T. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 175 (1984).
5. J. W. Goodby and E. Chin, T. M. Leslie, J. M. Geary, and J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4729 (1986).
6. M. A. Handschy, *Ferroelectrics*, **59**, 69 (1984).
7. S. T. Lagerwall and I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **114**, 151 (1984).
8. H. Takezoe, K. Kando, K. Miyasato, S. Abe, T. Tsuchiya, A. Fukuda, and E. Kuze, *Ferroelectrics*, **58**, 55 (1984).
9. Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**, 1 (1987).
10. H. Nohira and S. Nakamura, *Ferroelectrics*, **84**, 163 (1988).
11. D. M. Walba, S. C. Slater, W. N. Thurmews, N. A. Clark, M. A. Handschy, and F. Sapon, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5210 (1986).
12. K. Yoshino, H. Taniguchi, and M. Ozaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 452 (1988).
13. J. Yoshino, K. Nakao, and M. Ozaki, 11th Intern. Liq. Cryst. Conference (1986).
14. Ch. Bahr, and G. Heppke, *Mol. Cryst. Liq.*

- Cryst. Lett., **4**, 31 (1986).
15. 전영재, 한국재료학회지, **3**, 1, 72 (1993).
16. H. Gilman, A. T. Roos, and N. J. Beaber, J. Am. Chem. Soc., **62**, 346 (1940).
17. S. L. Shapiro and D. D. Lawson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 201 (1959).
18. T. Ikejiri, J. Org. Chem., **40**, 2960 (1975).
19. R. S. Porter and F. J. Kahl, Thermal Analysis, **1**, 555 (1969).
20. G. Decobert and J. C. Dubois, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **144**, 109 (1987).
21. T. Inukai, and A. Fukuda, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **141**, 251 (1986).
22. L. M. Blinov, V. A. Balikalov, M. I. Barnik, L. A. Beresnev, E. P. Pozhidayev and S. V. Yablosky, Liquid Crystals, **2**, 121 (1987).
23. P. Keller, L. Liebert and L. Strzeleck, J. de Phys.(Paris) C37, 3 (1976).