

Hexaazatriphenylene을 이용한 새로운 액정화합물의 합성 및 성질에 관한 연구

鄭龍錫* · 黃東珍 · 辛永國

충북대학교 자연과학대학 화학과

(1994. 3. 24 접수)

Syntheses and Properties of New Liquid Crystalline Compounds Derived from Hexaazatriphenylene

Yongseog Chung*, Dong-Jin Hwang, and Young-Kook Shin

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

(Received March 24, 1994)

액정상의 존재는 1888년 독일의 Reinitzer¹에 의하여 처음 관찰된 이래 현재 디지털 표시장치 등과 같은 전기광학 분야에서 넓게 사용될 뿐만 아니라 TV와 천연색 스크린에도 이용되는 등 팔목할만한 발전이 이루어졌다. 1977년 Chandrasekhar이 hexa-substituted benzene이 매우 점도가 높고 이방성을 가진 새로운 형태의 mesophase를 이룬다는 것을 발견한 이래² 이들 새로운 형태의 디스크형 액정에 관한 연구들이 활발하게 진행되고 있다³. Discotic mesophase는 일반적으로 3, 4, 6 혹은 8개의 길고 유연한 탄화수소 사슬을 benzene이나 triphenylene같은 평평한 방향족 분자의 주위에 대칭적으로 결합시킴으로써 얻어질 수 있다. Benzene이나 triphenylene 외에도 truxene, anthraquinone, phthalocyanine, porphyrin, cyclotetraeratrlyene 등의 유도체들도 디스크형 액정을 이룬다⁴⁻⁸. 디스크형 액정을 이루는 방향족 분자들은 기둥형으로 쌓이며, 현재까지 합성된 mesogen의 수가 적음에도 불구하고 D_{6h} (hexagonal ordered columnar phase), D_{6d} (hexagonal disordered columnar phase), D_{2d} (rectangular disordered columnar phase), N_D (nematic phase) 그리고 N_D^* (twisted nematic or cholesteric phase) 등 여러가지 새롭고 중요한 phase를 나타낸다. 본 연구에서는 triphenylene의 1,4,5,8,9,12 위치를 질소로 치환하여, 분자 주위에 금속이온을 결합할 수 있는

일련의 새로운 discotic liquid crystalline hexaazatriphenylene 화합물들을 합성하여 그들의 액정성 및 성질들을 연구, 조사하였다.

실 험

합성에 사용된 glyoxal, diaminomaleonitrile, trifluoroacetic acid 등은 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 용매는 Junsei사제 특급시약을 정제하지 않고 사용하였다. 녹는점은 electrothermal melting point 측정장치를 사용하여 얻었으며 보정은 하지 않았다. ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼은 Bruker사의 FT-NMR (300 MHz)를, DSC thermogram은 Dupont 910 differential scanning calorimeter를 사용하여 얻었다. 이 때 가열속도는 10°C/min이었다. 액정상의 optical texture는 hot-stage(Mettler FP-82)를 부착한 polarizing microscope(Nikon HFX-1D)를 사용하여 얻었으며 원소분석 결과는 한국화학연구소에 의뢰하여 얻었다.

Hexaazatriphenylene hexamethyl ester (1). Czarnik의 방법에 따라⁹ 합성한 HAT-hexacarboxylic acid(500 mg)을 methanol(100 ml)에 넣고 소량의 진한 황산을 가한 후 10시간 동안 reflux시켰다. 생성된 침전물을 여과시키고 methanol로 씻어준 다음 acetonitrile 용액에서 재결정시켰다(수득률: 85%).

dec. >250°C, ¹H-NMR [(CD₃)₂SO] δ 4.20; ¹³C-NMR [(CD₃)₂SO] δ 164.05, 145.11, 142.26, 53.66.

Hexaazatriphenylene hexabutyl ester (2). 벤젠 (80 ml)에 HAT-hexacarboxylic acid(200 mg, 0.4 mmol), 과량의 1-butanol(20 ml, 220 mmol), 그리고 서너방울의 진한 황산을 가한 후 48시간 동안 환류시키면서 반응 중 생성된 물은 Dean-Stark 장치에 의해서 제거했다. 반응물을 실온으로 식히고 용매를 제거한 후 클로로포름으로 추출하여서 중류수로 씻고 무수 MgSO₄로 건조시켰다. 감압하에서 농축시킨 다음 column chromatography(hexane/ethyl acetate=3:1)로 분리한 후 *n*-hexane으로 재결정하여 연한 갈색의 바늘상 화합물을 얻었다(110 mg, 33%). mp. 96~98°C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 4.52(t, 12H), 1.79~1.89(m, 12H), 1.43~1.56(m, 12H), 0.87(t, 18H); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 163.79, 147.22, 141.37, 67.30, 30.38, 19.08, 13.70.

Hexaazatriphenylene hexapentyl ester (3). 벤젠 (50 ml)에 HAT-hexacarboxylic acid(200 mg, 0.4 mmol), 1-pentanol(20 ml, 185 mmol), 그리고 소량의 진한 황산을 넣은 후 화합물 2의 합성과 같은 방법으로 바늘상의 연노란 화합물 3을 얻었다(170 mg, 46%). mp. 67~69°C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ 4.51(t, 12H), 1.81~1.90(m, 12H), 1.32~1.49(m, 24H), 0.92(t, 18H); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 163.77, 147.22, 141.38, 67.57, 28.04, 22.90, 22.29, 13.92.

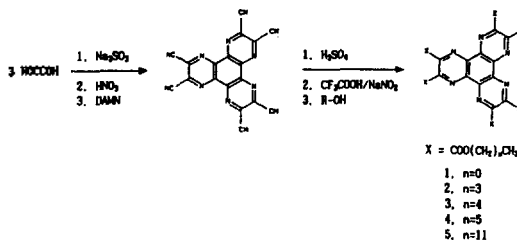
Hexaazatriphenylene hexahexyl ester (4). 벤젠 (30 ml)에 HAT-hexacarboxylic acid(100 mg, 0.2 mmol), 1-hexanol(13 ml, 104 mmol), 소량의 진한 황산을 넣은 후 화합물 2의 합성과 같은 방법으로 반응시킨 후 메탄올로 재결정하여 얻은 황색의 화합물 4를 얻었다(30 mg, 15%). ¹H-NMR(CDCl₃) δ 4.51(t, 12H), 1.80~1.90(m, 12H), 1.31~1.45(m, 36H), 0.90(t, 18H); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ 163.77, 147.24, 141.24, 67.57, 31.40, 28.32, 35.48, 22.52, 14.0. Anal. calc. for C₅₄H₇₈O₁₂N₆: C, 64.65; H, 7.83; N, 8.38; found: C, 64.64; H, 7.92; N, 8.51.

Hexaazatriphenylene hexadodecyl ester (5). HAT-hexacarboxylic acid(100 mg, 0.2 mmol)를 acetic anhydride(10 ml)에 넣고 115°C에서 20분 정도 반응시킨 후 acetic anhydride를 감압하에서 제

거하여 얻은 HAT-hexacarboxylic acid trianhydride를⁹ 더 정제하지 않고 THF(10 ml)에 녹인 후 1-dodecanol(1.5 g)과 소량의 *p*-toluenesulfonic acid를 넣고 6시간 동안 환류시킨 다음 벤젠(25 ml)를 넣고 Dean-Stark 장치로 물을 제거하며 72시간 동안 환류시켰다. 감압하에서 용매를 제거한 후 나온 반응물을 클로로포름(20 ml)에 녹이고 5% NaHCO₃ 수용액(50 ml)으로 씻어주었다. 분리된 유기층을 MgSO₄로 건조시킨 후 농축시키고 컬럼 크로마토그래피(hexane/ethyl acetate=3:1)로 분리한 다음 에탄올로 재결정하여 화합물 5를 얻었다(48 mg, 16%). ¹H-NMR(CDCl₃) δ 4.50(t, 12H), 1.82~1.87(m, 12H), 1.23~1.44(m, 108H), 0.85(t, 18H). Anal. calc. for C₉₀H₁₅₀O₁₂N₆: C, 71.67; H, 10.03; N, 5.57; found: C, 71.31; H, 10.16; 5.67.

결과 및 고찰

중심출발물질인 HAT-hexacarbonitrile은 Czar-nik의 방법에 따라⁹ hexaketocyclohexane과 diaminomaleonitrile(DAMN)의 축합반응으로 합성하였다. Hexaketocyclohexane은 glyoxal의 self-condensation 반응으로부터 얻은 sodium tetrahydroxyquinone을 산화시켜 얻었다¹⁰. 산화반응시 온도조절이 매우 중요한데 온도가 60°C 이상으로 올라가면 생성물이 형성되지 않았다. HAT-hexacarboxamide은 HAT-hexacarbonitrile 유도체를 진한 황산으로 48시간 동안 가수분해하여 얻었으며, 이 HAT-hexacarboxamide 유도체로부터 HAT-hexacarboxylic acid를 만들었다. NaOH로 가수분해시켜 만들 수 있을 것으로 기대하였으나 반응이 가지 않아 TFA/NaNO₂로 처리하여 HAT-hexacarboxylic acid 유도체를 합성하였다. HAT-hexacarboxylic acid를 벤



Scheme 1.

젠 용매하에서 과량의 알콜과 반응시켜 HAT-hexaester 유도체를 합성하였다(Scheme 1). HAT-hexacarboxylic acid가 벤젠 용매에 잘 녹지 않았으나 반응이 진행함에 따라 조금씩 녹아 들어갔으며 일반적으로 24시간 이후 완전히 용액상태가 되었다. HAT-hexacarboxylic acid와 1-dodecyl alcohol과의 반응에 있어서는 반응이 잘 진행되지 않아, HAT-hexacarboxylic acid를 acetic anhydride로 처리하여 얻은 HAT-hexacarboxylic acid trianhydride를 THF/benzene 용매하에서 반응시켜 원하는 생성물을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 합성한 HAT-hexaester 유도체들은 최근 많은 연구가 진행되고 있는 disc type liquid crystal에 있어서 aromatic core를 이루는 것¹¹ 중 하나인 triphenylene의 1,4,5,8,9,12 위치에 질소를 치환시킴으로써 만든 새로운 discotic mesogen이다. 또한 이들 질소원자들은 금속 원자를 잡을 수 있는 binding site를 형성하는데, 현재까지 연구가 진행된 모든 metallo discotic 화합물들이 일반적으로 가운데 하나의 금속을 가지고 있는데 비하여 이 HAT-유도체들은 분자 주위로 3개의 금속이온을 가질 수 있다. 열시차분석기(DSC)에 의하여 분석해 본 결과 이들 HAT-hexaester 유도체들의 액정성은 alkyl group의 길이에 따라 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. Alkyl기가 hexyl기보다 짧은 경우 즉, methyl ester 유도체는 250°C 이상에서 분해되었고, butyl-, pentyl ester 유도체는 액정상을 나타내지 않고 결정상에서 등방성 액체로 직접 전이하였으며,

그들의 녹는점은 alkyl기가 길어짐에 따라 급격하게 낮아지는 것을 볼 수 있었다. Alkyl기의 탄소수가 5보다 큰 hexyl기로 바뀐 경우부터 액정상을 보여 주었는데, 이 사실로부터 HAT-hexaalkyl ester 유도체가 액정상을 나타내기 위한 최소한의 알킬기의 길이는 hexyl기여야 한다는 것을 알 수 있었다. DSC 및 hot-stage를 부착한 polarizing microscope로 HAT-hexahexyl ester를 관찰한 결과, 49~54°C 사이에서 mesophase를 나타내었다. HAT-hexahexyl ester 유도체의 DSC thermogram을 보면 액정상태에서 등방성 액체로 넘어가는 온도 T_i 가 나타나 있지 않았는데 이는 액정상을 보여주는 온도 범위가 너무 작아 두 peak가 서로 겹쳐진 것으로 생각된다. 이 온도 범위에서의 액정상은 편광 현미경으로 확인하였으며, 결정상이 아닌 것을 알아보기 위하여 유리판을 밀면서 확인하였다. 결정상인 경우는 액정의 경우와 달리 texture가 깨지기 때문에 쉽게 알아볼 수가 있었다. HAT-hexahexyl ester가 53°C 근처에서 mesophase를 형성함에 따라 알킬기를 hexyl기보다 훨씬 더 긴 dodecyl기로 바꾸어 hexadodecyl ester 유도체를 합성하였다. 알킬기가 길어짐에 따라 녹는점이 낮아지는 것을 알았기 때문에 실온에서 액정상을 얻을 수 있으리라 예상했으나 DSC 및 polarizing microscope로 관찰한 결과 50~59°C 사이에서 mesophase를 보여주었다. 이는 탄화수소 사슬이 길어짐에 따라 인력이 증가하게 되고 따라서 녹는점(T_m) 및 등방성전이온도(T_i)가 더 높은 온도에서 나타난다고 생각된다. Hexadodecyl ester 유

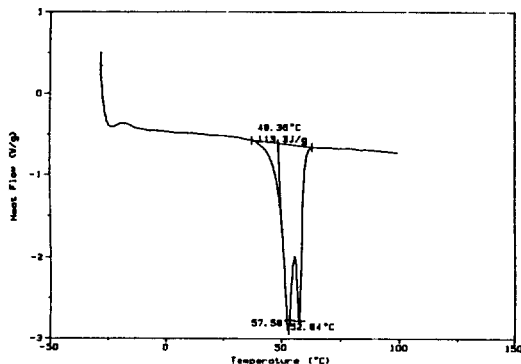


Fig. 1. DSC thermogram of HAT-hexadodecyl ester (5).

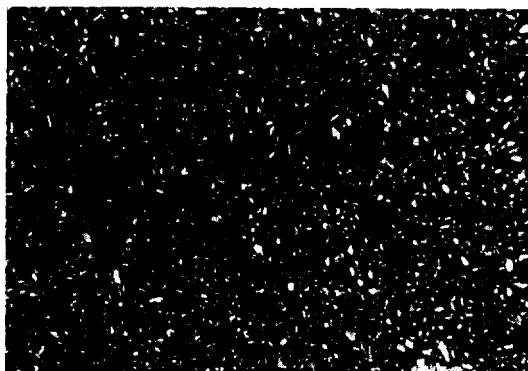


Fig. 2. Optical polarized micrograph (100X) of HAT-hexadodecyl ester (5) taken at 55°C.

도체의 DSC thermogram 및 optical polarizing microscope를 Fig. 1과 2에 보여주었다. HAT-hexadodecyl ester 유도체의 DSC thermogram은 T_m 및 T_i 를 정확하게 나타내 주고 있으나 아직도 두 피크가 약간 겹쳐진 것을 알 수 있다. 또한 DSC thermogram으로부터 HAT-hexadodecyl ester 유도체의 경우 ΔH_f 가 다른 액정화합물보다 훨씬 크다는 것을 볼 수 있는데, 즉 이 유도체의 경우 액정상의 분자질서도가 매우 크다는 것을 알 수 있다. 액정상에 대한 더 자세한 characterization은 X-ray diffraction pattern을 조사하여야 가능하며 이에 대한 연구는 현재 진행 중이다. HAT-hexahexyl ester와 HAT-hexadodecyl ester 유도체의 경우 DSC thermogram을 보면 냉각곡선이 나타나 있지 않는데 이들 화합물의 과냉각이 몹시 커서 냉각시 피크가 나타나지 않아 냉각곡선을 그리지 않았으나, 가열곡선에서 mesophase에서 등방성 액체로 전이하는 것을 명확하게 볼 수 있다. 등방성 액체로 된 화합물을 밤새도록 놔두면 서서히 결정상태로 되돌아왔는데, 이와 같은 액정상과 등방성 액체의 전이가 냉각곡선에서는 나타나지 않고 가열곡선에서만 나타나는 것은 매우 드문 경우로 흥미로운 사실이다.

본 연구는 1992년 교육부 지원 한국학술진흥재단의 신진과제 학술 연구 조성비 지원에 의하여 수행되었으며 연구에 많은 도움을 준 한국화학연구소의 노재성 박사와 이명수 박사에게 아울러 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Reinitzer, F.; *Monatsch. Chem.* **1988**, *9*, 421.
2. Chandrasekhar, S.; Shadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana* **1977**, *9*, 471.
3. (a) Destrade, C.; Foucher, P.; Gasparoux, H.; Tinh, N. H.; Levelut, A. M.; Malthete, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *106*, 121; (b) Chandrasekhar, S. *Philos. Trans. R. Soc. London* **1983**, *A309*, 93; (c) Ohta, K.; Takagi, A.; Muroki, H.; Yamamoto, I.; Matsuzaki, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *147*, 15; (d) Piechocki, C.; Simon, J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *149*, 115; (e) Blanzat, B.; Barthou, C.; Tercier, N.; Andre, J.; Simon, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6193; (f) Kreuder, W.; Ringsdorf, H. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 807; (g) Wenz, G. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, *6*, 2577.
4. (a) Destrade, C.; Foucher, P.; Gasparoux, H.; Tinh, N. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *106*, 121; (b) Destrade, C.; Malthete, J.; Gasparoux, H.; Tinh, N. H. *Phys. Lett.* **1980**, *78A*, 82.
5. Piechocki, C.; Simon, J.; Skoulios, A.; Guillon, D.; Weber, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5245.
6. Gooby, J. W.; Robinson, P. S.; Boon-Keng, T.; Cladis, P. E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Cryst. Lett.* **1980**, *56*, 303.
7. Percec, V.; Cho, C. G.; Pugh, C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 3227.
8. Percec, V.; Cho, C. G.; Pugh, C.; Tomazos, D. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1164.
9. Kanakarajan, K.; Czarnik, A. W. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5241.
10. Fatiadi, A. J.; Suger, W. F. *Organic Syntheses*; Wiley: New York, Collect. Vol. V, p 1011.
11. Gregg, B. A.; Fox, M. A.; Bard, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1134.
12. Giround-Godquin, A. M.; Maitlis, P. M. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 375.