

새로운 H-자형 이메소겐 화합물의 액정특성에 치환기가 미치는 효과

朴柱勲* · 陳政一†

호서대학교 생명과학과

†고려대학교 화학과

(1998. 1. 22 접수)

The Effect of Substituents on the Liquid Crystalline Behavior of New H-Shaped Dimesogenic Compounds

Joo-Hoon Park* and Jung-Il Jin†

Department of Life Sciences, Hoseo University, Choongnam, 336-795, Korea

†Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 22, 1998)

요약. 새로운 이메소겐 액정화합물들을 합성하였고, 이들의 열적 및 액정 성질을 DSC와 가열편이 부착된 편광현미경을 사용하여 조사하였다. 이 화합물들 즉, 1,10-bis[2,5-bis(4-substitutedphenoxy)phenoxy]decane은 "H-자형" 이합체 대칭화합물의 구조로 중앙의 테레프탈로일 단위에 oxydecamethyleneoxy 격자를 통하여 상호 연결된 두개의 bis(p-substitutedphenoxy)terephthalate 단위로 이루어졌다. 메소겐의 치환기는 X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂, -CF₃, -OC₆H₅, -CN 및 -C₆H₅로 바꾸어 보았다. X=-OC₆H₅, -CN과 -C₆H₅ 화합물은 단방성 네마틱액정이었으며 이에 비하여 X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂와 -CF₃는 액정이 아니었다. 이 화합물들의 네마틱 그룹 효율은 -C₆H₅ > -CN > -OC₆H₅ 순이었다.

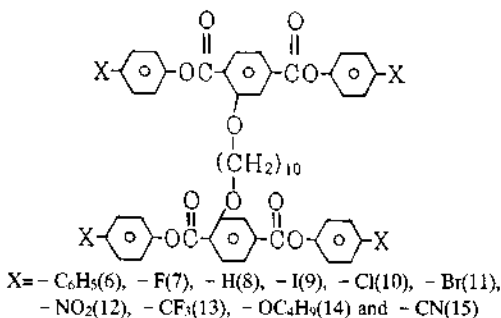
ABSTRACT. A series of new dimesogenic compounds were prepared and their thermotropic and liquid crystalline properties were studied by differential scanning calorimetry and on a hot-stage of a polarizing microscope. These compounds, 1,10-bis[2,5-bis(4-substitutedphenoxy)phenoxy]decane, consist of two bis(p-substitutedphenoxy)terephthalate units interconnected through a oxydecamethyleneoxy spacer on the central terephthaloyl units resulting in the structure of "H-shaped" dimeric twin compounds. The terminal substituent groups were changed; X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂, -CF₃, -OC₆H₅, -CN and -C₆H₅. The compounds with X=-OC₆H₅, -CN and -C₆H₅ were monotropically nematic. In contrast, the compounds with X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂ and -CF₃ were non-liquid crystals. The nematic group efficiency of these compounds was in the order of -C₆H₅ > -CN > -OC₆H₅.

서론

물질의 제 4 상태로 알려진 액정화합물은 열에 의하여 액정상을 형성하는 열방성액정(thermotropic liquid crystals)과 임계농도 이상에서 액정상을 형성하는 유방성액정(lyotropic liquid crystals)으로 크게 대별할 수 있는데, 열방성액정은 적당한 메소겐과 유연격자의 결합에 의한 특수한 분자구조를 가질 때 가능하다.^{1,2} 수많은 열방성 액정화합물이 전기시계, 계산기, 측정기의 디지털 표시장치, 원격조정 교통신

호판, 특수유리창, 광학적 기억장치, 천연색 TV스크린 등에 광범위하게 이용되고 있다. 상업적으로 널리 이용된 이러한 액정 화합물의 구조는 일반적으로 하나의 메소겐과 유연격자를 갖는 단순한 분자구조가 주종을 이루었다.³⁻⁶ 그러나 최근에 이르러 액정 과학자들은 액정화합물의 다양한 분자구조와 액정성에 큰 관심을 갖게 되었다. 그리하여 중앙에 메소겐을 가지며 양단에 유연격자를 갖는 직선형 화합물,^{5,7-10} 중앙에 유연격자를 갖고 양단에 메소겐을

갖는 직선형 이메소젠 화합물,¹¹⁻¹⁶ 메소젠과 유연격자를 교대로 갖는 화합물,¹⁷⁻²¹ 메소젠을 모체로 하여 결가지에 유연격자를 갖는 T-자형 화합물,^{22,23} 메소젠을 중심으로 하여 양쪽 결가지에 유연격자를 갖는 +-자형 화합물,^{22,24} 또한 메틸렌기를 다리로서 Schiff-base 메소젠을 연결한 H-자형,^{25,26} 황과 산화황을 다리로서 하여 메소젠을 연결한 H-자형 화합물들이 합성 보고 되었다.^{27,28} 아울러 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 살펴보기 위하여 메소젠의 구조를 변경시킨다든지, 메소젠의 치환기 효과를 살핀다든지, 유연격자의 형태와 길이를 변화시키는 등 분자구조를 조직적으로 변화시켜서 이들이 액정성에 미치는 효과와 영향을 체계적으로 연구하고 있다. 본 연구에서는 새로운 H-자형 액정의 합성과 특성 규명을 목적으로 아래와 같이 강직한 이에스테르 형태 메소젠 구조를 양단에 가지며, 대칭인 메소젠 사이에 oxydecamethyleneoxy 유연격자를 위치하게 하고, 메소젠의 네 말단에 X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂, -CF₃, -OC₄H₉, -CN 및 -C₆H₅ 등의 치환기를 도입하여, 이들 치환기가 화합물의 물성 및 액정성에 미치는 영향을 살펴보고, 치환기가 액정 안정성에 미치는 그룹 효율(group efficiency)도 조사하였다.



실험

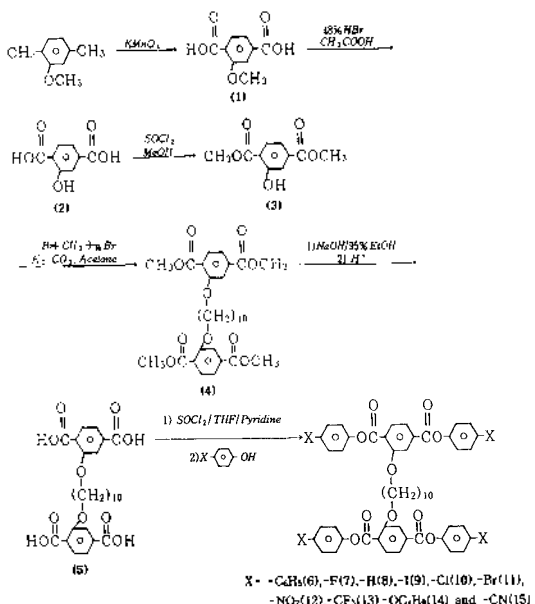
시약 및 기기. 합성에 사용된 2,5-dimethylanisole, K₂CO₃, 1,10-dibromodecane, NaOH, phenol, p-fluorophenol, p-chlorophenol, p-bromophenol, p-iodophenol, p-nitrophenol, p-trifluoromethylphenol, p-butoxyphenol, p-cyanophenol 및 p-phenylphenol은 Aldrich사 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였고, 용매들은 문헌의²⁹ 방법에 따라 정제하여 사용하였다. 화합물의 적외선 흡수 스펙트럼은 Perkin-Elmer

IR Spectrometer 710B를, 핵자기공명 스펙트럼은 Varian Associates EM 360A로 얻었고, 원소분석기는 Perkin-Elmer CHN analyzer를 이용하였다. 화합물의 열적거동은 질소 기류하에서 du Pont DSC 910을 사용하여 가열 및 냉각속도 10 °C/min로 살펴 보았다. 온도 보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준 물질로 이용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-2)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)를 사용하여 조사하였다.

화합물의 합성. 최종화합물인 1,10-bis[2,5-bis(4-substitutedphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane들의 합성 경로는 아래 Scheme 1과 같다.

2-Methoxyterephthalic acid (1). 2,5-Dimethylanisole(35 mL, 0.25 mol)에 H₂O(3.5 × 10³ mL), KMnO₄(235 g, 1.5 mol)을 가한 후 6시간 정도 환류시켰다. 실온까지 식힌 후 MnO₂를 걸러낸 무색 투명한 여과액에 5N HCl로 pH=3까지 산성화 시키고, 증류수로 닦아준 후, 에탄올과 증류수의 혼합용매(1/1, v/v)로 재결정 하였다. 수득률은 38.8 g(80.0%)였고, 녹는점은 299-301 °C(문헌치: 267-268 °C)³⁰였다.

2-Hydroxyterephthalic acid (2). 2-Methoxyterephthalic acid (1) (10.0 g, 0.05 mol)를 400 mL 아세트산 용액에 녹인 후 48% HBr (30 mL, 0.26 mol)을 가하고 4시간 동안 환류 시켰다. 생성된 침전을 모으



Scheme 1. Synthesis of H-Shaped Compounds.

고 증류수로 닦은 후, 아세톤과 증류수의 혼합용매 (1/2, v/v)로 재결정하였다. 수득률은 8.2 g(90%)이었고, 녹는점은 317-320 °C(문헌치: 317-320 °C)³¹였다.

Dimethyl 2-hydroxyterephthalate (3). 2-Hydroxyterephthalic acid (2) (4.5 g, 2.5×10^{-2} mol)를 200 mL 메탄올에 녹이고, SOCl₂ 20 mL를 적가하였다. 실온에서 10시간 반응시킨 후 과량의 증류수에 붓고, 10% NaHCO₃ 용액으로 중화시켰다. 얻어진 침전을 증류수로 4차례 닦아 주었고, 건조시켰으며, 수득률은 4.9 g(82.6%)이었고, 녹는점은 94-96 °C(문헌치: 92-93 °C)³²였다.

1,10-Bis[2,5-di(methoxycarbonyl)phenoxy]decane (4). Dimethyl 2-hydroxyterephthalate (3) (5.3 g, 2.5×10^{-2} mol), 1,10-dibromodecane(3.0 g, 1.0×10^{-2} mol), K₂CO₃(4.1 g, 3.0×10^{-2} mol)와 tetrabutylammonium bromide(0.4 g)을 200 mL 아세톤에 녹인 후 질소 기류하에서 18시간 동안 환류 시키고, 실온까지 식혔다. 반응 혼합물을 0.5 M K₂CO₃ 용액에 부어 침전을 얻었고, 증류수로 3번 닦아준 후 에탄올로 재결정하였다. 수득률은 11.8 g(85.0%)였고 녹는점은 124-125 °C 였다. IR(KBr, cm⁻¹): 2948 (aliphatic C-H stretch), 1727(C=O stretch), 1290과 1230(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 1.28-1.58(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.79-1.92(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.89-3.98(s, 12H, -CH₃), 4.05-4.17(t, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 7.59-7.82(m, 6H, Ar). Anal. Calcd for C₃₀H₃₈O₁₀: C, 64.52; H, 6.81%. Found: C, 64.43; H, 6.72%.

1,10-Bis[2,5-dicarboxyphenoxy]decane (5). 1,10-Bis[2,5-di(methoxycarbonyl)phenoxy]decane (4) (4.5 g, 0.8×10^{-2} mol)을 95% 에탄올에 녹이고, NaOH (1.3 g, 3.3×10^{-2} mol)을 가하였다. 반응 혼합물을 6시간 동안 환류 시킨 후, 실온까지 식혀서 차가운 증류수에 붓고 5 N HCl로 산성화 시켰다. 얻어진 생성물을 증류수로 닦은 후 에탄올과 THF 혼합용매 (10/1, v/v)로 재결정하였다. 수득률은 3.4 g(84.0%)였고, 녹는점은 256-257 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3500-2400(acid O-H stretch), 1692(C=O stretch), 1300과 1243(ether C-O stretch). ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ ppm): 1.18-1.24(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.70-1.81(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 4.05-4.11(t, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 7.52-7.78(m, 6H,

Ar). Anal. Calcd. for C₂₆H₃₀O₁₀: C, 62.15; H, 5.98%. Found : C, 62.08; H, 5.88%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-phenylphenoxy)phenoxy]decane (6). 1,10-Bis(2,5-dicarboxyphenoxy)decane (5) (1.5 g, 0.3×10^{-2} mol)에 잘 정제된 SOCl₂ 50 mL를 넣고 4시간동안 환류 시킨 후, 과량의 SOCl₂를 감압 증류에 의하여 제거하였다. 생성된 산염화물에 50 mL THF와 20 mL 피리딘을 가하여 용해시키고, p-phenylphenol(4.08 g, 2.4×10^{-2} mol)을 THF 30 mL에 녹여 적가 하였다. 반응물을 실온에서 20시간, 60 °C에서 1시간 저어 주었다. 감압회전증류기를 이용하여 THF를 제거한 후 0.1 M HCl로 닦고, 증류수로 닦은 다음 5% NaHCO₃ 용액으로 씻은 후 증류수로 세척하였다. 얻어진 생성물을 에탄올과 THF의 혼합 용매(4/1, v/v)로 재결정 하였다. 수득률은 3.0 g(91.0%)이었으며, 녹는점은 215 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3058과 2927(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1727(C=O stretch), 1300-1041(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 1.15-1.40(m, 8H, -O(CH₂)₃(CH₂)₄(CH₂)₃O-), 1.40-1.56(m, 4H, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₄CH₂(CH₂)₂O-), 1.75-1.92(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 4.05-4.19(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 7.19-8.09(m, 42H, Ar). Anal. Calcd. for C₇₄H₆₂O₁₀: C, 80.00; H, 5.59%. Found: C, 80.18; H, 5.62%.

X=F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂, -CF₃, -OC₄H₉, -CN인 화합물들도 모두 X=-C₆H₅(6)과 동일하게 합성하였다. 단지 마지막 단계인 화합물(5)와의 반응에 있어 p-phenylphenol 대신에 X=-F(7)는 p-fluorophenol, X=-H(8)는 phenol, X=-I(9)는 p-iodophenol, X=-Cl(10)은 p-chlorophenol, X=-Br(11)은 p-bromophenol, X=-NO₂(12)는 p-nitrophenol, X=-CF₃(13)는 p-trifluoromethylphenol, X=-OC₄H₉(14)은 p-butoxyphenol, X=-CN(15)은 p-cyanophenol과 각각 반응 시켰다. 따라서, X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂, -CF₃, -OC₄H₉과 -CN 화합물은 수득률, 녹는점, 분광학적 분석과 원소분석의 결과만을 아래에 기술하였다.

1,10-Bis[2,5-bis(4-fluorophenoxy)phenoxy]decane (7). 수득률은 60.0%였고, 녹는점은 124 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3051과 2924(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1728(C=O stretch), 1300-1118(ether C-O stretch), 1250(C-F stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 1.13-1.65(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-),

1.79-1.92(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.09-4.20(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.09-8.09(m, 22H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$: C, 68.34; H, 4.78%. Found: C, 68.08; H, 4.79%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-phenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (8). 수득률은 75.3%였고, 녹는점은 153 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3048과 2895(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1725(C=O stretch), 1290-1185(ether C-O stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.15-1.65(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.78-1.99(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05-4.23(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.13-8.18(m, 26H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{50}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$: C, 74.44; H, 5.71%. Found: C, 73.89; H, 5.82%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-iodophenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (9). 수득률은 53.5%였고, 녹는점은 175 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3052와 2920(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1730(C=O stretch), 1300-1045(ether C-O stretch), 670(C-I stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.06-1.62(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.71-2.00(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.10-4.21(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.02-8.03(m, 22H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$: C, 45.80; H, 3.21%. Found: C, 45.73; H, 3.32%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-chlorophenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (10). 수득률은 90.5%였고, 녹는점은 176 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3055와 2920(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1733(C=O stretch), 1310-1043(ether C-O stretch), 1050(C-Cl stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.13-1.62(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.72-1.96(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.00-4.29(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.00-8.19(m, 22H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$: C, 63.69; H, 4.46%. Found: C, 64.15; H, 4.32%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-bromophenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (11). 수득률은 85.4%였고, 녹는점은 188 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3048과 2920(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1726(C=O stretch), 1310-1045(ether C-O stretch), 670(C-Br stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.12-1.59(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.75-1.98(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05-4.28(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 6.99-8.15(m, 22H,

Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$: C, 53.48; H, 3.74%. Found: C, 54.02; H, 3.77%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-nitrophenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (12). 수득률은 86.5%였고, 녹는점은 195 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3052와 2960(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1723(C=O stretch), 1530과 1350(N=O stretch), 1315-1040(ether C-O stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.18-1.62(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.75-1.98(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.08-4.30(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.32-8.48(m, 22H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_{18}\text{N}_4$: C, 60.85; H, 4.26; N, 5.68%. Found: C, 61.03; H, 4.27; N, 5.72%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-trifluoromethylphenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (13). 수득률은 85.0%였고, 녹는점은 209 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3047과 2930(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1725(C=O stretch), 1310-1050(ether C-O stretch), 1250(C-F stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.12-1.60(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.72-1.95(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05-4.28(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.30-8.27(m, 22H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{O}_{10}$: C, 60.11; H, 3.90%. Found: C, 60.24; H, 4.03%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-butoxyphenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (14). 수득률은 90.5%였고, 녹는점은 122 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3050과 2915(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1730(C=O stretch), 1375(-CH₃), 1290-1030(ether C-O stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 0.89-1.10(m, 12H, -CH₃), 1.18-1.65(m, 20H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.71-1.95(m, 12H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.85-4.05(m, 8H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 4.08-4.20(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 6.85-8.05(m, 22H, Ar). Anal. Calcd: $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{O}_{14}$: C, 72.39; H, 7.13%. Found: C, 71.94; H, 7.08%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-cyanophenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (15). 수득률은 93.5%였고, 녹는점은 207 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3050과 2920(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 2200(C≡N stretch), 1725(C=O stretch), 1295-1035(ether C-O stretch). $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta \text{ ppm})$: 1.15-1.62(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{O}-$), 1.78-1.97(m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.10-4.21(m, 4H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{O}-$), 7.32-8.10(m, 22H,

Ar). Anal. Calcd: C₅₄H₄₂O₁₀N₄; C, 71.52; H, 4.64; N, 6.18%. Found: C, 71.68; H, 4.70; N, 6.25%.

결과 및 고찰

화합물의 합성 및 구조 확인. 최종생성물인 1,10-bis[2,5-bis(4-substitutedphenoxy)carbonyl]phenoxy)decane들은 Scheme 1의 합성 경로에 의하여 성공적으로 합성되었다. 1,10-Bis(2,5-dicarboxyphenoxy)decane (5)에 잘 정제된 과량의 SOCl₂를 넣고 환류시켜 염소화 반응을 거친 후, THF와 피리딘을 용매 및 HCl-수용체로 사용하여 p-치환된 phenol들과 반응시켜 최종 화합물을 얻었다. 화합물들은 TLC, IR, ¹H-NMR 및 원소 분석에 의하여 순도 및 구조를 확인하였다.

화합물의 열적거동과 액정성질. 화합물의 열전이 행동은 differential scanning calorimetry(DSC)와 편광현미경에 의하여 조사되었고, 광학 구조는 가열판이 부착된 편광현미경으로 관찰하였다.

X=-F(7), -H(8), -I(9), -Cl(10), -Br(11), -NO₂(12) 및 -CF₃(13) 화합물. 이 화합물들은 가열과 냉각시에 DSC thermogram에서 하나의 피이크만을 보여 주었다. 대표적으로 X=-Br(11)의 DSC thermogram을 Fig. 1에 나타내었다. Thermogram을 살펴보면, 첫번째 가열시 176°C와 188°C에서 흡열피이크를 보여 주고 있는데(Fig. 1a), 이는 구조가 다른 두 결정상태가 녹으면서 흡열함을 의미한다. 이 화합물은 고체→등방성액체 전이만 보여 주었으며 고체→액정 전이에 해당하는 전이 피이크를 보여 주지 않았다. 또한 300°C까지 가열한 후 냉각시키면 124°C에서 발열 피이크를 나타내는데 이는 등방성액체→고체결정으로의 전이에 해당하는 피이크이다(Fig. 1b). 실온까지 식힌 후 두번째 가열을 하면 189°C에서 새로운 하나의 피이크를 보여주는데(Fig. 1c), 이는 첫번째 가열시 두개의 고체결정이 가열에 의하여 하나의 결정형태로 변한 것이고, 이 피이크도 고체결정→등방성액체 전이에 해당하는 피이크이다. 이들 화합물은 Fig. 1a,b,c에서 살펴본 바와 같이 가열시에 고체결정→등방성액체 전이, 냉각시에 등방성액체→고체결정 전이에 해당하는 피이크만을 보여 주는 것으로 봐서 액정이 아님을 알 수 있었고, 편광현미경상에서도 액정상을 전혀 관찰 할 수 없었다. 따라

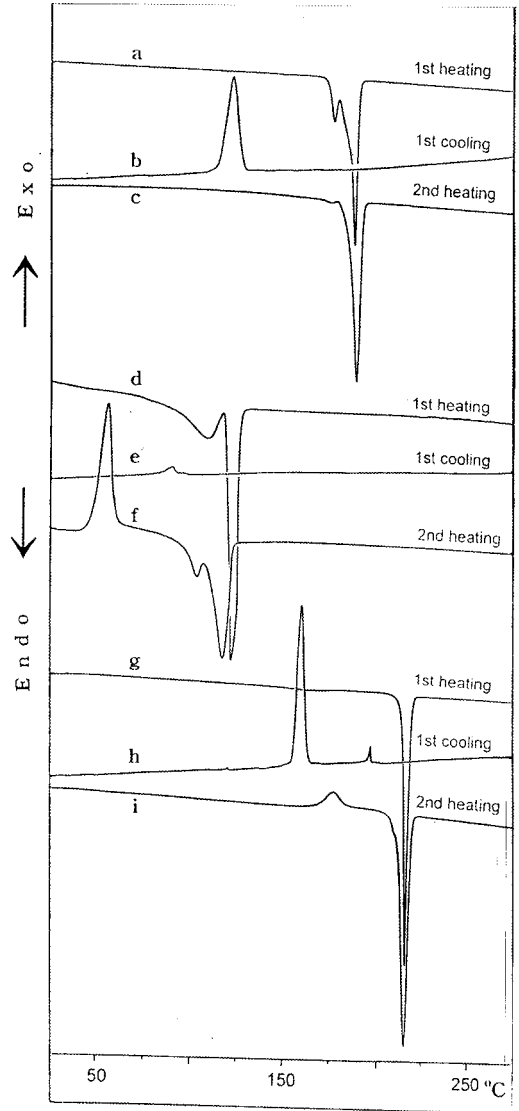


Fig. 1. Heating and cooling DSC thermograms of H-shaped Compounds with X=-Br(11)(a, b, c), -OC₄H₉(14) (d, e, f) and -C₆H₅(6)(g, h, i).

서 이 화합물들은 액정상을 형성하지 못함을 확인할 수 있었다.

X=-OC₄H₉(14), -CN(15) 및 -C₆H₅(6) 화합물. X=-OC₄H₉(14) 화합물의 DSC thermogram을 Fig. 1d,e,f에 실었다. 그림에서 보는 바와 같이 첫번째 가열시에 110°C와 122°C에서 큰 흡열피이크 두 개가 나타나는데 이는 고체결정→등방성액체 전이에 해당하는 피이크이다(Fig. 1d). 300°C까지 가열한 후 냉각시켰을 때, Fig. 1e의 냉각곡선에서 보는 바와 같이

하나의 조그만 피이크 만을 볼 수 있는데, 이것은 등방성액체→액정전이에 해당하는 것이다. 냉각시 등방성액체에서 형성된 고점도의 네마틱 액정상태는 고체결정으로의 결정화없이 mesophase glass상을 실온까지 유지하였다. 두번째 가열곡선(Fig. 1f)의 53°C 부근에서 발열피이크의 극대점에 의하여 특정화된 결정이 생성되었고, 결정 물질은 첫번째 가열곡선(Fig. 1d)의 근처인 104°C와 116°C에서 녹기 시작하였다. 두번째 가열곡선에서 녹는 온도와 흡열피이크의 크기는 대부분의 경우 첫번째 가열시보다 작다. 이것은 불완전한 결정화나 준안정화된 결정 상태의 나타남에 기인하며, 비슷한 거동이 유기 물질에서 자주 보여진다.^{26,27,34,35} 이 화합물의 액정상은 네마틱 특유의 Schlieren texture를 보여 주었다.³³ X=-CN(15)과 -C₆H₅(6)의 화합물들은 비슷한 열적 거동을 나타내었기 때문에 대표적으로 X=-C₆H₅(6)의 DSC thermogram을 Fig. 1g,h,i에 주었다. Fig. 1g에서 보여주는 바와 같이 첫번째 가열시 215°C에서 커다란 흡열 피이크가 나타나는데, 이는 고체결정→등방성액체 전이에 해당하는 피이크이다. Fig. 1h에서 보는바와 같이 냉각시에는 두 개의 피이크를 보여 주고 있는데, 197°C에서 나타난 작은 피이크는 등방성액체→액정전이에 해당하는 피이크이고, 160°C에서 나타난 커다란 피이크는 액정→고체결정 전이에 해당하는 피이크이다. 실온까지 식힌후 다시 가열 하였다니 첫번째 가열시와 같은 열적거동을 보여 주었다(Fig. 1i). 즉, 이 화합물들은 가열시에는 액정상을 형성치 못하다가 냉각시에 액정상을 형성하는 단방성 액정이었다. 이러한 현상은 현미경 관찰로도 확인 할 수 있었으며, 이들의 액정상은 네마틱 특유의 Schlieren texture임을 확인 할 수 있었다(Fig. 2).³³ 왜 X=-F(7), -H(8), -I(9), -Cl(10), -Br(11), -NO₂(12) 및 -CF₃(13)인 화합물들은 액정을 형성하지 못하며, 나머지 X=-OC₄H₉(14), -CN(15) 및 -C₆H₅(6)인 화합물들은 단방성 액정을 형성할까? 이 의문은 Table 1에 주어진 열역학적 값에 의하여 설명 할 수 있다. 즉, Table 1에 주어진 녹음열(ΔHm)의 값들을 비교해 보면, X=-OC₄H₉(14), -CN(15)에 비하여 나머지 화합물들의 ΔHm값이 현저히 높은 것을 살펴볼 수 있다. ΔHm의 값이 높은 화합물들은 액정을 형성하지 못하는 경향이 있는 것으로 보고 되었다.¹¹⁻¹³ 즉, 가열시 이들의 ΔHm값이 너무 커서 액정상을 형성하지 못하고 고체

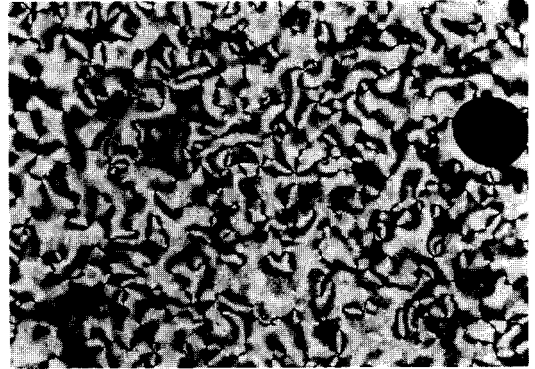


Fig. 2. Photomicrograph of the compound X=-C₆H₅(6) taken at 194°C (magnification: 200×).

결정에서 바로 등방성액체로 전이하는 것으로 보인다. 일반적으로 X=-H(8) 화합물에서 말단 치환기가 수소인 경우는 액정상의 열안정성을 감소 시키므로 group efficiency가 감소되는 것으로 알려져 있다.³⁶ Table 1에서 보듯이 액정이 아닌 화합물들은 ΔHm값이 77.8-111.4 KJ/mol인데 반하여, 단방성 액정인 X=-OC₄H₉(14)과 -CN(15)인 화합물은 그값이 가열시 각각 46.8 및 68.7 KJ/mol이며, 냉각시는 -CN(15)의 경우 26.4 KJ/mol 임을 볼 수 있다. X=-OC₄H₉(14)에서 butoxy 사슬은 rigid core에 대한 flexibility를 부가하므로 녹는점을 낮추고, 안정한 분자 배열을 유지시켜 ΔHm값을 낮추므로 액정형성에 도움을 줄 수 있다. 또한 X=-C≡N(15)인 경우는 선형을 폐닐기에 계속 유지하고 있어서 rigidity를 좋게 하여 주기 때문에 비록 전자 밀도가 높다 하더라도 액정상을 형성 할 수 있는 것이다. 따라서 이들을 용용시킬 때와 냉각시 즉, 결정이 녹을 때와 역으로 등방성 액체로부터 결정화 할 때 필요한 열에너지나 발열량이 액정 형성 능력이 없는 화합물들 보다 훨씬 작다는 의미가 된다. 따라서 단방성이거나 액정 형성을 가능케 한다고 믿어진다. 이에 비하여 X=-C₆H₅(6)인 화합물의 경우는 ΔHm값이 비교적 큰 데도 불구하고 단방성 액정인 까닭은 폐닐 치환기가 분자 모양에 미치는 특별한 영향 때문이라 믿어진다. 즉, X=폐닐기일 때 메소젠 구조의 전체 길이가 다른 경우보다 길어지는 효과를 주기 때문이다. 메소젠의 축비(axial ratio)를 증가시키면 액정을 잘 형성한다는 점은 잘 알려진 사실이다.³⁶⁻³⁸

다음은 본 논문에서 합성된 H-자형 화합물과 동일한 메소젠 두 개가 선형으로 연결된 화합물^{12,13,16,36,37}의 액

Table 1. Thermal Properties and Thermodynamic Data for the Phase Transitions of the Compounds^a

X	Liquid Crystalline Property	Optical Texture	T _m , °C	T _i , °C	ΔH _m , KJ/mol	ΔH _i , KJ/mol
-F (7)			124		88.7	
-H (8)			153		79.2	
-I (9)			175		111.4	
-Cl (10)			176		91.5	
-Br (11)			188		84.3	
-NO ₂ (12)			195		77.8	
-CF ₃ (13)			209		82.7	
-OC ₄ H ₉ (14)	monotropic	nematic	122	(88)	46.8	(3.3)
-CN (15)	monotropic	nematic	207	(160)	68.7 (26.4)	(3.5)
-C ₆ H ₅ (6)	monotropic	nematic	215	(197)	98.8 (59.1)	(3.0)

^aValues in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.

정성을 비교하였다. 선형 이메소겐 화합물은 현 H-자형 화합물에 비해 ΔH_m값이 훨씬 낮아 약 20-40 KJ/mol 정도이며, 선형 화합물 모두 쌍방성 혹은 단방성 액정이었다. 따라서 H-자형 이메소겐 화합물이 선형 이메소겐 화합물 보다 액정 형성 능력이 낮다고 결론 지을 수 있다. 물론 상응하는 단일 메소겐 화합물^{10,16,40,41}에 비해서도 액정 형성 능력이 훨씬 낮다. H-자형 이메소겐 화합물은 메소겐기 두 개가 중앙의 격자를 통해 매어 있기 때문에 선형 이메소겐 화합물이나 단일 메소겐 화합물에 비해 용융 상태에서 정돈된 분자 배열을 만들기 힘들도록 두 메소겐기가 구속받을 수 밖에 없음을 추측할 수 있다. Table 1의 냉각시 측정되는 등방성 액체화 온도로부터 이화합물들의 치환기 nematic group efficiency를 보면 -C₆H₅ > -CN > -OC₄H₉ 순으로 감소함을 알 수 있다. 여기서 nematic group efficiency는 등방성 액체화 온도(T_i)를 비교해 말하며, T_i가 높을 수록 group efficiency가 크다고 말한다. 이 nematic group efficiency는 치환기가 액정상을 얼마나 잘 안정화시킬 수 있는지의 척도로서 이용되어 왔는데,^{13,16,36} 본 연구에서 발표한 H-자형의 이메소겐 화합물의 치환기 nematic group efficiency에 대하여는 아직 보고된 바 없다. 이 nematic group efficiency 순서는 단일 메소겐 화합물이나 선형 이메소겐 화합물^{13,16,36,39}의 경우와 동일한 순서였다.

결 론

중앙에 oxydecamethyleneoxy 유연격자를 갖으며 양 말단에 에스테르 형태의 메소겐기를 갖는 새로운

형태의 "H-자형" 액정 화합물을 합성하였다. "H-자형" 화합물들의 말단 치환기 효과를 살펴보기 위하여 para-위치의 치환기를 X=-F, -H, -I, -Cl, -Br, -NO₂, -CF₃, -OC₄H₉, -CN 및 -C₆H₅기로 바꾸었고, 이들의 열역학적 성질과 액정성을 구조와 관련지어 조사하였다. X=-F(7), -H(8), -I(9), -Cl(10), -Br(11), -NO₂(12), 및 -CF₃(13)의 화합물은 액정을 형성하지 못하였고, X=-OC₄H₉(14), -CN(15) 및 -C₆H₅(6)는 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정이었다. 이 화합물들은 비슷한 메소겐을 갖는 직선형으로 연결된 이메소겐 화합물들에 비하여 낮은 액정 형성 능력을 가졌다. 이 화합물들의 nematic group efficiency는 -C₆H₅ > -CN > -OC₄H₉으로 중앙에 유연격자를 갖으며, 양 말단에 메소겐기를 직선형으로 갖는 화합물들과 같은 nematic group efficiency를 나타내었다.

본 논문은 1997학년도 후반기 호서대학교 교내 연구비에 의하여 이루어졌으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Saeva, F. D. *Liquid Crystals*; Marcel Dekker Inc: N. Y., U.S.A., 1979.
2. Collings, P. I.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*; Taylor & Francis Ltd: PA, 1997.
3. Bahadur, B. *Liquid Crystals - Applications and Uses*; World Scientific Publishing Co: N. J., 1990.
4. Bata, L. *Advances in Liquid Crystal Research and*

- Applications*; Pergamon Press Inc: N. Y., 1979.
5. Demus, D.; Demus, H.; Zaszke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1974.
 6. Demus, D.; Zaszke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie; Leipzig, 1984.
 7. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *J. Org. Chem.* **1970**, 35(8), 2711.
 8. Knaak, L. E.; Rosenberg, H. M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1972**, 17, 171.
 9. Schroeder, J. P.; Bristol, D. W. *J. Org. Chem.* **1973**, 38(18), 3160.
 10. Neubert, M. E.; Stahl, M. E.; Cline, R. E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 89, 93.
 11. Jin, J. I.; Kang, J. S.; Jo, B. W.; Lenz, R. W. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1983**, 4(4), 176.
 12. Jin, J. I.; Chung, Y. S.; Lenz, R. W.; Ober, C. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1983**, 4(3), 143.
 13. Jin, J. I.; Park, J. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 110, 293.
 14. Jin, J. I.; Seong, C. M.; Jo, B. W. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1985**, 6(1), 40.
 15. Jo, B. W.; Choi, J. K.; Jin, J. I.; Chung, B. Y. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1990**, 11(4), 333.
 16. Jin, J. I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 267, 249.
 17. Griffin, A. C.; Britt, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4957.
 18. Jin, J. I.; Oh, H. T.; Park, J. H. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1986**, 343.
 19. Jin, J. I.; Chung, B. Y.; Park, J. H. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1991**, 12(5), 583.
 20. Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, C. G.; Seddon, J. M. *Liq. Cryst.* **1992**, 12(2), 203.
 21. Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, L. *Liq. Cryst.* **1994**, 16(4), 529.
 22. Weissflog, W.; Demus, D. *Cryst. Res. Technol.* **1984**, 19, 55.
 23. Jin, J. I.; Kim, J. S.; Yun, Y. K.; Chin, W. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1997, in press.
 24. Byron, D. J.; Gray, G. W.; Worrall, B. M. *J. Chem. Soc. London*, **1965**, 3706.
 25. Griffin, A.; Steel, M. L.; Johnson, J. F.; Bertolini, G. J. *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 697.
 26. Griffin, A. C.; Buckley, N. W.; Hughes, W. E.; Wertz, D. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, 64, 139.
 27. Dehne, H.; Roger, A.; Demus, D.; Diele, S.; Kresse, H.; Pelzl, G.; Wedler, W. *Liq. Cryst.*, **1989**, 6, 47.
 28. Weissflog, W.; Demus, D.; Diele, S.; Nitschke, P.; Wedler, W. *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 111.
 29. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
 30. Vestnik Moskov. Univ., Ser. II, *Khim.* **1961**, 16, 53.
 31. Collier, J.; Chsher, G. B. *Brit. J. Pharmacol.* **1956**, 11, 20.
 32. Burkhard, C. A.; Burnett, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 341.
 33. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: N. Y., 1978.
 34. Wedler, W.; Demus, D.; Zaszke, H.; Mohr, K.; Sch fer, W.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem.* **1991**, 1(3), 347.
 35. Wiegeleben, A.; Marzotko, D.; Demus, D. *Crystal Res. Techn.* **1981**, 16,10, 1205.
 36. Gray, G. W.; Winsor, P. A. Eds. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*; John Wiley and Sons Inc: London, 1974; Vol. 1, p. 115~125.
 37. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92(6), 1582.
 38. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *J. Org. Chem. Soc.* **1970**, 35(8), 2711.
 39. Jin, J. I.; Chung, Y. S.; Kang, J. S.; Lenz, R. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 82, 261.
 40. Schroeder, J. P.; Bristol, D. W. *J. Org. Chem.* **1973**, 38(18), 3160.
 41. Byron, D. J.; Lacey, D.; Wilson, R. C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, 51, 265.