

Bis(*p*-substituted phenyl) 2-Decyloxyterephthalate의 액정 특성에 대한 치환기 효과

朴柱烈* · 李鍾奎 · 崔玉丙 · 蘇峰勳[†] · 李秀敏[†] · 李準宇[‡] · 陳政一[‡]

호서대학교 자연과학부

[†]한남대학교 자연과학부

[‡]고려대학교 화학과

(1999. 11. 22 접수)

The Effect of Substituents on LC Behavior of Bis(*p*-substituted phenyl) 2-Decyloxyterephthalate

Joo-Hoon Park*, Jong-Kyu Lee, Ok-Byung Choi, Bong-Keun So[†],
Soo-Min Lee[†], Jun-Woo Lee[‡], and Jung-Il Jin[‡]

School of Natural Science, Hoseo University, Choongnam 336-795, Korea

[†]School of Natural Science, Hannam University, Taejon 306-791, Korea

[‡]Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received November 22, 1999)

요 약. 비스(*p*-치환 페닐) 테레프탈산 에스테르의 중앙 테레프탈산 벤젠고리 측면에 데실옥시기가 결합하고 있는 열한개의 새로운 화합물을 합성하였고, 이들의 열적 및 액정 성질을 DSC와 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 조사하였다. 메소겐의 말단 치환기 X= -H(II-H), -F(II-F), -Cl(II-Cl), -Br(II-Br), -I(II-I), -NO₂(II-NO₂), -CF₃(II-CF₃), -OC₂H₅(II-OC₂H₅), -OC₄H₉(II-OC₄H₉), -CN(II-CN) 및 -C₆H₅(II-C₆H₅)로 바꾸었다. II-OC₂H₅, II-OC₄H₉, 및 II-C₆H₅는 단방성 네마틱 액정이었으며, II-H, II-F, II-Cl, II-Br, II-I, II-NO₂, II-CF₃, 및 II-CN은 액정이 아니었다.

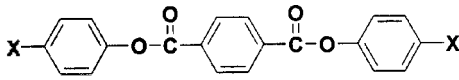
ABSTRACT. Eleven new compounds that are composed of bis(*p*-substituted phenyl) terephthalate unit and the decyloxy pendant as lateral were synthesized and their thermal and liquid crystalline properties were studied by the differential scanning calorimetry (DSC) and on a hot-stage of a polarizing microscope. The terminal substituent groups of the compound were varied; X= -H(II-H), -F(II-F), -Cl(II-Cl), -Br(II-Br), -I(II-I), -NO₂(II-NO₂), -CF₃(II-CF₃), -OC₂H₅(II-OC₂H₅), -OC₄H₉(II-OC₄H₉), -CN(II-CN) and -C₆H₅(II-C₆H₅). The compounds of II-OC₂H₅, II-OC₄H₉, and II-C₆H₅ were monotropically nematic. In contrast, the compounds of II-H, II-F, II-Cl, II-Br, II-I, II-NO₂, II-CF₃, and II-CN did not show liquid crystalline properties.

서 론

1888년에 Leinitzer가 액정(Liquid crystals)을 발견한 이래로, 1970년대와 1990년대에 걸쳐 액정에 관한 연구가 폭발적으로 이루어졌다. 액정은 공업 기술적인 면과 학술적인 면에서 현재 물질의 중요한 상(phase)으로 알려져 있고, 수많은 관심의 대상이다. 첫째, 공업 기술적인 면에서 살펴보면, 액정은 손목시계의 표시판,

소형계산기, 휴대용 컴퓨터, 천연색 텔레비전 스크린, 특수 유리창과 광학적 기억장치를 포함한 모든 기기의 표시 장치에 사용되며, 우리 생활의 중요한 부분을 차지하고 있다. 이들 액정 표시 장치의 장점은 낮은 전력소모, 작은 크기와 아울러 쉽게 볼 수 있음의 용이성, 가격 및 내구성에 있어서 현저한 특이점을 보이고 있다.^{1,2} 둘째, 학술적인 면에서 살펴볼 때, 액정은 상호작용 현상의 연구를 위한 중요한 물질 상(phase)이

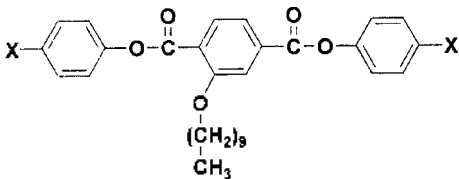
며, 액정 합성은 특히, 구조와 액정성간의 상관 관계를 밝힐 수 있는 기저를 마련하는 중요한 분야이다. 액정 화학의 가장 중요한 영역은 분자 구조와 다양한 액정상의 성질 사이의 관계성, 액정 화합물 합성에 대한 많은 방법 및 액정상을 형성하는 amphiphilic 분자와 중합체의 행동이다.^{5,8} 따라서 다양한 형태의 액정 화합물을 합성하고, 이들의 구조와 관련지어 액정성을 살펴보는 것은 매우 중요한 일이다.⁹⁻¹⁷ 이러한 액정 화합물들 중에서 아래 구조와 같이 중앙 연결기에 새개의 페닐기를 가지는 에스테르 액정은 높은 열 안정성과 넓은 액정 구간을 가지기 때문에 많은 연구의 대상이 되어 왔다.^{9,10,14,18-20}



X = -H(I-H), -F(I-F), -Cl(I-Cl), -Br(I-Br), -I(I-I), -NO₂(I-NO₂), -CF₃(I-CF₃), -OC₂H₅(I-OC₂H₅), -OC₄H₉(I-OC₄H₉), -CN(I-CN) and -C₆H₅(I-C₆H₅)

Series I

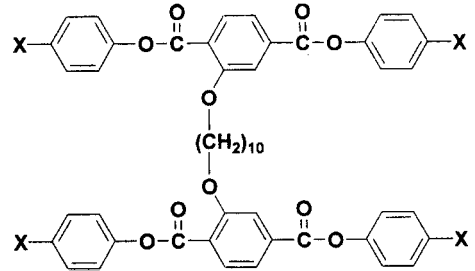
그러나 이러한 액정 물질이 전기·광학장치와 광학표시장치 등에 이용되기 위하여는 필요조건으로 낮은 결정 녹는점과 넓은 액정상 온도 구간이 요구된다. 이러한 요구를 위하여 본 연구에서는 아래 구조와 같이 측면에 decyloxy기를 도입하였는데, 측면 decyloxy기의 도입은 분자의 대칭성을 파괴할 뿐 아니라 액정상에서 분자간의 거리를 증가시켜 낮은 상(phase) 전이 온도를 가능케 할 것으로 기대된다.²¹⁻²⁵



X = -H(II-H), -F(II-F), -Cl(II-Cl), -Br(II-Br), -I(II-I), -NO₂(II-NO₂), -CF₃(II-CF₃), -OC₂H₅(II-OC₂H₅), -OC₄H₉(II-OC₄H₉), -CN(II-CN) and -C₆H₅(II-C₆H₅)

Series II

여기에 추가하여 Series I과 Series I의 측면에 decyloxy기를 갖는 Series II, 또 아래 구조 Series III의 액정성을 비교하여 살펴보았으며, Series III의 액정성은 이미 보고한 바 있다.²⁶



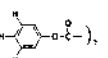
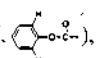
X = -H(III-H), -F(III-F), -Cl(III-Cl), -Br(III-Br), -I(III-I), -NO₂(III-NO₂), -CF₃(III-CF₃), -OC₂H₅(III-OC₂H₅), -OC₄H₉(III-OC₄H₉), -CN(III-CN) and -C₆H₅(III-C₆H₅)


Series III

실 험




시약 및 기기. 합성에 사용된 2,5-dimethylanisole, K₂CO₃, 1-bromodecane, NaOH, phenol, p-fluorophenol, p-chlorophenol, p-bromophenol, p-iodophenol, p-nitrophenol, p-trifluoromethylphenol, p-ethoxyphenol, p-butoxyphenol, p-cyanophenol 및 p-phenylphenol은 Aldrich 사 일급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였고, 용매들은 문헌²⁷의 방법에 따라 정제하여 사용하였다. 화합물의 적외선 흡수 스펙트럼은 Perkin-Elmer IR Spectrometer 710B를, 핵자기 공명 스펙트럼은 Varian Associates EM 360A로 얻었고, 원소 분석은 기초과학 지원 연구소-서울 분소에서 행하였다. 화합물의 열적 거동은 질소 기류하에서 du Pont DSC 910을 사용하여 가열 및 냉각속도 10°C/min로 살펴보았다. 온도 보정과 상 전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준 물질로 이용하였고, 화합물의 광학 구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-2)이 부착된 편광 현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 조사하였다.

Series I 화합물의 합성. Series I 화합물인 bis(p-substitutedphenyl)terephthalate에서 I-F, I-Cl, I-NO₂, I-OC₂H₅, 및 I-OC₄H₉는 문헌²⁰의 값을 그대로 이용하였고, I-H, I-Br, I-I, I-CF₃, I-CN 및 I-C₆H₅는 문헌의 방법²⁰에 따라 합성하였으므로, 이들의 분광학적 분석과 원소 분석 결과만을 아래에 기술하였다.

Diphenyl terephthalate(I-H). IR(KBr, cm⁻¹): 3058 (aromatic C-H stretch), 1731(C=O stretch), 1280-1020 (C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 7.20-7.38(m, 6H, , 7.43-7.52(t, 4H, , 8.32-8.40(s,




4H, ). Anal. Calcd. for C₃₀H₁₄O₄: C, 75.47; H, 4.40%. Found: C, 75.54; H, 4.38%.

Bis(*p*-bromophenyl) terephthalate(I-Br). IR(KBr, cm⁻¹): 3056(aromatic C-H stretch), 1730 (C=O stretch), 1285-1013(C-O stretch), 719(C-Br stretch).

¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 7.10-7.20(d, 4H, , 7.58-7.63(d, 4H, , 8.30-8.40(s, 4H, ).



Anal. Calcd. for C₂₀H₁₂O₄: C, 50.42; H, 2.52%. Found: C, 50.23; H, 2.49%.


Bis(*p*-iodophenyl) terephthalate(I-I). IR(KBr, cm⁻¹): 3056(aromatic C-H stretch), 1729(C=O stretch), 1285-1008(C-O stretch), 718(C-I stretch). ¹H-NMR(CDCl₃,

δ ppm): 6.98-7.05(d, 4H, , 7.72-7.80(d, 4H, , 8.29-8.36(s, 4H, ).




Calcd. for C₂₀H₁₂O₄: C, 42.11; H, 2.11%. Found: C, 42.14; H, 2.09%.

Bis(*p*-trifluoromethylphenyl) terephthalate(I-CF₃). IR(KBr, cm⁻¹): 3073(aromatic C-H stretch), 1740 (C=O stretch), 1339-1120(C-F stretch), 1275-1016 (C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 7.37-7.43

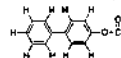
(d, 4H, , 7.70-7.80(d, 4H, , 8.30-

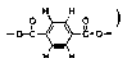
8.42(s, 4H, ). Anal. Calcd. for C₂₂H₁₂O₄: C, 58.15; H, 2.64%. Found: C, 58.13; H, 2.54%.

Bis(*p*-cyanophenyl) terephthalate(I-CN). IR(KBr, cm⁻¹): 3049(aromatic C-H stretch), 2232(C≡N stretch), 1729(C=O stretch), 1267-1014(C-O stretch). ¹H-NMR

(CDCl₃, δ ppm): 7.28-7.44(d, 4H, , 7.69-7.82(d, 4H, , 8.31-8.40(s, 4H, ).

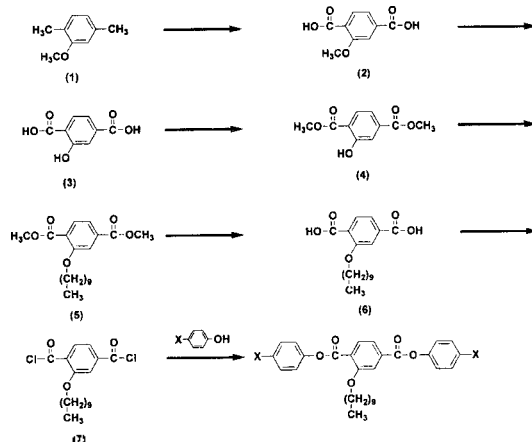
Anal. Calcd. for C₂₂H₁₂O₄N₂: C, 71.74; H, 3.26; N, 7.61%. Found: C, 71.75; H, 3.28; N, 7.63%.

Bis(*p*-biphenyl) terephthalate(I-C₆H₅). IR(KBr, cm⁻¹): 3057(aromatic C-H stretch), 1731(C=O stretch), 1281-1006(C-O stretch). ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ ppm): 7.20-7.95(m, 18H, , 8.30-8.40(s, 4H,

). Anal. Calcd. for C₅₂H₂₂O₄: C, 81.70; H, 4.68%. Found: C, 81.97; H, 4.66%.

Series II 화합물의 합성. Series II 화합물의 최종 생성물인 bis(*p*-substituted phenyl) 2-decyloxyterephthalate들의 합성경로는 아래 Scheme 1과 같으며, 모두 같은 방법으로 합성하였으므로, II-C₆H₅에 대한 합성경 위민을 대표적으로 기술하였고, 중간화합물(4)까지는 문헌²⁶의 방법에 따라 합성하였다.

Dimethyl 2-decyloxyterephthalate(5). 질소가류 하에서 dimethyl 2-hydroxyterephthalate(4) (6.30g, 3.00 × 10⁻² mol), 1-bromodecane(6.63g, 3.00 × 10⁻² mol), K₂CO₃ (12.4g, 9.00 × 10⁻² mol), tetrabutylammonium bromide(0.3g)를 잘 건조된 아세톤 300 mL에 녹인 후, 반응 혼합물을 18시간 환류시키고, 실온까지 식혔다. KBr과 과량의 K₂CO₃를 여과시켜 분리하고, 여과액을 5% NaHCO₃에 부어서 고체결정을 얻었다. 0.1M HCl로 닦은 후 증류수로 3번 씻어주었고, 에탄올과 물의 혼합용매(1/1, v/v)로 재결정하였다. 수득율은 9.03g (86.0%)였으며 녹는점은 44.0-45.0°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3022 and 2916(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1730(C=O stretch), 1295-1120(C-O stretch). ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ ppm): 0.80-0.89(t, 3H, -O(CH₂)₉-CH₃), 1.18-1.39(m, 12H, -O(CH₂)₅(CH₂)₆CH₃), 1.39-1.50(m, 2H, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.65-1.75 (m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₇CH₃), 3.79-3.82(s, 3H, -COO-



X = -H(II-H), -F(II-F), -Cl(II-Cl), -Br(II-Br), -I(II-I), -NO₂(II-NO₂), -CF₃(II-CF₃), -OC₂H₅(II-OC₂H₅), -OC₄H₉(II-OC₄H₉), -CN(II-CN) and -C₆H₅(II-C₆H₅)

Scheme 1. Synthesis of Series II Compounds.

CH_3), 3.83-3.90(s, 3H, CH_3OOC -), 4.05-4.16(t, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.57-7.78(m, 3H, Ar). Anal. Calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_5$: C, 68.86; H, 8.57%. Found: C, 68.90; H, 8.61%.

2-Decyloxyterephthalic acid(6). Dimethyl 2-decyloxyterephthalate(5) (10.5g , $3.00 \times 10^{-2}\text{mol}$)을 95% 에탄올 250 mL에 녹이고, NaOH (3.60g , $9.00 \times 10^{-2}\text{mol}$)을 가한 후 6시간동안 환류시키고, 실온까지 식혔다. 반응 혼합물을 차가운 증류수에 붓고, 5M HCl로 산성화시킨 후 침전물을 걸러서 증류수로 3차례 씻어 주었다. 건조 후 에탄올과 물의 혼합용매(2/1, v/v)로 재결정하여 백색 결정을 얻었다. 녹는점은 $217\text{-}219^\circ\text{C}$ 였고, 수득율은 8.31g (86.0%)였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3067-2663(O-H stretch), 1689(C=O stretch), 1295-1207(C-O stretch). $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ ppm): 0.82-0.90(t, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.07-1.38(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.39-1.49(m, 2H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.64-1.75(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 4.02-4.13(t, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.50-7.70(m, 3H, Ar). Anal. Calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 67.08; H, 8.07%. Found: C, 67.12; H, 8.09%.

Bis(4-phenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-C₆H₅). 질소 기류하에서 2-decyloxyterephthalic acid(6)(0.64g , $2.00 \times 10^{-3}\text{mol}$)을 정제된 DMF 2방울과 함께 SOCl_2 30 mL에 넣고 4시간 동안 환류시켰다. 과량의 SOCl_2 를 감압증류하여 제거하고, 남아있는 여분의 SOCl_2 를 petroleum ether를 가하고 재감압증류하여 완전히 제거한 후, 얻어진 백색 산염화물(7)을 20 mL THF에 녹이고 15 mL 피리딘을 가하였다. 여기에 THF 20 mL에 녹인 p-phenylphenol(1.02g , $6.00 \times 10^{-1}\text{mol}$)을 가하여 실온에서 20시간, 60°C 에서 1시간 저어준 후 실온까지 식히고, 차가운 증류수에 부어서 침전을 얻었다. 0.1M HCl과 5% NaHCO_3 로 씻고, 증류수로 3차례 씻은 후 말려서 에탄올로 재결정하였다. 수득율은 1.00g (79.8%)였고, 녹는점은 124°C 였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3060 and 2922(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1736(C=O stretch), 1290-1006(C-O stretch). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0.83-0.92(t, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.18-1.40(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.49-1.60(m, 2H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.82-1.96(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 4.19-4.23(t, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.27-8.19(m, 21H, Ar). Anal. Calcd. for $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_5$:

C, 80.51; H, 6.71%. Found: C, 80.59; H, 6.51%.

II-H, II-F, II-Cl, II-Br, II-I, II-NO₂, II-CF₃, II-OC₂H₅, II-OC₄H₉ 및 II-CN은 II-C₆H₅ 화합물과 동일하게 합성하였다. 단지 마지막 단계에서 산염화물(7)에 p-phenylphenol 대신에 II-H는 phenol, II-F는 p-fluorophenol, II-Cl은 p-chlorophenol, II-Br은 p-bromophenol, II-I는 p-iodophenol, II-NO₂는 p-nitrophenol, II-CF₃는 p-trifluoromethylphenol, II-OC₂H₅는 p-ethoxyphenol, II-OC₄H₉은 p-butoxyphenol, II-CN은 p-cyanophenol과 각각 반응시켰다. 따라서, II-H, II-F, II-Cl, II-Br, II-I, II-NO₂, II-CF₃, II-OC₂H₅, II-OC₄H₉ 및 II-CN 화합물은 수득율, 녹는점, 분광학적 분석과 원소 분석의 결과만을 아래에 기술하였다.

Bis(p-phenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-H). 재결정용매는 에탄올과 물의 혼합용매(10:1, v/v)였으며, 수득율은 0.70g (95.0%)였고 녹는점은 60.0°C 였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3059 and 2920(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1735(C=O stretch), 1423(-CH₂-), 1391(-CH₃), 1291-1105(C-O stretch). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0.83-0.95(t, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.20-1.40(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.44-1.48(m, 2H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.83-1.88(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 4.18-4.20(t, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.22-8.14(m, 13H, Ar). Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_5$: C, 75.95; H, 7.17%. Found: C, 75.86; H, 7.19%.

Bis(p-fluorophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-F). 재결정용매는 에탄올과 물의 혼합용매(10:1, v/v)였으며, 수득율은 0.13g (74.9%)였고 녹는점은 57.0°C 였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3084 and 2926(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1745(C=O stretch), 1423(-CH₂-), 1379(-CH₃), 1293-1046(C-O stretch), 1223-1099(C-F stretch). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0.85-0.96(t, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.20-1.40(m, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.45-1.57(m, 2H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 1.82-1.93(m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 4.13-4.23(t, 2H, $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$), 7.10-8.10(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_5$: C, 70.59; H, 6.27%. Found: C, 70.50; H, 6.39%.

Bis(p-chlorophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-Cl). 재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 0.60g (75.0%)였고, 녹는점은 73.6°C 였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3100 and 2922(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1742

(C=O stretch), 1427(-CH₂-), 1392(-CH₃), 1297-1068 (C-O stretch), 1093-1014(C-Cl stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.83-0.95(t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 1.18-1.40 (m, 12H, -O(CH₂)₉(CH₂)₆CH₃), 1.49-1.57(m, 2H, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.83-1.90(m, 2H, -OCH₂-CH₂(CH₂)₆CH₃), 4.12-4.18(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 7.19-8.10(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₀H₃₂O₅: C, 66.30; H, 5.89%. Found: C, 66.36; H, 5.90%.

Bis(*p*-bromophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-Br). 재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 0.72 g(82.5%)였고, 녹는점은 77.0°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3101 and 2920(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1741(C=O stretch), 1426(-CH₂-), 1394(-CH₃), 1296-1012(C-O stretch), 687(C-Br stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.82-0.93(t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 1.19-1.39(m, 12H, -O(CH₂)₉(CH₂)₆CH₃), 1.45-1.59(m, 2H, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.80-1.97(m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 4.12-4.22(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 7.10-8.12(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₀H₂₁O₅: C, 56.96; H, 5.06%. Found: C, 56.83; H, 5.20%.

Bis(*p*-iodophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-I). 재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 1.00g(92.0%)였고, 녹는점은 84.0°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3060 and 2919(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1738 (C=O stretch), 1424(-CH₂-), 1294(-CH₃), 1293-1008 (C-O stretch), 746(C-I stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.84-0.93(t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 1.19-1.40(m, 12H, -O(CH₂)₉(CH₂)₆CH₃), 1.43-1.49(m, 2H, -O(CH₂)₂-CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.79-1.91(m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 4.13-4.22(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 6.98-8.10 (m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₀H₂₁O₅: C, 49.59; H, 4.41%. Found: C, 49.58; H, 4.45%.

Bis(*p*-nitrophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-NO₂). 재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 0.74g(84.8%)였고, 녹는점은 147°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3089 and 2921(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1739(C=O stretch), 1526 and 1350(N=O stretch), 1428(-CH₂-), 1350(-CH₃), 1294-1013(C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.83-0.92(t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 1.19-1.40 (m, 12H, -O(CH₂)₉(CH₂)₆CH₃), 1.48-1.59(m, 2H, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.82-1.93(m, 2H, -OCH₂-CH₂(CH₂)₆CH₃), 4.17-4.23(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃),

7.40-8.42(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₀H₂₁N₂O₇: C, 63.83; H, 8.89; N, 7.78%. Found: C, 63.86; H, 8.90; N, 7.81%.

Bis(*p*-trifluorophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-CF₃). 재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 0.70g(76.8%)였고, 녹는점은 108°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3089 and 2929(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1739(C=O stretch), 1425(-CH₂-), 1335(-CH₃), 1293-1104(C-F stretch), 1292-1017(C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.83-0.92(t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 1.19-1.39(m, 12H, -O(CH₂)₉(CH₂)₆CH₃), 1.47-1.55(m, 2H, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.83-1.94(m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 4.18-4.23(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 7.37-8.15(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₀H₂₁O₅: C, 62.95; H, 5.25%. Found: C, 62.99; H, 5.24%.

Bis(*p*-ethoxyphenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-OC₂H₅). 재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 1.06g(94.4%)였고, 녹는점은 86.0°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3069 and 2921(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1737(C=O stretch), 1422(-CH₂-), 1389(-CH₃), 1287-1044(C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.83-0.92 (t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 1.19-1.39(m, 14H, -O(CH₂)₂(CH₂)₆CH₃), 1.20-1.58(m, 6H, -OCH₂CH₃), 1.80-1.97 (m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 3.98-4.13(m, 4H, -OCH₂-CH₃), 4.13-4.20(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 6.90-8.08 (m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₄H₄₁O₇: C, 72.60; H, 7.47%. Found: C, 72.54; H, 7.50%.

Bis(*p*-butoxyphenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-OC₄H₉). 재결정용매는 에탄올과 물의 혼합용매(10/1, v/v)이었으며 수득율은 0.64g(69.2%)였고, 녹는점은 63.0°C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3056 and 2924(aromatic and aliphatic C-H stretch), 1725(C=O stretch), 1423 (-CH₂-), 1385(-CH₃), 1293-1067(C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.85-0.94(t, 3H, -O(CH₂)₉CH₃), 0.96-1.40(m, 6H, -O(CH₂)₂CH₃), 1.19-1.40(m, 12H, -O(CH₂)₉(CH₂)₆CH₃), 1.42-1.64(m, 6H, -O(CH₂)₂CH₂CH₃), -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 1.73-1.93(m, 6H, -OCH₂CH₂-CH₂CH₃), -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₃), 3.93-4.08(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 4.13-4.21(t, 2H, -OCH₂(CH₂)₆CH₃), 6.92-8.05(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for C₃₈H₅₀O₇: C, 73.79; H, 8.09%. Found: C, 73.80; H, 8.89%.

Bis(*p*-cyanophenyl) 2-decyloxyterephthalate(II-CN).

재결정용매는 에탄올이었으며 수득율은 0.78g(74.7%)였고, 녹는점은 144°C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3051 and 2925(aromatic and aliphatic C-H stretch), 2233(C \equiv N stretch), 1741(C=O stretch), 1421(-CH $_2$ -), 1384(-CH $_3$), 1290-1037(C-O stretch). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ ppm): 0.83-0.95(t, 3H, -O(CH $_2$) $_8$ CH $_3$), 1.19-1.39(m, 12H, -O(CH $_2$) $_8$ -(CH $_2$) $_8$ CH $_3$), 1.42-1.47(m, 2H, -O(CH $_2$) $_2$ CH $_2$ (CH $_2$) $_8$ CH $_3$), 1.83-1.88(m, 2H, -OCH $_2$ CH $_2$ (CH $_2$) $_8$ CH $_3$), 4.18-4.22(t, 2H, -OCH $_2$ (CH $_2$) $_8$ CH $_3$), 7.39-8.12(m, 11H, Ar). Anal. Calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_8$: C, 73.28; H, 6.11; N, 5.34%. Found: C, 73.20; H, 6.20; N, 5.43%.

결과 및 고찰

화합물의 합성 및 구조확인. 일부 Series I 화합물은 문헌²⁰의 방법에 따라 합성하였고, Series II 화합물 bis(p-substitutedphenyl) 2-decyloxyterephthalate의 합성은 Scheme 1의 합성경로에 의하여 합성하였다. 2-Hydroxyterephthalic acid(3)는 문헌²⁰방법에 따라 2,5-dimethylanisole로부터 합성하였다. 화합물(3)을 에탄올에 녹이고 SOCl_2 를 적가하여 실온에서 반응시킨 후 증류수에 붓고, 10% NaHCO_3 용액으로 중화시켜 dimethyl 2-hydroxyterephthalate(4)를 얻었고, 여기에 1-bromodecane, K_2CO_3 와 tetrabutylammonium bromide를 아세톤에 녹인 후 질소 기류하에서 환류시키고 물에 부어서 dimethyl 2-decyloxyterephthalate(5)를 얻었다. 중간물질(5)를 95% 에탄올에 녹이고, NaOH 를 가하여 환류시킨 후 증류수에 붓고 5M HCl 로 산성화시켜 2-decyloxyterephthalic acid(6)를 얻었다. 질소 기류하에서 중간물질(6)에 SOCl_2 와 DMF 를 넣고 환류시킨 후 감압 증류하여 산염화물(7)을 얻었고, 이 산염화물을 THF 에 녹인 다음, p-치환된 페놀을 THF 에 녹여 가한 후 실온에서 20시간, 60°C에서 1시간 저어준 다음 증류수에 부어서 최종 생성물 bis(p-substitutedphenyl) 2-decyloxyterephthalate를 얻었다. 이때 피리딘은 HCl 수용체로 사용되었다. 화합물의 구조와 순도는 IR, $^1\text{H-NMR}$, 원소분석 및 TLC에 의하여 확인하였다.

화합물의 열적거동과 액정성질. 화합물들의 열전이 행동은 differential scanning calorimetry(DSC)와 편광현미경을 사용하여 조사하였으며, 광학구조는 가열판이 부착된 편광현미경으로 관찰하였다.

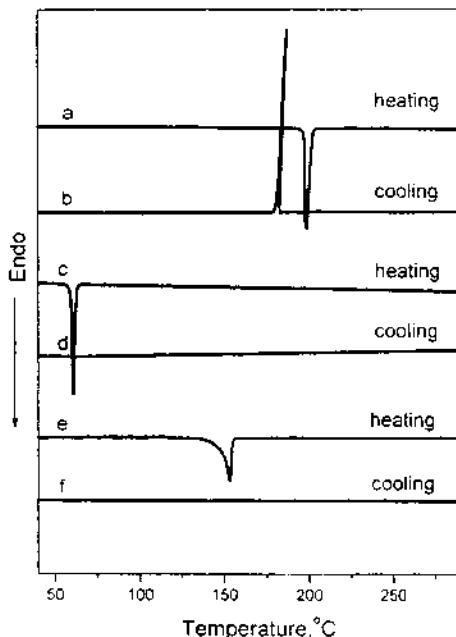


Fig. 1. Heating and cooling DSC thermograms of I-H(a, b), II-H(c, d) and III-H(e, f).²⁶

X= -H, -F, -I 및 -CF $_3$ 화합물. Series I, II 및 III에서 X= -H, -F, -I 및 -CF $_3$ 화합물들의 열적거동은 비슷하였으므로 대표적인 DSC 열분석도를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 가열시의 열분석도(a, c, e)를 보면 커다란 흡열 봉우리가 나타나는데 이는 고체 결정 \rightarrow 등방성 액체로의 전이를 나타낸다. Fig. 1(b)는 I-H의 냉각시 열분석도를 보여 주는데, 181°C에서 나타난 발열 봉우리는 등방성 액체 \rightarrow 고체 결정으로의 전이를 나타낸다. 한편 Fig. 1(d)와 (f)는 II-H와 III-H의 냉각시 열분석도를 보여 주는데 실온 이하에서 결정화가 일어나기 때문에 열분석도상에는 등방성 액체에서 고체 결정으로의 발열 봉우리를 보여주지 않는다. Fig. 1에서 살펴본 바와 같이 X= -H, -F, -I 및 -CF $_3$ 인 화합물들은 가열시에 고체 결정 \rightarrow 등방성 액체로의 전이, 냉각시에 등방성 액체 \rightarrow 고체 결정 전이에 해당하는 피크만을 보여 주는 것으로 봐서 액정화합물이 아님을 알 수 있었고, 편광 현미경상에서도 액정상을 전혀 관찰할 수 없었다. 따라서 이 화합물들은 액정상을 형성하지 못함을 확인할 수 있었다. 일반적으로 X= -H, -F, -I, 및 -CF $_3$ 인 화합물들의 경우 group efficiency가 낮아 액정상을 형성하기 힘든 것으로 알려져 있다.^{20,26,28}

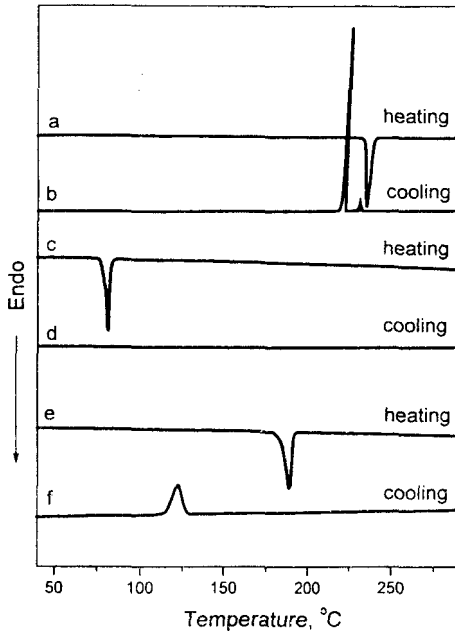


Fig. 2. Heating and cooling DSC thermograms of I-Br(a, b), II-Br(c, d) and III-Br(e, f).²⁶

X= -Br 및 -NO₂ 화합물. Series I, II 및 III에서 X= -Br 및 -NO₂를 말단 치환기로 갖는 화합물들의 열적거동은 비슷하였으므로, Fig. 2에 X= -Br인 화합물의 DSC 열분석도를 대표적으로 실었다. Fig. 2a, c, e는 I-Br, II-Br 및 III-Br의 가열시 열곡선을 나타내는데, 고체 결정 → 등방성 액체 전이에 해당하는 하나의 흡열 피크만을 보여주고 있다. Fig. 2b는 I-Br의 냉각시 열곡선으로서 231 °C에서의 작은 발열 봉우리는 등방성 액체 → 액정으로의 전이, 228 °C에서의 큰 발열 봉우리는 액정 → 고체 결정으로의 전이에 해당하였으며, 편광 현미경에서도 같은 현상이 관찰되었고, 네마틱 특유의 구조를 보여주었다.^{5,29,30} Fig. 2d는 II-Br의 냉각시 열분석도로서, 그림에서 보는 바와 같이 실온 이하에서 결정화가 일어나기 때문에 발열봉우리를 보여주지 않는다. Fig. 2f는 III-Br의 냉각시 열분석도로서, 123 °C에서 등방성 액체 → 고체 결정에 해당하는 발열 봉우리를 보여 준다. 따라서 I-Br, I-NO₂는 단방성 액정이었고, II-Br, III-Br, II-NO₂ 및 III-NO₂는 액정화합물이 아님을 알 수 있었고, 편광 현미경상에서도 액정상을 전혀 관찰할 수 없었다. X= -Br 및 -NO₂를 말단 치환기로 갖는 화합물들은 강한 전자 끄는 기 때문에 메소겐의 구조와 상관없이 액정상을 분

안정화 시키므로 액정상을 형성하기가 어렵다.²⁰ 그럼에도 불구하고 I-Br, 및 I-NO₂인 화합물은 분자의 장축이 대략 같은 방향으로 정돈되어 있는 견고한 선형 구조를 하기 때문에 단방성이나마 액정상을 형성할 수 있는 것이다.^{20,30}

X= -Cl 화합물. Series I에서 I-Cl인 화합물은 가열 시에 195 °C에서 고체 결정 → 액정 전이에 해당하는 흡열 봉우리를, 226 °C에서 액정 → 등방성 액체로의 전이에 해당하는 흡열 봉우리를 나타내는 쌍방성, 네마틱 액정임이 보고되었다.²⁰ II-Cl인 화합물은 가열시 73.6 °C에서 고체 결정 → 등방성 액체로의 전이 흡열 봉우리를 보여주었고, 냉각시 62.0 °C에서 등방성 액체 → 고체 결정으로의 전이에 해당하는 발열 봉우리를 보여 주었다. III-Cl인 화합물의 DSC 열분석도를 고찰 하면, 가열시 176 °C에서 고체결정 → 등방성 액체 전이로의 흡열 봉우리를 보여 주었고, 300 °C까지 가열한 후 냉각시키면 어떠한 발열 피크도 보여 주지 않으며 실온까지 결정화가 일어나지 않았다. 이상의 결과에서 I-Cl인 화합물은 쌍방성 네마틱 액정 화합물임을 알 수 있었고, II-Cl 및 III-Cl은 액정 화합물이 아님을 확인할 수 있었다.

X= -CN 화합물. Fig. 3의 DSC 열분석도에서 I-CN 화합물의 가열시 열적 거동을 Fig. 3a에 나타내었는데, 280 °C에서 나타난 흡열 봉우리는 고체 결정 → 액정 전이에 해당하고, 323 °C의 두번째 흡열 봉우리는 액정 → 등방성 액체 전이에 해당한다. 또한 냉각시의 열분석도를 Fig. 3b에 나타내었는데, 320 °C의 발열 봉우리는 등방성 액체 → 액정 전이에 해당하고, 242 °C의 발열 봉우리는 액정 → 고체 결정으로의 전이에 해당하는 피크이다. II-CN의 DSC 열분석도를 Fig. 3c와 d에 보여주었는데 가열시 144 °C에서 흡열 봉우리를, 냉각시 117 °C에서 발열 봉우리를 보여 주었는데 이것은 고체 결정 → 등방성 액체, 등방성 액체 → 고체 결정 전이에 해당한다. III-CN의 가열시 DSC 열분석도를 Fig. 3e에 나타내었는데, 207 °C에서 보여주는 흡열 봉우리는 고체 결정 → 등방성 액체 전이에 해당한다. Fig. 3f의 냉각시 DSC 열분석도에는 두개의 발열 봉우리가 보이는데 160 °C에서 보여준 봉우리는 등방성 액체 → 액정 전이에 해당하고, 129 °C의 봉우리는 액정 → 고체 결정으로의 전이에 해당한다. 따라서, I-CN은 가열과 냉각시에 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었고, II-CN은 액정상을 형성

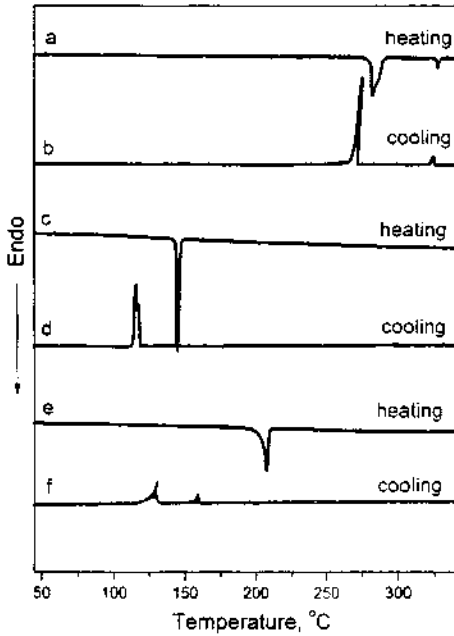


Fig. 3. Heating and cooling DSC thermograms of I-CN(a, b), II-CN(c, d) and III-CN(e, f).²⁹

하지 못하였으며, III-CN은 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정이었다. 이상의 결과는 편광현미경 관찰

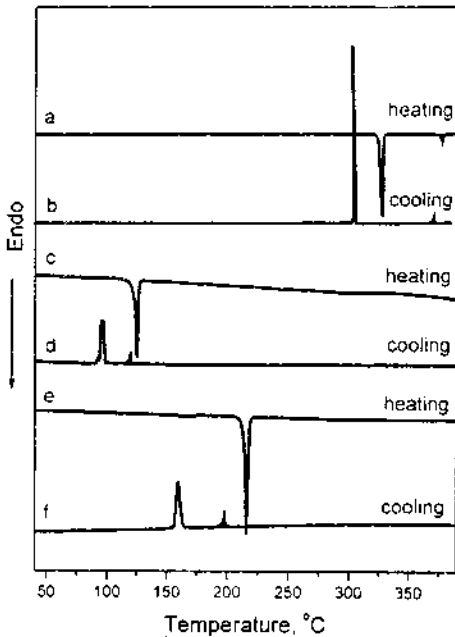
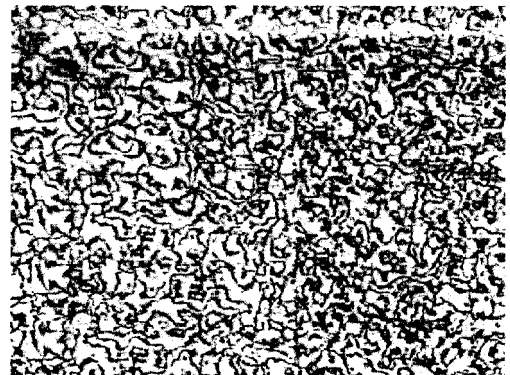


Fig. 4. Heating and cooling DSC thermograms of I-C₆H₅(a, b), II-C₆H₅(c, d) and III-C₆H₅(e, f).²⁹

과도 일치하였고, 네마틱 특유의 구조를 나타내었다.^{5,29,30}

X = -OC₂H₅, -OC₄H₉ 및 -C₆H₅ 화합물. 말단 치환기로 X = -OC₂H₅, -OC₄H₉ 및 -C₆H₅를 갖는 화합물의 대표적인 DSC 열분석도를 Fig. 4에 나타내었다. I-C₆H₅ 화합물의 열분석도를 Fig. 4a, b에 보여주었는데, 그림에서 보는바와 같이 가열과 냉각시에 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었고, Fig. 4의 c, d, e, f은 II-C₆H₅와 III-C₆H₅의 열분석도인데 가열시에는 액정상을 형성치 못하고 냉각시에 액정상을 형성하는 단방성 액정이었으며, 이 결과는 편광현미경 관찰과도 일치하였다. 지금까지 논의된 화합물들의 액정상은 모두 네마틱 구조를 보여 주었다. 따라서, 대표적으로 I-C₆H₅와 II-OC₂H₅의 액정상구조를 Fig. 5의 (a), (b)에 나타내었는데, 네마틱 액정 특유의 Schlieren texture와 대리석 구조를 보여 주었다.^{5,29,30} 일반적으로 알콕시기를 치환기로 갖는 액정화합물의 액정상 안정도는 막대모양 분자의 중앙부분의 극성과(혹은) 편극율의 증가 때문에



(a)



(b)

Fig. 5. Optical photomicrographs of (a) I-C₆H₅(338 °C) and (b) II-OC₂H₅(51.1 °C)(magnification 200×).

Table 1. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the series I^a

X	Liquid crystalline properties ^a	T _m , °C	T _i , °C	ΔH _m , kJ/mol	ΔH _i , kJ/mol
-H(I-H)		196		29.9	
-F(I-F) ^b		226			
-Cl(I-Cl) ^b	nematic(En)	195	226		
-Br(I-Br)	nematic(Mo)	237	(231)	44.3	(0.77)
-I(I-I)		288		50.5	
-NO ₂ (I-NO ₂)	nematic(Mo)	242	(227)		
-CF ₃ (I-CF ₃)		219		37.6	
-OC ₂ H ₅ (I-OC ₂ H ₅) ^b	nematic(En)	216	266		
-OC ₄ H ₉ (I-OC ₄ H ₉) ^b	nematic(En)	183	229		
-CN(I-CN)	nematic(En)	280(242)	323(320)	39.0(14.9)	3.23(1.76)
-C ₆ H ₅ (I-C ₆ H ₅)	nematic(En)	324(306)	378(371)	74.5(21.7)	2.28(1.55)

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

^bObtained from ref. 20.

^cEn and Mo designate enantiotropic and monotropic formation, respectively, of liquid crystal phases.

Table 2. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the series II^a

X	Liquid crystalline properties ^b	T _m , °C	T _i , °C	ΔH _m , kJ/mol	ΔH _i , kJ/mol
-H(II-H)		60.0		35.7	
-F(II-F)		57.0		48.3	
-Cl(II-Cl)		73.6		45.6	
-Br(II-Br)		77.0		43.6	
-I(II-I)		84.0		37.8	
-NO ₂ (II-NO ₂)		147		45.5	
-CF ₃ (II-CF ₃)		108		41.9	
-OC ₂ H ₅ (II-OC ₂ H ₅)	nematic(Mo)	86.0	(63.0)	43.9	(0.52)
-OC ₄ H ₉ (II-OC ₄ H ₉)	nematic(Mo)	63.0	(61.0)	28.2	(0.36)
-CN(II-CN)		144		37.1	
-C ₆ H ₅ (II-C ₆ H ₅)	nematic(Mo)	124	(118)	44.3	(0.34)

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

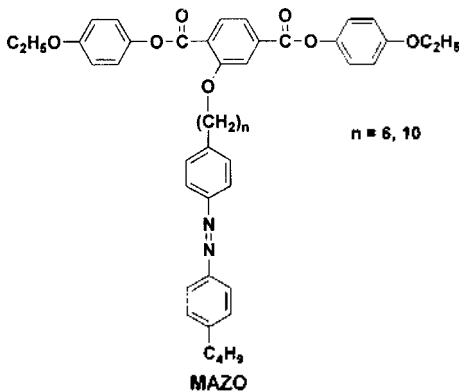
^bMo designates monotropic formation of liquid crystal phases.

측면 분자간 인력이 더 커지므로 증가한다.²⁰ 따라서 I-OC₂H₅와 I-OC₄H₉은 상기 이유에 부가하여 메소겐이 분자의 장축 방향으로 잘 배열하여서 쌍방성 액정을 형성하였고, II-OC₂H₅, II-OC₄H₉, III-OC₂H₅ 및 III-OC₄H₉는 측면의 decyloxy기 때문에 단방성 액정을 형성하였다. 또한 알록시기는 유연하고 약한 편극성을 가지기 때문에 에폭시에서 부록시기로 알킬기의 길이가 증가하면 Table 1 및 2에서 보는 바와 같이 T_m(녹음 전이온도)과 T_i(등방성액체화온도)의 전이 온도가 감소하는 것을 볼 수 있다.^{20,30} 흔히 녹음열(ΔH_m)의 값이 큰 화합물들은 액정을 형성하지 못하는 경향이 있는 것으로 보고되었다.^{11,26,30,32} 즉, 가열시 이들의 ΔH_m값

이 너무 커서 액정상을 형성하지 못하고 고체 결정에서 바로 등방성 액체로 전이하기 때문이다. 그러나 X= 페닐기인 화합물의 경우 Table 1 및 2에서 보는 바와 같이 ΔH_m 값이 큰 데도 불구하고 I-C₆H₅는 쌍방성 액정을, II-C₆H₅ 및 III-C₆H₅는 단방성 액정을 형성하였다. 이 까닭은 페닐 치환기가 분자 모양에 미치는 특별한 영향 때문이라 믿어진다. 즉, X= 페닐기일 때 메소겐 구조의 전체 길이가 다른 치환기의 경우보다 길어지는 효과를 주기 때문이다. 메소겐의 축비(axial ratio)를 증가시키면 액정을 잘 형성할 수 있다.^{20,26,28,31}

구조식이 다른 세 Series 화합물들의 딸단 치환기에 따른 경향성은 다음과 같았다. 즉, Series I 화합물의

경우 Table 1에서 보는 바와 같이, 메소겐이 분자의 장축 방향으로 잘 배열을 하여 액정형성능력이 증가하는데 비하여, Table 2에 있는 Series II 화합물의 경우 다른 두 Series에 비해 녹는점은 많이 감소되었으나 긴 결 알콕시 치환기가 분자 장축에 비틀어진 수직 방향으로 위치하여 액정상태에서 분자간 거리를 크게 증가시킬 것이 예상된다. 따라서 메소겐과 말단 알콕시기를 직선형으로 갖는 직선형 화합물(Series I) 혹은 이메소제닉 화합물(Series III)에 비하여 액정형성능력이 현저하게 떨어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 긴 결 알콕시기의 도입으로 이들의 녹음 전이온도와 액정 구간온도를 현저히 낮출 수 있었다. 이러한 분자 구조의 액정 형성능력을 살펴보기 위하여 아래 구조의 액정화합물도 합성된바 있다.¹⁴ MAZO 화합물의 경우는 분자 장축에 메소젠을 가지며 수직방향에 유연격자를 함유한 메소젠 단위를 결합시켰다. MAZO 화합물의 경우, 유연격자 끝의 메소젠 단위 때문에 유연격자의 메틸렌기가 트랜스 형태보다는 고우쉬 형태로 존재하며, 약간 구부러진 형태로 있기 때문에 장축 메소젠과 평행한 배열을 유지하게 된다. 따라서 단순한 유연격자가 결가지로 있는 Series II에 비하여 좋은 액정형성능력



을 갖게 되어, 쌍방향 네마틱 액정상을 보여주었다. Series III인 H-자형 이메소젠 화합물은 메소젠기 두 개가 중앙의 유연격자를 통해 매어 있기 때문에 직선형 단일메소젠 혹은 이메소젠 화합물에 비하여 용융 상태에서 정돈된 분자 배열을 만들기 힘들도록 두 메소젠기가 구속받을 수밖에 없다. 또한 이들 화합물의 녹음열(ΔH_m)이 Series I과 II 화합물보다 훨씬 더 크다.²⁶ 따라서 Series I에 비하여 액정 형성능력이 훨씬 낮다.^{16,26}

Table 1, 2 및 3의 냉각시 측정되는 등방성 액체화 온도(T_i)로부터 이 화합물들의 치환기 nematic group efficiency를 살펴보았다. 여기서 nematic group efficiency는 등방성 액체화 온도(T_i)를 비교해 말하며, T_i 가 높을수록 group efficiency가 크다고 말한다. 이 nematic group efficiency는 치환기가 액정상을 얼마나 잘 안정화시킬 수 있는지의 척도로서 이용되어 왔다. 즉

Series I; $-C_6H_5 > -CN > -OC_2H_5 > -OC_4H_9$

Series II ; $-C_6H_5 > -OC_2H_5 > -OC_4H_9$

Series III ; $-C_6H_5 > -CN > -OC_2H_5 > -OC_4H_9$ ²⁶

세 화합물 종류 모두에서 유사한 nematic group efficiency 순서가 관찰되었다.

본 연구에서 조사된 화합물의 nematic group efficiency 순서는 단일메소젠 화합물이나 선형 이메소젠 화합물의 경우와 좋은 일치치를 보여 주었다.^{11,15,28,35}

결 론

결가지로 메실옥시기를 가지며 에스테르 형태의 메소젠기를 갖는 새로운 형태의 “T-자형” 화합물(Series II)을 합성하였다. 이들의 말단 치환기 효과를 살펴보기 위하여 파라 위치의 치환기를 X= -H, -F, -Cl, -Br, -I, -NO₂, -CF₃, -OC₂H₅, -OC₄H₉, -CN 및 -C₆H₅로 바꾸었고, 이들의 열역학적 성질과 액정성을 구조와 관련지어 조사하였다. II-H, II-F, II-Cl, II-Br, II-I, II-NO₂, II-CF₃ 및 II-CN의 화합물은 액정상을 형성하지 못하였고, II-OC₂H₅, II-OC₄H₉ 및 II-C₆H₅ 화합물은 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성 네마틱 액정이었다. Table 1 및 2에서 보는 바와 같이 메소젠 단위의 결가지에 메실옥시기를 도입한 Series II는 Series I, III보다 현저히 낮은 결정온도를 나타내었고 넓은 액정상 온도구간을 유지하므로 전자재료로서의 요구조건에 부합하였다. 이에 더하여 결사슬이 없는 Series I과 Series I, II의 복합형태인 Series III의 열역학적 성질과 치환기 효과, 액정성 및 nematic group efficiency를 비교하여 살펴보았다.

본 논문은 1999학년도 호서대학교 교내연구비에 의하여 이루어졌으며, 이준우, 진정일은 이 연구(981-0207-027-2)를 고려대학교 전자·광 감응 분자센터를 통해 한국과학재단이 지원하였음에 감사합니다.

인 용 문 헌

1. Saeva, F. D. *Liquid Crystals*; Marcel Dekker Inc.: N.Y., U.S.A., 1979.
2. Bata, L. *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*; Pergamon Press Inc.: N.Y., 1979.
3. Bahadur, B. *Liquid Crystal-Applications and Uses*; World Scientific Publishing Co.: N.Y., 1990.
4. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: N. Y., 1998; Vol.1.
5. Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*; Taylor & Francis Ltd.: PA, 1997.
6. Gray, G. W.; Winsor, P. A. *Liquid Crystals & Plastic Crystals*; John Wiley & Sons, Inc.: London, 1974; Vol. 1, 2.
7. Priestley, E. B.; Wojtowicz, P. J.; Sheng, P. *Introduction to Liquid Crystals*; Plenum Press: N.Y., 1975.
8. Ref. 4, Vol.2, 3.
9. Demus, D.; Demus, H.; Zashke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984.
10. Demus, D.; Zashke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen II*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984.
11. Jin, J.-I.; Park, J.-H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, 110, 293.
12. Jin, J.-I.; Seong, C.-M.; Jo, B.-W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1985**, 6(1), 40.
13. Jin, J.-I.; Oh, H.-T.; Park, J.-H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1986**, 343.
14. Demus, D. *Liquid Crystals* **1989**, 5(1), 75.
15. Jin, J.-I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 267, 249.
16. Hub, S.-M.; Jin, J.-I.; Achard, M. F.; Hardouin, F. *Liquid Crystals* **1998**, 25(3), 285.
17. Kim, J.-H.; Lee, S.-M.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, 42(6), 679.
18. Van Meter, J. P.; Klanderman, B. H. *U. S. Patent* **1976**, 3,971,824.
19. Weissflog, W.; Schubert, N.; Kresse, H.; Wiegeleben, A.; Demus, D. *U.S. Patent* **1978**, 4,099,856.
20. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S.; *J. Org. Chem.* **1970**, 35(8), 2711.
21. Weissflog, W.; Demus, D. *Crystal Res. & Technol.* **1983**, 18, k21.
22. Weissflog, W.; Demus, D. *Crystal Res. & Technol.* **1984**, 19, 55.
23. Demus, D.; Hauser, A.; Isenberg, A.; Pohl, M.; Selbmann, Ch.; Weissflog, W.; Wiczorek, S. *Crystal Res. & Technol.* **1985**, 20, 1413.
24. Weissflog, W.; Demus, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, 129, 235.
25. Weissflog, W.; Wiegeleben, A.; Haddawi, S.; Demus, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 281, 15.
26. Park, J.-H.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, 42(3), 315.
27. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
28. Ref. 6, Vol.1, pp 115~125.
29. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: N. Y., 1978.
30. 진정일 액정중합체; 민음사; 서울, 1986.
31. Jin, J.-I.; Kang, J.-S.; Jo, B.-W.; Lenz, R. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, 4(4), 176.
32. Jin, J.-I.; Chung, Y.-S.; Lenz, R. W.; Ober, C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, 4(4), 143.
33. Dewar, M. J. S.; Goldber, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92(6), 1582.
34. Jin, J.-I.; Kim, J.-S.; Yun, Y.-K.; Chin, W.-C. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 308, 99.
35. Jin, J.-I.; Chung, Y.-S.; Kang, J.-S.; Lenz, R. W. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1982**, 82, 261.