

새로운 액정화합물의 합성과 열방성 성질; 1,10-Bis[2,5-bis(4-alkyloxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane

朴柱勳* · 金恩英 · 崔玉丙 · 金基洙 · 蘇峰勳¹ · 李秀敏

호서대학교 자연과학부

¹한남대학교 자연과학부

(2000. 9. 15 접수)

Synthesis and Thermotropic Properties of New Liquid Crystalline Compounds; 1,10-Bis[2,5-bis(4-alkyloxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane

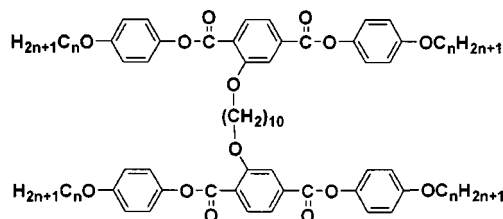
Joo-Hoon Park*, Eun-Young Kim, Ok-Byung Choi, Kie-Soo Kim,
Bong-Keun So[†], and Soo-Min Lee[†]

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

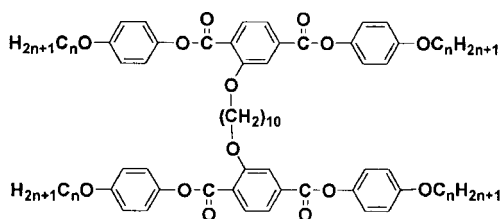
[†]School of Natural Science, Hamam University, Taejon 306-791, Korea

(Received September 15, 2000)

요약. $n-1-10$ 으로 종축방향의 알킬옥시기를 갖는 아래 구조의 새로운 동족계열 화합물을 합성하였다. 이들의 열적 및 액정성질을 DSC와 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 조사하였다. 새로운 화합물들은 모두 단방성이었고, 조사된 동족계열, $n-1-10$ 화합물들의 구조는 네마틱상을 나타내었다. 또한, 화합물들은 일정한 측면 나리기, 옥시데카메틸렌옥시, 를 가지며 종축사슬, n , 을 증가시켰을 때 동족 계열내에서 교대효과를 나타내었다.

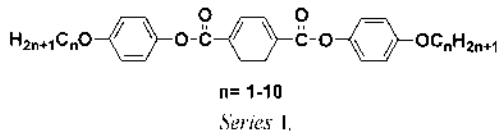


ABSTRACT. A new homologous series with the general formula in which n is the longitudinal alkyloxy group, $n-1-10$, was synthesized. The thermotropic and liquid crystalline properties were studied by differential scanning calorimetry and on the hot-stage of a polarizing microscope. All of the new compounds were monotropic and texture observations proved that all investigated homologues with $n-1-10$ exhibited nematic phases. Also, the compounds showed pronounced alternation effects in the homologous series with constant lateral bridging group, oxydecamethyleneoxy, but increasing longitudinal chains, n .

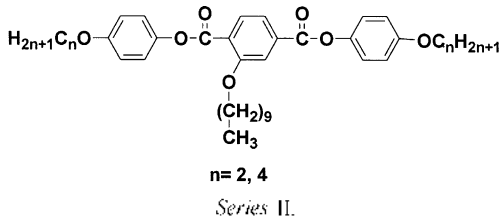


서 론

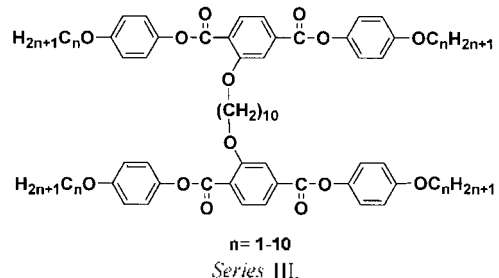
열방성 액정화합물의 분자구조는 막대형태 (the rod-like shape)를 취할 때 가능하다는 규칙을 Vorländer는 제안하였으며, 이 규칙에 상응하는 많은 화합물을 합성하여 자신의 제안을 증명하였다.¹ 이 많은 열방성 액정 화합물²⁻⁵중에 아래의 구조를 갖는 물질이 Dewar⁶와 Meter⁷에 의하여 보고되었다. Dewar는 이 화합물들의 네마틱 액정안정성에 미치는 중앙 연결기와 말단기의 효과에 대하여 살펴보았고, Meter는 전기-광학 장치에 사용되어질 수 있는 새로운 네마틱 액정 물질로의 이용을 제시하였다. Vorländer에 의하여 제안된 열방성



액정분자의 일반적인 규칙은 막대 형태를 취할 때 가능한 것이었으나, 우리는 아래의 구조를 갖는 열방성 액정분자를 합성하였다.⁸



Vorländer의 이론에 의하면, 긴 곁가지 치환기를 갖는 분자는 액정성의 출현을 방해하는 것으로 알려져 있으나, 놀랍게도 상기 화합물은 단방성 네마틱 액정을 형성하였다. 여기에 부가하여, 상기 화합물들(Series I 및 Series II)의 복합 형태인 아래의 분자구조 (Series III)를 생각하였으며, 산업 응용적인 면과 학술적인 면에서 액정과학을 한 단계 높이는 계기가 될 수 있다.



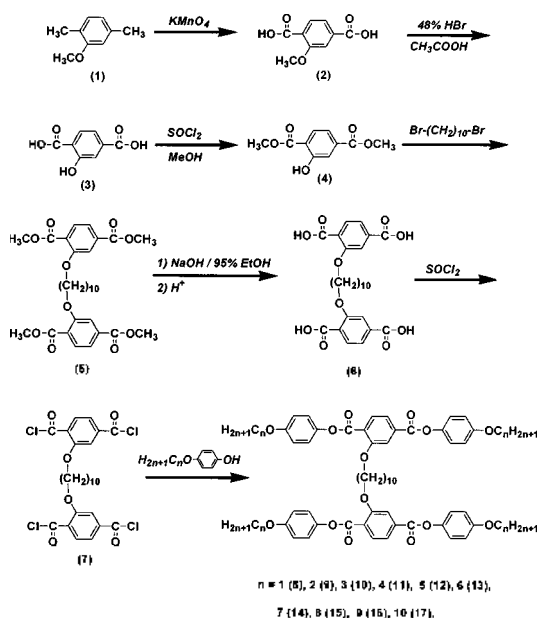
액정 안정성에 대한 이들 막단 치환기의 역할에 대하여는 이미 연구되었으나,⁹ 본 연구에서는 범위를 확장하여 막단 알킬옥시기가 이러한 분자구조의 액정안정성에 어떠한 영향을 미치는지 체계적으로 살펴보고자 한다. 많은 연구에서, 알킬 혹은 알킬옥시기를 통하여 연결된 calamitic unit의 쌍둥이 화합물들이 소개되었는데,¹⁰⁻¹⁶ 이들은 주사슬 액정 중합체에 대한 좋은 모형화합물로서 행동하였다. 그러나 메소겐의 곁가지에, 연결기로 메틸렌기를 갖는 상기와 같은 쌍둥이 열방성 액정 화합물에 대한 연구는 아직 초보 단계이다.^{9,17-19} 따라서, 본 연구에서는 상기와 같은 분자구조를 갖는 액정화합물을 합성하였고, 이들의 막단 알콕시 치환기를 바꾸면서, 이 화합물들의 분자구조와 액정성간의 상관관계를 살펴보았다.

실 험

시약 : 2,5-Dimethylanisole, K_2CO_3 , 1,10-dibromodecane, NaOH, *p*-methoxyphenol, *p*-ethoxyphenol, *p*-propoxyphenol, *p*-butoxyphenol, *p*-pentyloxyphenol, *p*-hexyloxyphenol, *p*-heptyloxyphenol 및 *p*-octyloxyphenol은 Aldrich사 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였고, 용매는 문헌²⁰의 방법에 따라 정제하여 사용하였다. *p*-Nonyloxyphenol과 *p*-decyloxyphenol은 E. Akiyama²¹의 방법에 따라 합성하였고, 이들의 분광학적 결과와 녹는점을 아래에 기술하였다.

4-Nonyloxyphenol: 수득률은 68.0%였고, 녹는점은 69.4 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3600-3300(O-H stretch), 3037과 2919(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1459(-CH₂- bend), 1375(-CH₃ bend), 1241-1031(C-O stretch), ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.80-0.91(t, 3H, -CH₃), 1.15-1.55(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 1.60-1.80(m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₃), 3.80-3.92(m, 2H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.60(s, 1H, -OH), 6.65-6.80(m, 4H, Ar).

4-Decyloxyphenol: 수득률은 73.5%였고, 녹는점은 70.0 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3500-3300(O-H stretch), 3037과 2919(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1459(-CH₂- bend), 1374(-CH₃ bend), 1242-1032(C-O stretch), ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.82-0.92(t, 3H, -CH₃), 1.18-1.45(m, 14H, -O(CH₂)₂(CH₂)₇CH₃), 1.60-1.79(m, 2H, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₃), 3.84-3.92(m, 2H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.62(s, 1H, -OH), 6.68-6.82(m, 4H, Ar).



Scheme 1. Synthetic route of series III compounds.

합성. 화합물의 최종 생성물인 1,10-bis[2,5-bis(4-alkoxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane의 합성경로는 아래 Scheme 1과 같으며, 중간 화합물 (7)까지는 분별의⁹ 방법을 따랐다. 최종 생성물은 모두 같은 방법에 따라 합성하였으므로, n-1(8)에 대한 합성경로만을 대표적으로 기술하였다.

1,10-Bis[2,5-bis(4-methoxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane(8). 질소 기류하에서 1,10-bis(2,5-dicarboxyphenoxy)decane (6) (0.502 g, 1.00 mmole)을 잘 정제한 SOCl₂ 30 ml에 넣고, DMF 두 방울을 첨가하여 4시간 동안 환류시킨 후, SOCl₂를 감압증류하여 제거하고, 여분의 SOCl₂를 petroleum ether를 사용하여 제거하였다. 얻어진 산염화물 (7)을 20 ml THF와 15 ml 피리딘 용매에 녹인 후, *p*-methoxyphenol(0.744 g, 6 mmol)을 THF 15 ml에 녹이고, ice-bath 하에서 산염화물의 용액에 가하여 실온에서 20시간, 60 °C에서 1시간 교반한 후 실온까지 식혔다. 상기 용액을 5% NaHCO₃ 용액에 부어서 결정을 얻은 후 0.1 N HCl과 증류수로 여러 차례 닦아준 후 에탄올과 THF의 혼합 용매(4:1, v/v)로 재결정하였다. 수득률은 0.759 g(82.0%)였으며, 녹는점은 94.6 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3061과 2920(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1723(C-O stretch), 1390(-CH₃), 1292-1029(ether C-O stretch). ¹H-NMR

(CDCl₃, δppm): 1.16-1.40(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₁₀(CH₂)₂O-), 1.78-1.92(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂O-), 3.84-3.92(m, 12H, -OCH₃), 4.10-4.23(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.90-8.10(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₅₁H₅₄O₁₄: C, 69.98; H, 5.83%. Found: C, 69.89; H, 5.86%.

n-2(9), 3(10), 4(11), 5(12), 6(13), 7(14), 8(15), 9(16) 및 10(17)은 n-1(8)화합물과 동일하게 합성하였으며, 마지막 단계에서 산염화물 (7)에 *p*-methoxyphenol 대신에 n-2(9)는 *p*-ethoxyphenol, n-3(10)는 *p*-propoxyphenol, n-4(11)는 *p*-butoxyphenol, n-5(12)는 *p*-pentyloxyphenol, n-6(13)는 *p*-hexyloxyphenol, n-7(14)는 *p*-heptyloxyphenol, n-8(15)는 *p*-octyloxyphenol, n-9(16)는 *p*-nonyloxyphenol, n-10(17)은 *p*-decyloxyphenol과 각각 반응시켰다. 따라서, n-2(9), 3(10), 4(11), 5(12), 6(13), 7(14), 8(15), 9(16) 및 10(17)의 화합물은 수득률, 녹는점, 분광학적 분석과 원소분석 결과만을 아래에 기술하였다.

1,10-Bis[2,5-bis(4-ethoxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane (9). 수득률은 86.0%였고, 녹는점은 133 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3070과 2919(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1725(C-O stretch), 1391(-CH₃), 1293-1027(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δppm): 1.18-1.29(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₁₀(CH₂)₂O-), 1.30-1.38(m, 12H, -CH₃), 1.70-1.82(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂O-), 3.82-3.91(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 4.01-4.12(m, 8H, -OCH₂CH₃), 6.84-8.10(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₅₈H₆₂O₁₄: C, 70.88; H, 6.31%. Found: C, 70.85; H, 6.28%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-propoxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane (10). 수득률은 80.0%였고, 녹는점은 116 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3074와 2932(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1725(C-O stretch), 1389(-CH₃), 1293-1065(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δppm): 0.97-1.10(m, 12H, -CH₃), 1.18-1.58(m, 12H, -O(CH₂)₂(CH₂)₁₀(CH₂)₂O-), 1.75-1.92(m, 12H, -OCH₂-CH₂CH₃), -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.83-4.02(m, 8H, -OCH₂CH₂CH₃), 4.12-4.23(m, 4H, -OCH₂-(CH₂)₈CH₂O-), 6.92-8.08(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₆₃H₇₀O₁₄: C, 71.68; H, 6.74%. Found: C, 71.75; H, 6.75%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-butoxyphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane (11). 수득률은 90.5%였고, 녹는점은 122 °C였다.

FT-IR(KBr, cm^{-1}): 3050과 2915(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1730(C-O stretch), 1375(-CH₂), 1290-1030(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.89-1.10(m, 12H, -CH₃), 1.18-1.65(m, 20H, -O(CH₂)₂CH₂CH₃, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.71-1.95(m, 12H, -OCH₂CH₂CH₂CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.85-4.05(m, 8H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.08-4.20(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.85-8.05(m, 22H, Ar). Anal. Calcd for C₆₆H₇₈O₁₄: C, 72.39; H, 7.13%. Found: C, 71.94; H, 7.08%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-pentyloxyphenoxy)phenoxy]decane (12). 수득률은 82.0%였고, 녹는점은 101 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3057과 2931(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1726(C-O stretch), 1387(-CH₂), 1290-1063(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.90-1.00(m, 12H, -CH₃), 1.22-1.59(m, 28H, -O(CH₂)₂(CH₂)₂CH₃, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.73-1.95(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.92-4.05(m, 8H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.13-4.23(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.90-8.05(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₇₀H₈₆O₁₄: C, 73.04; H, 7.48%. Found: C, 73.14; H, 7.39%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-hexyloxyphenoxy)phenoxy]decane(13). 수득률은 91.0%였고, 녹는점은 103 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3084과 2924(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1729(C-O stretch), 1394(-CH₂), 1292-1036(ether C-O stretch). ¹H-NMR(THF-d₆, δ ppm): 0.85-0.92(m, 12H, -CH₃), 1.15-1.57(m, 36H, -O(CH₂)₂(CH₂)₃CH₃, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.59-1.79(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.78-3.95(m, 8H, -OCH₂(CH₂)₃CH₃), 3.99-4.18(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.78-7.95(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₇₄H₉₀O₁₄: C, 73.63; H, 7.79%. Found: C, 73.68; H, 7.76%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-heptyloxyphenoxy)phenoxy]decane(14). 수득률은 83.0%였고, 녹는점은 90.9 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3085과 2927(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1727(C-O stretch), 1391(-CH₂), 1292-1064(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.83-0.97(m, 12H, -CH₃), 1.20-1.59(m, 44H, -O(CH₂)₂(CH₂)₄CH₃, -O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₂O-), 1.76-1.92(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.89-4.03

(m, 8H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.10-4.25(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.91-8.10(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₇₈H₁₀₂O₁₄: C, 74.17; H, 8.08%. Found: C, 74.28; H, 8.10%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-octyloxyphenoxy)phenoxy]decane(15). 수득률은 85.5%였고, 녹는점은 76.7 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3081과 2924(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1724(C-O stretch), 1391(-CH₂), 1292-1043(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.80-0.99(m, 12H, -CH₃), 1.15-1.58(m, 52H, -O(CH₂)₂(CH₂)₃CH₃, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.73-1.92(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₃CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.82-4.05(m, 8H, -OCH₂(CH₂)₃CH₃), 4.08-4.23(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.90-8.08(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₈₂H₁₁₀O₁₄: C, 74.66; H, 8.35%. Found: C, 74.56; H, 8.26%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-nonyloxyphenoxy)phenoxy]decane(16). 수득률은 80.5%였고, 녹는점은 74.8 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3080과 2921(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1725(C-O stretch), 1392(-CH₂), 1291-1063(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.79-0.99(m, 12H, -CH₃), 1.17-1.59(m, 60H, -O(CH₂)₂(CH₂)₄CH₃, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.71-1.91(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₄CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.85-4.05(m, 18H, -OCH₂(CH₂)₄CH₃), 4.08-4.21(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.88-8.09(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₈₆H₁₁₈O₁₄: C, 75.11; H, 8.59%. Found: C, 75.23; H, 8.62%.

1,10-Bis[2,5-bis(4-decyloxyphenoxy)phenoxy]decane(17). 수득률은 90.1%였고, 녹는점은 69.1 °C였다. IR(KBr, cm^{-1}): 3071과 2921(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1726(C-O stretch), 1393(-CH₂), 1292-1031(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δ ppm): 0.78-0.98(m, 12H, -CH₃), 1.16-1.58(m, 68H, -O(CH₂)₂(CH₂)₂CH₃, -O(CH₂)₂(CH₂)₆(CH₂)₂O-), 1.68-1.90(m, 12H, -OCH₂CH₂(CH₂)₂CH₃, -OCH₂CH₂(CH₂)₆CH₂CH₂O-), 3.82-4.05(m, 8H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), 4.07-4.20(m, 4H, -OCH₂(CH₂)₈CH₂O-), 6.84-8.10(m, 22H, Ar). Anal. Calcd. for C₉₀H₁₃₆O₁₄: C, 75.52; H, 8.81%. Found: C, 75.49; H, 8.83%.

구조분석. 각 반응 단계에서 얻어지는 화합물과 최종 생성물들의 구조 분석 및 확인은 적외선 흡수 분광분

석법(Perkin-Elmer IR Spectrophotometer 710B) 및 핵자기 공명 장치(¹H-NMR, Varian Associates EM 360A)를 이용하였고, 원소분석은 Eager 200 Elemental Analyser에 의하여 행하여졌다.

열적거동과 광학구조. 화합물의 열적거동은 질소 기류하에서 Du Pont DSC 910을 사용하여 가열 및 냉각속도 10 °C min로 살펴보았다. 온도 보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여, 인듐(indium)을 기준 물질로 사용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler Hot Stage HP-2)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 조사하였다.

결과 및 고찰

말단치환기로 알킬옥시시슬을 갖는 화합물은 다른 치환기에 비하여 rigid core에 대한 flexibility를 부가하므로 녹는점을 낮추고, 안정한 분자 배열을 유지시키 ΔH_m 값을 낮추므로 액정형성에 도움을 줄 수 있다.^{2,13,16} 따라서, 본 연구에서는 옥시데카메틸렌옥시 연결기를 통하여 두 개의 메소겐기를 갖는 쌍동이 화합물의 말단 알킬옥시 치환기 효과를 구조와 관련지어 살펴보았다. 이를 위하여 두 개의 메소겐기를 갖는 에스터 형태의 1,10-bis[2.5-bis(4-alkoxyphenoxy-carbonyl)phenoxy]decane 계열의 화합물을 합성하였고, 이들의 열적거동과 광학구조를 살펴보았다.

화합물의 합성 및 구조확인. 말단 치환기로 알킬옥시시슬을 갖는 최종 생성물인 1,10-bis[2.5-bis(4-alkoxyphenoxy-carbonyl)phenoxy]decane 동족 계열의 화합물은 Scheme 1의 합성경로에 따라서 합성하였다. 화합물들의 구조분석은 원소분석과 IR 및 ¹H-NMR 분광

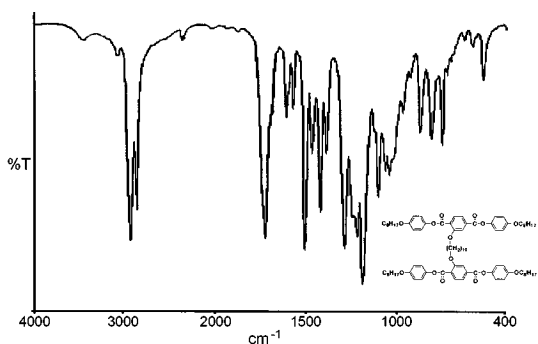


Fig. 1. IR spectrum of 1,10-bis[2.5-bis(4-octyloxyphenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (15) (KBr).

분석으로 행하였고, 최종 생성물의 대표적인 IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 1과 2에 각각 나타내었으며, 이들의 전체적인 IR과 ¹H-NMR 스펙트럼의 특성적인 흡수띠와 원소분석결과를 실험의 합성부분에 구체적으로 나타내었다.

화합물의 열적 거동과 액정성질. 1,10-Bis[2.5-bis(4-alkoxyphenoxy-carbonyl)phenoxy]decane 동족 계열 화합물의 열적 거동과 상전이 행동을 시차주사열분석

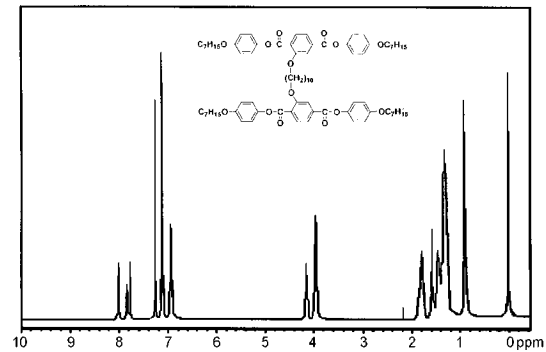


Fig. 2. ¹H-NMR spectrum of 1,10-bis[2.5-bis(4-heptyloxy-phenoxy-carbonyl)phenoxy]decane (14) (CDCl₃).

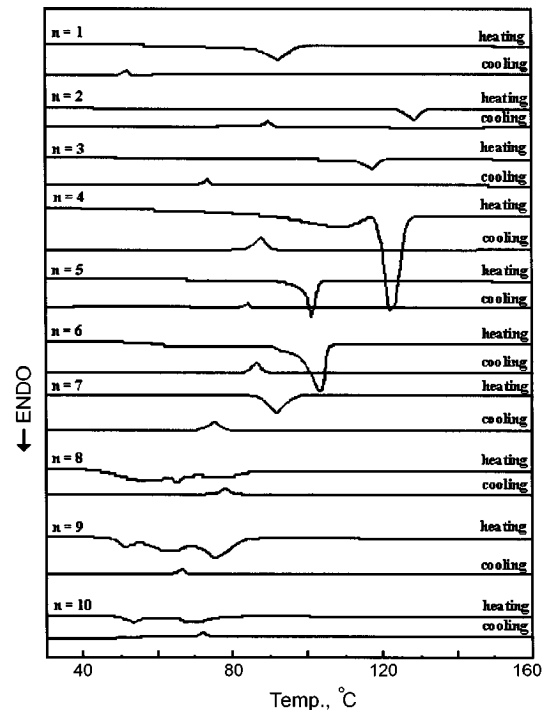


Fig. 3. DSC thermograms of Series III (n=1-10) compounds. Both heating and cooling rates were 10 °C/min.

기(DSC)로 측정하여 Fig. 3에 이들의 열분석도를 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 이들은 모두 가열시에 고체결정→등방성 액체 전이(T_m)에 해당하는 넓은 녹음 전이 피이크를 나타내었고, 이들의 녹음 흡열 피이크는 크게 비대칭적이었으며, 심지어 n-1, 4, 6-10의 화합물은 겹치는 다중 피이크를 보여주었다. 이러한 현상은 이 화합물들이 하나의 결정 구조보다 더 많은 결정 구조를 형성한다는 것이다. 즉, 이들은 결정 상태에서 다중 결정(polymorphic crystal) 구조인 것이며, 이러한 현상은 여러 화합물에서도 나타나고 있다.^{8,9,19} 또한 이들은 열분해가 일어나기 전에 녹음 전이 피이크 외에 다른 어떠한 피이크도 보여 주지 않았다. 냉각시에 이 화합물들은 작은 피이크 하나만을 보여 주고 있는데, 이것은 등방성 액체→액정(T_i)으로의 전이를 나타내는 것이며 액정→고체결정으로의 전이는 보여 주지 않았다. 이러한 현상은 용융 상태인 액정이 냉각시에 mesophase glass에서 그대로 고정화하기 때문이다. 즉 10 °C/min의 냉각 속도에서 주어진 화합물들은 그들의 액정 상태에서 고정화되었고, 실온까지 식혔을 때 결정화되지 않으므로 액정→고체결정에 해당하는 전이 피이크를 보여 주지 않는 것이다. 이러한 현상은 현미경 관찰에 의해서도 확인할 수 있었다. 또한, 이들 화합물의 광학구조와 열전이 행동을 가열판이 부착된 편광 현미경으로도 관찰하였는데, 이들은 모두 가열시에 고체결정→등방성 액체로 상전이가 되었고, 냉각시에는 등방성 액체에서 액정상태를 형성하였으며, 실온까지 식혔으나 더 이상의 상전이는 일어나지 않았다. 이상의 시차주사열분석기와 가열판이 부착된 편광현미경의 결과를 종합하여 볼 때, 이들 화합물은 가열시에는 액정을 형성치 않으나, 냉각시에 액정상을 형성하는 단방성 액정임을 알 수 있었다. Fig. 4는 n-4 화합물의 광학 구조로써 냉각시 78.0 °C에서 얻었는데 네마틱 액정 특유의 Schlieren texture^{22,23}를 보여 주었고, Fig. 5는 n-5의 편광현미경 사진으로 냉각시 75.1 °C에서 얻었으며 threaded texture^{22,23}를 보여 주어 네마틱 액정상임을 확인할 수 있었다. 합성된 모든 화합물들은 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성 네마틱액정^{22,23}이었다. 가열시에 결정고체→등방성 액체로의 전이(T_m), 냉각시 등방성 액체→액정(T_i)으로의 전이에 해당하는 온도를 Table 1에 나타내었고, 알킬옥시 사슬 길이, n의 함수로도 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이, 결정고체→등방성 액체로의 전이 온도(T_m)는 짝수

의 알킬옥시기를 갖는 화합물의 전이온도가 홀수의 알킬옥시기를 갖는 화합물보다 높았다. 이러한 현상은 일반적으로 많이 관찰되었으며,^{2,6,10,16,21} 알킬기의 쌓임 효과(packing effect)에 의하여 설명되어지며, 홀수 짝수 효과를 보여준다. 또한 알킬옥시기는 유연하고 약한 편극성을 가지기 때문에 메톡시기에서 네실옥시기로 알킬기의 길이가 증가하면 Table 1 및 Fig. 6에서 보는 바와 같이 T_m (녹음 전이 온도)가 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 등방성 액체에서 액정으로의 전이(T_i)는 일반적으로 동족계열 화합물에서는 교대로 나타난다. 이러한 현상은 화합물의 length-to-width 비의 교대에 의하여 설명되어질 수 있는데, 홀수로 된 탄소 사슬 치환기는 짝수로 된 탄소 사슬 치환기에 비하여 length-to-width비가 증가하기 때문에 낮은 전이온도를 나타내고, 짝수 탄소 사슬 치환기는 높은 전이 온도를 나타내어

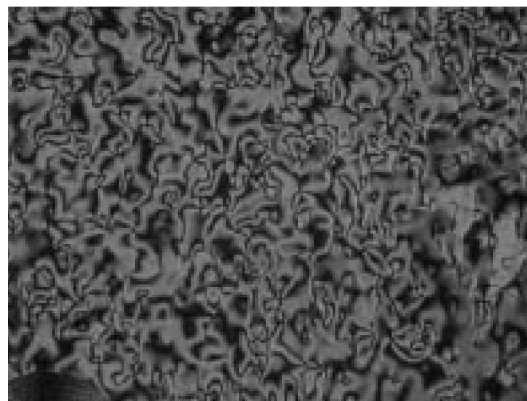


Fig. 4. Photomicrograph of the series III compound with n=4 taken at 78.0 °C(magnification: 100 ×).

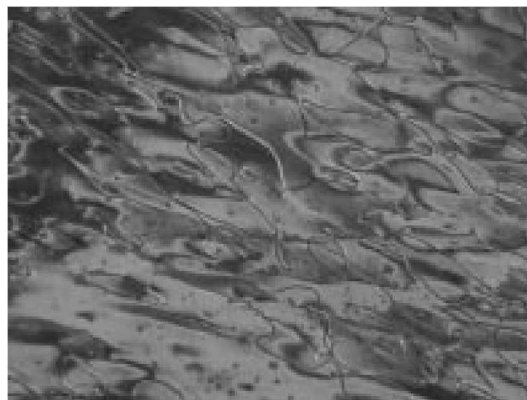


Fig. 5. Photomicrograph of the series III compound with n=5 taken at 75.1 °C(magnification: 100 ×).

Table 1. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the Series III compounds^{a)}.

n	T _m , °C	T _i , °C	ΔH _m , kJ/mol	ΔH _i , kJ/mol	I.C property ^{b)}	Optical Texture
1(8)	94.6	(56.6)	47.3	(0.88)	Mo	Nematic
2(9)	133	(89.4)	39.7	(2.17)	Mo	Nematic
3(10)	116	(71.0)	24.9	(1.39)	Mo	Nematic
4(11)	122	(88.0)	46.8	(3.30)	Mo	Nematic
5(12)	101	(84.9)	74.0	(1.99)	Mo	Nematic
6(13)	103	(88.1)	90.8	(4.85)	Mo	Nematic
7(14)	90.9	(77.0)	78.8	(3.86)	Mo	Nematic
8(15)	76.7	(79.5)	79.8	(6.72)	Mo	Nematic
9(16)	74.8	(66.3)	79.4	(8.61)	Mo	Nematic
10(17)	69.7	(72.9)	82.1	(4.16)	Mo	Nematic

^{a)} Values in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.

^{b)} Mo designates monotropic formation of liquid crystal phases.

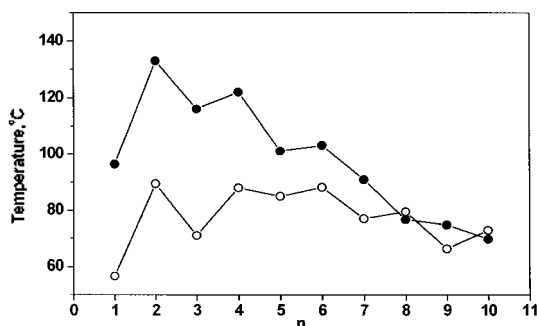
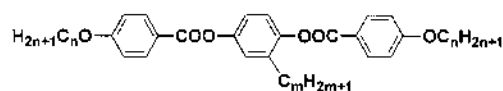


Fig. 6. The dependence of transition points T_m (●) and T_i (○) on the longitudinal alkoxy groups, n, in the Series III compounds.

“홀수-짝수 효과”라는 교대현상을 보여준다.^{2,6,10,16,24,26} 알킬기와 연관된 기들의 형태는 트란스에서 고우쉬 형태로의 전환에 약 3.4 kJmol⁻¹에 해당하는 비교적 낮은 에너지 장벽을 가지기 때문에 유연하다. 따라서, 액정 상태에서 알킬 사슬은 온도의존평형 때문에 모든 가능한 형태의 혼합물로 존재하므로, 이상적인 전체 트란스 형태를 간직할 수 없다. 높은 온도에서 고우쉬 형태의 양이 낮은 온도에서 보다 더 많을 것이며, 메틸기에서 메실기로 사슬길이가 길어짐에 따라서 이형태체의 수는 크게 증가할 것이다. 또한 알킬기는 분자사이의 평균거리의 분리를 증가시키는 희석제(diluent)로 작용하기 때문에 분자간 힘의 비등방성을 감소시키며, 액정상을 덜 안정화시킨다.^{6,21} 따라서 Fig. 6에서 보는 바와 같이 알킬 사슬의 길이가 길어지면 알킬 사슬의 감소된 비등방성 때문에 등방성 액체화 전이 온도가 감소하는 것이다.²¹ 메소겐의 길거지에 메실옥시기를 갖는



(1,4-Bis-[4-n-alkyloxybenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes)

Series II화합물과 옥시메실옥시 다리기를 갖는 Series III화합물은, 열방성 액정분자는 Series I 화합물과 같이 길게 늘어진 분자형태를 취할 때 가능하며, 긴 길까지 치환기는 액정성의 출현을 방해한다는 Vorländer의 규칙에 어긋나는 분자형태이다. 그러나 Table 1에서 볼 때 이들 화합물은 일반 동족계열에서 나타나는 열적 전이 행동을 보여 주고 있으며, Weissflog^{26,27} 등은 Series II화합물과 비슷한 구조를 갖는 아래의 화합물인 1,4-bis-[4-n-alkyloxybenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes에서 이들의 종축 방향 알킬기, n과 결사슬 알킬기, m과의 관계를 밝혔는데, Fig. 7에서 보는 바와 같이 결사슬, m의 크기에 상관없이 종축방향 알킬기, n의 증가에만 영향을 받아 n사슬의 길이가 길어질수록 동족계열 내에서 교대효과(alternation effect)를 보여주고 있다. 이러한 교대현상은 Demus,²⁵ Maier²⁸와 Gray²⁹ 등에 의하여 보고되었는데, 알킬사슬의 길어짐에 기인한 분자의 비등방성의 교대변화에 의한다고 설명하였다.^{26,27} 따라서, 중앙에 옥시메실옥시 다리기를 갖는 Series III동족 계열 화합물도 Fig. 6에서 보는 바와 같이, Fig. 7과 같은 열적이 행동을 보여주고 있다. 일반적으로 알록시기를 치환기로 갖는 액정화합물의 액정상 안정도는 막대모양 분자의 중앙부분의 극성(혹은) 편극율의 증가 때문에 측면 분자간 인력이 더 커지므로 증가한다.^{6,24} 따라서 Series I화합물은 상기 이유에 부가하여 메소겐이 분자의 종축방향으로 잘 배열

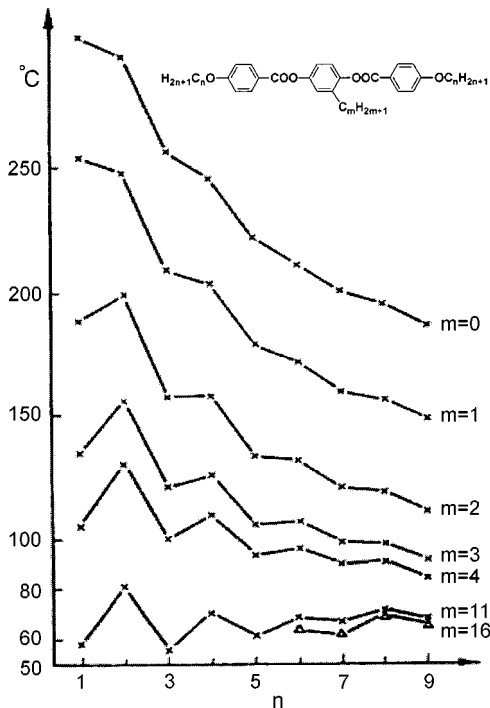


Fig. 7. Clearing temperatures in several homologous series of 1,4-bis[4-(n-alkyloxybenzoyloxy)-2-n-alkylbenzenes].

하여서 쌍방성 액정을 형성하였고, Series II와 Series III 화합물은 측면의 네실옥시기 때문에 단방성 액정을 형성하였다.

결론

두 개의 에스터 메소겐을 연결하는 다리기로 옥시테카메틸렌옥시기를 가지며, 종축방향의 말단 치환기로 알킬옥시기를 갖는 새로운 형태의 동축 계열 액정 화합물을 합성하였다. 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 더욱 확장하기 위하여 종축의 알킬옥시기를 $n-1-10$ 까지 바꾸면서 열역학적 성질과 액정성을 구조와 관련지어 조사하였다. 이들 화합물들은 모두 네마틱상을 나타내었으며, 냉각시에 액정상을 형성하는 단방성 액정이었다. 가열시 결정고체→등방성 액체로의 전이(T_m)와 냉각시 등방성 액체→액정(T_c)으로의 상전이에서 흡수-흡수 효과리는 교대 현상을 보여주었으며, 유연하고 약한 편극성을 가지는 알킬옥시기와 알킬시슬의 감소된 비등방성 때문에 종축방향의 알킬기가 증가할수록 전이 온도가 감소하였다.

인용문헌

1. Vorländer, D. *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*; Akadem. Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1924.
2. Demus, D.; Demus, H.; Zschke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1974.
3. Demus, D.; Zschke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen II*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984.
4. Gray, G. W. *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*; London-New-York, 1962.
5. Kelker, H.; Hatz, R. *Handbook of Liquid Crystals*; Verlag chemie: Weinheim, Deerfield Beach, Florida, 1980.
6. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*(8), 2711.
7. Van Meter, J. P.; Klanderman, B. II. *U. S. Patent*, **1976**, 3,971,824.
8. Park, J.-II.; Lee, J.-K.; Choi, O.-B.; So, B.-K.; Lee, S.-M.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *J. Korea Chem. Soc.* **2000**, *44*(2), 127.
9. Park, J.-II.; Jin, J.-I. *J. Korea Chem. Soc.* **1998**, *42*(3), 315.
10. Jin, J.-I.; Chung, Y. S.; Lenz, R. W.; Ober, C. *Bull. Korea Chem. Soc.* **1983**, *4*(3), 143.
11. Jin, J.-I.; Park, J.-II. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 293.
12. Jin, J.-I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *267*, 249.
13. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*; Gray, G. W.; Winsor, P. A. Eds. John Wiley and Sons Inc.: London, 1974, Vol. I.
14. Kim, J.-H.; Lee, S.-M.; Jin, J.-I. *J. Korea Chem. Soc.* **1998**, *42*(6), 679.
15. Choi, E.-J.; Choi, B.-K.; Kim, J.-H.; Jin, J.-I. *Bull. Korea Chem. Soc.* **2000**, *21*(1), 110.
16. Imrie, C. T. *Structure and Bonding*; Springer: Heidelberg, 1999, Vol. 95, 150.
17. Griffin, A. C.; Buckley, N. W.; Hughes, W. E.; Werta, D. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1981**, *64*, 139.
18. Weissflog, G.; Demus, D.; Diele, S.; Nitschke, P.; Wedler, W. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 111.
19. Huh, S.-M.; Jin, J.-I.; Aehard, M.-F.; Hardouin, F. *Liquid Crystals*, **1998**, *25*(3), 285.
20. Amarego, W. I. F.; Peron, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996.
21. Akiyama, E.; Ohtomo, M.; Nagase, Y.; Koide, N. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 3391.
22. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie:

- N.Y., 1978.
23. 진정익 *액정종합책*. 민음사, 서울, 1986.
24. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, S. W. *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 1, Wiley-VCH, 1998.
25. Demus, D. *Z. Chem.* **1975**, *15*, 1
26. Weissflog, W.; Demus, D. *Crystal Res. & Technol.* **1983**, *18*(1), k21.
27. Weissflog, W.; Demus, D. *Crystal Res. & Technol.* **1984**, *19*, 55.
28. Maier, W.; Saupe, A. *Z. Naturforsch.* **1958**, *13a*, 564; **1960**, *15a*, 287.
29. Gray, G. W. *The Molecular Physics of Liquid Crystals*: London-New York, 1979. P.1.
-