

## *p*-Dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline의 합성

정노희<sup>†</sup> · 광광수<sup>\*</sup>

충북대학교 화학공학부 공업화학전공

<sup>\*</sup>충주대학교 공업화학과

(2003년 2월 11일 접수 ; 2003년 5월 27일 채택)

### The Synthesis of *p*-Dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline

Noh-Hee Jeong<sup>†</sup> · Kwang-Soo Kwack<sup>\*</sup>

School of Chem. Engineering, Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea

<sup>\*</sup>Department of Industrial Chemistry, Chungju National University,

Chungju, 380-702, Korea

<sup>†</sup>e-mail : nhjeong@chungbuk.ac.kr

(Received February 11, 2003 ; Accepted May 27, 2003)

**Abstract** : In this study, we synthesized *p*-hexyloxybenzaldehyde(HBA) by using *p*-hydroxybenzaldehyde and *n*-hexylchloride. *p*-dodecylaniline(DDA) prepared by nitration and reduction of dodecylbenzene. The schiff base, *p*-dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline (DBHA) was synthesized by reaction of HBA and DDA. The color of synthetic compound was pale-brown and the yield was 62%. All the synthetic compounds were identified by TLC, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR.

**Keywords** : *p*-hexyloxybenzaldehyde, *p*-dodecylaniline.

### 1. 서 론

최근 들어 첨단재료의 개발과 더불어 액정에 대한 많은 연구가 계속되고 있다. 다양한 액정 상들의 물리화학적 성질을 이용하여 보다 효율적인 액정을 개발하고 화학적 수식변화에 의해 액정의 구조적인 변화를 추구하고 있다. 액정은 비디오, 칼라 TV 등의 대화면 및 디지털 아날로그, 광학 조리개, 광 메모리, 증기 검출센서, 고강도 섬유, LCD 등 우리의 생활에서 빼놓을 수 없는 다양한 분야에서 응용되고 있다[1]. 액정의 색은 온도변화에 매우 민감하므로 어떤 금속에 도포함으로써 그 금속을 통한 열전도도의 변화를 쉽게 알아볼 수 있고, 그 금속의 조직상

의 결함도 정확히 파악할 수 있다. 또 액정의 색은 낮은 농도의 불순물 개입에도 민감한 반응을 보이기 때문에 대기오염 검사에도 쓰이고 있는 등 많은 분야에서 응용되고 있다. 미래에 액정이 기술적으로 응용되고 있는 분야는 생체계라 할 것이다. 살아 있는 세포가 그 기능을 다하기 위해서는 세포, 특히 세포막 내의 유체가 보통의 액체에 비해 높은 분자 질서도를 가져야 한다. 그렇기 때문에 액정에 대한 연구는 정교하며 난해한 세포의 구조와 기능에 대한 소중한 정보를 제공하리라 기대가 된다[2].

액정은 새롭고 흥미로운 현상을 관찰하던 몇몇의 유럽 연구가들로부터 시작되었다. 1880년 오스트리아 생물학자인 F. Reinitzer가 콜레스테

롤과 연관된 유기물질이 두 개의 녹는점을 가지고 있는 것을 발견하였고[3], 1889년 독일의 Q. Lehmann이 콜레스테롤 벤조에이트를 가열장치 편광 현미경으로 관찰해 액체이면서 고체 특유의 성질과 복굴절성을 확인했다[4]. 1910년에 독일의 화학자 Vorländer가 알칼리 금속 carboxylate를 발견하면서 단일 물질이 하나 이상의 액정상을 보유했다는 것을 관찰하였고[5], 이어서 1923년에는 diarylmercury schiff base를 발견했으며[6], 1976년 Malthête와 Billard 등이 smetic ferroceryl schiff base를 합성하였다[7]. 그 후 1977년에는 Giround와 Müller Westerhoff가 니켈과 백금착체액정을[8], 1984년에는 구소련의 Ovchinnikov 등이 schiff base계 봉상액정을[9], 1989년 Serrano 등은 book-shaped 착체(최초의 금속착체 강유전성 액정)를[10] 각각 합성하였다. 1994년 B. W. Duncan 등은 schiff base를 배위자로 한 망간착체가 간단한 옥타헤드랄 구조를 갖는 최초의 네마틱 봉상액정임을 보고하고 있다[11]. 이탈리아의 Ana Omenat 등은 아족시기를 배위자로 하는 수은 착체가 실온에서도 카이랄스메틱 C상을 나타내는 최초의 실온 유기금속착체 액정임을 보고하였다[12].

본 연구에서는 알데히드를 갖는 물질과 아민기를 갖는 물질을 합성하여 최초의 schiff base계 액정인 *p*-methoxybenzylidene-*p*'-butylaniline(MBBA)와 구조가 비슷한 *p*-dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline(DBHA)을 합성하여 얇은 막 크로마토그래피, 녹는점, FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ . 등 기기분석을 행하였다.

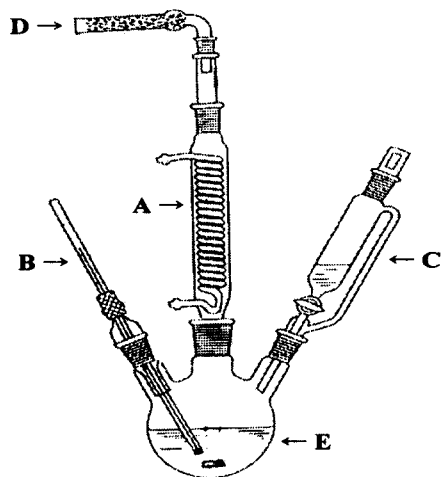
## 2. 실험

### 2.1. 원료 및 시약

본 연구에서 사용된 출발물질인 *p*-hydroxybenzaldehyde는 TCI제 특급시약, *n*-hexylchloride는 Fluka제 1급시약, dodecylbenzene은 Kanto Chemical제 특급시약을 사용하였고, 유기용매로 사용된 cyclohexanone은 Hayashi Pure Chemical제 1급시약을 사용하였다. 그 외에 사용된 시약도 특급 또는 1급을 사용하였다. 증류수는 이온교환기로 탈이온화시킨 초순수를 사용하였다.

### 2.2. 장치 및 기기

Fig. 1과 같이 실험장치는 500mL 삼구 플라스크에 온도계, 250mL 적가깔대기 기계식 교반기 및 염화칼슘관이 부착된 환류냉각기를 장치하여 실험하였다. 또한 에스테르화 반응장치는 500mL 삼구 플라스크에 온도계, 염화칼슘관이 부착된 환류냉각기, Dean and Stack 공비증류장치 등을 부착해 Rota mantle을 장치하여 실험하였다. 얇은 막 크로마토그래프는 E. Merck Co.계 실리카겔 60 F<sub>254</sub> (20 cm × 20 cm)로서, 적외선 분광광도계(FT-IR)는 Bomem Michelson series FT-IR로, 수소핵 자기공명 분석기( $^1\text{H-NMR}$ )는 Bruker DPX-300 NMR로 각각 측정하였다. 그리고 용점측정은 Engineering Ltd. Electrothermal을 사용하였다.



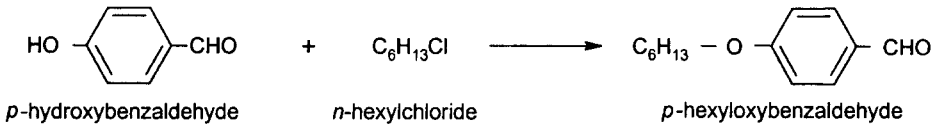
- [ A ] Reflux condenser
- [ B ] Thermometer
- [ C ] Dropping funnel
- [ D ] Calcium chloride tube
- [ E ] Magnetic bar

Fig. 1. Apparatus of the synthesis.

### 2.3. 합성

(1) *p*-hexyloxybenzaldehyde (HBA)의 합성이 실험은 P. Keller와 L. Liebert의 합성법을 이용하였다[13].

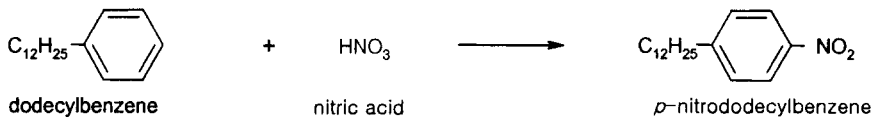
500mL 삼구 플라스크에 *p*-hydroxybenzaldehyde 12.2g (0.1 mol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  60g (0.4 mol),



cyclohexanone 80mL, 그리고 *n*-hexylchloride 19.1g (0.16 mol)을 넣고 3시간 동안 환류시키면서 강하게 교반시켰다. 반응 후 상온에서 냉각시키고 반응 중에 생긴 KCl과 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 에테

르 50mL로 세척하면서 여과시켰다. 에테르와 cyclohexanone은 회전증발기를 이용해 감압증류시켰다.

**(2) nitrododecylbenzene (NDB)의 합성**

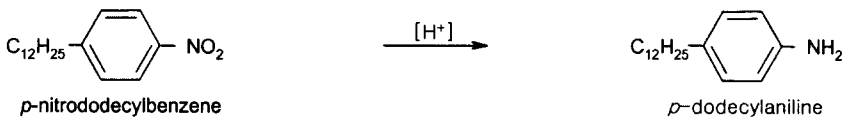


이 실험은 P. Keller와 L. Liebert의 합성법을 이용하였다[13].

질산 50g (0.8 mol)에 황산 74g (0.75 mol)을 천천히 가해서 혼산을 만든 후, 500mL 삼구플라스크에 dodecylbenzene 73.9g (0.3 mol)을 넣고 강하게 교반시켜 주면서 적가깔대기를 통하

혼산을 모두 가한 후 4시간 동안 더욱 강하게 교반시켰다. 반응 후 혼산과 분리하고 물에 2~3회 세척하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조하고 여과시켰다. 반응 중에 유독한 NO<sub>2</sub>가스가 발생하므로 주의한다.

**(3) *p*-dodecylaniline (DDA)의 합성**



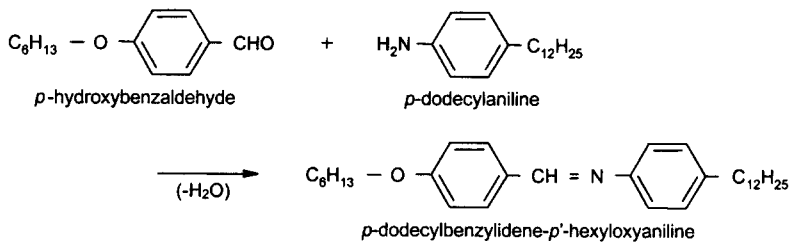
이 실험은 P. Keller와 L. Liebert의 합성법을 이용하였다[13].

적가깔대기와 환류냉각기가 장치된 500mL 삼구플라스크에 nitrododecylbenzene 14.6g (0.05 mol), 철 14g (0.25 mol)을 넣고 염산 11g (0.3 mol)을 소량씩 적가한 후 3시간 동안

교반시켰다.

반응 후 실온에서 NaOH 수용액을 첨가하여 용액을 알칼리로 만들고 메탄올로 세척하였다. 철을 여과시키고 증분리를 통해 *p*-dodecylaniline을 얻었다.

**(4) *p*-dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline (DBHA)의 합성**



이 실험은 P. Keller와 L. Liebert의 합성법을 이용하였다[13].

*p*-hexyloxybenzaldehyde 4.1g (0.02 mol), *p*-dodecylaniline 5.2g (0.02 mol), 그리고 벤젠 100mL를 넣고 Dean and Stack 장치를 이용하여 7시간 반응시켰다. 촉매로 *p*-toluenesulfonic acid를 사용하였다. 반응 후 물로 2~3회 세척하고 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 건조시켰다. 그런 다음 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 여과시키고 회전증발기를 이용해 벤젠을 제거하였다.

## 2.4. 구조분석

### (1) 얇은 막 크로마토그래피

2.3의 방법으로 합성한 생성물은 benzene : diethyl ether (1 : 1, v/v)을 이동상으로 하여 얇은 막 크로마토그래피를 행하였다. 이때 이동상의 유속은 3mL/min으로 하였고, 각각의 시료를 마이크로시린지로 취하여 얇은 막 하단에서 25 mm 되는곳에 30 mm 간격으로 작게 점적하고, 각 크로마토그램을 완전히 건조 후 전개조에 넣어 약 10 cm 높이까지 실온에서 전개한후 TLC판을 건조한 후 I<sub>2</sub> 증기로 spot을 확인하였다. 이때 TLC판은 E. Merck. Co.제 실리카겔 60 F<sub>254</sub> (20 cm × 20 cm)를 실리카겔이 있는 데시게이터 내에 보관하여 사용하였다.

### (2) 적외선 스펙트럼

2.3의 방법으로 합성한 생성물에 대한 적외선 스펙트라는 Bomem Michelson series FT-IR spectrometer로 얻었다.

### (3) 수소핵(<sup>1</sup>H) 자기공명 스펙트럼

2.3의 방법으로 합성한 생성물에 대한 수소핵(<sup>1</sup>H) 자기공명 스펙트라는 Bruker DPX-300 NMR을 이용하여 얻었다. 여기서 <sup>1</sup>H-NMR 측정의 내부 표준물질로는 TMS(tetramethylsilane)를 사용하였고, 이에 대한 용매로는 아세톤을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 합성

위에서 합성한 생성물들의 물리적 특성 및 수율을 Table 1에 나타내었다.

HBA의 합성 결과 수득량은 13.2g (수율 64%) 이었고, 화합물의 색은 투명한 진황색이었다. NDB의 수득량은 59.4g (수율 68%)이었고, 화합물의 색은 투명한 노란색이었고, DDA의 수득량은 7.3g (수율 56%), 화합물은 검갈색의 액체였다. 최종 합성화합물인 DBHA의 수득량은 5.6g (수율 62%)이었고, 담갈색의 점성이 강한 화합물을 얻었다.

### 3.2. 기기분석

#### (1) 얇은 막 크로마토그래피

2.3의 방법으로 합성한 생성물은 각각 benzene : diethyl ether(1 : 1, v/v)의 전개용매를 사용하여 TLC 한 결과 R<sub>f</sub> 값이 0.75~0.88 범위에서 단일점으로 나타나 순수한 화합물임을 알 수 있었다.

Table 1. Physical Properties and Result of TLC and Yield of Products

Compound	Formula	Appearance(25°C)	MW	R <sub>f</sub>	Yield(%)
[HBA]	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	deep yellow liquid	206	0.84	64
[NDB]	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	pale yellow liquid	291	0.88	68
[DDA]	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	deep brown liquid	261	0.75	56
[DBHA]	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH=NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	pale brown liquid	449	0.87	62

where ; TLC developer ; benzene : diethyl ether(1 : 1, v/v)  
detection ; I<sub>2</sub> vapor

(2) 적외선 스펙트럼

2.2의 방법으로 합성한 생성물을 2.4(2)의 방법으로 측정하여 얻은 적외선 스펙트럼을 Fig. 1에 도시하였고, 각 화합물들의 중요 흡수 특성 피크를 Table 2에 나타내었다. 생성물의 적외선 스펙트럼에서 중간생성물인 HBA의 C-O 피크가 1250~1310  $\text{cm}^{-1}$  부근에서, 알데히드기의 C=O 피크가 1700  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타났고, NBD는 N=O 피크가 1348  $\text{cm}^{-1}$ 과 1520  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며, 방향족의 C=C 피크는 1596  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 그리고 DDA는  $\text{NH}_2$  피크가 3100~3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서, 방향족의 C=C 피크는 1475~1600  $\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 나타난 특성피크를 확인함으로써 중간생성물이 합성되었음을 알 수 있었다. 최종생성물인 DBHA는 중간생성물의 알데히드기의 C=O기 피크와  $\text{NH}_2$ 기 피크가 소멸되었음을 확인하였고, 반응으로 생긴 C=N 피크가 1664  $\text{cm}^{-1}$ 에서 새로이 나타남으로써 그의 구조확인이 가능하였다.

(3) 수소핵( $^1\text{H}$ ) 자기공명 스펙트럼

2.2의 방법으로 합성한 생성물을 2.4(3)의 방법으로 측정하여 얻은  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼의 결과를 Fig. 2에 도시하였고, 각 화합물의 중요 시그날을 Table 3에 일괄 표시하였다. Fig. 2에서 최종생성물인 DBHA의 수소핵 자기공명 스펙트라에서 관측되는  $\delta=0.48\sim 0.86$  범위의 시그날은 말단 메틸기였으며,  $\delta=8.4$  범위의 시그날에서 C=N 기에서 탄소에 붙은 수소가 나타났고, DDA에서  $\delta=3.21$  범위의 시그날에서  $\text{NH}_2$  기의 수소피크가 나타나지 않음으로써 DBHA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 3.  $^1\text{H-NMR}$  Spectral Characteristics of Products

Compound	$\delta$ (Chemical Shift)
[HBA]	0.78(3H), 1.11~2.38(8H), 4.01(2H), 7.02(2H), 7.73(2H), 9.78(1H)
[NDB]	0.75~1.12(3H), 1.12~2.02(18H), 2.21(2H), 2.93(2H), 7.76(2H), 8.29(2H)
[DDA]	0.40~0.82(3H), 0.82~1.84(18H), 1.98(2H), 2.72(2H), 3.21(2H), 6.49(2H), 6.92(2H)
[DBHA]	0.48~0.86(6H), 0.87~1.86(26H), 1.95(2H), 2.72(2H), 3.97(2H), 6.80~7.01(4H), 7.24(2H), 7.77(2H), 8.40(1H)

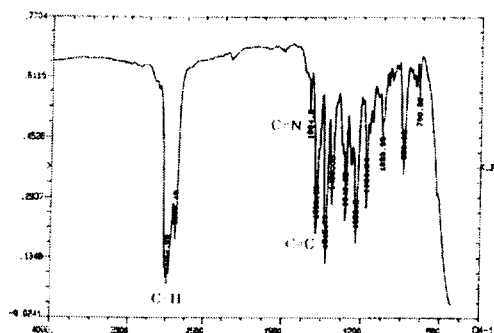


Fig. 1. FT-IR spectrum of DBHA.

Table 2. Infrared Absorption Bands of Products

Functional Group / Compound	-NH <sub>2</sub>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -	C=O	C=N	-CH <sub>3</sub>	N=O	C-O
[HBA]	-	2937	1700	-	1460	-	1254
[NDB]	-	2935	-	-	1350	1350	-
[DDA]	3369	2921	-	-	1463	-	-
[DBHA]	-	2942	-	1664	1466	-	1250

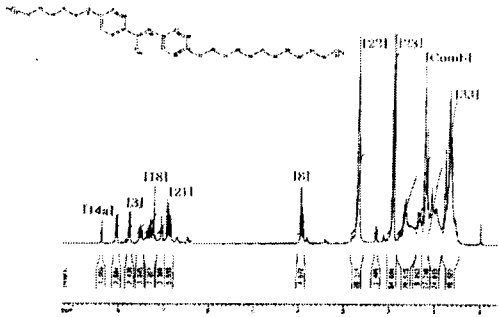


Fig. 2.  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of DBHA.

#### 4. 결론

본 연구에서 *p*-dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline (DBHA)의 합성에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. *p*-hydroxybenzaldehyde와 *n*-hexylchloride를 반응시켜 *p*-hexyloxybenzaldehyde (HBA)를 합성하였다. 이 합성물질은 진한 황색의 투명한 액체로 얻어졌으며, 수율은 64%였다.
2. dodecylbenzene을 니트로화하여 nitrododecylbenzene (NDB)을 합성한 후 다시 환원시켜 *p*-dodecylaniline (DDA)을 합성하였다. 이 합성물질은 검갈색의 액체였으며, 수율은 56%였다.
3. HBA와 DDA를 반응시켜 *p*-dodecylbenzylidene-*p*'-hexyloxyaniline (DBHA)을 합성하였다. 합성한 최종생성물인 DBHA는 각종 기기분석법으로써 그의 구조를 확인하였으며, 외관은 담갈색의 점성이 강한 겔상태로써 수율은 62%였고, 녹는점은 83~87°C로 나타났다.

#### 참고문헌

1. P. J. Colling, "Liquid Crystals", pp. 51-53, Princeton University Press, New Jersey (1990).
2. P. J. Colling, "Liquid Crystals", pp. 272-279, Princeton University Press, New Jersey (1990).
3. P. J. Colling, "Liquid Crystals", p. 44, Princeton University Press, New Jersey (1990).
4. P. J. Colling, "Liquid Crystals", pp. 46-48, Princeton University Press, New Jersey (1990).
5. D. Vorländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **43**, 3120 (1910).
6. D. Vorländer, *Z. Phys. Chem. Stoechiem. Verwandtschaftsl.*, **105**, 211 (1923).
7. J. Malthete and J. Pillard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst., Lett.*, **34**, 117 (1976).
8. A. M. Giround and U. T. Muller-Westerhoff, *ibid.*, **41**, 11 (1977).
9. Ovchinnikov, I. V.; Galyametdinov, Yu. G.; Ivanova, G. I.; Yagfarova, L. M. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1984**, 276, 126.
10. M. Marcos, P. Romero, and L. Serrano, *Liq. Cryst., Chem. Commun.*, 1641 (1989).
11. B. W. Duncan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2983 (1993).
12. A. Omenat and M. Ghedini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1309 (1994).
13. P. Keller and L. Liebert, "Solid State Physics Supplement", pp. 36~40, Academic Press, France (1978).