

4-Methacryloyloxyphenoxy기와 4'-((S)-(+)-2-methylbutoxy)biphenyl-4-carboxyl 메소겐기를 갖는 새로운 메타크릴레이트 액정화합물:

1. 단량체의 합성 및 특성

소봉근 · 이상호 · 이수민*

한남대학교 자연과학부 화학과

(2004. 9. 6 접수)

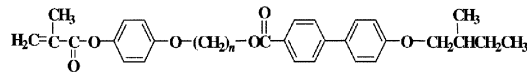
New Liquid Crystalline Methacrylate Polymers Containing 4-Methacryloyloxyphenoxy Group and 4'-((S)-(+)-2-Methylbutoxy)biphenyl-4-carboxyl Mesogenic Group: 1. Synthesis and Characterization of the Monomers

Bong-Keun So, Sang-Ho Lee, and Soo-Min Lee*

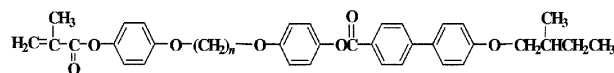
Department of Chemistry, Hannam University, Taean 306-791, Korea

(Received September 6, 2004)

요 약. 유연격자와 메타크릴로일 기 사이에 도입된 벤젠 고리와 메소젠 구조의 말단에 연결된 키랄 중심을 갖는 새로운 두 계열의 메타크릴레이트 단량체를 합성하였다. 이 두 계열에서 유연격자와 메소젠 기의 길이 변화에 따른 액정형성에 대한 효과를 조사하였다. 첫 번째 계열의 화합물들은 합성과정에서 얻어진 중간물질이나 최종물질에서 액정성을 보이지 않았다. 그러나 두 번째 계열에서는 중간물질 뿐만 아니라 최종물질에서도 액정성을 보였다.



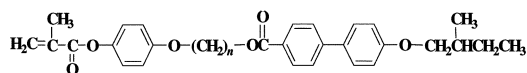
IM_n (n = 4, 6, 8, 10)

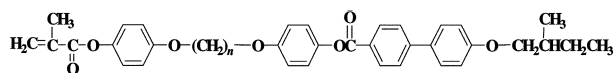


IIM_n (n = 4, 6, 8, 10)

주제어: 메타크릴레이트, 액정, 키랄중심

ABSTRACT. New two kinds of methacrylate monomers having a benzene ring inserted between spacer and methacryloyl group and the chiral center connected to the terminal of the mesogenic structures were synthesized. In these two series the effects for the formation of the liquid crystals in regard to the length changes of the spacers and mesogenic groups were investigated. The first series did not show any liquid crystalline phases in the intermediate compounds nor in the end products. However, the methacrylates of second series showed the liquid crystalline phases in the intermediate compounds as well as in the final products regardless of the length of the spacers.



$$\text{IM}_n (n = 4, 6, 8, 10)$$


$$\text{IIIM}_n (n = 4, 8, 10)$$

Keywords: Methacrylate, Liquid Crystal, Chiral Center

서 론

1975년에 Meyer¹ 등이 p-decyloxybenzylidene-p'-amino-2-methylbutyl-cinnamate의 틸트 키랄 스멕틱 C상(Sc*)에서 강유전성(ferroelectricity)을 발견하고, 강유전성 액정을 이용한 표시장치기술의 개발에 힘입어,² 강유전성 특성(쌍안정성, 자발분극(PS), 스위칭시간(τ), 틸트각(θ))과 강유전성액정 셀 제조기술이 활발하게 연구되었으며,^{3,4} 강유전성 액정을 이용한 실제 장치 고안까지도 가능해졌다.⁵ 강유전성 액정(FLC) 물질이 FLC 표시장치의 실제적인 응용을 위해서는 실온을 포함한 넓은 온도범위에서 안정한 Sc*상과 큰 자발분극을 갖는 것이 바람직하여, 이의 특성을 나타내는 구조의 새로운 액정물질의 합성이 많이 시도되고 있다. 위의 성질은 액정화합물의 분자량에 의해서 영향을 받기 때문에, 지금까지 많은 FLC 화합물과 실온 혼합물이 전자광학 응용분야에서 제조되고 있으며 저분자량 FLC 뿐만 아니라, 스멕틱 C상(Sc*)과 강유전성을 보이는 많은 결사슬 액정중합체도 보고 되고 있다.⁶⁻¹¹ 현재까지 보고된 강유전성 결사슬 액정 중합체는 대부분 주사슬이 아크레이트(acrylate), 메타크레이트(methacrylate), 실록산(siloxane) 및 옥시에틸렌(oxyethylene) 등으로 되어 있다. 1984년에 Shibaev¹²에 의해 액정중합체의 키랄스멕틱 C상에서 자발분극에 대한 최초의 연구가 발표되었으며, 또한 진기광학적 분자 스위칭을 가지는 강유전성 액정 중합체에 대하여 1988년 Ushida¹⁴ 등이 보고하였다. 액정의 키랄 중심에 극성치환체로써 -CF₃ 그룹의 도입은 높은 자발분극을 가지기 때문에 Kitazume¹⁵ 등은 trifluoromethyl-2-alkanoate를 도입하여 아크릴중합체를 합성하였다. 이들 중합체는 주사슬로부터 강유전성 결사슬 그룹

의 운동을 짝풀림(decoupling)하기 위하여 유인격자 사용하지 않고 주사슬과 메소겐을 직접 연결하였다. 이들의 단량체에서는 어떠한 액정상도 보이지 않았지만, 중합체는 상온에서부터 키랄스멕틱 C상을 형성하였다.

본 연구에서는 중합체의 주사슬과 유전성 결사슬 그룹의 유인격자사이에 벤젠고리를 갖는 구조를 디자인하고, 이들의 단량체는 발단에 키랄중심이 있는 메소겐을 갖으며, 유인격자 및 메소겐 길이가 다른 일련의 메타크릴산 에스터 구조를 합성하여 구조에 따른 액정현상을 비교하였다.

실 험

시 약. 4'-하이드록시바이페닐-4-카복실산, (S)-(+)-1-브로모-2-메틸부테인, 4-벤질옥시페놀, α,ω -다이브로모알케인, 수산화 테트라부틸암모늄(TBAH), 10% Pd/C, 메타크릴산, 4-(다이메틸아미노)피리딘(DMAP), 다이사이클로헥실카보다이이미드(DCC), 무수 다이메틸폼아마이드(DMF), 무수 다이클로로메테인(MC), 무수 EtOH과 무수 MeOH 등은 Aldrich사 제품을, KOH, KI, 무수 K₂CO₃와 무수 MgSO₄은 동양화학의 제1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 아세톤, 클로로폼, 에틸 아세테이트(EA)와 테트라하이드로퓨란(THF) 등은 잘 알려진 문헌¹⁶의 방법으로 정제하여 사용하였다. 관 크로마토그래피는 정지상으로 silica gel(Merck사, 230-400 mesh)을 이용하였다.

기기 분석. 각 반응단계에서 얻어진 화합물 및 최종 생성물들의 구조 확인은 IR(Perkin-Elmer model 1000 FT-IR spectrophotometer), NMR(Varian Gemini 300 NMR spectrometer) 및 원소분석(CE instruments,

Flash EA 1112 Series)으로 행하였다. 고유광회전도는 Rudolph Research사의 Autopol[®] III Automatic Polarimeter를 이용하여 25 °C에서 측정하였다. 화합물의 열적거동은 질소기류하에서 TA instruments 910S DSC를 사용하여 가열 및 냉각속도 5 °C/min로 살펴보았다. 온도 보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인덱스를 기준물질로 사용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler FP-82HT hot stage)과 온도조절기(Instec Inc., Broomfield, Co. RTC-1 temperature controller)가 부착된 편광현미경(Nikon Labophot-2 polarizing microscope)을 사용하여 얻었다.

합성. 새로운 메타크릴레이트 ω -(4-methacryloylphenoxy)alkan- α -yl 4'-[(S)(+)-2-methyl-butoxy]biphenyl-4-carboxylates (IMn)와 4-(ω -(4-methacryloyl phenoxy)alkan- α -yloxy)-phenyl 4'-[(S)(+)-2-methylbutoxy]biphenyl-4-carboxylates (IIMn)의 합성경로를 Scheme 1, 2에 각각 나타내었다. 중간화합물들(1~8)은 문헌¹²⁻²⁰의 유사한 방법에 따라 합성되었으므로, $n=10$ 의 합성경위만을 대표적으로 기술하였다.

4'-[(S)(+)-2-Methylbutoxy]biphenyl-4-carboxylic acid (1)의 합성

KOH(3.5 g, 60.0 mmol)와 KI(0.2 g)를 녹인 90% EtOH(150 mL)에 4'-하이드록시바이페닐-4-카복실산(6.38 g, 29.8 mmol)을 첨가하여 1시간 환류시킨 후, (S)(+)-1-브로모-2-메틸부테인(5.0 g, 33.1 mmol)을 첨가하였다. 이 혼합물을 2일간 환류시키고 실온으로 냉각시킨 다음 증류수(100 mL)에 붓고 가열하여 녹인 후 진한 염산으로 산성화시켰다. 침전물을 거르고 아세트산으로 재결정하여 순수한 화합물 1(4.51 g, 53%)을 얻었다. 이 물질의 열적거동은 다음과 같다; k 237.7 Ch 250.9 i 249.3 Ch 232.7 k (DSC, 5 °C/min).

α -(4-Benzyloxyphenoxy)- ω -bromoalkane (2n)의 합성

아세톤(20 mL)에 4-벤질옥시페놀(3.34 g, 17.0 mmol)을 녹인 다음 무수 K₂CO₃(3.8 g, 27.0 mmol)와 1,10-다이브로모데칸(15.0 g, 35.0 mmol)을 첨가하여 24시간 환류시키고 실온으로 냉각하여 차가운 물(1 L)에 부었다. 침전물을 거르고 95% EtOH로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(210, 5.2 g, 74%)을 얻었다. 녹는점은 82.3 °C였다. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.29-7.42 (5H, m, Ar-H), 6.80-6.90 (4H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 3.90 (2H, t, BrCH₂), 3.41 (2H, t, CH₂O), 1.85 (2H, m, BrCH₂CH₂), 1.75 (2H, m, CH₂CH₂O),

1.25-1.45 (12H, m, CH₂). IR (KBr, cm⁻¹): 3045, 2919, 2853 (C-H), 1509, 1473 (C=C), 1384 (CH₂), 1282, 1238 (C-O), 646 (C-Br).

2₁: Yield 50%, mp 173.5 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.29-7.42 (5H, m, Ar-H), 6.80-6.90 (4H, m, Ar-H), 5.00 (2H, s, OCH₂), 3.95 (2H, t, BrCH₂), 3.48 (2H, t, CH₂O), 2.10 (2H, m, BrCH₂CH₂), 1.94 (2H, m, CH₂CH₂O).

2₂: Yield 66%, mp 77.2 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.29-7.42 (5H, m, Ar-H), 6.80-6.90 (4H, m, Ar-H), 5.00 (2H, s, OCH₂), 3.90 (2H, t, BrCH₂), 3.40 (2H, t, CH₂O), 1.90 (2H, m, BrCH₂CH₂), 1.75 (2H, m, CH₂CH₂O), 1.42 (4H, m, CH₂).

2₃: Yield 76%, mp 79.6 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 7.29-7.42 (5H, m, Ar-H), 6.80-6.90 (4H, m, Ar-H), 5.00 (2H, s, OCH₂), 3.90 (2H, t, BrCH₂), 3.39 (2H, t, CH₂O), 1.85 (2H, m, BrCH₂CH₂), 1.75 (2H, m, CH₂CH₂O), 1.30-1.50 (8H, m, CH₂).

ω -(4-Benzyloxyphenoxy)alk- α -yl 4'-[(S)(+)-2-methyl-butoxy]biphenyl-4-carboxylate (3n)의 합성

Potassium 4'-[(S)(+)-2-methylbutoxy]biphenyl-4-carboxylate [1 (0.85 g, 3.0 mmol)와 K₂CO₃(0.42 g)]와 TBAH (0.15 g)이 들어있는 무수 DMF (60 mL)에 2₁₀ (1.26 g, 3.0 mmol)을 넣어 100 °C에서 12시간 반응시킨 후 DMF 용매를 제거하였다. 남은 물질은 CHCl₃에 녹이고 붉은 NaOH 용액과 불로 각각 세척한 다음 무수 MgSO₄로 건조하였다. 용매를 제거한 후 EtOH/H₂O(1:1, v/v)로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(3₁₀, 1.50 g, 80%)을 얻었다. 녹는점은 83.8 °C였다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8.08 (2H, d, Ar-H), 7.55-7.64 (4H, m, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.82-7.01 (6H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 4.39 (2H, t, CO₂CH₂), 3.79-3.98 (4H, m, CH₂O), 1.25-1.99 (19H, m, CH, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 3036, 2919, 2853 (C-H), 1712 (C=O), 1602, 1510 (C=C), 1394 (CH₂), 1287, 1028 (C-O).

3₁: Yield 81%, mp 111.6 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ , ppm): 8.08 (2H, d, Ar-H), 7.55-7.64 (4H, m, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.82-7.01 (6H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 4.40 (2H, t, CO₂CH₂), 4.00 (2H, t, CH₂O), 3.75-3.90 (2H, m, CH₂O), 1.99 (5H, m, CH, CH₂), 1.60 (1H, m, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.06 (6H, m, CH₃).

3c: Yield 78%, mp 83.2 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.55-7.64 (4H, m, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.82-7.01 (6H, m, Ar-H), 5.02 (2H, s, OCH₂), 4.38 (2H, t, CO₂CH₂), 3.79-3.98 (4H, m, CH₂O), 1.55-2.00 (10H, m, CH, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.06 (6H, m, CH₃).

3g: Yield 85%, mp 84.5 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.08 (2H, d, Ar-H), 7.55-7.64 (4H, m, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.82-7.01 (6H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 4.39 (2H, t, CO₂CH₂), 3.79-3.98 (4H, m, CH₂O), 1.25-1.99 (15H, m, CH, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃).

ω-(4-Hydroxyphenoxy)alk-α-yl 4'-(S)-(+)-2-methylbutoxy)biphenyl-4-carboxylate (4n)의 합성

250 mL 수소반응용기에 **4₁₀**(0.30 g, 0.50 mmol), 10% Pd/C(0.01 g) 및 EtOH/EA(43:57, v/v)(140 mL) 혼합용매를 채우고 80 psi의 수소압으로 36시간 실온에서 반응시켰다. 반응종료 후 촉매를 거르고 용매를 회전증발기로 제거하여 얻은 생성물을 95% EtOH로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(**4₁₀**, 0.17 g, 65%)을 얻었다. 녹는점은 81.2 °C였다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.60 (4H, m, Ar-H), 7.01 (2H, d, Ar-H), 6.78 (4H, m, Ar-H), 4.55 (1H, broad, OH), 4.35 (2H, t, CO₂CH₂), 3.79-3.98 (4H, m, CH₂O), 1.25-1.96 (19H, m, CH, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 3560-3200 (O-H), 3080, 3040, 2932, 2850 (C-H), 1711 (C=O), 1605, 1514 (C=C), 1371 (CH₂), 1237, 1117, 1042 (C-O).

4c: Yield 78%, mp 77.8 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.60 (4H, m, Ar-H), 7.01 (2H, d, Ar-H), 6.78 (4H, m, Ar-H), 4.62 (1H, broad, OH), 4.42 (2H, t, CO₂CH₂), 4.00 (2H, t, CH₂O), 3.80-3.90 (2H, m, CH₂O), 3.76-3.92 (4H, m, OCH₂), 1.99 (5H, m, CH, CH₂), 1.61 (1H, m, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.06 (6H, m, CH₃).

4e: Yield 68%, mp 58.9 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.60 (4H, m, Ar-H), 7.01 (2H, d, Ar-H), 6.78 (4H, m, Ar-H), 4.62 (1H, broad, OH), 4.38 (2H, t, CO₂CH₂), 3.80-3.90 (4H, m, CH₂O), 1.55-1.98 (10H, m, CH, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.06 (6H, m, CH₃).

4g: Yield 55%, mp 66.5 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃,

δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.60 (4H, m, Ar-H), 7.01 (2H, d, Ar-H), 6.78 (4H, m, Ar-H), 4.49 (1H, broad, OH), 4.35 (2H, t, CO₂CH₂), 3.79-3.98 (4H, m, CH₂O), 1.25-1.96 (15H, m, CH, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃).

ω-(4-Methacryloyloxyphenoxy)alk-α-yl 4'-(S)-(+)-2-methylbutoxy)biphenyl-4-carboxylate(4m)의 합성

무수 MC (2 mL)에 메타크릴산 (0.04 g, 0.470 mmol)과 **4₁₀**(0.28 g, 0.446 mmol)을 녹이고 DMAP(1.22 mg)을 첨가한 다음 0 °C로 냉각시켰다. 이 용액에 DCC (0.098 g, 0.470 mmol in MC(5 mL))를 적가하고 3시간 후 반응온도를 실온으로 승온하여 24시간 교반하였다. 침전물을 거르고 용매를 제거한 다음, 판 크로마토그래피(silica gel, 용리액: EA/hexane)법으로 분리하고 50% MeOH로 재결정하여 순수한 물질(**4₁₀**, 0.16 g, 60%)을 얻었다. 녹는점은 58.6 °C였다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.07-8.10 (2H, d, Ar-H), 7.55-7.64 (4H, m, Ar-H), 6.98-7.01 (4H, d, Ar-H), 6.80-6.90 (2H, m, Ar-H), 6.32 (1H, s, vinyl-H), 5.72 (1H, s, vinyl-H), 4.35 (2H, t, CO₂CH₂), 3.76-3.92 (4H, m, CH₂O), 2.03 (3H, s, vinyl-CH₃), 1.30-1.95 (19H, m, CH₂, CH), 0.95-1.06 (6H, m, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 3080, 3040, 2918, 2851 (C-H), 1732, 1712 (C=O), 1603, 1507 (C=C), 1397 (CH₂), 1295, 1198 (C-O).

4m: Yield 50%, mp 68.2 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.80 (4H, m, Ar-H), 6.89-7.05 (6H, m, Ar-H), 6.35 (1H, s, vinyl-H), 5.72 (1H, s, vinyl-H), 4.42 (2H, t, CO₂CH₂), 4.02 (2H, t, OCH₂), 3.76-3.92 (2H, m, CH₂O), 2.03 (3H, s, vinyl-CH₃), 1.65-2.00 (5H, m, CH₂, CH), 1.61 (1H, m, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃).

4n: Yield 72%, mp 52.1 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.80 (4H, m, Ar-H), 6.89-7.05 (6H, m, Ar-H), 6.35 (1H, s, vinyl-H), 5.75 (1H, s, vinyl-H), 4.38 (2H, t, CO₂CH₂), 3.76-3.98 (4H, m, CH₂O), 2.04 (3H, s, vinyl-CH₃), 1.85 (5H, m, CH₂, CH), 1.61 (5H, m, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃).

4o: Yield 55%, mp 55.5 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.09 (2H, d, Ar-H), 7.80 (4H, m, Ar-H), 6.89-7.05 (6H, m, Ar-H), 6.35 (1H, s, vinyl-H), 5.75 (1H, s, vinyl-H), 4.38 (2H, t, CO₂CH₂), 3.78-3.98 (4H, m, CH₂O), 2.05 (3H, s, vinyl-CH₃), 1.25-1.95 (15H, m, CH₂, CH), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃).

4-Benzoyloxyphenyl 4'-(S)-(+)-2-methylbutoxy)-biphenyl-4-carboxylate (5)의 합성

화합물 5는 단량체 **IM₁₀**의 제조방법과 유사한 방법으로 합성하였다. 화합물 1(0.04 g, 0.470 mmol), 4-벤질옥시페놀(0.28 g, 0.446 mmol), DMAP(1.22 mg), DCC(0.098 g, 0.470 mmol) 및 무수 MC(2 mL)를 이용하여 조생성물을 얻고 무수 EtOH로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(3.70 g, 80%)을 얻었다. 이 화합물의 열적거동을 Table 1에 나타내었다. IR (KBr, cm⁻¹): 3034, 2963, 2872 (C-H), 1727 (C=O), 1603, 1505 (C=C), 1466 (CH₂), 1244, 1196 (C-O). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 8.19-8.24 (2H, d, Ar-H), 7.58-7.72 (4H, m, Ar-H), 7.31-7.46 (5H, m, Ar-H), 6.99-7.16 (6H, m, Ar-H), 5.08 (2H, s, CH₂O), 3.76-3.91 (2H, m, OCH₂), 1.86 (1H, m, CH), 1.58 (1H, m, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.94-1.06 (6H, m, CH₃).

4-Hydroxyphenyl 4'-(S)-(+)-2-methylbutoxy)biphenyl-4-carboxylate (6)의 합성

화합물 6은 **4₁₀**과 같은 방법으로 합성하였다. 80 psi의 수소압으로 5(0.67 g, 1.43 mmol), 10% Pd/C(0.01 g)를 EtOH/DMF(57:75, v/v)의 혼합용매(132 mL)속에서 36시간 실온에서 교반하여 얻은 조생성물을 DMF/H₂O(1:1, v/v)로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(0.15 g, 85%)을 얻었다. 녹는점은 169.4 °C였다. IR (KBr, cm⁻¹): 3565-3200 (OH), 3045, 3080, 2961, 2875 (C-H), 1724 (C=O), 1603, 1510 (C=C), 1388 (CH₂), 1250, 1188, 1079 (C-O). ¹H NMR (DMSO-d₆, ppm): δ 8.17-8.15 (2H, d, Ar-H), 7.62-7.75 (4H, m, Ar-H), 7.00-7.03 (4H, m, Ar-H), 6.81-6.84 (2H, d, Ar-H), 3.75-3.91 (2H, m, OCH₂), 1.80-1.95 (1H, m, CH), 1.26-1.65 (2H, m, CH₂), 1.03 (3H, d, CH₃), 0.96 (3H, t, CH₃).

ω-(4-(4-Benzoyloxyphenoxy)alk-α-yloxy)phenyl 4'-(S)-(+)-2-methylbutoxy)biphenyl-4-carboxylate(7n)의 합성

무수 아세톤(20 mL)에 6(0.422 g, 1.12 mmol)을 용해시키고 무수 K₂CO₃(0.155 g)와 **2₁₀**(0.517 g, 1.23 mmol)을 첨가하여 18시간 환류시켜 얻은 조생성물을 DMF/H₂O(1:1, v/v)로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(710, 0.54 g, 68%)을 얻었다. 이 화합물들의 열적거동은 Table 1에 나타내었다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.19 (2H, d, Ar-H), 7.69 (4H, dd, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.96-7.15 (6H, m, Ar-H), 6.66-6.69 (4H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 3.80-4.10 (6H, m, CH₂O), 1.25-1.96 (19H, m, CH, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃). IR (KBr, cm⁻¹): 3036, 2919, 2853 (C-H), 1725 (C=O), 1604, 1509 (C=C), 1394 (CH₂), 1250, 1287, 1028 (C-O).

7₄: Yield 85%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.19 (2H, d, Ar-H), 7.69 (4H, dd, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.96-7.15 (6H, m, Ar-H), 6.66-6.69 (4H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 3.80-4.10 (6H, m, CH₂O), 1.92 (5H, m, CH, CH₂), 1.60 (1H, m, CH₂), 1.30 (1H, m, CH₂), 0.98-1.06 (6H, m, CH₃).

7₈: Yield 75%. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8.19 (2H, d, Ar-H), 7.69 (4H, dd, Ar-H), 7.31-7.45 (5H, m, Ar-H), 6.96-7.15 (6H, m, Ar-H), 6.66-6.69 (4H, m, Ar-H), 5.01 (2H, s, OCH₂), 3.80-4.10 (6H, m, CH₂O), 1.25-1.96 (15H, m, CH, CH₂), 0.98-1.10 (6H, m, CH₃).

ω-(4-(4-Hydroxyphenoxy)alk-α-yloxy)phenyl 4'-(S)-(+)-2-methyl-butoxy)biphenyl-4-carboxylate(8n)의 합성

화합물 8은 **4₁₀**과 유사한 방법으로 합성하였다. 80 psi의 수소압으로 **7₁₀**(0.60 g, 0.84 mmol), 10% Pd/C(0.01 g)를 EtOH/DMF(65:80, v/v)의 혼합용매(125 mL)속에서 60시간 70 °C에서 교반하여 얻은 조생성물을 DMF/H₂O(1:1, v/v)로 재결정하여 흰색의 순수한 물질(810, 0.51 g, 97%)을 얻었다. 녹는점은 141.2 °C였다.

Table 1. Thermal transitions of the compounds 5, 7_n, and **IM_n**,

	Thermal transitions. °C (ΔH, J/g)	
	Heating	Cooling
5	k 146.0 (33.4) S _X 148.8 (0.71) Ch 204.0 (1.34) i	i 202.6 (1.55) Ch 146.6 (0.66) S _X 135.2 (29.5) k
7₄	k 174.9 (33.3) Ch 197.6 (1.48) i	i 194.3 (1.34) Ch 158.3 (32.9) k
7₈	k 153.9 (67.6) Ch 164.3 (2.52) i	i 163.4 (1.85) Ch 141.1 (71.8) k
7₁₀	k 126.0 (35.7) Ch 135.2 (23.7) i	i 121.1 (21.1) Ch 109.2 (27.6) k
IM₄	k 144.2 (48.6) Ch 202.0 (1.74) i	i 202.0 (1.42) Ch 124.0 (6.70) S _X 116.6 (40.9) k
IM₈	k 120.9 (62.9) Ch 159.2 (2.05) i	i 159.3 (1.86) Ch 110.9 (4.50) S _X 109.3 (57.3) k
IM₁₀	k 123.7 (59.2) Ch 149.9 (2.21) i	i 151.0 (1.62) Ch 111.1 (45.1) k

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.20 (2H, d, Ar-H), 7.70 (4H, dd, Ar-H), 6.96-7.20 (6H, m, Ar-H), 6.70 (4H, s, Ar-H), 3.80-4.10 (6H, m, CH_2O), 1.25-1.96 (19H, m, CH, CH_3), 0.98-1.10 (6H, m, CH_3). IR (KBr, cm^{-1}): 3328 (O-H), 3064, 2926, 2859 (C-H), 1728 (C=O), 1604, 1509 (C=C), 1391 (CH_2), 1247, 1204, 1096 (C-O).

8₄: Yield 95%, mp 153.5 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.20 (2H, d, Ar-H), 7.70 (4H, dd, Ar-H), 6.96-7.20 (6H, m, Ar-H), 6.70 (4H, s, Ar-H), 3.80-4.10 (6H, m, CH_2O), 1.92 (5H, m, CH, CH_3), 1.60 (1H, m, CH_3), 1.30 (1H, m, CH_3), 0.98-1.06 (6H, m, CH_3).

8₈: Yield 90%, mp 138.6 °C. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8.20 (2H, d, Ar-H), 7.70 (4H, dd, Ar-H), 6.96-7.20 (6H, m, Ar-H), 6.70 (4H, s, Ar-H), 3.80-4.10 (6H, m, CH_2O), 1.25-1.96 (15H, m, CH, CH_3), 0.98-1.10 (6H, m, CH_3).

ω -(4-(4-Methacryloyloxyphenoxy)alk- α -yloxy)phenyl 4'-((S)-(+)-2-methylbutoxy)-biphenyl-4-carboxylate (**IM_n**)의 합성

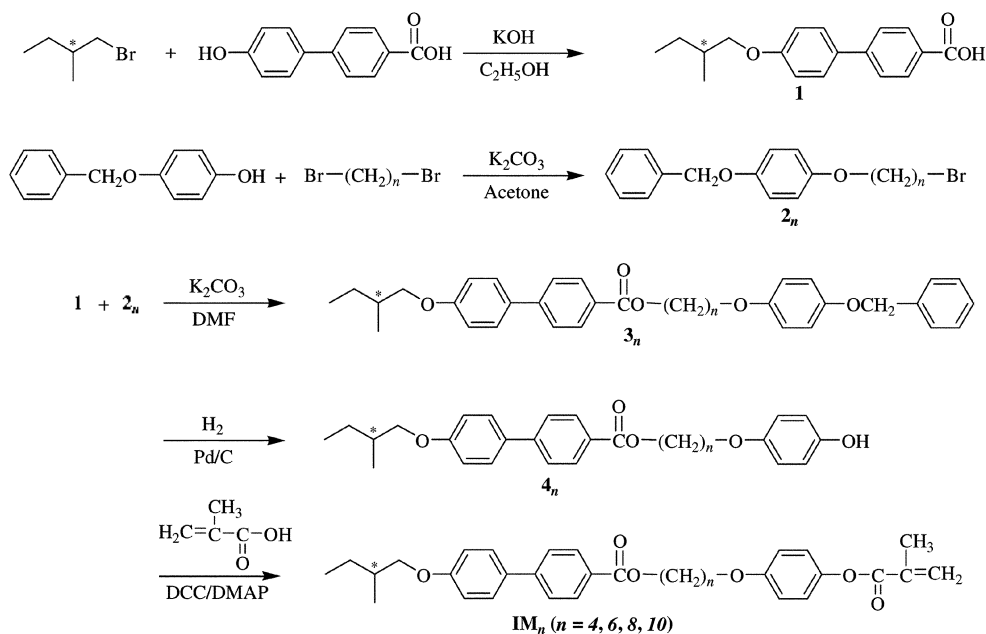
단량체 **IM₁₀**은 **IM₁₀**의 합성에 이용된 똑같은 방법으로 제조되었다. 부수 THF(10 mL)에 메타크릴산 (0.115 g, 1.34 mmol), 810(0.56 g, 0.89 mmol), DCC (0.276 g, 1.34 mmol) 및 DMAP(0.5 mg)를 녹이고, 24 시간 실온에서 교반 반응시켜 얻은 조생성물을 환류

로마도그래피(정지상: silica gel, 용리액: EA/hexane)법 및 재결정방법(50% MeOH)으로 정제하여 흰색의 순수한 물질(0.16 g, 97%)을 얻었다. 단량체 **IM₁₀**의 열적거동을 Table 1에 실었다. IR(KBr, cm^{-1}): 3064, 2920, 2853 (C-H), 1739 (C=O), 1604, 1508 (C=C), 1395 (CH_2), 1240, 1210 (C-O).

IM₁₀: Yield 97%. $[\alpha]_D^{25} = +5.5$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 8.21 (2H, d, Ar-H), 7.62 (4H, dd, Ar-H), 7.15 (2H, d, Ar-H), 6.90-7.04 (8H, m, Ar-H), 6.32 (1H, s, vinyl-H), 5.73 (1H, s, vinyl-H), 3.70-4.00 (6H, m, CH_2O), 2.05 (3H, s, vinyl- CH_3), 1.25-1.90 (19H, m, CH, CH), 0.94-1.06 (6H, m, CH_3). EA for C₄₄H₅₂O₇: Calcd. C: 76.27, H: 7.56; Obs., C: 76.08, H: 7.39.

IM₄: Yield 85%. $[\alpha]_D^{25} = -4.2$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 8.21 (2H, d, Ar-H), 7.62 (4H, dd, Ar-H), 7.15 (2H, d, Ar-H), 6.90-7.02 (8H, m, Ar-H), 6.32 (1H, s, vinyl-H), 5.73 (1H, s, vinyl-H), 4.02 (4H, s, OCH_2), 3.70-3.97 (2H, m, CH_2O), 2.05 (3H, s, vinyl- CH_3), 1.82-1.98 (5H, m, CH_2), 1.61 (1H, m, CH_2), 1.30 (1H, m, CH_2), 0.98-1.10 (6H, m, CH_3). EA for C₃₈H₄₀O₇: Calcd. C: 74.98, H: 6.62; Obs., C: 74.71, H: 6.58.

IM₈: Yield 89%. $[\alpha]_D^{25} = -4.0$. $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 8.21 (2H, d, Ar-H), 7.62 (4H, dd, Ar-H), 7.15 (2H,



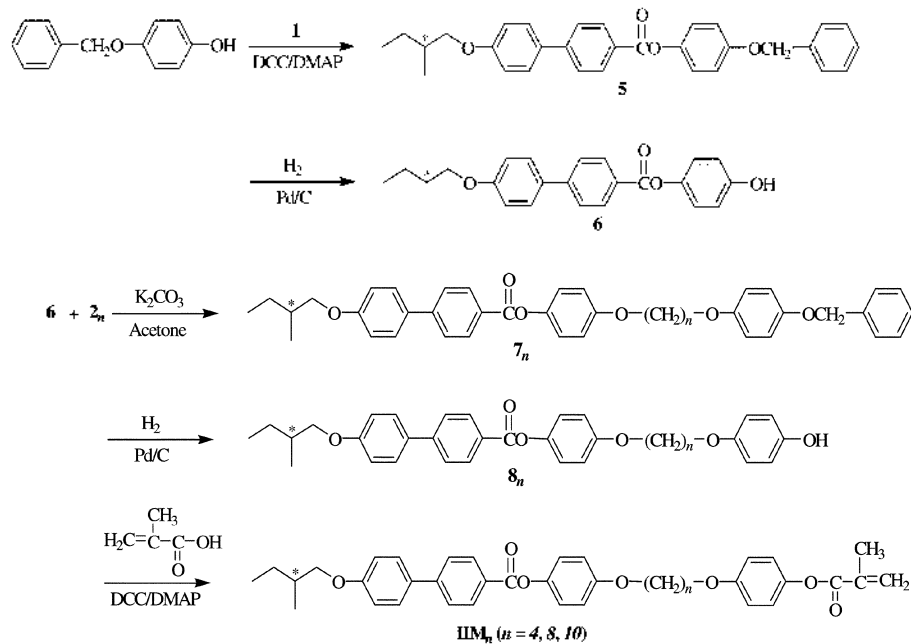
Scheme 1. Synthetic route to monomers **IM_n**.

d, Ar-H). 6.90-7.04 (8H, m, Ar-H), 6.32 (1H, s, vinyl-H), 5.73 (1H, s, vinyl-H), 3.70-4.00 (6H, m, CH₂O), 2.05 (3H, s, vinyl-CH₃), 1.25-1.90 (15H, m, CH₂, CH), 0.94-1.06 (6H, m, CH₃), EA for C₄₂H₄₈O₇: Calcd. C: 75.88, H: 7.28; Obs.: C: 75.39, H: 7.09.

결과 및 고찰

합성. 새로운 동족계열 메타크릴레이트 화합물인 ω-(4-methacryloylphenoxy)alk-α-yl 4-[(S)-(-)-2-methylbutoxy]biphenyl-4-carboxylates(II_m) 및 4-(ω-(4-methacryloylphenoxy)alk-α-yloxy)phenyl 4-[(S)-(+)-2-methylbutoxy]biphenyl-4-carboxylates(II_m)의 합성경로를 Scheme 1, 2에 각각 나타내었다. 중간화합물들(1-8) 및 단량체(II_m, II_m)는 문헌^{16,18-20}의 유사한 방법에 따라 합성하였으며 자세한 방법은 실험부분에 나타내었다. 중간 및 최종생성물의 구조와 순도는 TLC, IR, ¹H-NMR 및 원소분석에 의하여 확인하였다. 중간 화합물(2_n, 3_n, 4_n, 7_n 및 8_n) 및 II_m 계열 최종단량체의 수득율, 녹는점 및 ¹H-NMR 결과를 실험부분에 각각 나타내었다. 또한 II_m 계열 최종단량체의 수득율, 고유광회전도 및 원소분석 결과를 실험부분에 수록하였다.

열적거동과 메소상의 성질. 모든 액정 화합물들의 열적거동은 DSC 및 편광현미경을 사용하여 조사하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 중간화합물 5는 가열시 3개의 녹는점(T_m), 액정-액정전이 및 등방성 액체화 전이온도(T_i) 전이만 보였으며, 냉각시에도 이에 대응하는 세 가지 발열전이를 보였다. 편광현미경으로 관찰시 이 화합물은 냉각시에 스멕틱 X(Sx) 및 콜레스테릭(Ch)의 두가지 메소상을 형성하였으며 그 열전이 서열은 등방성액체상(i)-Ch, Ch-Sx 및 Sx-결정상(k)의 순이었다. 냉각시 얻어진 이 화합물의 편광현미경 사진을 Fig. 1에 보였다. 7_n(n=4, 8, 10) 화합물들의 열분석도에서는 가열시 T_m 및 T_i 전이만 보였으며, 냉각시에도 이에 대응되는 두 가지 발열전이를 보였다. 이 세 화합물의 T_m 및 T_i는 가열시 및 냉각시 모두 유연격자의 길이가 증가할수록 낮아져서 가열시 각각 126.0-174.9 °C 및 135.2-197.6 °C의 온도 범위였으며, 냉각시 각각 109.2-158.3 °C 및 121.1-194.3 °C의 온도 범위로 나타났다. 편광현미경으로 조사시 이 세 화합물들은 가열시 및 냉각시 메소상 형성 온도 구간에서 모두 동일하게 콜레스테릭 상만을 형성하였다. 냉각시 액정 형성 온도 구간에서 이 세 화합물들은 모두 동일하게 부채꼴 조직(Fig. 2(a), (c), (d))을 보이다가 외부 응력을 가하면 기류줄 조직(Fig. 2(b))으로 변



Scheme 2. Synthetic route to liquid crystalline monomers II_m.

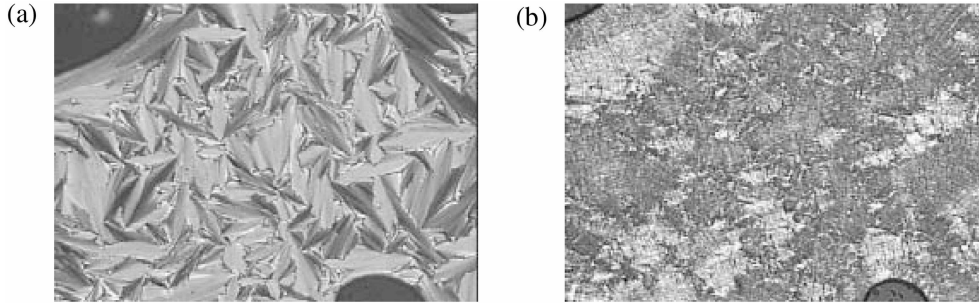


Fig. 1. Optical polarized micrographs of **5** on cooling ($\times 100$): (a) 201 °C; (b) 142.9 °C.

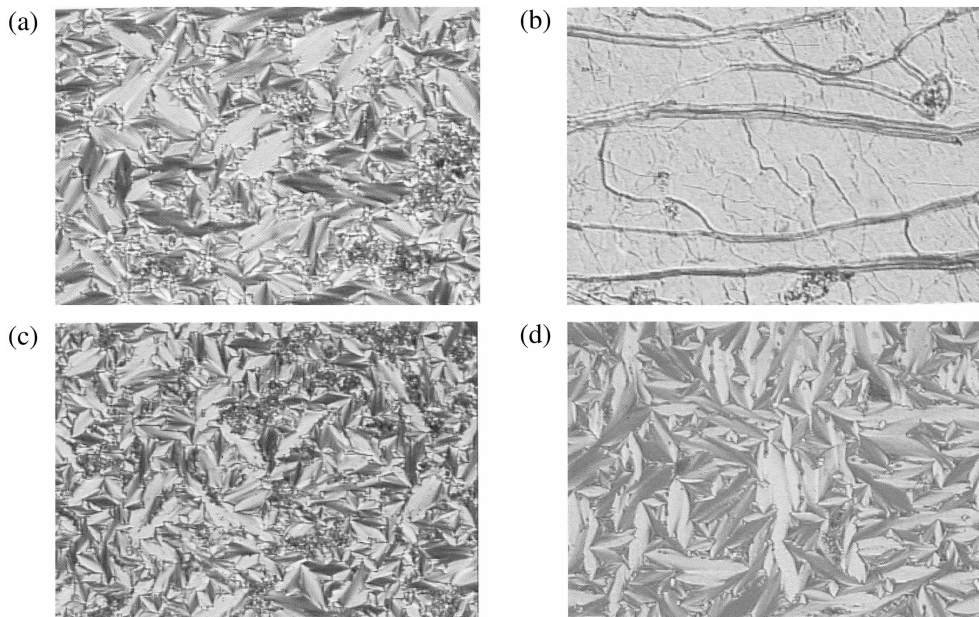


Fig. 2. Optical polarized micrographs of **7_n** on cooling ($\times 100$): (a) 190.9 °C; (b) 180.7 °C ($n=4$); (c) 162.0 °C ($n=8$); (d) 120.2 °C ($n=10$).

하였다. 이 후 이들은 DSC로 관찰된 Ch-k 전이온도를 지나 결정화하였다.

바이페닐 메소겐을 갖는 **IM_n** 계열의 최종단량체에서는 유연격자의 길이가 되는 상관없이 액정상을 관찰할 수 없었다. 단 $n=4$ 를 제외한 화합물들의 녹는점은 유연격자의 길이가 증가함에 따라 증가하였다. 그러나 바이페닐에 벤젠고리를 하나 더 에스터결합으로 연결시켜 메소겐의 길이를 증가시킨 **IIM_n** 계열의 모든 화합물들은 액정성을 보였다. $n=4$ 및 8인 화합물은 Fig. 3에 나타난 바와 같이 두 개의 흡열 피이크와 세 개의 발열 피이크를 보인다. 가열시 보이는 첫 번째 피이크는 결정에서 콜레스테릭 상으로의 전이(k-

Ch)를 보여주는 피이크이며, 두 번째 피이크는 콜레스테릭 상에서 등방성액체로의 전이(Ch-i)에 해당된다. 냉각시에는 세 개의 피이크를 보여주는데, 처음 피이크는 i-Ch 전이, 두 번째 것은 Ch-Sx로의 전이, 마지막 피이크는 Sx-k로의 전이에 해당된다. 따라서, **IIM₄**와 **IIM₈** 화합물에서 Sx상은 냉각시에만 형성되는 단방성이었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 동족계열에서 유연격자의 길이가 증가함에 따라 등방성 액체화 전이온도와 액정형성온도 구간이 감소함을 볼 수 있다. 가열시 $n=4 \rightarrow 8$ 로 메소겐의 길이가 2배로 증가할 때, T_m 는 약 40 °C, 액정온도구간은 57.8 \rightarrow 38.3 °C로 감소하였다. $n=8 \rightarrow 10$ 으로 증가할 때는 T_i 가 약 10 °C.

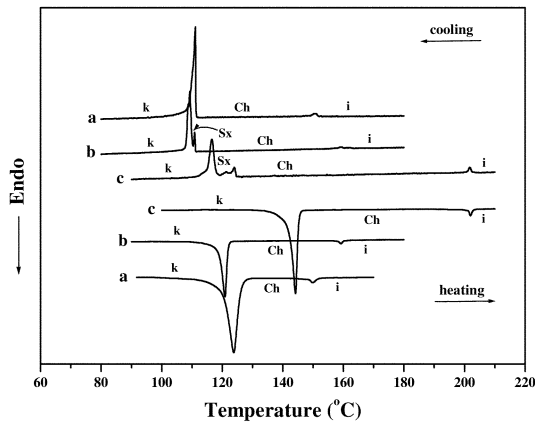


Fig. 3. DSC thermograms of IIM_n at the heating and cooling rates of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) $n=10$; (b) $n=8$; (c) $n=4$.

액정온도구간은 $38.3\rightarrow 26.2\text{ }^\circ\text{C}$ 로 감소하였다. 냉각시에는 유연격자의 길이가 증가함에 따라 액정형성온도구간이 더욱 큰 차이를 보였다($n=4\rightarrow 8$: $85.4\rightarrow 50.0\text{ }^\circ\text{C}$; $n=8\rightarrow 10$: $50.0\rightarrow 39.9\text{ }^\circ\text{C}$). 냉각시 얻어진 이 두 화합물의 편광현미경 사진을 Fig. 4(a-d)에 각각 보여주었다. Fig. 4(a, c)는 콜레스테릭 상을 나타내는 기름줄 및 부채꼴 조직을 나타내며, Fig. 4(d)는 Sx상 (오른쪽)이 결정화 (왼쪽)되는 순간을 측정할 결과이다. 유연격자의 길이가 가장 긴 IIM_{10} 화합물은 양방성 Ch상만을 보였다. Fig. 4(e-f)은 냉각시 콜레스테릭 구간에서 얻어진 편광현미경 사진이다. 콜레스테릭 액정의 부채꼴 조직의 색상이 온도를 낮추면 보라색 (c)에서 녹색 (f)으로 변화하였다. 이 사실은 콜레스테릭 분자구조의 피치가 온도가 낮아질수록 감소함을 의미한다.

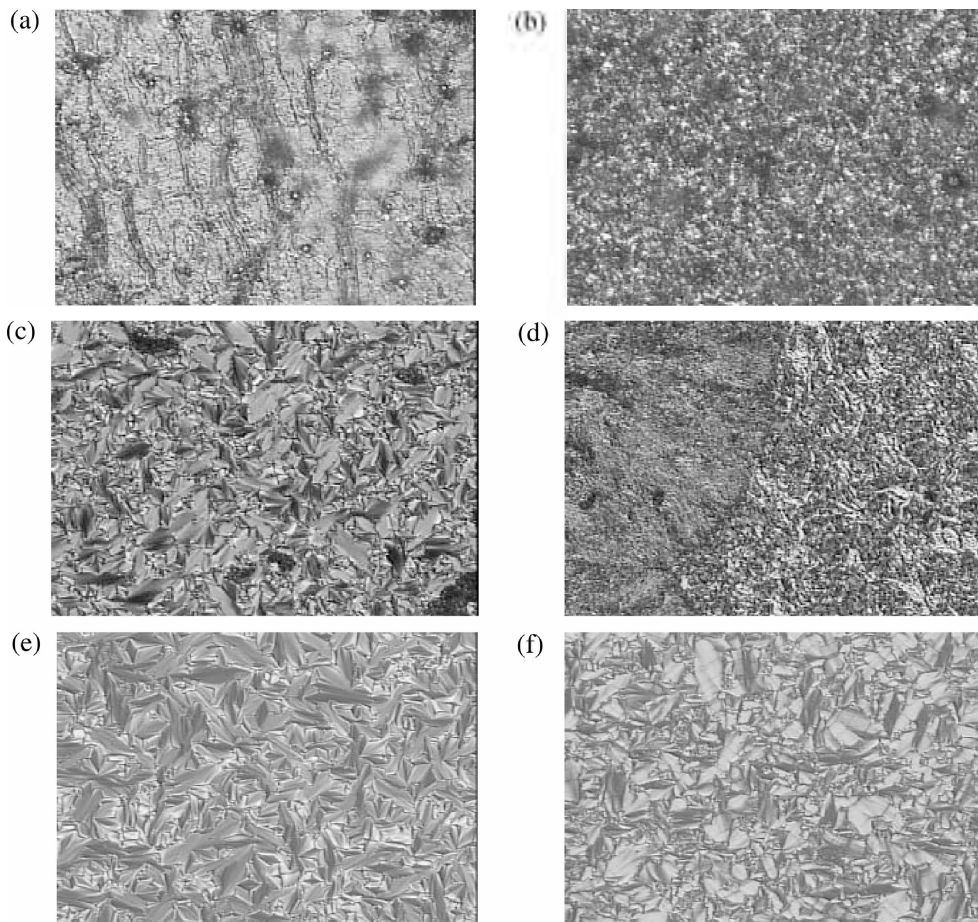


Fig. 4. Optical polarized micrographs of IIM_n on cooling ($\times 100$): (a) $159.8\text{ }^\circ\text{C}$; (b) $120.7\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=4$); (c) $159.0\text{ }^\circ\text{C}$; (d) $109.9\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=8$); (e) $150.5\text{ }^\circ\text{C}$; (f) $140.1\text{ }^\circ\text{C}$ ($n=10$).

결 론

메소겐 말단에 키랄중심을 갖는 메소겐 구조를 유연격자에 의해 메타크릴로일기(메타크릴산)에 직접 연결하지 않고 벤젠 고리를 메타크릴로일기와 유연격자 사이에 도입한 새로운 두 계열의 메타크릴산 에스터 단량체들을 합성하였다. 이 두 계열의 화합물들은 다단계의 반응 과정을 거쳐 얻었으며, 각 반응 단계별 얻어진 중간 화합물들과 최종 화합물들의 구조와 순도는 TLC, IR, ¹H-NMR 및 원소분석에 의하여 확인하였으며, 열적 거동 및 액정상은 DSC 및 편광 현미경으로 분석하였다. 중간 화합물들 중 화합물 5는 양방성 Ch 상과 Sx 상을 보였으며, 화합물 7_n(*n*=4, 8 및 10) 화합물들은 양방성 콜레스테릭 상만을 나타내었다. 최종 단량체 화합물(III_n)에서, *n*=4 및 8 화합물은 양방성 Ch 상과 단방성 Sx 상을 형성하였으며, *n*=10 화합물은 양방성 Ch 상만을 보였다. 반면에 메소겐의 길이가 짧은 메타크릴산 에스터 단량체(II_n)에서는 어떠한 액정상도 보이지 않았다.

인 용 문 헌

- Meyer, R. B.; Liévert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. *J. Physique(Paris) Letts.* **1975**, *36*, 69.
- Clark, N. A.; Lagerwall, S. T. *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 898.
- Leslie, T. M. *Ferroelectrics* **1984**, *58*, 9.
- Keller, P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *102*, 295.
- Patel, J. S.; Goodby, J. W. In *Nonlinear Optics and Applications*; SPIE, 1986, Vol. 613, pp 130-134.
- Endo, H.; Hachiya, S.; Uchida, S.; Hashimoto, K.; Kawasaki, K. *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 635.
- Kapitza, H.; Zentel, R. *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 1859.
- Zheng, W. Y.; Hammond, P. T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 711.
- Gopalakrishnan, C. R.; Sadashiva, B. K. *Makromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 97.
- Hsu, C.-S.; Her, B.-S. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4105.
- Sahlén, F.; Trollsås, M.; Hult, A.; Gedde, U. W. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 382.
- Trollsås, M.; Orrenius, C.; Sahlén, F.; Gedde, U. W.; Norin, T.; Hult, A.; Hermann, D.; Rudquist, P.; Komitov, L.; Lagerwall, S. T.; Lindström, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8542.
- Shibaev, V. P.; Koslovsky, M. V.; Beresnev, L. A.; Blinov, L. A.; Plate, N. A. *Polymer Bull.* **1984**, *12*, 299.
- Ushida, S.; Morita, K.; Miyoshi, K.; Hashimoto, K.; Kawasaki, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *7*, 117.
- Kitazume, T.; Ohnogi, T. *J. Fluorine Chem.* **1990**, *47*, 459.
- Armarego, W. L. F.; Peron, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinmann, Oxford, 1996.
- Kim, J.-H.; Lee, S.-M.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*, 679.
- Kim, J.-H. *Ph.D. Dissertation*; Han Nam University: Taejon, Korea, 1996.
- Choi, E.-J.; Choi, B.-K.; Kim, J.-H.; Jin, J.-I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2000**, *21*, 110, reference here in.
- Hsu, C.-S.; Lin, J.-H.; Chou, L.-R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7126.