

단 신

액정성에 대한 분자 구조의 효과 (1); 1,10-Bis(*p*-2-,3-,4-halogenophenoxy-carbonyl)phenoxydecane

박주훈* · 최옥병 · 신주철 · 강근명 · 김기환 · 김학진[†] · 이창준[†] · 소봉근[†] · 이수민[†]
호서대학교 자연과학부
[†]한남대학교 자연과학부
(2003. 9. 7. 접수)

Effect of Molecular Structure on Liquid Crystalline Properties (1);
1,10-Bis(*p*-2-,3-,4-halogenophenoxy-carbonyl)phenoxydecane

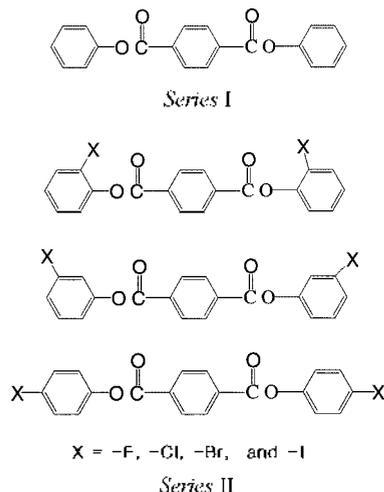
Joo-Hoon Park*, Ok-Byung Choi, Joo-Cheol Shin, Keun-Myoung Kang, Ki-Whan Kim, Hak-Jin Kim[†],
Chang-Joon Lee[†], Bong-Keun So[†], and Soo-Min Lee[†]
School of Natural Science, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea
[†]School of Natural Science, Hanam University, Daejeon 306-791, Korea
(Received September 7, 2003)

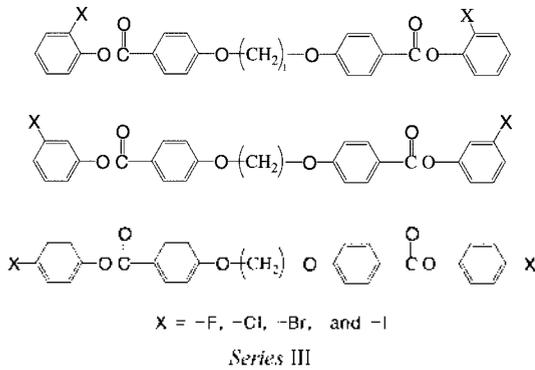
주제어: 방향족 에스테르메소제닉 화합물, Calamitic 액정

Keywords: Aromatic Ester Mesogenic Compounds, Calamitic Liquid Crystals

전기-광표시 장치에 사용되는 액정은 낮은 전력소모, 쉽게 볼수 있음의 용이성 때문에 계산기, 시계, 전화기, 카메라, 사무용 기기, 컴퓨터, 액정TV, 자동차 계기판, 액정온도계, 온도 감지 필름등 모든 기기의 표시장치에 응용 되어지는 좋은 전자 재료이다.^{1,2} 이러한 액정은 실 생활의 응용과 상용성 뿐만 아니라 기초 학문 연구에도 많은 진전을 보이고 있다.^{3,4} 이들은 통상의 액체와 삼 차원 고체 사이의 중간상태를 나타내기 때문에 이들에 대한 물리적 성질의 연구는 매우 복잡하고 많은 기술과 색다른 방법의 사용이 요구되어진다. 액정은 재료과학에서 중요한 역할을 담당하기 때문에, 화학구조와 물성 사이의 관계성을 연구하기 위하여 화학자들에게 중요한 모형 재료로서 각광을 받고 있다. 이러한 액정 물질의 많은 예들이 각종 문헌에 발표되어 있으며,^{5,6} 액정 물질들을 쉽게 다루기 위하여, 액정은 고체 결정에서 액 정상으로의 전이온도가 낮아야 하고, 액정상에서 넓은 온도 범위를 가져야하는 열전이 성질이 요구 되어진다. 따라서 메소젠에 유연격자를 첨가하거나 적절한 치환기를 삽입하거나, 화합물의 말단치환기를 바꾸면서 이

들의 화학구조와 물리적 성질간의 구조관계를 살펴보는 연구가 주목을 이루고 있다. 따라서 본 연구에서는 3개의 페닐기를 갖으며 에스테르 메소젠기를 갖는 아래 구조 (Series I)의 화합물에 할로젠족을 2-, 3- 및 4- 위치에 치환한 Series II 화합물을 합성하여 할로젠족의





위치에 따른 액정성을 살펴 보았다.

또한 유연격자인 배신평시기를 중앙에 갖고며 양단에 메소젠기를 갖는 Series III 화합물을 합성하여 이들의 구조와 액정성간의 상관관계도 살펴 보았다.

합성에 사용된 terephthalic acid, 1,10-dibromodecane, 4-hydroxybenzoic acid, 2-,3-,4 -substituted phenol 등은 Aldrich사 일급 시약을 그대로 사용하였고, 용매는 중앙 화학 일급시약과 Junsei사 시약을 문헌¹⁸의 방법으로 정제하여 사용하였다. 각 반응 단계에서 얻어진 중간화합물 및 최종 생성물의 구조확인용 IR(Perkin-Elmer 1000 FT-IR Spectrometer)과 ¹H-NMR(Varian Mercury 300 (300 MHz)) 및 원소분석(Eager 200 Elemental Analyzer)을 사용하여 행하였다. DSC thermograms은 du Pont DSC 910S을 사용하여 얻었고, 이때 가열 및 냉각속도는 10 °C min이었다. 온도보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 indium을 기준물질로 사용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-82HT)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 얻었다.

Diphenyl terephthalate(Series I)의 합성

Diphenyl terephthalate의 합성은 Series II화합물의 합성경로와 같았고, 마지막 단계에서 치환되지 않은 페놀민을 사용하였으므로, 분광학적 결과와 원소분석만을 나타내었다.

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, ^a), 7.43-7.52(t, 4H, ^b), 8.32-8.40(s, 4H, ^c). Elemental Anal. Calcd: C, 75.47; H, 4.40%. Found: C, 75.54; H, 4.38%.

Bis(2-,3-,4-halogenophenyl)terephthalates(Series II)의 합성

Series II 화합물의 최종 생성물인 bis(2-,3-,4-halogenophenyl)-terephthalates의 합성 경로는 모두 같았기 때문에 대표적으로 bis(3-chlorophenyl)terephthalate(II-3-Cl)의 합성법만을 여기에 기술하였다. Terephthalic acid(3.00×10⁻³ mol)을 SOCl₂ 30 mL에 넣고 DMF를 2방울 첨가하여 4시간 동안 환류 시킨후, 감압 증류하여 과량의 SOCl₂를 제거하였다. 얻어진 산염화물에 THF 20 mL를 가하여 녹이고, 3-chlorophenol(9.00×10⁻³ mol)을 THF 15 mL에 녹이고 피리딘 10 mL를 가하여, THF에 녹인 산염화물을 ice bath하에서 첨가한 후, 실온에서 20시간, 60 °C에서 1시간 지어준 후, 실온까지 식히고, 증류수에 부어서 침전물을 얻었다. 재결정 용매로는 DMSO: H₂O=5:1(v/v)의 혼합용매를 사용하였고, 수득율은 85.0%였으며, 녹는점은 162 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3046(aromatic C-H stretch), 1729(C-O stretch), 1270-1010(C-O stretch). ¹H-NMR(DMSO-d₆, δ, ppm): 7.35-7.60(m, 8H, ^a), 8.15-8.20(s, 4H, ^b). Elemental Anal. Calcd: C, 62.02; H, 3.10%. Found: C, 62.13; H, 3.20%.

1,10-Bis(*p*-2-,3-,4-halogenophenyl-carbonyl)-phenoxydecane (Series III)의 합성

Series III 화합물의 합성경로는 모두 같았기 때문에 대표적으로 1,10-bis(*p*-3-chlorophenoxy-carbonyl)-phenoxydecane(III-3-Cl)의 합성법만을 여기에 기술하였다. 4,4'-Dicarboxy-1,10-diphenoxydecane까지는 문헌의¹⁹ 합성법을 따랐다. 질소 기류하에서 4,4'-dicarboxy-1,10-diphenoxydecane(2.00×10⁻³mol)을 15 mL SOCl₂와 2방울의 DMF를 넣고 4시간 환류 시킨후, 과량의 SOCl₂를 제거하여 흰색 산염화물을 얻었다. Ice-bath하에서 얻어진 산염화물에 20 ml의 피리딘을 넣어 녹이고, 여기에 3-chlorophenol(6.00×10⁻³mol)을 가한 후 실온에서 2시간, 70 °C에서 1시간 반응시킨 후, 증류수에 부어서 침전을 얻었고, 깨끗이 닦아준 후 EtOH : DMSO =10:1(v/v)로 재결정 하였으며, 수득율은 76.0%였고, 녹는점은 114 °C였다. IR(KBr, cm⁻¹): 3065와 2924 (aromatic and aliphatic C-H stretch), 1734(C-O stretch), 1255-1014(C-O stretch). ¹H-NMR(CF₃COOH, δ, ppm): 1.2-2.3(m, 16H, -CH₂-), 4.3(t, 4H, -OCH₂-), 7.1-8.5(m, 16H, Ar). Elemental Anal. Calcd: C, 68.03; H, 5.67%. Found: C, 68.35; H, 5.71%. 여기서 III-2-F, III-3-F, III-3-Br, III-4-Br, III-4-I의 재결정 용매는 EtOH:DMSO=1:1(v/v)였고, III-4-F, III-2-Cl의 재결정 용매는 EtOH:DMSO=2:1(v/v)

Table 1. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the Series I

T_m , °C	T_i , °C	ΔH_m , KJ/mol	ΔH_i , KJ/mol
198	-	29.9	-

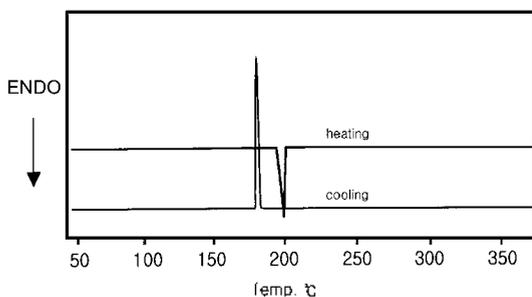


Fig. 1. DSC thermograms of Series I.

v). III-3-I는 EtOH:DMSO=5:1(v/v), III-3-Cl, III-2-Br, III-2-I의 제결정 용매는 EtOH:DMSO=10:1(v/v)였다.

Series I-Series III 화합물의 열전이 행동과 액정성은 시차 주사 열분석기와 편광 현미경을 사용하여 조사하였다. Series I 화합물의 상전이 온도와 엔탈피 변화량을 Table 1에 수록하였고, DSC 열분석도를 Fig. 1에 나타내었다. Table 1과 Fig. 1에서 보는 바와 같이, 가열시 198 °C에서 나타나는 흡열 피크는 고체결정에서 등방성 액체로의 상변화를 보여주고, 냉각시 176 °C에서 나타나는 발열 피크는 등방성 액체에서 고체결정으로의 직접적인 변화가 있는 것을 보여줌으로써 액정상을 형성하지 못함을 확인 할 수 있었다. Series II 화합물

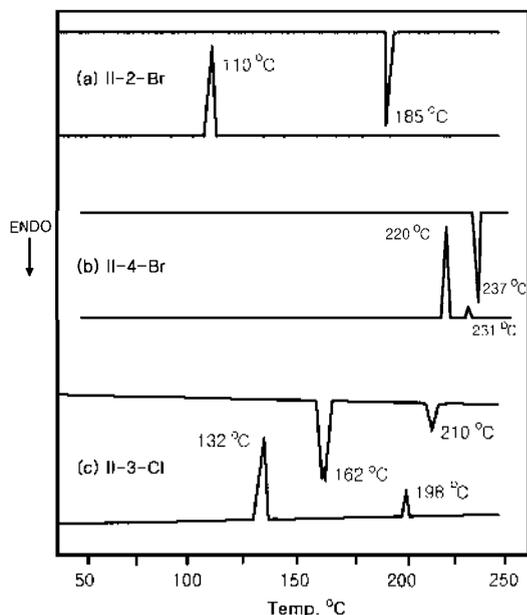


Fig. 2. DSC thermograms of (a) II-2-Br (b) II-4-Br and (c) II-3-Cl.

의 상전이 온도와 엔탈피 변화량, 액정상을 Table 2에 수록하였다. Table 2에서 보는 바와 같이, II-2-F, II-2-Cl, II-2-Br, II-2-I, II-3-F, II-3-Br, II-3-I, II-4-F 및 II-4-I 화합물은 액정상을 형성하지 못하였으며, II-2-Br 화합물을 예외하여 특징적인 DSC 열분석도를 Fig. 2의 (a)에 나타내었다. 가열시 185 °C에서 나타나는 흡열 피크는 고체 결정에서 등방성 액체로의 변화를 나타내고,

Table 2. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the Series II^{a)}

X	T_m , °C	T_i , °C	ΔH_m , KJ/mol	ΔH_i , KJ/mol	I.C prop. ^{b)}
II-2-F	157	-	42.5	-	-
II-2-Cl	163	-	41.0	-	-
II-2-Br	185	-	44.6	-	-
II-2-I	214	-	51.2	-	-
II-3-F	187	-	42.8	-	-
II-3-Cl	162	210	19.1	19.9	nematic (En)
II-3-Br	160	-	43.6	-	-
II-3-I	188	-	45.8	-	-
II-4-F	226	-	-	-	-
II-4-Cl	195	226	-	-	nematic ^{c)} (Fn)
II-4-Br	237	(231)	44.3	(0.77)	nematic (Mo)
II-4-I	288	-	50.5	-	-

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

^{b)}En and Mo designate enantiotropic and monotropic formation, respectively, of liquid crystal phases.

^{c)}Obtained from ref. 20.

Table 3. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the Series III^a

X	T_m , °C	T_i , °C	ΔH_m , KJ/mol	ΔH_i , KJ/mol	I.C prop. ^{b)}
III-2-F	65.2	-	19.3	-	-
III-2-Cl	102	-	68.5	-	-
III-2-Br	110	(68.5)	56.3	(3.19)	nematic (Mo)
III-2-I	114	-	23.3	-	-
III-3-F	122	-	67.4	-	-
III-3-Cl	112	143	8.05	3.39	nematic (En)
III-3-Br	109	(40.5)	81.1	(5.20)	nematic (Mo)
III-3-I	104	-	61.7	-	-
III-4-F	154	-	96.3	-	-
III-4-Cl	146	156	53.3	4.83	nematic ^{c)} (En)
III-4-Br	159	(177)	25.5	(4.99)	nematic (Mo)
III-4-I	191	-	272	-	-

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

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

^cObtained from ref. 19.

냉각시 110 °C에서 나타나는 발열 피이크는 등방성 액체에서 고체 결정으로의 직접적인 변화가 있는 것을 보여 주므로써 액정상을 형성하지 못함을 알 수 있었다. II-4-Br의 DSC 열분석도를 Fig. 2의 (b)에서 보여 주고 있는데, 가열시 237 °C에서 보여주는 흡열 피이크는 고체결정에서 등방성 액체로의 전이를 보여주고 있으며, 냉각시 231 °C에서 보여주는 작은 발열피이크는 등방성 액체에서 액정으로의 전이에 해당하는 것이고, 220 °C에서 보여주는 커다란 발열피이크는 액정에서 고체결정으로의 전이에 해당하는 피이크이다. 따라서, II-4-Br 화합물은 가열시에는 액정상을 형성하지 못하나, 냉각시에는 액정상을 형성하는 단방성 액정임을 알 수 있었다. II-3-Cl과 II-4-Cl의 화합물에서 대표적으로 II-3-Cl의 DSC 열분석도를 Fig. 2의 (c)에 보여주고 있는데, 가열시 162 °C에서 나타나는 흡열피이크는 고체결정 → 액정으로의 전이, 210 °C에서 나타나는 피이크는 액정 → 등방성 액체로의 전이에 해당하고, 냉각시 198 °C에서 보여주는 발열피이크는 등방성액체 → 액정, 132 °C에서 보여주는 피이크는 액정 → 고체결정으로의 전이에 해당한다. 따라서 이 화합물들은 가열과 냉각시 액정상을 형성하는 양방성 액정임을 알 수 있었다. Series III 화합물의 상전이 온도, 엔탈피 변화량, 액정상을 Table 3에 나타내었다. 표에서 보여 주는 바와 같이 III-2-F, III-2-Cl, III-2-I, III-3-F, III-3-I, III-4-F 및 III-4-I는 액정상을 형성치 못하는 화합물하였고, III-2-Br, III-3-Br 및 III-4-Br은 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성

액정이었다. III-3-Cl과 III-4-Cl은 가열과 냉각시에 모두 액정상을 형성하는 양방성 액정이었고, 액정상을 형성하는 모든 화합물은 편광현미경의 관찰에 의하여 2-, 4-brush가 동시에 나타나는 Schlieren textures와 marble textures를 보여주는 네마틱 액정상임을 확인 할 수 있었다.¹⁾

본 논문은 2002년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 대한 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

인용문헌

- Bunning, T. J.; Chen, S. H.; Chien, J. C.; Kajiyama, T.; Koide, N. *Liquid Crystal Materials and Devices*. Materials Research Society: Warrendale, Pennsylvania, 1999.
- Yeh, P.; Gu, C. *Optics of Liquid Crystal Displays*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1999.
- Bahadur, B. *Liquid Crystal Applications and Uses*. World Scientific Publishing Co.: New York, 1990.
- Van Meter, J. P.; Klanderman, N. H. *U.S. Patent*. 1976, 3,971,824.
- Weissflog, W.; Schubert, N.; Kresse, H.; Wiegeleben, A.; Demus, D. *U.S. Patent*. 1978, 4, 099,856.
- Collings, P.J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor & Francis Ltd.: PA, 1997.
- Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*. Wiley-VCH:

- N.Y., 1998.
8. Kelker, H.; Hutz, R. *Handbook of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: Weinheim, Deerfield Beach, Florida, 1980.
 9. Demus, D.; Zashke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen II*; VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984.
 10. Jin, J.-I.; Park, J.-H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 293.
 11. Park, J.-H.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*(3), 315.
 12. Park, J.-H.; Lee, J.-K.; Choi, O.-B.; So, B.-K.; Lee, S.-M.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*(2), 127.
 13. Park, J.-H.; Kim, E.-Y.; Choi, O.-B.; Kim, K.-S.; So, B.-K.; Lee, S.-M. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, *45*(1), 10.
 14. Lee, J.-W.; Jin, J.-I.; Achard, M.F.; Hardouin, F. *Liquid Crystals*. **2001**, *28*(5), 663.
 15. Bae, W.-S.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *Liquid Crystals*. **2001**, *28*(1), 59.
 16. Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Seddon, J. M. *Liquid Crystals*. **1992**, *12*(2), 203.
 17. Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, I. *Liquid Crystals*. **1994**, *16*(4), 529.
 18. Armarego, W. I. F.; Peron, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
 19. Jin, J.-I.; Chung, Y.-S.; Lenz, R. W. Ober, C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, *4*(3), 143.
 20. Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*(8), 2711.
 21. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: N.Y., 1978.
-