

단 신

말단 알콕시기와 아마이드 메소제닉 단위를 갖는 새로운 액정 화합물

박주훈* · 최옥병 · 이환명 · 이용섭 · 차은희 · 김기환 · 김성조 · 이창준†

소봉근‡ · 이수민† · 연영훈‡

호서대학교 자연과학대학

†한남대학교 자연과학대학

‡코스셀 중앙연구소

(2008. 5. 30 접수)

Novel Liquid Crystal Compounds Having Amide Mesogenic Unit With Terminal Alkoxy Groups

Joo-Hoon Park*, Ok-Byung Choi, Hwan-Myoung Lee, Yong-Sub Lee, Eun-Hee Cha, Ki-Whan Kim, Sung-Jo Kim, Chang-Joon Lee†, Bong-Keun So‡, Soo-Min Lee†, and Young Heum Yeon‡

College of Natural Science, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

†College of Natural Science, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

‡Coscell Co. LTD, Kunsan 573-400, Korea

(Received May 30, 2008)

주제어: 이메소제닉 화합물, 열방성액정

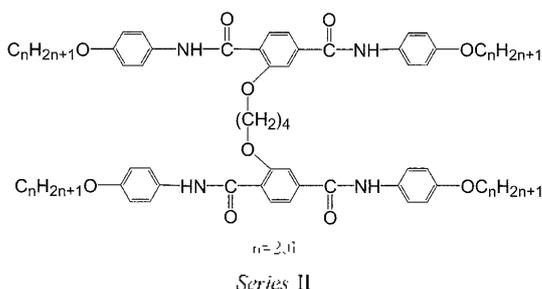
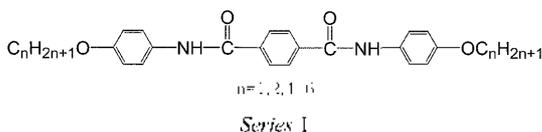
Keywords: Dimesogenic Compounds, Thermotropic Liquid Crystals

1970년대 초 전자식 탁상 계산기, 전화기, 카메라, 사무용기기, 손목시계용 표시장치로서 제품화된 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)는 현재 워드프로세서, 컴퓨터 등의 그래픽 표시용, 비디오 뷰파인더, portable TV, 벽걸이 TV, 이동통신단말기 등의 발달과 함께 정보미디어를 표시하는 가장 유력한 평판 디스플레이 재료로 사용되어지고 있다.

즉, 저소비전력, 저전압 구동과 함께 대형화, 고정세화 등에 있어서 우수한 특성을 갖고있어, 현재 디스플레이 재료로서 위치를 굳건히 구축하고 있다.¹⁻⁸ 이러한 액정 화합물에서, 액정상의 분자들은 길쭉한 모양을 가지며, 중심부가 핵심요소(core units)인 단단한 메소제닉 구조로 형성되어져 있다. 이러한 메소제닉 단위는 -COO-, -OCO-, -CH=N-, -N=N-, -C=C-, -C≡C-와 같은 연결기에 의하여 이루어진 돌 혹은 더 많이 파라-치환된 방향족 고리에 의하여 일반적으로 이루어진다. 에스터 단위(-COO-)와 Schiff-base 단위(-CH=N-)는 비교적 안정하고, 쉽게 합성할 수 있으

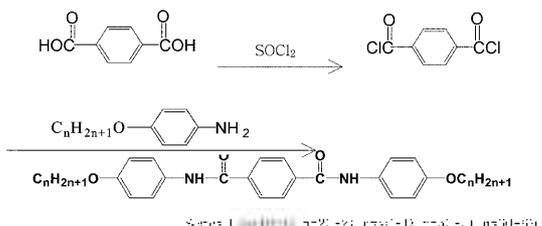
며, 낮은 녹는점을 나타내고 유용한 액정을 만들 수 있기 때문에 연결기로서 액정화학에서 가장 많이 사용되어지며, 이들 화합물에 대한 예는 여러 문헌에서 찾아볼 수 있다.¹⁻⁸ 그러나 아마이드 연결기인 -NHCO-기는 연결기로 잘 알려져 있지 않은데, 일반적으로, 아마이드 연결기는 열방성 액정 형성에 부담을 주는 것으로 고려되어진다. 왜냐하면, 방향족 아마이드의 분자사이에서 형성되어지는 수소결합은 너무 높은 녹는점을 야기시키며, 또한 수소결합은 액정상에서 요구되어지는 평행분자배열을 방해하기 때문이다. 따라서, 본 연구에서는 이들의 녹는점은 낮추고, 액정성을 향상시키기 위하여 말단기에 알콕시기를 도입한 새로운 액정화합물 Series I과 Series II를 합성하였고, 이들의 구조와 액정성 간의 상관관계를 살펴 보았다.

최종생성물을 얻기 위하여 쓰여진 terephthalic acid, 2,5-dimethylanisole, 1,4-dibromobutane, KMnO₄, K₂CO₃ 및 p-alkoxyaniline은 Aldrich사 일급시약을 정제없이

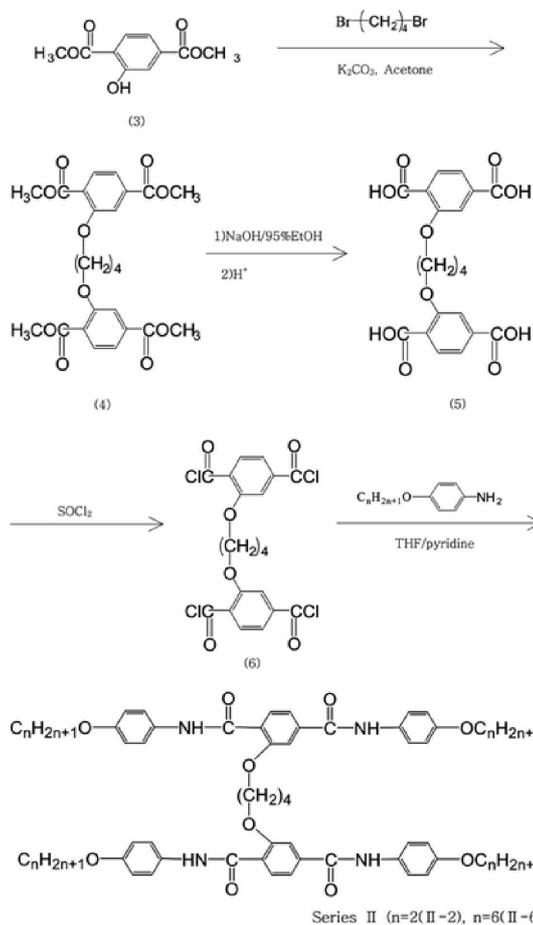


크대로 사용하였고, SOCl_2 와 아세톤을 비롯한 용매들은 분취의⁹ 방법에 따라 정제하여 사용하였다. 최종생성물과 각각의 반응단계에서 얻어진 중간 화합물들의 구조확인은 적외선 흡수 스펙트럼(Perkin-Elmer 1000 FT-IR Spectrophotometer), 핵자기 공명 스펙트럼(Varian Mercury 300(300 MHz)NMR Spectrometer) 및 원소분석(Lager 200 Elemental Analyzer)으로 행하였다. 화합물의 열적거동은 질소 기류하에서 시차주사열량분석기(DSC: Differential Scanning Calorimetry, TA, DSC 910S)를 사용하여 가열 및 냉각속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 측정하였다. 온도보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준물질로 사용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-82HT)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 관찰하였다. Series I 화합물의 합성경로를 Scheme 1에, Series II 화합물의 합성경로를 Scheme 2에 나타내었다.

Scheme 1에 보여준 바와 같이 Series I 화합물들의 합성법은 동일하였으므로 bis(p-ethoxyphenyl) terephthalamide(1-2)의 합성범간을 대표적으로 여기에 기술하였다. Terephthalic acid(3.00×10^{-3} mol)를 SOCl_2



Scheme 1. Synthesis of Series I.



Scheme 2. Synthesis of Series II.

30 ml에 넣고, DMF 2병울을 첨가하여 4시간 환류시킨 후, 감압 증류하여 여분의 SOCl_2 를 제거하였다. 얻어진 산염화물에 THF 20 ml를 가하여 녹이고, p-ethoxyaniline(9.00×10^{-3} mol)을 THF 15 ml에 녹인 후 pyridine 15 ml를 가하여, THF에 녹인 산염화물을 얼음 중탕하에서 첨가하여, 실온에서 20시간, 60°C 에서 1시간 저어준 후, 실온까지 식히고, 물에 부어 침전을 얻었다. 세정용매로는 DMSO: H_2O 5:1(v/v)의 혼합 용매를 사용하였고, 수득율은 85.0%였으며, 녹는점은 318°C 였다. 이들의 분광학적 분석결과는 다음과 같다. IR(KBr, cm^{-1}): 3323(N-H stretch), 3050(aromatic C-H stretch), 2933(aliphatic C-H stretch), 1643(C-O stretch), 1620 N-H bend). $^1\text{H-NMR}(\text{CF}_3\text{COOD} + \text{CDCl}_3, \delta\text{ppm})$: 1.28-1.45(m, 6H, CH_3), 4.10-4.25(t, 4H, $-\text{CH}_2-$), 7.10-7.58(m, 8H, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$), 8.00-8.03(d,

4H, C1=CC=C(C=C1)N 11.28(s, 2H, -NH-). Series I 화합물들은 상기 I-2 화합물과 같은 과정에 의하여 합성하였다. 다만, 산염화물에 I-1은 p-methoxyaniline, I-4는 p-butoxyaniline, I-5는 p-pentoxyaniline 및 I-6은 p-hexyloxyaniline과 반응시켰다. Series II 화합물의 합성경로를 Scheme 2에 나타내었으며, 중간화합물 (6)까지는 문헌의⁷ 방법에 따라 합성하였고, 대표적으로 Series II-6 화합물의 합성법만을 여기에 기술하였다. 건조한 질소 분위기하에서 1,4-bis(2,5-dicarboxyphenoxy)butane(5)(5.00 mmol)를 DMF 2방울이 첨가된 SOCl₂ 50 ml에 넣고, 4시간 환류시킨 후, 감압증류하여 과량의 SOCl₂를 제거하고, 남아있는 SOCl₂를 30 ml의 석유에터를 가하여 완전히 제거하고, 백색고체의 산염화물(6)을 20 ml THF에 녹이고, 건조된 피리딘 20 ml를 추가로 가하였다. 건조한 피리딘 20 ml에 녹인 p-hexyloxyaniline(30.00 mmol)을 상기 용액에 가한 후, 실온에서 20시간, 60 °C에서 한 시간 동안 저어주고, 증류수에 부어서 결정을 얻었다. 0.1 M HCl, 5% NaHCO₃ 용액으로 씻은 후, 증류수로 세척하였다. DMF와 THF의 혼합용매(1:1, v/v)로 재결정하였고, 수득율은 92.0%였으며, 녹는점은 283 °C였고, 분광학적 및 원소분석 결과는 다음과 같았다. IR(KBr, cm⁻¹): 3319(N-H stretch), 2951(aromatic C-H stretch), 2866(aliphatic C-H stretch), 1644(C=O stretch), 1516(N-H bend). Anal Calcd: C₂₆H₂₈O₄N₂; C, 72.99; H, 7.69; N, 5.01%. Found:

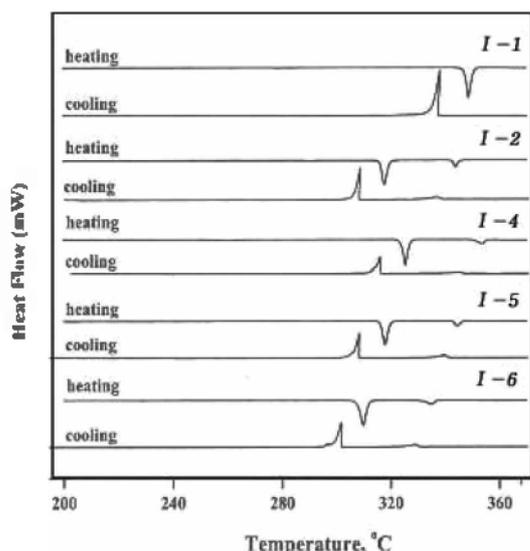


Fig. 1. Heating and cooling DSC thermograms of Series I (10 °C/min).

Table 1. Thermal properties for the phase transition of Series I Compounds.^{a)}

n	K	S _A	I
I-1(-OCH ₃)	349	-	-
I-2(-OC ₂ H ₅)	318	344	-
I-4(-OC ₄ H ₉)	326	354	-
I-5(-OC ₅ H ₁₁)	318	344	-
I-6(-OC ₆ H ₁₃)	310	335	-

^{a)}K; Crystal, S_A; Smectic A, I; Isotropic liquid.

C, 72.87; H, 7.75; N, 5.05%.

Series I과 II 화합물의 열전이 행동과 액정성은 시차주사 열분석기와 편광현미경을 사용하여 조사하였다. Fig. 1에 Series I 화합물의 전체적인 열분석도를 보여주었고, Table 1에 열적성질과 액정성을 정리하여 나타내었다. Fig. 1에서 보는바와 같이 I-1 화합물은 가열 시 349 °C에서 고체결정→등방성 액체로의 흡열 전이 피이크를 보여주었고, 냉각 시에도 등방성 액체→고체결정으로의 발열 피이크만을 보여주었으므로 액정상을 형성하지 못함을 알 수 있었다. 이러한 사실은 편광현미경으로도 확인 할 수 있었다. I-2, 4-6 화합물들은 모두 같은 열전이 행동과 액정성을 보여주었으므로, I-6 화합물을 대표하여 이들의 특성 피이크를 살펴보았다. 가열 시 310 °C에서 보여주는 흡열 피이크는 고체결정→스멕틱A(S_A)로의 전이 피이크이고, 335 °C에서 보여주는 흡열 피이크는 S_A→등방성 액체로의 전이 피이크이다. 냉각 시에도 등방성 액체→S_A, S_A→고체결정으로의 2개의 발열 피이크를 보여주고 있으므로, 이들은 가열과 냉각 시에 액정상을 형성하는 양방향 액정임을 알 수 있었다. 또한 편광현미경으로도 이를 확인할 수 있었으며, 대표적으로 Fig. 2에 현광현미경 사진을 보여주었다. Fig. 2의 (a)에 I-6 화합물의 가열 시 321 °C에서 찍은 사진을 보여주었고, (b)에 I-6 화합물의 냉각 시 306 °C에서 찍은 사진을 보여주었는데, 이들은 S_A의 특성인 fan-shaped texture를 나타내었다.¹⁰⁾ Fig. 3에 Series II 화합물의 열분석도를, Table 2에 열적성질과 액정성을 보여주었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, II-2 화합물은 가열과 냉각 시에 모두 고체결정→등방성 액체, 등방성 액체→고체결정으로의 전이만 보여주는 피이크를 형성하므로 액정을 형성하지 못함을 알 수 있었다. II-6 화합물은 가열시 244 °C에서 고체결정→S_A로의 흡열 전이 피이크를 보여주고, 283 °C

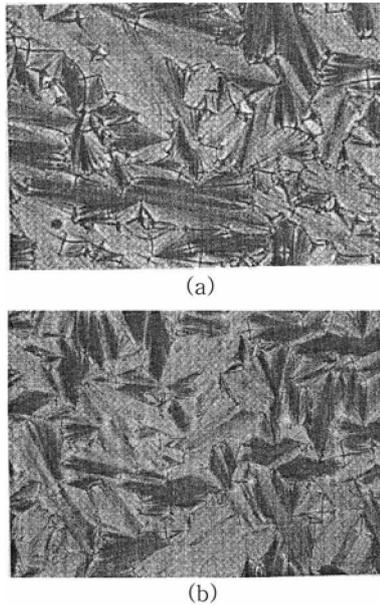


Fig. 2. Optical micrographs of the Series II (a) I-6 (heating, 321 °C), (b) I-6 (cooling, 306 °C) (magnification: 100×).

Table 2. Thermal properties for the phase transition of Series II Compounds.^{a)}

	n	K	S _b	S _c	S _A	I
I-2(OC ₂ H ₅)		330 (252)				
II-6(OC ₆ H ₁₃)		244 (218)	(221)	(225)	283 (278)	

^{a)}K: Crystal, S_c: Smectic C, S_b: Unidentified Smectic, S_A: Smectic A, I: Isotropic liquid.

에서 S_A→등방성액체로의 흡열 피이크를 보여주고 있다. 220 °C에서 보여주는 흡열 피이크는 결정→결정전이 피이크로서 일반유기화합물에서도 흔히 발견되어지는 현상이다.^{2,3,6,7} 냉각 시에는 278 °C에서 등방성액체→S_A로의 발열 피이크를, 228 °C에서는 S_A→S_c로의 피이크를, 224 °C에서는 S_c→S_b로의 피이크를, 218 °C에서는 S_b→고체결정으로의 발열전이 피이크를 보여주고 있다. 냉각 시 이화합물의 액정상 편광현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 (a)는 냉각 시 236.5 °C에서 얻은 S_A로써 특징적인 fan-shaped texture를 잘 보여주고 있다. (b)는 냉각 시 223 °C에서 얻은 S_b로써 특성적인 broken fan-shaped texture를 나타내고 있다. (c)는 냉각 시 219 °C에서 얻은 미확인 스멕틱(S_b) texture로서 S_c에서부터 야기

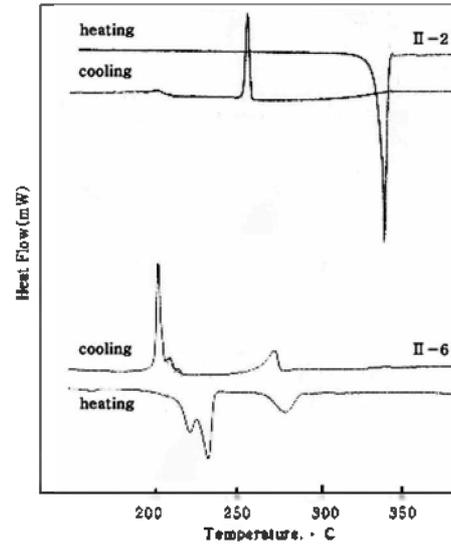


Fig. 3. Heating and cooling DSC thermograms of Series II (10 °C/min).

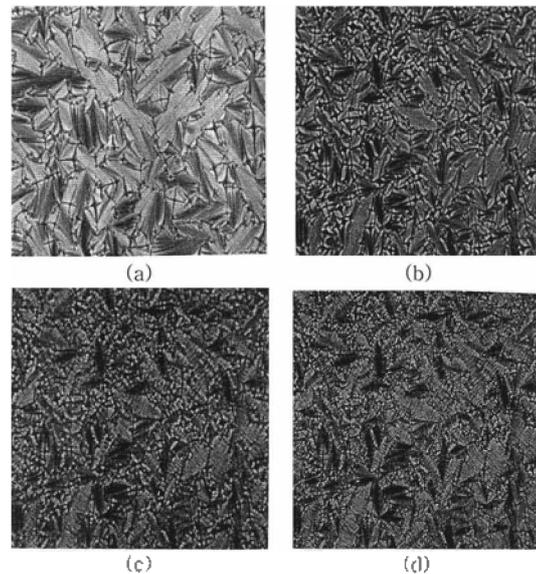


Fig. 4. Optical micrographs of the Series II (a) II-6 (cooling, 236.5 °C), (b) II-6 (cooling, 223 °C), (c) II-6 (cooling, 219 °C) and (d) II-6 (cooling, 30 °C).

되어지는 more pronounced transition bars를 보여주는 것을 고려 할 때 S_b로 사료되나, 액정상을 판별하는 방법은 편광현미경 뿐만 아니라 X-ray diffraction을 이용해야만 한다.^{12,14} 여기에서, S_A와 S_c는 여러 문헌을 종합해 볼 때 확실하나, S_b는 X-ray diffraction을 이용한 확인이 더 필요하며, 현재 연구 수행 중

이다. (d)는 30 °C에서 찍은 solid state의 편광현미경 사진이다. 이상을 종합해 볼 때 아미이드 메소제닉기를 갖으며, 말단에 알콕시기를 갖는 Series I과 II 화합물들은 I-1과 II-2를 제외하고는 모두가 가열과 냉각 시에 액정상을 형성하는 양방향 액정이었고, 스택틱 액정상을 형성하였다. 이들은 비교적 고온상태에서 액정을 형성하였고, 액정온도 범위도 넓어서 고온의 전자재료로서 사용이 가능하고 용도 개발도 확대 가능하여 기능성 표시 재료로의 상용이 기대되고 있다. 이들에 대한 연구는 계속되고 있는데, 화합물들의 말단기 n을 n=3,4,5,7,8,9 및 10으로 변화시키고, 알콕시 뿐만 아니라 할로젠족을 비롯한 다른 치환기 효과를 살펴보고 있으며, 중간유연 격자도 테트라 메틸렌 뿐만 아니라 펜타메틸렌에서부터 데카메틸렌까지도 변화시켜서 유연격자의 길이 변화에 따른 분자 구조와 액정상간의 상관관계를 살펴보고 있다.

이 논문은 2006년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비지원을 받아 수행된 연구임(20070028).

인용문헌

1. Yoon, S.H. *Polym. Sci. and Tech.* **2004**, 15(6), 674.
2. Collings, P.J. *Liquid Crystals*, Princeton University Press, Princeton and Oxford, 2002.
3. Choi, O.B.; Park, J.H.; Lee, Y.S.; Lee, W.M.; Kim, K.H.; Lee, E.K.; Ko, K.K.; Lee, E.S.; So, B.K.; Lee, C.J.; Lee, S.M. *Kor. Chem. Eng. Res.* **2007**, 45(2), 155.
4. Demus, D.; Zschke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984.
5. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. *Handbook of liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol.1, 1998.
6. Park, J.-H.; Choi, O.-B.; Lee, J.-S.; Kang, K.-M.; Shin, J.-C.; Kim, K.-H.; Kim, H.-J.; Lee, C. J.; So, B.-K.; and Lee, S.-M. *Kor. Chem. Eng. Res.*, **2005**, 43(1), 176.
7. Park, J.-H.; Lee, H.-M.; Choi, O.-B.; Lee, Y.-S.; Ko, K.-K.; Lee, E.-S.; Song, J.-H.; Kim, K.-W.; Lee, E.-K.; Lee, C.-J.; So, B.-K.; Lee, S.-M. *J. Kor. Chem. Soc.*, **2006**, 50(3), 263.
8. Jin, J.-I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, 267, 249.
9. Amarego, W.L.F.; Peron, D.D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed, Butterworth-Heinmann, Oxford, 1996.
10. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, N.Y., 1978.
11. Ingo, D. *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co, KGaA, Weinheim, 2003.
12. So, B.-K.; Jang, M.-C.; Park, J.-H.; Lee, K.-S.; Song, H.-H.; and Lee, S.-M. *Optical Materials*, **2002**, 21, 685.
13. So, B.-K.; Kim, H.-J.; Lee, S.-M.; Song, H.-H.; and Park, J.-H. *Dyes and Pigments*, **2006**, 70, 38.
14. So, B.-K.; Kim, W.-J.; Lee, S.-M.; Jang, M.-C.; Song, H.-H.; and Park, J.-H.; *Dyes and Pigments*, **2007**, 75, 619.