

새로운 이메소제닉 액정의 합성과 성질

윤국로[†] · 소봉근[†] · 조현자[†] · 이수민[†] · 차은희 · 최옥병 · 이환명 · 이진영 · 김성조 · 김란희 · 박주훈*

호서대학교 자연과학대학, 기초과학연구소

[†]한남대학교 화학과

(접수 2010. 6. 5; 수정 2010. 6. 14; 게재확정 2010. 6. 28)

The Preparation and Properties of New Dimesogenic Liquid Crystals

Kuk Ro Yoon[†], Bong-Keun So[†], Hyun-Ja Cho[†], Soo-Min Lee[†], Eun-Hee Cha, Ok-Byung Choi, Hwan Myung Lee, Jin-Young Lee, Seong-Jo Kim, Ran Hee Kim, and Joo-Hoon Park*

College of Natural Science, The Research Institute for Basic Sciences, Hoseo University, Sechul-ri, Baebang-eub, Asan, Chungnam 336-795, Korea

[†]Department of Chemistry, Hannam University, 133 Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-791, Korea

(Received June 5, 2010; Revised June 14, 2010; Accepted June 28, 2010)

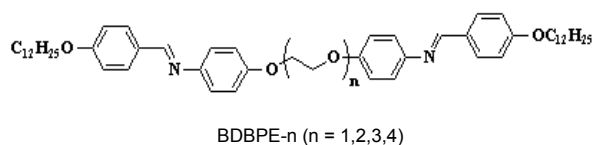
주제어: 액정화합물, 이메소제닉 액정

Keywords: Liquid Crystal Compounds, Dimesogenic Liquid Crystals

서론

저소비전력, 저전압 구동과 함께 대형화, 고정세화 등에 우수한 특성을 갖고 있어, 현재 디스플레이 재료로서 위치를 굳건히 구축하고 있는 액정(liquid crystal) 화합물은 워드프로세서, 컴퓨터 등의 그래픽 표시용, 비디오 뷰파인더, portable TV, 벽걸이 TV, 이동통신 단말기 등의 발달과 함께 정보미디어를 표시하는 가장 유력한 평판 디스플레이 재료로 사용되어지고 있다.¹ 이러한 액정화합물들 중에서 중앙에 유연격자를 갖으며 양 말단에 메소제닉 단위를 갖는 저분자량 이메소제닉 화합물이 특별한 관심 속에 연구 되어지고 있는데, 거기에는 중요한 두 가지 이유가 있다. 첫째는 넓은 구간의 액정온도 범위를 갖는 새로운 액정화합물의 창출이며,²⁻¹⁰ 둘째는 중앙에 폴리메틸렌 유연격자를 가지며 양 말단에 메소젠기를 가지는 이메소제닉 화합물은 주사슬에 동일한 메소젠과 폴리메틸렌 유연격자를 교대로 갖는 액정중합체에 대한 좋은 모형화합물이 될 수 있는가를 연구하면서 더욱 관심을 갖게 되었다. 왜냐하면, 중합체의 특성은 분자량과 다분산도에 크게 영향을 받으며, 등방성 액체화 전이 온도에 도달하기 전에 분해되는 등 여러 가지 문제가 있으므로, 중합체와 같은 메소젠과 유연격자를 갖는 모형화합물을 합성하여 이들의 액정성을 조사함으로써 중합체 동족계열에 대한 기본 지침이 될 수 있는가를 살펴볼 수 있는 것이다. 그리하여 진¹¹ 등은 액정 폴리에스터와 모형화합물간의 구조와 성질에 관한 상관관계를 살펴보고, 박¹²⁻¹³ 등은 폴리

Schiff base와 모형 화합물간의 상관관계를 밝히기 위하여 이메소제닉 화합물을 이용하였다. 이상과 같은 열방성 액정 화합물의 구조-성질관계를 좀 더 밝히기 위하여 최근에 우리는 새로운 이메소제닉 화합물을 합성하여 이들의 분자구조와 액정상간의 상관관계를 보고 하였다.^{5-10,12,13} 본 연구에서는 일반적으로 사용되어지던 유연격자인 폴리메틸렌, $-(CH_2)_n-$ 폴리옥시메틸렌 $-(O-(CH_2)_n-O)-$ 을 폴리글리콜인 ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol 등으로 바꾸고 Schiff base 메소젠기를 도입한 아래 구조의 이메소제닉 화합물을 합성하여, 이들의 구조와 액정성 간의 상관관계를 살펴보았다.



실험

시약

최종 생성물을 합성하기 위하여 쓰여진 1-fluoro-4-nitrobenzene, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, tetraethylene glycol, 1-bromododecane, 4-hydroxybenzoic acid, 1,3-dicyclohexylcarbodiimide(DCC), 4-dimethylaminopyridine(DMAP), p-toluenesulfonic acid, palladium on activated carbon(Pd/C)은 Aldrich 1급 시약을 구입하여

바로 사용하였고, 석유 에터, 클로로폼, 에탄올, 메탄올, 무수 에탄올, 무수 메탄올은 문헌의¹⁴ 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

실험 기기

합성한 화합물의 IR 스펙트럼은 Perkin Elmer FT-IR spectrophotometer (Spectrum 1000)를, ¹H-NMR 스펙트럼은 Varian Unity 300 NMR spectrophotometer를 사용하여 얻었다. 중간화합물 및 최종화합물의 녹는점 및 열적성질은 differential scanning calorimetry(DSC, TA instruments, TA 2910)를 사용하여 질소 기류하에서 10 °C/min로 가열 혹은 냉각시키면서 조사하였다. 액정의 광학 구조는 Mettler FP-82HT 가열판과 RTC-1 temperature controller (Instec Inc., Broomfield, Co.)가 장착된 편광현미경(Nikon Labophot-2)으로 얻었으며, 배율은 100배로 하였다.

합성

최종 생성물인 BDBPE-n (n = 1,2,3,4)의 합성경로를 Scheme 1에 나타내었다. 중간 화합물인 DN-n (n = 1,2,3,4)은 문헌¹⁵의 합성법에 따라 4종류의 glycol과 1-fluoro-4-nitrobenzene을 각각 에터화 반응을 통하여 합성하였다. 따라서 이들의 실험결과와 분광학적 데이터만을 아래에 실었다.

1,2-Bis(4-nitrophenoxy)ethane(DN-1)의 합성. Yellow crystal(81%). FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 1500, 1340 (-NO₂); 1250(C-O-R). ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): δ 4.5(m, 4H,

-OCH₂CH₂O-); 7.2-8.2(dd, 4H, Ar-H).

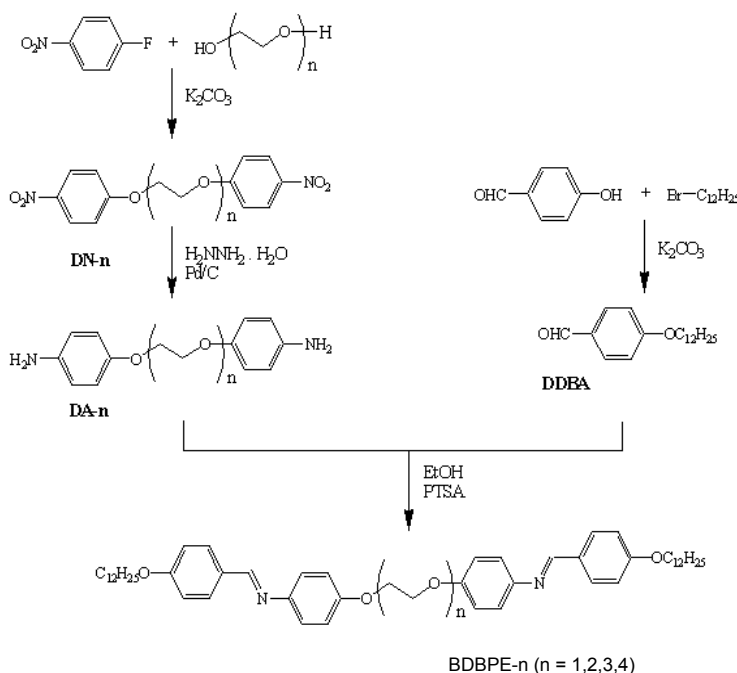
Bis(2-(4-nitrophenoxy) ethyl) ether(DN-2)의 합성. Light yellow crystal(70%). FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 1500, 1340 (-NO₂); 1250(C-O-R). ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): δ 3.9-4.3(m, 8H, -O(CH₂CH₂O)₂-); 7.2- 8.2(dd, 8H, Ar-H).

1,2-Bis(2-nitrophenoxy) ethoxy) ethane(DN-3)의 합성. Light yellow crystal(69%). FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 1500, 1350(-NO₂); 1250(C-O-R). ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): δ 3.6-4.2(m, 12H, -O(CH₂CH₂O)₃-); 7.1-8.2(dd, 8H, Ar-H).

Bis(2-(2-(4-nitrophenoxy)ethyl)ether(DN-4)의 합성. White crystal(75%). FT-IR(KBr pellet, cm⁻¹): 1480, 1320 (-NO₂); 1250(C-O-R). ¹H-NMR(acetone-d₆, ppm): δ 3.6-4.2(m, 16H, -O(CH₂CH₂O)₄-); 7.1-8.2(dd, 8H, Ar-H).

중간생성물인 DA-n(n = 1,2,3,4) 화합물은 문헌의¹⁶ 합성법에 따라, DN-n 화합물들을 각각 hydrazine monohydrate(H₂NNH₂, H₂O)와 Pd/C 촉매를 이용한 환원반응으로 DA-n을 합성하였다. 따라서, 실험 결과 및 분광학적 데이터만을 아래에 실었다.

1,2-Bis(4-aminophenoxy)ethane (DA-1)의 합성. White crystal (81%). FT-IR (KBr pellet, cm⁻¹): 3350, 3300 (-NH₂). ¹H-NMR (acetone-d₆, ppm): δ 4.0-4.5 (m, 8H, -OCH₂CH₂O-, -NH₂); 6.5-6.7 (m, 8H, Ar-H).



Scheme 1. Synthetic routes of BDBPE-n series

Bis(2-(4-aminophenoxy)ethyl)ether (DA-2)의 합성. White crystal (90%). FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3450, 3350 ($-\text{NH}_2$). $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm): δ 3.8-4.2 (*m*, 12H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$, $-\text{NH}_2$); 6.6-6.7 (*m*, 8H, *Ar-H*).

1,2-Bis(2-(4-aminophenoxy)ethoxy)ethane (DA-3)의 합성. White crystal (81%). FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3340, 3250 ($-\text{NH}_2$). $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm): δ 3.6-4.2 (*m*, 16H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-$, $-\text{NH}_2$); 6.6-6.7 (*m*, 8H, *Ar-H*).

Bis(2-(2-(4-aminophenoxy)ethoxy)ethyl)ether (DA-4)의 합성. Colorless viscous liquid (60%). FT-IR (KBr window, cm^{-1}): 3390, 3300 ($-\text{NH}_2$). $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 , ppm): δ 3.6-4.2 (*m*, 20H, $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-$, $-\text{NH}_2$); 6.6-6.7 (*m*, 8H, *Ar-H*).

4-Dodecyloxybenzaldehyde (DDBA)의 합성: DDBA는 문헌¹⁷의 방법에 따라, 4-hydroxybenzaldehyde와 1-bromododecane을 염기 촉매 하에서 에터화 반응을 통하여 합성하였다. 따라서, 실험 결과 및 분광학적 데이터만을 여기에 실었다. 4-Dodecyloxybenzaldehyde (DDBA): White crystal (55%), mp 28 °C. FT-IR (KBr window, cm^{-1}): 3086 (aromatic C-H), 2918, 2849 (aliphatic C-H), 1680 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 0.88 (*t*, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.55 (*m*, 16H, $-(\text{CH}_2)_9-$), 1.85 (*m*, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 4.03 (*t*, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 6.80-8.20 (*dd*, 4H, *Ar-H*), 9.86 (*s*, 1H, $-\text{CHO}$).

최종 생성물인 BDBPE-n ($n = 1, 2, 3, 4$) 화합물들의 합성은 Scheme 1에 보여준 바와 같이 모두 같은 합성법으로 행하였다. 따라서, 대표적으로 BDBPE-1의 합성 방법만을 아래에 기술하였다. 질소 주입관과 냉각기가 장착된 250 mL 삼구 플라스크를 질소 분위기로 만들어준 후, DDBA (2.90 g, 10 mmol)과 DA-1 (1.22 g, 5 mmol)을 넣고, 여기에 무수에탄올 150 mL을 넣어 용해시켰다. 반응 촉매로서 p-toluenesulfonic acid (PTSA)를 소량 넣어주고, 실온에서 24시간 반응시켰다. 용액 안에 생성된 침전물을 걸러 CHCl_3/EA (ethyl acetate) 혼합 용매로 재결정하여 순수한 생성물을 얻었다. 이들의 실험 결과와 분광학적 분석결과를 아래에 실었다.

1,2-Bis(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethane (BDBPE-1)의 합성. White powder, 90%. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3086 (aromatic C-H), 2918, 2849 (aliphatic C-H). 1622 ($-\text{C}=\text{N}-$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 0.88 (*t*, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.55 (*m*, 36H, $-(\text{CH}_2)_9-$), 1.78 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.03 (*t*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.37 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 6.92-6.96 (*dd*, 8H, *Ar-H*), 7.19 (*d*, 4H, *Ar-H*), 7.82 (*d*, 4H, *Ar-H*), 8.37 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$).

Bis(2-(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)

ethyl)ether (BDBPE-2)의 합성. White powder, 88%. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3086 (aromatic C-H), 2918, 2849 (aliphatic C-H). 1622 ($-\text{C}=\text{N}-$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 0.88 (*t*, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.55 (*m*, 36H, $-(\text{CH}_2)_9-$), 1.78 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.96 (*t*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 4.05 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.20 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.92-6.96 (*dd*, 8H, *Ar-H*), 7.19 (*d*, 4H, *Ar-H*), 7.82 (*d*, 4H, *Ar-H*), 8.37 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$).

1,2-Bis(2-(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethoxy)ethane (BDBPE-3)의 합성. White powder, 85%. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3086 (aromatic C-H), 2918, 2849 (aliphatic C-H). 1622 ($-\text{C}=\text{N}-$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 0.88 (*t*, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.55 (*m*, 36H, $-(\text{CH}_2)_9-$), 1.78 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.76 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.89 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.03 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.16 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.92-6.96 (*dd*, 8H, *Ar-H*), 7.19 (*d*, 4H, *Ar-H*), 7.82 (*d*, 4H, *Ar-H*), 8.37 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$).

Bis(2-(2-(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethyl)ether (BDBPE-4)의 합성. White powder, 89%. FT-IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3086 (aromatic C-H), 2918, 2849 (aliphatic C-H). 1622 ($-\text{C}=\text{N}-$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): δ 0.88 (*t*, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.23-1.55 (*m*, 36H, $-(\text{CH}_2)_9-$), 1.78 (*m*, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.73 (*m*, 8H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.87 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.03 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 4.14 (*t*, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 6.92-6.96 (*dd*, 8H, *Ar-H*), 7.19 (*d*, 4H, *Ar-H*), 7.82 (*d*, 4H, *Ar-H*), 8.37 (*s*, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$).

결과 및 고찰

BDBPE-n 화합물의 합성 및 구조 확인

최종 생성물인 이메소제닉 화합물, 1,2-bis(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethane (BDBPE-1), bis(2-(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethyl)ether (BDBPE-2), 1,2-bis(2-(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethoxy)ethane (BDBPE-3) 및 bis(2-(2-(4-(4-(dodecyloxy)benzylideneamino)phenoxy)ethoxy)ethyl)ether (BDBPE-4)의 합성경로를 Scheme 1에 나타내었다. 두 개의 이민 메소젠이 4종류의 올리고에틸렌옥사이드 유연격자에 의해 연결된 이메소제닉 화합물들은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 말단사슬 dodecyloxy기를 갖는 모노알데하이드 유도체 DDBA와 올리고에틸렌옥사이드 유연격자를 갖는 디아민 유도체 DA-n ($n = 1, 2, 3, 4$)을 각각 축합반응시켜 얻었다. 먼저 DDBA는 4-hydroxybenzaldehyde와 1-bromododecane과의 반응으로 얻어졌다. 이들의 구조 확인은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ data에서 aldehyde proton peak가 9.86

ppm에서 singlet으로 나타났으며, 모든 peaks의 적분비가 일치하였다. IR data에서는, 1680cm^{-1} 에서 aldehyde carbonyl stretching band가 나타났으며, 3086 및 $2918, 2849\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 방향족 및 지방족 C-H stretching band가 나타났다. 이와 같은 분광학적 데이터의 결과로부터 목적하는 화합물이 합성되었음을 확인하였다. 또한 옥시 에틸렌 단위를 포함하는 디아민 화합물 DA-n들은 Scheme 1의 경로에 따라 두 단계의 합성과정을 거쳐 얻어졌다. 이들의 구조확인에는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 확인하였다. Dinitro compounds에 대한 IR 스펙트럼에서, 1500 과 1340cm^{-1} 에서 $-\text{NO}_2$ 에 기인한 대칭 및 비대칭 stretching bands가 나타났다. 그리고 diamino compounds에 대한 IR 스펙트럼에서는 3350cm^{-1} 과 3300cm^{-1} 근처에서 1차 아민($-\text{NH}_2$)에 기인한 bands가 나타났다. 이는 dinitro compounds에서 diamino compounds로 합성되었음을 나타내 주는 결과이다. 그리고 dinitro compounds에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서, Ar-H에 기인한 피크가 7.2 와 8.2ppm 에서 나타났으며, diamino compounds에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서는, Ar-H에 기인한 피크가 $6.5 - 6.7\text{ppm}$ 에서 나타났다. 이 사실은 dinitro compounds의 ($-\text{NO}_2$)가 diamino compounds의 ($-\text{NH}_2$)보다 전자분포를 강하게 당겨서 나타난 결과로, dinitro compounds에서 diamino compounds로 환원되었음을 보여주고 있다. 올리고에틸렌옥사이드 유연격자를

갖는 BDBPE-n 화합물은 디아민 유도체들(DA-n, $n = 1, 2, 3, 4$)과 알데하이드 유도체를 각각 무수 알콜 용액속에서 전형적인 축합반응을 이용하여 높은 수득율로 얻었다. 얻어진 BDBPE-n 화합물들의 구조 확인은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼으로 확인하였다. IR data에서, 1680cm^{-1} 에서 나타났던 aldehyde carbonyl stretching bands와 3350cm^{-1} 과 3300cm^{-1} 근처에서 1차 아민 ($-\text{NH}_2$)에 기인한 bands가 사라졌다. 또한 $^1\text{H-NMR}$ data에서는, 9.86ppm 에서 singlet으로 나타났던 aldehyde proton peak가 사라지고 이민 ($-\text{CH}=\text{N}-$) proton peak가 8.37ppm 부근에서 나타났으며 모든 peaks의 적분비가 일치하였다. 이와 같은 분광학적 데이터의 결과로부터 목적하는 화합물이 합성되었음을 확인하였다.

BDBPE-n series 화합물의 열적성질 및 액정성

최종 생성물인 BDBPE-n ($n = 1, 2, 3, 4$) 화합물의 가열 및 냉각시의 first, second DSC thermograms을 Fig. 1에 보여 주었고, Table 1에 이들의 열역학적 데이터와 액정상을 정리하여 나타내었다. Fig. 1에서 보여 주는 바와 같이, BDBPE-1 화합물은 가열 시 168.1°C 에서 커다란 흡열 피크를 보여주는데, 이는 고체결정(K)→네마틱(N)으로의 전이 피크이고, 211.6°C 에서 보여주는 작은 흡열 피크는 N→등방성 액체(I)로의 전이 피크이다. 냉각 시

Table 1. Thermal transition temperatures and transition heats for BDBPE-n series.^a

Number of Carbons in BDBPE-n series	Transition, heating		Transition temperature, $^\circ\text{C}$	Transition heat, ΔH , J/g
	cooling			
1	K \rightarrow N		168.1	79.9
	N \rightarrow I		211.6	18.2
	I \rightarrow N		210.0	12.7
	N \rightarrow Sc		161.4	0.9
	Sc \rightarrow K		155.4	77.5
2	K \rightarrow Sc		155.0	81.5
	Sc \rightarrow N		163.1	1.8
	N \rightarrow I		196.6	9.7
	I \rightarrow N		195.8	7.7
	N \rightarrow Sc		152.0	3.7
3	Sc \rightarrow K		134.5	79.3
	K \rightarrow Sc		155.4	85.5
	Sc \rightarrow N		162.2	0.8
	N \rightarrow I		192.8	8.2
	I \rightarrow N		187.8	7.5
4	N \rightarrow Sc		146.4	3.4
	Sc \rightarrow K		133.2	80.6
	K \rightarrow Sc		154.8	89.0
	Sc \rightarrow N		160.3	0.7
	N \rightarrow I		184.5	7.8
	I \rightarrow N		181.6	6.3
	N \rightarrow Sc		143.9	2.5
	Sc \rightarrow K		129.6	81.1

^aK = Crystal, N = Nematic, Sc = Smectic C, I = Isotropic liquid.

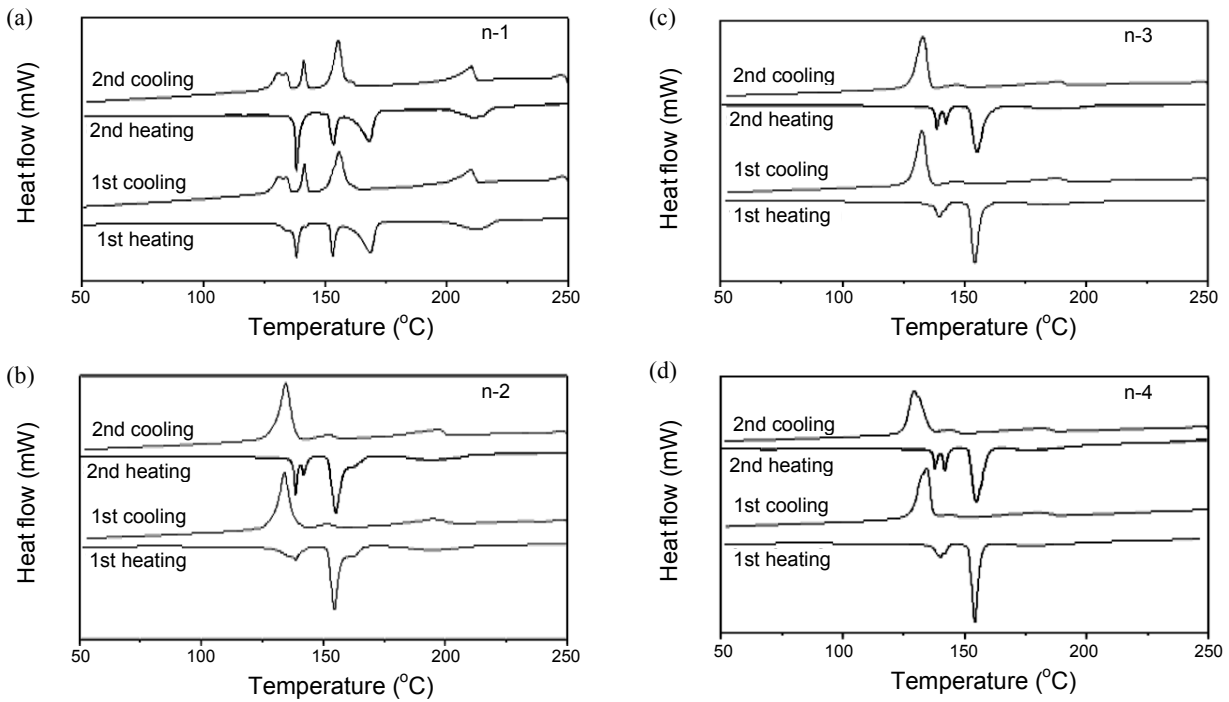


Fig. 1. DSC curves for BDBPE-n (heating and cooling scans, 10 °C/min); (a) BDBPE-1, (B) BDBPE-2, (C) BDBPE-3 and (d) BDBPE-4

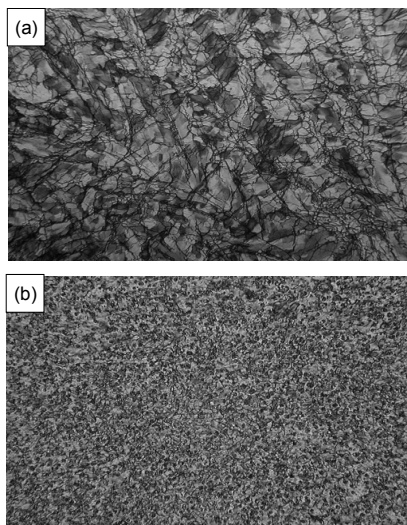


Fig. 2. Optical photomicrographs of BDBPE-1 on cooling (10 °C/min, × 100): (a) Nematic (182.3 °C) and (b) Smectic C (158.7 °C).

에 210.0 °C에서 보여지는 작은 발열 피이크는 I→N으로의 전이이며, 161.4 °C에서 보여지는 발열 피이크는 가열 시와는 다르게 냉각 시에만 보여지는 N→스펙틱C(Sc)로의 전이이고, 155.4 °C에서 보여지는 커다란 발열 피이크는 Sc→K으로의 전이 피이크이다. 이 화합물은 가열 시에 네마틱 액정상을 보여주고, 냉각 시에는 네마틱상과 Sc상을 보여주는 액정임을 알 수 있었으며, 편광현미경으로도

이들의 온도에 따른 상전이 현상을 확인할 수 있었다. Fig. 2에 화합물의 편광현미경 사진을 보여 주었는데, Fig. 2의 (a)는 네마틱 액정 특유의 marbled texture를 보여주고 있으며, (b)는 네마틱 액정상태의 냉각에 의하여 형성된 Sc 액정 특유의 the natural schlieren texture를 보여 주었다.¹⁸⁻²⁰ 한편, 가열 시 168.1 °C에서 보여주는 K→N 전이의 커다란 흡열 피이크 앞에 약간 작은 피이크가 132 °C, 137 °C, 141 °C 및 155 °C에서 나타나며, 냉각 시에는 145 °C와 128 °C에서 나타나는데, 이는 결정→결정전이에 해당하는 피이크이다. 이를 확인하기 위하여 1차 가열 후, 1차 냉각시키면 네 개의 피이크가 두 개로 줄어든다. 실온까지 냉각시킨 후 다시 2차 가열을 하면 132 °C와 141 °C의 흡열 피이크는 사라지고, 139 °C와 157 °C에서 두 개의 커다란 흡열 피이크만을 보여준다. 2차 냉각 시에도 같은 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 불완전한 결정화나 준안정화된 결정상태의 나타남에 기인하며, 이러한 비슷한 거동들이 다른 유기 화합물에서도 자주 보여진다.^{3,5-10} Fig. 1에서 보는 바와 같이, BDBPE-2 ~ BDBPE-4 화합물들은 모두 같은 열전이 행동과 액정성을 보여 주었으므로, BDBPE-2 화합물을 대표로 하여 이들의 열전이 온도와 액정상을 기술하였다. 가열 시 155.0 °C에서 보여주는 커다란 흡열 피이크는 고체결정(K)→스펙틱C(Sc)로의 전이 피이크이고, 163.1 °C에서 보여주는 작은 흡열 피이크는 Sc→네마틱(N) 액정으로의 전이 피이크이며, 196.6 °C에서 보여주는 흡열 피이크는 N→등방성액체(I)로의 전이 피이크이다.

냉각 시에도 195.8 °C에서 I→N으로, 152.0 °C에서 N→Sc로, 134.5 °C에서 Sc→K으로의 발열 피크를 보여주고 있으므로, 이들은 가열과 냉각 시에 액정상을 형성하는 양방성 액정임을 알 수 있었다. 또한 편광현미경으로도 이들의 온도에 따른 상전이 현상을 확인할 수 있었으며, Fig. 2에 주어진 액정상과 동일한 상을 보여주었다.¹⁸⁻²⁰ Table 1에 주어진 상전이 온도들을 도식화하여 Fig. 3에 나타내었다. 중간 유연격자인 글리콜의 수(n)가 증가 할수록 상전이 온도들이 일률적으로 감소하였다. 일반적으로 사용되어지는 중간 유연격자인 메틸렌기, $-(CH_2)_n-$, 나 옥시메틸렌기, $-O-(CH_2)_n-O-$, 의 경우는 중간 유연격자인 메틸렌기가 짝수, 홀수인가에 따라 지그-재그형으로 감소하는 짝수-홀수 효과를 보여 주었다.^{6-10,13} 그러나 본 연구에서 새

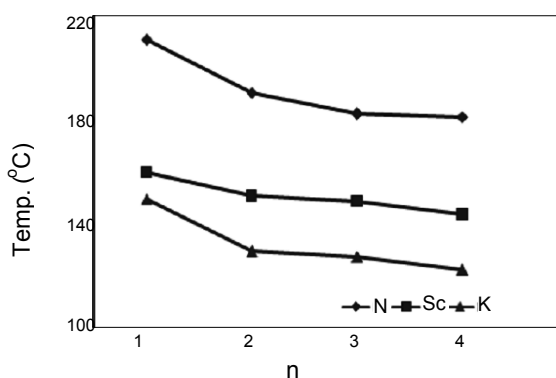


Fig. 6. Dependence of transition temperatures of BDBPE-n on the length, n, of flexible spacer on cooling run.

롭게 합성한 BDBPE-n 화합물의 경우는 액정화학에서 보여주는 일반적인 짝수-홀수 효과와 다르게 중간 유연격자의 수가 증가 할수록, 짝수-홀수에 관계없이 일률적으로 전이온도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 메틸렌기 사이에 산소원자가 존재함으로 인하여 짝수-홀수 효과에 영향을 미치는 쌓임효과(packing effect) 보다, 분자 전체에 유연성(flexibility)을 더 좋게 하여 짝수-홀수 효과에 관계없이 상전이 온도를 감소시키는 것으로 사료된다. 따라서, 이러한 열적 역사를 더 깊이 살펴보기 위하여 BDBPE-n 화합물의 중간 유연격자, n, 을 n = 5 - 10으로 증가시킨 새로운 액정화합물을 합성하고, 말단치환기를 메톡시기에서 운데실옥시기(-OC₁₁H₂₃)까지 변형시킨 화합물을 합성하여 이들의 메틸렌기 수에 따른 분자구조와 액

정성간의 상관관계를 살펴보는 연구가 계속되어지고 있다. BDBPE-n 화합물들은 비교적 고온에서 액정상을 형성하였고, 가열과 냉각 시 액정상을 형성하는 양방성 액정이었으며, 액정 온도 범위도 넓어서 고온의 전자재료로 사용이 가능하다. 이러한 액정은 전기장과 자기장에 의해 정렬될 수 있어 전기 스위치 역할을 할 수 있는 특성 때문에, 정보표시장치 같은 곳에 기술적으로 응용될 수 있다.²

REFERENCES

- Jin, S.-H.; Choi, H.-J.; Hong, S.-K.; Gal, Y.-S. *Poly. Sci. & Tech.* **2001**, *12*(3), 377.
- Collings, P., J. *Liquid Crystals*, Princeton University Press, Princeton and Oxford, 2002.
- Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill. V. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 1 1988.
- Demus, D.; Zashcke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1984.
- So, B.-K.; Lee, S.-M.; Choi, O.-B.; Lee, H. M.; Lee, J.-Y.; Kim, S.-J.; Cha, E.-H.; Kim, R.-H.; Park, J.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 7.
- Park, J.-H.; Choi, O.-B.; Lee, H. M.; Lee, Y.-S.; Cha, E.-H.; Kim, K.-W.; Kim, S.-J.; Lee, C.-J.; So, B.-K.; Lee, S.-M.; Yeon, Y. H. *J. Korean Chem. Soc.* **2008**, *52*(5), 583.
- Choi, O.-B.; Park, J.-H.; Lee, Y.-S.; Lee, H. M.; Kim, K.-H.; Lee, E.-K.; Ko, K.-K.; Lee, E.-S.; So, B.-K.; Lee, C.-J.; Lee, S.-M. *Korean Chem. Eng. Res.* **2007**, *45*(2), 155.
- So, B.-K.; Kim, W.-J.; Lee, S.-M.; Jang, M.-C.; Song, H.-H.; Park, J.-H. *Dyes and Pigments*, **2007**, *75*, 619.
- So, B.-K.; Kim, H.-J.; Lee, S.-M.; Song, H.-H.; Park, J.-H. *Dyes and Pigments*. **2006**, *70*, 38.
- Park, J.-H.; Lee, H.-M.; Choi, O.-B.; Lee, Y.-S.; Ko, K.-K.; Lee, E.-S.; Song, J.-H.; Kim, K.-H.; Lee, E.-K.; Lee, C.-J.; So, B.-K.; Lee, S.-M. *J. Korean Chem. Soc.* **2006**, *50*(3), 263.
- Jin, J.-I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *267*, 249.
- Jin, J.-I.; Park, J.-H. *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*(12), 973.
- 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.; Lee, S.-M. *Korean Chem. Eng. Res.* **2005**, *43*(1), 176.
- Armarego, W. L. F.; Peron, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinemann, Oxford, 1996.
- Brand, H. R.; Cladis, P. E. *J. De Phys. Lett.* 1984, *45*, 127.
- Terashima, K.; Ichihashi, M.; Kituta, M.; Furukawa, K.; Inukai, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1986**, *141*, 237.
- So, B.-K., Ph. D. Thesis. Hannam University, Daejeon, Korea, 2001.
- Demus, D.; Richter, L. *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1978.
- Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
- Gray, G. W.; Goodby, J. W. G. *Smectic Liquid Crystals - Textures and Structures*, Leonard Hill, Glasgow and London, 1984.