

## 수소결합에 의한 자기조립된 원반형 액정의 제조와 특성

이준협<sup>†</sup>

명지대학교 화학공학과

(2014년 11월 17일 접수, 2014년 12월 3일 수정, 2014년 12월 5일 채택)

## Preparation and Properties of Self-Assembled Discotic Liquid Crystals Formed by Hydrogen Bonding

Jun Hyup Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received November 17, 2014; Revised December 3, 2014; Accepted December 5, 2014)

**요약:** 페놀과 피리딘 간의 단일 수소결합을 이용하여 새로운 형태의 자기 집합된 원반형 액정을 제조하고 그 액정 특성을 조사하였다. 원반형 구조 설계를 위해 phloroglucinol을 중심부 분자로, 체계적으로 알킬사슬 길이를 변화시킨 *trans*-4-alkoxy-4'-stilbazole을 주변 물질로 사용하였다. 적외선 분광 분석을 통해 중심부 분자와 주변 물질 사이의 분자간 수소결합이 성공적으로 형성됨을 확인하였고, 또한 수소결합의 안정성이 분자 정렬에 의해 크게 영향을 받음을 확인하였다. 자기 집합된 원반형 액정 복합체는 원반형 메소겐 주위의 알킬 사슬 길이에 따라 다른 액정상들을 나타내었다. 긴 알킬사슬을 함유하는 액정 복합체의 경우 육방형 컬럼상이 나타났으며, 상대적으로 짧은 사슬을 갖는 다른 액정 복합체에서는 네마틱 컬럼상이 형성되었다. 이는 자기 집합된 원반형 액정 복합체의 액정상 구조가 원반형 핵 단위 주변의 알킬사슬 길이에 의해 크게 영향을 받음을 의미하였다.

**Abstract:** New self-assembled discotic liquid crystals have been prepared through single hydrogen bonding between phenol and pyridine moieties, and their liquid crystalline properties were investigated. For the construction of discotic structure, we used phloroglucinol as a core molecule and *trans*-4-alkoxy-4'-stilbazoles with systematically varied alkyl chain lengths as peripheral units. FTIR results showed that the intermolecular hydrogen bonds between core and peripheral molecules are successfully formed, and the stability of the hydrogen bond is strongly influenced by molecular ordering. Discotic complexes exhibited different liquid crystalline phases depending on the length of alkyl chains around the discotic mesogen. The discotic complexes with longer alkyl chains showed hexagonal columnar mesophases, while the other complexes formed nematic columnar mesophases. These results indicated that the type of mesophase structure was strongly dependent on the alkyl chain length around the aromatic core.

**Keywords:** Discotic liquid crystal, self-assembly, single hydrogen bonding

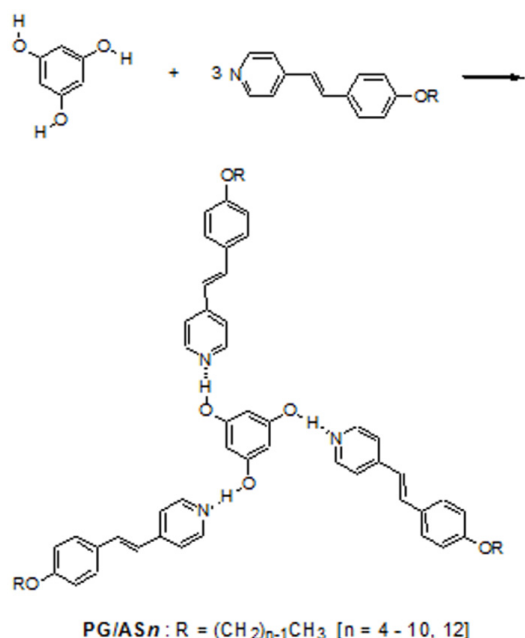
### 1. 서 론

1977년 Chandrasekhar에 의해 원반형 액정(discotic liquid crystal; DLC)이 발견된 후로 DLC는 전기 전도도, 광전도도, 광기전 성질 등을 포함하는 우수한 전하 운반 특성으로 인해 큰 주목을 받고 있다[1-4]. 일반적으로 DLC 분자는 강직한 디스크 형태의 방향족 핵 단위와 그 주변의 유연한 알킬사슬 또는 알콕시

사슬들로 구성된다. 그리고 이러한 원반형 분자들은 자기 조립 과정을 통해 네마틱상 또는 컬럼상을 형성할 수 있다고 알려져 있다. 컬럼상에서 컬럼들은 서로 회합하여 2차원 격자로 배열하며 지금까지 알려진 2차원 격자로는 육방형, 장방형, 사면형 등이 있다[5].

지금까지 DLC 재료들은 공유결합을 통해 주로 합성되어 왔으며 약 1500개 정도의 많은 DLC들이 보고되었다[6]. 하지만 이러한 합성법은 합성 과정이 복잡하고 많은 노력이 요구되는 단점이 있다. 최근에 이러한 문제점을 극복하기 위해 비공유결합을 이용해

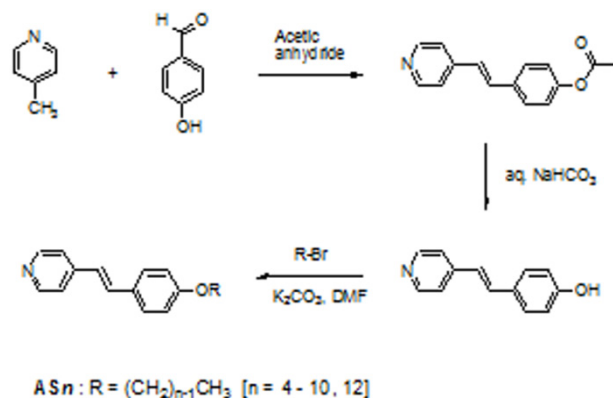
<sup>†</sup>Corresponding author: Jun Hyup Lee (junhyuplee@mju.ac.kr)



**Figure 1.** Preparation of self-assembled discotic liquid crystals.

DLC를 제조하려는 연구들이 보고되고 있으며 주로 동종 분자간의 수소결합이 이용되었다[7-11]. 이중 분자간의 수소결합을 이용한 경우는 몇몇 예에 불과하고 모든 연구들에서 벤조산 유도체의 이중 수소결합만이 이용되었다[12-14]. 하지만 이중 수소결합 단위를 도입하는 것은 수소결합을 위한 상대 성분의 구조를 제약하게 되고 상당한 합성 노력을 요구하게 된다.

본 연구에서는 페놀과 피리딘 간의 단일 수소결합을 이용하여 자기 집합된 원반형 액정을 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제시하고자 하였다. 페놀과 피리딘 간의 수소결합을 통해 제조된 막대형 액정들은 몇몇의 예가 있지만, 원반형 액정의 경우에는 보고된 적이 없다[15-17]. DLC의 구조를 설계하기 위해 삼작용기성 1,3,5-trihydroxybenzene (phloroglucinol, PG)을 중심부 분자로 이용하였고 체계적으로 알킬사슬 길이(n)를 변화시킨 단일 작용기의 *trans*-4-alkoxy-4'-stilbazole (ASn)을 주변 물질로 사용하였다. PG와 ASn은 분자간 수소결합을 통해 1:3의 몰비를 갖는 three-armed 원반형 액정 복합체(PG/ASn)를 형성하게 되며 그 구조를 Figure 1에 나타내었다. Matsunaga 등은 공유결합을 통해 작은 중심부 분자로 구성된 three-armed DLC를 제조하였으며 이러한 형태의 three-armed 분자들이 컬럼상을 형성한다고 보고하였다[18]. 본 연구에 이용된 DLC의 경우, PG의 중심부 분자와 3개의 stilbazole arm들이 수소결합된 디스크로 자기 집합되고 이 디스크들이  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 통해 쌓여 컬럼상을 형성할



**Scheme 1.** Synthesis of *trans*-4-alkoxy-4'-stilbazoles (ASn).

것이라고 기대된다. 본 연구에서는 PG와 ASn의 1:3 단일 수소결합을 이용하여 원반형 액정을 제조하고 이 액정의 상전이 거동 및 액정 구조에 대해 조사하였다. 또한 수소결합의 안정성 및 ASn의 알킬사슬 길이에 따른 액정 구조의 영향에 대해 고찰하였다.

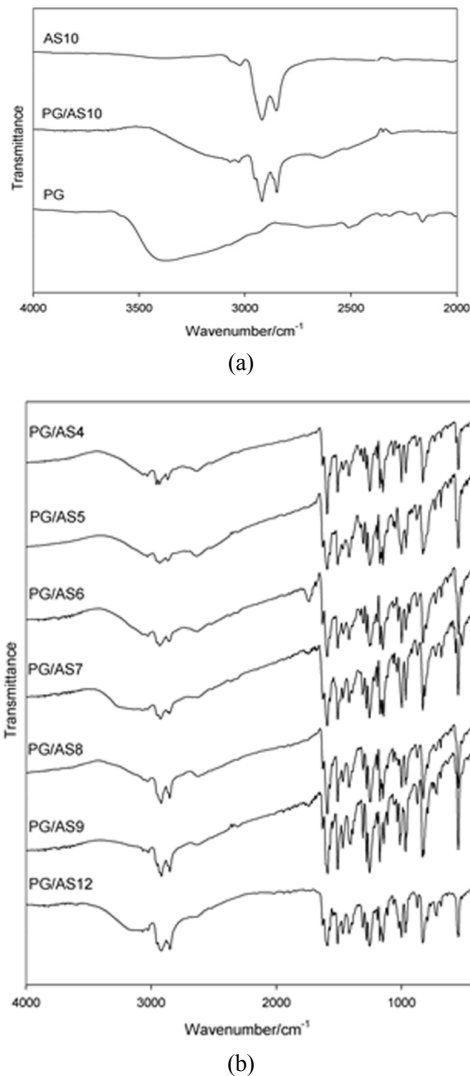
## 2. 실험

### 2.1. 재료

합성에 사용한 4-picoline, 4-hydroxybenzaldehyde, acetic anhydride, sodium hydrogencarbonate, potassium carbonate, 1-bromopentane, 1-bromohexane, 1-bromononane, 1-bromodecane, 1-bromododecane은 Aldrich사에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Phloroglucinol, 1-bromobutane, 1-bromoheptane, and 1-bromooctane은 Tokyo Kasei사에서 구입하여 그대로 사용하였다. *N,N*-dimethylformamide (DMF)는 Junsei사에서 구입한 후 4-Å molecular sieves에 보관하여 물을 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피에 사용한 실리카겔은 Merck사의 Kieselgel 60 (70-230 mesh)이었다.

### 2.2. *trans*-4-Alkoxy-4'-stilbazole (ASn)의 합성

Alkoxystilbazole은 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 Kumar의 방법을 이용하여 합성하였으며 알킬사슬의 길이(n; 알킬사슬의 탄소수)는 n = 4 - 10, 12이었다[19]. 대표적으로 *trans*-4-butoxy-4'-stilbazole (AS4)는 다음과 같은 방법으로 합성하였다. *trans*-4-Hydroxy-4'-stilbazole 1.5 g (7.6 mmol)을 100 mL의 1구 둥근 플라스크에 넣고 DMF 25 mL를 첨가하여 질소 분위기 하에서 녹였다. 이 플라스크에 potassium carbonate 2.2 g (15.9 mmol)을 넣고 10 min 정도 교반한 후 1-bromobutane 1.1 g (8.0 mmol)을 투입하였다. 이 반응물을 상온에서 24 h 동안 교반한 후 DMF를 감압 하에서 제거하였



**Figure 2.** FTIR spectra of (a) AS10, PG/AS10, PG, and (b) PG/AS<sub>n</sub> ( $n = 4-9, 12$ ).

다. 용매 제거 후 얻어진 잔유물들을 chloroform에 녹인 후 5% NaOH로 1회 세척하고 유기층이 중성이 될 때까지 증류수로 여러 번 세척하였다. 세척 후 chloroform 용액에 무수 magnesium sulfate을 넣고 12 h 동안 교반하여 수분을 제거하였다. 그 후 magnesium sulfate를 여과하여 제거하고 여과액을 감압 하에서 증발시켜 고체 생성물을 얻었다. 이 생성물은 dichloromethane : methanol = 30 : 1 혼합 용액을 전개액으로 사용하여 컬럼 크로마토그래피를 통해 분리하였다. 분리된 최종 생성물은 60°C에서 24 h 동안 진공 하에서 건조하였다. 수율은 74%이었다. Analytical Data for AS4 : MS ( $m/z$ ) : 253 ( $M^+$ ). Anal. Calcd. for C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO : C, 80.60; H, 7.56; N, 5.53. Found : C, 80.08; H, 7.51; N, 5.40. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  8.54 (d, 2H),

7.45 (d, 2H), 7.32 (d, 2H), 7.24 (d, 1H), 6.91-6.83 (m, 3H), 3.99 (t, 2H), 1.83-1.73 (m, 2H), 1.56-1.44 (m, 2H), 0.98 (t, 3H). <sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  159.83, 149.92, 145.21, 132.95, 128.65, 128.40, 123.49, 120.64, 114.83, 67.81, 31.27, 19.23, 13.85.

### 2.3. 자기 집합된 원반형 액정의 제조

원반형 액정 복합체(PG/AS<sub>n</sub>)는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. Phloroglucinol (PG)과 *trans*-4-alkoxy-4'-stilbazole (AS<sub>n</sub>)을 1 : 3의 몰비로 무수 acetone에 완전히 녹인 후 용액상에서 1 h 동안 sonication하였다. 그 후 감압 하에서 acetone 용매를 천천히 증발시켜 금빛의 노란색 고체를 얻었다. 얻은 고체는 40°C에서 24 h 동안 진공 하에서 건조하였다.

### 2.4. 분석

<sup>1</sup>H NMR과 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼은 JEOL사의 JNM-LA 300 spectrometer (300 MHz)를 이용하여 얻었다. FTIR 실험은 JASCO사의 FT/IR-200 spectrometer를 이용해 수행하였으며 시료는 KBr pellet으로 만들어 사용하였다. Temperature-dependent FTIR 분석은 위와 같은 기기를 이용해 실험하였으며 home-made heating stage를 제작하여 실험에 이용하였다. 시료를 KBr pellet으로 만들어 상온부터 10°C 간격으로 승온하여 FTIR 스펙트럼을 얻었다. DSC 측정은 TA사의 DSC 2010을 이용하여 수행하였으며 가열 속도와 냉각 속도는 10 °C min<sup>-1</sup>이었다. 전이 온도는 피크의 최대치로부터 결정하였으며 전이 엔탈피는 피크를 적분하여 구하였다. 편광현미경(POM) 분석은 Mettler사의 FP82HP hot stage와 FP90 control unit이 장착된 Leica사의 MPS 30 microscope을 이용하여 수행하였다. 광학 조직은 1 °C min<sup>-1</sup>의 냉각속도로 온도를 내리면서 관찰하였다. 소각 X-선 산란(small-angle X-ray scattering; SAXS) 실험은 Bruker AXS사의 NanoSTAR를 이용하여 수행하였다. 높은 온도에서의 SAXS 패턴은 NanoSTAR 장치의 온도 조절 장치와 heating stage를 이용하여 측정하였다. 광각 X-선 산란(wide-angle X-ray scattering; WAXS) 패턴은 Bruker AXS사의 GADDS 장치를 이용하여 측정하였으며 Cu K $\alpha$  방사선( $\lambda = 1.54$  Å)을 사용하였다. GADDS 장치의 heating accessory를 이용해 높은 온도에서의 회절 패턴을 얻었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 자기 집합된 원반형 액정 복합체의 형성 및 안정성

제조된 원반형 액정 복합체(PG/AS<sub>n</sub>)에서 수소결합의 형성 여부를 확인하기 위해 FTIR 분석을 수행하였

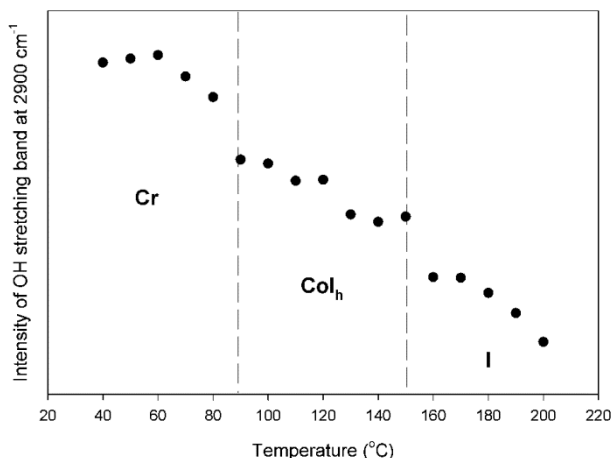
**Table 1.** Phase Transition Behavior of PG/AS<sub>n</sub> Complexes

Complex	Phase transition behavior <sup>a</sup>					
	Heating			Cooling		
PG/AS4	Cr	49.6 (2.8)	Cr'	128.7 (67.2)	I	I 124.1 (4.1) NC 91.0 (31.5) Cr
PG/AS5	Cr	89.1 (8.4)	Cr'	117.9 (57.3)	I	I 114.1 (3.1) NC 92.0 <sup>b</sup> (33.3) Cr
PG/AS6	Cr	109.2 (60.4)	NC	133.1 (5.0)	I	I 120.9 (5.0) NC - Cr
PG/AS7	Cr	87.7 <sup>b</sup> (74.2)	NC	131.7 (6.5)	I	I 119.2 (7.1) NC - Cr
PG/AS8	Cr	79.8 <sup>b</sup> (61.2)	NC	124.3 (4.4)	I	I 109.4 (4.4) NC 53.7 (2.1) Cr
PG/AS9	Cr	75.4 (52.5)	NC	121.5 (6.1)	I	I 113.1 (6.3) NC 73.0 <sup>b</sup> (5.8) Cr
PG/AS10	Cr	84.8 (52.1)	Col <sub>h</sub>	146.5 (17.2)	I	I 131.7 (18.3) Col <sub>h</sub> - Cr
PG/AS12	Cr	81.3 (56.9)	Col <sub>h</sub>	139.4 (18.6)	I	I 131.9 (17.3) Col <sub>h</sub> 52.1 (2.6) Cr

Cr, crystalline phase; NC, nematic columnar phase; Col<sub>h</sub>, hexagonal columnar phase; I, isotropic phase.

<sup>a</sup> Transition temperatures in °C and (enthalpies in J g<sup>-1</sup>) were determined by DSC (scan rate 10 °C min<sup>-1</sup>).

<sup>b</sup> Determined at onset temperature.



**Figure 3.** Plot of intensity of OH stretching band at 2900 cm<sup>-1</sup> against temperature for PG/AS10 complex. Cr, crystalline phase; Col<sub>h</sub>, hexagonal columnar phase; I, isotropic phase.

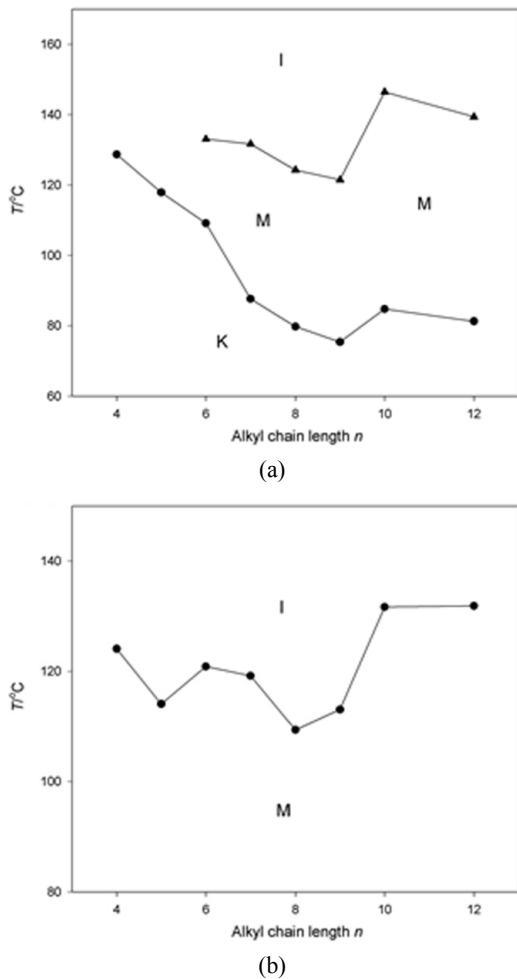
다. Figure 2(a)에 phloroglucinol (PG), AS10, PG/AS10 복합체의 FTIR 스펙트럼들을 나타내었다. 중심부 분자인 PG의 경우 OH기의 넓은 신축 흡수띠를 3377 cm<sup>-1</sup>에서 나타내며 이 흡수띠는 OH기의 자기 수소결합에 기인한 것으로 판단된다. 주변 물질인 AS10의 경우 수소결합이 존재하지 않기 때문에 아무런 흡수띠도 나타내지 않았다. 원반형 액정 복합체 PG/AS10의 경우 OH기의 신축 진동이 2900 cm<sup>-1</sup> 부근을 중심으로 한 넓은 흡수띠로 나타났으며 이 흡수띠의 파수(wavenumber)는 PG의 흡수띠 보다 낮았다. 이러한 OH기 흡수띠의 낮은 파수로의 이동은 PG/AS<sub>n</sub>에서 피리딘과 페놀기 간의 더 강한 수소결합에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 FTIR 결과들로부터 PG와 AS<sub>n</sub> 사이의 분자간 수소결합이 대부분 형성되었음을 보여주었으며, 따라서 원반형 액정 복합체가 성공적으로 제조되었음을 확인할 수 있었다. Figure 2(b)에 나타낸 바

와 같이 다른 원반형 액정 복합체들에서도 유사한 FTIR 결과를 얻었다. 또한 본 실험에서의 FTIR 스펙트럼 결과는 피리딘과 페놀기의 수소결합을 막대형 액정의 제조에 이용했던 문헌들의 FTIR 결과와 유사하였다[16,17].

원반형 액정 복합체에서 수소결합의 안정성은 temperature-dependent FTIR 실험을 통해 조사하였다. Figure 3에 PG/AS10 복합체의 온도에 따른 2900 cm<sup>-1</sup> 부근의 OH 흡수띠의 세기 변화를 나타내었다. PG/AS10은 승온 시에 약 85°C에서 용융 전이를 나타내며 약 147°C에서 등방성 액체로의 전이를 보였다. Figure 3을 보면 OH 신축띠의 세기가 결정상 구간(40~80°C)에서는 서서히 감소하다가 용융 전이에서 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 액정상이 존재하는 구간(90~150°C)에서는 서서히 감소하다가 등방성 액체로 완전히 바뀌는 150°C 이상에서 급격하게 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 결과들은 수소결합의 안정성이 단순히 온도에 의존하지 않고 분자의 정렬에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 제시한다. 일반적으로 수소결합의 안정성은 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 보이지만, 결정상이나 액정상에서의 분자들의 정렬로 인해 온도가 증가하더라도 그 안정성이 유지되는 것으로 추정된다. 이러한 분자 정렬과 수소결합의 안정성의 관계에 대한 결과는 카르복시산과 아민의 수소결합을 이용한 문헌의 결과와 유사하였다[20].

### 3.2. 자기 집합된 원반형 액정의 상전이 거동

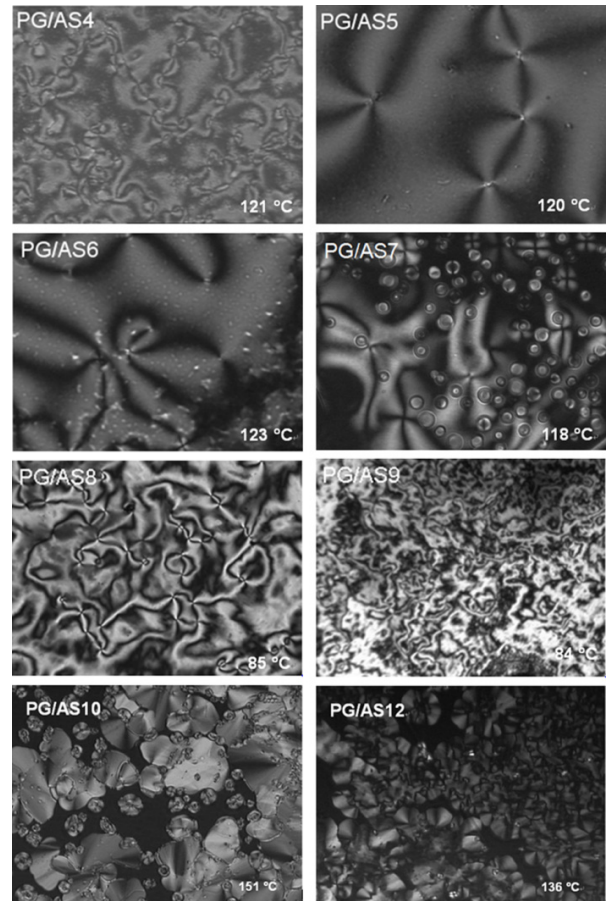
중심부 분자인 PG는 액정상을 나타내지 않으며 218°C에서 용융 전이만을 보인다고 알려져 있다. 그리고 주변 물질인 AS<sub>n</sub>은 이전에 보고된 바와 같이 보통 75~91°C 사이의 좁은 온도 구간에서 스펙틱상을 형성하였다[21]. 이에 반해 PG/AS<sub>n</sub> 복합체는 주변 물질인 AS<sub>n</sub>과 다른 상전이 거동을 보였다. Table 1에 DSC



**Figure 4.** Plot of transition temperatures against the carbon number (*n*) in the alkyl chain for PG/AS<sub>*n*</sub> complexes (a) on heating and (b) cooling. K, crystalline phase; M, meso-phase; I, isotropic phase.

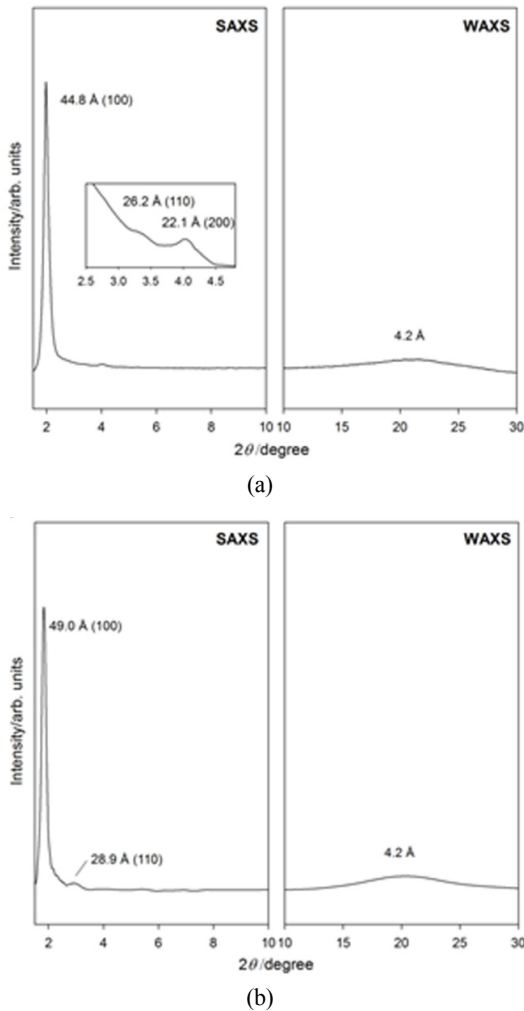
를 통해 측정된 PG/AS<sub>*n*</sub> 복합체의 상전이 온도와 엔탈피를 나타내었다. AS4와 AS5의 경우 액정상으로 판단되는 전이들이 관찰되지 않았지만, PG/AS4와 PG/AS5의 경우에는 냉각 시 각각 124.1과 114.1°C에서 등방성 액체에서 액정상으로의 전이가 나타났다. 또한 *n* > 5인 AS<sub>*n*</sub>의 경우 승온시 75~91°C 사이에서 스멕틱상이 나타났지만, *n* > 5인 PG/AS<sub>*n*</sub> 복합체의 경우에는 75~146°C 사이의 넓은 온도 범위에서 액정상이 관찰되었다. 이러한 액정 복합체의 다른 상전이 거동은 두 성분간의 수소결합을 통해 완전히 다른 열적 특성을 갖는 원반형 액정 복합체가 제조되었고 이 복합체가 단일 성분처럼 거동한다는 것을 보여준다.

Figure 4에 PG/AS<sub>*n*</sub> 복합체의 알킬사슬 길이에 따른 상전이 온도를 도시하였다. PG/AS4와 PG/AS5 복합체는 냉각 시에만 액정 전이가 관찰되는 monotropic 액정상을



**Figure 5.** Polarized optical micrographs of PG/AS<sub>*n*</sub> complexes in the liquid crystalline phases on cooling.

형성하였으며, 다른 복합체들에서는 냉각과 승온 시 모두 액정상이 발견되는 enantiotropic 액정상이 관찰되었다. 그리고 Figure 4(b)를 보면 *n* < 8인 PG/AS<sub>*n*</sub> 복합체에서 odd-even 효과가 관찰되었다. PG/AS4와 PG/AS6의 액정상으로의 전이 온도가 PG/AS5와 PG/AS7의 경우보다 높게 나타났는데, 이는 짝수의 탄소수를 갖는 알콕시 사슬이 홀수의 경우에 비해 stilbazole arm으로부터 더 선형적으로 뺏어 나가 정렬에 도움을 주기 때문인 것으로 추정된다. 이 효과는 수소결합으로 제조된 막대형 액정들에서도 보고되었고 비교적 알킬사슬의 길이가 짧을 때 주로 관찰되었다[17,22]. PG/AS10과 PG/AS12 복합체의 경우 다른 복합체에 비해 승온 시에 81~146°C 사이의 넓은 온도 범위에서 액정상을 나타내었으며 액정상에서 등방성 액체로의 전이 엔탈피가 17~18 J g<sup>-1</sup>으로 다른 복합체(4~7 J g<sup>-1</sup>) 보다 높은 값을 보였다. 또한 냉각 시에도 등방성 상에서 액정상으로의 전이 온도가 다른 복합체들(109~124°C)에 비해 131°C로 높았으며 액정상으로의 전이 엔탈피도 17~18 J g<sup>-1</sup>으로 높게 관찰되었다. 이러한 넓은 액



**Figure 6.** SAXS and WAXS patterns of (a) PG/AS10 at 140°C and (b) PG/AS12 at 136°C.

정상 온도 구간과 높은 전이 엔탈피는 이 액정상들이 높은 질서가 존재함을 암시한다.

편광 현미경 분석을 통해 PG/ASn 복합체가 형성하는 광학 조직들을 확인하였으며 Figure 5에 나타내었다. ASn의 경우  $n=6-10, 12$ 에서 스멕틱상의 특징적인 조직인 mosaic-like 조직과 lancets 조직들을 나타낸 반면 PG/ASn의 경우에는  $n=4-9$ 에서 Schlieren 조직을 보였으며  $n=10, 12$ 에서 각각 pseudo-focal conic 조직과 focal conic 조직을 나타내었다. 이는 수소결합으로 형성된 액정 복합체들이 상전이 거동뿐만 아니라 형성하는 액정상 또한 ASn과 다르게 나타냄을 의미한다. PG/ASn ( $n=4-9$ ) 복합체가 형성하는 Schlieren 조직은 네마틱상의 특징적인 조직으로 알려져 있으며, PG/AS10과 PG/AS12가 각각 나타내는 pseudo-focal conic 조직과 focal conic 조직은 2차원의 높은 질서가 존재하는 컬럼상의 특징적인 조직으로 흔히 알려져

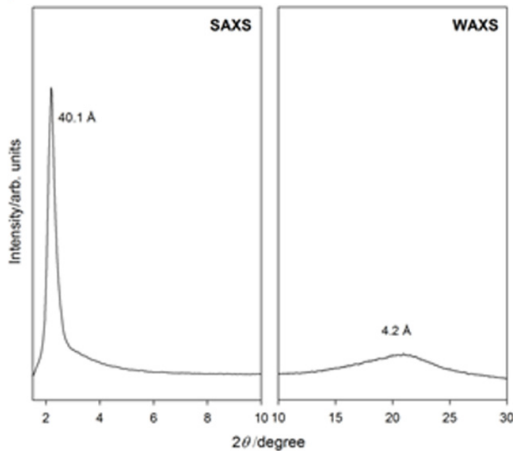
있다. 이는 앞에서 언급한 DSC의 엔탈피 결과와 일치하였으며 이로부터 알킬사슬의 길이에 따라 두 종류의 액정상이 나타남을 확인하였다.

### 3.3. 자기 집합된 원반형 액정의 액정상 구조

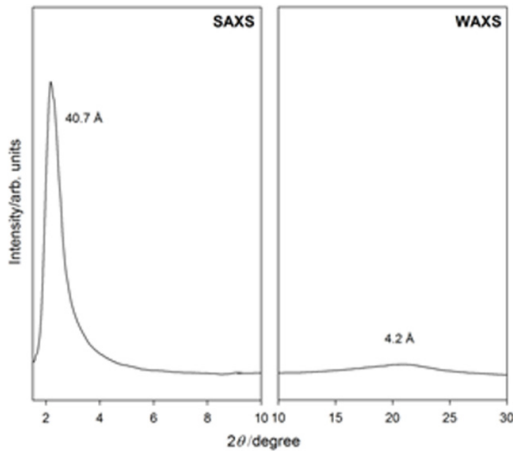
PG/ASn ( $n=4-9$ )와 PG/ASn ( $n=10, 12$ ) 복합체가 형성하는 액정상들의 정확한 구조적 차이를 분석하기 위해 각 액정 온도에서 X-선 회절 실험을 수행하였다. Figure 6(a)에 나타난 것과 같이 PG/AS10의 회절 패턴의 경우 소각 영역에서 하나의 날카롭고 강한 세기의 피크와 두 개의 낮은 세기의 피크들이 관찰되었다. 이 피크들의  $d$ -spacing은 각각 44.8, 26.2, 22.1 Å이었으며 이 피크들의 reciprocal spacing의 비는  $1:3^{1/2}:2$ 이었다. 이 피크들은 2차원의 육각형 격자로부터 나오는 (100), (110), (200) 면에 해당하며 격자 상수  $a$ 는 (100) 면의 면간거리  $d_{100}$ 으로부터 51.7 Å으로 계산되었다. 이 격자 상수  $a$ 는 육각형 격자를 이루는 디스크의 지름( $d_{100} \times 2/\sqrt{3}$ )에 해당하며 간단한 분자 계산을 통해 구한 PG/AS10의 디스크 지름인 51 Å과 거의 일치하므로 원반형 형태의 PG/AS10 복합체가 형성하는 액정 구조임을 알 수 있다. 광각 영역에서는 하나의 넓은 피크가 관찰되었는데, 이 피크의  $d$ -spacing은 4.2 Å이었으며 이 피크는 알콕시 사슬들 간의 무질서한 평균 거리에 기인한 것으로 판단된다. 또한 광각 영역에서 컬럼 내 디스크들 간의 질서에 의한 (001) 면에 해당하는 약한 피크가 관찰되지 않은 것으로 미루어 보아 컬럼 내의 규칙성이 존재하지 않은 disordered상이 형성됨을 확인하였다. 이로부터 PG/AS10 복합체는 육방형 컬럼상(hexagonal columnar phase; Col<sub>h</sub>)을 형성함을 확인하였다.

Figure 6(b)에 나타난 바와 같이 PG/AS12는 소각 영역에서 하나의 날카롭고 강한 피크와 또 다른 하나의 약한 피크를 보였다. 이 피크들의  $d$ -spacing은 각각 49.0과 28.9 Å이었으며 이 두 피크들의 reciprocal spacing의 비는  $1:3^{1/2}$ 이었다. 이 피크들은 2차원 육각형 격자의 (100)과 (110) 면에 해당하며 격자 상수  $a$ 는 56.6 Å으로 계산되었다. 광각 영역에서는 PG/AS10 복합체의 XRD 패턴과 같이 알킬사슬에 의한 하나의 넓은 피크가 나타났으며 이 피크의  $d$ -spacing은 4.2 Å이었다. 또한 광각 영역에서 (001) 면에 해당하는 약한 피크가 관찰되지 않았기 때문에 disordered상이 형성됨을 알 수 있었다. 이로부터 PG/AS12 복합체는 PG/AS10 복합체와 같은 액정상인 Col<sub>h</sub> 상을 형성함을 확인하였다.

Figure 7에 PG/AS7과 PG/AS8의 액정 온도에서의 XRD 패턴을 나타내었다. PG/AS7 복합체의 경우 Figure 7(a)에 나타난 바와 같이 소각 영역에서 한 개



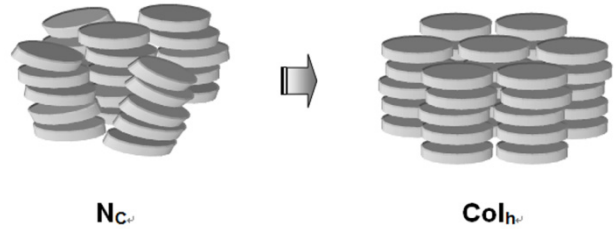
(a)



(b)

**Figure 7.** SAXS and WAXS patterns of (a) PG/AS7 at 100°C and (b) PG/AS8 at 109°C.

의 강한 피크가 관찰되었으며 이 피크의  $d$ -spacing은 40.1 Å이었다. 이 피크는 PG/AS10과 PG/AS12 복합체에서 관찰된 (100) 면에 해당하는 피크에 비해 덜 날카롭고 다소 넓었으며 이는 PG/AS7의 액정상에서 2차원적으로 덜 정렬된 컬럼상 구조가 존재함을 암시하였다. 광각 영역에서는 알킬사슬에 의한 한 개의 넓은 피크만이 관찰되었으며 이 피크의  $d$ -spacing은 4.2 Å이었다. 이상의 XRD 결과와 네마틱상의 특징적인 광학 조직인 Schlieren 조직이 관찰된 POM 결과를 통해 PG/AS7 복합체가 네마틱 컬럼상(nematic columnar phase;  $N_C$ )을 형성함을 판단하였다.  $N_C$ 상은 컬럼들이 장거리 위치 질서 없이 컬럼의 장축 방향으로 평행하게 정렬되어 있는 구조적 특성을 갖는 것으로 알려져 있으며 본 실험의 XRD 패턴의 특징들은 이 상을 보고한 문헌들의 XRD 결과와 유사하였다[23,24]. 또한 DSC 실험에서 액정상으로의 전이 엔탈피가 PG/ASn



PG/ASn ( $n = 4 - 9$ )

PG/ASn ( $n = 10, 12$ )

**Figure 8.** Schematic representation of mesophase crossover from nematic columnar ( $N_C$ ) to hexagonal columnar phases ( $Col_h$ ) in PG/ASn complexes.

( $n = 10, 12$ ) 복합체보다 낮게 나타난 결과도 이러한  $N_C$ 상이 형성됨을 뒷받침한다.

Figure 7(b)에 나타낸 바와 같이 PG/AS8 복합체는 소각 영역에서 한 개의 강한 피크를 나타내었으며 이 피크의  $d$ -spacing은 40.7 Å이었다. 이 피크는 PG/AS7 복합체와 유사하게 덜 날카롭고 다소 넓었다. 광각 영역에서는 액체와 같은 낮은 질서를 갖는 알킬사슬에 의한 한 개의 넓은 피크만이 관찰되었으며 이 피크의  $d$ -spacing은 4.2 Å이었다. PG/AS8의 경우에도 POM 관찰에서 Schlieren 조직이 관찰되었으며 DSC 분석에서 낮은 액정상으로의 전이 엔탈피가 나타났다. 이 결과들과 위의 XRD 결과로부터 PG/AS8 복합체는 PG/AS7 복합체와 같이  $N_C$ 상을 형성함을 확인하였다. 이상의 XRD 결과들로부터 PG/ASn ( $n = 4-9$ )와 PG/ASn ( $n = 10, 12$ ) 복합체의 액정상 구조는 각각  $N_C$ 상과  $Col_h$ 상으로 상이함을 확인할 수 있었고 알킬사슬의 길이가 길어질수록 액정상에서의 2차원 질서도가 증가함을 알 수 있었다(Figure 8). 이러한 질서도의 증가는 알킬사슬의 길이가 길어질 때 방향족 핵 단위 주변의 알킬사슬들 간의 상호 작용력이 강해지게 되어 컬럼들이 2차원적으로 배열되기 때문인 것으로 추정된다.

#### 4. 결 론

Phloroglucinol (PG)과 *trans*-4-alkoxy-4'-stilbazole (ASn) 간의 1:3 단일 수소결합을 이용하여 three-armed 형태의 자기 집합된 원반형 액정 복합체를 제조하였다. 짧은 알킬사슬의 길이를 갖는 PG/ASn ( $n = 4-9$ ) 복합체는 컬럼들이 장거리 위치 질서 없이 컬럼의 장축 방향으로 평행하게 정렬되어 있는  $N_C$ 상을 형성하였으며, 긴 알킬사슬을 함유하는 PG/ASn ( $n = 10, 12$ ) 복합체는 컬럼들의 이차원적 배열을 갖는 육방형 컬럼상(hexagonal columnar phase;  $Col_h$ )을 나타내었다. 이는 알킬사슬의 길이가 길어질수록 액정상에서의 이차원

적 질서도가 증가하며 PG/ASn 복합체의 액정상 구조는 핵 단위 주변의 알킬사슬의 길이에 의해 크게 영향을 받는다는 것을 의미하였다. Col<sub>h</sub>상을 형성하는 PG/AS10과 PG/AS12 복합체는 수소결합의 가역성을 이용하여 새로운 형태의 동적 전하 운반 물질로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

### 참 고 문 헌

1. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, and K. A. Suresh, *Pramana*, **9**, 471 (1977).
2. N. Boden, R. J. Bushby, J. Clements, M. V. Jesudason, P. F. Knowles, and G. Williams, *Chem. Phys. Lett.*, **152**, 94 (1988).
3. D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Häussling, K. Siemensmeyer, K. H. Etzbach, H. Ringsdorf, and D. Haarer, *Nature*, **371**, 141 (1994).
4. L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, and J. D. MacKenzie, *Science*, **293**, 1119 (2001).
5. A. M. Levelut, *J. Chim. Phys.*, **80**, 149 (1983).
6. A. N. Cammidge and R. J. Bushby, in *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, and V. Vill Ed., 2B, p 693, Wiley-VCH, New York (1998).
7. R. Kleppinger, C. P. Lillya, and C Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4097 (1997).
8. M. Suárez, J. M. Lehn, S. C. Zimmerman, A. Skoulios, and B. Heinrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9526 (1998).
9. K. Kanie, M. Nishii, T. Yasuda, T. Taki, S. Ujiie, and T. Kato, *J. Mater. Chem.*, **11**, 2875 (2001).
10. S. Jin, Y. Ma, S. C. Zimmerman, and S. Z. D. Cheng, *Chem. Mater.*, **16**, 2975 (2004).
11. Y. Kamikawa, M. Nishii, and T. Kato, *Chem.-Eur. J.*, **10**, 5942 (2004).
12. D. Goldmann, R. Dietel, D. Janietz, C. Schmidt, and J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, **24**, 407 (1998).
13. A. Kraft, A. Reichert, and R. Kleppinger, *Chem. Commun.*, 1015 (2000).
14. H. K. Lee, H. Lee, Y. H. Ko, Y. J. Chang, N. K. Oh, W. C. Zin, and K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2669 (2001).
15. K. Willis, D. J. Price, H. Adams, G. Ungar, and D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **5**, 2195 (1995).
16. A. Sato, T. Kato, and T. Uryu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 503 (1996).
17. D. J. Price, K. Willis, T. Richardson, G. Ungar, and D. W. Bruce, *J. Mater. Chem.*, **7**, 883 (1997).
18. Y. Matsunaga, N. Miyajima, Y. Nakayasu, and S. Sakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 207 (1988).
19. U. Kumar, T. Kato, and J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6630 (1992).
20. T. Kato and J. M. J. Fréchet, *Macromol. Symp.*, **98**, 311 (1995).
21. D. W. Bruce, D. A. Dunmur, E. Lalinde, P. M. Maitlis, and P. Styring, *Liq. Cryst.*, **3**, 385 (1988).
22. T. Kato, J. M. J. Fréchet, P. G. Wilson, T. Saito, T. Uryu, A. Fujishima, C. Jin, and F. Kaneuchi, *Chem. Mater.*, **5**, 1094 (1993).
23. H. Ringsdorf, R. Wüstefeld, E. Zerta, M. Ebert, and J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **28**, 914 (1989).
24. P. H. J. Kouwer, W. F. Jager, W. J. Mijs, and S. J. Picken, *Macromolecules*, **33**, 4336 (2000).