

## 말단에 치환기를 갖는 이-아조메소젠 액정화합물의 합성 및 성질

박종률 · 구수진 · 윤두수\* · 방문수<sup>†</sup> · 최재곤\*\*

공주대학교 신소재공학부, \*조선이공대학교 생명환경화공과, \*\*조선대학교 생명화학고분자공학과  
(2015년 9월 9일 접수, 2015년 10월 22일 심사, 2015년 11월 2일 채택)

### Synthesis and Properties of Di-azomesogenic Liquid Crystal Compounds with Terminal Substituents

Jong-Ryul Park, Su-Jin Gu, Doo-Soo Yoon\*, Moon-Soo Bang<sup>†</sup>, and Jae-Kon Choi\*\*

Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea  
\*Dept. of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61453, Korea  
\*\*Dept. of Biochemical & Polymer Engineering, Chosun University, Gwangju 61452, Korea  
(Received September 9, 2015; Revised October 22, 2015; Accepted November 2, 2015)

#### 초 록

유연격자로서 부틸렌 또는 1-메틸부틸렌기를 갖는 두 시리즈의 대칭성 이메소젠 액정 화합물을 합성하였으며, 이 화합물들의 메소젠 그룹은 말단에 치환기를 포함하고 있는 아조벤젠기로 되어 있다. 합성된 화합물의 화학구조와 열적 성질, 액정성 및 광화학 성질은 FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, 시차주사열량측정(DSC), 편광현미경(POM), 그리고 UV-visible 분광분석법에 의하여 조사되었다. 화합물 P-H, P-F, P-OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>는 단방성 액정성을, 나머지 화합물들은 양방성 액정성을 나타내었고, 유연격자로서 부틸렌기를 갖는 화합물이 1-메틸부틸렌기를 갖는 화합물들보다 넓은 액정상 온도구간과 높은 열전이온도를 나타내었으며, Hammett 치환기 상수의 절댓값이 큰 화합물이 높은 열전이 온도와 액정안정성을 나타내었다. 또한, UV 광 조사 시, 아조 메소젠 그룹의 말단 치환기가 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ ) 및 광이성화 속도(K)를 결정하는 중요한 요인임을 알 수 있다.

#### Abstract

Two series of symmetric dimesogenic compounds containing a butylene or 1-methylbutylene spacer as a flexible group were synthesized. The mesogenic groups of synthesized compounds consist of an azobenzene group with a terminal substituent. Chemical structures as well as, thermal, mesomorphic, and photochemical properties of the synthesized compounds were investigated using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, differential scanning calorimetry (DSC), polarizing optical microscopy (POM), and UV-visible spectrometry. P-H, P-F, and P-OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub> showed monotropic liquid crystal phases, whereas the others showed enantiotropic liquid crystal phases. Compounds with butylene group as a flexible spacer exhibited wider mesophase temperature ranges and higher thermal transition temperatures than compounds containing a 1-methylbutylene group. Compounds with a high absolute value of the Hammett substituent constant exhibited high thermal transition temperatures and improved stability in the liquid crystal phase. Furthermore, in the absence or presence of UV light illumination, terminal substituents of the azomesogenic group were important factors in deciding the maximum absorbance wavelength ( $\lambda_{max}$ ) and the rate of photoisomerization (K).

**Keywords:** azobenzene, dimesogenic, liquid crystals, photoisomerization, terminal substituent

## 1. 서 론

액정에 관한 많은 연구 중, 학술적으로 가장 중요한 연구의 대상은 분자구조와 액정성 간의 상관관계를 밝히는 것으로서, 이를 위하여 다양한 구조의 액정화합물들이 많은 연구진에 의해 합성되어 화합물

의 구조가 액정성에 미치는 영향들에 대하여 연구되었다. 이들 중, 분자 내의 유연격자를 중심으로 양쪽에 동일한 메소젠기가 결합된 이메소젠 액정화합물은 유사한 구조의 저분자량의 단일 메소젠 화합물과는 다른 독특하고 다양한 액정거동을 나타낼 뿐만 아니라 액정중합체를 설계하기 위한 모델화합물로서도 많은 관심을 받고 있다[1-4]. 특히, 이메소젠 액정화합물의 열적 성질이나 액정성 등의 특성은 분자 내의 메소젠기의 구조, 분자의 기하학적 구조에 영향을 미치는 분자 중심의 유연격자 그리고 분자에 결합되어 있는 치환기의 크기, 위치, 극성에 따라 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[5-7].

본 연구진의 Park 등[6]의 최근 연구에서 유연격자를 중심으로 한쪽에는 측면 치환기를 갖는 아조벤젠기를, 다른 한쪽에 콜레스테릴기를

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kongju National University,  
Division of Advanced Materials Science and Engineering, Cheonan 31080,  
Korea  
Tel: +82-41-521-9394 e-mail: msbang@kongju.ac.kr

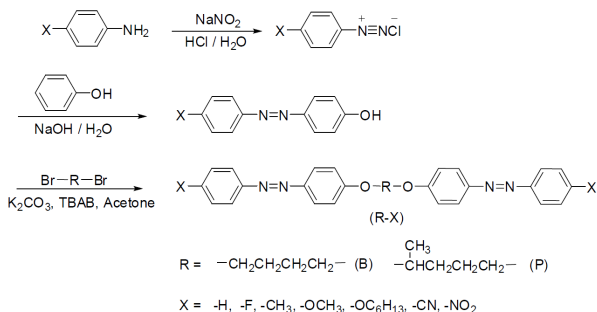


Figure 1. Synthesis routes for compound R-X's.

갖는 비대칭 이메소젠 화합물을 합성하여 이들의 특성을 조사한 결과, 메소젠기의 측면 치환기가 액정상 및 액정성을 결정짓는 중요한 요인으로 작용하였으며, 분자 중심의 유연격자는 분자의 기하학적인 구조에 영향을 주어 화합물의 액정상 온도구간이나 액정 안정성과 같은 열적 성질에 영향을 미침을 확인할 수 있었다. Marcos 등[8]은 양 말단에 다양한 메소젠기를 가지며 유연격자로서 분자 중심의 카이랄 메틸렌기를 갖는 이메소젠 화합물을 합성하고 이들의 특성을 조사한 결과, 콜레스테릭 액정상을 형성하고 강유전성을 나타냄을 보고하였다. 또한, Choi 등[1]은 유연격자로서 테트라메틸렌기의 양쪽에 말단 치환기를 갖는 schiff base 메소젠이 결합된 이메소젠 화합물을 합성하여 이들의 액정성에 미치는 치환기의 효과를 조사하여 치환기에 따른 nematic group efficiency를 나타내었다.

특히, 아조벤젠기를 갖는 액정화합물들은 자외선과 가시광선 영역에서 광이성화되는 물질로 잘 알려졌으며 광학적 응용에 많은 잠재력을 가지고 있다[9-11]. 이와 관련된 연구 논문으로써, Alaasar 등[12]은 분자의 양 말단에 아조벤젠기를 갖는 굵은 구조의 이메소젠 화합물에 자외선 영역의 파장을 조사하여 이 화합물들의 광이성화 현상에 의한 콜레스테릭 액정 피치 변화와 전기광학적 성질에 대하여 연구하여 아조벤젠 화합물의 응용 가능성을 보고하였다.

본 연구에서는 분자의 중심에 유연격자로서 부틸렌기 또는 1-메틸부틸렌기로 되어 있으며, 말단에 치환기를 갖는 아조메소젠기가 유연격자 양쪽에 대칭적으로 갖는 이메소젠 화합물을 합성하여 분자의 기하학적 구조, 치환기의 크기 및 극성이 액정화합물의 열적 성질, 액정성, 광이성화 현상에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 특성분석

본 연구에서 사용된 시약인 페놀, 1,4-다이브로모부테인, 1,4-다이브로모펜테인은 Aldrich사 제품을, 아닐린, 4-니트로아닐린, *p*-아니시딘 (*p*-Anisidine), 4-아미노벤조니트릴, 4-플루오로페놀은 TCI사 제품을 추가 정제과정 없이 사용하였다.

합성된 모든 화합물들의 화학구조 및 특성분석은 아래와 같은 방법으로 수행하였다. 화학구조의 분석은 IR, <sup>1</sup>H-NMR에 의하였으며, IR 측정에는 IR spectrometer (Pekin Elmer Spectrum 1000)를 이용하여 고체상태의 시료를 KBr 방법을 이용하여 스펙트라를 얻었으며, <sup>1</sup>H-NMR 측정에는 <sup>1</sup>H-NMR spectrometer (JEOL JNM-AL 300)를 이용하여 CF<sub>3</sub>COOD를 용매로 사용하여 실온에서 측정하였다. 열분석은 differential scanning calorimeter (DSC)(TA DSC Q20)를 이용하여 질소분위기에서 10 °C/min의 가열과 냉각속도로 수행하였다. 액정상의 확인은 hot stage (Linkam TP 92)가 장착된 polarizing optical microscope

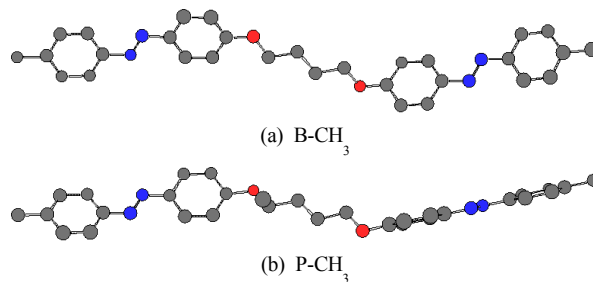


Figure 2. Minimum energy conformation of dimesogenic compounds.

(POM)(Olympus BX41)를 이용하여 50배의 배율로 시료의 상변화와 optical texture를 관찰하였으며, 보조수단으로써 Fisher Scientific사의 mp 측정기를 이용하여 stiro-palescence의 유무와 세기를 관찰하였다. 광화학적 측정은 UV/Vis spectrophotometer (Optizen 2120UV Plus)를 이용하여 5 × 10<sup>-5</sup>M의 농도로 용매에 용해하여 측정하였으며, UV 조사시간에 따른 광이성화 속도에 대해 알아보기 위하여 10 cm 떨어진 위치에서 365 nm 파장의 UV 조사기를 이용하여 특정시간 동안 조사한 후 측정하였다.

### 2.2. 화합물의 합성

Figure 1은 화합물들의 합성경로를 나타내었다. 최종 생성물인 이메소젠 화합물의 합성에 사용된 4-[(4-substituted phenyl)azo]phenol은 문헌[13]을 참고하여 합성되었으며, 이들의 합성방법에 대한 기술은 생략하였다. 본 논문에서는 합성된 이메소젠 화합물들은 R-X의 형식으로 나타내었는데, 여기에서 R은 B(butylene) 또는 P(pentylene)이며, -X는 치환기로서 -H, -F, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -CN, -NO<sub>2</sub>를 나타낸다. 이메소젠 화합물의 합성방법을 P-F를 예를 들어 기술하면 다음과 같다.

냉각기가 장착된 100 mL 반응기에 합성된 4-(4-fluorophenyl-azo)phenol 0.6 g (2.78 × 10<sup>-3</sup> mol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 1.15 g (8.34 × 10<sup>-3</sup> mol), tetra-*n*-butylammonium bromide (TBAB) 0.03 g (8.34 × 10<sup>-5</sup> mol)을 아세톤 10 mL에 용해시킨 후 강하게 교반한다. 또 다른 용기에 1,4-다이브로모펜테인 0.42 g (1.39 × 10<sup>-3</sup> mol)을 아세톤 5 mL에 용해시키고, 이 용액을 반응기 내로 천천히 적가하고 13 h 동안 환류시킨다. 반응 후, 반응물을 200 mL의 차가운 증류수에 부어 석출시키고 증류수와 메탄올로 수차례 세척한 후, hexan : DCM (50 : 50 = v/v)에 용해하여 컬럼크로마토그래피를 이용하여 순수한 화합물을 얻었다. 생성물의 수득율은 83% (0.6 g)이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 이메소젠 화합물(R-X)의 구조 확인

이메소젠 화합물의 합성 및 구조 확인은 IR, <sup>1</sup>H-NMR를 이용하였다. 측정된 IR 스펙트라(ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>)의 분석 결과, 3050 (aromatic C-H), 2950 (aliphatic C-H), 1450 (N=N), 1240 (ether C-O)에서 모든 화합물에서 공통적으로 나타나는 피크들을 확인할 수 있었으며, 1013 (Ar-F), 1360 (Ar-CH<sub>3</sub>), 1453 (Ar-OCH<sub>3</sub>), 1370 (Ar-NO<sub>2</sub>), 2221 (Ar-CN)에서 각 화합물들의 특성 피크들이 확인되었다.

<sup>1</sup>H-NMR 스펙트라(CF<sub>3</sub>COOD, ppm)의 분석 결과, 8.1~8.3 (4H, ArH), 7.9~8.1 (4H, ArH), 7.2~7.3 (4H, ArH)에서 나타나는 피크는 모든 화합물에서 공통적으로 나타났으며, R-H의 7.6 (6H, ArH), R-F의 7.3~7.4 (4H, ArH), R-CH<sub>3</sub>의 2.3 (6H, CH<sub>3</sub>), 7.4 (4H, Ar-CH<sub>3</sub>), R-OCH<sub>3</sub>의 4.0 (6H, CH<sub>3</sub>), 7.2 (4H, ArH), R-OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>의 1.0 (6H, CH<sub>3</sub>),

Table 1. Phase Transition Temperature<sup>a,b</sup> of Dimesogenic Compounds

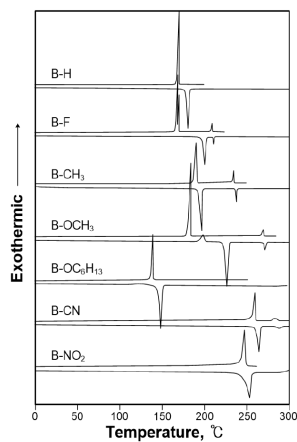
Compounds	Yield (%)	Heating, °C (ΔH, J/g)	Cooling, °C (ΔH, J/g)
B-H	78	K181(135.0)N215 <sup>c</sup> (-I)	I214(-)N <sup>c</sup> 172(134.7)K
B-F	79	K200(108.2)N211(9.2)I	I210(10.4)N169(101.1)K
B-CH <sub>3</sub>	77	K194(118.3)N235(13.2)	I234(14.1)N190(115.7)K
B-OCH <sub>3</sub>	85	K226(166.8)N271(18.3)I	I270(23.1)N186(151.4)K
B-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	81	K149(190.2)N <sup>c,d</sup> 170(-)I	I166(-)N <sup>c</sup> 140(135.6)K
B-CN	71	K258(108.1)N282(12.9)I	I280(13.5)N253(87.7)K
B-NO <sub>2</sub>	82	K245(168.6)S257 <sup>c</sup> (-I)	I257(-)S <sup>c</sup> 239(155.0)K
P-H	77	K97(74.1)N <sup>c</sup> 107(-)I	I62(70.2)K
P-F	83	K149(96.6)I	I122(7.6)N101(79.4)K
P-CH <sub>3</sub>	61	K131(65.8)N141(5.4)I	I139(6.0)N94(45.1)K
P-OCH <sub>3</sub>	78	K172(69.6)N184(5.9)I	I182(6.4)N137(57.4)K
P-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	83	K125(102.4)N <sup>c,d</sup> 127(-)I	I92(81.9)K
P-CN	78	K190(93.9)N199(5.7)I	I193(5.7)N152(92.5)K
P-NO <sub>2</sub>	66	K202(88.8)S <sup>c,d</sup> 211(-)I	I211(-)S <sup>c,d</sup> 188(86.7)K

<sup>a</sup> The values were measured at 2<sup>nd</sup> heating.

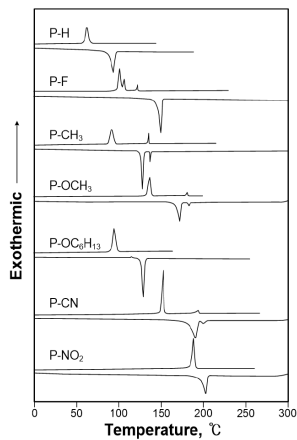
<sup>b</sup> N : Nematic, S : Smectic.

<sup>c</sup> The temperatures were observed on polarizing optical microscope.

<sup>d</sup> Homeotropic.



(a) B-X's



(b) P-X's

Figure 3. DSC thermograms of dimesogenic compounds.

1.3 (12H, CH<sub>2</sub>), 2.0 (4H, CH<sub>2</sub>), 4.0 (4H, OCH<sub>2</sub>), 7.2 (4H, ArH), R-CN의 8.0 (4H, ArH), R-NO<sub>2</sub>의 8.5 (4H, ArH)에서 각 화합물들의 특성 피크들을 확인할 수 있었다. B-X 시리즈 화합물들은 4.5 (4H, OCH<sub>2</sub>), 2.0 (4H, CH<sub>2</sub>), P-X 시리즈 화합물들은 4.8 (1H, OCH), 4.2 (2H, OCH<sub>2</sub>), 1.4 (3H, -CH<sub>3</sub>)의 피크로부터 합성을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 본 실험에서 합성된 이메소젠 화합물의 3차원입체배열을 ChembridgeSoft사의 CS Chem3D Pro 프로그램을 이용하여 나타내었다. 이로부터 유연격자를 중심으로 두 메소젠기 사이에서의 선형성과 평면성을 예측해 본 결과, 부틸렌기를 갖는 화합물의 분자구조가 1-메틸 부틸렌기를 갖는 화합물의 분자구조보다 평면성은 더 큰 것으로 나타났으나, 선형성은 큰 차이가 없음을 보여 주고 있다. 유연격자 측면의 벌키한 메틸기의 존재는 인접 원자들과의 반발력과 입체장애로 인하여 분자들의 규칙적인 배열과 충진을 방해받게 되어 분자간의 결합력이 감소하게 된다[7]. 따라서 P-X 시리즈 화합물들은 B-X 시리즈의 화합물들에 비해 더 낮은 전이온도와 액정안정성을 나타낼 것으로 예측된다.

### 3.2. 이메소젠 화합물의 열적 성질

Figure 3과 Table 1에 이메소젠 화합물들의 DSC 열곡선과 이로부터 얻어진 열역학적인 값들을 정리하였는데, 이들 중, DSC 열곡선상에서 확인할 수 없는 화합물들의 등방성전이온도(T<sub>i</sub>)는 POM으로부터 결정하였다. 분자 중심의 유연격자가 화합물의 열적 성질에 미치는 영향을 살펴보면, 부틸렌기를 유연격자로 갖는 B-X 시리즈 화합물들의 열전이 온도가 P-X 시리즈의 화합물보다 높은 것을 알 수 있으며, 용융 전이 시 필요한 ΔH<sub>m</sub>도 상대적으로 높게 관찰되었다. 이는 Figure 2에 보여준 바와 같이, 1-메틸부틸렌 유연격자의 측면에 결합된 메틸 치환기의 벌크성과 이로 인한 분자의 낮은 평면성에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구진의 Park 등[6]은 최근에 발표한 비대칭 액정화합물의 측면 치환기에 관한 연구에서 치환기의 크기가 클수록 분자간 결합에서 더

**Table 2. Van der Waals Volume and Hammett Constant for Substituents**

Substituents	van der Waals volume ( $\text{\AA}^3$ )	Hammett constant ( $\sigma^p$ ) <sup>b</sup>
H	7.24	0
F	13.31	0.06
CH <sub>3</sub>	22.70	-0.17
OCH <sub>3</sub>	33.30	-0.27
OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	- <sup>a</sup>	-0.32
CN	24.41	0.66
NO <sub>2</sub>	27.90	0.78

<sup>a</sup> This value was not calculated.

<sup>b</sup> Their were calculated from para-substituted benzoic acid.

큰 입체장으로 작용하여 화합물들은 낮은  $T_m$ ,  $T_i$ ,  $\Delta H$  값을 갖는 것을 확인하였다.

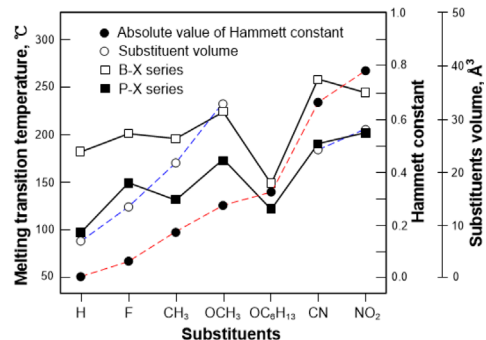
치환기의 크기와 극성이 화합물의 열적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위하여, Table 2는 Bondi[14]에 의해 보고된 판데르 발스 부피와 Hansch 등[15]에 의해 보고된 Hammett의 치환기 상수를 본 연구와 관련 있는 치환기들에 대하여 나타내었다. 본 연구에서 합성된 화합물들에 결합되어 있는 치환기의 Hammett 상수의 절댓값의 크기는  $H < F < CH_3 < OCH_3 < OC_6H_{13} < CN < NO_2$ 의 순서이며, 판데르 발스 부피의 크기는  $H < F < CH_3 < CN < NO_2 < OCH_3 < OC_6H_{13}$ 의 순서로써  $OC_6H_{13}$ 의 경우 부피가 계산되지는 않았지만, 치환기 중 가장 클 것으로 예상할 수 있다.

Figure 4는 치환기의 Hammett 상수의 절댓값의 크기와 부피에 대한 이메소젠 화합물들의  $T_m$ 을 도식화한 그래프로서, 치환기가 있는 화합물들은 없는 경우보다 더 높은  $T_m$ 을 보여주고 있다. 이는 치환기의 존재로 인하여 분자 내의 전자들의 편극이 발생하고 이 때문에 발생된 쌍극성이 분자간의 인력을 크게 하여 화합물은 높은  $T_m$ 을 갖게 된다. 그러나 이 경향성에서 크게 벗어나는 화합물로서  $R-OC_6H_{13}$ 는 치환기의 극성으로 인한  $T_m$ 의 상승효과 보다는 치환기의 큰 부피의 입체장으로 인한  $T_m$ 의 감소효과가 훨씬 더 크게 역할을 하므로 낮은  $T_m$ 을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 이는 메소젠기 말단에 결합되어 있는 알킬 사슬의 길이가 증가함에 따라  $T_m$  및  $T_i$ 가 낮아짐을 발표한 Patel 등[16]의 연구와 동일한 결과를 나타내었다.

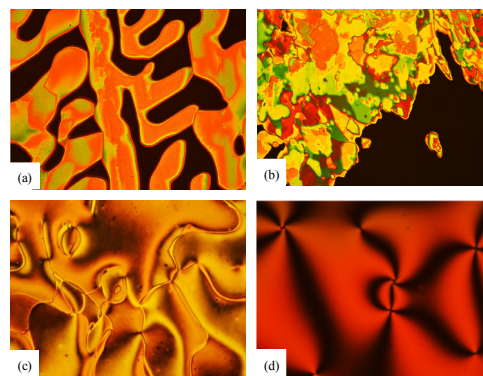
그리고 화합물  $R-CN$ 의 경우, 치환기인 CN기의 판데르 발스 부피는  $22.70 \text{ \AA}^3$ 으로써 이보다 작은 부피의 치환기를 갖는 화합물,  $R-H$ ,  $R-F$ ,  $R-CH_3$ 보다 더 높은 전이온도를 갖는 것으로 확인되었다. 이는 치환기인 CN기의 큰 극성과 강직성으로 인하여 메소젠기의 길이와 선형성이 증가함으로 인하여 높은  $T_m$ 을 나타내게 된다[17]. 치환기로서  $NO_2$ 의 경우 CN보다 큰 Hammett 상수를 가짐에도 불구하고  $P-CN$ 과 비슷하거나  $B-CN$ 보다 오히려 낮은  $T_m$ 을 보이는 것은  $NO_2$ 의 큰 부피와 CN기로 인한 메소젠기의 구조적인 영향이 크게 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

**3.3. 이메소젠 화합물의 액정성**

합성된 이메소젠 화합물의 액정성은 DSC에 의하여 측정된 상전이온도와 POM으로 관찰된 결과로부터 확인하였으며, Table 1에 화합물들의 상전이온도와 열역학적인 값, 그리고 액정상을 나타내었으며 Figure 4는 액정상의 texture를 나타내었다. 이들의 결과에 의하면,  $P-H$ ,  $P-F$ ,  $P-OC_6H_{13}$ 는 단방성 액정성을, 그 외의 화합물들은 양방성 액정성을 나타내었다. 단방성 액정성을 나타내는 화합물 중,  $P-OC_6H_{13}$ 와  $P-H$ 는 가



**Figure 4. Plot of the melting transition temperatures of dimesogenic compounds.**



**Figure 5. Optical photomicrographs of (a) B-NO<sub>2</sub> taken at 246 °C, (b) B-H taken at 183 °C, (c) B-F taken 206 °C and (d) P-OCH<sub>3</sub> taken at 181 °C (magnification 50×).**

열 시에,  $P-F$ 는 냉각 시에 액정상을 나타내었다.

화합물들의 메소젠의 배열에 따른 액정상으로 유연격자의 종류와 관계없이 치환기  $NO_2$ 를 갖는 화합물  $R-NO_2$ 는 스멕틱 액정상을 나타내었으며, 그 외의 화합물들은 모두 네마틱 액정상을 나타내었다. 이미 잘 알려진 연구결과로서[18] 다양한 말단 치환기들의 smectic group efficiency order를 비교해 볼 때,  $NO_2$ 는 다른 치환기들에 비해 낮은 위치에 있으나 본 연구에서 합성된 여러 종류의 치환기를 갖는 화합물 중 유일하게 스멕틱상을 갖는 것으로 확인되었다. Figure 4는 편광현미경으로부터 관찰된 화합물들의 액정상 texture를 보여 주고 있다. (a)는  $R-NO_2$ 에서 관찰된 스멕틱상인 dendritic growth texture[19]를, (b)는  $B-H$ 에서 관찰된 네마틱상의 marble texture로써  $P-H$ ,  $R-OC_6H_{13}$ 에서도 같은 texture가 관찰되었고, (c)는  $B-F$ 에서 관찰된 네마틱상인 thread like texture를, (d)는  $P-OCH_3$ 에서 관찰된 전형적인 네마틱상인 2,4-brush의 schlieren texture로써  $P-F$ ,  $R-CH_3$ ,  $R-OCH_3$ ,  $R-CN$  화합물들에서도 동일한 texture를 관찰할 수 있었다. 특히, 화합물 중  $R-OC_6H_{13}$ ,  $P-NO_2$ 는 액정상 온도구간에서 homeotropic 상의 형성을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 온도에 따른 상전이거동을 나타내었으며, 화합물들이 동일한 치환기를 가질 때, 유연격자로서 부틸렌기를 갖는  $B-X$  시리즈 화합물들이 1-메틸부틸렌기를 갖는  $P-X$  시리즈 화합물들보다 더 넓은 액정상 온도구간( $\Delta T=T_i-T_m$ )과 더 높은  $T_i$  값을 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이,  $P-X$  시리즈 화합물들의 유연격자 측면의 메틸기가 분자들의 규칙적인 배열을 방해하여 분자간의 인력이 감소하게 되고, 불완전한 결정을 형성하기 때문이다. 이로써, 유연격자의 구조가 액정 화합물의 액정 안정성에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

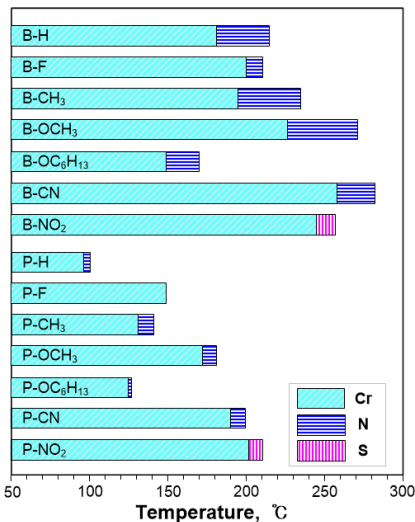
**Table 3. Solvent Polarity Parameters**

Solvents	$\pi^*$	$\beta$	$\alpha$
Cyclohexane	0	0	0
1,4-Dioxane	0.49	0.37	0
Tetrahydrofuran	0.55	0.55	0
Dichloromethane	0.73	0.1	0.13
DMSO	1	0.76	0

**Table 4. UV/Vis Spectra Data of Dimesogenic Compounds in Various Solvents**

Solvents	$\lambda_{max}$ (nm)						
	H	F	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	CN	NO <sub>2</sub>
Cyclohexane	344	344	351	- <sup>a</sup>	360	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
1,4-Dioxane	348	348	352	361	363	363	369
THF	350	351	357	362	364	367	384
Dichloromethane	348	353	358	359	365	369	384
DMSO	354	353	359	363	367	368	385

<sup>a</sup> Compounds were not dissolve in solvent.

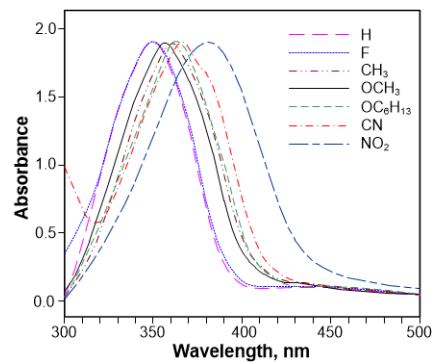


**Figure 6. Plot of the mesomorphic behavior of dimesogenic compounds.**

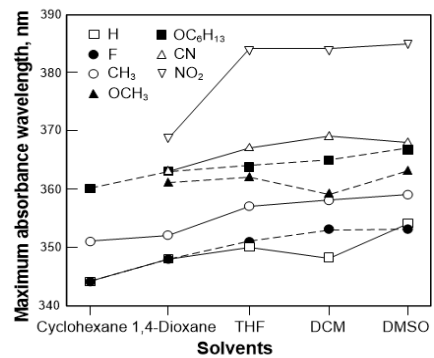
**3.4. 이메소젠 화합물의 광화학성**

Figure 7은 테트라하이드로퓨란(THF)에서 측정된 B-X 시리즈의 흡수 스펙트럼의 결과이다. 합성된 이메소젠 화합물들의 화학구조가 치환기를 제외하면 모두 동일한 구조를 하고 있기 때문에 매우 유사한 형태로 나타났으며, 화합물들의 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ , nm)은  $H < F < CH_3 < OCH_3 < OC_6H_{13} < CN < NO_2$ 의 순으로써 Hammett 상수의 절댓값의 크기순서와 정확히 일치하였다.

Table 3은 합성된 화합물들의 UV-visible 분광분석 시 사용된 용매들의 극성도를 사이클로헥세인을 기준으로 나타내었고[20], 각각의 용매에서 측정된 화합물들의 자외선 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )을 Table 4와 Figure 8에 나타내었다. 이들의 결과에 의하면, 치환기로써 NO<sub>2</sub>를 갖는 화합물은 큰 폭의 최대흡수파장의 이동이 관찰되었는데, 이는 trans-cis 광이성화 시 생성되는 이미노(-NH-) 그룹이 전자를 주는 그룹으로써 전자를 끄는 치환기에 의해 이미노 그룹의 형성이 안정하게



**Figure 7. Photoisomerization of dimesogenic compounds depending on substituents.**



**Figure 8. Relationship of solvents and maximum absorbance wavelength of dimesogenic compounds having various substituents.**

유도되기 때문이다. 따라서 치환기의 전기음성도의 크기가  $\lambda_{max}$ 에 영향을 미침을 알 수 있다[21].

용매가 화합물의 광이성화 현상에 미치는 영향으로써, 용매와 물질 간에 극성의 상호작용으로 인해 이미노 그룹의 형성이 더욱 안정해지게 되므로, 용매의 극성이 증가함에 따라 화합물들의  $\lambda_{max}$ 은 장파장

Table 5. Photoisomerization Rate Constant of Dimesogenic Compounds

compounds	k (s <sup>-1</sup> ), (trans-to-cis)
B-H	3.0 × 10 <sup>-2</sup>
B-F	2.3 × 10 <sup>-2</sup>
B-CH <sub>3</sub>	3.5 × 10 <sup>-2</sup>
B-OCH <sub>3</sub>	5.6 × 10 <sup>-2</sup>
B-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	4.8 × 10 <sup>-2</sup>
B-CN	1.1 × 10 <sup>-2</sup>
B-NO <sub>2</sub>	1.9 × 10 <sup>-2</sup>
P-H	2.6 × 10 <sup>-2</sup>
P-F	3.1 × 10 <sup>-2</sup>
P-CH <sub>3</sub>	2.7 × 10 <sup>-2</sup>
P-OCH <sub>3</sub>	4.4 × 10 <sup>-2</sup>
P-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	1.9 × 10 <sup>-2</sup>
P-CN	2.1 × 10 <sup>-2</sup>
P-NO <sub>2</sub>	2.5 × 10 <sup>-2</sup>

(bathochromic)으로 이동하게 된다. Zakerhamide 등[22]은 다양한 용매가 아조벤젠의 광이성화 현상에 미치는 영향에 대한 연구에서, 아조벤젠의 광이성화 현상은 용매의 극성에 의존함을 보고 하였으며, 이는 본 연구와 유사한 결과를 보여 주고 있다.

화합물의 λ<sub>max</sub>에 미치는 유연격자의 영향을 알아보기 위하여, 동일한 치환기를 가지며 유연격자가 다른 두 시리즈 화합물들의 λ<sub>max</sub>을 비교해 본 결과, 스펙트럼의 모양과 흡수파장의 위치가 매우 유사하게 나타남으로써 유연격자에 의한 영향은 매우 낮음을 알 수 있다.

Figure 9은 UV 조사시간에 따른 흡광도의 변화이며 화합물 B-H를 대표적으로 나타내었다. 화합물들의 치환기의 종류에 따른 광이성화 속도를 비교하기 위해 각 화합물의 실험값을 아래의 식[23]에 대입하여 얻어진 값들을 도식화하여 Figure 10에 나타내었으며, 이로부터 얻어진 속도 상수(K)를 Table 5에 나타내었다.

$$\ln[A_{eq}-A_0]/(A_{eq}-A_t) = Kt$$

여기서 A<sub>0</sub>, A<sub>eq</sub>, A<sub>t</sub>는 각각, 초기 흡광도, 평형상태에서의 흡광도, 자외선을 일정 시간(t) 동안 조사한 후 흡광도를 나타낸다. 화합물들의 trans-cis 광이성화 속도상수(K)를 비교한 결과, B-X 시리즈는 OCH<sub>3</sub> > OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub> > CH<sub>3</sub> > H > F > NO<sub>2</sub> > CN의 순으로, P-X 시리즈는 OCH<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub> > F > H > NO<sub>2</sub> > CN > OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>의 순으로 감소함으로써 OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>를 치환기로 갖는 화합물을 제외한 두 시리즈 모두 유사한 결과를 보여주었다.

Hammett 치환기 상숫값이 음수인 치환기를 갖는 화합물들이 양수인 치환기를 갖는 화합물들에 비해 상대적으로 빠른 광이성화 속도를 나타내었다. 이는 잘 알려진 trans-cis 광이성화 메커니즘으로써 아조 그룹에 전자를 주는 치환기를 갖는 화합물의 경우에는 반전(inversion) 메커니즘으로, 전자를 끄는 치환기를 갖는 화합물의 경우에는 회전(rotation) 메커니즘이 유리하며, 일반적으로 반전에 의한 광이성화 속도가 회전에 의한 속도보다 빠르게 일어나기 때문이다.

광이성화 속도에 관한 유연격자의 영향으로는 양수의 Hammett 상수를 갖는 F, CN, NO<sub>2</sub>는 P-X 시리즈에서, 음수의 Hammett 상수를 갖는 CH<sub>3</sub>, OCH<sub>3</sub>는 B-X 시리즈에서 높은 K 값을 나타내었다. 아조벤젠

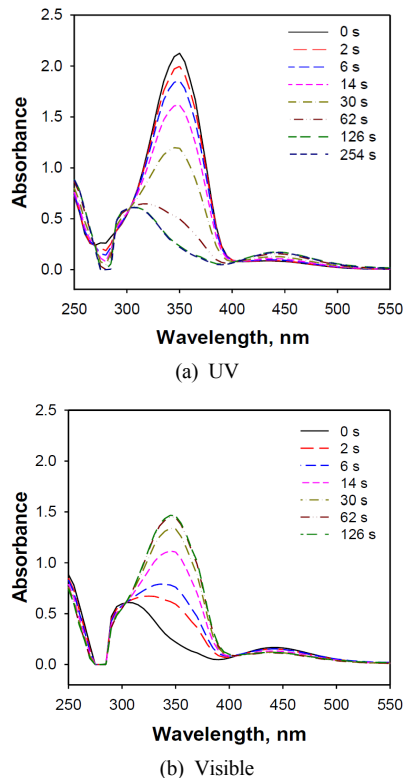


Figure 9. Photoisomerization of compound B-H depending on irradiation time.

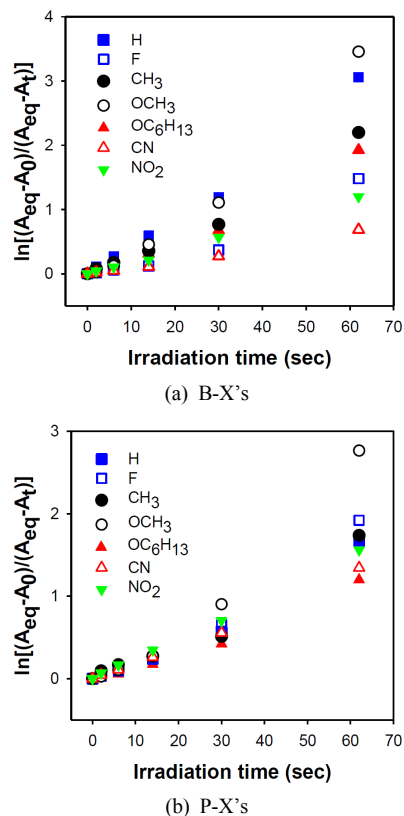


Figure 10. The plot of following equation of dimesogenic compounds at trans-to-cis photoisomerization.

의 한쪽에 양수의 Hammett 상수를 갖는 치환기가 있으며 다른 한쪽에 메틸 치환기가 결합된 부틸렌기로 되어 있는 P-X 시리즈의 경우, 아조벤젠 양 말단에 전자 주개와 전자 받개의 구조가 형성됨으로써 반전 메커니즘에 의한 광이성화를 일으켜[23] K는 증가하게 된다.

치환기  $\text{OC}_6\text{H}_{13}$ 를 갖는 화합물들은, 다른 치환기와는 달리,  $\text{B-OC}_6\text{H}_{13}$ 보다  $\text{P-OC}_6\text{H}_{13}$ 가 상대적으로 낮은 K를 나타내었다.  $\text{P-OC}_6\text{H}_{13}$ 의 유연격자 측면에 포함된 메틸기와 유연하며 벌키한 말단 치환기인 알킬사슬이 광이성화 시 입체적 방해요소로 작용하기 때문인 것으로 판단된다. Wildes[24]는 아조벤젠에 포함된 치환기가 광이성화 속도에 미치는 영향을 조사하기 위해  $-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  등을 비교한 연구에서  $-\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 가 상대적으로 느린 광이성화 속도를 나타냄을 보고하여, 본 연구와 유사한 결과를 보여주었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 부틸렌 유연격자를 중심으로 양쪽에 말단 치환기를 갖는 아조벤젠기가 결합된 대칭성 이메소젠 화합물을 합성하여 열적 성질, 액정성 및 광화학적 성질을 조사하였다.

합성된 이메소젠 화합물의 열적 성질 및 액정성은 유연격자로서 1-메틸부틸렌기를 가진 P-X 시리즈의 화합물들이 부틸렌기를 가진 B-X 시리즈 화합물들보다 더 낮은 열적, 액정안정성을 나타내었는데, 이는 유연격자인 부틸렌기에 결합된 메틸 치환기의 벌키성과 분자의 낮은 평면성에 기인함을 알 수 있다. 말단 치환기의 영향으로써, 치환기의 Hammett 상수의 절댓값이 클수록 높은 열적, 액정안정성을 갖는 것으로 나타났으나, 치환기의 판데르 발스 부피가 지나치게 크면 치환기의 극성 효과를 현저히 감소시켜 낮은 열적, 액정안정성을 나타내는 것으로 확인되었다. 합성된 이메소젠 화합물들 중,  $\text{P-OC}_6\text{H}_{13}$ , P-H, P-F는 단방성 액정을, 그 외의 모든 화합물은 양방성 액정성을 나타내었으며, 말단 치환기로  $\text{NO}_2$ 기를 갖는 화합물은 스멕틱상을, 그 외의 모든 화합물은 네마틱상을 나타내었다.

합성된 이메소젠 화합물의 광이성화 현상에 의한 최대 자외선 흡수 파장( $\lambda_{\text{max}}$ )은 치환기의 Hammett 상수의 절댓값과 용매의 극성이 증가함에 따라 장파장으로 이동하였으나, 유연격자의 종류에는 거의 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. 화합물의 광이성화 속도상수(K)는, B-X 시리즈의 화합물의 경우, 음수의 Hammett 상숫값을 갖는 치환기를 갖는 화합물들이, P-X 시리즈의 화합물의 경우, 양수의 Hammett 상숫값을 갖는 치환기를 갖는 화합물들이 큰 값을 나타내었다. 이로써 이메소젠 화합물의 말단 치환기의 극성과 유연격자의 구조가 광이성화 현상에 영향을 미치는 중요한 요인임을 확인할 수 있다.

#### References

- O. B. Choi, J. H. Park, Y. S. Lee, W. M. Lee, K. H. Kim, E. K. Lee, K. K. Ko, E. S. Lee, B. K. So, C. J. Lee, and S. M. Lee, Preparation and mesomorphic properties of tetramethylene-1,4-bis(*p*-oxybenzylidene *p*-substituted aniline), *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**, 155-159 (2007).
- J. H. Park, J. K. Lee, O. B. Choi, B. K. So, S. M. Lee, J. W. Lee, and J. I. Jin, The effect of substituents on LC behavior of bis(*p*-substituted phenyl) 2-decyloxyterephthalate, *J. Korean Chem. Soc.*, **44**, 127-137 (2000).
- J. I. Jin and C. M. Seong, Synthesis and properties of thermotropic compounds with two terminal mesogenic units and a central spacer (VI). Homologous series of  $\alpha, \omega$ -bis[4-(*p*-substituted benzoyloxy)benzoyloxy]alkanes, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **6**, 40-45 (1985).
- J. I. Jin, Liquid crystalline behavior of novel dimesogenic compounds, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249-265 (1995).
- U. J. Hamdani, Synthesis, characterization and theoretical study for azo mesogenic compounds, *J. Chem. Phar. Res.*, **4**, 932-938 (2012).
- J. R. Park, K. Y. Cho, and M. S. Bang, Synthesis and properties of unsymmetric dimesogenic liquid crystal compounds containing lateral substituent, *App. Chem. Eng.*, **26**, 280-286 (2015).
- U. J. Hamdini, T. E. Gassim, and H. H. Radhy, Synthesis and characterization of azo compounds and study of the effect of substituents on their liquid crystalline behavior, *Molecules.*, **15**, 5620-5628 (2010).
- M. Marcos, A. Omenat, J. L. Serrano, and T. Sierra, Ferroelectric dimeric liquid crystals with a chiral flexible spacer, *Chem. Mater.*, **4**, 331-338 (1992).
- V. A. Mallia and N. Tamaoki, Photoactive dimesogen having different pathways of light driven phase transitions at different temperatures, *Chem. Commun.*, 2538-2539 (2004).
- N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, and M. Kidowaki, Photochemical phase transition and molecular realignment of glass-forming liquid crystals containing cholesterol/azobenzene dimesogenic compounds, *Chem. Mater.*, **15**, 719-726 (2003).
- V. A. Mallia and N. Tamaoki, Photoresponsive vitrifiable chiral dimesogens: photo-thermal modulation of microscopic disordering in helical superstructure and glass-forming properties, *J. Mater. Chem.*, **13**, 219-224 (2003).
- M. Alaasar, M. Prehm, M. Brautzsch, and C. Tschierske, 4-methylresorcinol based bent-core liquid crystals with azobenzene wings - a new class of compounds with dark conglomerate phases, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 5487-5501 (2014).
- D. A. Lewis, Synthesis and characterisation of liquid crystalline precursors for smart explosive formulations, Defence Academy, UK (2013).
- A. Bondi, Van der Waals volumes and radii, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441-451 (1964).
- C. Hansch, A. Leo, and R. W. Taft, A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.*, **91**, 165-195 (1991).
- V. R. Patel and A. V. Doshi, Study of azo ester mesogens: 4-(4'-*n*-alkoxy benzoyloxy)-3-methoxy-phenyl azo-4''-nitrobenzenes, *Pharma. Chem.*, **2**, 429-436 (2010).
- J. H. Park and J. I. Jin, The effect of substituents on the liquid crystalline behavior of new H-shaped Dimesogenic compounds, *J. Korean Chem. Soc.*, **42**, 315-322 (1998).
- G. W. Gray and P. A. Winsor, 1, Ellis Horwood, Chichester, England (1974).
- I. Dierking, Textures of liquid crystals, WILEY-VCH, FRG (2006).
- C. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, Third edition, VCH, Weinheim, Germany (2004).
- G. S. Ušćumlić, D. Ž. Mijin, N. V. Valentić, V. V. Vajs, and B. M. Sušić, Substituent and solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of 5-(4-substituted arylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-

- 2-pyridones, *Chem. Phys. Lett.*, **397**, 148-153 (2004).
22. M. S. Zakerhamidi, A. Ghanadzadeh, and M. Moghadam, Solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of some amino-azobenzene dyes, *Chem. Sci. Trans.*, **1**, 1-8 (2012).
23. S. Y. Yang, J. G. Kim, Y. D. Huh, and Y. S. Choi, A study of the isomerization reaction rates of azobenzene derivatives, *J. Korean Chem. Soc.*, **38**, 552-561 (1994).
24. P. D. Wildes, J. G. Pacifici, G. Irick, and D. G. Whitten, Solvent and substituent effects on the terminal isomerization substituted azobenzene. A flash spectroscopic study, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 2004-2008 (1971).