

알킬기의 길이가 콜레스테릴 4-*n*-알콕시벤조에이트의 열적-액정 특성에 미치는 영향

윤두수¹, 방문수^{2*}

¹조선이공대학교 생명환경화공과, ²공주대학교 신소재공학부

Effect of Length of Alkyl Group on Thermal-Liquid Crystalline Properties of Cholesteryl 4-*n*-Alkoxybenzoate

Doo-Soo Yoon¹, Moon-Soo Bang^{2*}

¹Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering,
Chosun College of Science & Technology

²Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University

요약 본 연구에서는, 화합물의 액정 형성을 위한 메소젠기로써 콜레스테릴기를, 고체에서 액정상으로의 열 전이온도를 조절하기 위한 구조로써 알킬기를 포함하고 있는 콜레스테릭 액정 화합물인 콜레스테릴 4-*n*-알콕시벤조에이트 (Chol-*n*)를 합성하고, 이들 분자 내에 있는 알킬기의 탄소 사슬의 길이가 액정 화합물의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 합성된 액정 화합물의 화학 구조와 열적 성질 및 액정성은 적외선 분광분석 (FT-IR), ¹H-핵자기공명 분광분석 (¹H-NMR), 시차주사열량분석 (DSC) 그리고 편광현미경 (POM)을 이용하여 조사되었다. 연구 결과에 의하면, 합성된 화합물들의 용융 전이온도 (T_m)는 103~143 °C였고, 화합물 Chol-6을 제외한 모든 화합물들은 약 60~100 °C의 넓은 액정상 온도 구간을 나타냈으며, 분자내의 탄소 원자 수와 화합물의 열적 성질 사이의 상관성은 발견할 수 없었다. 합성된 모든 화합물들은 양방성 콜레스테릭 액정상을 보였고, 화합물 Chol-6, 8, 9, 및 10은 카이랄 스멕틱 액정상을 동반하였다. 그리고, 모든 화합물들은 액정 상태에서, 온도가 높아질수록 붉은 색 계통에서 푸른 색 계통으로 색이 변하는, 열 변색 현상을 나타내었다.

Abstract In this study, cholesteryl 4-*n*-alkoxybenzoates (Chol-*n*), with alkyl groups used for controlling the temperature of transition to the liquid crystal phase, were synthesized, and the effects of the length of the alkyl groups on the physical properties of the liquid crystal compounds were investigated. The chemical structures and thermal and liquid crystalline properties of the synthesized compounds were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR), differential scanning calorimetry (DSC), and polarizing optical microscopy (POM). The synthesized compounds showed melting transition temperatures (T_m) in the range of 103 °C to 143 °C and all of the compounds except Chol-6 exhibited a wide liquid crystal phase temperature range of about 60 °C to 100 °C. No correlation between the number of carbon atoms in the molecule and the thermal properties of the compounds was found. All of the synthesized compounds showed an enantiotropic cholesteric phase, which was accompanied by a chiral smectic phase in the compounds Chol-6, Chol-8, Chol-9, and Chol-10. All of the compounds exhibited thermochromism in the liquid crystal state, and their color changed from red to blue as the temperature was increased.

Keywords : cholesteric, cholesteryl, liquid crystal, mesogenic, thermochromism

1. 서론

1888 년, Reinitzer에 의하여 액정상이 발견된 이래

무수히 많은 액정화합물들이 합성되어 그 구조와 물성간의 상관성들이 밝혀지고, 액정상의 거동에 대한 물리적인 현상들이 밝혀지면서 다양한 분야의 재료로서의 응용

*Corresponding Author : Moon-Soo Bang(Kongju National University)

Tel: +82-41-521-9394 email: msbang@kongju.ac.kr

Received July 13, 2017

Revised (1st August 9, 2017, 2nd August 31, 2017)

Accepted October 13, 2017

Published October 31, 2017

이 가능하게 되었다. 지금의 액정과학분야를 있게 한 최초의 물질인 콜레스테릴 벤조에이트는 카이랄 중심을 갖는 화합물로서 다양한 유도체들과 더불어 콜레스테릭 액정상(cholesteric liquid crystal phase)을 형성한다[1-4]. 콜레스테릭 액정은 일정한 주기의 피치(pitch)를 갖는 나선구조의 분자배열로 인해 다른 액정상에서는 찾아볼 수 없는 특별한 광학적 특성을 나타낸다. 콜레스테릭 액정의 피치의 거리는 온도, 압력, 자기장 등과 같은 외부 자극에 의해 민감하게 변화하므로 이를 다양한 광학분야에 응용하기 위하여 많은 연구들이 진행되어 오고 있다 [5-8].

액정화합물의 액정성을 재료에 응용하기 위해서는 사용조건에 맞는 안정한 액정상을 형성하는 것이 무엇보다 중요하다. 즉, 열방성 액정(thermotropic liquid crystal) 화합물의 경우, 가공 또는 사용온도에서 원하는 액정상을 형성하여야 한다. 액정화합물의 액정상 거동들은 근본적으로 화학구조에 의존하기 때문에 이를 조절함으로써 재료로서의 응용 가능성을 높일 수 있다.

한 예로써, 액정 분자내의 적당한 길이의 유연격자(flexible spacer)는 액정상으로의 전이온도를 낮추고 액정성을 증가시키지만, 길이가 너무 길어지게 되면 오히려 액정성이 감소되는 것으로 보고되고 있다[9-11]. 특히, 메틸렌 유연격자의 경우, 메틸렌기의 탄소원자의 수가 홀수 또는 짝수인가에 따라 분자 전체의 구조가 달라지게 되어 화합물의 성질의 크기에도 홀수-짝수 효과(odd-even effect)를 나타내는 요인으로 작용하게 된다. 트랜스 형태의 구조를 하고 있는 짝수 개의 원자로 이루어진 분자들이 시스 형태의 구조를 하고 있는 홀수 개의 원자로 이루어진 분자들에 비하여 더 높은 액정성과 용융전이온도를 나타냄으로써 짝수 개의 원자로 이루어진 메틸렌 유연격자를 갖는 화합물들이 액정상태에서의 열역학적 질서도가 더 크다는 것을 알 수 있다[12-15]. 그러나 분자의 말단이나 치환기로서 알킬사슬을 갖는 화합물의 경우 분자 중앙의 메틸렌기와는 달리 탄소 원자수에 따른 홀수-짝수 효과를 나타내지는 않는 것으로 보고되었다[16,17].

본 연구에서는, 분자의 한 쪽에 다양한 길이의 알킬기를 갖는 콜레스테릴 4-*n*-알콕시벤조에이트를 합성하여, 분자내의 알킬기의 길이가 액정화합물의 열적성질 및 액정성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약

본 연구에서 사용된 1-브로모알케인과 *p*-하이드록시벤조산은 Aldrich사 제품을, 콜레스테롤은 TCI사 제품을 사용하였다. 합성 시 사용된 피리딘, 그리고 염화티오닐(SOCl₂)은 각각의 표준정제방법을 이용하여 정제 후 사용하였다.

2.2 합성

본 연구에서 합성된 화합물들은 Fig. 1의 합성경로로 수행되었으며, 알콕시 벤조산 계열의 화합물들은 ABA-*n*으로, 콜레스테릴기를 갖는 계열의 화합물들은 Chol-*n*과 같이 표기하였다. 여기서 *n*은 분자 내의 말단 알킬기의 탄소수를 나타낸다. 동일한 계열의 화합물들은 모두 유사한 방법으로 합성되었으며, 본 논문에서는 화합물 ABA-3과 Chol-3을 예를 들어 기술하였다.

2.2.1 4-*n*-Propyloxy benzoic acid, (ABA-3)

냉각기가 장착된 500 mL 둥근플라스크에 4-하이드록시벤조산 10 g (7.24×10^{-2} mol), 1-브로모프로페인 8.90 g (7.24×10^{-2} mol), KOH 9.75 g (1.75×10^{-1} mol)을 에탄올 200 mL에 용해시킨 후, 이 반응물을 80 °C에서 24시간 동안 환류 시킨다. 반응 후 반응물을 증류수에 붓고, 염산으로 산성화하여 석출된 생성물을 증류수로 수차례 세척하여 건조시킨다. 건조된 생성물은 메탄올로 재결정하고, 상온의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2.2 Cholesteryl 4-*n*-propyloxy benzoate, (Chol-3)

적하깔때기가 장착된 100 mL 둥근플라스크에 SOCl₂ 0.55 g (4.62×10^{-3} mol)을 넣고 얼음중탕을 이용하여 반응물의 온도를 5 °C 이하로 되게 한 후, 반응물을 강하게 교반하면서 피리딘 0.4 mL를 반응기 내로 천천히 떨어뜨리고 30분 동안 반응시킨다. 다른 용기에 ABA-3 0.69 g (3.83×10^{-3} mol)과 콜레스테롤 1.64 g (4.24×10^{-3} mol)을 피리딘에 용해시킨 후, 반응기내로 천천히 떨어뜨리고 80 °C에서 24시간 동안 반응시킨다. 반응 후, 생성물을 메탄올에 부어 석출시킨 후, 수차례 증류수로 세척하여 건조시킨다. 건조된 생성물은 에탄올과 DMF로 재결정하여 상온의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하였다.

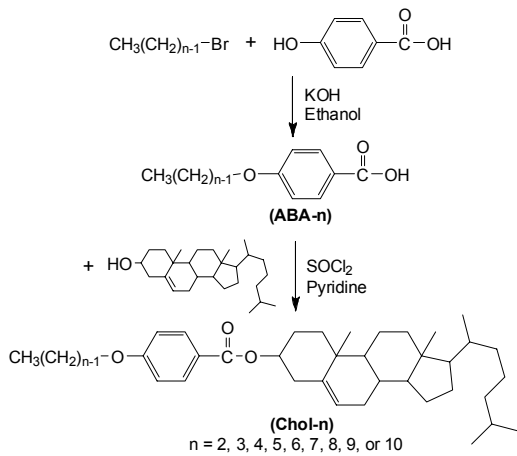


Fig. 1. Synthesis routes of Chol-*n* compounds.

2.3 기기 및 특성 분석

합성된 화합물의 구조 분석은 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) (Pekin Elmer Spectrum 1000)와 proton nuclear magnetic resonance spectrometer (¹H-NMR) (JEOLJNM- AL300)를 이용하였다.

FT-IR 측정은 고체상태의 시료를 KBr 방법을 이용하여 400~4000 cm⁻¹ 범위에서 스펙트럼을 얻었으며, ¹H-NMR의 측정은 시료를 trifluoroacetic acid-*d* (TFA-*d*)에 용해하여 실온에서 수행하였다. 열분석은 differential scanning calorimeter (DSC) (TA DSC Q20)를 이용하였으며 질소분위기에서 10 °C/min의 가열과 냉각속도로 수행하였다. 액정성 확인은 hot stage (Linkam Tp 92)가 장착된 polarizing optical microscope (POM) (Olympus BX41)을 이용하여 50배율로 관찰하였으며, melting point (mp) 측정기 (Fisher Scientific Co.)를 이용하여 stiropalescence의 유무와 세기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Chol-*n*의 합성 및 구조 확인

Fig. 2에는 화합물 ABA-10과 Chol-10의 IR 스펙트럼을, Fig. 3에는 화합물 Chol-10의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다.

합성된 Chol-*n* 화합물의 IR (KBr, cm⁻¹) 분석 결과, 반응물의 특성 밴드인 알콕시벤조산의 -COOH와 콜레

스테롤의 -OH의 밴드는 나타나지 않았으며, 생성물의 특성 밴드인 3060 (C-H, Ar), 1710 (C=O, ester), 1467 (C=CH, cholesteryl)의 밴드들이 관찰되었다. ¹H-NMR (CF₃COOD-*d*, ppm) 분석 결과, 분자내의 콜레스테릴기와 알킬기의 피이크들이 0.8-2.7 (CH, CH₂, CH₃)에서 중첩되어 나타났으며, 4.4 (O-CH₂), 5.0 (O-CH, cholesteryl), 5.4-5.6 (C=CH-, cholesteryl), 7.1 (ArH-C=O), 8.2 (ArH-O)에서 나타난 특성 피이크로부터 화합물들의 합성을 확인하였다. 합성된 화합물들의 수득률은 68~82%를 나타내었다.

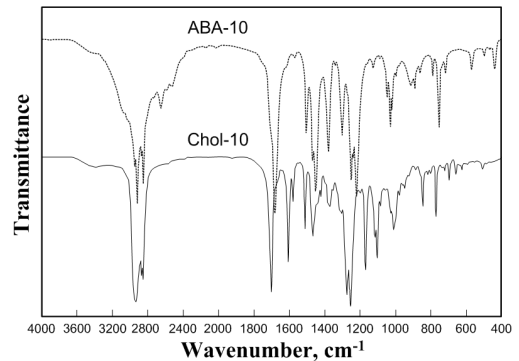


Fig. 2. IR spectra of ABA-10 and Chol-10. (KBr)

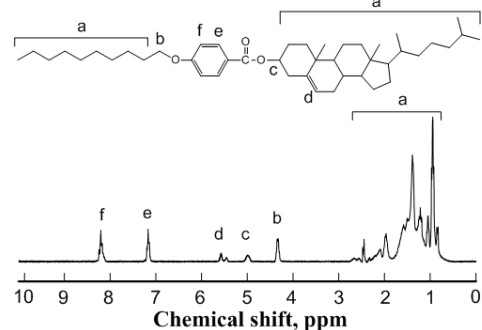


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of Chol-10. (TFA-*d*)

3.2 열적성질과 액정성

Fig. 4는 합성된 Chol-*n* 화합물들의 DSC 열곡선이며, Table 1은 DSC 열곡선으로부터 얻어진 열역학적인 값들을 정리한 것이다. 이때, 용융전이온도(T_m)는 재결정 용매나 온도 등의 변수들에 의한 영향을 배제하기 위하여 2차 가열곡선으로부터 얻어진 값을 나타내었다.

Table 1. Yields and Phase Transition Temperatures^a of Chol-n Compounds

Compounds	Yield, %	Heating, °C (ΔH_m , J/g)	Cooling, °C (ΔH_c , J/g)
Chol-2	68	K-142.6(36.5)-Ch-243.9(1.7)-I	I-239.7(2.4)-Ch-79.0(30.1)-K
Chol-3	75	K-120.0(13.3)-Ch-175.1(0.9)-I	I-172.6(1.4)-Ch-77.0(15.2)-K
Chol-4	69	K-124.6(27.7)-Ch-220.7(1.4)-I	I-215.5(2.2)-Ch-85.4(28.1)-K
Chol-5	75	K-135.9(37.5)-Ch-195.8(1.3)-I	I-193.1(1.8)-Ch-99.2(41.7)-K
Chol-6	76	K-133.0(13.9)-Sm ⁺ -146.3(1.9)-Ch-163.2(0.3)-I	I-156.4(0.6)-Ch-93.1(19.4)-K
Chol-7	69	K-124.6(15.4)-Ch-188.0(0.7)-I	I-185.4(1.4)-Ch-89.3(18.2)-K
Chol-8	82	K-132.7(56.2)-Sm ⁺ -134.7(6.7)-Ch-202.1(1.4)-I	I-199.6(1.7)-Ch-69.4(18.5)-K
Chol-9	81	K-129.7(13.9)-Sm ⁺ -135.8(-) ^b -Ch-238.2(0.7)-I	I-229.8(-) ^b -Ch-87.1(11.6)-K
Chol-10	77	K-103.6(27.1)-Sm ⁺ -144.7(0.6)-Ch-181.1(1.3)-I	I-179.3(1.6)-Ch-137.4(-) ^b -Sm ⁺ -50.0(-) ^b -G

^a K : Crystalline, G : Glassy, Sm⁺ : chiral smectic, Ch : cholesteric, and I : isotropic

^b Temperature observed in POM and enthalpy changes were not measured.

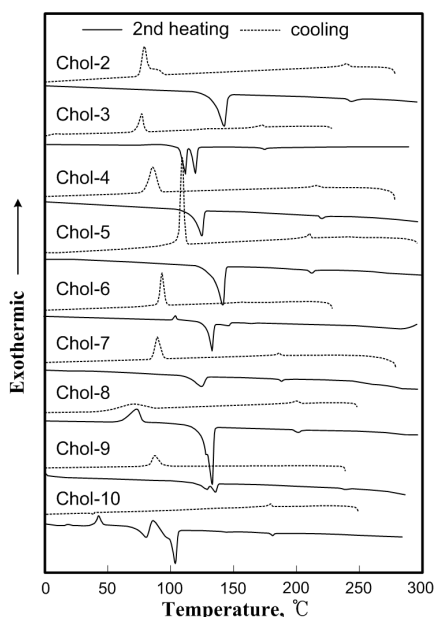


Fig. 4. DSC thermograms of Chol-n compounds.

합성된 화합물들은 분자 내의 알킬기의 길이가 다른 것을 제외하고는 모두 동일한 구조를 하고 있기 때문에 분자내의 알킬기가 화합물의 열적성질에 미치는 영향을 알아 볼 수 있다. 측정된 화합물들의 용융전이온도(T_m)는 103~143 °C, 등방성전이온도(T_i)는 150~250 °C의 범위를 나타내었다. 화합물 Chol-6, 8, 10의 경우 2차 가열시 cold crystallization 현상이 나타남으로써 짝수의 탄소수를 갖는 알킬기의 길이가 길어지면 결정화 속도가 느려지는 것을 알 수 있다. 특히, Chol-10의 경우, 두 개의 cold crystallization을 나타내었으며, 낮은 온도의 것은 긴 알킬사슬의 결정화에 의한 것이고, 높은 온도의 것은 메소젠기를 포함한 분자의 결정화로 생각된다.

Fig. 5는 DSC 열곡선으로부터 얻어 진 열전이온도의 값을 도시한 것이다. 서론에서 언급한 바와 같이, 분자 중앙에 메틸렌 유연격자를 갖는 경우, 탄소수가 홀수 또는 짝수인가에 따라 분자의 선형성의 크기가 달라지고 전이온도 등의 열적성질도 홀수-짝수 효과를 나타내게 된다. 그러나, 합성된 화합물들의 경우, 분자내 알킬기의 탄소원자의 수와 T_m 또는 T_i 의 사이의 경향성은 발견할 수 없었다.

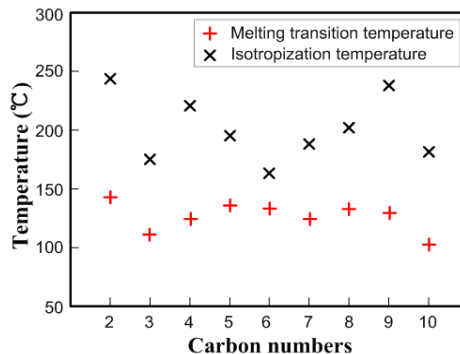


Fig. 5. Relationship between carbon number and temperatures.

Fig. 4, Table 1 그리고 Fig. 6에 의하면, 합성된 모든 Chol-n 화합물들은 양방성 액정성을 나타내었으며, 액정상 온도구간($\Delta T = T_i - T_m$)은 Chol-6가 가장 좁은 30.2 °C를, 그 외의 나머지 화합물들은 60~100 °C 정도로 넓은 액정상 온도구간을 나타내었다. 화합물들은 모두 콜레스테릭상을 나타내었으며, Chol-6, 8, 9, 10의 경우 카이랄 스멕틱상을 동반하였다.

그리고, 모든 Chol-n 화합물들은 액정상 온도범위 내에서 낮은 온도에서는 붉은색 계열이, 온도가 높아질수록 푸른색 계열로 변색되는 열변색 현상을 나타내었다.

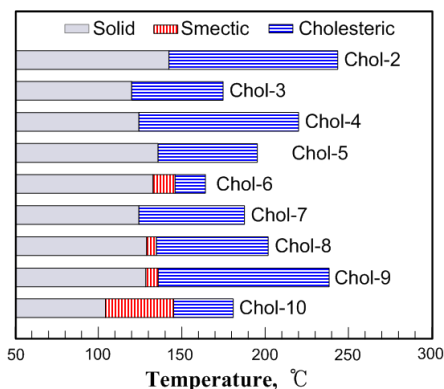


Fig. 6. Plots for temperature ranges of liquid crystal phases during heating.

Fig. 7은 편광현미경 상에서 관찰된 액정화합물들의 특징적인 액정상 texture를 대표적으로 나타내었으며, 화합물 $n=2, 5$ 는 focal conic texture를, $n=3, 4$ 는 oily streak texture를, $n=6, 7, 8$ 는 fan shaped texture를, $n=9$ 는 fan-shaped focal conic texture를, $n=10$ 는 finger print texture를 나타내었다. 이로부터, 합성된 Chol- n 화합물들은 콜레스테릭상 또는 카이랄 스멕틱상을 갖는 액정화합물임을 확인하였다.

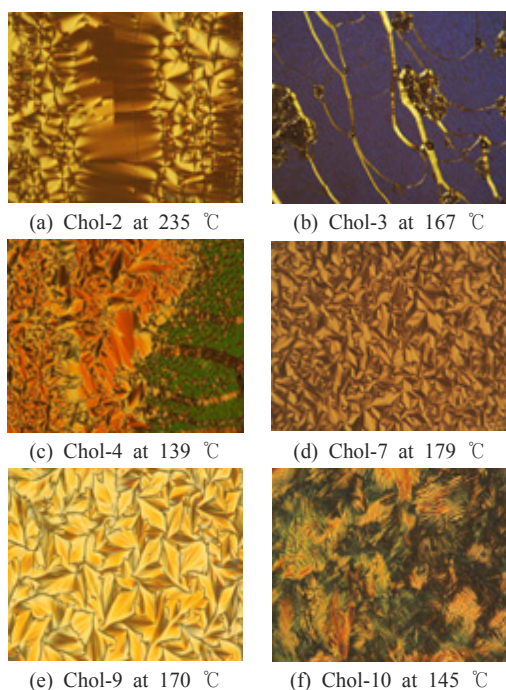


Fig. 7. Cross-polarized optical micrographs of Chol- n compounds (magnification 50x).

4. 결론

본 연구는 합성된 액정화합물의 메소젠기로서 콜레스테릴기를, 액정상으로의 전이온도를 조절을 위하여 알킬기를 포함하고 있는 콜레스테릴 4-*n*-알콕시벤조에이트 (Chol- n)를 합성하고, 이들의 물성을 조사하였다.

합성된 화합물들의 용융전이온도(T_m)는 103~143 °C, 등방성전이온도(T_i)는 150~250 °C의 범위를 나타내었으며, 알킬기의 탄소 원자 수에 따른 홀수-짝수 효과를 나타내지 않았다. 합성된 Chol- n 화합물들은 모두 양방향 액정화합물로서, 콜레스테릭 액정상을 보였으며, Chol-6, 8, 9, 10은 카이랄 스멕틱상을 동반하였다. 액정상 온도구간($\Delta T = T_i - T_m$)은 Chol-6을 제외하고 60~100 °C 정도의 넓은 액정상 온도구간을 나타내었다. 그리고, 모든 화합물들은 열변색 현상을 나타내었으며, 액정상태에서 온도가 높아질수록 붉은색 계통에서 푸른색 계통으로 변색하였다. 이상의 결과들로부터, 콜레스테릴 4-*n*-알콕시벤조에이트의 알킬기의 길이와 열적-액정 특성 사이에는 경향성이 없음을 확인할 수 있었다.

References

- [1] J. S. Dave, R. A. Vora, "Mesomorphic behaviour of the cholesteryl esters-I: *p-n*-alkoxybenzoates of cholesterol In: Liquid crystals and ordered fluids", pp. 477-487, Plenum Press, 1970.
- [2] A. A. Yakubov, "Molecular structure and interaction in cholesteryl 4-*n*-alkoxybenzoates", *Journal of Molecular Structure*, vol. 484, pp. 11-17, 1999. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(98\)00520-1](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(98)00520-1)
- [3] K. Kubo, K. Tsuji, A. Mori, S. Ujiie, "Synthesis and properties of cholesteryl benzoate derivatives : liquid crystals and organogelators", *Journal of Oleo Science*, vol. 53, pp. 467-470, 2004. DOI: <https://doi.org/10.5650/jos.53.575>
- [4] S. T. Hal, G. Y. Yeap, P. L. Boey, "Mesomorphic properties of biphenyl derivatives with cholesteryl moiety", *International Journal of Physical Sciences*, vol. 5, pp. 2185-2192, 2010.
- [5] V. A. Mallia, N. Tamaoki, "Design of chiral dimesogens containing cholesteryl groups; formation of new molecular organizations and their application to molecular photonics", *Chemical Society Reviews*, vol. 33, pp. 76-84, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1039/b106617j>
- [6] Y. Kim, M. Wada, N. Tamaoki, "Dicholesteryl icosanedioate as a glass-forming cholesteric liquid crystal: properties, additive effects and application in color recording", *Journal of Materials Chemistry C*, vol.

- 2, pp. 1921-1926, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c3tc32179g>
- [7] K. H. Kim, D. H. Song, Z. G. Shen, B. W. Park, K. H. Park, J. H. Lee, T. H. Yoon, "Fast switching of long-pitch cholesteric liquid crystal device", *Optics Express*, vol. 19, pp. 10174-10179, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.19.010174>
- [8] P. G. de Gennes, J. Prost, "The physics of liquid crystals", Oxford University Press, 1993.
- [9] J. I. Jin, "Thermotropic liquid crystal polymers with mesogens and flexible spacers in the main chain", *Polymer (Korea)*, vol. 5, pp. 419-431, 1981.
- [10] C. K. Ober, J. I. Jin, R. W. Lenz, "Liquid crystal polymers. V. Thermotropic polyesters with either dyad or triad aromatic ester mesogenic units and flexible polymethylene spacers in the main chain", *Polymer Journal*, vol. 14, pp. 9-17, 1982.
DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.14.9>
- [11] A. C. Griffin, S. J. Havens, "Mesogenic polymers. III. Thermal properties and synthesis of three homologous series of thermotropic liquid crystalline "Backbone" polyesters", *Journal of Polymer Science Polymer Physics*, vol. 19, pp. 951-969, 1981.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pol.1981.180190605>
- [12] A. Blumstein, O. Thomas, "Odd-even effect in thermotropic liquid crystalline 4,4'-dihydroxy-2,2'-dimethylazoxybenzene-alkanedioic acid polymer", *Macromolecules*, vol. 15, pp. 1264-1267, 1982.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ma00233a010>
- [13] A. Roviello, A. Sirigue, "Odd even effects in polymeric liquid crystals", *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 183, pp. 895-904, 1982.
DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1982.021830413>
- [14] J. I. Jin, E. J. Choi, S. C. Ryu, R. W. Lenz, "Thermotropic main chain polyesters with polymethylene spacers and their low molecular weight model compounds—odd-even effect of polymethylene", *Polymer Journal*, vol. 18, pp. 63-70, 1986.
DOI: <https://doi.org/10.1295/polymj.18.63>
- [15] A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, E. J. Sudhölter, "Odd-even effects in the thermotropic and optical properties of three series of chiral twin liquid crystals", *Liquid Crystals*, vol. 18, pp. 843-850, 1995.
DOI: <https://doi.org/10.1080/02678299508036702>
- [16] K. S. Lee, B. W. Lee, J. C. Jung, S. M. Lee, "Synthesis and properties of processible wholly aromatic polyesters : New types of liquid crystalline polymers", *Polymer (Korea)*, vol. 13, pp. 47-55, 1989.
- [17] E. J. Lee, M. S. Bang, "Effects of alkoxy side chain on the properties of wholly aromatic liquid crystalline polyesters with biphenylene units", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, vol. 11, pp. 4041-4046, 2010.
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2010.11.4.1367>

윤 두 수(Doo-Soo Yoon)

[정회원]



• 2009년 4월 ~ 현재 : 조선이공대학교 생명환경화학공과 교수

<관심분야>

고분자합성, 광기능성 액정화합물, 고분자 복합재료

방 문 수(Moon-Soo Bang)

[정회원]



• 1995년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공 교수

<관심분야>

고분자합성, 고성능 고분자, 광기능성 액정화합물