Journal of the Korean Chemical Society
2006, *Vol. 50, No. 3*
Printed in the Republic of Korea

단 신

H-자형 이메소제닉 화합물; α,ω-Bis(2,5-bis(4-cyanophenoxy carbonyl)phenoxy)alkanes의 합성과 열방성 성질

박주훈* · 이환명 · 최옥병 · 이용섭 · 고경곤 · 이은상 · 송종혁 · 김기환
이은경 · 이창준† · 소봉근† · 이수민†
호서대학교 자연과학대학
†한남대학교 자연과학대학
(2005. 11. 24 접수)

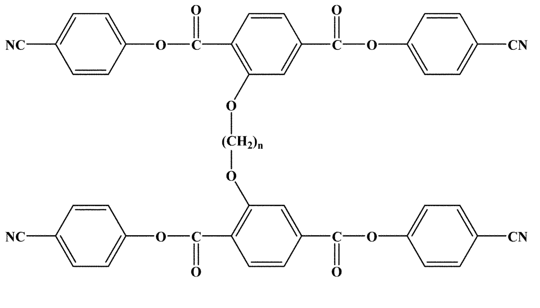
H-Shaped Dimesogenic Compounds; Synthesis and Thermotropic Properties of α, ω-Bis[2,5-bis(4-cyanophenoxycarbonyl)phenoxy]alkanes

Joo-Hoon Park*, Hwan-myoung Lee, Ok-Byung Choi, Yong Sub Lee, Kyoung-Kon Ko, Eun-Sang Lee, Jong-Hyeok Song, Ki-Whan Kim, Eun-Kyoung Lee, Chang-Joon Lee†, Bong-Keun So†, and Soo-Min Lee†
College of Natural Science, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea
†College of Natural Science, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea
(Received November 24, 2005)

주제어: 이메소제닉 화합물, 열방성 액정
Keywords: Dimesogenic Compounds, Thermotropic Liquid Crystals

Reinitzer가 1888년에 액정(liquid crystal)을 발견한 이래로, 1960년대 후반부터 많은 종류의 분자 구조식을 갖는 액정 화합물이 보고 되었으며, 액정에 관한 연구가 폭발적으로 이루어지고 있다.[1-5] 1970년대 전반 전자식 탁상 계산기, 손목시계용 표시로서 제품화된 액정 디스플레이(liquid crystal display, LCD)는 현재 워드 프로세서, 컴퓨터 등의 그래픽 표시용, 비디오 뷰파인더, portable TV, 벽걸이 TV, 이동통신 단말기 등의 발달과 함께 정보 미디어를 표시하는 가장 유력한 평판 디스플레이로 위치를 구축하고 있다. 즉, 저소비전력, 저전압 구동과 함께 대형화, 고정세화, full color 표시 등에 있어서 우수한 특성을 갖고 있어, 현재 디스플레이로 위치를 굳건히 유지하고 있다.[6-11] 이러한 액정 화합물 중에서 Siamese 쌍둥이 메소젠과 관련이 있는 이메소제닉 화합물이 새로운 중요한 액정화학의 한 분야를 개척하였다.[12-19] 이 화합물들은 두 개의 동일한 메소제닉 단위가 중앙 유연격자를 통하여 횡으로 연결되어 있으며, 이러한 화합물은 똑같은 메소제닉 단위와 유연격자를 갖는 주사슬 액정중합체의 좋은 모형화합물로 크게 각광을 받고 있다.[12-19] 여기에 덧붙여, 우리는 두 개의 메소제닉 단위가 중앙 유연격자와 종으로 연결되어 있는 새로운 형태의 액정물질에 대한 구조와 성질간의 상관관계를 밝히기 위하여 새로운 분자 구조를 갖는 H-자형 액정화합물을 합성하였고, 이들의 열적 성질을 살펴보았다. 이 분자들의 구조식을 *Fig.* 1에 나타내었으며, 중앙에 옥시폴리메틸렌옥시 유연격자를 통하여 두 개의 에스터 형태 메소제닉으로 구성되어져 있다.

이 화합물들은 α,ω-bis[2,5-bis(4-cyanophenoxycarbonyl)-phenoxy]alkanes라고 부르며, 편의상 본 논문에서는 H-CN-n으로 표시하겠다. 여기에서 H-는 새로운 H-자형 화합물을 뜻하고, -CN은 말단기의 치환기가 -C≡N 임을 표시하며, n은 유연격자에 있는 메틸렌기의 수를 나타낸다. 이 화합물들은 이미 보고 되어져 있는



n = 2-5, 9 and 10

Fig. 1. Molecular structure of H-CN-n compounds.

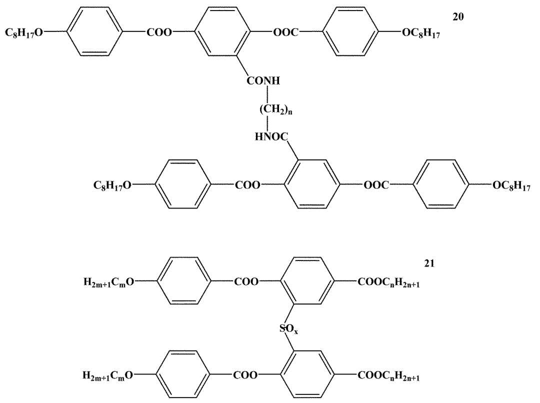


Fig. 2. Molecular structures of H-shaped dimer.

W. Weissflog[20]와 H. Dehne[21]의 H-자형 화합물(*Fig.* 2.)과는 약간 다른 구조형태를 취하고 있다.

최종 생성물을 얻기 위하여 사용된 2,5-dimethylanisole, α,ω-dibromoalkanes, $KMnO_4$, K_2CO_3, NaOH 및 *p*-cyanophenol은 Aldrich사 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였고, 염화싸이오닐($SOCl_2$)과 아세톤을 비롯한 용매들은 문헌[22]의 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

최종 생성물과 각각의 반응 단계에서 얻어진 중간화합물들의 구조 확인은 적외선 흡수스펙트럼 (Perkin-Elmer 1000 FT-IR Spectrophotometer), 핵자기 공명스펙트럼(Varian Mercury 300 (300 MHz) NMR Spectrometer) 및 원소분석(Eager 200 Elemental Analyzer)으로 행하였다. 화합물의 열적 거동은 질소 기류하에서 시차주사열량분석기(DSC: Differential Scanning Calorimetry, TA, DSC 910S)를 사용하여 가열 및 냉각 속도 10 ℃/min로 살펴보았다. 온도 보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준물질로 사용하였고, 화합물의 광학 구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-82HT)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 관찰하였다.

새로운 액정 화합물인 α,ω-bis[2,5-bis(4-cyanophenoxycarbonyl)phenoxy]alkanes(H-CN-n)의 합성경로를 *Scheme* 1에 나타내었다. 중간화합물(6)까지는 문헌[13]의 방법을 따랐으며, 최종 생성물, H-CN-n,은 다리연결기의 메틸렌기 수를 n=2-5, 9, 10으로만 바꾸었다. 따라서 H-CN-10의 합성경로만을 대표적으로 기술하였다.

1,10-Bis[2,5-bis(4-cyanophenoxycarbonyl)phenoxy]decane (H-CN-10)의 합성

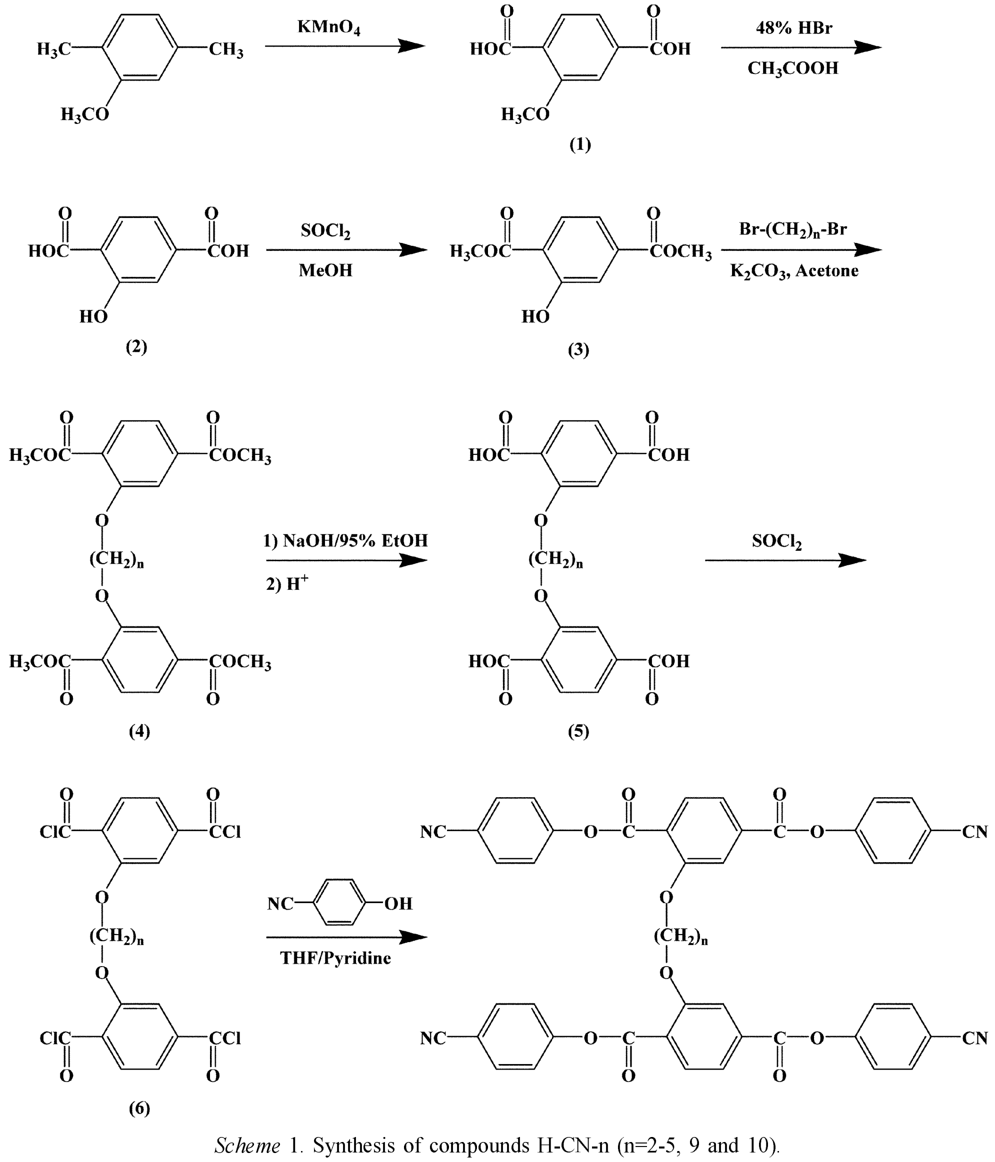
건조한 질소 기류하에서 1,10-bis(2,5-dicarboxyphenoxy)-decane(5) (3.0 mmol)을 DMF 2방울이 첨가된 정제한 염화싸이오닐 50 mL에 넣고 4 시간 환류시킨 후, 과량의 염화싸이오닐을 감압 증류에 의하여 제거하였다. 남아있는 염화싸이오닐을 30 mL의 석유 에터를 가하여 완전히 제거하고, 만들어진 산염화물 (6)을 50 mL THF와 20 mL 피리딘에 녹였다. 여기에 *p*-cyanophenol (24mmol)을 THF 30 mL에 녹여 적가하고, 실온에서 20 시간, 60 ℃에서 한 시간 동안 차례로 저어 주었다. 증류수에 부어서 결정을 얻은 후, 0.1 M HCl, 5% $NaHCO_3$ 용액으로 각각 씻은 후 증류수로 3 번 더 세척하였다. 에탄올과 THF의 혼합용매(4:1, V/V)로 재결정하였고, 수득율은 93.5%였으며, 녹는점은 207 ℃였고, 분광학적 및 원소분석 결과는 다음과 같았다.

IR (KBr, cm^{-1}); 3050과 2920 (aromatic과 aliphatic C-H stretch.), 2200 (-C≡N stretch.), 1725 (C=O stretch.), 1295-1035 (ether C-O stretch.).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, ppm); δ 1.15-1.62 (m, 12H, $-O(CH_2)_2-(CH_2)_6(CH_2)_2O-$), 1.78-1.97 (m, 4H, $-OCH_2CH_2(CH_2)_6-CH_2CH_2O-$), 4.10-4.21 (m, 4H, $-OCH_2(CH_2)_8CH_2O-$), 7.32- 8.10 (m, 22H, Ar-H).

Anal Calcd: $C_{54}H_{42}O_{10}N_4$: C, 71.52; H, 4.64; N, 6.18%. Found: C, 71.68; H, 4.70; N, 6.25%.

H-CN-n 화합물의 열전이 행동과 액정성은 시차주사 열분석기(DSC)와 편광현미경을 사용하여 조사하였다. 이 화합물들의 상전이 온도와 엔탈피 변화량, 광학구조를 *Table* 1에 수록하였다. *Table* 1에서 보는 바와 같이 H-CN-3과 5 화합물은 양방성 액정을 형성하였고, H-CN-2, 4, 9 및 10 화합물은 단방성 액정을



Scheme 1. Synthesis of compounds H-CN-n (n=2-5, 9 and 10).

형성하였다. 여기에서 H-CN-3과 5화합물은 비슷한 열적 거동을 나타내었기 때문에 대표적으로 H-CN-5의 시차 주사 열분석도를 *Fig*. 3에 나타내었다. *Fig*. 3에서 보여주는 바와 같이 첫번째 가열시에 221 °C에서 커다란 흡열 피이크가 나타나는데, 이는 고체 결정에서 액정으로의 전이에 해당하고, 243 °C에서 보여주는 작은 흡열 피이크는 액정 상태에서 등방성 액체로의 전이에 해당한다. 첫 번째 냉각시 225 °C에서 나타나는 작은 발열 피이크는 등방성 액체에서 액정으로의 전이에 해당한다. 냉각시 등방성 액체에서 형성된 고점도의 네마틱 액정 상태는 고체 결정으로의 결정화 없이 mesophase glass상을 실온까지 유지하였다. 두 번째 가열곡선의 152 °C 부근에서 발열 피이크의 극대점에 의하여 특정화된 결정이 생성되었고, 결정 물질은 첫 번째 가열곡선의 약간 아래에서 녹기 시작하였다. 두 번째 가열곡선에서 녹는 온도와 흡열 피이크의 크기는 대부분의 경우 첫 번째 가열시보다 작다. 이것은 불완전한 결정화나 준안정화된 결정상태

Table 1. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of H-CN-n compounds.[a)]

n	T_m, °C	T_i, °C	ΔH_m, kJ/mol	ΔH_i, kJ/mol	LC Properties[b)]	Optical Texture[c)]
2	250 -	- (183)	89.8 -	- (3.2)	Mo	N
3	219 -	239 (215)	62.5 -	4.2 (3.4)	En	N
4	266 -	- (203)	88.4 -	- (2.8)	Mo	N
5	221 -	243 (225)	63.3 -	4.3 (3.7)	En	N
9	194 141	- (165)	70.6 (55.6)	- (2.9)	Mo	N
10	207 -	- (160)	68.7	- (3.5)	Mo	N

[a)]Values in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.
[b)]Mo and En designate monotropic and enantiotropic formation, respectively, of liquid crystal phases.
[c)]N stands for nematic phase.

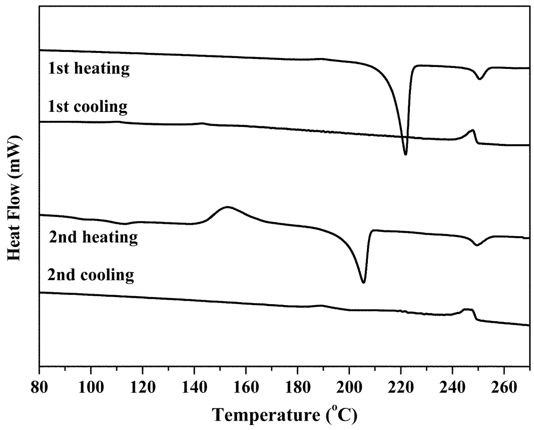
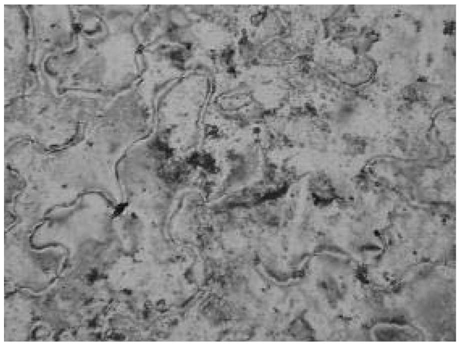


Fig. 3. DSC thermograms of H-CN-5; heating and cooling rates were 10 °C/min.

의 나타남에 기인하며, 비슷한 거동이 유기 화합물에서 자주 보여진다.[21, 23-25] 이 화합물의 광학구조를 *Fig*. 4에 나타내었다. *Fig*. 4의 (a)는 가열시 230.8 °C에서 관찰된 액정상이며, *Fig*. 4의 (b)는 냉각시 224.5 °C에서 관찰된 액정상인데, 모두 네마틱 액정 특유의 Schlieren textures를 보여 주고 있다.[26,27] DSC 열분석도와 편광 현미경의 결과를 살펴볼 때, 이 화합물은 가열과 냉각시에 액정상을 모두 보여주는 네마틱 양방성 액정임을 확인 할 수 있었다.

H-CN-2, 4, 9 및 10 화합물들은 비슷한 열적행동을 보여 주었으므로, 대표적으로 H-CN-9 화합물의 시차


(a)

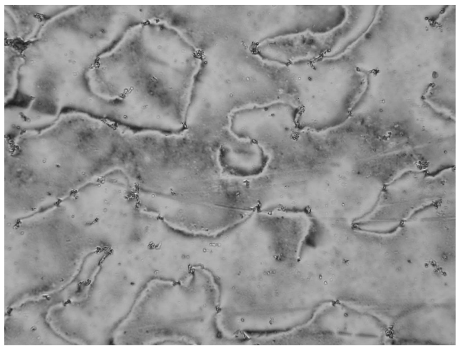

(b)

Fig. 4. Photomicrographs of (a) H-CN-5 on heating (230.8 °C) and (b) H-CN-5 on cooling (224.5 °C) (magnification 250×).

주사열분석도를 *Fig*. 5에 나타내었다. 첫 번째 가열시 139 °C에서 보여주는 흡열 피이크는 결정→결정 전이

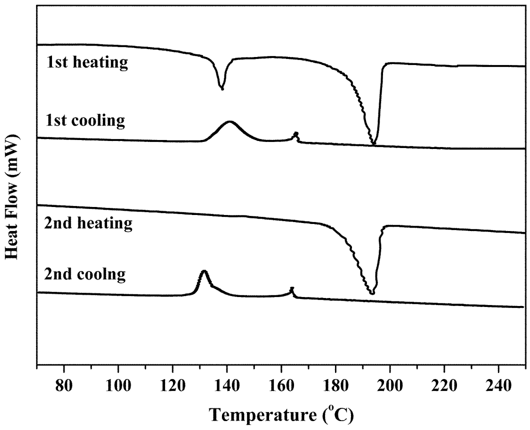


Fig. 5. DSC thermograms of H-CN-9; heating and cooling rates were 10 °C/min.

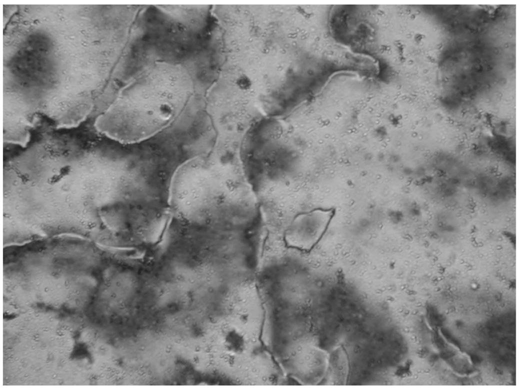


Fig. 6. Photomicrographs of H-CN-9 on cooling (162 °C) (magnification 250×).

에 해당하고, 194 °C에서 보여주는 커다란 흡열 피이크는 고체 결정에서 등방성 액체로의 전이에 해당한다. 첫 번째 냉각시 165 °C에서 보여주는 작은 발열 피이크는 등방성 액체에서 액정으로의 전이에 해당하며, 141 °C에서 보여주는 커다란 발열 피이크는 액정에서 고체 결정으로의 전이에 해당한다. 실온까지 식힌 후, 두 번째 가열을 하였을 때, 첫 번째 가열시에 보여지던 139 °C의결정은 사라지고, 194 °C에서 고체 결정에서 등방성 액체로의 전이 피이크만 관찰되었다. 두 번째 냉각시에도 첫 번째 냉각 곡선과 똑같은 모양을 보여 주었으나, 불완전한 결정화와 준안정화된 결정 상태 등의 이유에 의하여 녹는 온도와 발열 피이크의 크기가 약간 감소하였다.[21,23-25] 이 화합물의 광학 구조를 냉각시 162 °C에서 얻었으며, *Fig*. 6에서 보여주고 있는 바와 같이 네마틱 액정 특유의 Schlieren texture를 나타내고 있다.[26,27] 시차 주사열분석도와 편광현미경의 결과를 살펴볼 때 이 화합물들은 냉각시에만 액정상을 형성하는 네마틱 단방성 액정임을 확인할 수 있었다. H-CN-2, 4, 9 및 10 화합물들이 단방성 액정을 형성하는 이유를 *Table* 1의 열역학적 값에 의하여 이해할 수 있다. 즉, *Table* 1에 주어진 녹음열(ΔH_m)의 값들을 비교해 보면, 이들의 ΔH_m 값이 n=3 및 5에 비하여 현저히 높은 것을 살펴볼 수 있다. ΔH_m의 값이 높은 화합물들은 일반적으로 가열시 액정을 형성하지 못하는 경향이 있는 것으로 보고되어져 있다.[12,28,29] 즉, 가열시 이들의 ΔH_m 값이 너무 커서 액정상을 형성하지 못하고, 고체 결정에서 바로 등방성 액체로 전이하며, 냉각시에만 단방성이나마 액정 형성을 가능케 하는 것이다.

따라서 본 연구에서 합성한 H-CN-3 및 5 화합물은 양방성 네마틱 액정을 형성하였고, H-CN-2, 4, 9 및 10 화합물은 단방성 네마틱 액정을 형성하였다. 이들의 구조와 액정성간의 더 깊은 상관관계를 연구하기 위하여 H-CN-6, 7 및 8 화합물을 합성하고 있으며, bis(*p*-cyanophenyl) 2-alkyloxyterephthalates의 합성과 물성연구를 계속 수행하고 있다.

본 논문은 2003년도 호서대학교 특별 학술 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 대한 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

인 용 문 헌

1. Collings, P. J. *Liquid Crystals*, Princeton university Press, Princeton and Oxford, 2002.
2. Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. I, 1998.
3. Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*. Taylor & Francis, London, 1997.
4. Demus, D.; Demus, H.; Zaschke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustire, Leipzig, 1974.
5. Demus, D.; Zaschke, H. *Flussige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustire, Leipzig, 1984.
6. Jin, S.-H.; Choi, H.-J.; Hong, S.-K.; Gal, Y.-S. *Polymer Sci. and Tech.* **2001**, *12*(3), 377.
7. Buninng, T. J.; Chen, S. H.; Chien, L. C.; Kajiyama, T.;

Koide. N. *Liquid Crystal Materials and Devices*; Materials Research Society; Warrendale, Pennsylvania, 1999.
8. Yeh, P.; Gu, C. *Optics of Liquid Crystal Displays*; John Wiley & Sons, lnc.; New York, 1999.
9. Bahadur, B.; *Liquid Crystal Applications and Uses*; World Scientific Publishing Co.; New York, 1990.
10. Van Meter, J. P.; Klanderman, N. H. *U.S. Patent*. **1976**, 3,971,824.
11. Weissflog, W.; Schubert, N.; Kresse, H.; Wiegeleben, A.; Demus, D. *U.S. Patent*, **1978**, 4,099,856.
12. Jin, J.-I.; Park, J.-H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. **1984**, *110*, 293.
13. Park, J.-H.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc*. **1998**, *42*(3), 315.
14. Park, J.-H.; Lee, J.-K.; Choi, O.-B.; So, B.-K.; Lee, S.-M.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*(2), 127.
15. Park, J.-H.; Kim, E.-Y.; Choi, O.-B.; Kim, K.-S.; So, B.-K.; Lee, S.-M. *J. Korean Chem. Soc*. **2001**, *45*(1), 10.
16. Lee, J.-W.; Jin, J.-I.; Achard, M. F.; Hardouin, F. *Liquid Crystals*. **2001**, *28*(5), 663.
17. Bae, W.-S.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *Liquid Crystals*. **2001**, *28*(1), 59.
18. Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Seddon, J. M. *Liquid Crystals*, **1992**, *12*(2), 203.
19. Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, L. *Liquid Crystals*. **1994**, *16*(4), 529.
20. Weissflog, W.; Demus, D.; Diele, S.; Nitschke, P.; Wedler, W. *Liquid Crystals*. **1989**, *5*, 111.
21. Dehne, H.; Roger, A.; Demus, D.; Diele, S.; Kresse, H.; Pelzl, G. *Liquid Crystals*. **1989**. *6*(1), 47.
22. Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Hienmann, Oxford, 1996.
23. Griffin, A. C.; Buckley, N. W.; Huges, W. E.; Wertz, D. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1981**, *64*, 139.
24. Wedler, W.; Demus, D.; Zaschke, H.; Mohr, K.; Schfer, W.; Weissflog, W. *J. Mater. Chem*. **1991**, *1*(3), 347.
25. Wiegeleben, A.; Marzotko, D.; Demus, D. *Crystal Res. Techn*. **1981**, *16*(10), 1205.
26. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie: N. Y., 1978.
27. Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*; Wiley-VCH: Darmstadt, 2003.
28. Jin, J. I.; Kang, J. S.; Jo, B. W.; Lenz, R. W. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1983**, *4*(4), 176.
29. Jin, J. I.; Chung, Y. S.; Lenz, R. W.; Ober, C. *Bull. of Korean Chem. Soc.* **1983**, *4*(3), 143.