

단 신

피리다진계 액정의 합성 및 디페닐피리다진 유도체의 액정상

朴承彦* · 金 倫 · 金容培
전국대학교 이과대학 화학과
(1993. 9. 22 접수)

Synthesis of Pyridazine Type Liquid Crystals and Mesophases of Diphenylpyridazine Derivatives

Seung-Un Park*, Yoon Kim, and Yong-Bai Kim
Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul 133-701, Korea
(Received September 22, 1993)

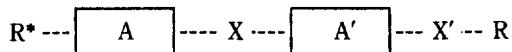
액정¹이란 특정 온도 범위에서 액체로서의 유동성을 가지고 있으며 동시에 고체의 광학적 비등방성(optical anisotropy)을 가지는 물질로서 분자배열에 따라 smectic 액정, nematic 액정 및 cholesteric 액정의 서로 다른 세 가지 액정상으로 존재한다.

1968년 Fergason²이 액정의 분자구조와 전기광학적 성질을 보고한 이후, 액정의 응용개발연구는 본격화되어, 1980년대에는 전자장치의 발달과 아울러 액정을 이용한 표시장치로의 응용이 보고되었다³.

분자의 경사구조(tilt structure)를 가지는 smectic 액정 중에서 자발분극(spontaneous polarization, P_s)을 나타내는 것을 강유전성 액정(ferroelectric liquid crystal, FLC)이라고 한다^{1b}. 강유전성 액정은 미세한 외부장에 의해서도 쉽게 분자배향이 반전되는 특성으로 인하여 기존의 nematic 액정보다 응답속도가 100배 이상 빠르고 명암의 대비가 우수하며, 또한 기억능력, 쌍안정성 등에서 효율이 더 좋은 것으로 알려졌다⁴. 이와 같은 성질로 인하여 최근에는 TV, 노트북 컴퓨터의 단말장치 등의 표시장치에 응용되는 첨단소재로서 주목을 받고 있다.

R. B. Meyer⁵에 의하여 DOBAMBC(decyloxybenzylideneamino methylbutyl cinnamate)가 합성되어 광학활성기를 갖는 액정 중 smectic 액정의 일부가 강유전성을 갖는다는 것이 보고된 이후 강유전성을 가지는 화합물에 대한 이론적⁶, 실험적⁷ 연구가 활발히 진행되었다.

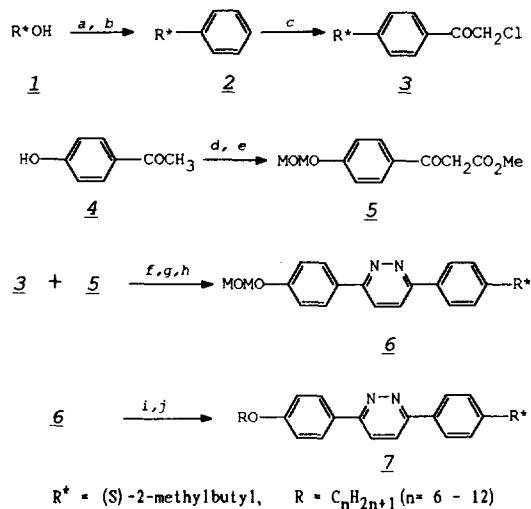
이들 FLC 분자는 일반적으로 아래와 같은 기본 구조를 가진다. A, A' 부분은 phenyl, cyclohexyl, dioxane과 같은 고리형 골격이며, X, X'은 phenyl, heterocycle, azoxy, azo, imine, methylene, -CH=CH-, ester, thioester 등의 연결기(linkage group)이고, R, R'*은 말단기로서 광학활성인 2-methyl-1-butyl, 2-chloro-1-propyl, α -halocarboxyl, thioester 등이 이용되었다⁸.



Schiff's base, azo, azoxy 및 stilbene계 화합물은 화학적으로 불안정하여 최근에는 화학적으로 안정한 biphenyl 및 pyrimidine 화합물이 주로 합성되었다⁹. 특히 1986년 이후에 합성된 phenylpyrimidine, phenylpyridazine계 화합물은 액정분자의 수직운동에 대한 점도가 적어 응답속도가 빠르며 전이온도 또한 낮은 것으로 알려졌다¹⁰.

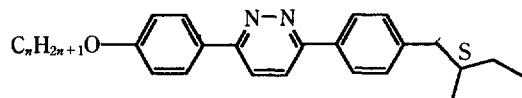
본 연구실에서는 phenylpyridazine과 유사하여 분자 단축방향에 쌍극자 모멘트를 가질 수 있는 3,6-diphenylpyridazine¹¹ 골격을 중심 부분에 도입하고, 말단기에 광학활성인 (S)-2-methylbutyl과 n -alkoxy기를 가지는 새로운 pyridazine 유도체 화합물을 Scheme 1의 방법에 따라 합성하고, 이들 물질이 액정성을 가지는지를 조사하였다.

화합물의 구조확인을 위하여 Hitachi Perkin El-



Scheme 1. Reagents and conditions: *a*: pTsCl (1.1 eq), pyridine, 5°C, 4.5 h, 96%; *b*: PhMgBr (1.5 eq), THF, Li₂CuCl₄ (0.1 eq), 0°C → rt, 21 h, 80%; *c*: ClCOCH₂Cl (1.1 eq), AlCl₃ (1.1 eq), CS₂, 0°C, 5.5 h, 88%; *d*: CH₃OCH₂Cl (1.1 eq), (n-Bu)₄NBr (0.1 eq), NaOH(aq), CH₂Cl₂, rt, 20 min, 93%; *e*: (MeO)₂CO (2.0 eq), NaH (2.5 eq), 65°C, 14 h, 84%; *f*: K₂CO₃ (2.0 eq), acetone, reflux, 9 h, 91%; *g*: KOH (3.0 eq), 75% aq EtOH, 50°C, 8 h, 73%; *h*: H₂NNH₂·H₂O (2.0 eq), EtOH, air, reflux, 13 h, 75%; *i*: 3 N HCl, THF, 50°C, 6 h, 86%; *j*: C_nH_{2n+1}Br (2.5 eq), K₂CO₃ (2.0 eq), acetone, reflux, 30~45 h, 80~89%.

Table 1. Phase transition temperature and transition type of 3-(*p*-alkoxyphenyl)-6-(*p*-(S)-2-methylbutylphenyl)pyridazine



<i>n</i>=		Phase transition type ^a and Phase transition temperature ^b (°C)					
6	K	(S ₁) ^c			176.03(17.11) ^b	S _c [*]	207.68(2.96)
7	K	(S ₁) ^c			167.32(17.23)	S _c [*]	206.72(4.70)
8	K		83.08(1.96)	S ₂ ^d	168.10(12.15)	S _c [*]	206.06(3.08)
9	K		89.01(2.91)	S ₂ ^d	159.94(12.55)	S _c [*]	203.62(4.03)
10	K		99.10(15.69)	S ₃ [*]	141.72(12.81)	S ₄ [*]	147.10(0.40)
11	K		85.00(27.04)	S ₃ [*]	138.99(12.23)	S ₄ [*]	145.36(0.81)
12	K		104.38(3.89)	S ₃ [*]	132.96(10.84)	S ₄ [*]	142.80(0.87)
						S _c [*]	196.67(5.52)

^aClassified by the observed microscopic texture on cooling the isotropic phase. ^bTemperature (°C) measured by DSC on heating; enthalpy (kJ/mol) in parenthesis. ^cNot detected by DSC on heating, however, the microscopic observation clearly showed a mosaic phase on cooling the S_c^{*} phase, below 169.27°C for n=6, and below 160.43°C for n=7, respectively. ^dShowed a mosaic phase on cooling the S_c^{*} phase, 156±0.5°C for n=8, and 145±0.5°C for n=9, respectively.

감소함을 알 수 있었다. 이것은 alkyl기의 탄소수가 증가함에 따라 결정상에서는 분자간의 인력이 증가하나, 액정상에서는 alkyl 치환기의 자유도가 증가하여 분자간의 밀집도가 감소하는 것에 기인한다고 생각된다.

$n=6, 7$ 인 경우에 편광현미경을 이용하여 액체상을 냉각하여 관찰한 결과, 이 화합물들은 I(isotropic) $\rightarrow S_c^* \rightarrow S_i^* \rightarrow K(\text{crystal})$ 의 순서로 상전이를 보임을 알 수 있었다. 이때 관찰된 S_i^* 상은 mosaic texture를 보이고 있으며 $n=6$ 의 경우에는 169.27°C 이하에서, 그리고 $n=7$ 인 경우에는 160.43°C 이하에서 각각 관찰되었다. 그러나 결정성을 가열하여 관찰한 경우에는 $K \rightarrow S_c^* \rightarrow I$ 의 상전이를 나타내고 S_i^* 상이 관찰되지 않으므로, 이 두 가지의 화합물은 monotropic 성질을 가짐을 알 수 있었다. DSC 측정에 의하여는 결정상과 액체상 사이에서 단지 두 번의 상전이가 나타났으며, 첫번째 상전이의 엔탈피는 약 17 kJ/mol 이고, 두번째 상전이의 엔탈피는 $3\sim 5\text{ kJ/mol}$ 이었다. 상전이 엔탈피의 크기로 미루어 보아 첫번째 상전이는 $K \rightarrow S_c^*$ 과정이며, 두번째 상전이는 $S_c^* \rightarrow I$ 과정에 의한 것임을 알 수 있었다. DSC에서 $K \rightarrow S_i^*$ 의 상전이가 나타나지 않는 것으로 미루어 보아 S_i^* 상은 smectic crystal phase 중의 하나로 추정된다.

$n=8, 9$ 인 경우에는 $K \rightarrow S_2^* \rightarrow S_c^* \rightarrow I$ 의 상전이를 관찰하였다. 이 화합물들에서 나타나는 S_2^* 상은 mosaic texture를 보여주고 있으나, $n=6$ 또는 7인 경우와는 다른 상이었다. $K \rightarrow S_2^*$ 의 전이과정은 $2\sim 3\text{ kJ/mol}$ 정도의 전이엔탈피가 측정되었으므로 결정상으로부터 smectic crystal phase로 결정격자가 변화하는 과정에 해당한다고 볼 수 있으며, $S_2^* \rightarrow S_c^*$ 의 전이과정은 전이엔탈피가 약 12 kJ/mol 으로 smectic crystal phase에서 smectic liquid crystal phase로의 전이과정으로 볼 수 있다. 따라서 S_2^* 상은 S_c^* 또는 S_i^* 상으로 추정된다.

$n=10\sim 12$ 인 경우에는 결정상과 액체상 사이에서 $K \rightarrow S_3^* \rightarrow S_4^* \rightarrow S_c^* \rightarrow I$ 의 상전이를 관찰하였다. $S_4^* \rightarrow S_c^*$ 의 상전이 과정이 $142.80\sim 147.10^\circ\text{C}$ 의 범위에서 나타났다. 이 상전이는 $n=6\sim 9$ 의 경우에서는 볼 수 없었던 새로운 것으로서 이 경우의 전이엔탈피는 $0.40\sim 0.87\text{ kJ/mol}$ 로 smetic liquid crystal phase 사

이의 상전이에 해당하였다. 따라서 이 온도범위에서 S_F^* 또는 S_i^* 상에서 S_c^* 상으로의 상전이가 이루어 진다고 추정된다. $S_3^* \rightarrow S_4^*$ 의 상전이는 $n=8, 9$ 의 경우와 매우 유사하게 전이엔탈피가 $11\sim 13\text{ kJ/mol}$ 이므로 $S_G^*(S_j^*) \rightarrow S_F^*(S_i^*)$ 의 전이과정이라고 추정된다. 그러나, $K \rightarrow S_3^*$ 의 상전이과정은 탄소수에 따른 심한 불규칙성을 나타내었다. $n=12$ 의 경우에는 $n=8, 9$ 의 경우와 유사한 전이엔탈피 값을 보이나, $n=10, 11$ 의 경우에는 예상보다 매우 큰 전이엔탈피를 보이고 있다. 또한 $n=11$ 의 경우에는 전이온도가 예상보다 낮았다.

본 연구진에서는 디페닐파리다진 유도체들이 가지는 액정성과 강유전성에 대한 보다 깊은 이해를 위하여 연구를 진행하고 있다.

본 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비와 인하대학교 분자구조-반응성 연구센터의 교육훈련비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 대한 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 현

- (a) E. B. Priestley, "Introduction to Liquid Crystals", Chap. 1, E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz and P. Sheng, Ed., Plenum Press, U.S.A., 1975; (b) D. Demus, "Liquid Crystals Applications and Uses", Vol. 1, Chap. 1, B. Bahadur, Ed., World Scientific, U.S.A., 1990.
- J. L. Ferguson, *Appl. Opt.*, **7**, 1729 (1968).
- B. Bahadur, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **109**, 3 (1984).
- (a) N. A. Clark and S. T. Lagerwell, *App. Phys. Lett.*, **36**, 899 (1980); (b) K. Kondo, S. Era, M. Isogai, and A. Mukoh, *J. App. Phys.*, **24**(11), 1389 (1985); (c) K. Yoshino, M. Ozaki, S. Kishio, T. Sakurai, N. Mikami, R. Higuchi, and M. Honma, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **144**, 87 (1987); (d) S. T. Lagerwell and K. Skarp, *ibid.*, **152**, 503 (1987).
- (a) R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki, and P. Keller, *J. de Phys. Lett.*, **36**, 69 (1975); (b) R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **40**, 33 (1977).
- S. T. Lagerwell and I. Dahl, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **114**, 151 (1984).
- (a) J. W. Goodby and T. M. Leslie, *Mol. Cryst.*

- Liq. Cryst.*, **110**, 175 (1984); (b) J. W. Goodby, E. Chin, T. M. Leslie, J. M. Geary, and J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 4729 (1986); (c) J. W. Goodby and E. Chin, *ibid.*, **108**, 4736 (1986); (d) D. M. Walba, S. C. Slater, W. N. Thurmes, N. A. Clark, M. A. Handschy, and F. Supon, *ibid.*, **108**, 5210 (1986).
8. D. Coates, see Chap. 3 in ref. 1b.
9. (a) M. A. Handschy, *Ferroelectrics*, **59**, 69 (1984);
(b) K. Sharp and M. A. Handschy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, 439 (1988).
10. J. C. Liang and J. O. Cross, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **133**, 123 (1986) and 235 (1986).
11. (a) L. M. Blinov, V. A. Balikalov, M. I. Barnik, L. A. Beresnev, E. P. Pozhidayev, and S. V. Yablonsky, *Liquid Crystals*, **2**, 121 (1987); (b) R. Twieg and W. Tang, *Ferroelectrics*, **91**, 243 (1989).