

## Tetramethylene-1,4-bis(p-oxybenzylidene p-substituted aniline)의 합성과 액정성

최옥병 · 박주훈<sup>†</sup> · 이용섭 · 이환명 · 김기환 · 이은경 · 고경곤 · 이은상 · 소봉근\* · 이창준\* · 이수민\*

호서대학교 자연과학대학  
336-795 충남 아산시 배방면 세출리 165  
\*한남대학교 자연과학대학  
306-791 대전시 대덕구 오정동 133  
(2006년 8월 3일 접수, 2006년 11월 8일 채택)

### Preparation and Mesomorphic Properties of tetramethylene-1,4-bis (p-oxybenzylidene p-substituted aniline)

Ok-Byung Choi, Joo-Hoon Park<sup>†</sup>, Yong-Seop Lee, Whan-Myung Lee, Ki-Hwan Kim, Eun-Kyoung Lee,  
Kyung-Kon Ko, Eun-Sang Lee, Bong-Keun So\*, Chang-Joon Lee\* and Soo-Min Lee\*

College of Natural Science, Hoseo University, 165, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Chungnam 336-795, Korea

\*College of Natural Science, Hannam University, 133, Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-791, Korea

(Received 3 August 2006; accepted 8 November 2006)

### 요 약

말단에 두 개의 동일한 schiff base 메소젠과 중앙에 테트라메틸렌 유연격자를 갖는 새로운 이메소제닉 화합물을 합성하였다. 이들의 열적성질 및 액정성은 시차주사열분석기와 가열판이 부착된 편광현미경을 사용하여 조사하였다. X= -F, -Cl, -Br, -CN 및 -OCH<sub>3</sub> 화합물은 양방성 네마틱 액정이었으며, 이에 반하여 X= -I와 -CF<sub>3</sub> 화합물은 액정상을 형성하지 못하였다. 이 화합물들의 네마틱 그룹 효율은 -CN > -OCH<sub>3</sub> > -Br > -Cl > -F 순서이었다.

**Abstract** – A series of new dimesogenic compounds having two identical, terminal Schiff base type mesogens and a central tetramethylene spacer were synthesized. Their thermotropic and mesomorphic properties of the compounds were investigated by differential scanning calorimetry and polarizing microscopy. The compounds with X= -F, -Cl, -Br, -CN and -OCH<sub>3</sub> were enantiotropically nematic liquid crystal. In contrast, the compounds with X= -I and -CF<sub>3</sub> were non-liquid crystal. The nematic forming efficiency of the groups was in the order of -CN > -OCH<sub>3</sub> > -Br > -Cl > -F.

**Key words:** Liquid Crystalline Compounds, Dimesogenic Liquid Crystals, Non-Conventional Liquid Crystals

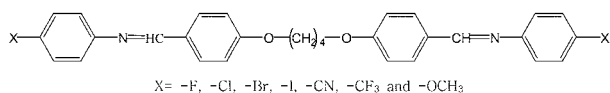
### 1. 서 론

물질의 제4상태로 알려진 액정화합물은 전자계기판, 계산기, 측정기기의 디지털 표시 장치, 원격 조정 교통신호판, 특수 유리창, 광학적 기억 장치, 노트북 컴퓨터 단말장치의 표시 장치와 천연색 TV 스크린 등에 응용되는 첨단 소재로서 주목을 받고 있다[1, 2]. 현재까지 여러 가지 분자 구조를 갖는 액정화합물의 합성 및 성질에 대하여 연구 보고 되었으나[3, 4], 연구 되어진 대부분의 액정화합물은 메소젠을 단지 하나만 포함하는 단일메소젠 화합물이며, 하나 이상의 메소젠을 포함하고 있는 액정화합물에 대하여는 최근에 보고되기 시작하였다[5, 6]. 중앙에 폴리메틸렌 유연격자를 가지며 양 말단에 메소젠기를 가지는 이메소제닉 화합물은 주사슬에 동일한 메소젠과 폴리메틸렌 유연격자를 교대로 갖는 액정 중합체에 대한 중

은 모형화합물이 될 수 있는가를 연구하면서 더욱 관심을 갖게 되었다. 왜냐하면, 중합체의 특성은 분자량과 다분산도에 크게 영향을 받으며, 등방성 액체화 전이 온도에 도달하기 전에 분해되는 등 여러 가지 문제가 있으므로, 중합체와 같은 메소젠과 유연격자를 갖는 모형화합물을 합성하여 이들의 액정성을 조사함으로써 중합체 동족 계열에 대한 기본 지침이 될 수 있는가를 살펴볼 수 있는 것이다. 그리하여 진[7] 등은 액정 폴리에스터와 모형화합물간의 구조와 성질에 관한 상관 관계를 살펴 보았고, 박[8] 등은 폴리 schiff base와 모형화합물 간의 상관 관계를 밝히기 위하여 이메소제닉 화합물을 이용하였다. 이상과 같은 열방성 액정 화합물의 구조-성질 관계를 좀 더 밝히기 위하여, 최근에 박[5] 등은 Schiff base 메소젠과 유연격자를 단일 또는 이중으로 결합시킨 액정화합물들을 합성하여 이들의 구조-성질간의 상관 관계를 보고하였다. 여기에서, 이메소제닉 화합물의 액정성과 양 말단에 해당되는 단일메소제닉 화합물이 갖는 액정성이 비교 연구되었는데, 이들 이메소제닉 화합물

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhpark@office.hoseo.ac.kr

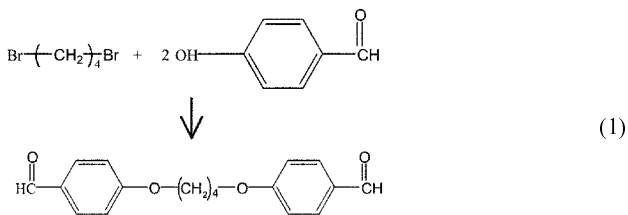
이 갖는 액정성은 단일메소제닉 화합물이 갖는 액정성의 단순한 조합만으로는 나타나지 않는다는 것을 알았다. 본 연구에서는 이메소제닉 화합물의 좀 더 확고한 구조·성질 간의 상관 관계를 밝혀내기 위한 노력의 일환으로 중앙에 테트라메틸렌기를 고정시키고 양 말단에 치환된 schiff base 메소젠기를 갖는 아래와 같은 Series I 화합물을 합성하여 이들 치환기에 따른 액정성을 살펴보고, 네마틱 그룹 효율 순서를 결정하였다.



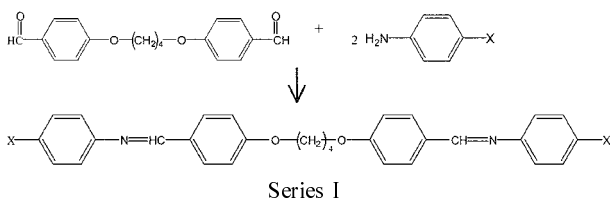
Series I

## 2. 실험

Series I 화합물의 합성은 두 단계로 행하였다. 첫 번째 단계는 tetramethylene-1,4-bis-p-oxybenzaldehyde(1)을 얻기 위하여 sodium carbonate의 존재하에 *N,N*-dimethylformamide를 용매로 1,4-dibromobutane과 p-hydroxybenzaldehyde를 반응시켰다.



두 번째 단계는 최종 생성물인 Series I을 얻기 위하여 에탄올에서 p-substituted anilines와 상기 중간생성물(1)을 반응 시켰다.



치환기를 바꾼 Series I 화합물을 얻기 위하여는 동일한 합성법이 사용되었으며, 대표적으로,  $X = -OCH_3$ 의 합성법만을 아래에 기술하였다. 4-Hydroxybenzaldehyde(0.05 mol), 1,4-dibromobutane(0.025 mol)과 anhydrous sodium carbonate(0.066 mol)를 삼구플라스크에 넣었다. 건조시킨 *N,N*-dimethylformamide(14 ml)를 넣고 질소 기류 하에서 4시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 식히고, 500 ml의 증류수에 부었다. 침전물을 5% sodium bicarbonate로 씻은 다음 다시 증류수로 3차례 닦아준 후 말렸다. 말려서 얻은 화합물(1)을 무수에 탄올로 재결정하여 얻은 노란색 결정을 얻었다. 수득율은 61%였으며, 녹는점은 103 °C로 문헌값[9]과 잘 일치하였다. 위에서 얻은 tetramethylene-1,4-bis-p-oxybenzaldehyde(1)(0.01 mol)을 50 ml 에탄올에 녹이고, p-methoxyaniline(0.02 mol)을 50 ml 에탄올에 녹여서 두 혼합용액을 4시간 이상 환류시킨 후 5 °C까지 식혀서 걸렸다. 공기중에서 말린 후 에탄올과 DMSO의 혼합용매(1:1, v/v)로 재결정하였다. 수득률은 89%였으며, 녹는점은 231 °C였다. 화합물의 구조

확인에는 IR 스펙트럼 및 원소분석에 의하여 행하였고, 화합물이 용매에 잘 녹지 않으므로 NMR 스펙트럼은 얻지 못하였다. IR(KBr,  $cm^{-1}$ ):  $-CH=N$ -신축 진동; 1620,  $-C-O$ -신축 진동; 1160,  $-CH_3$ ; 1380  $cm^{-1}$ . Anal. Calcd for  $C_{32}H_{32}O_4N_2$ : C, 75.59; H, 6.30; N, 5.51. Found: C, 75.70; H, 6.48; N, 5.62. Series I 화합물의 열적 거동은 질소 기류 하에서 시차주사열량분석기(DSC: differential scanning calorimetry, TA, DSC 910S)를 사용하여 가열 및 냉각 속도 10 °C/min로 살펴본다. 온도보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준물질로 사용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(mettler hot stage FP-82HT)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 화합물의 합성 및 구조 확인

최종생성물인 Series I 화합물의 합성은 두 단계로 행하여졌다. 1,4-Dibromobutane과 p-hydroxybenzaldehyde를 반응시켜 중간생성물(1)을 합성하였고, 여기에 p-치환된 아닐린을 넣고 환류시켜서 최종생성물을 얻었다. 화합물들의 분자구조 및 순도는 TLC, IR,  $^1H$ -NMR 및 원소분석에 의하여 이루어졌다.

### 3-2. 화합물의 열적거동과 액정성질

화합물의 열전이 행동은 differential scanning calorimetry (DSC)와 편광현미경을 이용하여 조사하였으며, 광학구조는 가열판이 부착된 편광현미경으로 관찰하였다.

### 3-3. $X = -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -CF_3$ 및 $-OCH_3$ 화합물

양 말단에 치환기로  $X = -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -CF_3$  및  $-OCH_3$ 기를 갖는 화합물의 열역학적 데이터와 액정성질 및 광학구조를 Table 1에 나타내었고, 이들의 DSC thermograms와 광학구조를 Fig. 1, 2 및 3에 실었다. Fig. 1에서 살펴보는바와 같이  $X = -F$ 와  $-Cl$ 이 비슷한 열거동을 보였고,  $X = -Br, -CN$  및  $-OCH_3$ 가 비슷한 행동을 나타내었다.  $X = -F$ 인 화합물의 경우 가열시 168 °C에서 커다란 흡열 피크를 보여주고 있는데 이는 결정성 고체 → 액정으로의 변환에 해당하며, 191 °C에서 보여주는 작은 피크는 액정 → 등방성 액체로의 전이에 해당한다. 이러한 현상은 냉각 시에도 보여 주었는데, 187 °C에서 보여주는 작은 피크는 등방성액체 → 액정으로의 전이이고, 138 °C에서 보여주는 커다란 피크는 액정 → 결정성 고체로의 변환을 보여준다.  $X = -F$ 인 경우, 168 °C에서 보여주는 커다란 흡열 피크 앞에 작은 피크가 160 °C에서 보여지는데, 이는 결정 → 결정 전이에 해당하는 피크이다. 이를 확인하기 위하여 1<sup>st</sup> heating 후에 1<sup>st</sup> cooling한 후 다시 2<sup>nd</sup> heating을 하였는데 160 °C에서 보이는 피크가 약간 작아질 뿐 또다시 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 불완전한 결정화나 준안정화된 결정상태의 나타남에 기인하며, 비슷한 거동이 유기화합물에서 자주 보여진다[10, 11]. 여기에 비하여,  $X = -Br, -CN$  및  $-OCH_3$  화합물은 가열시 고체결정 → 액정으로, 액정 → 등방성 액체로의 전이가 보여졌고, 냉각시 등방성 액체 → 액정으로, 액정 → 고체결정으로의 피크를 보여주고 있다. 따라서, 상기 화합물들은 가열과 냉각 시 모두 액정상을 형성하는 양방성 액정임을 알 수 있었고, 이러한 현상은 편광현미경에 의하여도 가역적으로 관찰 되었다. 이들의 편광현미경 사진을

Table 1. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of compounds<sup>a)</sup>

-X	$T_m, ^\circ\text{C}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{J/g}$	$\Delta H_p, \text{J/g}$	LC Properties <sup>b)</sup>	Optical Texture <sup>c)</sup>
-F	168 (138)	191 (187)	101 (104)	12.5 (11.5)	En	N
-Cl	207 (176)	226 (220)	43.2 (47.7)	7.70 (8.04)	En	N
-Br	228 (216)	235 (230)	61.3 (77.2)	7.08 (14.5)	En	N
-I	244 (226)	-	132 (96.1)	-	-	-
-CN	219 (181)	276 (272)	127 (107)	16.7 (8.00)	En	N
-CF <sub>3</sub>	208 (195)	-	96.3 (90.5)	-	-	-
-OCH <sub>3</sub>	231 (176)	264 (259)	97.2 (86.6)	9.17 (9.45)	En	N

<sup>a)</sup>Values in the parentheses are those obtained from the cooling differential scanning calorimeter thermograms.

<sup>b)</sup>En designates enantiotropic formation of liquid crystal phases.

<sup>c)</sup>N stands for nematic liquid crystal.

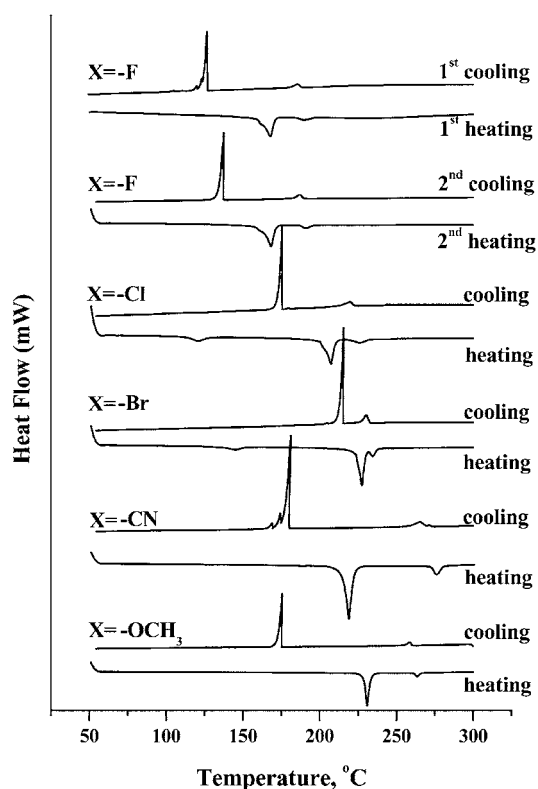


Fig. 1. DSC thermograms of Series I with X = -F, -Cl, -Br, -CN and -OCH<sub>3</sub>.

Fig. 2에 보여주었다. Fig. 2의 (a)는 X = -F인 경우 가열시 보여주는 광학적 구조이고, (b)는 냉각 시에 나타나는 광학구조로서 네마틱액정 특유의 2,4-brush 형태인 schlieren texture를 보여주고 있다[12]. 그림(c)는 가열시 X = -CN화합물의 241 °C에서 찍은 광학 구조이고, (d)는 냉각 시 265 °C에서 찍은 광학 구조로서 네마틱액정 특유의 대리석 형태인 marble texture를 형성하고 있다[12]. Fig. 3에 X = -I와 -CF<sub>3</sub> 화합물의 DSC thermograms를 보여주었다. X = -I인 경우 가열시

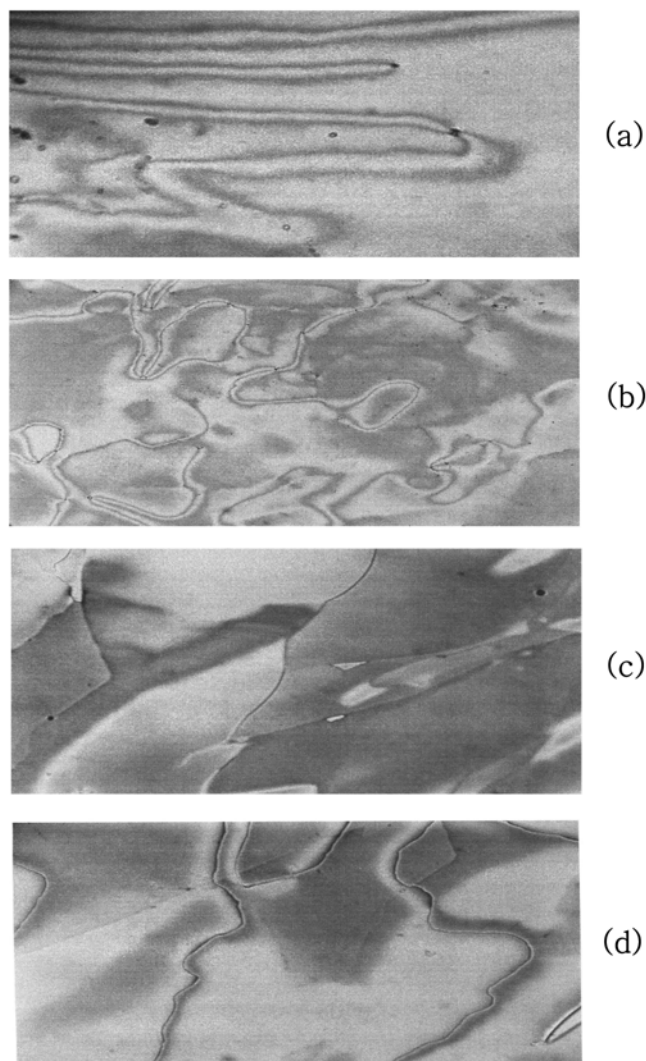


Fig. 2. Photomicrographs of Series I with (a) X = -F on heating (170 °C), (b) X = -F on cooling (177 °C), (c) X = -CN on heating (241 °C), and (d) X = -CN on cooling (265 °C).

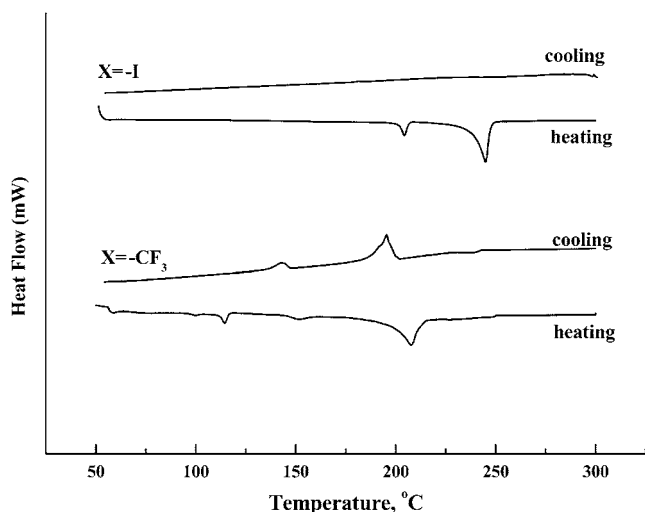


Fig. 3. DSC thermograms of Series I with X = -I and -CF<sub>3</sub>.

하나의 커다란 흡열 피크를 보여주는데, 이는 고체결정에서 등방성 액체로의 전이를 나타낸다. 300 °C가 넘어서는 화합물이 분해되기 때문에 냉각 시에는 어떠한 발열 피크도 보여주지 않았다. 한편 -CF<sub>3</sub>도 가열 시에 208 °C에서 결정 → 등방성 액체로의 전이를 보여주고, 냉각 시에는 195 °C에서 등방성 액체 → 고체결정으로의 전이를 보여주므로 액정상을 형성하지 못하는 화합물로 조사되었으며, 편광현미경 하에서도 가역적으로 같은 현상이 관찰되었다. X = -I와 -CF<sub>3</sub> 화합물이 다른 치환기의 화합물과 달리 액정상을 형성하지 못하는 이유는 Table 1에 주어진 열역학적 값에 의하여 설명할 수 있다. 즉, Table 1에 주어진 녹음열( $\Delta H_m$ )의 값들을 비교해 보면, X = -I 및 -CF<sub>3</sub>의 녹음열 값이 상당히 높은 것을 볼 수 있다.  $\Delta H_m$  값이 높은 화합물들은 액정을 형성하지 못하는 경향이 있는 것으로 보고되었다[13, 14]. 즉, 가열시 이들의  $\Delta H_m$  값이 너무 커서 액정상을 형성하지 못하고, 고체결정에서 바로 등방성 액체로 전이하는 것으로 보인다. 또한 일반적으로 말단 치환기가 -CF<sub>3</sub>인 경우는 액정상의 열안정성을 감소 시키므로 group efficiency가 감소되는 것으로 알려져 있다[15]. 한편 X = -CN인 경우는  $\Delta H_m$  값이 127로 상당히 높음에도 불구하고 액정상을 형성하는 까닭은 -C≡N기가 선형을 폐닐기에 계속 유지하고 있어서 rigidity를 좋게 하여 주기 때문에 액정상을 형성 할 수 있는 것이다. Table 1의 등방성 액체화 온도(T<sub>i</sub>)로부터 이 화합물들의 치환기 nematic group efficiency order를 보면 -CN > -OCH<sub>3</sub> > -Br > -Cl > -F순으로 감소함을 알 수 있다. 여기서 nematic group efficiency order는 등방성 액체화 온도(T<sub>i</sub>)를 비교해 말하며, T<sub>i</sub>가 높을수록 group efficiency가 크다고 말한다. 이 nematic group efficiency는 치환기가 액정상을 얼마나 잘 안정화 시킬 수 있는지의 척도로써 이용되어 왔는데[14-16], 본 연구에서 합성한 화합물들의 치환기 nematic group efficiency order는 단일 메소젠 화합물이나 선형 이메소젠화합물[14-16]의 경우와도 동일한 순서를 유지하였다.

#### 4. 결 론

중앙에 oxytetramethyleneoxy 유연격자를 갖고, 양 말단에 schiff-base 형태의 메소젠기를 갖는 새로운 형태의 액정화합물을 합

성하였다. 화합물들의 말단 치환기 효과를 살펴보기 위하여 파라-위치의 치환기를 X = -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -CF<sub>3</sub> 및 -OCH<sub>3</sub>로 바꾸었고, 이들의 열역학적 성질과 액정성을 구조와 관련지어 살펴보았다. X = -F, -Cl, -Br, -CN 및 -OCH<sub>3</sub>는 가열과 냉각시 모두 액정상을 형성하는 양방성 네마틱 액정이었고, X = -I 및 -CF<sub>3</sub>는 액정상을 형성하지 못하였다. 이 화합물들의 nematic group efficiency order는 -CN > -OCH<sub>3</sub> > -Br > -Cl > -F순으로, 중앙에 유연격자를 갖고 양 말단에 다른 메소젠기를 갖는 화합물들과 동일한 nematic group efficiency order를 나타내었다.

#### 감 사

본 논문은 2003년도 호서대학교 특별 학술연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

#### 참고문헌

- Collings, P. J., *Liquid Crystals*, Princeton University Press, Princeton and Oxford (2002).
- Yoon, S. H., "Organic Material for LCD Components," *Poly. Scie. Tech.*, **15**(6), 674-682(2004).
- Demus, D. and Zashcke, H., *Flussige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1984).
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H.-W. and vill, V., *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol.1. (1998).
- Park, J.-H., Choi, O.-B., Lee, J.-S., Kang, K.-M., Shin, J.-C., Kim, K.-H., Kim, H.-J., Lee, C. J., So, B.-K. and Lee, S.-M., "Liquid Crystalline Properties of Schiff Base Mono-and Dimesogenic Compounds," *Kor. Chem. Eng. Res.*, **43**(1), 176-180(2005).
- Park, J.-H., Lee, H.-M., Choi, O.-B., Lee, Y.-S., Ko, K.-K., Lee, E.-S., Song, J.-H., Kim, K.-W., Lee, E.-K., Lee, C.-J., So, B.-K. and Lee, S.-M., "H-Shaped Dimesogenic Compounds; Synthesis and Thermotropic Properties of  $\alpha, \omega$ -Bis[2,5-bis(4-cyanophenoxycarbonyl)phenoxy]alkanes," *J. Kor. Chem. Soc.*, **50**(3), 263-268(2006).
- Jin, J.-I., "Liquid Crystalline Behavior of Novel Dimesogenic Compounds," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249-265(1995).
- Jin, J.-I. and Park, J.-H., "Main Chain Thermotropic Copolyesters Containing Imino Group Linked Mesogenic Units and Polymethylene Spacers," *Eur. Polym. J.*, **23**(12), 973-977(1987).
- Donahoe, H. B., Benjamin, L. E., Fennoy, L. V. and Greiff, D., "Synthesis of Potential Rickettsiostatic Agents. I. 4,4'-Dicarboxy- $\alpha, \omega$ -diphenoxyalkanes," *J. Org. Chem.*, **26**, 474-475(1961).
- Dehne, H., Roger, A., Demus, D., Diele, S., Kresse, H., Pelzl, G. and Wedeler, W., "Sulphur Ligated Siamese Twin Mesogens," *Liq. Cryst.*, **6**, 47-62(1989).
- Park, J.-H., Choi, O.-B., Shin, J.-C., Kang, K.-M., Kim, K.-H., Lee, C.-J., So, B.-K. and Lee, S.-M., "Effect of Molecular Structure on Liquid Crystalline Properties(1); 1,10-Bis(p-2,3,4-halogenophenoxycarbonyl)phenoxydecane," *J. Kor. Chem. Soc.*, **48**(3), 322-326(2004).
- Demus, D., *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, N.Y.(1978).
- Jin, J.-I., Kang, J.-S., Jo, B.-W. and Lenz, R. W., "Synthesis and Properties of Thermotropic Compounds with Two Terminal Mesogenic Units and a Central Spacer III. Homologous Series of

- $\alpha,\omega$ -Bis[4-(p-nitrobenzoyloxy)phenoxy]alkanes," *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **4**(4), 176-178(1983).
14. Jin, J.-I. and Park, J.-H., "Thermotropic Compounds with Two Terminal Mesogenic Units and a Central Spacer. 5. Homologous Series of Polymethylene- $\alpha,\omega$ -Bis(p-oxybenzylidene Aniline)," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 293-308(1984).
15. Gray, G. W., Winsor, P. A., Eds. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, John Wiley and Sons Inc, London, Vol.1.1. 115-125(1974).
16. Jin, J.-I., "Liquid Crystalline Behavior of Novel Dimesogenic Compound," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249-269(1995).