J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 13. No. 3, Nov., 1996. 51~60

광학활성 이소로이신을 출발물질로 한 강유전성 액정물질의 합성

정노희* · 기쿠치** · 카지야마**

*충북대학교 공과대학 공업화학과
**일본 구주대학 공학부 응용물질화학과

Synthesis of Ferroelectric Liquid Crystals Obtained from Optically Active *l*-isoleusine

Jeong, N. H. · H. Kikuchi** · T. Kajiyama**

**Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk National University Chungbuk*
***Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Kyushu University Fukuoka*

(Received Oct. 5. 1996)

ABSTRACT

A new one series of chiral schiff's base containing benzylidene aniline moieties was synthesized and characterized by IR, ^{1}H NMR. elementary analysis, and polarized optical microscopy(POM). The yield of these synthetic compounds was in the range of 62~67℃.

The results showed that most of the synthetic compounds were monotropic liquid crystal and exhibited chiral smectic C(Sc*) liquid crystal phases, and the range of phase transition temperature was to 71.4℃ from 45.0℃.

Ⅰ. 서 론

강유전성 액정(Feroelextris liquid crystal, FLC)[1]은 1975년 R. B. Meyer 등[2]에 의해 발견되었고, DOBAMBC라고 불리우는 p-dodecylbenzylidene p′-amino-2methylbutyl-cinnamate이다. 이후로 수많은 FLC 재료가 합성되어 고속디바이스에의 응용연구가 활발히 진행되고 있다. 이것은 FLC가 네마틱 액정[3]에는 없는 자발분극을 가지며, 10μ초 정도의 고속응답성, 메모리성, 고콘트라스트, 광시야각 특성[4]을 나타내는 등 디스플레이 재료로서 우수한 특성을 갖고 있기 때문이다. 최근 유기금속화학이 급속히 발달하고, 액정분야에서도 1976년경 유기금속을 이용하여 서모트로픽 액정성을 목적한 유기전이 금속착체가 합성된 이래 1988년경 부터 세계 각지에서 이에 대한 연구가 진행되고 있다. 유기전이금속착제 액정은 같은 배위자라 하더라도 중심금속의 종류에 따라 금속착제의 분자구조 및 액정상의 구조도 변화시킬 수 있고 약간의 화학수식에 의해 액정상의 구조도 변화시킬 수 있기 때문에 지금까지는 없었던 응용가능성을 기대할 수 있다. 즉, 서모크로미즘이나 일렉트로크로미즘과 같은 변색성, 착체 본래가 갖는 진한 유색성을 이용한 색소액정에의 응용, 일차원 전도체에의 응용 및 자성

착체에의 응용 등 새로운 물성을 이용한 응용 가능성이 있다.

유기금속착체 봉상액정 중 쉬프염기계 봉상액정은 1984년 구소련의 ovchinnikov 등[5]에 의해 처음으로 합성되었고, 1988년에는 쉬프염기계 구리착체가 네마틱상을 형성하는 상자성착체임을 보고했다.[6] 이 계열의 여러가지 네마틱 상자성착체가 Serrano,[7] 일본의 Hoshino[8] Sirigu[9, 10], 프랑스의 Bui[11] 등에 의해 합성되어 있다. 1994년 W. B. Duncan 등[12]은 쉬프염기를 배위자로 한 망각착체가 간단한 옥타헤드랄 구조를 갖는 최초의 네마틱 봉상액정임을 보고하고 있고, 이탈리아의 Ana Oment 등[13]은 아족시기를 배위자로 하는 수은착체가 실온에서도 카이랄스메틱 C상을 나타내는 최초의 실온 유기금속착체 액정임을 보고하고 있다. 본 연구에서는 아직 합성되어 있지 않은 쉬프염기계 금속 착체를 합성하기 위한 배위자로서 최초의 강유전성 액정인 DOBAMBC와 구조가 비슷하면서도 보고되어 있지 않은 p-alkyloxybenzylidene p′-aminophenyl-2-chloro-3-methyl pentanoate를 합성하여 IR ^{1}H NMR, 원소분석 등을 행하고, 편광현미경으로 온도변화에 따른 액정으로서의 상거동을 검토하고자 한다.

Ⅱ. 실험 방법

1. 시 료

본 연구에서 강유전성 액정물질의 합성에 사용한 시약은 다음과 같다. *p*-hydroxy benzaldehyde(PHBA)와 *p*-hydroxyacetanilide(PHAA) 및 *l*-Isoleucine은 Tokyo kasei Co.의 GR급을 사용하였고, 탄소수 C6부터 C14까지의 1-Bromoalkane 5종은 Kanto chem. Co.의 EP급을 N, N-dicyclohexyl carbodiimide(DCC)와 4-Pyrrolidinopyridine(4-PP)는 Nacalai tesque Inc.의 GR급 및 EP급을 사용하였으며 그 밖의 시약, 산, 알칼리 및 유기용매 등은 시약 특급 및 일급을 그대로 사용하였다.

2. 기 기

화합물 합성후 사용한 분석기기는 다음과 같다.

적외선 스펙트라는 HORIBA사의 모델 FT-200 IR을 수소핵 자기공명스펙트라는 Bruker사의 모델 DPX-300 ^{1}H NMR을 그리고 원소분석을 모델 CHNS-O EA 1108을 사용하였다. 액정상의 관찰은 Nikon사의 모델 Optiphot 2-pol 편광 현미경에 Linkam sci. Ins. Ltd의 THMS 600 stage를 장치하여 관찰하였으며 가열 및 냉각속도는 2℃/min로 하였다.

3. 합 성

본 연구에서 수행한 합성과정은 Scheme 1과 같다.

1) (2s, 3s)-2-Choro-3-methyl pentanoic acid(CMPA)

화합물 CMPA는 Kopenhoefer[14]의 방법에 따라 합성하였다. 즉 500mL 용량의 둥근 바닥 플라스크를 자석식 교반기 위의 ice bath에 고정하고 *l*-Isolencine 250g(0.2mol)과 5N HCl 수용액 360mL를 가하고 교반한다. 액이 맑아지면 질소기류하에서 4℃ 이하로 유지하면서 $NaNO_2$ 20g(0.3mol)의 수용액 50mL를 첨가하고 5시간 동안 반응혼합물을 교반하고 난 후 ice bath를 제거하고 상온에서 24시간 교반한다. $CaCO_3$ 16g을 반응액에 가하고 디에틸에테르로 추출한 다음 유기층을 10 wt% HCl수용액으로 3~4회 세척하고 다시 증류수로 3회 세척한다. 회전증발기로 용매를 증류제거하면 미황색 기름상 액체가 남는다. 이것을 110℃/8mmHg로 감압증류하면 무색 기름상 액체가 얻어진다.

2) 4-[(2s, 3s)-2-Chloro-3-methyl pentanoyloxy] benzaldeyde(CMPOBA)

CMPOBA의 합성은 A. Hassner의 합성방법[15]에 따라 합성하였다. 즉, 위의 실험(1)에서 얻은 CMPA 15.0g(0.1mol)과 dichloromethane(DCM) 300mL를 500mL용량의 둥근바닥 삼구 플라스크에 넣고 질소기류 하에서 N, N-dicyclo hexyl carbodiimide(DCC) 22.7g(0.11mol)과 4-hydroxy benzaldehyde(HBA) 13.4g(0.11mol), 4-pyrrolidino pyridine(4-PP) 1.4g(0.0mol)을 넣고 상온에서 6시간 교반하여 반응시켰다. 반응혼합물을 여과하여 생성된 N, N-dicyclohexyl urea를 제거하고 여액을 5% 초산수용액을 300mL로 3회 추출한 뒤 무수 $MgSO_4$로 건조후 용매를 회전증발기로 증류하였다. 잔류물을 메탄올로 재결정하여 CMPABA 23.4g(0.092mol, 수율 92%)을 얻었다.

[1] $CH_3CH_2\underset{*}{C}H(CH_3)-\underset{*}{C}H(NH_2)COOH + NaNO_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CH_2\underset{*}{C}H(CH_3)-\underset{*}{C}H(Cl)COOH$ [A]

(2S, 3S)-2-chloro-3-methyl pentanoic acid

[2] (A)+HO-C$_6$H$_4$-CHO $\xrightarrow[DCM]{DCC/4PP}$ $CH_3CH_2\underset{*}{C}H(CH_3)-\underset{*}{C}H(Cl)COO$-C$_6H_4$-CHO [B]

4[(2S, 3S)-2-chloro-3-methyl-pentanoyloxy] benzaldehyde

[3] CH_3CONH-C$_6$H$_4$-OH + $C_nH_{2n+1}Br \xrightarrow{NaOH} CH_3CONH$-C$_6H_4$-$OC_nH_{2n+1}$ [C]

4-alkoxyacetanilide

[4] (C)+NaOH $\longrightarrow$ NH_2-C$_6$H$_4$-OC_nH_{2N+1} [D]

4-alkoxyaniline

[5] (B)+(D) $\longrightarrow$ $CH_3CH_2\underset{*}{C}H(CH_3)-\underset{*}{C}H(Cl)COO$-C$_6H_4$-CH=N-C$_6H_4$-$OC_nH_{2n+1}$ [E]

4[(2S, 3S)-2-chloro-3-methylpentanoyloxy] benzyliden-4′-alkoxyaniline

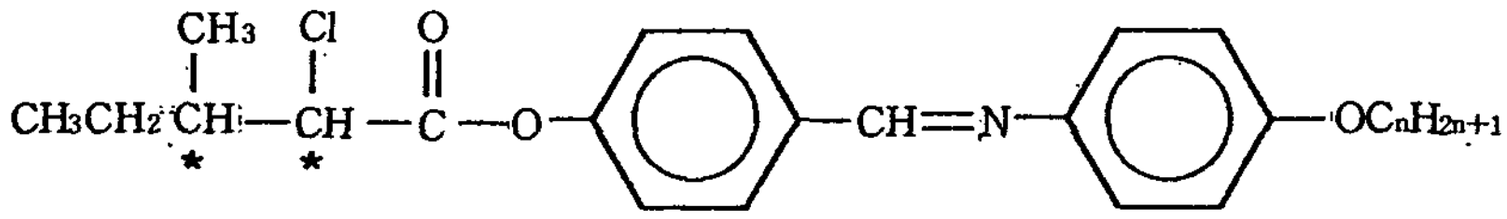
Scheme 1. Synthetic process.

3) 4-Alkoxy aniline류(AOA)

4-Acetaminophenol을 출발물질을 한 AOA류 화합물 5종은 L, Liebert의 합성방법[16]에 의하여 5종을 합성하였다. 즉 환류냉각기, 적가깔때기, 건조 염화칼슘관 및 질소도입관을 장치한 4-acetaminophenol 30.2g(0.2mol)을 에탄올 50mL에 녹인 다음 냉각하고 14g의 KOH를 에탄올 소량에 녹인 용액을 적가한다. N-alkyl bromide를 각각 0.22mol씩 50mL의 에탈올에 희석하여 적가한다. 즉 1-hexyl bromide 36.3g (0.22mol). 1-octyl bromide 42.5g(0.22mol), 1-decyl bromide 48.6g(0.22mol), 1-dodecyl bromide 54.8g(0.22mol) 및 1-tetradecyl bromide 61.0g (0.22mol) 각각 적가하고 1시간 환류시킨 다음 증류수 50mL씩을 가하였다. 반응물은 냉각한 후 생성된 4-alkoxy acetanilide류 5종을 에탄올로 재결정하여 5종의 AOA류를 에탄올을 용매로 과량의 KOH수용액으로 가수분해하여 5종의 AOA류를 약 80%의 수율로 얻었다.

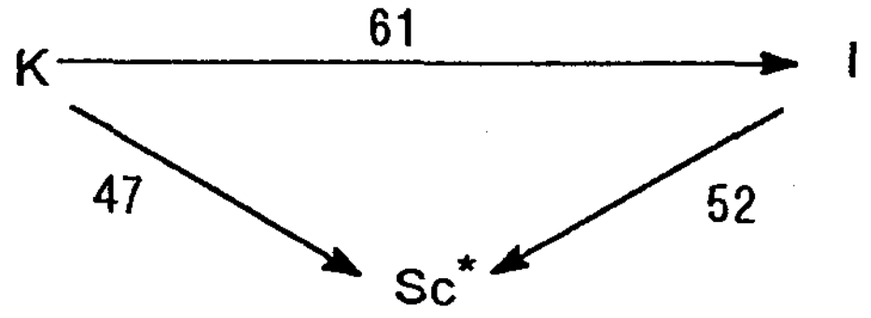
4) 4-[2s, 3s)-2-chloro-3-methyl pentanoyloxy benzylidene]-4-alkoxyaniline(CMPBAn)

본 연구에서의 최종화합물과 CMPBA 5종은 쉬프염기의 형성반응[17]이므로 Dean and Stark장치를 이용하여 반응시켰다. 즉 실험(2)에서 얻은 CMPBA 12.7g(0.05mol)과 실험(3)에서 얻은 AOA류 5종 즉, 1-hexyloxy aniline 10.6g(0.055mol), 1-octyloxy aniline 12.2g(0.055mol), 1-decyloxyaniline 13.7g

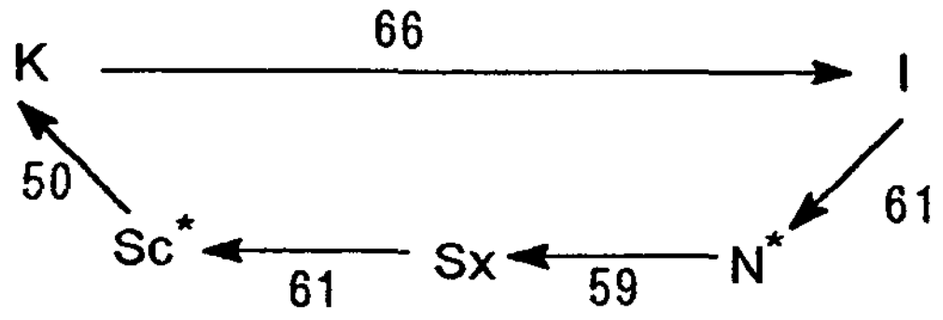


(n=6, 8, 10, 12, 14)

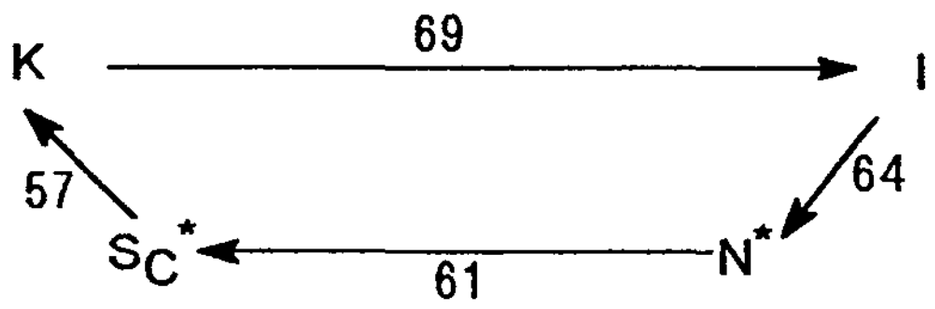
CMPBA$_6$: (C_6)



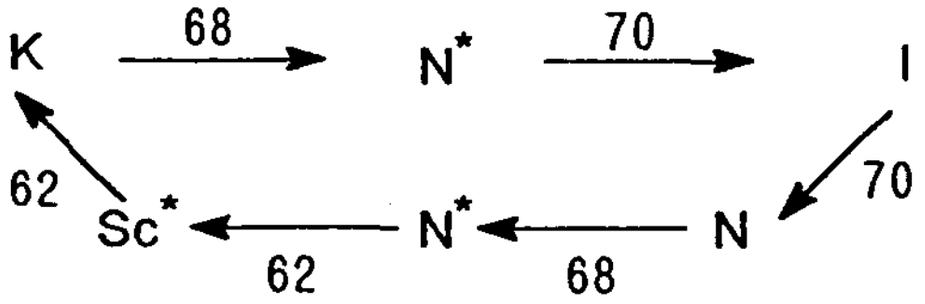
CMPBA$_8$: (C_8)



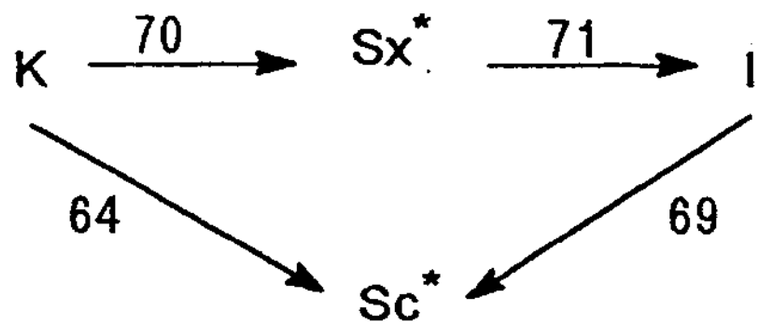
CMPBA$_{10}$: (C_{10})



CMPBA$_{12}$: (C_{12})



CMPBA$_{14}$: (C_{14})



Scheme 2. Phase transition temperature of synthetic compound.

Table 1. Analytical data of synthethic compounds

Compond	Formula	MW	Form	Elementary analysis								Yield (%)
				Dalc.				Found				
				C	H	N	O	C	H	N	O	
CMPA	$C_6H_{11}O_2Cl$	150.5	liq.	47.8	7.9	–	21.3	47.6	8.1	–	21.4	82
CMPOBA	$C_{13}H_{15}O_3Cl$	254.5	oily liq.	61.3	6.4	–	18.9	61.2	6.5	–	18.9	92
AA_6	$C_{12}H_{19}NO$	193.0	milky wax	74.6	10.6	7.3	8.3	74.5	10.7	7.3	8.4	88
AA_8	$C_{14}H_{23}NO$	221.0	milky wax	76.0	11.2	6.3	7.2	75.9	11.4	6.2	7.3	90
AA_{10}	$C_{16}H_{27}NO$	249.0	milky wax	77.1	11.7	5.6	6.4	76.9	11.8	5.5	6.5	89
AA_{12}	$C_{18}H_{31}NO$	277.0	milky wax	78.0	12.1	5.1	5.8	77.8	12.0	5.1	5.8	87
AA_{14}	$C_{20}H_{35}NO$	305.0	milky wax	78.7	12.4	4.6	5.2	78.8	12.5	4.5	5.3	91
$CMPBA_6$	$C_{25}H_{32}NO_3Cl$	420.0	milky soilid	69.8	8.0	3.3	11.2	69.6	8.2	3.2	11.3	85
$CMPBA_8$	$C_{27}H_{32}NO_3Cl$	457.5	milky soilid	70.8	8.5	3.1	10.5	70.8	8.7	3.1	10.6	88
$CMPBA_{10}$	$C_{29}H_{40}NO_3Cl$	485.5	milky soilid	71.7	8.9	2.9	9.9	71.5	8.9	3.0	9.8	84
$CMPBA_{12}$	$C_{31}H_{44}NO_3Cl$	513.5	milky soilid	72.4	9.3	2.7	9.3	72.3	9.4	2.7	9.4	83
$CMPBA_{14}$	$C_{33}H_{48}NO_3Cl$	541.2	milky soilid	73.1	9.6	2.6	8.9	72.9	9.8	2.5	9.0	89

Table 2. Infrared absorption bands of synthethic compound

Compound	-CH	-C-Cl-	-C=O-	$-NH_2$	-CH=N-
CMPA	2968	863	1750	–	–
CMPOBA	2971 (2879*)	864	1778 (1708*)	1207	–
AA_6	2931	–	–	1236	–
AA_8	2924	–	–	1236	–
AA_{10}	2917	–	–	1235	–
AA_{12}	1917	–	–	1235	–
AA_{14}	2915	–	–	1235	–
$CMPBA_6$	2917	839	1770	1251	1624
$CMPBA_8$	2925	837	1770	1255	1624
$CMPBA_{10}$	2920	837	1770	1254	1624
$CMPBA_{12}$	2918	837	1770	1252	1624
$CMPBA_{14}$	2918	841	1759	1252	1624

* aldehyde

(0.055mol), 1-dodecyloxyaniline 15.2g(0.055mol) 및 1-tetradecyloxyaniline 16.8g(0.055mol)을 각각 *p*-toluene sulfonic acid 0.2g을 넣고 벤젠을 용매로 하여 반응시켰다. 반응화합물을 냉각후 $NaHCO_3$ 수용액 및 증류수로 세척한 후 회전증발기로 용매를 증류하여 제거한 후 에탄올로 재결정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

본 연구에서 합성한 각 단계 화합물 및 최종물질인 4-[(2s, 3s)-2-chloro-3-methyl pentanoyloxybezylidene]-4′-alkoxyaniline(CMPBA)류 5종에 대하여 IR ^1H NMR 및 원소분석을 행하였으며 편광현미경을 통하여 온도변화에 따른 상변화를 관찰하였다.

1. 합성결과

최종 합성화합물인 CMPBA류 5종을 얻기까지 각

Table 3. ^1H NMR chemical shift of synthetic compound(ppm form TMS)

Compound	t, 3H $-CH_2\underline{CH_3}$	d, 3H $-CH\underline{CH_3}-C_2H_5$	m, 2H $-\underline{CH_2}CH_3$	m, 1H $-C\underline{H}CH_3$	m, 1H $-C\underline{H}Cl-COOH>$	m, 2h $OCH_2\underline{CH_2}->$	t, 2H $OCH_2->$	s, 1H $C\underline{H}=N<$
CMPA	0.90	0.97	1.27	2.03	4.13	–	–	–
CMPOBA	0.89	0.97	1.25	2.24	4.42	–	–	–
AA_6	0.89	–	1.23	–	–	1.68	3.81	–
AA_8	0.89	–	1.24	–	–	1.69	3.80	–
AA_{10}	0.89	–	1.23	–	–	1.68	3.81	–
AA_{12}	0.89	–	1.23	–	–	1.68	3.80	–
AA_{14}	0.89	–	1.24	–	–	1.70	3.80	–
$CMPBA_6$	0.88	0.97	1.30	2.23	4.44	1.79	3.87~4.06	8.45
$CMPBA_8$	0.91	0.98	1.30	2.24	4.45	1.79	3.88~4.07	8.46
$CMPBA_{10}$	0.89	0.97	1.31	2.23	4.43	1.79	3.88~4.04	8.46
$CMPBA_{12}$	0.88	0.97	1.30	2.20	4.44	1.84	3.87~4.07	8.45
$CMPBA_{14}$	0.87	0.97	1.31	2.20	4.44	1.80	3.88~4.06	8.45

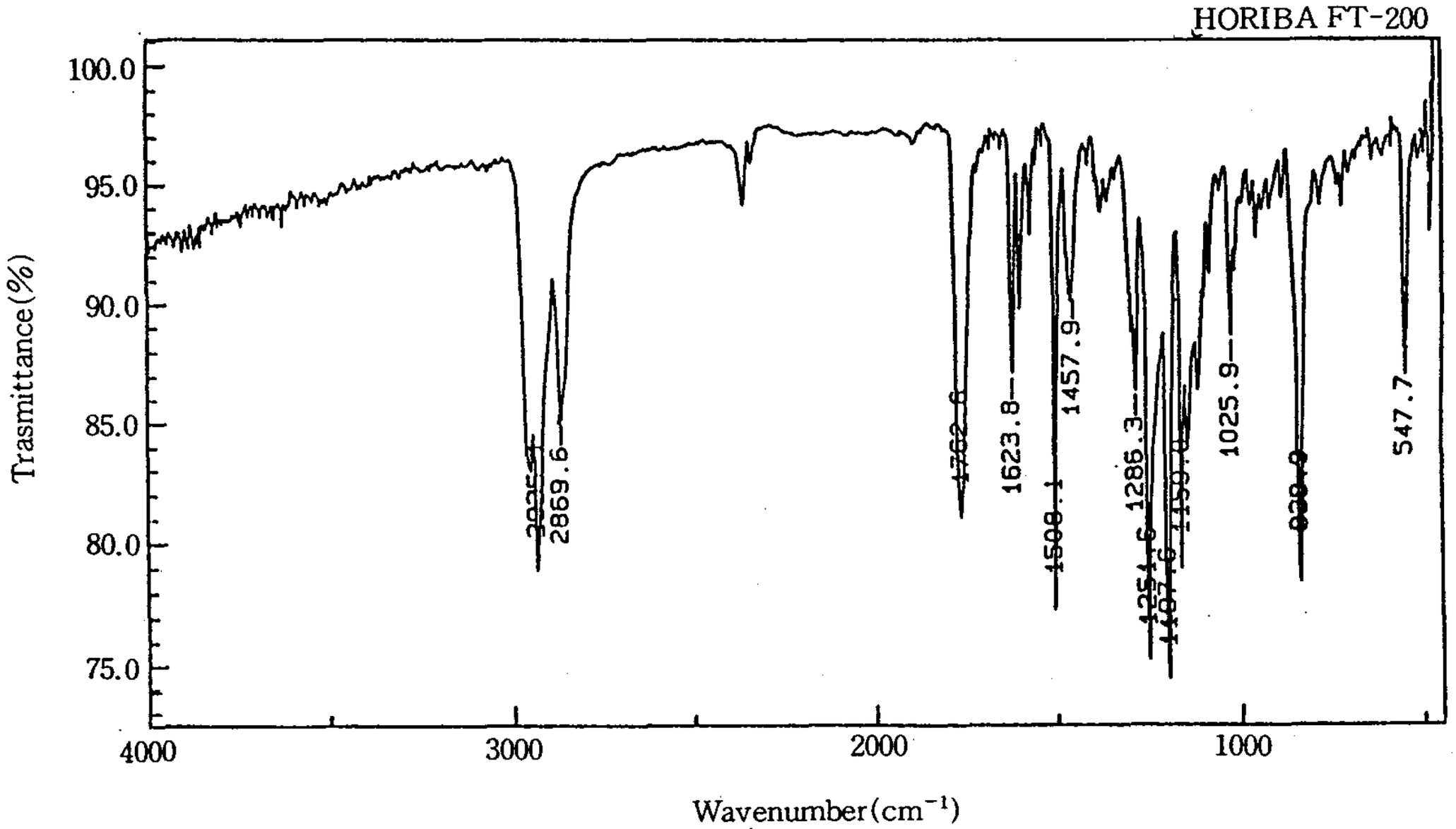


Fig. 1. IR Spectrum of $CMPBA_6$.

단계별 합성결과는 다음과 같다.

1) (2s, 3s)-2-Chloro-3-methyl pentanoic acid(CMPA)

앞의 Koppenhoefer의 방법[14]에 의해 얻은 CMPA는 맑은 오일상 액체이며 적외선 스펙트럼에서 3,400cm^{-1}부근의 $-NH_2$피크가 사라지고 새로 형성된 -C-Cl결합의 피크가 864cm^{-1}에서 확인되었다. ^1H NMR 분석결과 Table 3에서 보는 바와 같이 각각의 결합위치에 대한 특성피크를 확인하였다.

2) 4-[(2s, 3s)-2-chloro-3-methyl

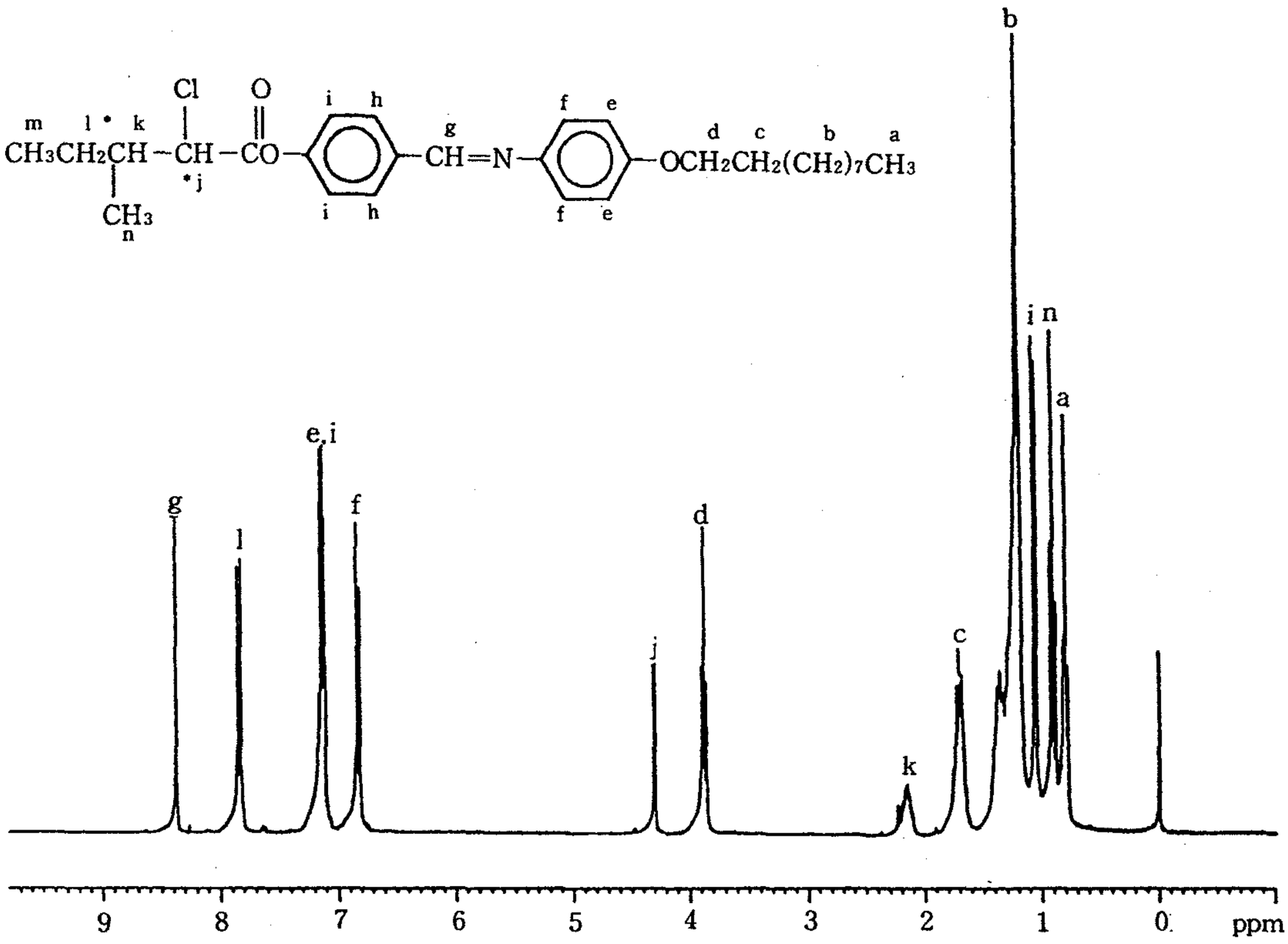


Fig. 2. ^{1}H NMR Chemical shift of CMPBA10.

pentanoyloxy] benzaldehyde(CMPOBA)

A. Hassner의 합성방법[15]에 의해 CMPOBA를 92%의 수율로 얻었으며 점성이 있는 연한 미색의 액체상이었다. 에스테르 결합형성에 의한 C=O 결합의 흡수진동이 1,778cm^{-1}에서, 알데히드의 C=O 결합에 의한 흡수진동이 1,778cm^{-1}에서 관찰되었다. ^{1}H NMR의 측정에서는 방향족 고리 수소에 대한 시그날이 7.21ppm과 7.92ppm에서 확인되었고 알데히드의 수소에 대한 시그날은 8.92ppm부근에서 확인하였다.

3) 4-Alkoxy aniline(AAn)

L, Liebert의 방법[16]에 의해 생성물을 얻었으며 수율은 87~91%범위였다.

출발물질이 아세트 아미노펜이므로 탈아세틸화 시켜서 단계별로 확인하였고 목적 화합물인 AA류는 적외선스페트라에 의해 형성된 에테르결합의 흡수진동이 1,235cm^{-1}에서 아미노기의 흡수피크를 3,363cm^{-1}에서 확인하였다. ^{1}H NMR에서도 Table 3에서 보는 바와 같이 지방족 알킬사슬이 특성 피크와 방향족 특성 피크 등을 확인하였다.

4) 4-[(2s, 3s)-2-chloro-3-methyl pentanoyloxy benzylidene]-4′-alkoxy aniline(CMPBAn)

쉬프염기의 형성반응은 탈수반응이므로 형성수단이 다양하다. 본 연구에서는 Dean and stark 증류장치를 이용하여 벤젠을 용매로 반응시켰다. 얻어진 5종의 쉬프염기류는 모두 유백색의 고체상태로 얻었다. 적외선 스펙트럼 분석결과 새로 형성된 CH=N-결합의 피크를 1,624cm^{-1}에서 확인하였다. ^{1}H NMR분석결과도 Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와 같이 -CH=N-의 수소에 대한 시그날이 8.45ppm에서 확인할 수 있고 분자구조상의 각각의 수소에 대한 시그날을 확인하였다.

3. 편광현미경 관찰결과

합성한 쉬프염기류 5종에 대하여 온도 변화에 따른

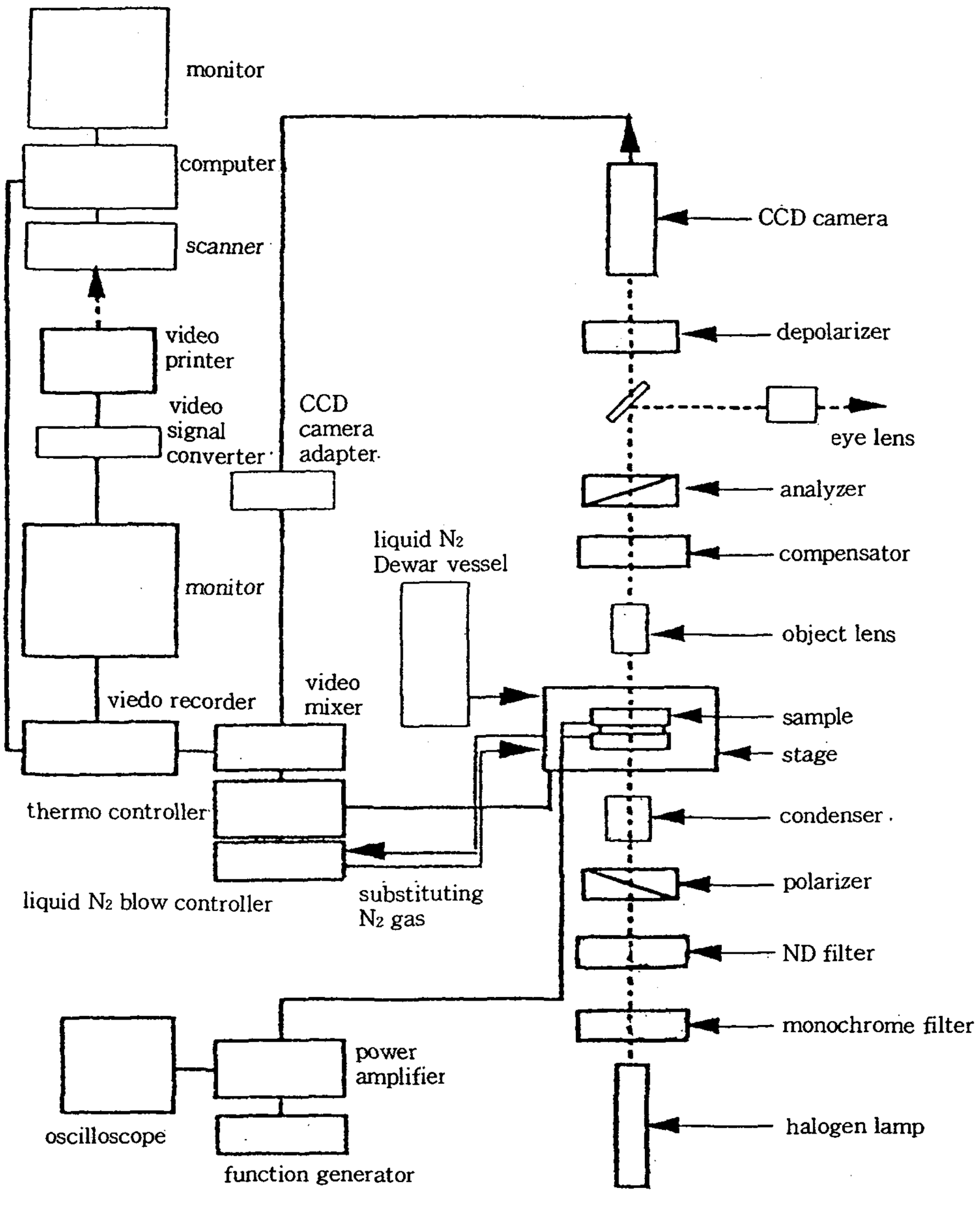


Fig. 3. Block diagram of observation system.

액정상의 전이온도를 관찰한 결과 모두 모노트로픽 액정임을 확인하였다. 이 결과는 Scheme 2에 도시한 바와 같다. n=6인 $CMPBA_6$은 승온시에 61℃에서 완전히 녹아 등방성 액체(Isotropic liq.)가 되었고, 다시 온도를 서서히 내림에 따라 25℃에서 Sc*상이 나타났고 47℃에서 결정하였다. 나타났던 Sc*(카이랄 스메틱C)상의 사진은 Fig. 3에서 보는 바와 같다. n=8인 $CMPBSA_8$의 경우는 승온시에 66℃에서 Iso 상이 되었고 온도를 2℃ /min의 속도로 내림에 따라 61℃에서 N*(카이랄 네마틱) 상이 59℃에서 Sc*상이 관찰되었고 50℃에서 결정화되었다.

n=12인 $CMPBA_{12}$의 경우로 승온시에 68℃에서 N

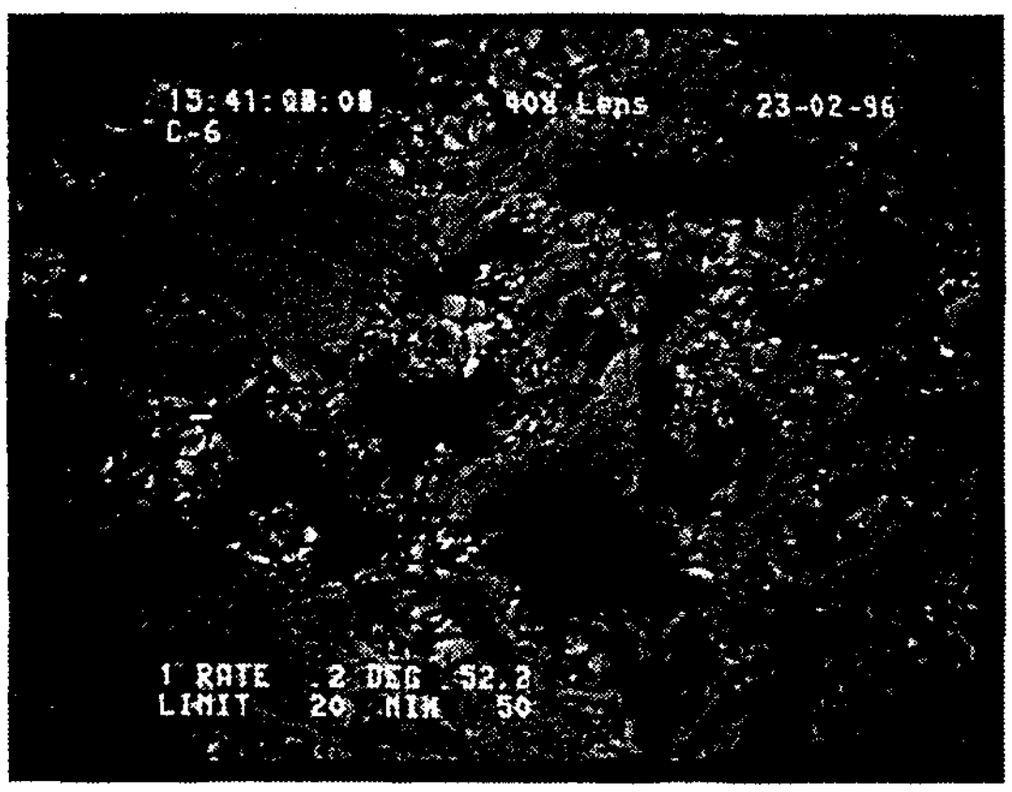


Fig. 4. Optical polarizing micrographs of $CMPAB_6$. (cooling scan, 0.2℃min^{-1})

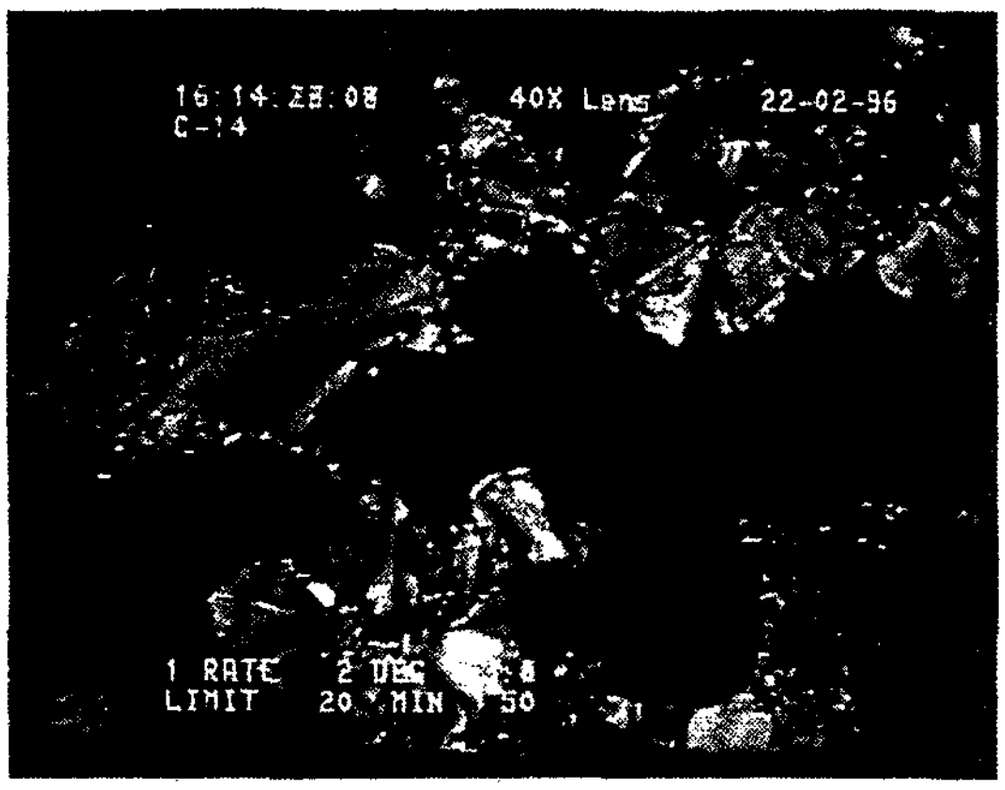


Fig. 6. Optical polarizing micrographs of $CMPAB_{14}$. (cooling scan, 0.2℃min^{-1})

Fig. 5. Optical polarizing micrographs of $CMPAB_{10}$. (cooling scan, 0.2℃min^{-1})

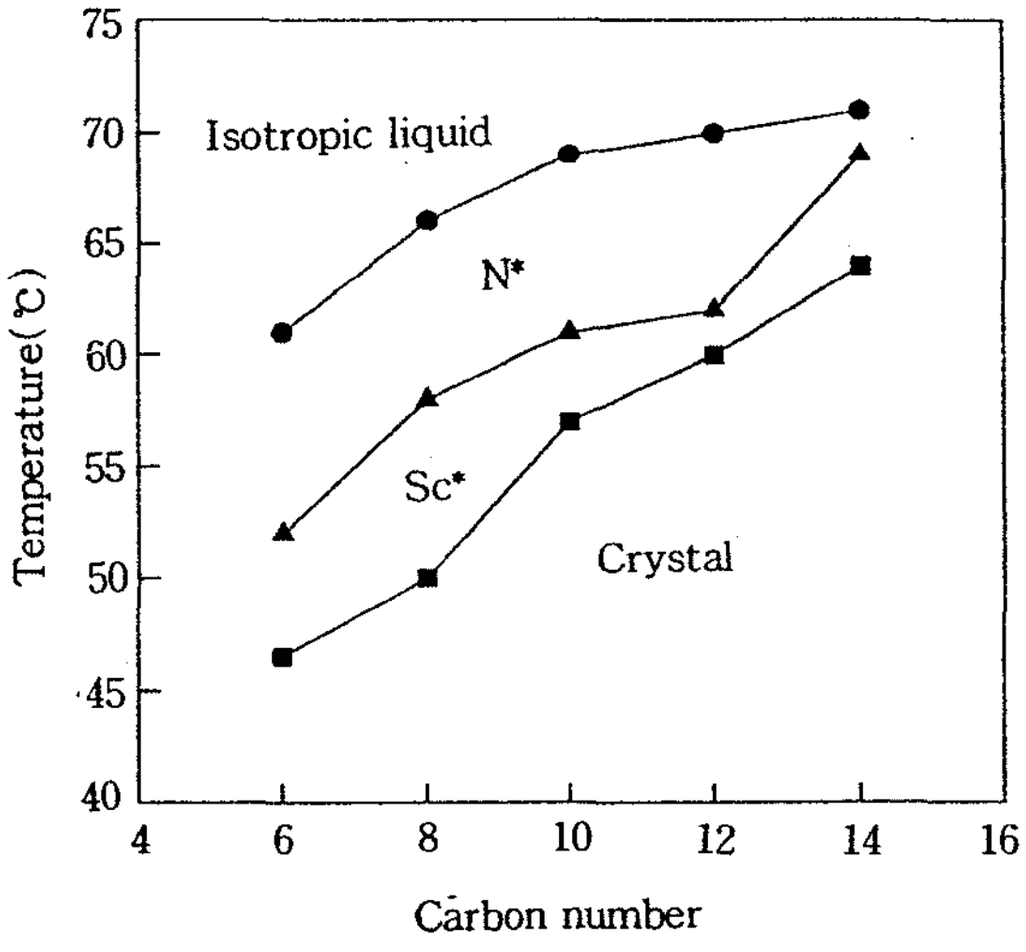


Fig. 7. Transition temperature versus the carbon number of alkyl chains.

상이 나타났고 70℃에서 Iso상이 되었다. 냉각시에는 70℃에서 N상이 나타났고, 68℃에서 N*상이 62℃에서 Sc*상이 나타났으며 60℃에서 결정화되었다.

n=14인 $CMPBA_{14}$의 경우는 승온시에 70℃에서 나타났으며 71℃에서 Iso상이 되었다. 냉각시에는 69℃에서 Sc*상이 나타났으며 64℃에서 결정화되었다. 이 화합물 5종의 편광현미명 사진 중 3개는 Fig. 4, 5, 6에 나타내었다. 또한 Fig. 7에서 보는 바와 같이 합성화합물 5종의 온도변화에 따른 상전이온도는 알킬사슬의 길이 변화에 따라 일관성 있는 변화를 나타내고 있으며 CMPBAn 5종 모두가 카이랄 스메틱 C 상을 나타내고 있다.

문 헌

1. N. A. Clark and S. T. Lagerwall : *Appl. Phys. Lett.*, 36, 899(1980).
2. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and Pl Keller : *J de Phys.*, 36, 69(1975).
3. M. Schadt and W. Helfrich : *Appl. Phys Lett.*, 18, 127(1971).
4. T. J Scheffer and Nehring : *Appl, Phys. Lett.*,

45, 1021(1984).
5. I. V. Ovchinnikov, Yu. G. Galymetdimov, G. I. Ivanova, and L. M. Yagfarova, *Doki, Akad, Nauk, SSSR,* 276, 126, [Chem](1984).
6. Yu. G. Galyametdinov, D. Z.Zakieva, and I. V, Ovchinnikov, *Izv. Akad. Nauk, Ser. Khim.,* 491(1988).
7. M. Marcos, p. Romero, and J. L. Serrano, *J. Chem, Soc., Chem.,* Commum, 1641(1989).
8 N. Hoshino, H. Murakami, Y. Matsunaga, T. Inabe, and Y. Maruyama, *Inorg. Chem.,* 29, 1177(1190).
9. U. Carisok A. Roviette, and A Sirigu, *Liq. Cryst.,* 7, 421(1990).
10. *Ibid,* 431(1990).
11. E. Bui, J. P. Bauylem F. Derez, L. Lieert, and J, Courtieu, *Liq. Cryst, Liq.,* 8, 513(1990)
12. Duncan W. Bruce, and Xiao-Hua Liu, J. Chem, *Soc., Chem. Commun.,* 727(1994).
13. *Ibid,* 1309(1994).
14. Koppenhoefer, B., and Schurig, V., J. org. synth.,66 151(1987).
15. Alfred Hassner and Vazken Alexanian, *Tetrahedron Lett.,* 46, 4475(1978).
16. P. Keller and L. Liebert, Liq. Cryst, L. Liebert(Academic, New York,(1978), p.20
17. R. L. Bennett, M. I. Bruce, B. L Goodall. M, Z. Iqbal and F. G. A stone., *J. Chem Soc.,* Dolton Trans., 1787(1972).