Appl. Chem. Eng., Vol. 30, No. 2, April 2019, 247-253
https://doi.org/10.14478/ace.2019.1009

Article

페닐고리의 4-, 3,5-, 또는 3,4,5-위치에 아조-메소젠기를 갖는 반응성 액정화합물의 합성 및 특성

박종률*, · 윤두수*** · 방문수*,†**

*공주대학교 신소재공학부, **호주 퀸즐랜드 공과대학교 과학 및 공학부, ***조선이공대학교 생명환경화공과
(2019년 2월 2일 접수, 2019년 2월 19일 심사, 2019년 3월 7일 채택)

Synthesis and Characterization of Reactive Liquid Crystalline Compounds with Azo-mesogenic Groups at the 4-, 3,5-, or 3,4,5-Positions of Phenyl Ring

Jong-Ryul Park*,, Doo-Soo Yoon***, and Moon-Soo Bang*,†**

**Division of Advanced Materials Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea*
***School of Chemistry, Physics and Mechanical Engineering, Science and Engineering Faculty, Queensland University of Technology, Queensland 4000, Australia*
****Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering, Chosun College of Science & Technology, Gwangju 61452, Korea*
(Received February 2, 2019; Revised February 19, 2019; Accepted March 7, 2019)

초 록

본 연구에서는 분자 내 하나의 페닐고리의 4-, 3,5-, 또는 3,4,5- 위치에 아조-메소젠기가 각각 결합된 화합물들을 합성하고 이들의 액정성 및 광화학성에 대하여 조사하였다. Azo1과 Azo2 계열의 화합물은 각각 선형과 평면형의 구조이며, Azo3 계열의 화합물은 비교적 부피가 큰 구조를 하고 있는 것으로 조사되었다. 화합물 BA-Azo2와 BA-Azo3는 액정성을 나타내지 않았고, BE-Azo1와 BE-Azo2는 단방성 액정성을, 나머지 화합물들은 양방성 액정성을 나타냈다. 이러한 액정 거동은 분자 내 아조-메소젠기의 존재로부터 부여된 것으로 액정성을 나타내는 대부분의 화합물들은 스멕틱상을 형성하였다. 그리고 모든 RM-AzoX 화합물들은 분자 내 아조기의 존재로 인하여 광 이성질현상을 나타냈으며, 광 이성질화 속도는 RM-Azo3 < RM-Azo1 < RM-Azo2의 순서로 조사되었으며, 이는 아조벤젠기 주위의 입체 장애에 의존하는 것으로 생각된다. 이러한 결과들로부터, 화합물의 액정성과 광화학적 성질들은 분자 내 페닐고리에 결합된 아조-메소젠기의 결합위치나 개수에 기인한다는 것을 알 수 있었다.

Abstract

In this study, compounds with azo-mesogenic groups at 4-, 3,5-, or 3,4,5-positions of one phenyl ring were synthesized, and their liquid crystallinity and photochemistry were investigated. The compounds in the Azo1 and Azo2 series had linear and planar geometries, respectively, while those in the Azo3 series had relatively bulky structures. Compounds of BA-Azo2 and BA-Azo3 did not show any liquid crystallinity. Compounds of BE-Azo1 and BE-Azo2 exhibited a monotropic liquid crystallinity, while the other compounds showed an enantiotropic liquid crystallinity. The liquid crystalline behavior was imparted by the azo-mesogenic groups, and most of the liquid crystalline compounds formed a smectic phase. All the RM-AzoX compounds exhibited photoisomerism because of the presence of the azo groups in the molecule. The rate of photoisomerization followed the order of RM-Azo3 < RM-Azo1 < RM-Azo2 and was considered to depend on the steric hindrance around the azobenzene groups in the molecule. These results suggest that the liquid crystallinity and photochemical property of the compounds are affected by the position or the number of azo-mesogenic groups phenyl ring of the molecule.

***Keywords**: Azobenzene, Paired mesogenic, Photoisomerization, Reactive liquid crystal*

1. 서 론

액정물질은 액정 형성의 기본구조인 메소젠 단위를 포함하고 있는 분자들의 집합체로써, 분자의 크기, 메소젠의 종류, 결합 위치, 배향 등에 따라 특성이나 응용분야가 달라진다. 일반적으로 저분자 액정화합물은 기능성 재료로, 액정고분자는 고성능 재료로 응용되고 있으나 근래에 들어와, 기능성 메소젠기를 고분자의 곁사슬 또는 주사슬-곁

† Corresponding Author: Kongju National University,
Division of Advanced Materials Science and Engineering, Cheonan 31080, Korea
Tel: +82-41-521-9394 e-mail: msbang@kongju.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2019 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

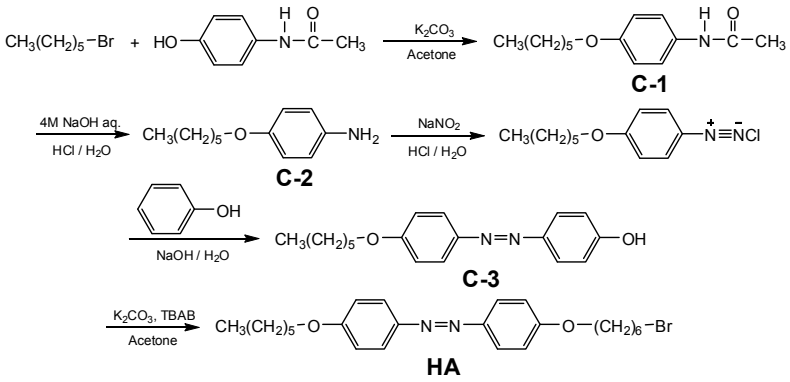

Figure 1. Synthesis routes of compound HA.

사슬에 결합시켜 액정성과 기능성을 발현시키기 위한 연구들이 끊임없이 시도되고 있다[1-6].

특히, 액정성과 광 기능성을 동시에 나타낼 수 있는 작용기로서 아조벤젠기를 들 수 있으며, 이는 적절한 파장의 빛에 의해 *trans-cis* 이성질화 현상을 나타내는 그룹이다. 직선 구조의 *trans* 이성질체는 메소젠기로서 역할을 하지만, 굽은 구조의 *cis* 이성질체는 메소젠기로서의 역할을 하지 못하므로 액정상 온도 영역에 있는 아조벤젠 화합물에 자외선/가시광선을 조사하면 액정과 등방성 간의 상전이를 조절할 수 있다[7-9]. 아조벤젠의 이러한 광학적 거동을 이용하여 광 스위치 소자, 광학 정보 저장 장치, 스마트 섬유, 인공 근육 등과 같은 분야에서의 적용을 위하여 많은 연구들이 진행되고 있다[10-15]. 아조벤젠기와 같은 광 작용기를 갖는 화합물들이 광에 보다 효율적으로 반응하여 향상된 광 기능성을 나타내기 위해서는 분자 내 큰 농도의 광 작용기와 입체장애가 적은 구조가 유리하다. 따라서 분자 내의 기능성 작용기들의 농도를 크게 하고, 액정상 온도 영역에서, 메소젠기들이 수월하게 응집할 수 있도록 쌍 구조(paired structure)의 기능성 메소젠기를 갖도록 한 화합물들은 사용조건에서 향상된 기능성과 안정한 액정상을 동시에 나타낼 수 있어 재료로써의 응용 가능성을 높일 수 있다[16,17]. 또한, 고분자에 기능성과 액정성을 효과적으로 부여하기 위해서는 기능성 메소젠기와 중합이 가능한 작용기를 함께 갖는 반응성 메소젠 화합물(reactive mesogenic compounds)을 사용할 수 있으며, 반응성 메소젠 화합물의 독특하고 다양한 액정거동은 그 자체로도 연구자들의 관심을 받고 있다[18-21].

본 연구에서는 분자 내 하나의 페닐고리의 4-, 3,5-, 또는 3.4.5-위치에 아조-메소젠기가 각각 결합된 화합물들을 합성하고, 합성된 화합물들의 화학구조가 액정성과 광화학성에 미치는 영향들에 대하여 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 시약

본 연구를 위해 사용된 시약으로 1-브로모헥세인와 1,6-다이브로모헥세인은 Aldrich사 제품을, 4'-하이드록시아세트아닐리드, 에틸-4-하이드록시벤조에이트, 메틸-3,5-다이하이드록시벤조에이트, 에틸 갈레이트(ethyl gallate), 아릴알코올, 테트라-*n*-부틸암모늄 브로마이드(TBAB, tetra-*n*-butylammonium bromide)는 TCI사 제품을 사용하였다. 싸이오닐클로라이드($SOCl_2$)과 피리딘은 문헌[22]을 참고하여 정제 후 사용하였다.

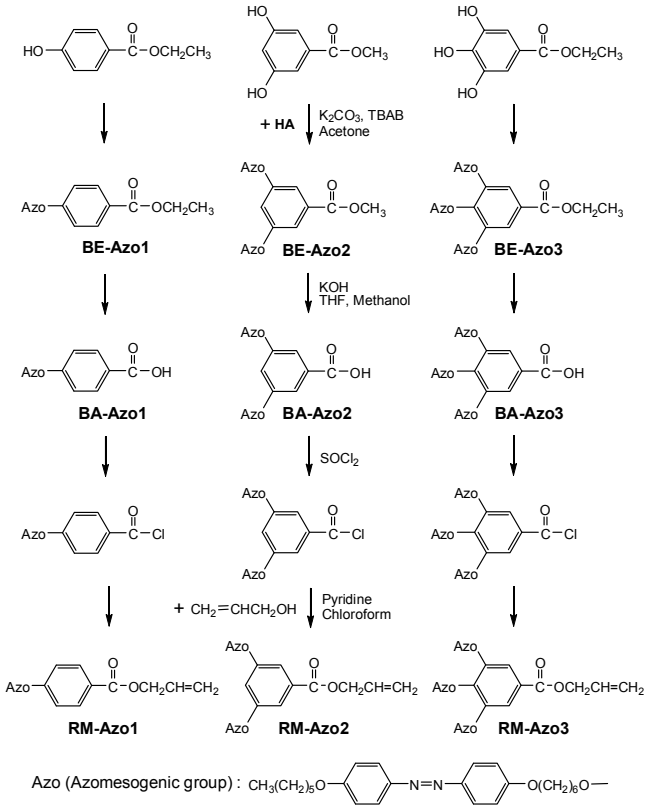

Figure 2. Synthesis routes of RM-AzoX.

2.2. 합성

Figure 1은 화합물인 4-[(6-브로모헥실)옥시]-4'-헥실옥시아조벤젠의 합성 경로를, Figure 2는 반응성 메소젠 화합물들의 합성 경로를 나타냈다. 본 논문에서는 합성된 화합물들의 이름을 간단히 표현하기 위하여 분자 내에 결합되어 있는 4-(1,6-다이옥시헥사메틸렌)-4'-헥실옥시아조벤젠기를 아조-메소젠기(azo-mesogenic group)로 간단히 표기하였다. 그리고 아조-메소젠기가 결합된 벤조에이트 화합물은 BE-AzoX로, 벤조산 화합물은 BA-AzoX로, 알릴기가 결합된 반응성 메소젠 화합물은 RM-AzoX로 나타냈다. 여기에서 X는 분자 내에 결합되어 있는 아조-메소젠기의 개수(1, 2, 또는 3)를 의미한다. 특히, 화합물들의 합성은 세 단계, 즉, BE-X, BA-X, RM-X의 경로로 진행되었고, 각 단계의 화합물들은 유사한 방법으로 합성되었기 때문에 Azo3을 갖는 화합

물들의 합성방법을 예를 들어 기술하였다.

2.2.1. 4-(Hexyloxy)phenyl acetamide, (C-1)의 합성

냉각기 장착된 1,000 mL 반응기에 4-아세트아미드 페놀 27.47 g (1.8 × 10^{-1} mol), 1-브로모헥세인 30 g (1.8 × 10^{-1} mol), K_2CO_3 75.35 g (5.4 × 10^{-1} mol)을 아세톤 600 mL에 용해시킨 후 강하게 교반하며 24 h 동안 반응시킨다. 반응 후, 반응물 내의 아세톤은 감압증류에 의하여 어느 정도 제거되고, 농축된 반응물은 차가운 증류수에 부어져 침전 생성물이 얻어졌다. 생성된 침전물은 증류수로 수차례 세척되고 진공건조기 내에서 건조되었다. 수득률: 77%, 용융점: 107 ℃, IR 스펙트럼(KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,290, 3,255 (N-H, amide), 3,079 (CH, Ar), 2,955 (CH, Al), 1,661 (C=O, amide), 1,234, 1,177 (C-O). ^{1}H-NMR 스펙트럼(CF_3COOD-*d*, ppm): 10.1 (1H, N-H, amide), 7.5 (2H, ArH-N), 7.0 (2H, ArH-ether), 4.1 (2H, O-CH_2), 2.0 (3H, carbonyl-CH_3), 1.3~1.8 (8H, CH_2), 0.9 (3H, CH_3).

2.2.2. 4-Hexyloxy aniline, (C-2)의 합성

냉각기 장착된 1,000 mL 반응기에 4-(헥실옥시)페닐 아세트아마이드 (C-1) 15 g (1.8 × 10^{-1} mol)을 메탄올 600 mL에 용해시키고, 35% 염산 200 mL를 추가하여 80 ℃에서 10 h 동안 반응시킨다. 반응 종결 후, 메탄올을 감압증류하여 제거하고 용액의 온도를 실온으로 유지하면서 4M NaOH 수용액을 가하면 침전물이 생성된다. 생성된 침전물은 증류수로 수차례 세척되고 진공건조기 내에서 건조되었다. 수득률: 77%, 용융점: 44 ℃, IR 스펙트럼(KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,400, 3,225 (NH_2), 3,050 (CH, Ar), 2,950 (CH, Al), 1,254 (C-O, ether). ^{1}H-NMR 스펙트럼(CF_3COOD-*d*, ppm): 6.8 (2H, ArH-ether), 6.7 (2H, ArH-N, amine), 5.3 (2H, N-H), 4.1 (2H, O-CH_2), 1.3~1.8 (8H, CH_2), 0.9 (3H, CH_3).

2.2.3. 4-[(4-Hexyloxyphenyl)azo]phenol, (C-3)의 합성

드롭핑 펀넬이 장착된 300 mL 반응기에 4-헥실옥시아닐린(C-2) 12.0 g (6.2 × 10^{-2} mol)을 넣고 16.5% 염산 120 mL에 용해시키고, 얼음중탕을 이용하여 반응물의 온도를 0 ℃로 맞추고 교반시킨다. 다른 용기에 미리 준비된 $NaNO_2$ 5.12 g (7.4 × 10^{-2} mol)이 용해된 수용액 60 mL를 반응기 내로 천천히 가하여 4-헥실옥시벤젠다이아조늄 클로라이드를 생성시킨다. 또 다른 용기에 페놀 5.84 g (6.2 × 10^{-2} mol)과 NaOH 18.0 g (2.3 × 10^{-1} mol)을 증류수 60 mL에 용해시킨 용액을 제조하고, 이 용액의 온도를 5 ℃ 이하로 유지하면서 반응기 내로 가하여 30 min 동안 반응시킨다. 반응 후, 생성된 침전물은 증류수로 수차례 세척되고 진공건조기로 건조된 후, 다이클로로메테인(DCM)에 용해시켜 컬럼크로마토그래피로 정제되었다. 수득률: 84%, 용융점: 105 ℃, IR 스펙트럼(KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,400 (OH), 3,050 (CH, Ar), 2,950 (CH, Al), 1,470 (N=N). ^{1}H-NMR 스펙트럼(CF_3COOD-*d*, ppm): 7.8~8.1 (2H, ArH-N=N), 7.0~7.2 (4H, ArH-ether), 4.0 (2H, O-CH_2), 1.7~1.8 (2H, O-CH_2-CH_2), 1.3~1.4 (6H, CH_2), 0.9 (3H, CH_3).

2.2.4. 4-[(6-bromohexyl)oxy]-4'-hexyloxy azobenzene, (HA)의 합성

냉각기가 장착된 500 mL 반응기에 1,6-다이브로모헥세인 60.0 g (2.46 × 10^{-1} mol), K_2CO_3 18.45 g (1.34 × 10^{-1} mol), TBAB 0.43 g (1.34 × 10^{-3} mol)을 아세톤 500 mL에 용해시킨 후, 다른 용기에 4-[(4-헥실옥시페닐)아조]페놀 13.3 g (4.45 × 10^{-2} mol)을 아세톤 200 mL에 용해시켜 반응기 내로 천천히 가하고 24 h 동안 환류시킨다. 반응 후, 아세톤 약 450 mL를 감압 하에서 제거하고 증류수에 떨어뜨려 생성물을 침전시키고, 이를 여과하여 증류수로 수차례 세척하여 건조시킨 후, 아세톤으로 재결정하였다. IR (KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,070 (C-H, Ar), 2,941 (C-H), 1,473 (N=N), 1,250 (C-O), 646 (C-Br). ^{1}H-NMR (CF_3COOD-*d*, ppm): 8.1 (4H, ArH-N=N), 7.3 (4H, ArH-O), 4.3 (4H, O-CH_2), 3.5 (2H, Br-CH_2), 2.0-1.4 (16H, CH_2), 1.0 (3H, CH_3).

2.2.5. Ethyl 3,4,5-tri(azo-mesogenic group)benzoate, (BE-Azo3)의 합성

냉각기가 장착된 1,000 mL 반응기에 4-[(6-브로모헥실)옥시]-4'-헥실옥시아조벤젠(HA) 20.0 g (4.33 × 10^{-2} mol), K_2CO_3 18.0 g (1.3 × 10^{-1} mol), TBAB 0.42 g (1.3 × 10^{-3} mol) 에틸 갈레이트 2.39 g (1.31 × 10^{-2} mol)을 아세톤 700 mL에 용해시킨 후 48 h 동안 환류시킨다. 반응 후, 아세톤 약 500 mL를 감압 하에서 제거하고 증류수에 떨어뜨려 생성물을 침전시키고, 증류수와 메탄올로 수차례 세척한 후 건조하였다. IR (KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,065 (C-H, Ar), 2,939 (C-H), 1,719 (C=O, ester), 1,473 (N=N), 1,247 (C-O). ^{1}H-NMR (CF_3COOD-*d*, ppm): 8.1 (12H, ArH-N=N), 7.5 (2H, ArH-ester), 7.3 (12H, ArH-O), 4.6-4.3 (20H, CH_2-O), 2.0-1.5 (48H, CH_2), 1.0 (12H, CH_3).

2.2.6. 3,4,5-tri(azo-mesogenic group)benzoic acid, (BA-Azo3)의 합성

냉각기가 장착된 300 mL 반응기에 화합물 BE-Azo3 10 g (7.54 × 10^{-3} mol)을 테트라하이드로퓨란(THF)/메탄올(= 150 mL/30 mL)에 넣고 용해한다. KOH 4.0 g (7.13 × 10^{-2} mol)을 증류수 10 mL에 용해하여 반응기에 추가하고 6 h 동안 환류시킨다. 반응 후, 염산을 가하여 반응물을 산성화시키고, 이때 생성된 노란색의 침전물을 증류수로 수차례 세척하여 건조하였다. IR (KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,070 (C-H, Ar), 2,941 (C-H), 1,686 (C=O, carboxy), 1,473 (N=N), 1,250 (C-O, ether). ^{1}H-NMR (CF_3COOD-*d*, ppm): 8.1 (12H, ArH-N=N), 7.5 (2H, ArH-carboxy), 7.3 (12H, ArH-O), 4.6~4.3 (18H, CH_2-O), 2.0~1.5 (48H, CH_2), 1.0 (9H, CH_3).

2.2.7. Allyl 3,4,5-tri(azo-mesogenic group)benzoate, (RM-Azo3)의 합성

가지달린 반응기에 화합물 BA-Azo3 1.0 g (7.40 × 10^{-4} mol)을 넣고 $SOCl_2$ 5 mL를 가하여 60 ℃에서 2 h 동안 환류시킨 후 과량의 $SOCl_2$를 감압 하에서 제거하고, 생성된 산염화물을 클로로포름 1 mL에 용해시킨다. 또 다른 용기에 알릴알코올 0.05 g (8.61 × 10^{-4} mol)을 피리딘/클로로포름(= 1 mL/5 mL)에 용해시킨 후 반응물을 강하게 교반하면서 드롭핑 펀넬을 이용하여 반응기 내로 천천히 가한다. 이 반응 혼합물을 60 ℃에서 10 h 동안 반응시킨 후, 에탄올에 부어 생성물을 석출시키고, 증류수로 수차례 세척하고 건조하여 THF/메탄올(= 70/30 v%)로 재결정하였다. IR (KBr, ν_{max}, cm^{-1}): 3,070 (C-H, Ar), 2,941 (C-H), 1,473 (N=N), 1,716 (C=O, ester), 1,250 (C-O, ether). ^{1}H-NMR (CF_3COOD-*d*, ppm): 8.1 (12H, ArH-N=N), 7.5 (2H, ArH-ester), 7.3 (12H, ArH-O), 6.2 (1H, CH, allyl), 5.4 (2H, CH_2, allyl), 4.6~4.3 (20H, CH_2-O), 2.0~1.5 (48H, CH_2), 1.0 (9H, CH_3).

2.3. 기기 및 특성 분석

본 연구에서 합성된 화합물의 화학구조 분석은 적외선분광기(IR spectrometer, Perkin Elmer Spectrum 1000)와 핵자기공명분광기(^{1}H-NMR spectrometer, JEOL JNM-AL 300)를 이용하였다. IR 측정은 고체상태의 시료를 KBr 정제법을 이용하였으며, ^{1}H-NMR의 측정은 CF_3COOD-*d* 용매를 사용하여 실온에서 수행하였다. 열분석은 시차주사열량계(DSC,

Table 1. Yields and Phase Transition Temperatures[a,b] of Compounds

Compounds	Yield (%)	Heating, ℃ (△H, J/g)	Cooling, ℃ (△H, J/g)
HA	81	K 88(14) Sm 99(4) N 113(3) I	I 113(4) N 99(4) Sm 79(116) K
BE-Azo1	72	K 142(136) I	I 137(10) Sm 136(90) K
BE-Azo2	86	K 147(135) I	I 112(13) Sm 106(58) K
BE-Azo3	87	K 126(110) Sm 135(3) I	I 134(4) Sm 79(3) K
BA-Azo1	77	K 199(52) Sm 225(39) TGB 241(5) I	I 232(8) TGB 221(43) Sm 193(52) K
BA-Azo2	94	K 160(79) I	I 141(75) K
BA-Azo3	91	K 174(73) I	I 170(73) K
RM-Azo1	82	K 134(98) TGB[c] 136 (-) I	I 135(20) TGB[c] 124(82) K
RM-Azo2	87	K 135(93) I	I 110(2) Sm[c] 101(63) K
RM-Azo3	72	K 108 (32) Sm 124 (2) TGB[c] 141(2) I	I 140(3) TGB[c] 114(2) Sm 82(2) K

[a] Data were obtained from DSC 2nd heating and cooling thermograms, and POM investigations; [b] K: crystalline, N: nematic, Sm: smectic, TGB: twist ground boundary, I: isotropic, [c] Obtained from the homeotropic phase.

TA DSC Q20)를 이용하여 질소분위기에서 10 ℃/min의 가열과 냉각속도로 측정하였다. 액정성 확인은 가열판(Linkam TP 92)이 장착된 편광현미경(POM, Olympus BX41)을 이용하여 50배율로 관찰하였으며 보조수단으로서 용융점 측정기(Fisher Scientific Co.)를 이용하여 stir-opalescence의 유무와 세기를 관찰하였다. 광화학성 측정은 자외선/가시광선 분광기(UV/Vis spectrometer, Optizen 2120 UV Plus)를 이용하였으며, 5 × 10^{-5} M 농도의 THF 용액을 사용하여 250~550 nm 파장의 광을 조사하여 측정하였다. UV 조사는 4 W의 UV 조사기를 이용하여 시료로부터 10 cm 떨어진 곳에서, 가시광선 조사는 160 lm 밝기의 휴대용 전등을 이용하여 시료로부터 20 cm 떨어진 곳에서 각각 특정시간 동안 조사한 후 스펙트라를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화합물의 합성 및 구조 확인

합성된 화합물들 중, 최종 화합물인 RM-AzoX의 화학구조 확인을 위한 IR 스펙트라(ν_{max}, cm^{-1}) 분석 결과, 반응물인 BA-AzoX의 1,690에서의 카복시기의 카보닐 피크와 알릴알코올의 3,400의 하이드록시 피크가 사라지고 합성에 의해 새로이 생성된 에스터기의 카보닐 피크가 1,730에서 나타났으며, ^{1}H-NMR 스펙트라(CF_3COOD-*d*, ppm)의 분석 결과, 결합된 아조-메소젠기의 수가 하나, 둘, 셋일 때 7.1 (6H, ArH-O), 7.1 (8H, ArH-O), 7.5 (12H, ArH-O)에서 각각의 특성 피크들이 나타남으로써 화합물들의 합성을 확인할 수 있었다.

Figure 3은 합성된 화합물들의 기하학적인 분자구조를 설명하기 위하여 RM-Azo3의 3차원 입체구조를 나타낸 것이다. 분자 내의 페닐고리에 결합되어 있는 아조-메소젠기의 위치는 RM-Azo1은 4-에, RM-Azo2는 3,5-에, RM-Azo3은 3,4,5-위치로써, RM-Azo1의 경우 선형성이 큰 구조가 예상된다. RM-Azo2의 경우, 두 아조벤젠기들 사이의 거리가 21.3Å 정도로 떨어져 있는 부채꼴의 평면성이 큰 구조로써 두 아조벤젠기는 상호 접근이 어려운 구조로 되어있으며, 두 아조-메소젠기의 중심축의 수직방향으로의 회전에 의하여 벌키한 구조가 형성될 수 있다. RM-Azo3의 경우, RM-Azo2와 유사한 벌키성을 가지고 있으나 페닐고리의 4-위치에 아조-메소젠기가 추가되어 있어 아조벤젠기들 간의 거리가 가까워 서로 접근하는데 유리한 구조로 되어 있다.

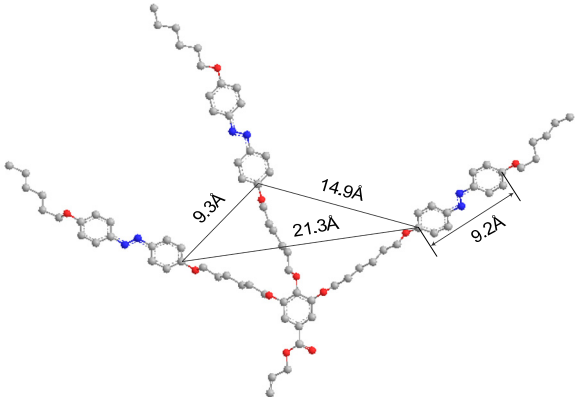

Figure 3. 3D structure of RM-Azo3.

3.2. 화합물의 열적 성질

Figure 4는 합성된 화합물들의 열곡선을 나타냈으며 Table 1은 열곡선으로부터 얻어진 상전이온도 및 열역학적인 값들을 정리하였다.

저분자 화합물들의 열적 성질은 주로 화학구조에 의존하므로 화학구조가 화합물들의 용융전이온도(T_m)에 미치는 영향을 살펴보았다. 먼저, 동일한 개수의 아조-메소젠기를 가진 화합물들의 분자 내 -COOH, $-COOCH_2CH_3$, $-COOCH_2CH{=}CH_2$에 의한 T_m의 크기를 비교해 보면 RM-AzoX < BE-AzoX < BA-AzoX 순서로 확인되었다. BA-AzoX 화합물은 분자 내 카르복시기의 수소결합으로 인하여 가장 높게 나타났으며, RM-AzoX의 알릴기는 BE-AzoX의 에틸기에 비하여 조금 더 벌키하기 때문에 가장 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 다음으로, 분자 내의 아조-메소젠기 개수에 따른 T_m의 크기를 BE-AzoX와 RM-AzoX 화합물에 대하여 살펴보면 Azo3 < Azo1 ≈ Azo2 순서를 보였다. Azo3이 가장 낮은 이유는 Azo1, Azo2에 비하여 상대적으로 벌키성이 크기 때문에 분자들은 약한 인력으로 배열을 이루게 되고, 생성된 결정은 결함이 많아지기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 화합물의 Tm과 결정화온도(T_c)의 차이(= T_m - T_c)로부터 결정화의 수월성을 비교했을 때 단일 아조-메소젠기를 갖는 Azo1보다 쌍 구조의 아조-메소젠기를 갖는 Azo2와 Azo3가 더 큰 값을 나타냄으로써, 결정화되기가 더 어렵다는 것을 알 수 있다. 또 다른 예로써, BE-Azo3와 RM-Azo3의 DSC 2차 가열곡선에서 확인된 cold crystallization도 느린 결정화 속도를

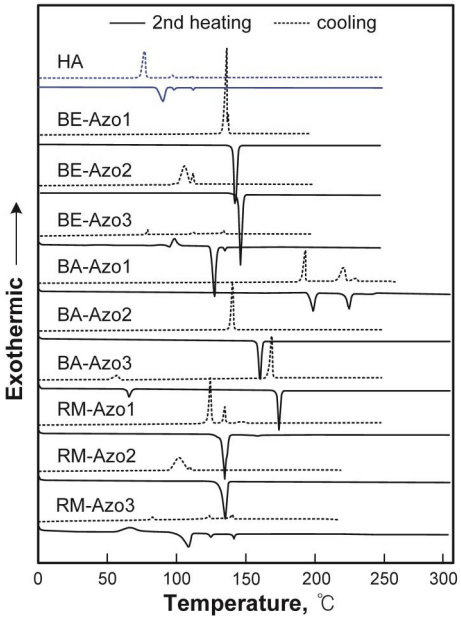

Figure 4. DSC thermograms of compounds at a rate of 10 ℃/min.

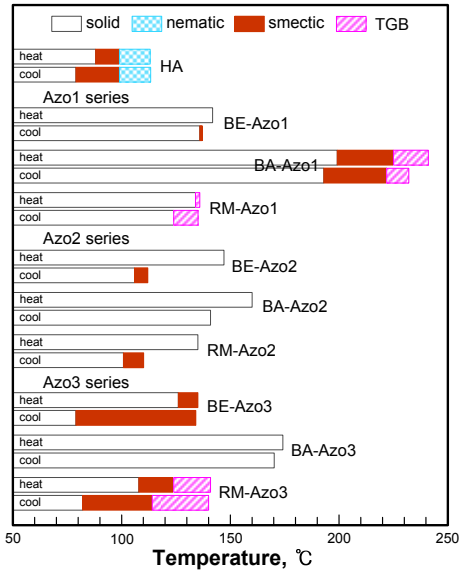

Figure 5. Plot of the phase transition behavior of compounds.

나타내고 있다.

3.3. 액정성

Figure 5에는 화합물들의 상전이 온도를 상호 비교하기 위한 도표를, Figure 6에는 관찰된 액정상의 texture를 나타냈다.

POM 관찰에 의하면, 액정화합물에 메소젠 단위를 부여하기 위해 사용된 화합물인 HA는 스멕틱상과 네마틱상을 나타내는 강한 stir-opalescence를 보이는 양방성 액정화합물이었다. HA를 사용하여 얻어진 화합물들 중, BA-Azo2, BA-Azo3는 액정성을 나타내지 않았으며 BE-Azo1, BE-Azo2는 단방성 액정성을, 그 외의 화합물들은 양방성 액정성을 나타냈다.

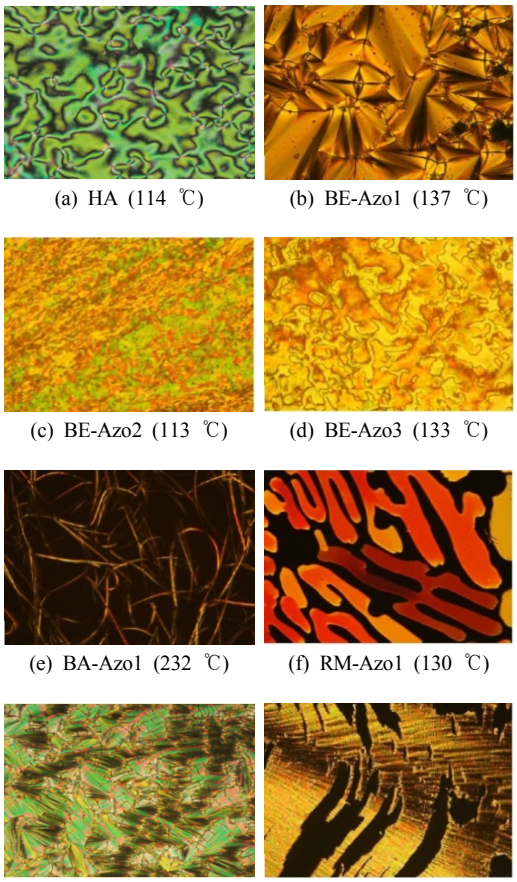

Figure 6. Polarized optical micrographs of compounds.

화합물들의 분자 내 아조-메소젠기의 개수에 따른 액정성의 정도를 살펴보면, Azo1 계열의 경우, BE-Azo1은 단방성 액정을, BA-Azo1은 넓은 액정상 온도구간의 양방성 액정을, RM-Azo1은 2 ℃ 정도의 좁은 액정상 온도구간을 나타냈다. Azo2 계열의 경우, BE-Azo2와 RM-Azo2는 단방성 액정을, BA-Azo2는 액정성을 나타내지 못하는 것으로 확인되었다. 이는 페닐기의 3,5-위치에 결합되어 있는 2개의 아조-메소젠기가 액정상 배열을 이루기 어려운 V자 형태의 구조를 하고 있기 때문에 액정상을 형성하지 못하거나 약한 액정성을 나타내는 것으로 생각된다. Azo3 계열의 경우, BE-Azo3와 RM-Azo3은 양방성 액정을, BA-Azo3은 액정성을 나타내지 않았다. 이는 페닐기의 3,4,5-위치에 결합되어 있는 3개의 아조-메소젠기들 상호간 배열이 용이한 구조로 되어있어 상대적으로 액정성을 크게 나타내는 것으로 판단된다. 액정상 형성 여부와 액정상 온도구간(= T_i - T_m)의 넓이를 기준으로 하여 액정성의 크기를 비교해 보았을 때, 모든 화합물들이 완전히 일치된 경향성을 나타내지는 않았지만 대체적으로 Azo2 < Azo1 < Azo3의 순서임을 보여 주었다.

Figure 6은 POM 상에서 관찰된 액정상 texture로써 (a)는 네마틱상의 schlieren texture를, (b)와 (g)는 스멕틱상의 fan-shaped texture를, (c)와 (d)는 스멕틱상의 schlieren texture를, (e), (f), (h)는 TGB 상의 filament, dendritic growth, fingerprint texture를 각각 나타냈다. 액정성을 갖는 화합물들 중, HA는 스멕틱상과 네마틱상을 형성하였고, 그 외의 화합물들은 모두 스멕틱상을 형성함을 알 수 있었다[23].

Table 2. Photoisomerization Rate Constants of RM-AzoX Dissolved in THF

Compounds	K_t (s^{-1}), (trans-to-cis)	K_c (s^{-1}), (cis-to-trans)
M-1	3.9×10^{-2}	1.5×10^{-2}
M-2	4.6×10^{-2}	2.4×10^{-2}
M-3	2.9×10^{-2}	1.2×10^{-2}

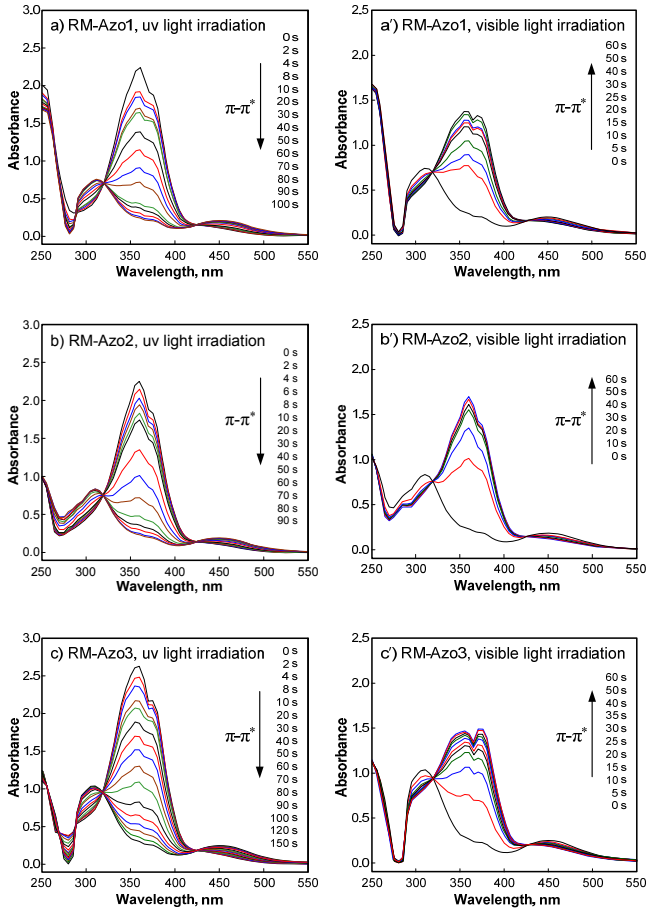

Figure 7. UV-Vis absorption spectra of RM-AzoX dissolved in THF.

3.4. 광화학성

Figures 7과 8은 반응성 단량체인 RM-AzoX의 광 조사시간에 따른 UV-Vis 흡수 스펙트라와 광이성질화 속도를 비교한 도표를 각각 나타냈으며, Table 2에는 이성질화 속도를 정리하였다.

UV-Vis 흡수 스펙트라에서 360과 450 nm 파장의 흡수 피크는 아조벤젠의 광 전이를 나타내는 대표적인 흡수 피크로써 각각 π - π*와 n - π* 전이를 나타낸다. Figure 7의 a), b), c)는 자외선 조사시간의 증가에 따른 360 nm 피크의 감소와 450 nm 피크의 증가를 보임으로 *trans-cis* 형태로의 전이를 나타내고 있으며, Figure 7의 a'), b'), c')는 *cis*-아조벤젠에 일정시간 가시광선을 조사한 후에 얻어진 스펙트라로 a), b), c)의 피크들과는 반대의 증감을 보여줌으로 *cis-trans* 형태로의 전이를 나타내는 광이성질화 현상을 보여 주고 있다. Figure 7의 스펙트라로부터 얻어진 흡광도를 아래 식을 이용하여 도식화하고, 이를 이용하여 이성질화 속도상수를 구했다[24].

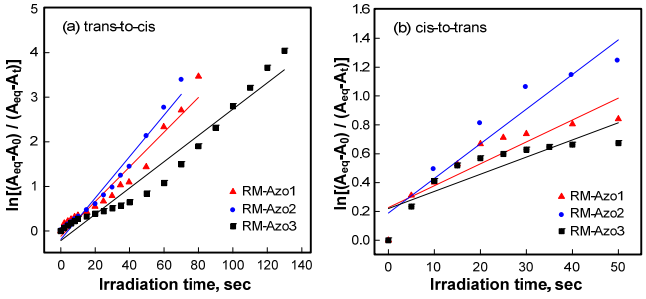

Figure 8. Plots for the photoisomerization rate of RM-AzoX dissolved in THF.

$$\ln[(A_0 - A_{eq}) / (A_t - A_{eq})] = K_t t$$

$$\ln[(A_{eq} - A_0) / (A_{eq} - A_t)] = K_c t$$

식에서 A_0, A_t, A_{eq}, K_t, K_c는 각각 초기 흡광도, t 시간 동안 광 조사 후 흡광도, 광 조사 후 평형상태에서의 흡광도, *trans-cis* 광이성질화 속도상수, *cis-trans* 광이성질화 속도상수를 의미한다. 구해진 광이성질화 속도의 크기는 RM-Azo3 < RM-Azo1 < RM-Azo2였다. RM-Azo2의 이성질화 속도가 가장 큰 이유로는 페닐기의 3,5-위치에 결합되어 있는 두 아조-메소젠기 간의 먼 거리로 인하여 광이성질화 시 서로간의 입체장애를 받지 않기 때문이며, 이는 Azo2 계열 화합물들의 분자 내 아조-메소젠기들이 구조적으로 상호 접근이 어려운 V자 형태를 하고 있기 때문에 액정성이 없거나 약하게 나타나는 앞에서 언급한 내용과 일치됨을 보여 주고 있다. 반면에 페닐기의 3,4,5-위치에 아조-메소젠기를 갖는 RM-Azo3의 경우, 아조-메소젠기 간에 거리가 가까워 서로 간의 입체장애가 커지게 되어 가장 느린 광이성질화 속도를 나타낸다. 페닐기의 4-위치에 하나의 아조-메소젠기를 갖는 RM-Azo1의 경우, 극성이 큰 아조벤젠기를 갖는 선형의 아조-메소젠기들이 서로 접근하여 어느 정도의 입체장애가 형성되기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자 내 하나의 페닐기의 4-, 3,5-, 또는 3,4,5-위치에 아조-메소젠기가 각각 결합된 화합물들을 합성하고 액정성 및 광화학성에 대하여 조사하였다. 합성된 화합물들의 기하학적인 구조는 분자 내에 결합되어 있는 아조-메소젠기의 수에 따라 차이가 있었는데, Azo1 계열의 화합물은 선형성이, Azo2 계열의 화합물은 평면성이, Azo3 계열의 화합물은 상대적으로 벌키성이 큰 구조로 조사되었다. 액정성에 관한 조사 결과, 아조 메소젠 화합물인 HA는 스멕틱상과 네마틱상을 나타내는 양방성 액정화합물이었으며, 이를 사용하여 합성된 BA-Azo2, BA-Azo3는 액정성을 나타내지 않았고, BE-Azo1, BE-Azo2는 단방성 스멕틱 액정상을, 나머지 화합물들은 양방성 스멕틱 액정상을 나타냈다. 광화학성에 관한 조사 결과, 반응성 메소젠 화합물인 RM-AzoX에 광을 조사하였을 때, 화합물들은 분자 내의 아조기로 인하여 광이성질화 현상을 나타냈으며, 광이성질화 속도의 크기는, M-Azo3 < M-Azo1 < M-Azo2 순서로써, 분자 내 아조벤젠기 주변의 입체장애의 정도에 의존하는 것으로 판단된다. 이러한 결과들로부터, 화합물들의 액정성과 광화학적 성질은 분자 내의 페닐고리에 결합된 아조-메소젠기의 결합위치나 개수에 따라 차이는 있음을 알 수 있었다.

References

1. Y. W. Kwon, D. H. Choi, and J. I. Jin, Liquid crystalline aromatic polyesters, *Polymer (Korea)*, **29**, 523-535 (2005).
2. D. Y. Kim, Main chain liquid crystalline polymers, *Polym. Sci. Technol.*, **2**, 415-423 (1991).
3. H. Finkelmann, M. Happ, M. Portugal, and H. Ringsdorf, Liquid crystalline polymers with biphenyl moieties as mesogenic group, *Makromol. Chem.*, **179**, 2541-2544 (1978).
4. J. Horvàth, K. Nyitrai, F. Cser, and G. Hardy, Polymerization in liquid crystal - XVII. Effect of flexible substituents in the mesogenic side-chain on the behaviour of mesogenic polymers, *Eur. Polym. J.*, **21**, 251-257 (1985).
5. B. Reck and H. Ringsdorf, Combined liquid-crystalline polymers: Rigid rod and semi-flexible main chain polyesters with lateral mesogenic groups, *Macromol. Rapid Commun.*, **7**, 389-396 (1986).
6. R. Zentel and M. Brehmer, Combined LC main chain/side chain polymers, *Acta Polymerica*, **47**, 141-149 (1996).
7. E. Merino, Synthesis of azobenzenes: The coloured pieces of molecular materials, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3835-3853 (2011).
8. N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, and M. Kidowaki, Photochemical phase transition and molecular realignment of glass-forming liquid crystals containing cholesterol/azobenzene dimesogenic compounds, *Chem. Mater.*, **15**, 719-726 (2003).
9. H. J. Kim, Effect of the position of azobenzene moiety on the light-driven anisotropic actuating behavior of polyvinylalcohol polymer blend films, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 65-70 (2012).
10. A. V. Bogdanov and A. K. Vorobiev, Photo-orientation of azobenzene-containing liquid-crystalline materials by means of domain structure rearrangement, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 13936-13945 (2013).
11. M. R. Karim, M. R. K. Sheikh, R. Yahya, N. M. Salleh, and A. D. Azzahari, Synthesis of polymerizable liquid crystalline monomers and their side chain liquid crystalline polymers bearing azo-ester linked benzothiazole mesogen, *Colloid Polym. Sci.*, **293**, 1923-1935 (2015).
12. S. Alazaroaie, V. Toader, I. Carlescu, K. Kazmierski, D. Scutaru, N. Hurduc, and C. I. Simionescu, Liquid crystalline polymers 14. Synthesis and thermal behaviour of some polyethers containing azo-mesogens, *Eur. Polym. J.*, **39**, 1333-1339 (2003).
13. N. Hosono, T. Kajitani, T. Fukushima, K. Ito, S. Sasaki, M. Takata, and T. Aida, Large-area three-dimensional molecular ordering of a polymer brush by one-step processing, *Science*, **330**, 808-811 (2010).
14. C. J. Barrett, J. I. Mamiya, K. G. Yager, and T. Ikeda, Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials, *Soft Matter*, **3**, 1205-1320 (2007).
15. N. Tamaoki, Y. Aoki, M. Moriyama, and M. Kidowaki, Photochemical phase transition and molecular realignment of glass-forming liquid crystals containing cholesterol/azobenzene dimesogenic compounds, *Chem. Mater.*, **15**, 719-726 (2003).
16. M. J. Lee, H. N. Ji, and Y. K. Han, Silicon-containing azo polymers with paired mesogens and their applications to optical memory media, *J. Polym. Sci. A*, **46**, 6734-6745 (2008).
17. F. Kuschel, A. Madicke, S. Dlele, H. Utschick, B. Hisgen, and H. Ringsdorf, Study of the micro-phase separation in LC-polymers with paired mesogens, *Polym. Bull.*, **23**, 373-379 (1993).
18. H. Thiem, P. Strohriegl, M. Shkunov, and I. McCulloch, Photopolymerization of reactive mesogens, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 2153-2159 (2005).
19. T. Kumagai, H. Yoshida, and M. Ozaki, Dielectric properties of dual-frequency reactive mesogens before and after photopolymerization, *Materials*, **7**, 1113-1121 (2014).
20. T. Kreouzis and K. S. Whitehead, *Liquid Crystalline Semiconductors*, Chapter 5. Charge transport in reactive mesogens and liquid crystal polymer networks, Springer, Netherlands (2013).
21. R. Mohan Kumar, C. Saravanan, S. Senthil, and P. Kannan, Synthesis, characterization and photolysis studies on liquid crystalline poly[4-(4'-x-biphenyl)yl-4"-(m-methacryloyloxyalkyloxy)cinnamate]'s, *Eur. Polym. J.*, **43**, 2648-2659 (2007).
22. W. L. F. Armarego and C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5th ed., Elsevier Science, NY, USA (2003).
23. I. Dierking, *Texture of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Germany (2006).
24. D. Y. Kim, *Synthesis and Characterization of Photo-responsive Chiral Azobenzene Liquid Crystals*, MS Thesis, Chonbuk National University, Jeonju, Korea (2012).