[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 2, No. 6 (1992)

Cholesteryl S-Alkoxybenzene Thiocarbonates의 합성과 액정 성질에 관한 연구

전 영 재
삼성전관 종합연구소

Synthesis and Mesomorphic Behavior of Cholesteryl S-Alkoxybenzene Thiocarbonates.

Young-Jai Jeon
Research and Development Center, SamSung Electron Devices

초 록 Cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates를 합성하여 그들의 상전이 온도를 조사하였다. 이 계열 화합물들은 모두 호변성 cholesteric 액정상을 나타낸다. 상전이 온도는 시차주사열분석기(DSC)로 측정하였으며, 측정된 cholesteric-isotropic 상전이 온도는 alkoxy 사슬 길이 증가에 따라 감소한다.

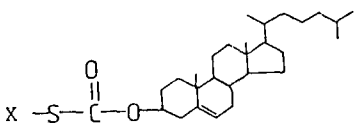
Abstract Cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates was synthesized and their liquid crystal transition temperature were determined. Those compounds exhibit enantiotropic cholesteric mesophases. The cholestric-isotropic transition temperatures decrease gradually with increasing alkoxy chain length and mesophase transition were investigated by differential scanning calorimetry.

I. 서 론

액정은 액체의 유동성과 결정성 고체의 광학적 이방성을 갖으며, 전장, 자장, 온도, 압력 등 외부의 자극에 민감하게 분자배열을 바꾸어 광학적 성질이 변화하는 특성을 갖고 있다. 이와 같은 다양한 성질을 이용하여 액정은 시계, 온도계, 계산기, 자동차 등의 표시장치 및 각종 계측기(압력계, 체온계)센서의 재료로 널리 사용되므로 많은 과학자들이 관심이 새로운 열방성 액정에 모아지고 있는 실정이다.[1]

W. Elser[2~4]는 스테로이드 유도체(steroid derivatives)의 연구에서 5α-cholesteryl alkyl carbonates와 5α-cholesteryl S-alkyl thiocarbonates의 저탄소수의 화합물은 액정상을 나타내지 않지만, 고탄소수의 화합물은 smectic 상과 cholesteric상을 나타내며, carbonate기의 산소 원자를 황원자로 치환하면 smectic-cholesteric(S-Ch) 상전이 온도가 증가한다고 발표하였다. 이후 J. S. Dave[5]는 alkoxy-benzene기가 말단기로 연결된 cholesteryl ester 유도체의 액정 연구에서, 이들 화합물은 온도 변화에 대하여 액정의 색깔이 민감하게 변화하며 alkoxyl기의 탄소수가 7 이상이면 smectic상을 나타낸다고 보고 하였다. 이들 연구자들에 의하여 S-cholesteryl alkanethioates 유도체도 액정상을 나타낸다는 것이 알려져 있다.[6]

아래와 같은 cholesteryl thiocarbonate 유도체의 말단기인 X가 alkyl기 또는 aliphatic기인 화합물도 액정으로 알려져 있으나 p-alkoxy benzene기의 유도체에 대한 합성 연구 보고가 없었으므로, 본 연구에서는 액정상을 나타낼 가능성이 많은 cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates의 유도체를 합성하고, 액정상



의 광학적 측정과 상전이 온도에 관하여 고찰하고자 한다.

Ⅱ. 실 험

1. 합 성

Cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates는 Fig. 1에 나타나 있는 경로에 의해 p-n-alkoxythiophenol과 cholesteryl chloroformate을 반응시켜 합성 하였다. 합성된 화합물은 column chromatography로 정제하고 thin layer chromatography로 확인하였다. chromatography용 column은 70-230mesh인 실리카겔(Merk Co.)과 벤젠/헥산 15/85(v/v) 용매를 사용하여 만들었다. Thin layer chromatography는 Merck Co.의 0.25mm 두께의 실리카겔 G Type을 사용하였다.

1) p-n-Ethoxybenzene sulfonyl chloride

Allen[7]의 합성법에 따라 클로로포름($CHCl_3$) 용매에 p-n-ethkoxybenzene을 용해시킨 후 chlorosulfonic acid을 반응시키면 무색 결정이 얻어지며 재결정법으로 정제한다. 수율은 약 75-80%이다.

IR($CHCl_3$) : 1185cm^{-1}(S=O, sym.), 1360-1385cm^{-1}(S=O, asym.), 1500-1600cm^{-1} (C=C, aromatic)

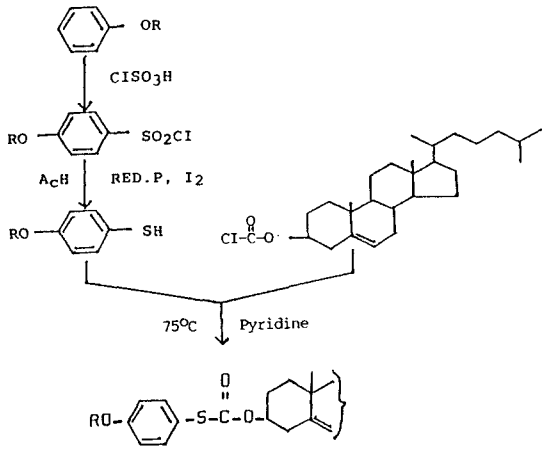


Fig. 1. Reaction sequence used to synthesize the cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates.

2) p-n-Ethoxythiophenol

Wagner[8]의 방식에 의해 합성하였다. 60g의 식초산을 플라스크에 넣고 75g의 적인과 3.6g의 요오드를 첨가하여 심하게 저으면서 환류시킨다. 혼합물이 끓기 시작하면 0.1mol의 p-n-ethoxybenzene sulfonyl chloride를 서서히 적하시킨 후 반응 혼합물에서 요오드 기체가 완전히 증발되어 없어질 때까지 환류시킨다. 가열판을 제거하고, 다시 0.9mol의 p-n-ethoxybenzene sulfonyl chloride을 서서히 주의하여 적하시킨 후 요오드 기체가 완전히 제거될 때까지 2-3시간 이상 환류시킨다. 반응물에 60ml의 물을 첨가하고 1시간 동안 환류 시킨 후, 코르타르와 같이 검고 끈적끈적한 형상의 잔류물을 수증기 증류법으로 유기층을 증류 분리시켜서 클로로포름으로 추출하여 진공 증류법으로 정제하였다. 수율은 60-70%였다.

IR($CHCl_3$) : 1450 - 1650cm^{-1} (C = C, aromatic), 2550-2800cm^{-1}(-SH)

^{1}H-NMR($CDCl_3$) : δ0.69-1.52(3H, m),
δ3.16-3.27(1H, s),
δ3.59-3.93(2H, t),
δ6.54-6.81(2H, d),
δ7.06-7.31(2H, d)

3) Cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate

피리딘 용매에 cholesteryl chloroformate 0.1mol을 용해시키고 초산을 소량 가한다. 반응용액을 0℃이하로 유지시키면서 p-n-ethoxythiophenol 0.1mol을 서서히 적하시킨 후 6시간 정도 환류시킨다. 반응 용액을 얼음가루 위에 부으면, 백색이며 끈적끈적한 반응 생성물이 석출된다. 이 생성물을 여과, 건조시킨 후 벤젠/헥산 15/85(v/v)용액을 사용하여 columm chromatography법으로 분리, 정제하였다. 용매를 증류 제거하여 백색 결정을 얻었다. 수율은 85-90%였다.

IR(CCl_4) : 1250cm^{-1}(C-S, vib.), 1735cm^{-1} (C=O, vib.)

^{1}H-NMR($CDCl_3$) : δ0.69-1.9 (42H, m),
δ3.68(3H, s),
δ3.75(2H, t),

δ5.21-5.43(3H, m),
δ6.74-7.27(4H, q)

$C_{36}H_{54}O_3S$ 원소 분석 결과는 이론치가 C ; 76.3%, H ; 9.3%, S ; 5.6%이며 실험치는 C ; 75.8%, H ; 8.1%, S ; 6.7%였다.

2. 분석기기

합성 물질의 구조를 확인하기 위하여 Hitachi /Perkin-Elmer의 NMR(60MH_Z) Spectrometer와 Backman 1330 Type의 IR Spectrophotometer을 사용하였다.

3. 액정상과 상전이 온도 측정

액정상 측정을 위하여 NIKON Co.의 편광 현미경을 사용하였으며, 가열장치는 Gray[9]와 Verbit[10]의 가열장치(hot-stage)을 변형시켜 자체 제작 하였다. 편광 현미경에 부착한 가열장치와 온도 조절 장치의 연결도는 Fig. 2와 같다. 온도계는 Yamato MCP-1015 Type의

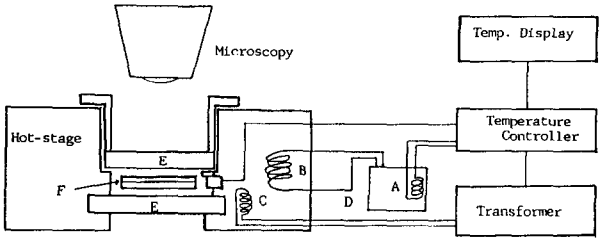


Fig. 2. Block diagram of temperature control system and schematic diagram of hot-stage.

thermoregulator가 부착된 digital type이며, 온도는 ±0.02범위까지 측정 가능 하였다. 가열속도 및 냉각 속도는 2~3℃/min로 하였다. 제작한 가열 장치로 Table 1에 나타나 있는 표준시료의 융점을 측정하여 온도를 보정하였다. 상전이 온도 측정은 20mm×20mm×0.01mm의 두 장의 유리판 사이에 액정을 주입

Table 1. Comparison of melting point of standard material for temperature correction of hot-stage.

Standard Material / Melting Point	Benzoic Acid	Benzglic Acid
Known(℃)	122.7-122.5	150.0-151.0
Measured(℃)	122.9-123.0	149.5-150.5

시켜 가열 장치에 삽입하여 광학적으로 액정상을 측정하고, 동시에 상전이 온도를 측정하였다. 편광판의 각도는 90°로 고정 하였으며, 현미경의 배율은 150배로 하였다. 합성된 액정의 상전이 온도 및 전이열 측정을 위해 시차주사열분석기(DSC)를 사용하였다. 시료량은 2-5mg을 사용하였으며, 시료의 안정성을 고려하여 가열 및 냉각속도는 3℃/min로 행하였다. 전이열은 고순도 인듐(99.99%)과 비교하여 그라프적분법으로 산출하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

Cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates 계열 액정 화합물은 Fig. 1에 나타낸 경로에 의해 합성하였으며 그 결과는 다음과 같다.

p-n-Alkoxybenzene sulfonyl chloride는 클로로술폰화 반응을 이용하여 p-n-alkoxybenzene과 chlorosulfonic acid를 75%의 좋은 수율로 합성할 수 있었으며, IR 스펙트럼 1185cm^{-1} 및 1385cm^{-1} 부근에서 SO_2Cl의 S=O 특성 피크를 확인할 수 있었다.

p-n-Alkoxythiophenol은 p-n-alkoxybenzene sulfonyl chloride에 적인, 요오드, 초산을 가해 환원하여 합성하였으며, IR 스펙트럼 2550-2800cm^{-1}에서 -SH의 특성 피크가 나타났고 NMR 스텍트럼 δ3.16-3.27사이에서 -SH의 양성자가 일중선으로 나타났다.

최종 생성물인 cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates는 cholesteryl S-alkyl thiocarbonate의 합성법[3]을 이용하여 cholesteryl chloroformate와 p-n-alkoxybenzene thiophenol을 피리딘 용매에서 반응시켜 합성하였다. 이 반응에서 생기는 부산물인 dicholesteryl carbonate의 생성을 억제하기 위하여 피리딘을 과량 첨가하였으며, 또한 cholesterol, 3-chlorocholest-5--enol과 cholesta-3, 5-diene 등의 부산물은 벤젠/헥산 15/85(v/v)용액의 column chromatograpgy로 분리 제거할 수 있었다.[11]

Fig. 3은 cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate의 IR 스텍트럼을 나타낸 것으로 2550-2800cm^{-1}에서 ethoxythiophenol의 -SH 피크가 사라지고 1250cm^{-1}에서 C-S피크가 나타남을 알 수 있다. 또한, 1735cm^{-1}영역에서 C=O의 진동이 나타났고, 1250cm^{-1}에서 C-S신축진동 흡수 봉우리가 나타났는데 이

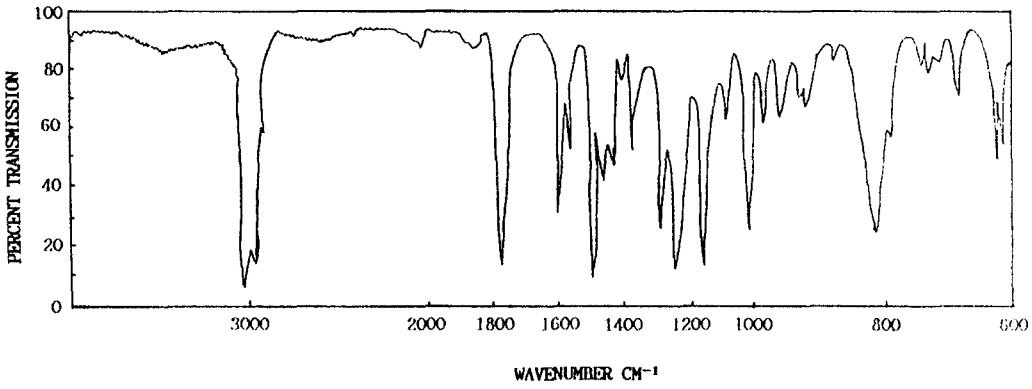


Fig. 3. IR spectrum of cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate.

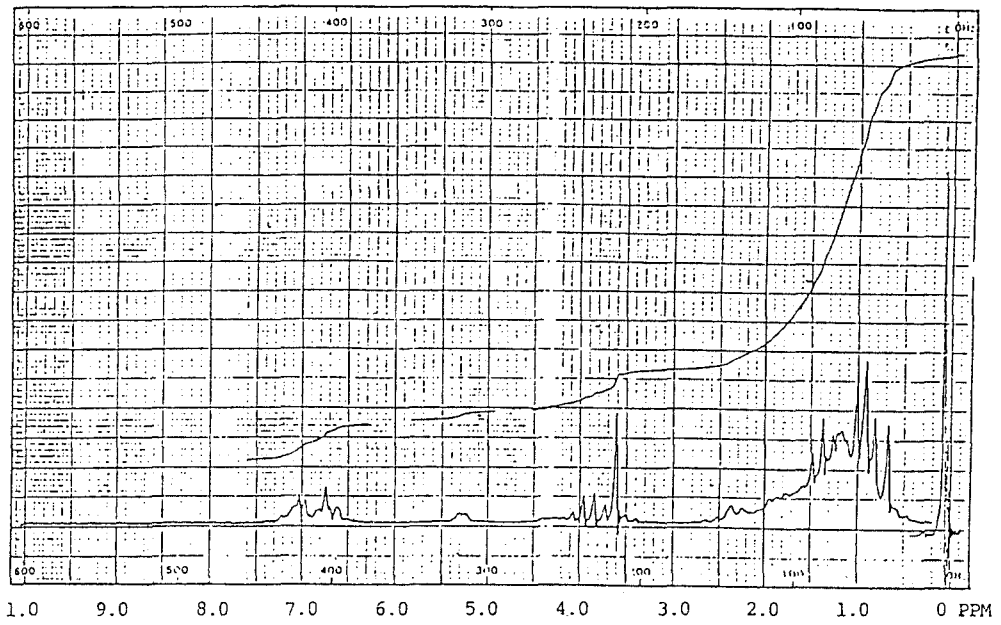


Fig. 4. NMR spectrum of cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate.

것은 cholesteryl ethyl carbonate의[12] 1265-1275cm^{-1} C-O 신축진동과 1740-1750cm^{-1} C=O 신축 진동보다 낮은 파장에서 나타난 것이다. Thioester에서 관찰되는 이러한 낮은 carbonyl 신축 주파수는 유발 효과가 공명효과로 설명 할 수 있다.[13~15] Fig. 4는 cholesteryl S-ethoxy-benzene thiocarbonate의 NMR spectrum을 나타낸 것이다. 스텍트럼을 살펴보면 방향족 고리의 수소 공명이 δ6.74-7.27에서 사중선(quartet)으로 나타났으며 cholesteryl의 vinyl 수소 원자는 δ5.21-5.43에서 나타났고 δ3.68에서 ethoxy기의 CH_3- 양성자가 강한 일중선(singlet)로 나타났다. -CH_2-O-의 양성자는 δ3.75에서 삼중선(triplet)로 나타났다.

이상의 IR과 NMR의 분석 결과에 의하면, Fig. 1의 경로로 합성된 물질은 cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate인 것으로 생각할 수 있다.

Table 1은 본 연구실에서 제작한 가열장치로 측정한 표준시료의 융점과 알려진 융점

과의 관계를 나타내고 있다. 이 결과에 의하면 두 융점은 서로 ±0.5℃ 범위 안에서 잘 일치하므로 자체 제작된 가열장치는 액정의 상전이온도 측정용으로서 사용할 수 있다고 사료된다.

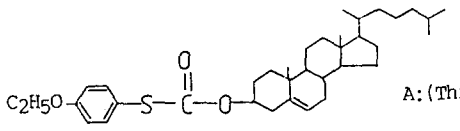
Fig. 2에 나타낸 것과 같은 온도 조절장치가 부착된 상전이온도 측정장치로 측정한 cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonate의 상전이온도와 엔탈피, 엔트로피의 결과를 Table 2에 수록하였다. W. Elser[11]는 cholesteryl S-alkyl thiocarbonate 액정 연구에서 S-alkyl기가 ethyl기와 propyl기일때는 monotropic 액정이라고 발표하였다.

본 연구 결과에 따르면 목적 화합물은 methoxy의 경우를 제외하고는 모두 cholesteric 액정상을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Measured transition temperatures, enthalpies, and entropies of cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates.

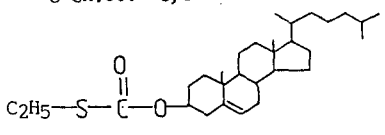
NO.	R	Trans. type	Trans. temp	ΔH(J/g)	ΔS(J/g·k)
1	CH_3	C-I	113.16	1.65	0.0156
2	C_2H_5	C-CH	88.42	1.20	0.0033
		CH-I	109.33	0.66	0.0017
3	C_3H_7	C-CH	76.81	1.28	0.0037
		CH-I	100.61	0.71	0.0019
4	C_4H_9	C-CH	49.70	2.29	0.0070
		CH-I	91.56	0.90	0.0025

다음 세가지 화합물에서



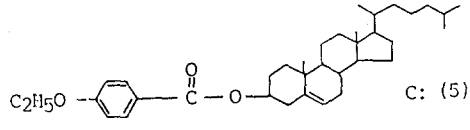
A:(This work)

C-Ch:88.4°C, Ch-I: 109.3°C



B: (11)

Mp: 114°C Ch-I : 97.1°C



C: (5)

C -Ch: 149.5°C Ch-I: 265°C

cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate (A)는 말단기로 ethoxybenzene기가 부착되어 있기 때문에 ethyl기가 연결된 cholesteryl S-ethyl thiocarbonate(B)보다 액정을 쉽게 만든다는 것을 알 수 있다. 그것은 cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate의 말단기인 ethoxy기의 영구 쌍극자 모멘트의 영향과 벤젠 고리의 공명 효과 때문에 분자 장축 방향의 분자간 인력이 증가했기 때문이라고 생각할 수 있다.[5] 또한 cholesteryl ethoxybenzoate (C) 보다 cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate(A)의 상전이온도가 낮은 것은 분자 장축의 길이가 (C)의 경우 보다 (A)의 경우가 커서 분자간 장축 방향의 인력과 단축 방향의 인력의 비가 변화하여 분자간의 인력이 감소하였기 때문이다. 이것은 일반적으로 말단기의 탄소원자수가 증가하면 액정 전이온도가 감소한다는 사실과 잘 일치하고 있다.

Cholesteryl S-alkoxybenzene thiocabonates의 액정상 사진을 편광 현미경으로 관찰하여 Fig. 5-7에 수록하였다. Fig. 5-7에 의하면, isotropic 상에서부터 온도를 감소시키면서 광학적 측정을 실시할 경우 "oily streaks"의 cholesteric 조직을 나타낸 후에 결정상에 가까워지면 "polygonal" 조직과 "schlieren" 조직이 관찰됨을 알 수 있다. 그러나 결정에서 부터 온도를 가열하면서 관찰할 때는 "oily Streaks"조직은 관찰할 수 없었다.

시차주사열분석기(DSC)로 측정한 cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate의 상전이 형태를 Fig. 8에 나타내었다. 이 데이타에 의하면 2개의 피크가 존재하며 각 피크는 좌측으로부터 crystal-cholesteric, cholesteric-isotropic 상전이를 나타낸다. Crystal-cholesteric 전이의 엔탈피가 cholesteric-isotropic 전이의 것보다 큰 것을 볼 수 있는 데, 이것은 결정성 고체에서 액정으로의 전이의 경우 액정으로부터 액체로의 전이보다 더 많은 에너지가 요구되기 때문이다.

Fig. 9는 cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates의 알콕시 사슬 길이에 따른 엔트로피의 변화를 나타낸 것으로 cholesteric-isotropic 전이의 경우 알콕시 사슬 길이 증가에 따라 엔트로피의 증가현상을 보이는 데, 이러한 현상은 부분적이나마 말단 알킬 사슬

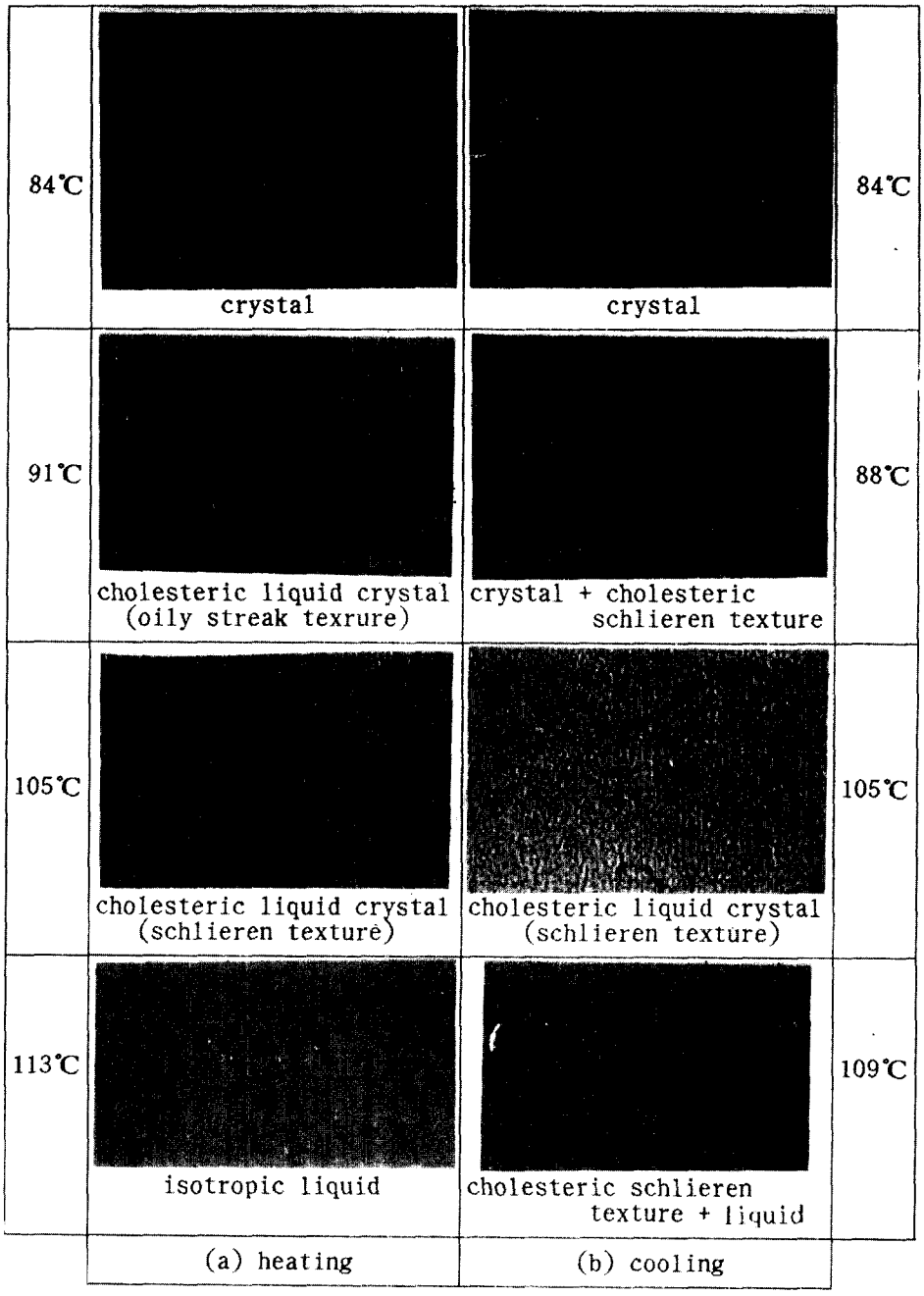


Fig. 5. Photomicrograph of cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate. Sample with cover, focused on upper surface. Crossed polarizers, X100.

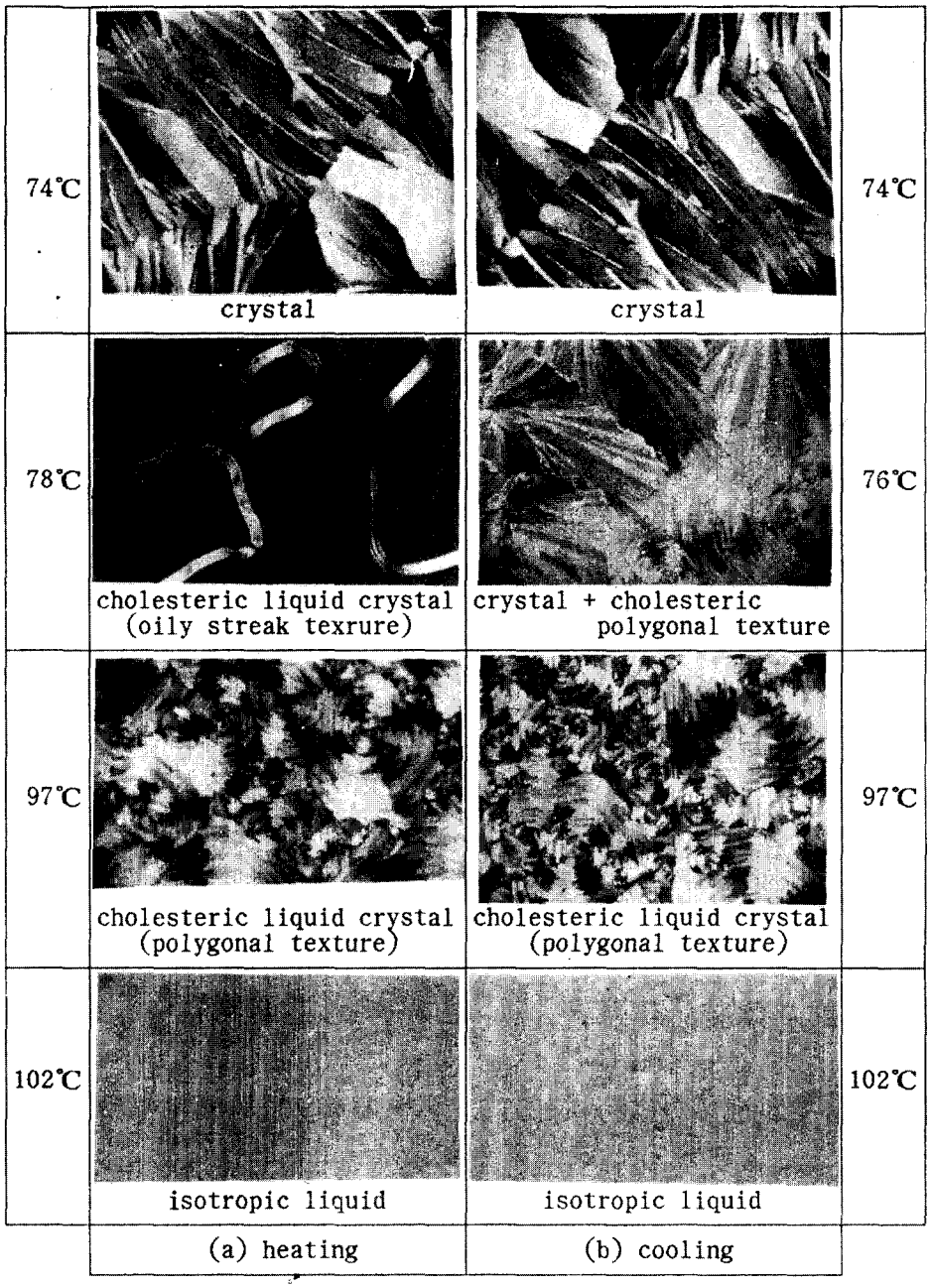


Fig. 6. Photomicrograph of cholesteryl S-propoxybenzene thiocarbonate. Sample with cover, focused on upper surface. Crossed polarizers, X100.

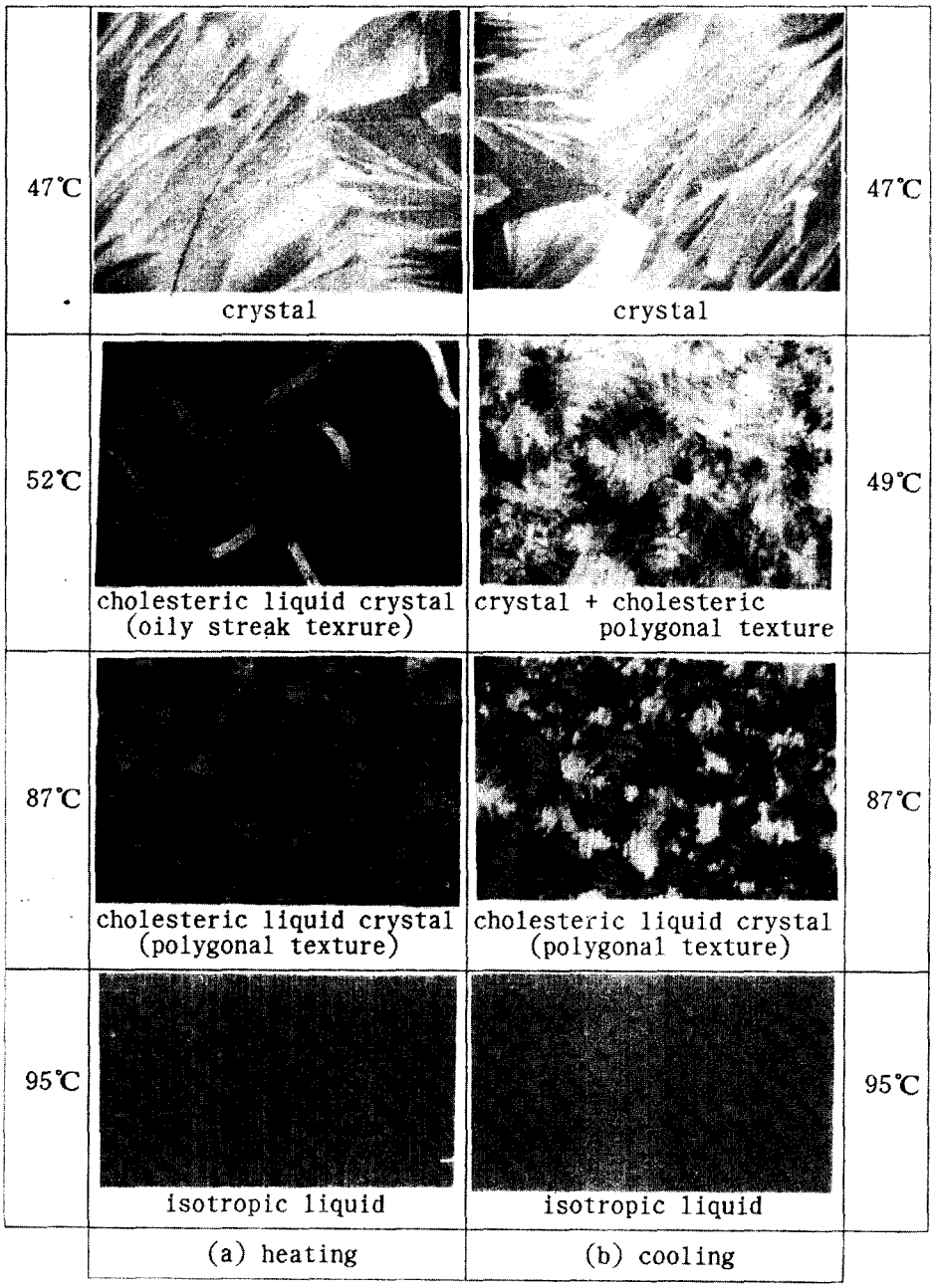


Fig. 7. Photomicrograph of cholesteryl S-butoxybenzene thiocarbonate. Sample with cover, focused on upper surface. Crossed polarizers, X100.

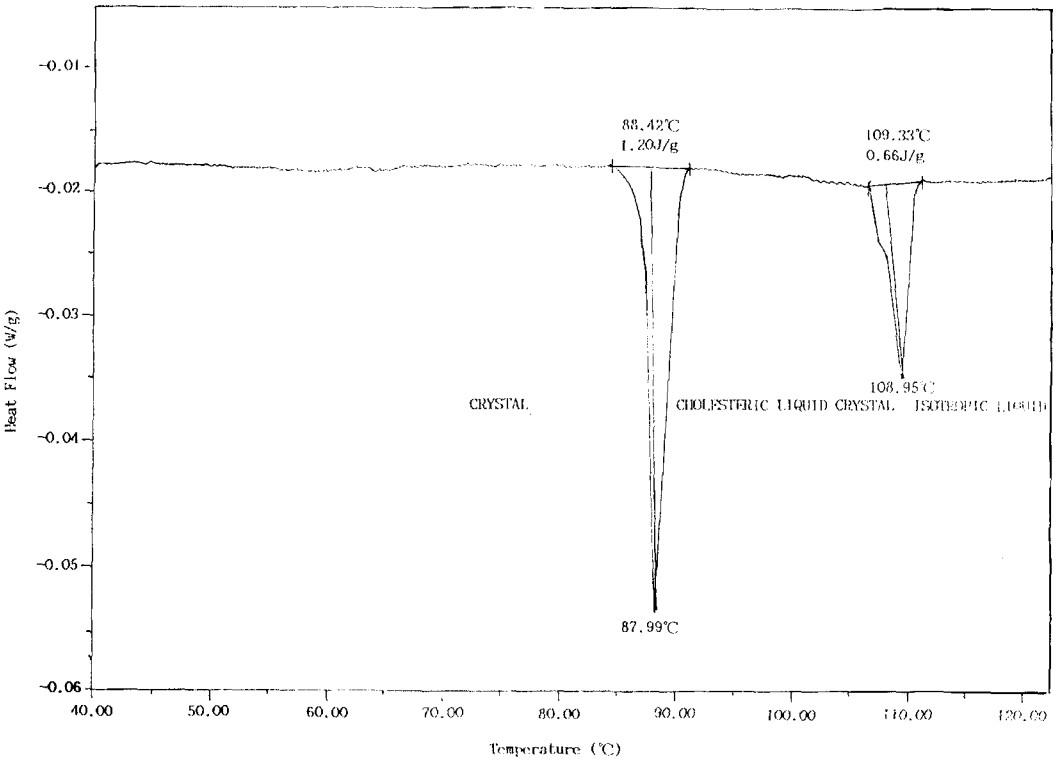


Fig. 8. DSC plot for cholesteryl S-ethoxybenzene thiocarbonate.

에 대한 분자간 인력이 약화되었음을 표시하는 것이다.[4) 11) 16)] 또한, crystal-cholesteric 전이의 경우 역시 알콕시 사슬 길이 증가에 따라 일반적인 경향인 엔트로피의 증가현상을 볼 수 있다.[17)]

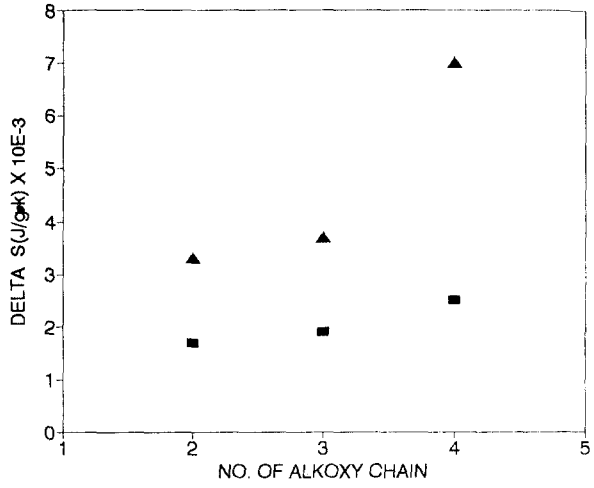


Fig. 9. Variation of the entropy with the alkoxy chain length in the homologous series of cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates.

Ⅳ. 결 론

합성한 cholesteryl S-alkoxybenzene thiocarbonates 유도체는 cholesteryl chloroformate와 p-n-alkoxythiophenol을 pyridine 용매에서 반응시켜 합성할 수 있었으며, 반응에서 생기는 부산물은 벤젠/헥산 15/85(v/v)의 용출액을 사용하여 column chromatography 법으로 정제 가능 하였다.

Cholestryl S-alkoxybenzene thiocarbonates는 cholesteryl S-methoxybenzene thiocarbonate를 제외하고는 모두 cholesteric 액정 물질이었으며 알콕시 사슬 길이 증가에 따라 상전이 온도가 감소하는 일반론에 잘 일치함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. G. S. Chilaya and L. N. Lisetski, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **140**, 243 (1986)
2. W. Elser, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **8**, 219 (1969)
3. W. Elser, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **2**, 1 (1966)
4. W. Elser, R. D. Ennulat and J. L. W. Polmann, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **27**, 375 (1974)
5. J. S. Dave and R. A. Vora, *Liquid Crystals and Ordered Fluid*, p477, Plenum Press (1971)
6. W. Elser, J. L. W. Pohlmann and P. R. Boyd, Mol. Cryst. Liq. Cryst, **11**, 279 (1970)
7. P. Allen, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 198 (1935)
8. A. W. Wagner, Chem. Ber., **99**, 375(1966)
9. G. W. Gray, *Moulecular Structure and Properties of Liquid Crystal*, Academic Press, London (1962)
10. L. Verbit and T. R. Halbert, J. Chem. Educ., **48**, 773 (1971)
11. W. Elser and R. D. Ennulat, J. Phys. Chem., **74**, 1545 (1970)
12. J. L. Halse, J. I. Jones and W. Kynaston, J. Chem., Soc., 618 (1957)
13. A. W. Baker and G. H. Harries, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 1923 (1960)
14. R. A. Nyquist and W. J. Potts, Spectrochim, Acta., **15**, 514 (1959)
15. J. P. Van Meter and B. H. Klanderman, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **22**, 271 (1973)
16. J. F. Johson, R. S. Porter and E. M. Barrall, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **8**, 1 (1969)
17. R. D. Ennulat, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **8**, 247 (1969)