

Supporting Information

Synthesis and Surface Anchoring Property of Partially Fluorinated Hockey Stick-Shaped Reactive Mesogens

Ui-Chan Nam[#], Bo-Kyoung Park[#], Tae-Joon Park, Sung-Il Yoon, Jae-Hoon Kim^{*}, and E-Joon Choi[†] 

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 39177, Korea

^{*}Department of Electronic Engineering, Hanyang University, Seoul 04761, Korea

부분 불소화된 하키스틱형 반응성 메소겐의 합성 및 표면 배향 특성

남의찬[#] · 박보경[#] · 박태준 · 윤성일 · 김재훈^{*} · 최이준[†] 

금오공과대학교 고분자공학과, ^{*}한양대학교 전자공학과

ABSTRACT : In order to apply electro-optical properties of liquid crystals (LC) to practical devices, uniform alignment of directors is an essential requirement. Recently, it has been reported that introducing a reactive mesogen (RM) can improve the anchoring energy for surface alignment. So far, studies on the azimuthal anchoring energy of the planar alignment mode related to rod-like RMs have been mainly reported. In this study, the effect of introducing an asymmetric bent-core RM, i.e., a hockey stick-shaped RM, on the polar anchoring energy of VA (Vertical Alignment) mode was investigated. The structure of the obtained RM was confirmed using ¹H-NMR, FT/IR spectroscopy and elemental analysis. Their mesomorphic behavior was characterized by DSC and POM. The VA-mode cells were fabricated by spin-coating a mixture of RM and VA agents, injecting LC with a negative dielectric constant, and photocuring by UV-irradiation. And then their electro-optical properties were evaluated.

초록 : 액정(LC)의 전기광학적 특성을 실용 장치에 적용하기 위해서는 방향자의 균일한 배향이 요구된다. 최근 LC 소자에서 배향막의 표면 고정에너지를 향상시키기 위하여 반응성 메조겐(RM)을 도입한 보고가 있었다. 지금까지는 막대형 RM의 수평배향 모드와 관련된 방위각 고정에너지에 관한 연구 보고가 주류를 이루었다. 본 연구에서는 비대칭성 굽은형 RM, 즉 하키스틱형 RM의 도입이 수직배향(VA) 모드의 편극 고정에너지에 미치는 영향을 조사하였다. 합성한 RM 분자들의 구조는 ¹H-NMR 및 FT/IR 분광법과 원소분석법을 사용하여 분석하였다. DSC를 사용하여 열전이 거동을 조사하고, 편광현미경(POM)을 사용하여 광학조직을 관찰하였다. 본 연구에서는 하키스틱형 RM이 편극 고정에너지에 미치는 영향을 조사하기 위하여, RM과 수직 배향제의 혼합물을 스핀코팅시킨 후, 음의 유전률 상수를 갖는 LC를 주입하고 광경화를 실시하여 VA-mode cell을 제작한 후, 그 전기광학적 특성을 평가하였다

Keywords: reactive mesogen, hockey stick-like mesogen, vertical surface alignment, nematic liquid crystal, polar anchoring energy

Corresponding Author: E-Joon Choi
E-mail: ejchoi@kumoh.ac.kr
Tel: (+) 82-54-478-7684

[#]These authors equally contributed to this work.

중간단계 생성물의 합성법 및 분광분석 결과

본 연구에서는 Scheme 1에 나타낸 합성경로를 따라 최종생성물(RM)을 합성하였다. 여기서는 ‘중간단계 생성물의 합성법 및 분광분석 결과’를 기술토록한다.

화합물 1의 합성

상온에서 DCC (6.76 g, 32.8 mmol), DMAP (0.40 g, 3.28 mmol) 및 3-hydroxybenzaldehyde (4.00 g, 32.8 mmol)를 dichloromethane (DCM) 200 ml에 용해시킨 후 30분간 교반시켰다. 여기에 4-(benzyloxy)benzoic acid (7.48 g, 32.8 mmol) 넣고 상온에서 24시간동안 교반시켰다. 반응 종료 후, 여과하여 urea를 걸러내고, 증류수로 3회 씻어 잔여 urea를 제거하였다. 용매를 감압증류시켜 얻은 잔유물을 에탄올로 재결정하여 백색 고체 분말을 얻었다. 수득률: 81.2%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3065 (Aromatic C-H stretch), 2936, 2854 (Aliphatic C-H stretch), 2854, 2750 (C-H aldehyde), 1723 (Conj. C=O stretch), 1606, 1512 (Aromatic C=C stretch), 1461 ($-\text{CH}_2-$ C-H bend), 1261, 1172, 1071 (C-O stretch); ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6 , δ in ppm): 10.09 (s, 1H, CHO), 8.20-8.14 (d, 2H, Ar-H), 7.88-7.64 (m, 4H, Ar-H), 7.52-7.50 (d, 2H, Ar-H), 7.44-7.39 (t, 3H, Ar-H), 7.25-7.20 (d, 2H, Ar-H), 5.29 (s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$).

화합물 2의 합성

상온에서 resorcinol (1.16 g, 10.6 mmol) 및 3-formylphenyl 4-(benzyloxy)benzoate (2.73 g, 8.20 mmol)를 THF 100 ml에 용해시켰다. Sodium chlorite (4.26 g, 47.2 mmol)와 sodium phosphate monobasic monohydrate (3.40 g, 24.6 mmol)를 증류수 40 ml에 완전히 용해시킨 후, 이전의 혼합용액에 천천히(10분 이상) 적가하면서, 질소기류 분위기하 상온에서 24시간동안 교반 시켜주었다. 적가가 진행될수록 반응 용액은 점차 노란색으로 변하였다. 반응 종료 후 휘발성분을 감압증류시켜 얻은 잔유물을 증류수에 용해시켰다. 이후 pH 2로 될 때까지 HCl을 천천히 적가하여 산성화시켰다. 산성화가 진행될수록 반응 혼합물의 색은 점차 옅어졌다. 여과 후 얻어진 고체 침전물을 증류수로 여러 번 씻어 pH 5가 될 때까지 중화시켜주었다. 여과 후 얻어진 침전물을 에탄올로 재결정하여 백색 고체 분말을 얻었다. 수득률: 87.6%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3032 (O-H stretch), 1721 (Conj. C=O stretch), 1610, 1514 (Aromatic C=C stretch), 1456 ($-\text{CH}_2-$ C-H bend), 1260, 1170, 1075 (C-O stretch); ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6 , δ in ppm): 8.19-8.14 (d, 2H, Ar-H), 7.96-7.54 (m, 4H, Ar-H), 7.52-7.50 (d, 2H, Ar-H), 7.43-7.37 (t, 3H, Ar-H), 7.25-7.19 (d, 2H, Ar-H), 5.29 (s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$).

화합물 3a의 합성

질소기류 분위기하 상온에서 3-(4-(benzyloxy)benzoyloxy)benzoic acid (2.00 g, 5.74 mmol), 2,3-difluorophenol (0.75 g, 5.74 mmol), DCC (1.19 g, 5.74 mmol), DMAP (0.40 g, 0.57 mmol)을 DCM 100 ml에 용해시켰다. 이후 24시간 동안 더 교반시켜 주었다. 반응 종료 후 여과하여 urea를 걸러내고, 증류수로 3회 씻어 잔여 urea를 제거하였다. 용매를 감압 증류시키고, CHCl_3 단일용매를 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 실시하였다. 용매를 감압 증류시키고 얻어진 잔유물을 $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 을 용매/비용매 쌍으로 사용하여 재침전시켜 백색 고체 분말을 얻었다. 수득률: 67.2%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3079 (Aromatic C-H stretch), 2936, 2873 (Aliphatic C-H stretch), 1724 (Conj. C=O stretch), 1607, 1509 (Aromatic C=C stretch), 1447 ($-\text{CH}_2-$ C-H bend), 1242, 1218, 1174, 1065 (C-O, C-F stretch); ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6 , δ in ppm): 8.21-8.09 (m, 4H, Ar-H), 7.72-7.70 (d, 2H, Ar-H), 7.51-7.42 (d, 2H, Ar-H), 7.39-7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.35-7.31 (m, 3H, Ar-H), 7.25-7.20 (d, 2H, Ar-H), 5.29 (s, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Ar}$).

화합물 3b의 합성

Quantities: 3-(4-(benzyloxy)benzoyloxy)benzoic acid (2.00 g, 5.74 mmol); 2,4-difluorophenol (0.75 g, 5.74 mmol); DCC (1.19 g, 5.74 mmol); DMAP (0.40 g, 0.57 mmol). 실험 방법은 화합물 3a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 65.0%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3089 (Aromatic C-H stretch), 2962, 2880 (Aliphatic C-H stretch), 1731 (Conj. C=O stretch), 1605, 1508 (Aromatic C=C stretch), 1445 (-CH₂-C-H bend), 1263, 1218, 1191, 1063 (C-O, C-F stretch); ¹H NMR (200 MHz, Acetone-d₆, δ in ppm): 8.20-8.14 (d, 4H, Ar-H), 8.12-8.07 (d, 2H, Ar-H), 7.74-7.69 (d, 2H, Ar-H), 7.55-7.50 (m, 3H, Ar-H), 7.43-7.37 (m, 3H, Ar-H), 7.25-7.20 (m, 3H, Ar-H), 5.29 (s, 2H, -O-CH₂-Ar).

화합물 3c의 합성

Quantities: 3-carboxyphenyl 4-(benzyloxy)benzoate (7.60 g, 21.8 mmol); 3,4,5-trifluorophenol (4.97 g, 21.8 mmol); DCC (4.50 g, 21.8 mmol); DMAP (0.26 g, 2.81 mmol). 실험 방법은 화합물 3a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 89.0%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3067 (Aromatic C-H stretch), 2948, 2896 (Aliphatic C-H stretch), 1727 (Conj. C=O stretch), 1605, 1530 (Aromatic C=C stretch), 1243, 1231, 1169 (C-O, C-F stretch); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 8.17-8.13 (m, 2H, Ar-H), 8.06-8.03 (m, 1H, Ar-H), 7.98-7.97 (m, 1H, Ar-H), 7.56 (t, J = 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.52-7.51 (m, 1H, Ar-H), 7.50-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.10-7.04 (m, 2H, Ar-H), 6.95-6.90 (m, 2H, Ar-H), 5.18 (s, 2H, O-CH₂-H).

화합물 3d의 합성

Quantities: 3-carboxyphenyl 4-(benzyloxy)benzoate (4.00 g, 11.5 mmol); 2,4,6-trifluorophenol (2.62 g, 11.5 mmol); DCC (2.36 g, 11.5 mmol); DMAP (0.14 g, 1.50 mmol). 실험 방법은 화합물 3a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 67.2%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3081 (Aromatic C-H stretch), 2946, 2895 (Aliphatic C-H stretch), 1728 (Conj. C=O stretch), 1604, 1518 (Aromatic C=C stretch), 1250, 1210, 1169 (C-O, C-F stretch); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 8.17-8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.11-8.09 (m, 1H, Ar-H), 8.04 (t, J = 1 Hz, 1H, Ar-H), 7.60-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.50-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.08-7.04 (m, 2H, Ar-H), 6.68-6.15 (m, 2H, Ar-H), 5.18 (s, 2H, O-CH₂-H).

화합물 4a의 합성

상온에서 2,3-difluorophenyl 3-(4-(benzyloxy)benzoyloxy)benzoate (1.50 g, 3.26 mmol)를 THF 100 ml에 용해시켰다. 여기에 10% Pd-C (0.35 g, 3.26 mmol)를 넣고 수소 기체를 용매에 직접 bubbling시켜 주입하면서 12시간동안 상온으로 교반시켜주었다. 반응 종료 후 여과하여 용매를 감압증류시켜 조생성물을 얻었다. CHCl₃/hexane을 용매/비용매 쌍으로 사용하여 재침전시켜 백색 고체 분말을 얻었다. 수득률: 88.4%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3417 (O-H stretch), 3082 (Aromatic C-H stretch), 1746 (Conj. C=O stretch), 1590, 1510 (Aromatic C=C stretch), 1259, 1217, 1163, 1082 (C-O, C-F stretch); ¹H NMR (200 MHz, Acetone-d₆, δ in ppm): 8.16-8.08 (m, 4H, Ar-H), 7.76-7.70 (m, 2H, Ar-H), 7.39-7.32 (m, 3H, Ar-H), 7.05-7.00 (d, 2H, Ar-H).

화합물 4b의 합성

Quantities: 2,4-difluorophenyl 3-(4-(benzyloxy)benzoyloxy)benzoate (1.50 g, 3.26 mmol); 10% Pd-C (0.35 g, 3.26 mmol). 실험 방법은 화합물 4a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 98.2%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3376 (O-H stretch), 3082 (Aromatic C-H stretch), 1746 (Conj. C=O stretch), 1591, 1508 (Aromatic C=C stretch), 1246, 1192, 1166, 1075 (C-O, C-F stretch); ¹H NMR (200 MHz, Acetone-d₆, δ

in ppm): ^1H NMR (200 MHz, Acetone- d_6 , δ in ppm): 8.14–8.06 (m, 4H, Ar-H), 7.74–7.68 (d, 2H, Ar-H), 7.56–7.29 (m, 3H, Ar-H), 7.05–7.00 (d, 2H, Ar-H).

화합물 4c의 합성

Quantities: 3-(3,4,5-trifluorophenyl carboxy)phenyl 4-[4(benzyloxy)benzoyloxy]benzoate (8.00 g, 13.4 mmol); 10% Pd-C (0.35 g, 3.26 mmol). 실험 방법은 화합물 4a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 88.4%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): (KBr pellet, cm^{-1}): 3073 (Aromatic C-H stretch), 2925, 2878 (Aliphatic C-H stretch), 1725 (Conj. C=O stretch), 1607, 1522 (Aromatic C=C stretch), 1275, 1252, 1163 (C-O, C-F stretch); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): 10.626 (s, 1H, O-H), 8.25 (d, J = 8 Hz, 2H, Ar-H), 8.08–8.01 (m, 4H, Ar-H), 7.77–7.72 (m, 2H, Ar-H), 7.58–7.50 (m, 4H, Ar-H), 6.95 (d, J = 12 Hz, 2H, Ar-H).

화합물 4d의 합성

Quantities: 2,4,6-trifluorophenyl 3-[4-(benzyloxy)benzoyloxy]benzoate (7.45 g, 9.41 mmol); 10% Pd-C (0.35g, 3.26 mmol). 실험 방법은 화합물 4a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 68.2%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3534 (O-H stretch), 3070 (Aromatic C-H stretch), 1754 (Conj. C=O stretch), 1609, 1509 (Aromatic C=C stretch), 1289, 1258, 1212, 1165 (C-O, C-F stretch); ^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6 , δ in ppm): 9.47 (s, 1H, O-H), 8.16–8.08 (m, 4H, Ar-H), 7.77–7.70 (m, 2H, Ar-H), 7.25–7.18 (m, 2H, Ar-H), 7.04–7.00 (m, 2H, Ar-H)

화합물 5c의 합성

질소기류 분위기하 상온에서 DCC (4.04 g, 19.6 mmol), DMAP (0.23 g, 1.94 mmol) 및 3,4,5-trifluorophenyl 3-[(4-hydroxy)benzoyloxy]benzoate (7.60 g, 19.6 mmol)를 DCM 300 ml에 용해시킨 후, 30분간 교반시켰다. 이후 여기에 4-(benzyloxy)benzoic acid (4.47 g, 19.6 mmol) 넣고 상온에서 24시간동안 더 교반시켜주었다. 반응 종료 후 여과하여 urea를 걸러내고, 증류수로 3회 씻어 잔여 urea를 제거하였다. 용매를 감압증류 시키고, DCM을 단일 전개용매로 사용하여 컬럼크로마토그래피를 실시하였다. 이후 용매를 감압증류시켜 얻은 잔유물을 DCM/CH₃OH를 용매/비용매 쌍으로 하여 재침전시켜 백색 고체 분말을 얻었다. 수득률: 78.0%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3073 (Aromatic C-H stretch), 2925, 2878 (Aliphatic C-H stretch), 1725 (Conj. C=O stretch), 1607, 1522 (Aromatic C=C stretch), 1275, 1252, 1163 (C-O, C-F stretch) ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 8.29–8.25 (m, 2H, Ar-H), 8.17–8.14 (m, 2H, Ar-H), 8.08–8.06 (m, 1H, Ar-H), 8.01 (t, J = 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.59 (t, J = 8 Hz, 1H, Ar-H), 7.55–7.52 (m, 1H, Ar-H), 7.45–7.34 (m, 7H, Ar-H), 7.08–7.05 (m, 2H, Ar-H), 6.95–6.92 (m, 2H, Ar-H), 5.16 (s, 2H, O-CH₂-H).

화합물 5d의 합성

Quantities: 2,4,6-trifluorophenyl 3-[(4-hydroxy)benzoyloxy]benzoate (2.50 g, 6.43 mmol); DCC (1.46 g, 6.43 mmol); DMAP (0.07 g, 0.64 mmol); 4-(benzyloxy)benzoic acid (1.46 g, 6.43 mmol). 실험 방법은 화합물 5a의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 88.4%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3082 (Aromatic C-H stretch), 2956, 2927 (Aliphatic C-H stretch), 1734 (Conj. C=O stretch), 1604, 1510 (Aromatic C=C stretch), 1258, 1211, 1163 (C-O, C-F stretch); ^1H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ in ppm): 8.29–8.26 (m, 2H, Ar-H), 8.16–8.11 (m, 3H, Ar-H), 8.06 (t, J = 2 Hz, 1H, Ar-H), 7.62–7.55(m, 2H, Ar-H), 7.53–7.33 (m, 7H, Ar-H), 7.08–7.04 (m, 2H, Ar-H), 6.82–6.77 (m, 2H, Ar-H), 5.16 (s, 2H, O-CH₂-H).

화합물 6c의 합성

상온에서 3-(3,4,5-trifluorophenylcarboxy)phenyl 4-[4-(benzyloxy)benzoyloxy]benzoate (8.00 g, 13.4 mmol)를 THF 250 ml에 용해시켰다. 여기에 10% Pd-C (0.35 g, 3.26 mmol)를 넣고, 상온에서 수소를 용매에 bubbling시켜 직접 주입하면서 6시간동안 더 교반시켰다. 반응 종료 후 celite에 여과하여 Pd-C를 제거후 얻어진 여과액에서 용매를 감압증류시켜 잔유물을 얻었다. THF/hexane을 용매/비용매 쌍으로 하여 재침전시켜 백색 고체 분말을 얻었다. 수득률: 88.4%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): (KBr pellet, cm^{-1}): 3073 (Aromatic C-H stretch), 2925, 2878 (Aliphatic C-H stretch), 1725 (Conj. C=O stretch), 1607, 1522 (Aromatic C=C stretch), 1275, 1252, 1163 (C-O, C-F stretch); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): 10.626 (s, 1H, O-H), 8.25 (d, J = 8 Hz, 2H, Ar-H), 8.08-8.01 (m, 4H, Ar-H), 7.77-7.72 (m, 2H, Ar-H), 7.58-7.50 (m, 4H, Ar-H), 6.95 (d, J = 12 Hz, 2H, Ar-H).

화합물 6d의 합성

Quantities: 3-(2,4,6-trifluorophenylcarboxy)phenyl 4-[4-(benzyloxy)benzoyloxy]benzoate (2.00 g, 3.34 mmol); 10% Pd-C (0.35 g, 3.26 mmol). 실험 방법은 화합물 6c의 합성에 대해 기술된 바와 같다. 수득률: 71.0%; IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3534 (O-H stretch), 3068 (Aromatic C-H stretch), 1743 (Conj. C=O stretch), 1613, 1509 (Aromatic C=C stretch), 1255, 1219, 1166 (C-O, C-F stretch); ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , δ in ppm): 10.6 (s, 1H, O-H), 8.27-8.24 (m, 2H, Ar-H), 8.15-8.12 (m, 2H, Ar-H), 8.03-8.01 (m, 2H, Ar-H), 7.83-7.81 (m, 2H, Ar-H), 7.79-7.51 (m, 4H, Ar-H), 6.96-6.94 (m, 2H, Ar-H).