

Siloxyl Ethylene 그룹과 말단치환기를 포함하는 액정화합물의 합성 및 액정성

梁成勳 · 洪完濤[†] · 俞義卿[‡]

조선대학교 의과대학 생화학교실

[†] 조선대학교 화학공학과

[‡] 세종대학교 화학과

(1995. 12. 14 접수)

Syntheses and Liquid Crystalline Properties of the Compounds Having a Siloxylethylene Group and a Terminal Substituent

Seong Hun Yang, Wan Hae Hong[†], and Euy Kyung Yu[‡]

Department of Bio Chemistry, College of Medicine Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

[†] Department of Chemistry Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

[‡] Department of Chemistry, Sejong University, Seoul 133-747, Korea

(Received December 14, 1995)

요 약. Diethylenedisiloxyl-유연격자를 갖는 일련의 새로운 액정화합물을 합성하여 이들의 액정특성 및 말단의 페닐기에 para 치환된 치환기들의 스펙트릭 그룹 효율성을 조사하였다. 또 말단그룹의 크기 영향을 알아보기 위하여 para 치환된 페닐 대신 β -naphthyl 그룹을 도입한 화합물도 아울러 합성하였다. 모든 화합물들은 85~95%의 높은 수율로 합성되었으며, 합성된 화합물들은 모두 양방성 액정 특성을 보여주었다. 이중 X=NO₂ 화합물은 S_A상을 보였고, 나머지 화합물들은 모두 S_B상을 보여주었다. 화합물들의 녹음열은 일반적인 액정화합물들과 비교하여 낮은 값을 나타냈으며 등방화열은 비슷한 값을 보였는데, 치환기의 스펙트릭 그룹 효율성은 H<CH₃<Cl=NO₂<CN<OCH₃<C₆H₅ 순이었다.

ABSTRACT. A series of new dimesogenic compounds, di-4-(*p*-substituted phenoxy-carbonyl) phenoxyethyltetramethyldisiloxanes, were prepared and identified. Another compound having a β -naphthyl group in the place of a *p*-substituted phenyl ring was also synthesized. The results were as follows, 1) The compounds were synthesized with considerably high yields in the range of 85% to 95%. 2) All of the compounds are enantiotropic and form smectic phase in melt, the compound with X=NO₂ is S_A while the remaining ones are S_B. 3) Liquid crystalline phase transition of the compounds were influenced in corporations of the size and electron affinity of the substituent. 4) The heats of melting ΔH_m , are particularly low, while the heats of isotropization, ΔH_i , are comparable to other dimesogenic compounds. 5) The smectic group efficiency of the substituents in the compounds is in the order of H<CH₃<Cl=NO₂<CN<OCH₃<C₆H₅.

서 론

Siloxane의 Si-CH₃에 있는 CH₃는 -195℃에서도 자유롭게 회전운동을 할 수 있음이 잘 알려져 있으며 이 때문에 저온에서 충격 강도가 크고 취성이 적으며 siloxane 특유의 분자운동을 갖게 된다.¹⁻⁴ 이와 같은

CH₃의 회전운동이 분자간 거리를 멀게하고 분자간력을 약화시켜 분자의 유연성을 증진시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 siloxyl 그룹을 메소겐의 사이에 두는 액정화합물은 그의 물성이나 액정성에서 많은 흥미를 줄 수 있다. 또 일반적으로 저분자액정 화

합물의 경우 치환기가 메소겐의 coplanarity를 감소시키고, 분자의 폭을 넓게 하여 메소겐의 L/D를 감소시키는 효과가 있다. 따라서 메소겐 사이의 배열을 어렵게 만들어 상전이 온도는 낮아지지만 액정성은 많이 감소하게 된다.

Dupont사⁵에서는 dicarboxylic acid와 염소, 브롬 또는 methyl로 치환된 hydroquinone을 에스테르 교환 반응시켜 얻어진 방향족 폴리에스테르의 열적 특성을, 치환되지 않는 hydroquinone에서 유래된 방향족 폴리에스테르와 비교함으로써 용융가공시킬 수 있음을 보여주었다. 또 Jo 등⁶은 methylene disiloxyl group을 유연 격자로 가지면서 양말단 메소겐에 치환기를 갖는 일련의 화합물에 대한 액정 특성을 보고한 적이 있으며 스메틱 그룹 효율을 정하였다.

본 연구에서는 siloxyl을 포함하는 유연격자인 ethylene siloxyl 그룹을 대칭 메소겐 사이에 위치하게 하고 메소겐의 양 말단에 각각 다른 치환기를 도입하여 이들의 치환기가 화합물의 물성 및 액정성에 미치는 영향을 알아보고 치환기의 액정 안정성에 미치는 그룹 효율(group efficiency)를 조사하였다. 또 치환기를 갖는 말단의 케닐환 대신 β -naphthyl 그룹을 갖는 화합물도 합성하여 그 액정성을 비교 조사하였다.

실 험

시약 및 기기

시약. Bis(bromoethyl) tetramethyl disiloxane은 Petrach Co.의 일급시약을 *p*-hydroxybenzoic acid, 4-hydroxyethylbenzoate는 Aldrich 1급을 정제없이 그대로 사용하였다.

Thionyl chloride는 Aldrich 사제품을 triphenylphosphite와 함께 2시간 동안 환류시킨 다음 증류 칼럼상의 유분을 취하여 사용하였다. Phenol, *p*-methylphenol, *p*-methoxyphenol, *p*-chlorophenol, *p*-cyanophenol, *p*-nitrophenol, *p*-phenylphenol, *p*-naphthylphenol은 승화정제 후 사용하였으며 pyridine 등의 용매는 CaO를 넣은 후 감압 증류하여 사용하였다.

기 기. 용융점측정장치(Fisher-John's Co), 적

외선 분광기(Shimadzu IR-440 Spectrometer), 핵자기공명분광기(FT-NMR 80Sy Bruker Co, Varian XL-300 FT-NMR), DSC(Perkin-Elmer DSC-7, Mettler DSC 20), 원소분석기(Carlo Erba EA 1108), hot stage(Mettler FP 53), 편광현미경(Leitz Co., Ortholux) 등이 이용되었다.

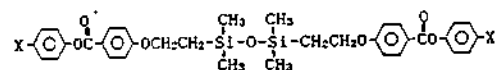
메소겐 화합물의 합성

Di-4-(*p*-substituted phenoxy carbonyl) phenoxyethyltetramethyldisiloxane들은 용매 및 HCl-수용체로서 pyridine을 사용하여 bis-(*p*-chloroformyl phenoxyethyl) tetramethyl disiloxane을 para 치환된 phenol과 반응시켜 합성하였다.

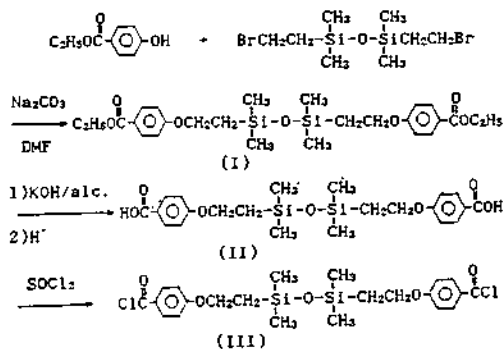
Bischloroformyl 화합물들은 dibromoethyl tetramethyl disiloxane과 ethyl 4-hydroxybenzoate를 반응시킨 후 가수분해하고 이를 SOCl₂로 chlorination시켜서 얻었다.

화합물 합성을 위한 전체 반응 Scheme 1은 다음과 같다.

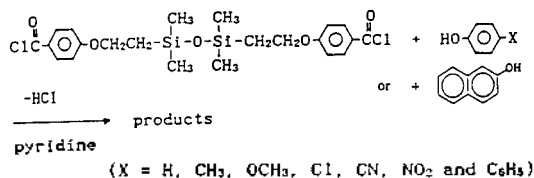
화합물의 합성은 모두 같은 방법으로 진행되었으므로 대표적으로 한 가지 화합물에 대한 합성법만을



1) 4, 4'-Dichloroformyl-1, 3-bis(phenoxyethyl) tetramethyl disiloxane



2) Di-4-(*p*-substituted phenoxy carbonyl) phenoxyethyl tetramethyldisiloxane



Scheme 1.

기술한다. 또 para 치환된 페놀대신 1-hydroxy naphthalene을 사용하여 말단의 group efficiency를 알아볼 수 있는 화합물을 따로 합성하였다.

bis(*p*-carbethoxy phenoxyethyl) tetramethyldisiloxane (I). *N,N'*-dimethylformamide(DMF) 35 mL에 ethyl 4-hydroxybenzoate 16.62 g(0.10 mole)을 녹인 용액을 준비하고 13.2 g(0.12 mole)의 무수 Na_2CO_3 에 17.6 g(50 mmole)의 bis(bromoethyl) tetraethylsiloxane을 녹여 이 두 용액을 혼합한 후 120 °C에서 8시간 동안 가열하였다. 반응혼합물을 상온으로 유지시킨 후 증류수에 떨어뜨려 침전을 얻고 여과분리하여 수회 증류수로 씻은 다음 감압 건조하였다. 95% ethanol에서 재결정시켜 62%의 수율을 얻었다. 녹는점 51 °C의 백색분말로 Si 원소 분석에서 11.35%(이론치 11.21%)를 얻었다.

bis(*p*-carboxyphenoxyethyl) tetramethyldisiloxane (II). Bis(*p*-carbethoxyphenoxyethyl) tetramethyldisiloxane 25.9 g(50 mmole)을 10% KOH/ethanol 용액 500 mg에 녹인 후 6시간 동안 환류시켰다. 반응종료 후 75 °C에서 2N-HCl로 처리하고 상온으로 냉각하면 생성물이 백색침전으로 떨어진다. 증류수로 수회 씻은 후 건조시키고 95% ethanol에서 재결정시켰다.

4,4-dichloroformyl-1,3-bis(phenoxyethyl) tetramethyl disiloxane (III). Bis(*p*-carboxyphenoxy-methyl) tetramethyldisiloxane을 이론치의 5배 과량인 thionyl chloride에 넣어 용해시킨 후 2시간 동안 환류시켰다.

반응직후 감압 증발시켜 여분의 thionylchloride를 제거하고 얻어진 고형분을 차거운 *n*-hexane으로 씻어준 후 다시 *n*-hexane을 가하여 재결정시켰다. 상온에서 진공 건조시켰으며, 수분반응성이 너무 높아 이의 물성은 조사하지 않고 다음 반응에 바로 이용되었다.

di-4-(*p*-substituted phenoxy-carbonyl) phenoxyethyltetramethyldisiloxane (IV). 0.01 mole의 dichloroformyl 화합물을 30 mg의 무수 pyridine 녹인 용액에 *para*-substituted phenol 0.02 mole을 가하였다. 실온의 질소흐름에서 3시간 동안 교반한 후 온도를 70 °C로 상승시켜 2시간 더 반응시켰다. 반응혼합물을 증류수에 떨어뜨려 백색의 침전을 얻었

으며 이를 여과 건조하여 최종 생성물을 얻었다. X=H와 X=NO₂ 화합물만 pyridine에서 재결정하였고 나머지 화합물은 ethanol로부터 재결정시켜 순수한 물질을 얻을 수 있었다.

di-4-(naphthoxycarbonyl) phenoxyethyltetramethyl disiloxane (V). 4,4'-Dichloroformyl-1,3-bis(phenoxy-methyl) tetramethyl disiloxane 0.01 mole에 40 mg의 pyridine/1,1,2,2-tetrachloroethane(3/1 wt. ratio)을 가하고 2-hydroxynaphthalene 0.02 mole을 서서히 가한 후 5시간 동안 교반시켜 주었다. 온도를 70 °C로 상승시켜 2시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켜 증류수에 떨어뜨리면 백색의 침전을 얻을 수 있다.

화합물의 구조확인 및 액정특성 조사

합성된 화합물의 화학구조는 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, 원소분석에 의하여 확인하였다.

¹H NMR, ¹³C NMR은 Bruker사의 FT-80SY와 Varian사의 XL-300을 사용하여 얻었는데, TMS를 기준물질로 하였고, ¹³C의 경우 proton decoupled 스펙트럼으로 하여 얻었으며 spin-spin decoupling 하여 피크 확인을 하였다.

화합물의 열 전이온도 및 엔탈피는 Mettler DSC 30을 사용하여 얻었는데 질소 기류하에서 가열 및 냉각 속도를 각각 20 °C/min, 10 °C/min으로 측정하여 얻은 DSC 열곡선으로부터 구하였다. 열전이 온도의 검정은 인듐, 주석, 아연을 기준 물질로 하였고 엔탈피는 인듐을 검정물질로 하였다. 화합물의 녹는점 (*T_m*)과 등방성 액체화 전이온도(*T_i*)는 DSC 열곡선 피크의 최대점을 취하였다.

화합물의 광학구조는 적당량의 시료를 슬라이드 유리 위에 놓고 커버 유리를 덮은 후에 hot-stage에 넣어 가열 속도를 조절하면서 Cross-Polarizer(Leitz, Ortholux)를 통하여 이들 화합물의 열적 성질과 액정의 구조를 현미경으로 관찰하였다. 시료의 광학구조의 변화 및 전이등을 현미경에 부착된 카메라로 사진을 찍었으며 이때 배율은 200배로 하였다.

결과 및 고찰

합성 및 구조확인

p-Substituted phenyl을 양 말단에 갖는 disilo-

Table 1. Yields and results of elemental analyses

Compound X	Yield ^a (%)	Elemental Analysis ^b				
		C	H	Si	N	Cl
H	95	65.9 (66.4)	6.7 (5.9)	9.3 (9.5)		
CH ₃	86	67.2 (67.3)	6.4 (6.3)	8.8 (9.0)		
OCH ₃	90	63.6 (64.0)	6.3 (6.2)	8.2 (8.6)		
Cl	95	58.7 (59.5)	5.2 (5.0)	8.1 (8.5)		10.7 (10.6)
CN	95	63.6 (64.9)	5.1 (5.2)	8.6 (8.7)	4.4 (4.3)	
NO ₂	89	56.9 (57.5)	5.2 (4.9)	8.0 (8.2)	4.0 (4.0)	
C ₆ H ₅	85	70.9 (72.3)	5.8 (5.8)	7.2 (7.5)		
β-Naph	90	71.2 (72.2)	5.7 (5.6)	8.0 (8.1)		

^aThe yields were calculated on the basis of the final reaction steps, ^bThe values in parentheses are theoretical ones.

xane 화합물들을 합성하였으며 이들의 수율 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 수율은 86%에서 95%의 상당히 높은 율로 얻어졌으며 원소분석의 결과는 이론치와 비교적 잘 일치하였다.

단지 Si의 원소분석에서 측정치가 이론치보다 항상 더 낮게 나타나는 것은 분석시 SiO₂ 형태로 산화시키는 과정에서 야기되는 손실로서 Si 분석시 흔히 잘 알려져 있는 사실이다. 구조확인을 위하여 측정된 화합물들의 IR 스펙트럼을 얻었는데, 화합물들의 화학구조가 말단을 제외한 전체 부분이 같아서 이들 스펙트럼들은 치환기의 특정 흡수 피크를 제외하면 비슷한 양상을 보여주므로, X=CN 화합물의 구조 확인만을 기술한다.

IR 스펙트럼에서 C≡N: 2210 cm⁻¹, C=O: 1723 cm⁻¹, aromatic C=C: 1595 cm⁻¹, Si-CH₂: 1410 cm⁻¹, Si-CH₃: 1260 cm⁻¹, Si-O~Si: 1058 cm⁻¹, C-O: 1217 cm⁻¹, aromatic C-H (out of plane): 827 cm⁻¹을 확인할 수 있었고, X=CN 화합물의 ¹H NMR 스펙트럼(Fig. 1)에서는 δ 0.27 ppm(s): Si-CH₃, δ 2.36 ppm(s): Si-CH₂, δ 2.39 ppm(s): O-CH₂, δ 6.92~7.25 ppm(m): aromatic-H를 확인할 수 있었으며

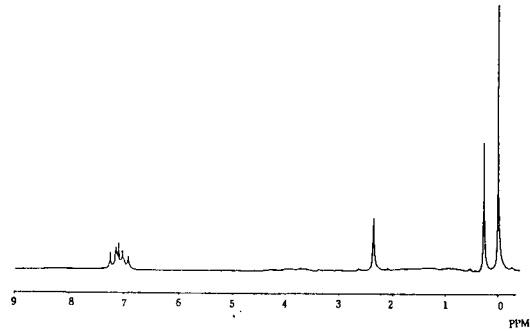


Fig. 1. ¹H NMR spectrum of the compound with X = CN (in CDCl₃).

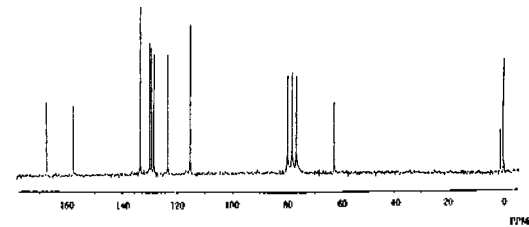


Fig. 2. ¹³C NMR spectrum of the compound with X = CN (in CDCl₃).

다른 화합물들의 ¹H 스펙트럼도 X=CN과 아주 비슷하였다. 이는 화학구조가 말단의 치환기만 다르므로 aromatic ring에만 영향을 주게 되어 다중선의 이들 스펙트럼에서는 비슷한 양상으로 나타나게 된다.

또 X=CN 화합물의 ¹³C NMR 스펙트럼을 나타낸 (Fig. 2)에서도 X=CN을 제외한 다른 화합물의 탄소피크는 12개로서 이들의 구조확인을 할 수 있었다. X=CN 화합물의 탄소피크는 13개로서 서로 다른 전자 환경을 갖는 탄소들의 위치를 확인할 수 있다. C₄와 C₁₁의 피크가 매우 근접되어 있으나 스펙트럼에서는 충분히 분리 인지될 수 있으며, ¹³C 탄소의 공명스펙트럼이 79.21 ppm으로서 용매 CDCl₃의 피크와 겹쳐져 있다. 정확한 탄소위치의 chemical shift는 Table 2에 나타내었으며 다른 화합물들도 대단히 비슷한 피크 위치를 보여주었다.

화합물의 열적성질 및 액정성

화합물의 열분석을 Mettler Co. DSC-30 thermal analysis system과 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하였다. 시료를 microbalance로 5~8 mg을 정확히 칭량하여 aluminium pan에 넣고 밀봉한 후 질소기류

하에서 가열 및 냉각속도를 각각 20 °C/min, 10 °C/min으로 측정하였으며 빈 aluminium pan을 밀봉하여 reference로 사용하였다.

또 화합물들의 액정형태를 알아보기 위하여 편광 현미경에서 hot-stage 상에 시료를 넣고 온도를 변화시키면서 얻어진 상의 형태를 관찰하였다(90° 편광).

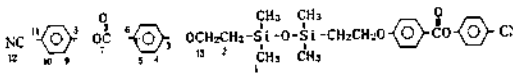
X=H 화합물. 20 °C/min로 가열된 DSC 열곡선에서 고체 → 액정 전이가 48 °C부터 시작되어 65 °C까지 진행되다가 이어 70 °C부터 액정 → 등방성 액체전이가 일어남을 볼 수 있었다. 이와 같은 액정 거동은 냉각(10 °C/min) 곡선에서도 같은 양상의 발

열 피크를 보이는데 이는 이 화합물의 양방성 액정 화합물임을 보여준다. 또 고체 → 액정전이에서의 엔탈피변화(ΔH_m)는 18.9 J/g이며 액정 → 등방성액체 전이에서의 엔탈피변화(ΔH_i)는 18.5 J/g으로서 $\Delta H_i/\Delta H_m$ 이 99%가 된다(Table 3). 이는 대부분의 저분자 액정화합물의 값(대략 10%) 보다 높은 값이다. 이는 고체상태에서의 결정구조가 느슨하여 촘촘히 쌓이지 못한 상태로서 액정으로의 전이시 큰 엔트로피 증가현상을 보이지 못함에 기인되는 것으로 생각되며 다른 한 가지 설명으로서는 액정상구조가 높은 질서도를 가져 등방성 액체로의 전이에서 큰 엔트로피 변화를 주게 되는 것으로도 설명할 수 있다. 그러나 일반적인 액정화합물의 ΔH_i 값에 비교하여 보면 X=H 화합물의 ΔH_i 가 작기 때문에 전자의 설명이 더 타당한 것으로 생각된다. 이와 같은 성질은 중심부의 siloxyl 그룹과 대칭으로 들어있는 ethylene 그룹의 유연성에서 연유되는 것으로 여겨진다.

이 화합물의 액정범위는 가열중 48 °C에서 70 °C까지로 22 °C의 구간을 갖는다. 액정의 형태는 broken-fan shape texture로서 전형적인 smectic B상이었다.

X=CH₃ 화합물. X=CH₃ 화합물의 DSC thermogram(Fig. 3)을 보면 92 °C에서 갑작스런 흡열을 보이며 액정상으로 전이되어 106 °C까지 액정거동을 보여주다가 110 °C에서 등방성액체로 전이되었다. 냉각곡선에서도 등방성액체 → 액정 → 고체의 전이가 뚜렷히 관찰되었다. ΔH_m 은 40.8 J/g이고 ΔH_i 는 19.0 J/g로서 $\Delta H_i/\Delta H_m$ 은 43%이었다. 이 화합물의 $\Delta H_i/\Delta H_m$ 값은 siloxyl group이 포함되지 않은 다른

Table 2. Assignment of characteristic ¹³C NMR peaks for the compound with X=CN



Position	Chemical shift (ppm)
1	1.04
2	62.71
3	157.00
4	114.99
5	133.30
6	128.19
7	166.05
8	128.34
9	129.19
10	129.84
11	115.10
12	123.16
13	79.21

Table 3. Thermal and liquid crystalline properties

Compound (X)	T _m (°C)	T _i (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _i (J/g)	ΔH _i /ΔH _m (%)	L. C. Prop.
H	48	70	18.9	18.5	99	S _B
CH ₃	92	110	40.8	19.0	43	S _B
OCH ₃	108	123	(24.8) ^a	(13.5) ^a	54	S _B
Cl	85	113	39.9	15.1	38	S _B
CN	112	122	16.5	63.4	384	S _B
NO ₂	83	114	(28.5) ^a	(18.8) ^a	219	S _A
C ₆ H ₅	135	155	40.6	33.3	71	S _B
β-Naph	105	120	19.8	23.9	111	S _B

^aValues obtained from cooling DSC curves, because the two peaks over-lapped each other on the heating curves. The cooling rate was 10 °C/min.

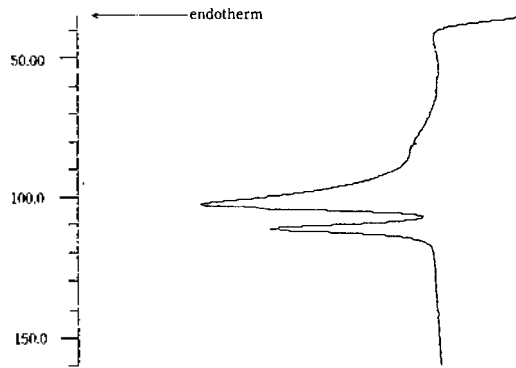


Fig. 3. DSC thermogram of the compound on the heating run (20 °C/min).

액정화합물의 값과 유사한 범위에 속하나 ΔHi 값이 작은 것으로 보아 $X=H$ 화합물과는 달리 고체상태의 결정화도가 더욱 높음을 알 수 있다. 그러나 methyl group이 양 말단에 들어감으로서 결정화도가 좋아질 수 있는 이유에 대해서 현재로서는 확실한 설명을 하기 어렵다. 그러나 methyl 그룹보다 훨씬 자유 부피가 큰 OCH_3 그룹의 경우 고체결정화도에 대한 값이 더 낮을 것으로 예측되며 이는 다음에 기술할 $X=OCH_3$ 화합물에서 알 수 있듯이 ΔHm 값이 훨씬 낮아 앞의 설명이 타당함을 알 수 있다. 편광현미경에서는 smectic B상으로 생각되는 ellipses texture를 관찰할 수 있었다(Fig. 5). 다른 smectic B 화합물에서 나타나는 ellipses는 그 크기가 모든 다른것이 일반적인데, $X=CH_3$ 화합물의 경우 크기가 모두 균일한 것이 특징이다.

$X=OCH_3$ 화합물. Fig. 4에 $X=OCH_3$ 화합물의 DSC 열분석도를 나타내었는데, 가열시는 20 °C/min로 하였고 냉각시는 10 °C/min로 하여 도시한 것이다.

가열곡선(Fig. 4a)에서는 하나의 흡열곡선만을 보여주고 있으나 이는 고체 \rightarrow 액정, 액정 \rightarrow 등방성 액체 전이가 겹쳐져 있는 것으로 이 온도구간에서 두 개의 상변화가 연속해서 일어남을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 hot-stage상에서 두 slide glass 사이에 넣은 시료를 전단력을 주어 문질렀을 때 관찰되는 stiro-palescence 현상으로 알 수 있는데 액정을 이루는 경우 분자의 접촉면이 바뀌어 번쩍거리는 흔들림을 볼 수 있게 된다.

이 화합물의 냉각시에는 확실한 두 개의 상전이

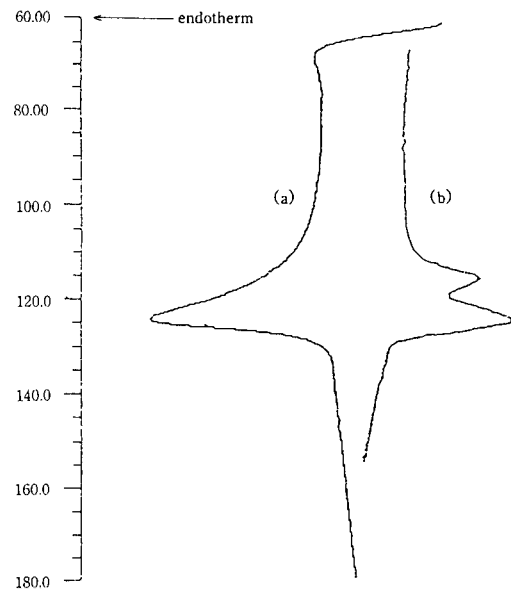


Fig. 4. DSC thermogram of compound with $X=OCH_3$, (a) heating run, (b) cooling run.

현상을 볼 수 있게 되는데(Fig. 4b) 이들의 ΔHm 과 ΔHi 는 냉각곡선에서 구한 값으로서 각각 24.8 J/g, 13.5 J/g이었다.

앞에서 언급한 바와 같이 고체 \rightarrow 액정전이에서의 ΔHm 값은 24.8 J/g로서 $X=CH_3$ 화합물에 비하여 아주 작은 값을 보여주는데, OCH_3 의 큰 자유부피가 고체 결정화도를 낮추는 결과를 준 것으로 생각되며, $\Delta Hi/\Delta Hm$ 은 54%로서 보통의 액정범위에 속한다. 또 가열시 액정범위는 알 수 없으나 $\Delta T(Ti-Tm)$ 값이 아주 작을 것으로 생각되며, 냉각시 ΔT 는 15 °C로서 비교적 좁은 범위의 액정구간을 보여주었다.

편광현미경상(102 °C)에서 얻은 액정형태는 mosaic형이지만 Lancets이 부분적으로 보여진다. 이와 비슷한 texture는 1,4-bis(4-*n*-pentylphenyl) cyclohexane⁷에서도 보여지는데 smectic B로 확인됐다.

$X=Cl$ 화합물. $X=Cl$ 화합물의 DSC 열분석곡선에서는 85 °C에서 고체 \rightarrow 액정 전이가 관찰되고 113 °C에서 등방성 액체로의 전이가 나타난다.

ΔHm 은 39.9 J/g이고 ΔHi 는 15.1 J/g로서 이들의 비는 38%이었다. 이의 결정 및 액정거동은 $X=CH_3$ 화합물과 비슷하며, 역시 양방성 액정임을 알 수 있었다. 액정구간은 28 °C로서 $X=NO_2$ 다음으로 넓은 구간을 보여주었으며, siloxyl group을 갖지 않는

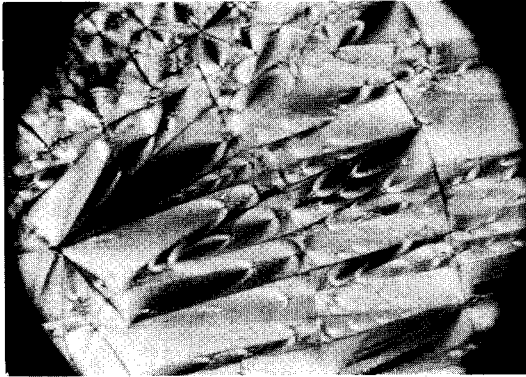


Fig. 5. Photomicrograph of the compound X=CH₃ taken at 105 °C (X200).

일반 액정화합물과 비슷한 양상을 보여주지만, 상전이 온도가 상당히 낮은 온도에서 일어나고 있음을 알 수 있다. 편광현미경상의 texture는 X=CH₃ 화합물과 비슷한 ellipses texture를 보여주는 smectic B상이지만 훨씬 적고 촘촘히 쌓인 구조를 보여 주었다.

X=CN 화합물. X=CN 화합물의 DSC 열분석 곡선에서 이 화합물의 T_m 은 112 °C이며 T_i 는 122 °C이었다. 상전이시 엔탈피변화는 $\Delta H_m = 16.5 \text{ J/g}$, $\Delta H_i = 63.4 \text{ J/g}$ 이었으며 $\Delta H_i/\Delta H_m = 384\%$ 이었다. 이는 매우 이례적으로 큰 값이며 액정화합물 중에서는 드물게 보는 경우이다. 열분석 곡선에서 보면 고체 → 액정 전이가 완전히 끝난 직후 다소의 발열 곡선이 존재하며 이로 인한 큰 흡열곡선이 뒤따르고 있다.

이는 고체 → 액정전이가 끝날 때 분자배열이 더욱 정돈된 상태로 전이되어 이 정돈된 분자배열 상태가 120 °C에서 등방성 액체상태로 옮겨감으로 생겨나는 큰 흡열임을 생각할 수 있다.

그러나 앞으로 X-ray 회절에 의한 검토가 온도의 함수로서 이루어져 다시 확인되어야 할 것으로 생각된다.

현재까지는 말단의 CN 그룹이 120 °C 부근에서 쉽게 분자배열을 이루는 상태로 그 형태를 유지하여 발열곡선을 만들고 이후 곧 등방성화 되는 것으로 생각하고 있다. 편광현미경에서 서로 다른 크기의 ellipses texture를 보여주는 smectic B형으로 생각된다.

X=NO₂ 화합물. 이 화합물도 X=OCH₃ 화합물 처럼 가열과정에서는 열분석곡선의 상전이 분리현상이 관찰되지 않는다. 그러나 83 °C부터 hot-stage에서 강한 stiro-palescence가 나타나며 냉각곡선에서는 이의 명확한 분리를 관찰할 수 있다. $\Delta H_m = 28.5 \text{ J/g}$, $\Delta H_i = 18.8 \text{ J/g}$ 이며 $\Delta H_i/\Delta H_m = 219\%$ 이다. 이 경우도 상당히 높은 $\Delta H/\Delta H_m$ 비를 보이고 있는데, X=CN의 경우와 같은 설명을 할 수 있다.

NO₂에 의한 분자의 재배열이 가능하다고 생각할 수 있으며 NO₂나 CN 모두 전자흡인 그룹으로서 비슷한 액정거동을 보이는 매우 흥미로운 것이다.

또 본 연구에서 합성된 화합물중 가장 넓은 액정 구간(83~114 °C)을 가져 ΔT 가 31 °C에 이르며 유일하게 smectic A를 보여준다(Table 3). 큰 mosaic texture로서 82~113 °C 구간에서 일정한 형태로 관찰되다가 114 °C부터 mosaic 숫자가 줄어들고 등방성화가 일어난다. 냉각시 112 °C부터 같은 mosaic이 나타나며 55 °C까지 같은 mosaic 형태가 유지된다.

X=C₆H₅ 화합물. 이 화합물은 고체 → 액정전이가 135 °C에서 액정 → 등방성 액체전이가 155 °C에서 일어나 ΔT 는 20 °C를 보여주었다. $\Delta H_m = 40.6 \text{ J/g}$, $\Delta H_i = 33.3 \text{ J/g}$ 이며 이들의 비는 71%이었다. ΔH_m 이 X=CH₃ 화합물과 더불어 가장 높은 값을 보여주고 있는데 이는 CH₃나 C₆H₅ 그룹이 비교적 자유부피가 작아 더 높은 결정화도를 갖는 것으로 추측된다. 또 136 °C에서 작은 흡열 곡선을 볼 수 있는데 광학현미경 관찰로는 다른 상변화를 볼 수 없었으므로 고체-고체 전이로 생각된다. 또 X=C₆H₅ 화합물은 가장 높은 온도에서까지 액정상을 유지하는 것으로 보아 치환체중 액정형성을 위한 그룹 효율(group efficiency)이 가장 높음을 알 수 있는데 이는 당연한 결과로서 치환체로 부착된 phenyl group이 dimesogen의 매소겐 길이를 늘려주어 trimesogen으로 작용케 하고 있으며, 분자말단의 강직도가 증가하고 중앙의 ethylene, disiloxy 그룹이 trimesogen의 좋은 유연격자로 작용하여 액정형성을 돕기 때문으로 생각된다. 이 화합물은 X=H 화합물과 같은 smectic B로서 broken fan shape를 보여준다.

X=β-naphthyl. 이 화합물은 105 °C에서 고체 → 액정상 전이가 보이고 곧이어 120 °C부터 액정 → 등방성 액체전이가 뒤따른다. ΔH_m 은 19.8 J/g,

ΔHi 는 23.9 J/g으로서 이 화합물에서도 ΔHi 가 ΔHm 보다 더 크다. 이들의 비는 111%가 되는데 이는 bulky한 naphthyl 그룹의 결정화 장애 효과가 있는 것으로 생각되며 이는 중합체의 여러 경우에서도 보고된 적이 있다.

즉, 말단의 naphthyl group 자유부피는 유난히 클 수 있으며 이들의 회전에는 많은 제약이 따르게 된다.

$X=C_6H_5$ 화합물과 비교하여 그룹 효율이 떨어지는 것은 naphthyl 그룹의 쪽이 phenyl 그룹보다 커서 메소겐의 상대적 aspect ratio(L/D)를 낮추기 때문인 것으로 생각된다.

β -Naphthyl 그룹은 *p*-anisyl 그룹(OCH₃)과 비슷한 정도의 그룹 효율을 보이는 것으로 보여진다.

이와 같은 현상은 같은 구조에 methyl group이 하나뿐인 기존의 보고⁷와 비교할 때 액정의 형태는 비슷하나 이들의 전이온도에는 현저한 차이가 나며 T_m , T_i 공히 낮아짐을 알 수 있다. 액정 texture는 smectic B의 broken fan shape이었다.

결과적으로 합성된 모든 화합물은 양방성 액정 물질이었으며 용융상에서 Smectic A나 Smectic B 형태만을 보여주었다.

Table 3에 나타난 바와 같이 등방성 액체화 온도로 smectic 그룹 효율을 정해보면 $H < CH_3 < Cl < NO_2 < CN < OCH_3 < C_6H_5$ 순이다.

이 그룹효율은 치환기 그룹이 메조상을 얼마나 잘 안정화시킬 수 있느냐의 정도로서 앞에서 설명한 메소겐의 강직도, aspect ratio 또는 전자공여 효율 등으로 인한 메조상 구조의 안정성과 관련지워 생각할 수 있다.

Ethylene disiloxy spacer를 갖는 이들 화합물의 그룹 효율은 polymethylene spacer를 갖는 화합물에서 Jin 등⁸이 밝힌 순서와 잘 일치한다.

또 비록 메소겐의 aspect ratio를 감소시키는 점은 있으나, β -naphthyl 그룹도 *p*-anisyl(OCH₃) 그룹만큼 smectic 그룹 효율이 있음을 알 수 있다.

합성된 화합물들을 통하여 알 수 있는 가장 중요한 점은 이들 화합물들이 모두 smectic 상을 형성하는데 비하여 이미 알려진 중합체들 중 disiloxy 또는 oligosiloxy spacer를 가지면서 방향족 diad 또는 triad ester형의 메소겐을 갖는 고분자 물질들은 대부분

nematic 상을 이룬다는 사실이다.

즉, 비슷한 화학구조를 갖는 화합물이라도 고분자량의 중합체에서 보다는 저분자량 물질에서 더 쉽게 smectic상이 형성됨을 알 수 있다.

이는 용융상태에서 저분자량 물질의 큰 자유도가 메소겐의 정돈상태 진행을 잘 주도해 주고 있음을 생각할 수 있다. 고분자물질의 경우 이와 같은 자유도는 사슬움힘과 유연격자에 의한 메소겐 이동도의 감소로 인하여 제한될 수 밖에 없으며 따라서 smectic상보다는 nematic상을 형성할 가능성이 더 많아지는 것이다.

또 한 가지 중요한 점은 합성된 화합물의 ΔHm 의 유사한 다른 화합물 즉 polymethylene을 유연격자로 갖는 화합물들과 비교하여 극히 낮다는 점이다.

합성된 화합물들의 ΔHm 이 16.5 J/g에서 40.8 J/g인데 반하여 polymethylene 화합물의 ΔHm 은 대략 100 J/g 정도로 보고되어 있다. 그러나 ΔHi 값은 대략 비슷한 값을 보인다.

따라서 ΔHi 와 ΔHm 의 비는 ethylene disiloxy 화합물의 경우 0.3~3.5 범위가 되고 이는 polymethylene 화합물의 0.1에 비하면 대단히 높은 값이다.

이러한 현상은 ethylene disiloxy 화합물이 이루는 고체상태의 결정에 분자간 인력이나 lattice force가 대단히 낮아 고체결정이나 액정간의 분자배열에 많은 차이가 없음을 생각할 수 있다.

이는 말단의 치환기 크기 효과와 ethylene disiloxy spacer의 아주 낮은 회전에너지 장벽에서 기인되는 것으로 실제 Si-CH₃의 회전은 -195 °C에서도 자유스럽게 이루어짐이 잘 알려져 있다.

결 론

Disiloxydiethylene 유연격자를 갖는 새로운 액정화합물을 합성하였으며 이들의 물성 및 액정성을 조사하였다. 이 화합물들은 말단에 메소겐을 갖고 있으며, *para*-위치의 치환기를 각각 달리하였고, 치환된 마지막 케널 대신 β -naphthyl 그룹을 갖는 화합물을 포함하고 있다. 이로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 각 화합물들은 85~95%의 높은 수율로 쉽게 합성될 수 있었다.

2. 모든 화합물들은 양방성 스멕틱 액정성을 보였는데 smectic A상인 화합물을 제외하고는 모두 S_B상을 보였다.

3. 치환기의 크기 및 전자친화력에 의한 분자간 배열의 난이도에 따라 액정 전이온도에 영향을 줄 수 있다.

4. 각 화합물의 ΔH_m 값은 폴리에틸렌을 유연격자로 갖는 다른 액정화합물의 값보다 훨씬 낮았으며 ΔH_i 는 비슷한 값을 보였다.

5. 화합물들의 스멕틱 그룹 효율은 $H < CH_3 < Cl < NO_2 < CN < OCH_3$ 의 순이었다.

6. β -Naphthyl 그룹은 OCH_3 그룹의 액정안정성과 비슷한 양상을 보여주었다.

본 연구는 1995년도 조선대학교 학술연구비 일부 보조에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. Rochow, E. G.; Model, F. S. *Plaste Kautschuk* **1968**, *15*, 466.
2. Jon, L. K.; Robert, U. *Macromol.* **1969**, *2*, 525.
3. Rochow, E. G.; Le Clair, H. G. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 92.
4. Haberland, G.; Carnichael, J. B. *Am. Chem. Soc. Polym. Preprints* **1965**, *6*, 637.
5. de Jen, W. H.; van der Veen, J.; Goosens, W. J. P. *Solid State Commun.* **1972**, *10*, 653.
6. Jo, B. W.; Lim, T. K.; Jin, J. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *157*, 57.
7. Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*; Verlag Chemie, N. Y., 1978.
8. Jin, J. I.; Park, J. H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 293.