

H-자형 이메소젠 액정화합물의 유연격자 효과

朴柱勳* · 李煥明 · 崔玉丙 · 李昌俊 · 蘇峰勳[†] · 李秀敏[†]

호서대학교 자연과학부

[†]한남대학교 자연과학부

(2001. 9. 20 접수)

The Effect of Flexible Spacers on the H-Shaped Dimesogenic Liquid Crystalline Compounds

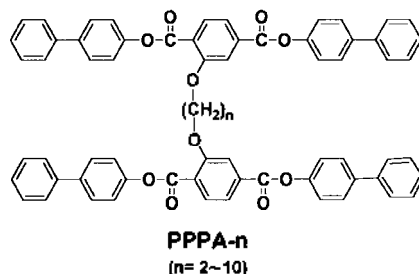
Joo-Hoon Park*, Hwan Myoung Lee, Ok-Byung Choi, Chang Joon Lee,
Bong-Keun So[†], and Soo-Min Lee[‡]

School of Natural Science, Hoseo University, Choongnam 336-795, Korea

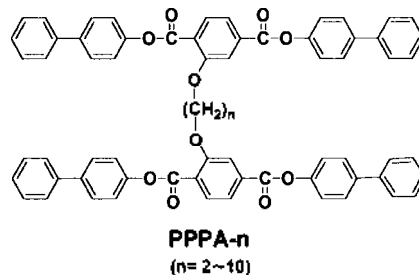
School of Natural Science, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

(Received September 20, 2001)

요 약. 옥시폴리메틸렌옥시 유연격자를 갖는 새로운 H-자형 쌍둥이 분자의 동족계열 액정화합물 (PPPA-n)을 *p*-페닐페놀과 α, ω -bis(2,5-dicarboxyphenoxy)alkanes 산염화물의 에스터화반응에 의하여 합성하였다. 유연격자의 길이는 옥시에틸렌옥시(n=2)에서 옥시데카메틸렌옥시(n=10)로 바꾸었다. 이들의 열역학적 값은 시차주사열분석기에 의하여 측정되어졌고, 액정성은 기열판이 부착된 편광현미경에 의하여 조사되어졌다.

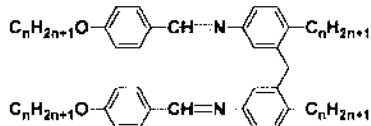


ABSTRACT. A homologous series of new H-shaped twin liquid crystal molecules (PPPA-n) with flexible spacers, oxypolymethyleneoxy, has been prepared by esterification of acid chloride of α, ω -bis(2,5-dicarboxyphenoxy)alkanes with *p*-phenylphenol. The length of spacer was varied from oxyethyleneoxy (n=2) to oxydecamethyleneoxy (n=10). Their thermodynamic data were measured by differential scanning calorimetry and liquid crystalline properties were investigated by a hot-stage polarizing microscope.

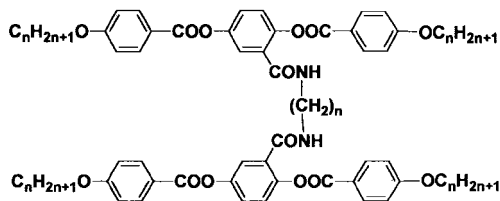


서 론

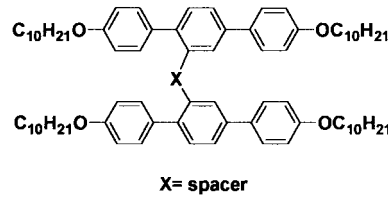
액정상을 형성할 수 있는 화합물의 가장 일반적인 형태는 막대모양의 화합물이다. 이러한 화합물은 calamitic 액정이라 불리며,^{1,2} 많은 형태들이 가능하다. 액정화합물은 분자길이의 최소화 어떤 부분이라도 견고성을 갖는 것이 중요하다. 화합물은 일렬로 배열을 할 수 있도록 분자간 힘을 이끌어 내기 위하여 길게 늘어진 모양을 유지해야만 한다. 사실상, 이러한 화합물의 합성은 직접 이어지거나, 견고한 연결기를 통하거나, 각각의 끝에 탄화수소 사슬을 추가한 둘 혹은 더 많은 고리구조로 이루어진다. 일반적으로, 단일 메소젠 형태의 액정은 하나의 메소젠 부분으로 구성되거나 메소젠 단위에 유연격자를 갖고 있다.^{3,4} 유연격자에 의하여 연결된 두 비등방성기를 갖는 선형형태의 이메소젠 액정은 새로운 저분자량 화합물의 출현뿐만 아니라, 주사슬 액정중합체의 좋은 모형화합물로 많은 관심을 갖고 연구의 대상이 되어왔다.^{5,6} 이러한 화합물의 액정성은 유연격자에 있는 탄소원자의 수에 절대적으로 의존하는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, 액정↔등방성액체화 전이 온도 뿐만 아니라, 전이의 엔트로피는 더 현격한 교대현상을 보여주며, 사슬의 길이가 증가할지라도 소멸되지 않는다.⁷ 선형 형태의 이메소젠 액정화합물에 덧붙여, 중앙연결기의 양 끝에 이메소젠 단위를 갖는 새로운 형태의 액정화합물이 일부 보고되어있다. Griffin은 메틸렌 다리 결합을 갖는 "ligated twins" 화합물을 합성하



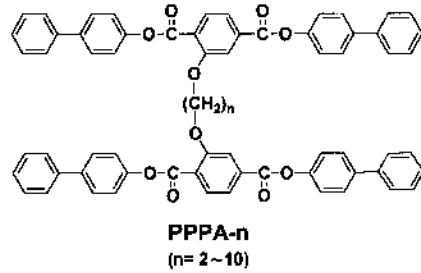
여 이들의 액정성질을 발표하였고,²⁵ Weissflog는 유연격자를 다리로 갖는 아래의 화합물을 발표하였다.²⁶



또한 Andersch는 두 개의 *p*-terphenyl 메소젠으로 이루어진 아래와 같은 새로운 쌍둥이 화합물의 액정성을 발표하였다.²⁷



이러한 구조를 갖는 새로운 H-자형 액정화합물들의 액정성에 관한 연구는 아직 초보단계이다. 따라서, 본 연구에서는 아래 구조를 갖는 새로운 형태의 액정화합물을 합성하여 이들의 구조와 액정성간의 상관관계를 살펴보았다. 여기에서 메소젠 단위는 에스테르 형태로 고정시키고, 유연격자의 형태는 옥시메틸렌옥시에서부터 옥시데카메틸렌옥시로 변화시켰다.



실 험

화합물의 합성. 새로운 액정화합물인 α , ω -bis[2,5-bis(4-phenylphenoxy)carbonyl]phenoxy]alkanes(PPPA-*n*)의 합성경로를 Scheme 1에 나타내었다. 중간화합물(6)까지는 문헌^{31,32}의 방법을 따랐으며, 최종생성물, PPPA-*n*은 다리연결기의 메틸렌기 수를 $n=2\sim 10$ 로만 바꾸었다. 따라서 PPPA-10의 합성 경위만을 대표적으로 기술하고, Table 1에 PPPA-2~10 화합물들의 수득율과 원소 분석결과를 나타내었다.

1,10-Bis[2,5-bis(4-phenylphenoxy)carbonyl]phenoxy]decane(PPPA-10)의 합성. 건조한 질소기류하에서 1,10-bis(2,5-dicarboxyphenoxy)decane(5)(0.3×10^{-2} mol)을 DMF 2 방울이 첨가된 정제된 염화티오닐 50 mL에 넣고 4시간 환류시킨 후, 과량의 염화티오닐을 감압 증류에 의하여 제거하였다. 남아있는 염화티오닐을 30 mL의 석유에터를 가하여 완전히 제거하고, 만들어진 산염화물(6)을 50 mL, THF와 20 mL, 피리딘에 녹였다. 여기에 *p*-phenylphenol(2.4×10^{-2} mol)을 THF 30 mL에 녹여 적가하고, 실온에서 20시간, 60 °C에서 한시간 저어주었다. 증류수에 부어서 결정을 얻은 후, 0.1 M HCl

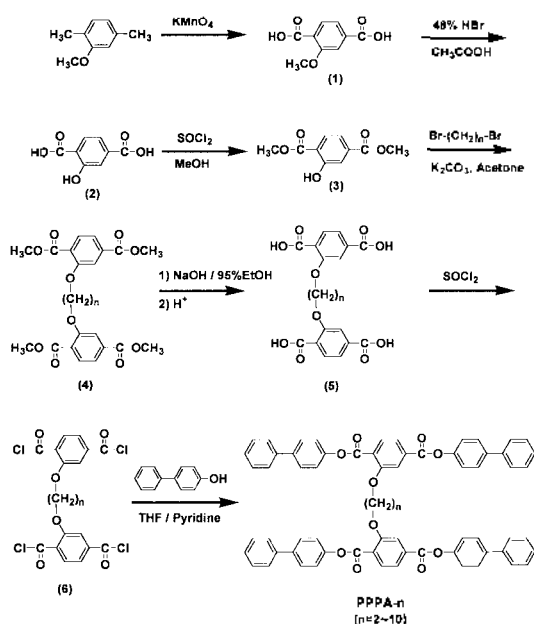
Scheme 1. Synthesis of compounds PPPA-n ($n=2\sim 10$).

Table 1. The Yields and Results of Elemental Analysis of Compounds PPPA-n

Designation	Yield, wt % ^a	Elemental analysis, wt % ^a	
		C	H
PPPA-2	82.5	79.54(79.35)	4.62(4.64)
PPPA-3	90.0	79.48(79.43)	4.80(4.78)
PPPA-4	84.0	79.68(79.52)	4.98(4.91)
PPPA-5	86.3	79.69(79.60)	5.05(5.03)
PPPA-6	79.8	79.76(79.68)	5.20(5.16)
PPPA-7	80.3	79.80(79.76)	5.31(5.28)
PPPA-8	82.7	79.92(79.83)	5.45(5.40)
PPPA-9	83.8	80.07(79.91)	5.58(5.51)
PPPA-10	91.0	80.18(80.00)	5.62(5.59)

^aThe values in the parentheses are theoretical ones.

5% NaHCO₃ 용액으로 씻은 후 증류수로 3번 더 세척하였다. 에탄올과 THF의 혼합용매(4:1, v/v)로 재결정하였고, 수득율과 원소분석결과는 Table 1에 나타내었으며, 분광학적 결과는 다음과 같다. IR(KBr, cm⁻¹): 3050과 2927(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1727(C=O stretch), 1300~1041(ether C-O stretch). ¹H-NMR(CDCl₃, δppm): 1.15~1.40(m, 8H, -O(CH₂)_n(CH₂)_n(CH₂)_n-O-), 1.40~1.56(m, 4H, -O(CH₂)_nCH₂(CH₂)_nCH₂(CH₂)_n-O-), 1.75~1.92(m, 4H, -OCH₂CH₂(CH₂)_nCH₂CH₂-O-), 4.05~4.19(m, 4H, -OCH₂(CH₂)_nCH₂-O-), 7.19~8.09(m, 42H, Ar).

시약 및 기기. 합성에 사용된 2,5-dimethylanisole, KMnO₄, K₂CO₃, NaOH, α, ω-dibromoalkanes은 Aldrich사 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였고, 염화티오닐, 아세톤을 비롯한 용매들은 문헌³³의 방법에 따라 정제하여 사용하였다. 각 반응단계에서 얻어진 화합물 및 최종생성물들의 구조확인에는 적외선 흡수스펙트럼(Perkin-Elmer IR spectrometer 710B), 핵자기공명 스펙트럼(Varian Associates EM 360A) 및 원소분석(Eager 200 Elemental Analyzer)으로 행하였다. 화합물의 열적 거동은 질소기류하에서 Du Pont DSC 910을 사용하여 가열 및 냉각속도 10 °C/min로 살펴보았다. 온도 보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준물질로 사용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-2)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 얻었다.

결과 및 고찰

합성. 새로운 등축계열 화합물인 α, ω-bis[2,5-bis(4-phenylphenoxy)carbonyl]phenoxy]alkanes(PPPA-2~10)는 실험부분에 보여준 Scheme 1의 합성경로에 의하여 합성되었다. 2-Hydroxyterephthalic acid(2)는 문헌^{31,32}의 방법에 따라 2,5-dimethylanisole로부터 합성하였다. 2-Hydroxyterephthalic acid(2)에 SOCl₂와 메탄올을 넣고 환류시켜서 다이에스터(3)를 얻고, 여기에 α, ω-dibromoalkanes와 아세톤, K₂CO₃를 넣어 환류시켜서 중간화합물(4)를 얻었고, 중간화합물(4)를 NaOH/95% 에탄올에 녹여 환류시킨 후 증류수에 붓고 HCl로 산성화하여 α, ω-bis(2,5-dicarboxy)alkanes(5)를 얻었다. 질소기류하에서 중간물질(5)에 SOCl₂를 넣고 환류시킨 후 감압증류하여 산염화물(6)을 얻었고 여기에 p-페닐레놀을 넣고 실온에서 반응시킨 후 증류수에 부어서 최종생성물을 얻었으며, 이때 피리딘은 HCl 수용체로 사용되었다. 중간 및 최종생성물의 구조와 순도는 원소분석, IR, ¹H-NMR 및 TLC에 의하여 확인하였다.

열적거동과 메소상의 성질. 새로운 등축 계열 화합물인 α, ω-bis[2,5-bis(4-phenylphenoxy)carbonyl]phenoxy]alkanes에서 다리연결기인 폴리메틸렌 유연격자의 길이를 n=2~10까지 바꾸었고, 열적행동과 액정성은 시차주사열분석기와 가열판이 부착된 편광현미경에 의하여 관찰하였다. PPPA-n 화합물의 열분석도를 Fig. 1에 보여 주었고, 이들의 열전이온도와 열역학적 값을 Table 2에

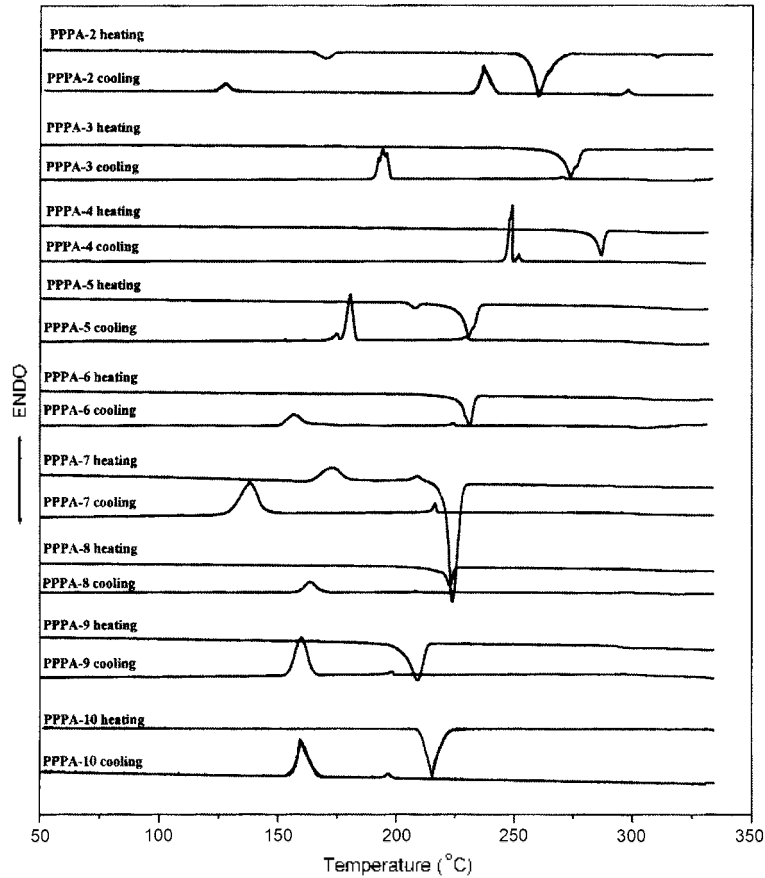


Fig. 1. DSC thermograms of PPPA-n compounds. Both of heating and cooling rates were $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

나타내었다. PPPA-2 화합물은 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 가열시에 세 개의 흡열 피크를 보여주고 있다. $171\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 보여주는 피크는 결정 \rightarrow 결정전이에 해당하는 것이며, $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 결정 \rightarrow 액정으로의 녹음전이온도, T_m 이고, $317\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 액정 \rightarrow 등방성 액체로 전이되는 등방성 액체화 전이온도, T_i 이다. 또한 냉각시에도 세 개의 발열 피크를 보여주고 있는데, $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 등방성액체 \rightarrow 액정으로의 전이에 해당하는 등방성 액체화 전이온도, T_i 이며, $238\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 액정 \rightarrow 고체결정으로의 전이에 해당하는 녹음전이온도, T_m 이고, $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 작은 발열 피크는 결정 \rightarrow 결정 전이에 해당하는 피크이다. 따라서, PPPA-2는 가열과 냉각시에 모두 액정상을 형성하는 양방성 액정임을 알 수 있었고, 편광현미경에서도 똑같은 현상이 관찰되었다. PPPA-3-10의 화합물들은 Fig. 1에서 볼 때, 가열시에는 하나의 피크만을 보여주고, 냉각

시에는 두 개의 피크를 보여주고 있는데, 가열시에 보여주는 커다란 흡열 피크는 고체결정 \rightarrow 등방성 액체로 전이되는 녹음전이온도, T_m 에 해당한다. 냉각시에 보여주는 높은 온도의 작은 피크는 등방성액체 \rightarrow 액정으로의 전이에 해당하는 등방성 액체화 전이온도, T_i 이고, 낮은 온도의 큰 피크는 액정 \rightarrow 고체결정으로의 전이에 해당하는 녹음전이온도, T_m 이다. 단지 예외적으로 PPPA-5는 가열시에 두 개의 흡열 피크를 보여주는데, $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 작은 피크는 결정 \rightarrow 결정 전이에 해당하며 $231\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 큰 피크는 고체결정 \rightarrow 등방성 액체로의 녹음 전이온도에 해당한다. 냉각시에는 세 개의 발열 피크를 보여주는데 $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 등방성액체 \rightarrow 액정으로의 전이에 해당하는 등방성 액체화 전이온도, T_i 이고, $181\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 피크는 액정 \rightarrow 고체결정으로의 전이에 해당하는 녹음전이온도, T_m 이며 $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 보여주는 작은 피크는 결정 \rightarrow 결정 전이에 해당한다. 따

Table 2. Thermal properties and thermodynamic data for the phase transitions of the PPPA-n compounds^{a)}

Designation	T _m (°C)	T _i (°C)	ΔH _m (kJ/mol)	ΔH _i (kJ/mol)	LC property ^{b)}	Optical texture ^{c)}
PPPA-2	264 (238)	317 (300)	45.0 (41.4)	2.62 (2.61)	En	N
PPPA-3	268 (194)	— (262)	92.8 (63.4)	— (2.27)	Mo	N
PPPA-4	280 (231)	— (237)	88.8 (51.5)	— (3.02)	Mo	N
PPPA-5	231 (181)	— (230)	86.8 (48.0)	— (3.14)	Mo	N
PPPA-6	231 (157)	— (224)	94.6 (53.0)	— (3.16)	Mo	N
PPPA-7	224 (142)	— (217)	92.7 (45.5)	— (3.19)	Mo	N
PPPA-8	222 (164)	— (208)	82.3 (56.0)	— (2.14)	Mo	N
PPPA-9	213 (160)	— (199)	67.2 (46.4)	— (1.89)	Mo	N
PPPA-10	215 (155)	— (197)	98.8 (59.1)	— (3.00)	Mo	N

^{a)}Values in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.

^{b)}En and Mo designate enantiotropic and monotropic liquid crystal phases, respectively.

^{c)}N stands for nematic phase.

라서, PPPA-3~10 화합물들은 PPPA-2 화합물과는 달리 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정임을 알 수 있었고, 편광현미경에서도 같은 현상이 관찰되었다. 또한 PPPA-5도 냉각시에만 액정상을 형성하는 단방성 액정임을 알 수 있었고 가열과 냉각시에 보여주는 녹음전이 앞의 작은 피이크는 단순한 결정→결정 전이에 해당하였다. PPPA-3~10 화합물들과는 달리 PPPA-2 화합물이 양방성 액정상을 형성하는 것은 Table 2에서 보여주는 녹음열, ΔH_m 값에 기인하는 것을 알 수 있다. PPPA-2는 고체결정에서 액정으로의 상전이가 일어날 때 ΔH_m=45.0 kJ/mol의 열량이 필요한데 반하여, PPPA-3~10 화합물들의 ΔH_m=67.2~98.8 kJ/mol에 해당하는 높은 열량을 필요로 한다. 즉, 가열시 이들의 ΔH_m 값이 너무 커서 액정상을 형성하지 못하고 고체결정에서 바로 등방성 액체로 전이하기 때문에 액정상을 보여주지 못하는 것이다. 그러나 냉각시에는 이들의 ΔH_m 값이 46.4~63.4 kJ/mol로 낮아져서 단방성 액정상을 형성할 수 있는 것이다. PPPA-2~10 화합물들의 대표적인 광학 구조를 Fig. 2와 Fig. 3에 실었는데, 네마틱 액정 특유의 2개 및 4개의 brush를 보이는 Schlieren texture를

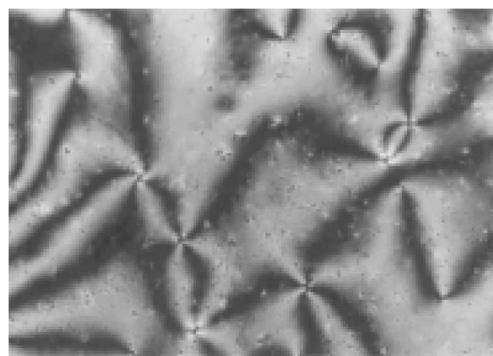


Fig. 2. Optical photomicrograph of PPPA-6 (cooling: 180 °C) (magnification 200).

나타내었다.^{34,35} 이들의 녹음 전이온도, T_m와 등방성 액체화 전이온도, T_i를 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 말단 치환기를 페닐기로 고정시키고, 연결기의 메틸렌기를 n=2~10까지 바꾸었을 때 등방성 액체화 전이온도, T_i는 유연격자의 변화에 의한 교대 현상이 나타나지 않았고, 하향된 일정한 온도에도 도달할

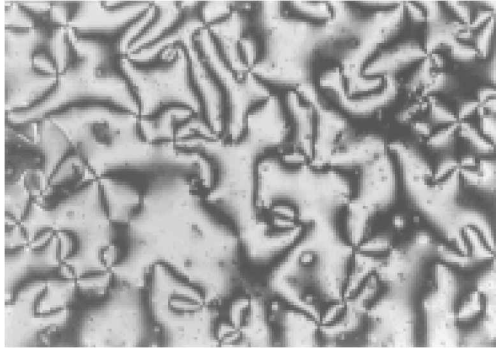


Fig. 3. Optical photomicrograph of PPPA-9(cooling; 189 °C) (magnification 200).

때까지 점진적으로 감소하였다. 이러한 현상은 α, ω -bis[2,5-bis(4-n-octyloxybenzoyloxy)benzamido]alkanes²⁶, 1,4-bis[4-n-hexylbenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes²⁸ 및 1,4-bis-[4-n-alkyloxybenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes^{28,36}에서도 관찰되었다. α, ω -Bis[2,5-bis(4-n-octyloxybenzoyloxy)benzamido]alkanes에서 네마틱 액정상을 보여주는 n=6~12 화합물까지는 T_i가 점진적으로 감소하였으나, 스택틱-C상과 네마틱상을 포함하는 n=3~5 화합물에서는 고대현상이 나타났다. 한편 네마틱상을 보여주는 1,4-bis-[4-n-hexylbenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes와 1,4-bis-[4-n-alkyloxybenzoyloxy]-2-n-alkylbenzenes에서는 유연격자의 증가에 따라 T_i가 점진적으로 감소하였다. 이러한 현상이 나타나는 것은 연결기인 측면 메틸렌기 사슬들의 형태에 기인한 액정 분자의 기하학적인 구조에 관련되어 있음을 아래 사실에서 확인할 수 있다. 즉, Vorländer³⁷의 주장에 따르면, 열방성 액정 물질이 되기 위하여는 막대모양의 분자형태를 취하여야 하며, 많은 액정화합물의 예에서^{1,10} 이 주장이 받아들여졌다. 또한, 네마틱상태의 분자통계론에 따르면, 액정분자는 길게 늘어진 모양이 요구되어진다.^{38,39} 여기에 덧붙여, 액정 행동에서 측면 가지기의 영향이 Gray⁴⁰와 Coates⁴¹ 등에 의하여 연구되었는데, 그 결과는, 단지 상대적으로 적은 측면 치환기만을 가질 때 액정상이 형성된다는 것이다. 즉, 상대적으로 큰 측면 치환기를 가지는 분자는 막대 모양으로부터 너무 크게 벗어나기 때문에 액정의 출현을 방해한다는 것이다. 그러나 놀랍게도 여러 연구 예에서^{26,28,29,32,36,42-44} 매우 긴 측면 치환기를 가지는 분자들이 네마틱 액정상을 형성하였다. 즉, 긴 측면 치환기를 가지는 분자들도 액정상을 형성할 수 있는 것이다.

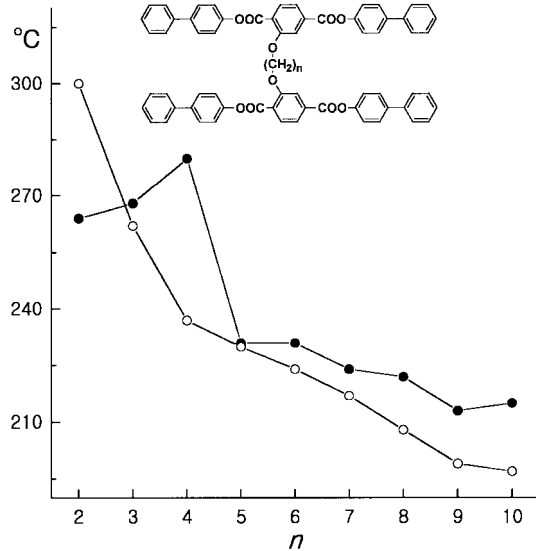


Fig. 4. The dependence of transition points T_m (●) and T_i (○) on the length of the flexible spacer, n in PPPA-2-10 compounds.

Fig. 4는 여러 동족계열의 등방성 액체화 전이온도를 결사슬의 탄소원자 수, n의 함수로 나타내었다. 알킬 사슬 길이의 증가와 함께 등방성 액체화 전이온도는 점진적으로 감소하였으며, 수렴온도에 도달하는 경향을 보여주었다.^{28,36,43} 단단한 막대형태와 van der Waals 형태^{39,45,46}의 분자통계론은 감소하는 분자의 길이/넓이 비(ratio) X와 함께 등방성 액체화 전이온도의 감소를 예견한다. 이러한 이론에 근거하여, Fig. 4에서 보이는 곡선형태의 경향은 증가하는 측면 알킬사슬과 함께 X도 감소하는 것이다. Demus 등^{36,43}은 측면 가지친 화합물들의 packing fraction, V_B/V_M과 order parameter, s 등의 물리적 성질을 측정함으로써, 이론곡선의 경향성과 수렴온도 행동의 당위성을 확실히 하였다. 위와 같은 사실들의 제안에 의하여, 일반적으로 긴 사슬 측면치환기는 분자장축에 평행 배향하려는 경향이 있음을 알게 되었고, 이들은 막대 모양 비슷한 분자이며, 아직도 큰 길이/넓이 비를 갖는 것이다.^{28,36,43} 따라서, 이러한 현상은 알킬 사슬의 더 길어짐은 단지 매우 작은 범위까지 길이/넓이 비에 영향을 보여주는, 분자장축에 거의 평행한 결사슬인 알킬사슬, n의 형태에 기인한 분자 calott 모형 구조에^{28,36,42,43} 의하여 설명되어진다. 이러한 경향과 현상들은 긴사슬 측면치환기를 갖는 다른 계열 화합물에서도 확인할 수 있었다.^{26,28,29,32,36,42-44}

결 론

메소젠으로 에스터기를 갖으며 중앙 연결기로 옥시 폴리에틸렌옥시기를 갖는 새로운 구조의 H-자형 액정 화합물을 합성하였다. 중앙연결기로 사용한 폴리에틸렌기의 사슬 유연격자 효과를 살펴보기 위하여 옥시폴리에틸렌옥시기를 옥시에틸렌옥시에서부터 옥시데카메틸렌옥시까지 바꾸었다. 중앙 연결기로 옥시에틸렌옥시기를 갖는 PPPA-2 화합물은 양방성 네마틱 액정을 형성하였고, PPPA-3~10 화합물들은 단방성 네마틱 액정을 형성하였다. 중앙 연결기의 메틸렌기를 $n=2\sim 10$ 까지 바꾸었을 때, 등방성 액체화 전이온도, T_i 는 중앙 사슬 유연격자, n 의 변화에 의하여 교대 현상이 나타나지 않고, 일정온도에 이를 때까지 점진적으로 감소하였다.

본 논문은 2001년도 호서대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals*: Taylor & Francis Ltd.: PA, 1997.
- Collings, P. J.; Patel, J. S. *Handbook of Liquid Crystal Research*: Oxford University press: New York, 1997.
- Saeva, F. D. *Liquid Crystals*: Marcel Dekker Inc.: N.Y., U.S.A., 1979.
- Bahadur, B. *Liquid Crystals-Applications and Uses*: World Scientific Publishing Co.: N. J., 1990.
- Bata, L. *Advances in Liquid Crystal Research and Applications*, Pergamon Press Inc.: N. Y., 1979.
- Demus, D.; Demus, H.; Zschke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1974.
- Demus, D.; Zschke, H. *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie: Leipzig, 1984.
- Dewar, M. J. S.; Goldberg, R. S. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*(8), 2711.
- Van Meter, J. P.; Klanderman, B. H. *U. S. Patent* 1976, 3,971,824.
- Weissflog, W.; Kresse, H.; Wiegeleben, A.; Demus, D. *U. S. Patent* 1978, 4,099,856.
- Jim, J.-I.; Kang, J. S.; Jo, B. W.; Lenz, R. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, *4*(4), 176.
- Jim, J.-I.; Chung, Y. S.; Lenz, R. W.; Ober, C. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1983**, *4*(3), 143.
- Jim, J.-I.; Park, J.-H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 293.
- Jim, J.-I.; Seong, C. M.; Jo, B. W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1985**, *6*(1), 40.
- Jo, B. W.; Choi, J. K.; Jim, J.-I.; Chung, B. Y. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*(4), 333.
- Jim, J.-I. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1995**, *267*, 249.
- Griffin, A. C.; Britt, T. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4957.
- Jim, J.-I.; Oh, H. T.; Park, J.-H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1986**, 343.
- Jim, J.-I.; Chung, B. Y.; Park, J.-H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1991**, *12*(5), 583.
- Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, C. G.; Seddon, J. M. *Liq. Cryst.* **1992**, *12*(2), 203.
- Attard, G. S.; Date, R. W.; Imrie, C. T.; Luckhurst, G. R.; Roskilly, S. J.; Seddon, J. M.; Taylor, L. *Liq. Cryst.* **1994**, *16*(4), 529.
- Demus, D. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*(1), 75.
- Imrie, C. T. *Structure and Bonding*: Springer: Heidelberg, **1999**, *95*, 150.
- Heeks, S. K.; Luckhurst, G. R. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1993**, *89*(17), 3298.
- Griffin, A. C.; Buckley, N. W.; Hughes, W. E.; Wertz, D. L. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1981**, *64*, 139.
- Weissflog, W.; Demus, D.; Diele, S.; Nitschke, P.; Wedler, W. *Liq. Cryst.* **1989**, *5*, 111.
- Andersch, J.; Tschierske, C. *Liq. Cryst.* **1996**, *21*(1), 51.
- Weissflog, W.; Demus, D. *Cryst. Res. & Technol.* **1984**, *19*, 55.
- Lee, J.-W.; Piao, X. L.; Yun, Y.-K.; Jin, J.-I.; Kang, Y.-S.; Zin, W.-C. *Liq. Cryst.* **1999**, *26*(11), 1671.
- Park, J.-H.; Lee, J.-K.; Choi, O.-B.; So, B.-K.; Lee, S.-M.; Lee, J.-W.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **2000**, *44*(2), 127.
- Park, J.-H.; Jin, J.-I. *J. Korean Chem. Soc.* **1998**, *42*(3), 315.
- Hun, S.-M.; Jin, J.-I.; Achard, M.-F.; Hardouin, F. *Liq. Cryst.* **1998**, *25*(3), 285.
- Armarego, W. L. F.; Peron, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*, 4th Ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996.
- Demus, D. *Textures of Liquid Crystals*: Verlag Chemie: N.Y., 1978.
- 진정일. *액정중합체*. 민음사: 서울, 1986.
- Weissflog, W.; Demus, D. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1985**, *129*, 235.
- Vorländer, D. *Chemische Kristallograpie der Flüssigkeiten*. Akadem Verlagsgesellschaft: Leipzig, 1924.
- Gelbart, W. M. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 4298.
- Cotter, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *97*, 29.
- Gray, G. W. *The Molecular Physics of Liquid Crystals*,

- Academic Press Inc.: London, New York, 1979; p 1.
41. Coates, D.; Gray, G. W.; Harrison, K. J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, 22, 99.
42. Weissflog, W.; Demus, D. *Cryst. Res. Technol.* **1983**, 18, k21.
43. Demus, D.; Diele, S.; Hauser, A.; Latif, I.; Selbmann, Ch.; Weissflog, W. *Cryst. Res. Technol.* **1985**, 20(11), 1547.
44. Park, J.-H.; Kim, E.-Y.; Choi, O.-B.; Kim, K.-S.; So, B.-K.; Lee, S.-M. *J. Korean Chem. Soc.* **2001**, 45(1), 67.
45. Baron, B. A.; Gelbart, W. M. *J. Chem. Phys.* **1978**, 67, 5795.
46. Cotter, M. A. *The Molecular Physics of Liquid Crystals*. Eds.; Luckhurst, G. R.; Gray, G. W., London-New York, 1979; p. 181.
-