



Ester기를 갖는 새로운 주쇄형 액정 coumarin 화합물의 합성 및 특성분석

이 종 백[†]·강 병 철·이 강 춘·이 동 진*·Kihara Hideyuki**

동의대학교, *한국세라믹기술원, **AIST

(2009년 8월 11일 접수, 2009년 8월 17일 1차 수정, 2009년 9월 7일 수정 및 채택)

Synthesis and Characterization of New Main Chain Liquid Crystalline Coumarin Compound with Ester Moiety

Jong-Back Lee[†], Gang-Choon Lee, Byung-Chul Kang,
Dong-Jin Lee*, and H. Kihara**

Department of Chemical Engineering, Donggeui University, Busan 614-714, Korea

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology 233-5 Gasan-dong,
Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

**Nanotechnology Research Institute, National Institute of Advanced

Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba Central 5, Ibaraki 305-8565, Japan

(Received August 11, 2009, Revised August 17, 2009, Revised & Accepted September 7, 2009)

요약 : Benzyl 4-Hydroxybenzoate와 1,6-Dibromohexane을 반응시켜 4-(6-bromohexyloxy)benzoic acid를 합성하였다. 이것을 하이드로퀴논과 반응시켜 브롬 그룹을 갖는 새로운 mesogenic ester를 합성하였다. Mesogenic ester를 자외선에 민감한 coumarin과 반응시켜 새로운 형태의 광응답성 coumarin 화합물을 합성 하였다. 합성된 화합물의 구조는 FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 확인 하였으며, 그들의 열적 상전이온도 및 안정성들은 DSC, 편광현미경 및 X-선 회절에 의해 조사 하였다. 한편 합성된 새로운 화합물은 광학 편광 현미경 관찰에 의해 스멕틱 및 네마틱 구조를 갖는 쌍방성 액정성을 보였다.

ABSTRACT : 4-(6-bromohexyloxy)benzoic acid was synthesized from benzyl 4-Hydroxybenzoate and 1,6-dibromohexane. It was reacted with hydroquinone to obtain a new mesogenic ester having an bromine group. One kind of new photoresponsive coumarin compound was prepared by the reaction of mesogenic ester with coumarin sensitive to the ultraviolet. Structures of the compound were identified by FT-IR and ¹H-NMR spectroscopies. Their phase transition temperatures and thermal stability were also investigated by differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM) and x-ray diffraction analysis. From optical polarizing microscopy, the prepared compound was found to show enantiotropic liquid crystallinity with smectic and nematic textures.

Keywords : 4-(6-bromohexyloxy)benzoic acid, coumarin compound, liquid crystallinity, DSC, POM, X-ray

I. 서 론

물질의 제4 상태로 알려진 액정화합물은 열에 의하여 액정상을 형성하는 열방성 액정 (thermotropic liquid crystals)과 임계농도 이상에서 액정상을 형성하는 유방성 액정 (lyotropic liquid crystals)으로 크게 구별 할 수 있다.^{1,5} 이러한 것들은 대부분 적당한 메소겐과 유연결자의 결합에 의해 특수한 분자 구조를 가질 때 가능하다. 수많은 액정 화합물들은 전기, 전자, 분야에 유용한 광학적, 전기적 이방성 성질을 보이므로 지금까지 많은 연구들이 수행 되어 왔다.⁶ 한편 이러한 재료 중에

주쇄형 및 측쇄형 액정 화합물들은 구조적으로 메소겐 그룹을 도입했을 때 대부분 액정 특성을 발현 한다고 보고되었다. 더 우기 측쇄에 도입된 액정 그룹 내에 azobenzene, coumarin 또는 cinnamate 같은 빛에 민감한 그룹을 도입할 경우, 특정 파장의 빛에 의해 재료의 복굴절 또는 흡광도와 같은 광학적 성질을 용이하게 변화시켜 정보 기록 재료로서의 응용성에 대하여 보고 된 적이 있다.⁷⁻¹² 특히, coumarin 그룹은 빛에 대한 형광, 발광 및 감도에 대한 광응답성이 비교적 빠르기 때문에 정보 저장 매체 또는 배향막에 응용되는 광응답성의 화합물로 널리 알려져 있다. 측쇄형 액정 coumarin은 최초로 Schadt등이 합성하여 UV 조사에 의해서 배향성 및 물리적 성질에 대하여 보고 하였다.⁹ 이후 유연사슬 부분에 메소겐을 도입하는 방법으로

[†] 대표저자 E-mail: jblee@ deu.ac.kr

새로운 구조의 액정coumarin이 합성되었고 열적성질 및 물성에 관한 연구가 주로 보고되었다. 한편 최근까지 본 연구진은 주쇄형 열방성 액정 화합물의 구조와 성질의 상관관계에 관하여 꾸준히 연구 보고 하여 왔으며, 이들 가운데서 구조적으로 중앙에 메소겐기를 가지고 있는 화합물에 대하여 메소겐기와 유연격자의 형태의 길이를 변화시켜서 분자구조의 변화가 액정성에 미치는 효과와 영향에 대하여 연구하여 왔다.¹³⁻¹⁸

본 연구의 목적은 메소겐의 양 말단에 주쇄형인 광응답성 물질인 coumarin 부분을 도입하고 중앙에 ester의 유연격자 및 메틸렌기의 구조가 형성된 새로운 형태의 광이성화 액정성 화합물을 합성하여, 그 열적 및 액정 특성에 대하여 조사 하였다.

II. 실험

1. 재 료

합성에 사용된 benzyl 4-hydroxybenzoate, K₂CO₃, 1,6-dibromohexane, hexane, ethyle acetate, THF, Pd/C (Pd5%), hydroquinone, 4-dimethylamino pyridine (DMAP), 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC) 및 7-hydroxycoumarin은 TCI사 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2. 화합물의 합성

최종 화합물인 1,4-Bis[4-(6-(coumarin-7-oxy)hexoxybenzoyloxy)]benzene의 합성의 경로는 아래 Scheme 1과 같다.

2.1 4-(6-bromohexyloxy)benzoic acid

Benzyl 4-hydroxybenzoate 5 g (0.02 M), K₂CO₃ 4.56 g (0.033 M), 1,6-dibromohexane 26.8 g (0.11 g)과 아세톤 100 mL를 상온에서 냉각기가 부착된 3-구 둥근 플라스크에 넣고 80 °C에서 8시간 동안 환류 시킨 후 실온으로 냉각 시킨다. 이 반응 혼합물을 여과 시킨 후 회전식 증발기로 아세톤을 제거하였다. 이것을 n-헥산과 에틸아세테이트의 부피비가 7 : 1인 용액을 이용해 칼럼 크로마토그래피를 실시하여 4-(6-bromohexyloxy)benzyl benzoate (9.04 g)를 얻었다. 얻은 액체를 THF 80 mL에 녹인 후 Pd/C (5%)를 넣은 후 H₂ 기체로 24 시간 동안 치환 반응을 시킨다. 이것을 회전증발기로 용매를 증발 시킨 후 생성된 고체를 메틸알콜로 재결정 시킨 후 24시간 동안 50 °C 진공 건조기에서 건조 하여 순수한 물질(1)을 얻었다 (Scheme 1 참조). 수율은 59% (4.14 g)였다.

¹H NMR 스펙트럼 (CDCl₃) : δ 1.43~2.00 (m, 8H, -(CH₂)₄-), 3.45 (t, 2H, -CH₂-), 4.04 (t, 2H, -CH₂O-), 6.95 (d, 2H, o-phenoxy), 8.06 (d, 2H, m-phenoxy). IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 3615 (COOH), 2934 and 2853 (CH₂), 1686 (C=O), 1255 (C-O).

2.2 1,4-Bis-[4-(6-bromohexyloxy)benzoyloxy]benzene

상온에서 냉각기가 부착된 3-구 둥근 플라스크에 4-(6-bromohexyloxy)benzoic acid (1) (3.00 g, 9.96 mM), 하이드로퀴논 (0.55 g, 4.98 mM), DMAP (0.183 g, 1.50 mM)과 건조된 THF 60 mL를 넣고 완전히 녹은 것을 확인 후, 30 분간 교반 하였다. 이 용액에 EDC (2.1 g, 10.96 mM)을 1시간에 걸쳐서 넣은 후 24시간 동안 반응시킨 후 실온으로 냉각 시킨 다음 이 반응 혼합물을 NH₄Cl이 5 g이 들어 있는 증류수 300 mL를 부었다. 이것을 CH₂Cl₂ 150 mL를 가하여 분액깔대기로 분리 후 MgSO₄로 건조시킨 다음, 회전증발기로 용매를 증발 시킨 후 n-헥산과 CH₂Cl₂의 부피비가 3 : 1인 용액을 이용해 칼럼 크로마토그라피를 실시하였다. 이것을 24시간 동안 50 °C 진공 건조기에서 건조 하여 순수한 물질(2)을 얻었다 (Scheme 1 참조). 수율은 32% (2.16 g)였다.

¹H NMR 스펙트럼 (CDCl₃) : δ 1.52~2.00 (m, 16H, 2×(CH₂)₄), 3.45 (t, 4H, 2×CH₂), 4.21 (t, 4H, 2×CH₂O-), 6.95 (d, 4H, 2×o-phenoxy), 7.25 (s, 4H, benzene), 8.16 (d, 4H, m-phenoxy). IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 1730 (C=O), 1235 (C-O).

2.3 1,4-Bis[4-(6-(coumarin-7-oxy)hexoxybenzoyloxy)]benzene

상온에서 냉각기가 부착된 3-구 둥근 플라스크에 7-Hydroxycoumarin (0.288 g, 1.78 mM), K₂CO₃ (0.738 g, 5.34 mM), 과 건조된 THF 30 mL를 넣고 질소기류 하에서 1시간 동안 교반 하였다.

이 용액에 1,4-Bis-[4-(6-bromohexyloxy)benzoyloxy]benzene (2) (0.600 g, 0.89 mM)를 6시간 동안 100 °C에 환류 교반 하였다. 이것을 실온으로 냉각 시킨 다음 이 반응 혼합물을 여과 시킨 후 CH₂Cl₂ 300 mL와 NaOH (5%) 100 mL를 가하여 분액 깔대기로 분리 후 MgSO₄로 건조시킨 다음, 회전증발기로 용매를 증발 시킨 후 클로로포름 용매에 녹인 후 미 반응물을 제거한 후 24시간 동안 50 °C 진공 건조기에서 건조 하여 순수한 물질(3)을 얻었다 (Scheme 1 참조). 수율은 54% (0.400 g)였다.

¹H NMR 스펙트럼 (CDCl₃) : δ 1.49~1.88 (m, 16H, 2×(CH₂)₄), 4.05 (m, 8H, 2×CH₂O- and 2×-OCH₂), 6.96 (d, 4H, 2×o-phenoxy), 7.26 (s, 4H, benzene), 8.14 (d, 4H, m-phenoxy), 6.25, 6.82, 7.35 7.61(d, 2×8H coumarin).

IR 스펙트럼 (KBr, cm⁻¹) : 1732 (C=O), 1264 (C-O).

3. 분 석

¹H-Nuclear Magnetic Resonance (¹H-NMR) 측정은 CDCl₃ 및 TMS를 용매 및 내부 표준용액으로 사용하였으며, JEOL GSX-300 spectrometer을 이용하였다. Fourier Transform Infrared (FT-IR)은 Perkin Elmer 1600을 사용하여 KBr pellet 형태로 측정하였다. 생성물의 액정전이온도를 측정하기 위하여 Mettler Toledo사의 DSC30을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min

의 속도로 가열 및 냉각하였다. 메소상의 종류는 Linkam TMS93 hot stage가 장착된 Zeiss의 편광 현미경을 사용하여 대기 중에서 가열 및 냉각을 하면서 시료의 상전이 변화 등을 관찰하여 조사한 광학조직으로 판별하였다. X-ray Diffractometer (RigakuRINT 4037)에서 Cu K α 의 X-ray를 이용하여 2 θ 에 대한 산란강도의 형태로 시료를 Ti 이상에서 녹인 후, 온도를 달리하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 액정 화합물의 합성 및 구조 확인

본 연구의 목적을 달성하기 위하여 광응답성 그룹으로서 자외선 (UV)에 민감한 coumarin을 선택 하였다. 또한 coumarin기가 도입된 화합물의 액정 성질의 발현은 중앙에 메소겐의 구조가 도입된 1,4-bis [4-(6-(coumarin-7-oxy)hexoxybenzoyloxy) benzene을 합성하였다.

이것을 ester화 반응을 통하여 7-hydroxycoumarin과 반응시켜 2개의 대칭성 메소겐 그룹이 도입된 새로운 광응답성 coumarin 액정 화합물을 Scheme 1의 경로에 의해서 합성되었으며 구조를 FT-IR 및 ^1H NMR을 통하여 확인 할 수 있었다 (Figure 1, Figure 2). 새로운 coumarin 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼으로서 coumarin기에 해당하는 수소들이 6.25, 6.82, 7.35 및 7.61 ppm에서 각각 이중피크로 분리되어 나타났다. 또한, coumarin

기 옆에 결합된 메틸렌기의 수소가 1.49-1.88 및 4.05 ppm에서 각각 다중피크로 나타났다. 한편 에스테르기와 페닐기에 결합된 수소가 6.96, 8.14 및 7.26 ppm에서 각각 단일피크와 이중피크로 각각 나타났다. 이들 특성피크들의 수소 적분비가 예상했던 구조와 잘 일치 하였다.

또한 이들 화합물들의 구조는 FT-IR 스펙트럼의 특성적인 흡수 피크로부터 확인할 수 있었다. 즉 3600 cm^{-1} 부근의

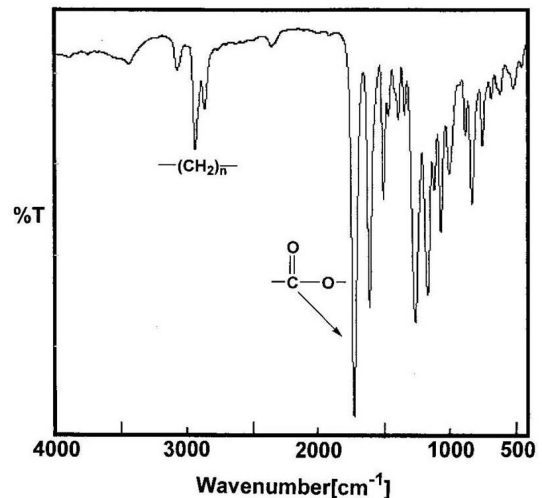
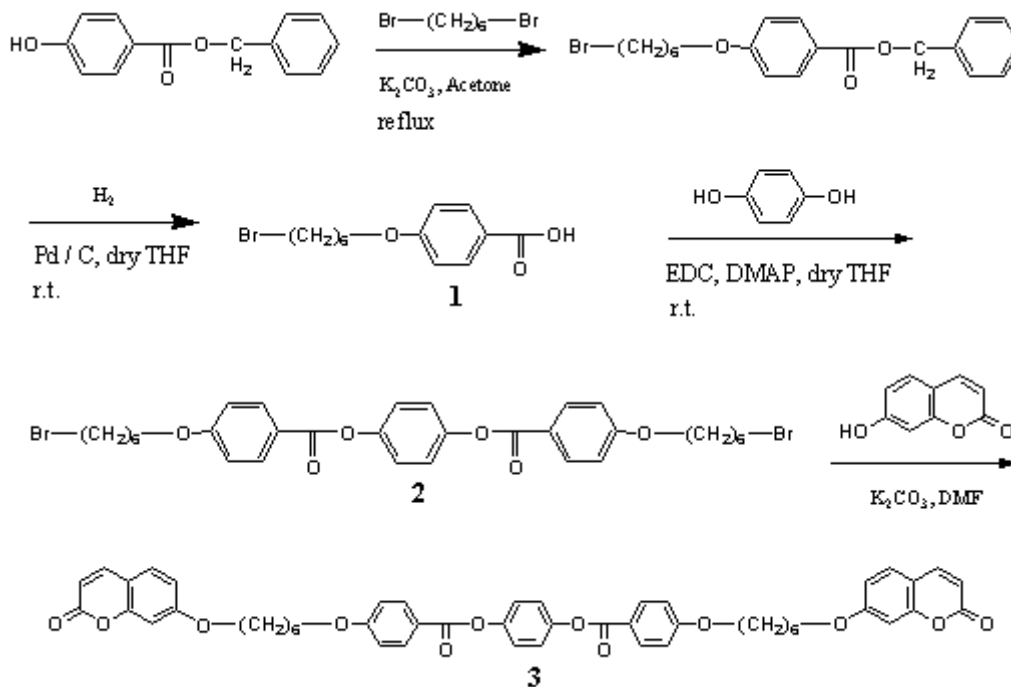


Figure 1. FT-IR spectrum of coumarin compound 3.



Scheme 1. Route of synthesis of coumarin compound 3.

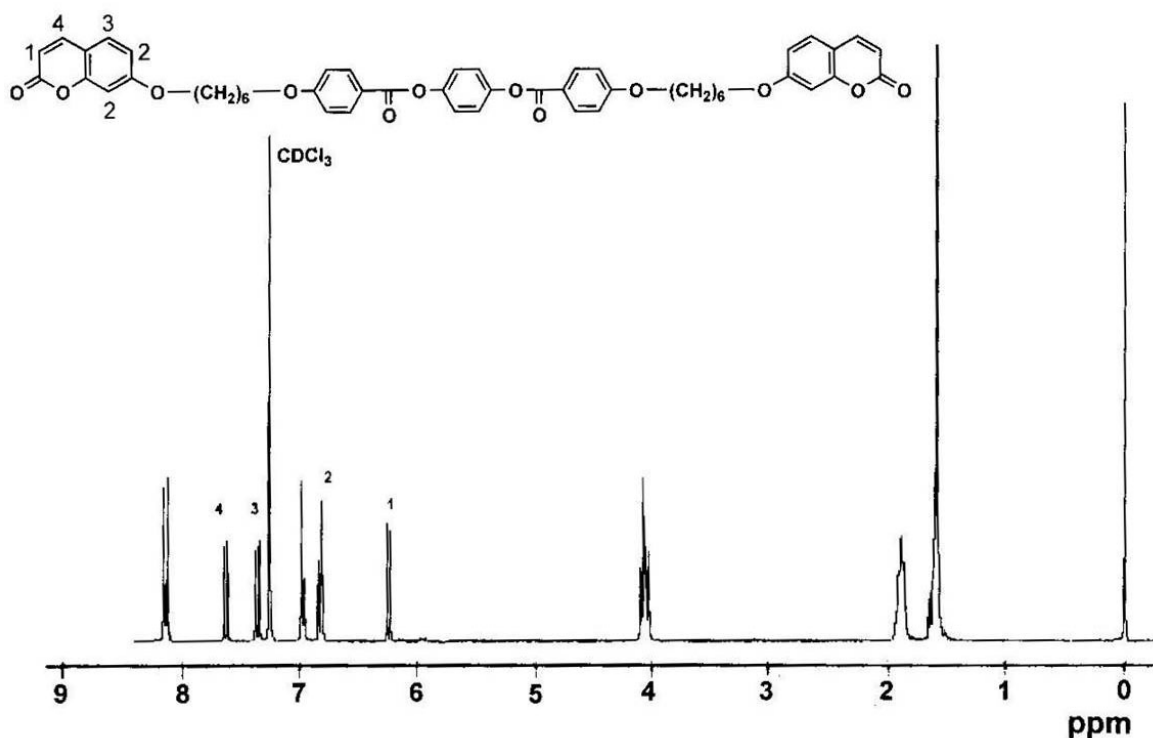


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of coumarin compound 3.

넓은 COOH기의 흡수띠가 사라지고 3000 cm⁻¹ 전후로 방향족과 지방족의 CH 결합 흡수띠를 관찰 할 수 있었으며, 1732 cm⁻¹ 과 1264 cm⁻¹에서 에스테르 결합의 강한 C=O 결합 흡수띠와 C-O 결합 흡수띠가 각각 관찰 되었다.

2. 열적성질 및 액정거동

화합물의 열전이 거동은 differential scanning calorimetry (DSC)와 편광현미경에 의하여 조사하였고, 광학구조는 가열판이 부착된 편광현미경으로 관찰하였다. Figure 3은 DSC에 의해 측정된 열곡선 피크를 나타내었다. Thermogram을 살펴보면, 첫 번째 가열시 177 °C와 211 °C에서 흡열 피크를 보여주고 있는데 (Figure 3A), 이는 구조가 다른 두 결정 상태가 녹으면서 흡열함을 의미한다. 이 화합물은 177 °C의 피크는 녹는 점 (T_m)에 해당하고, 211 °C의 피크는 등방성 액체화 전이 온도 (T_i)에 해당한다. 반면 이 화합물은 DSC상에서 냉각시 (Figure 3B) 3개의 발열 피크를 나타냈다. 즉 가장 높은 온도인 209 °C에서 등방성 액체상-메소상 2의 전이로 보이고 과냉각 상태인 173 °C에서 메소상 2-메소상 1의 전이를 거쳐 157 °C에서 결정화 하였다. 두 번째 가열곡선 (Figure 3C)은 실온까지 식힌 후 다시 가열 하였더니 첫 번째 가열곡선의 근처인 175 °C와 210 °C에서 흡열 피크를 보여주고 있으며 첫 번째 가열 피크보다 흡열피크의 크기는 작았다. 이것은 불안정한 결정화나 준

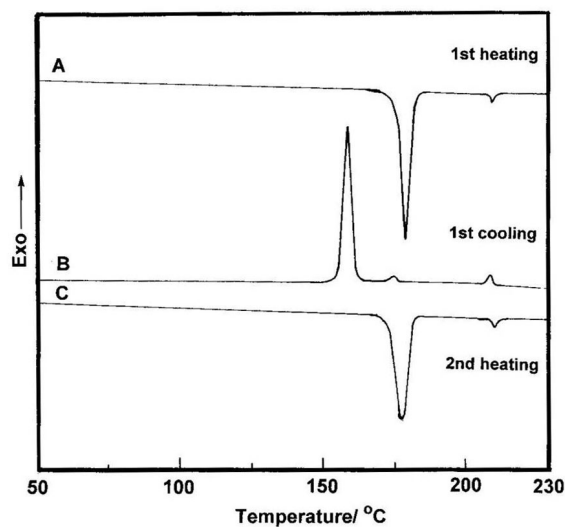
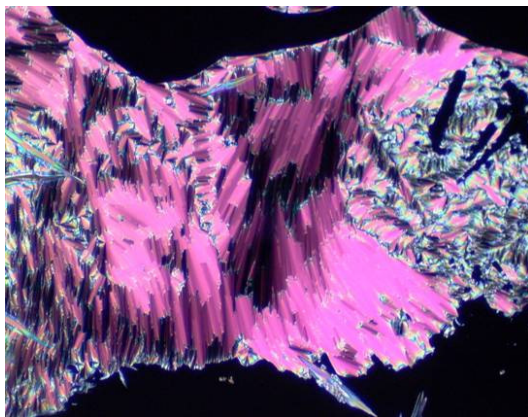
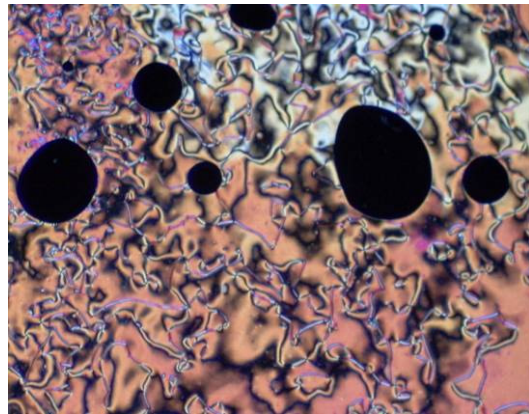


Figure 3. DSC curves of the coumarin compound 3 on the first heating (A), first cooling (B) and second heating (C) process with a heating/cooling rate of 10 °C/min.

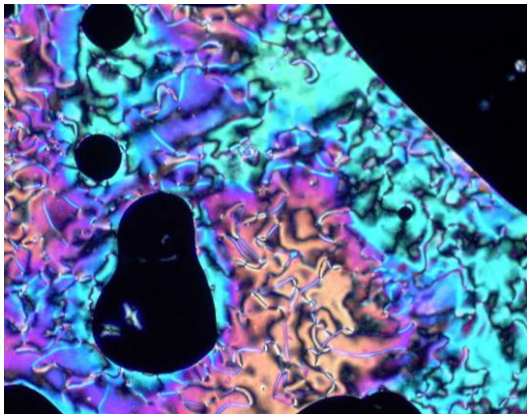
안정화된 결정상태의 나타냄에 기인하며, 비슷한 거동이 유기 물질에서 자주 보여 진다. 이 화합물은 가열시와 냉각시 모두 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었다.



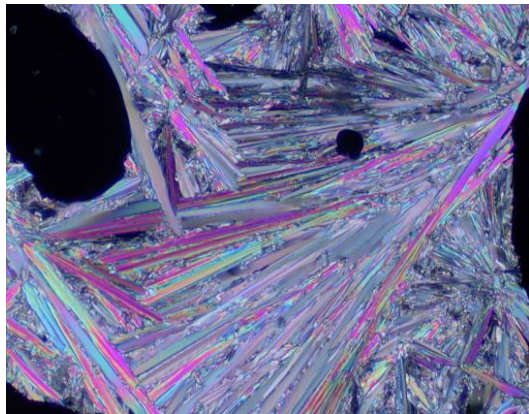
(A) fan-shape texture-SmA phase



(B) schlieren texture-N phase



(C) schlieren texture-N phase



(D) crystal phase

Figure 4. Polarized optical photograph of coumarin compound 3 (A) at 168 °C, first cooling; (B) at 190 °C, first cooling; (C) at 200 °C, second heating; (C) at 130 °C, second cooling.

3. 메소상의 성질

Coumarin 화합물이 형성하는 메소상의 종류 및 열전이 서열은 가열 편이 부착된 편광현미경을 사용하여 관찰한 용융상이 나타내는 광학구조로부터 판별 및 재확인 하였다. 첫 번째와 두 번째 가열시 화합물은 전 액정 구간에서 광학적 조직으로는 네마틱 특유의 Schlieren texture임을 확인 할 수 있었다 (Figure 4C). 첫 번째 냉각시에는 네마틱 (N) 및 스멕틱A (SmA)의 두 가지 메소상을 형성하였으며, 그 열전이 서열은 등방성 액체상 (T)-N, N-SmA 및 SmA-결정상의 순이었다. SmA상은 냉각시 즉 단방성으로만 형성되었다. 냉각시 얻어진 화합물의 편광현미경 사진을 Figure 4에 보여 주었다. Figure 4B에서 냉각시 209-173 °C 온도 구간에서 네마틱 특유의 Schlieren 상을 형성한 후 N-SmA 전이 과정을 거쳐 173-157 °C 온도 구간에서 원추형 조직의 스멕틱A상 (Figure 4A)을 형성한 후 157 °C에서 결정화 한다는 사실을 알 수 있었으며 결정성 광학적 조직으로는 Figure 4D에 관찰 되었다. 이러한 전이온도는 DSC

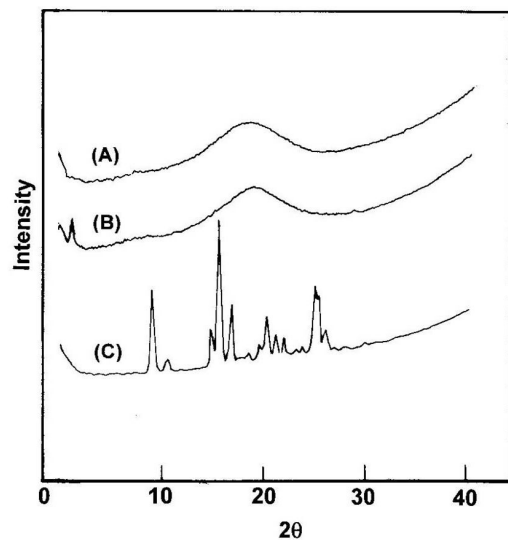


Figure 5. X-ray diffraction patterns of coumarin compound 3 taken at different temperatures on the cooling scan: taken at (A) 190 °C, (B) 167 °C, and (C) 60 °C.

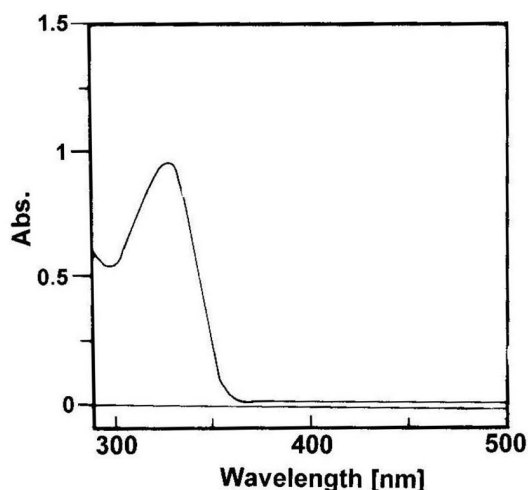


Figure 6. UV visible absorption spectrum of coumarin compound 3 in dichloromethane (67 $\mu\text{mol/L}$).

상에서 관찰된 피크 온도와 잘 일치 하였다. 따라서 새로운 형태의 coumarin 화합물은 가열시 네마틱과 냉각시 네마틱 및 스멕틱 액정 성질을 갖는 쌍방성 액정 화합물임을 확인 하였다.

4. X-ray 측정

Figure 5에서는 coumarin 화합물의 액정성에 대한 냉각 과정에서의 X-ray 회절곡선을 보여주고 있다. X-ray 회절곡선의 패턴을 보면 220 °에서는 등방성 상태에 해당하는 특유의 broad한 회절의 패턴을 보여주었고, 액정상태에 있는 190 °에 측정된 X-ray 회절곡선의 패턴에서는 $2\theta=20^\circ$ 부근에서 네마틱 액정성과 관련된 broad한 회절 패턴이 관찰되었다 (Figure 5A).^{13,15} 그리고 167 °에서는 측정된 X-ray 회절곡선의 패턴에서는 $2\theta=20^\circ$, 2° 부근에서 액정성과 관련된 broad한 회절 패턴과 스멕틱 액정성과 관련된 날카롭고 작은 회절 패턴이 관찰되었다 (Figure 5B). 이러한 X-ray 회절곡선의 패턴은 DSC 및 편광현미경 관찰의 결과로 보아 냉각시 네마틱액정과 스멕틱 액정상을 동시에 나타내는 화합물임을 확인 할 수 있었다. 결정 영역인 60 °에서 측정된 X-ray 회절곡선의 패턴에서는 $2\theta=25^\circ$, 21° , 16° , 11° , 9° 부근에서 결정영역에 해당하는 날카로운 회절 패턴이 관찰되었다 (Figure 5C).

5. 용해 특성

합성한 새로운 액정화합물의 용매에 대한 용해 성질은 3% 용액에서 측정되었다. 용매로서는 염화메틸렌, 클로로포름, DMF, THF, 벤젠, 에틸아세테이트, 아세톤, 에틸에테르, *n*-헥산, 메탄올을 사용하였다. coumarin 화합물은 실온에서 염화메

틸렌 용매에서는 매우 잘 녹았으며, 클로로포름에는 약간 가열 할 때 잘 용해되었고, DMF, 에틸에테르, *n*-헥산, 벤젠 등에는 가열 할 때 부분적으로 용해되었다. 그러나, THF, 에틸아세테이트, 아세톤, 메탄올 등에는 용해되지 않았다.

6. UV 특성

Figure 6은 메소겐 그룹으로 에스테르기를 갖는 coumarin 화합물의 염화메틸렌 용액 (67 $\mu\text{mol/L}$)을 실온에서 측정된 자외선 흡수 스펙트럼이다. 즉, coumarin 그룹의 구조에 의한 $\pi-\pi^*$ 전이가 323 nm (λ_{max})에서 최대 흡수피크로 존재함을 알 수 있었다.⁸ 이러한 광학적 현상을 이용 한다면 정보를 기록, 소거, 재기록 할 수 있는 가역적 정보 저장 방법으로 응용 될 수 있다.

IV. 결 론

Ester기를 갖는 새로운 주쇄형 액정 coumarin 화합물을 합성하여 열적 성질 및 액정성을 조사하였다. 이 화합물의 역학적 성질과 액정성을 조사한 결과 가열 및 냉각 시 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었으며 3가지 유형으로 액정상을 나타내었다. 즉, 가열시 오직 네마틱 상을 나타내나 냉각시 네마틱 및 스멕틱의 두가지 상이 형성됨을 알 수 있었다. UV 특성을 염화메틸렌 용액에서 조사한 결과 측정된 자외선 흡수 스펙트럼은 coumarin 그룹의 구조에 의한 $\pi-\pi^*$ 전이가 323 nm (λ_{max})에서 최대 흡수피크로 존재함을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2008학년도 동의대학교 연구년 지원에 의해 연구 되었음.

참고 문헌

1. 이신두, “액정” 전파과학사, 1994.
2. 최이준, 진정일 “액정고분자” 문운당, 2001.
3. J. Salamone, “Polymetric Materials”, ed. by C. D. Eisenbach, p. 6957, Boca Raton, New York, 1996.
4. P. J. Collings, “Liquid crystals”, ed. by P. J. Collings, p. 3, Princeton University Press, 1990.
5. P. J. Collings, M. Hird, “Introduction to Liquid crystals”, Taylor & Francis Ltd, London, 1997.
6. J. I. Jin, S. Antoun, C. Ober, and R. W. Lenz, “Thermotropic Liquid Crystalline Polyesters with Rigid or Flexible Spacer Groups”, *Polym. J.*, **12**, 132 (1980).
7. H. Kihara, and N. Tamaoki, “In situ Photochemical Conversion from Cinnamoyl-functionalized Liquid -Crystalline Monomers to Liquid-Crystalline Dimers”, *Liquid Crystals*, **34**, 1337 (2007).

8. R. S. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, and T. E. Long, "Coumarins in Polymers: From Light Harvesting to Photo-Cross-Linkable Tissue Scaffolds", *Chem. Rev.*, **104**, 3059 (2004).
9. X. YU, D. Scheller, O. Rademacher, and T. Wolff, "Selectivity in the Photodimerization of 6-Alkylcoumarins", *J. Org. Chem.*, **68**, 7386 (2003).
10. N. K. Mal, M. Fujiwara, and Y. Tanaka, "Photocontrolled Reversible Release of Guest Molecules from Coumarin-modified Mesoporous Silica", *Nature*, **421**, 350 (2003).
11. Y. Tian, E. Akiyama, Y. Nagase, A. Kanazawa, O. Tsutsumi, and T. Ikeda, "Liquid Crystalline Coumarin Polymers", *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1640 (2000).
12. P. O. Jackson and M. O'Neill, "An Investigation of the Role of Cross-Linking and Photodegradation of side-Chain Coumarin Polymers in the Photoalignment of Liquid Crystals", *Chem. Mater.*, **13**, 694 (2001).
13. J. B. Lee, T. Kato, T. Yoshida, and T. Uryu, "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Thermotropic Polyurethanes Prepared from 1,4-Diisocyanates and 4,4'-Bis(ω -hydroxyalkoxy) biphenyls", *Macromolecules*, **26**, 4989 (1993).
14. J. B. Lee, T. Kato, S. Ujiie, K. Iimura, and T. Uryu, "Thermotropic Polyurethanes Prepared from 2,5-Tolylene Diisocyanates and 1,4-Bis(ω -hydroxyalkoxy)benzenes Containing No Mesogenic Unit", *Macromolecules*, **28**, 2165 (1995).
15. D. J. Lee, J. B. Lee, N. Koide, E. Akiyama, and T. Uryu, "Liquid Crystallinity of Thermotropic Para-Type Home- and Copolyurethanes containing Biphenylene Mesogen and Their Blends", *Macromolecules*, **31**, 975 (1998).
16. H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, and B. K. Kim, "Shape Memory Polyurethane Containing Mesogenic Moiety", *J. of Materials Sci.*, **35**, 279 (2000).
17. J. B. Lee, "Thermal Properties of Liquid-Crystalline Polyurethanes Containing Biphenylene Mesogen", *Key Engin. Mater.*, **321**, 1385 (2006).
18. J. B. Lee, K. H. Lee, and B. C. Kang, "Synthesis and Characterization of Thermotropic Liquid Crystalline Polyurethanes", *Elastomer*, **41**, 108 (2006).