

콜레스테릴옥시카본화 그리고 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 이당류들의 열방성 액정 특성

정승용 · 마영대[†]

단국대학교 고분자공학과

(2006년 10월 11일 접수, 2006년 12월 5일 채택)

Thermotropic Liquid Crystalline Properties of Cholesterylloxycarbonated and (8-Cholesterylloxycarbonyl) heptanoated Disaccharides

Seung Yong Jeong and Yung Dae Ma[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

Hannam-ro, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

(Received October 11, 2006; accepted December 5, 2006)

초록 : 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스를 콜레스테릴 클로로포메이트 또는 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노일 클로라이드와 반응시켜 완전치환 콜레스테릴옥시카본화 그리고 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 이당류 유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 특성들을 검토하였다. 모든 콜레스테릴옥시카본화 유도체들(CH1DSs)은 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 모든 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 유도체들(CH8DSs)은 좌측방향의 나선구조를 지니며 온도상승에 의해 광학피치들(λ_m 's)이 감소하는 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다. 모든 CH1DSs들은 CH8DSs들과 달리 콜레스테릭 상의 전 범위에서 반사색깔을 나타내지 않았다. 이러한 사실은 콜레스테릴 그룹에 의한 나선의 비틀림력은 콜레스테릴 그룹과 이당류 사슬을 연결하는 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 시사한다. CH8DSs들에서 관찰되는 액정 상의 열적 안정성과 질서도 그리고 λ_m 의 온도의존성은 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer들과 triplet 그리고 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 다당류들에 보고된 결과와 전혀 달랐다. 이들의 결과를 반복단위 몰당의 mesogenic 단위들의 수와 주사슬의 유연성의 차이와의 관련하여서 검토하였다.

Abstract : Fully cholesterylloxycarbonated and (8-cholesterylloxycarbonyl)heptanoated disaccharide derivatives were synthesized by reacting cellobiose, maltose, and lactose with cholesteryl chloroformate or 8-cholesterylloxycarbonylheptanoyl chloride, and their thermotropic liquid crystalline properties were investigated. All the cholesterylloxycarbonated derivatives(CH1DSs) formed enantiotropic cholesteric phases, whereas all the (8-cholesterylloxycarbonyl)heptanoated derivatives(CH8DSs) exhibited monotropic cholesteric phases with left-handed helicoidal structures whose optical pitches(λ_m 's) decrease with increasing temperature. All the CH1DSs, contrast with the CH8DSs, did not display reflection colors over the full cholesteric range, suggesting that the helicoidal twisting power of the cholesteryl group highly depends on the length of the spacer joining the cholesteryl group to the disaccharide chain. The thermal stability and degree of order in the mesophase and the temperature dependence of the λ_m observed for CH8DSs were entirely different from those reported for the cholesterol-bearing dimers and triplet and the (8-cholesterylloxycarbonyl)heptanoated polysaccharide derivatives. The results were discussed in terms of the difference in the number of the mesogenic units per mole of repeating unit and the flexibility of the main chain.

Keywords : disaccharides, cholesterol, cholesteric phase, optical pitch, helicoidal sense.

서 론

지난 약 20년간 non-mesogenic 그룹을 지닌 단당류(mono-saccharides)와 올리고당류(oligosaccharides) 유도체들의 열방

성 액정의 특성에 대한 많은 연구결과들이 보고되었다.¹ 이들 연구의 주된 목적은 단당과 올리고당에 액정 형성능을 부여하여 고기능 소재로서의 활용성을 검토함과 동시에 단당과 올리고당의 화학구조 그리고 치환기의 화학구조, 결합양식과 치환도 등이 액정 특성에 미치는 영향을 규명함에 있다고 할 수 있다. 유도체들의 대부분은 긴 알킬기를 도입시켜 얻은 화합물들로서 화학구조에 따라 세 그룹으로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ydma@dankook.ac.kr

대별된다. 첫 번째 그룹은 단당류 또는 이당류(disaccharides)에 치환기를 에테르 결합에 의해 1개 또는 2개를 도입시켜 얻은 물질들로서 수소결합력에 의해 안정한 스멕틱 상을 형성한다. 그러나 액정 상의 안정성은 단당과 이당의 화학구조 그리고 치환기의 화학구조, 치환도 그리고 치환위치에 민감하게 의존한다.^{1a,c,e-h,k-m} 두 번째 그룹은 완전히 또는 거의 완전히 치환된 단당류와 올리고당류의 알킬에스터들로 구성된다. 이 유도체들의 액정 구조는 수소결합력보다는 단당류와 올리고당류의 환구조에 의해 지배되어 디스코틱 칼럼 상을 형성한다.^{1b,m} 이들의 연구결과에 의하면 알킬기의 길이와 에스터화도(DE)가 동일할 경우, 칼럼 상의 열적 안정성은 셀로 올리고당 유도체들에 비해 수소결합력을 지닌 키토올리고당 유도체들이 대단히 높은 경향을 나타낸다.^{1m} 세 번째 그룹은 완전히 치환된 단당류와 이당류 입체이성질체들의 알킬에스터들로 구성된다. 이들의 연구결과에 의하면 알킬기의 길이와 DE가 동일할 경우, 분자들의 층간 구조의 차이에 기인한 분자간력의 차이로 인하여 칼럼 상의 열적 안정성은 α -이성체 유도체들이 β -이성체 유도체들에 비해 높은 경향을 나타낸다.^{1b,m}

최근 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer와 trimer를 중심으로 하여² 다양한 mesogenic 그룹들로 구성된 dimer, trimer 그리고 tetramer들의^{2t,x,3} 열방성 액정 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들의 연구결과에 의하면 dimesogen 또는 trimesogen들의 액정 특성은 mesogenic 그룹들의 협동효과에 의해 지배되므로 monomesogenic 액정 물질들이 나타내는 열적 안정성과 구조 특성에 비해 판이한 현상을 나타낸다. 이러한 사실 및 상기한 단당류와 올리고당류에 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 연구결과들을 고려할 때, 단당 또는 이당에 다양한 mesogenic 그룹을 결합양식, 스페이서의 길이와 화학구조, 치환도 등을 달리하여 도입시킴에 의해 새로운 특성을 지닌 액정 물질의 발견이 가능할 것으로 기대된다. 그러나 이러한 관점에서 수행된 연구는 기초단계로서 그 수가 대단히 적을 뿐만 아니라 이들의 연구에서 검토한 단당과 이당의 화학구조, 도입된 mesogenic 그룹의 화학구조와 치환도, 스페이서의 길이 등이 다르다.⁴ 따라서 이들의 연구결과로부터 단당과 이당 그리고 mesogenic 그룹의 화학구조가 액정의 형성능과 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 곤란하다.

본 연구자들은 단당류, 이당류 그리고 다당류의 화학구조, 결사율

mesogenic 그룹의 화학구조, 결합양식과 치환도, 스페이서의 길이 등이 열방성 액정의 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 체계적인 연구를 진행중에 있다. 이러한 목적을 달성하기 위한 일환으로써 본 연구에서는 전형적이고 입수가 용이한 이당류, 즉 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스를 cholesteryl cholroformate 또는 (8-cholesteryloxycarbonyl)heptanoyl chloride(CH8C)와 반응시켜 얻은 DE=4인 유도체들의 열적 특성을 검토하였다(Figure 1). 본 연구결과와 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer와 trimer² 그리고 다당류 유도체들이⁵ 나타내는 열적 특성을 비교함에 의해 이당의 화학구조, 스페이서, mesogenic 그룹의 수, 그리고 주사슬의 강직성 등이 액정 특성에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시약. D(+)-셀로비오스(Nakalai사), D(+)-말토오스 1 수화물(D(+)-maltose monohydrate, Yakuri사) 그리고 D(+)-락토오스 1 수화물(D(+)-lactose monohydrate, Aldrich사)는 시판품을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 사용하였다. 콜레스테롤(Tokyo Kasei사), suberoic acid(Tokyo Kasei사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사), cholesteryl chloroformate(Aldrich사) 그리고 이외의 반응 및 생성물의 정제에 이용한 시약은 일급 또는 특급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

분석. FTIR(ATI-Mattson)스펙트럼은 이당류들은 KBr pellet 법 그리고 이당류 유도체들은 클로로포름 용액을 NaCl 판에 도포, 건조한 필름을 이용하여 얻었다. ¹H-NMR(400 MHz, Gemmi-4000) 스펙트럼은 tetramethylsilane(TMS)를 기준물질로 하여 CDCl₃용액(5 wt%)을 상온에서 측정하여 얻었다. 유도체들의 액정의 형성능, 열적 전이온도 및 조직 등은 가열판(Mettler, FT-82)과 온도조절기(FT-80)를 부착시킨 편광현미경(Reichert Co.)의 관찰과 가열과 냉각 속도를 5 °C/min으로 하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler, Model 30)의 열곡선에 의해 검토하였다. 시료들의 열적 안정성은 질소기류하에서 가열속도를 5 °C/min으로 하여 thermogravimetric analyzer(TGA; mettler,

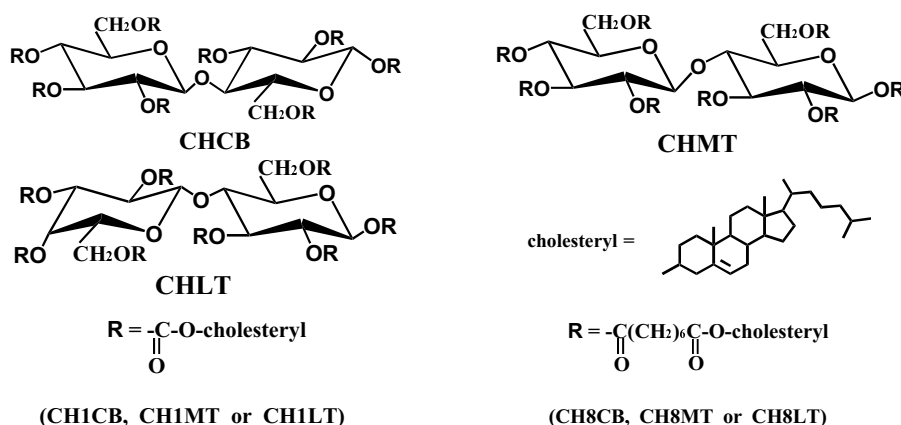


Figure 1. Chemical structures of CH1CB, CH8CB, CH1MT, CH8MT, CH1LT, and CH8LT.

Model TG-50)에 의해 얻은 열곡선에 의해 검토하였다. 콜레스테릴 상의 광학피치(optical pitch, λ_m)와 나선방향은 circular dichroism(CD; JASCO Model J-700)의 스펙트럼에 의해 결정하였다. CD 측정은 전보와^{5a,6} 동일한 방법에 의해 행하였다.

Cholesterylloxycarbonated disaccharides의 합성. 이당을 cholesteryl chloroformate와 반응시켜 합성하였다. 합성법의 예로서 셀로비오스 유도체는 다음과 같이 합성하였다. 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용매에 셀로비오스(0.1 g, anhydroglucose 단위당의 $\text{OH} = 1.168 \times 10^{-3} \text{ mol}$)와 cholesteryl chloroformate (0.79 g, $1.759 \times 10^{-3} \text{ mol}$)를 1,4-다이옥산(20 mL)/피리딘(5.4 g)의 혼합용매에 분산시킨 용액을 110 °C에서 24시간 환류시켰다. 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 24시간 동안 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 석유에테르에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중의 석유에테르는 증발시켜 제거하였다. 물과 석유에테르에 의해 반복 처리하여 얻은 열은 노란색의 생성물을 감압 상온에서 48시간 건조시켰다. 말토오스와 락토오스 유도체들도 동일한 방법에 의해 합성하였다. 이하의 기술에 있어서 셀로비오스, 말토오스, 그리고 락토오스 유도체들을 각각 CH1CB, CH1MT, 그리고 CH1LT로 나타내기로 한다.

(8-Cholesterylloxycarbonyl) heptanoated disaccharides의 합성. 전보와⁷ 동일한 방법에 의해 합성한 CH8C와 셀로비오스, 말토오스 또는 락토오스를 반응시켜 합성하였다. 반응조건 및 생성물의 정제는 CH1CB, CH1MT 그리고 CH1CT의 경우와 동일하게 하였다. 이하의 기술에 있어서 셀로비오스, 말토오스, 그리고 락토오스 유도체들을 각각 CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT로 나타내기로 한다.

결과 및 토론

생성물의 확인. 이당류와 이당류 유도체들의 FTIR 스펙트라를 Figure 2에 나타냈다. 셀로비오스(a)와 달리 CH1CB(b)와 CH8CB(c)에는 OH(3500 cm^{-1} 부근)에 의한 흡수는 관찰되지 않고 지방족 중의 C-H의 비대칭과 대칭 신축진동($2946, 2869 \text{ cm}^{-1}$) 그리고 굽힘진동($1468, 1372 \text{ cm}^{-1}$)에 의한 흡수피크 이외에 콜레스테릴 그룹 중에 존재하는 방향족 중의 C=C($1673 \sim 1669 \text{ cm}^{-1}$)에 의한 새로운 특성 피크가 관찰되었다. 또한 CH1CB에는 카보네이트 중의 C=O(1774 cm^{-1})와 C-O($1263, 1248 \text{ cm}^{-1}$) 그리고 CH8CB에는 에스터 중의 C=O(1740 cm^{-1})와 C-O($1241, 1176 \text{ cm}^{-1}$)에 의한 새로운 피크들이 관찰되었다. 말토오스(d)와 말토오스 유도체들(e)와 (f) 그리고 락토오스(g)와 락토오스 유도체들(i)와 (j)도 셀로비오스 유도체들과 동일한 FTIR 스펙트라를 나타냈다. 이러한 사실은 본 실험의 조건하에서는 이당에 존재하는 모든 OH에 치환반응이 일어남을 의미한다.

$^1\text{H-NMR}$ 스펙트라의 예로써 CH1CB와 CH8CB의 경우를 CH8C와 함께 Figure 3에 나타냈다. 모든 시료들에 있어서 콜레스테릴 그룹의 수소에 기인한 특성 피크들이 0.68(18-H₃), 0.8~2.1(38H), 2.3~2.4(4-H₂), 4.45~4.73(3-H₁) 그리고 5.36~5.40(6-H₁) ppm에서 관찰되었다.⁸ 그러나 CH8C와 달리 CH1CB와 CH8CB에는 셀로비오스 고리 중의 수소에 기인한 피크들이 3.7~3.8 ppm 부근에서^{4a,9} 관찰되었다. 다른 이당 유도체들도 CH1CB

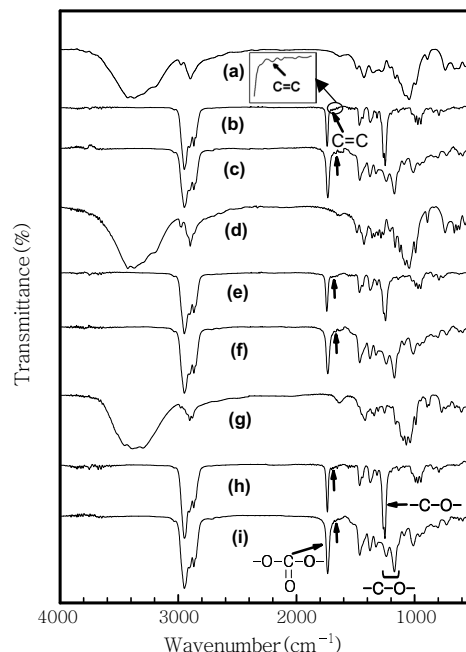


Figure 2. FTIR spectra of (a) cellobiose, (b) CH1CB, (c) CH8CB, (d) maltose, (e) CH1MT, (f) CH8MT, (g) lactose, (h) CH1LT, and (i) CH8LT.

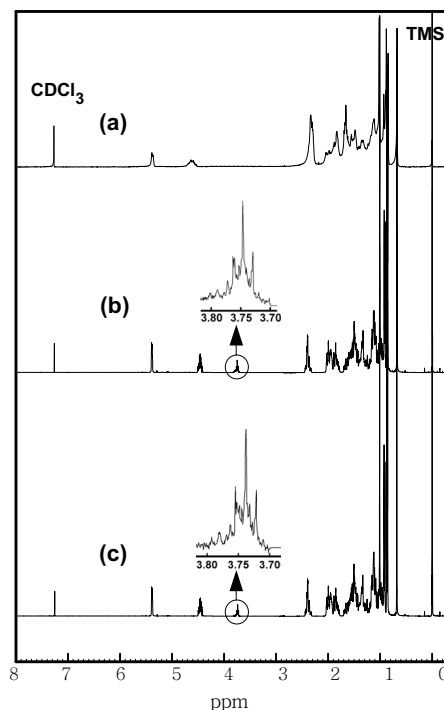


Figure 3. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) CH8C, (b) CH1CB, and (c) CH8CB.

와 CH8CB에서 관찰되는 것과 동일한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트라를 나타냈다. FTIR과 $^1\text{H-NMR}$ 분석결과에 의해 DE=4인 이당류 유도체들이 합성되었음을 알 수 있었다.

열적 특성. CH1CB를 가열 혹은 냉각시킬 경우에 편광현미경에

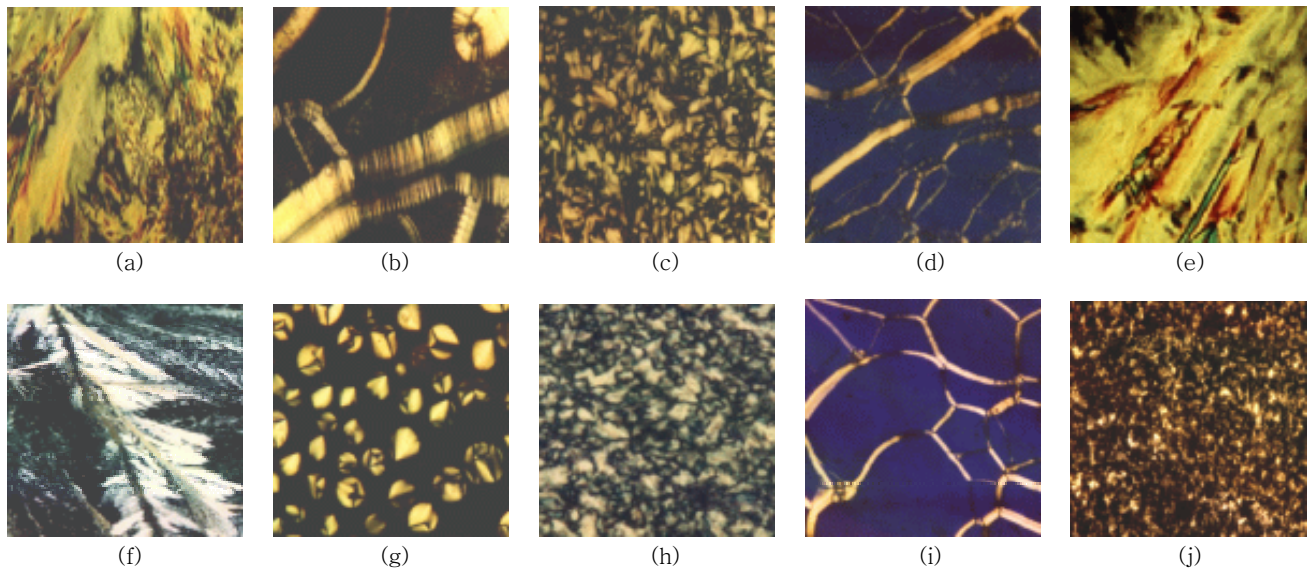


Figure 4. Optical micrographs of CH1CB and CH8CB: (a) heated CH1CB at 150 °C (crystalline) and (b) heated CH1CB at 185 °C (oily-streak texture); (c) CH1CB cooled from the isotropic state to 210 °C (focal-conic texture); (d) sheared CH1CB at 210 °C (Grandjean texture); (e) step-cooled sample (c) to 142 °C (crystalline); (f) heated CH8CB at 110 °C (crystalline); (g) CH8CB cooled from the isotropic state to 125 °C (bâtonnets); (h) step-cooled sample (g) to 110 °C (focal-conic texture); (i) sheared CH8CB at 110 °C (Grandjean texture); (j) step-cooled sample (h) to 60 °C (solid).

의해 관찰되는 광학조직들을 Figure 4(a)~(e)에 나타냈다. 결정상태(a)의 시료를 가열할 경우, 시료는 약 174 °C에서 용융되기 시작하여 서서히 콜레스테릭 상의 전형적인 oily streak 조직 (b)를 형성하였다. 더욱 가열할 경우, 시료는 약 250 °C에서 등방성 액체 상으로 변화하였다. 한편, 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에 형성되는 focal conic 조직 (c)는 응력에 의해 Grandjean 조직 (d)로 변화하였다. 조직 (d)는 시간이 경과되어도 그대로 유지되며 반사색깔을 나타내지 않았다. 조직 (c)를 서서히 냉각시킬 경우, 약 140 °C에서 focal conic 조직은 결정상 (e)로 변화하였다. CH1MT와 CH1LT도 CH1CB와 동일한 현상을 나타냈다. 약 160~205 °C의 온도범위에서 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성하는 (cholesterylloxycarbonyl) (6-cholesterylloxycarbonylpentanoyl) amylose와¹⁰ CH1CB, CH1MT 또는 CH1LT의 혼합물(50 : 50 wt%)은 상분리를 일으키지 않으며 액체 상태의 혼합물을 냉각시킬 경우에는 약 170~195 °C의 온도범위에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실과 콜레스테릭 피치(p)가 약 1 μm 이상인 경우에는 fingerprint 조직이 관찰되는 사실을 고려할 때,¹¹ CH1CB, CH1MT 그리고 CH1LT는 콜레스테릭 상을 형성하는 전 온도구간에서 λ_m 이 가시광 파장보다 작은 빛을 반사하는 쌍방성 콜레스테릭 상만을 형성함을 시사한다.^{7,12} Mesogenic 그룹의 이방성(anisotropy)과 상대 배향성을 조절하기 위하여 거의 대부분의 액정 dimer, trimer, tetramer 등의 화합물은 mesogenic 그룹들이 스페이서를 통하여 연결되어 있다.^{2,3} 이들의 화합물과 달리 콜레스테릴 그룹을 스페이서 없이 콜레스테릴 그룹을 연결시켜 얻은 twin은 콜레스테릭 상^{2b} 그리고 diphenylbutadiene 그룹을 도입시켜 얻은 비대칭 dimer는 콜레스테릭, twist grain-boundary 그리고 스멕틱 A 상들을^{2v} 형성하는 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실들과 본 연구결과는

액정 상의 형성능을 부여하기 위하여는 스페이서가 반드시 필요한 것이 아니며 액정구조의 특성은 콜레스테릴 그룹에 도입된 mesogenic 그룹의 화학구조에 민감하게 의존함을 시사한다.

CH8CB의 광학조직을 Figure 4의 (f)~(j)에 나타냈다. 가열할 경우, 결정 상태의 시료 (f)가 약 126 °C에서 용융될 뿐 액정 상을 형성하지 않았다. 한편 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우, 콜레스테릴 그룹을 지닌 올리고당,^{4c} 다당류,^{5b,c} 그리고 폴리(비닐 알코올)⁷ 유도체들에서 관찰되는 현상과 동일하게 시료는 약 125 °C에서 bâtonnets와 같은 조직 (g)를 형성함과 동시에 이들이 합쳐져 약 110 °C에서 focal-conic 조직 (h)를 형성하였다. 조직 (h)에 응력을 가할 경우에 형성되는 Grandjean 조직 (i)는 콜레스테릭 상의 특유한 반사색깔을 나타냈다. 조직 (i)를 상온으로 급격히 냉각시킬 경우에는 시료가 나타내는 반사색깔은 약 24시간 그대로 유지되었다. 한편, 조직 (h)를 서서히 냉각시킬 경우, 시료는 약 60 °C에서 고체 상 (j)로 변화하였다. 이 상태에서는 응력에 의해 조직변화를 일으키는 것은 곤란하였다. CH8MT와 CH8LT도 CH8CB와 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 CH8CB, CH8MT 그리고 CH8LT는 CH1CB, CH1MT 그리고 CH1LT와 달리 단방성 콜레스테릭 상만을 형성함을 의미한다. DE=4인 셀로비오스의 알킬에스터들과 DE=3인 셀로오스의 알킬에스터들은 열방성 칼럼 상을 형성하는 반면^{1m} DE=4인 말토오스와 락토오스의 알킬에스터들 그리고 DE=3인 아밀로오스의 알킬에스터들은 액정 상을 형성하지 않는다.¹³ 한편, CH8C 그리고 DE=3인 (8-cholesterylloxycarbonyl) heptanoated cellulose(CH8CE)와 (8-cholesterylloxycarbonyl) heptanoated amylose(CH8AM)는 CH8CB 그리고 CH8MT와 동일하게 단방성 콜레스테릭 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다.^{5c} 이러한 사실들은 알킬기와 같은 유연한 non-mesogenic 그

를 지닌 이당류와 다당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 이당류와 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하는 반면 콜레스테릭 그룹과 같이 크고 강직한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 mesogenic 결사슬 그룹의 화학구조에 지배됨을 시사한다.

이당류 유도체들의 DSC 열곡선들을 Figure 5의 (a)~(f)에 나타냈다. 그림 (a)~(c)가 보여 주듯이, CH1CB, CH1MT 그리고 CH1LT를 가열할 경우에는 결정의 용융온도(T_m) 그리고 콜레스테릭 상에서 액체 상으로의 전이온도(T_{ci})로서 판단되는 흡열피크들이 각각 173~174 °C 그리고 247~251 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 한편, 액체 상의 시료를 냉각시킬 경우에는 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이온도(T_{ic}) 그리고 콜레스테릭 상에서 결정 상으로의 전이온도(T_{ck})로 판단되는 발열피크들이 각각 223~228 °C 그리고 142~145 °C의 온도범위에서 관찰되었다. 그림 (d)~(f)가 보여 주듯이, CH8CB, CH8MT 그리고 CH8LT를 가열할 경우에는 T_m 으로 판단되는 커다란 흡열피크들만 127~128 °C의 온도범위에서 관찰될 뿐 T_{ci} 로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 액체 상의 시료들을 냉각시킬 경우에는 T_{ic} 그리고 유리 전이온도(T_g)로 판단되는 열적 변화들이 각각 124~127 °C 그리고 15~16 °C의 온도범위에서 관찰될 뿐 T_{ck} 로 판단되는 열적 변화는 관찰되지 않았다. 약 -40 °C까지 냉각시킨 시료를 재차 가열할 경우, 모든 시료들에 있어서 T_g , 재결정화(cold crystallization) 온도(T_c), 그리고 T_m 으로 판단되는 열적 변화가 각각 17~18 °C, 60~110 °C, 그리고 121~129 °C의 온도범위에서 관찰되었다.

DSC 열곡선에 의해 결정한 이당류 유도체들의 전이온도들과 엔탈피 변화(ΔH) 값들을 Table 1에 종합하여 나타냈다. 결정화 속도

가 빠르며 쌍방성 액정 상을 형성하는 물질들에서 흔히 관찰되는 바와 같이 CH1CB, CH1MT 그리고 CH1LT가 나타내는 T_{ci} 와 T_{ic} 에서의 ΔH 값들은 T_m 그리고 T_{ck} 에서의 ΔH 값들에 비해 대단히 작다. 한편, 단방성 액정 상을 형성하는 물질들에서 일반적으로 관찰

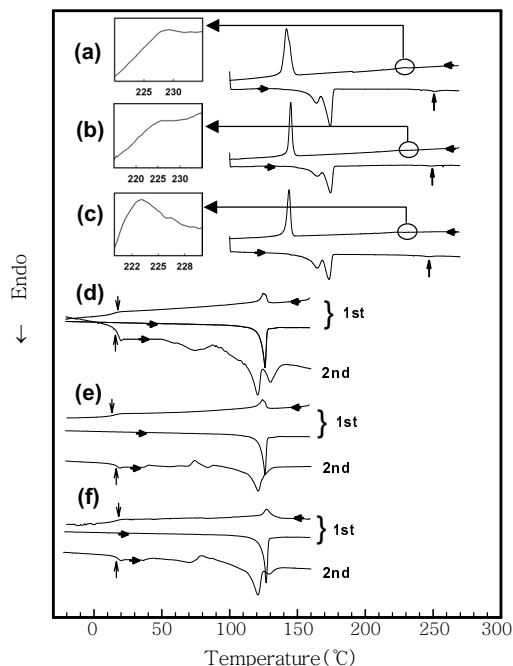


Figure 5. DSC thermograms of (a) CH1CB, (b) CH1MT, (c) CH1LT, (d) CH8CB, (e) CH8MT, and (f) CH8LT.

Table 1. Transition Temperatures (°C), Enthalpy Changes (J/g) in Square Brackets, and Thermal Stability of CH1CB, CH1MT, CH1LT, CH8CB, CH8MT, and CH8LT

Sample code	Heating					Cooling				Scan
	T_g^a	T_c^b	T_m^c	T_{ci}^d	T_d^g	T_{ic}^e	T_{ck}^f	T_g^a	T_{cs}^h	
CH1CB			174 [30.3]	251 [0.65]	300	228 [0.34]	142 [25.8]			1st
CH1MT			174 [32.9]	249 [0.56]	320	225 [0.37]	145 [26.0]			1st
CH1LT			173 [33.5]	247 [0.65]	325	223 [0.31]	144 [26.4]			1st
CH8CB			127 [63.2]		245	126 [5.97]		16	~60	1st
	18	60~110 [10.8]	129 [12.9]							2nd
CH8MT			128 [56.3]		250	124 [5.05]		15	~60	1st
	17	60~100 [19.4]	121 [28.5]							2nd
CH8LT			128 [54.2]		238	127 [5.46]		15	~60	1st
	17	70~110 [23.5]	121 [29.7]							2nd

^aGlass transition temperature. ^bCold crystallization temperature. ^cMelting temperature. ^dCholesteric phase-to-isotropic liquid phase transition temperature. ^eIsotropic liquid phase-to-cholesteric phase transition temperature. ^fCholesteric phase-to-crystalline phase transition temperature.

^gTemperature at which 5% weight loss occurred. ^hCholesteric phase-to-solid transition temperature determined by optical microscopic observation.

되는 현상과 같이⁷ CH8CB, CH8MT 그리고 CH8LT의 T_{ic} 는 T_m 에 비해 약 1~4 °C가 낮으며 T_{ic} 에서의 ΔH 값들은 첫 번째 가열시의 T_m 에서의 ΔH 값들의 약 1/10 정도로서 대단히 작다. 이러한 사실들은 상기한 편광현미경의 관찰결과에 상반되지 않는다.

결정성 물질의 DSC 열곡선 상에 T_g , T_c 또는 액정 상에서 결정 상으로의 전이온도로서 판단되는 열적 변화가 관찰될까 안될까 하는 것은 시료의 숙성조건과 결정화 속도 그리고 DSC의 측정속도에 의존할 것으로 생각된다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 다당류 유도체들과^{5c} 저분자 액정 화합물들에^{3fg,14} 대해서 보고되어 있는 바와 같이 CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8CT의 DSC 열곡선 상에 T_{ck} 가 관찰되지 않는 사실은 시료들의 결정화 속도가 대단히 느린 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 현미경에 의해 관찰할 경우, 상온으로 과냉각된 액정 상의 시료들이 결정 상을 형성하는 데에는 약 일 주일이 소요되는 사실 및 약 -40 °C까지 냉각시킨 시료들을 바로 재가열할 경우, T_m 에서의 ΔH 값들(약 13~30 J/g)은 첫 번째 가열시의 T_m 에서의 ΔH 값들(약 54~63 J/g)에 비해 대단히 작은 사실도 상기의 예측을 지지한다. 한편, CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT를 두 번째 가열시에 T_c 가 관찰되는 사실은 과냉각된 액정 상태의 분자들이 낮은 온도($T_g=17\sim18$ °C)에서 세그먼트 운동을 일으키기 시작하여 보다 높은 온도($T_c=60\sim110$ °C)에서 분자들의 충전 구조의 재배열을 일으켜 결정 상을 형성함을 시사한다.

CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8CT의 T_g 는 15~18 °C의 온도범위에 있으며 CH8CE와 CH8AM의^{5c} $T_g=17\sim18$ °C 그리고 poly [1-(cholesterylloxycarbonylheptanoyloxy)ethylen]의⁷ $T_g=14\sim15$ °C와 커다란 차이가 없다. 이러한 사실들은 이당류 유도체의 T_g 는 이당류 자체의 운동보다는 주로 이당류와 콜레스테릴 그룹 사이에 도입된 oxycarbonylhexamethylenecarbonyloxy 스페이서의 운동에 의해 지배됨을 시사한다.^{5c,15}

콜레스테릴 그룹에 알킬기를 통하여 다양한 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 twin^{2b} 그리고 비대칭 dimer들의^{2de,ik,mp-q,r,s,v,z} T_{ci} (또는 T_{ic})는 홀수-짝수 효과를 나타내며 메틸렌 단위의 수(n)가 증가하면 낮아지는 경향을 나타낸다. 유사한 현상이 콜레스테릴 그룹이외의 다른 mesogenic 그룹들로 구성된 액정 dimer들에 대해서도 보고되어 있다.^{2t,x,3b,e,4a} 이러한 사실들은 twin 또는 dimer들의 액정 상의 열적 안정성이 n이 증가함에 따라 낮아지는 현상은 mesogenic 그룹의 화학구조에 민감하게 의존하지 않는 일반적인 현상임을 시사한다. 상기한 실험결과들을 고려할 때, CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT의 T_{ic} 들이 CH1CB, CH1MT, 그리고 CH1LT의 T_{ic} 들에 비해 약 100 °C가 낮은 사실은 긴 알킬기의 가소화(plasticization)에 의해 초래되는 것으로 생각된다. Table 1에 나타난 바와 같이 CH1CB, CH1MT, 그리고 CH1LT의 T_{ci} (또는 T_{ic})들 뿐만 아니라 CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT의 T_{ic} 들은 거의 동일한 경향을 나타낸다. 동일한 현상이 CH8CE와 CH8AM에 대해서도 보고되어 있다.^{5c} 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 지닌 이당류와 다당류 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 이당류와 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않음을 시사한다. 그러나 T_{ic} 는 분자량에 의존하며 CH8CE와 CH8AM의 $T_{ic}=142\sim146$ °C는^{5c} CH8CB와 CH8MT의 T_{ic} 에 비해 약 20 °C가 높은 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 DE의 차이로 인한 분자

들간의 인력의 차이보다는 주로 배향되어 있는 반강직한 다당류 주사슬의 입체형태 엔트로피(conformational entropy)를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.^{1m,5c,7} 네마틱 상에서 액체 상(혹은 액체 상에서 네마틱 상)으로의 전이온도들은 복합형 고분자들이 올리고머들 또는 저분자 화합물에 비해 대단히 높은 사실^{16,17} 및 강직한 아세틸렌 주사슬에 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 고분자들이 나타내는 스멕틱 상에서 액체 상으로의 전이온도들이 단량체들의 경우에 비해 대단히 높은 사실도¹⁸ 상기의 예측을 지지한다.

Table 1에 나타난 T_{ic} 에서의 ΔH 값들을 이용하여 계산되는 CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT들의 반복 환구조 mol당의 엔트로피 변화값들($\Delta S=30.4\sim35.8$ J/K · mol-ring skeleton)은 CH1CB, CH1MT, 그리고 CH1LT들의 $\Delta S=1.3\sim1.5$ J/K · mol-ring skeleton에 비해 대단히 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실들은 콜레스테릭 상의 질서도는 이당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않는 반면 스페이서의 길이가 증가함에 따라 증가함을 시사한다. 콜레스테릴 그룹을 폴레에틸렌 스페이서를 통하여 다양한 mesogenic 그룹을 연결시켜 얻은 dimer들이 나타내는 T_{ci} (또는 T_{ic})에서의 ΔS 는 홀수-짝수 효과를 나타내며 mesogenic 그룹의 화학구조와 결합양식 등에 의존하여 n이 증가함에 따라 증가^{2h-j,m,n,q,z} 또는 감소하는^{2bis,v} 것으로 보고되어 있다. 따라서 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 이당류 유도체들이 나타내는 콜레스테릭 상의 질서도에 대한 보다 명확한 해답을 얻기 위하여는 스페이서의 길이와 화학구조 그리고 mesogenic 그룹의 화학구조와 결합양식 등을 달리하여 합성한 유도체들을 이용하여 T_{ic} (또는 T_{ci})에서의 엔트로피 변화에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

콜레스테릴 그룹을 지니며 3개의 분기구조를 지닌 triplet^{2h} T_{ci} 에서 나타내는 $\Delta S=26.7\sim46.1$ J/K · mol은 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer들이^{2b,e,fi-j,k,m,n,o-q,s,v,w,z} 나타내는 T_{ci} (또는 T_{ic})에서의 $\Delta S=0.3\sim16.1$ J/K · mol에 비해 대단히 큰 경향을 나타낸다. 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 4개의 분기구조를 지닌 화합물의 $\Delta S=9.3$ J/K · mol은 3개의 분기구조를 지닌 화합물의 $\Delta S=7.8$ J/K · mol에 비해 크며^{3f} 그리고 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서 나타내는 3개의 분기구조를 지닌 화합물의 $\Delta S=116.5$ J/K · mol은 twin 화합물의 $\Delta S=64.4$ J/K · mol에 비해 큰 것으로^{4a} 보고되어 있다. 이러한 사실들은 액정구조에 무관하게 분기구조의 수가 증가하면 액정 상의 질서도는 증가함을 시사한다. 이러한 사실들을 고려할 때, CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT들의 콜레스테릭 상의 질서도가 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer들의 콜레스테릭 상의 질서도에 비해 높은 사실은 주로 이당류 유도체들의 DE가 4인 사실, 즉 반복 환구조당에 존재하는 4개의 콜레스테릴 그룹들간의 강한 인력이 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. Triplet이^{2h} T_{ci} 에서 나타내는 mesogenic 그룹 1개당의 엔트로피 변화값들($\Delta S/3=8.9\sim15.4$ J/K · mol)과 CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT가 T_{ic} 에서 나타내는 콜레스테릴 그룹 1개당의 엔트로피 변화값들($\Delta S/4=7.6\sim9.0$ J/K · mol-ring skeleton)은 거의 유사한 값을 갖는 사실도 상기의 예측을 지지한다.

CH8CB 그리고 CH8MT가 T_c 에서 나타내는 $\Delta S/4$ 값들은 DE = 3인 CH8CE 그리고 CH8AM이 T_c 에서 나타내는 콜레스테릴 그룹 1개당의 엔트로피 변화값($\Delta S/3=4.6\sim 4.7$ J/K · mol-ring skeleton)^{5c} 비해 약 1.8배가 큰 경향을 나타낸다. Cellobiose octadecanoate는 셀로비오스 부분이 칼럼 상의 축방향 수직으로 충전되어 있는 헥사고널 디스코틱 칼럼 상을 형성하는 반면 cellulose tridecanoate는 셀룰로오스 주사슬이 칼럼 상의 축방향과 평행하게 충전되어 있는 칼럼 상을 형성하는 것으로 보고되어 있다.¹⁹ 이와 같은 분자들의 충전구조의 차이에 기인한 분자들간의 인력의 차이에 의해 칼럼 상에서 액체 상으로의 전이온도에서의 ΔS 값은 cellobiose octadecanoate의 경우가 cellulose tridecanoate의 경우에 비해 약 1.7배가 큰 경향을 나타낸다.¹⁹ 이러한 사실을 고려할 때, CH8CB 그리고 CH8MT의 $\Delta S/4$ 값이 CH8CE와 CH8AM의 $\Delta S/3$ 에 비해 1.8배가 큰 사실은 pseudo-nematic 층에서의 분자들의 충전상태의 차이에 기인한 분자들간의 인력이 이당류 유도체들의 경우에 다당류 유도체들의 경우에 비해 큰 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

이당류와 이당류 유도체들의 TGA 열곡선들을 Figure 6에 나타냈다. 셀로비오스, 락토오스 그리고 말토오스는 각각 약 240, 230 그리고 210 °C에서 급격한 열분해를 일으키기 시작하였다. 이러한 사실은 이당류를 가열하면서 편광현미경에 의해 관찰할 경우, 투명 하던 시료가 옅은 갈색으로 변화되는 사실에 의해서도 확인할 수 있었다. 한편, 말토오스에서 관찰되는 약 100~200 °C의 온도범위에서의 중량감소(약 5 wt%)는 다당류와 다당류 유도체들에서²⁰ 흔히 관찰되는 현상과 동일하며 말토오스에 포함되어 있는 1개의 물분자의 증발에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

Figure 6이 보여주듯이, CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT는 약 220 °C에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 에스터 결합 중의 C-O^{5c,7} 그리고 콜레스테롤이⁷ 열분해를 일으키기 시작하는 온도가 각각 약 220 °C 그리고 250 °C인 사실을 고려할 때, CH8CB와 CH8LT 경우에는 약 220 °C에서 C-O의 열분해 그리고 220 °C 이상의 온도에서 이당류와 콜레스테릴 그룹의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다. 한편, CH8MT 경우에는 약 220 °C에서 C-O 뿐만 아니라 말토오스 사슬의 열분해가 일어나는 것으로 생각된다. CH1CB, CH1MT, 그리고 CH1LT는 이당류들보다 높은 온도, 즉 약 280 °C에서 열분해를 일으키기 시작하였다. 이러한 현상은 poly[1-(cholesteryloxycarbonylheptanoyloxy)ethylen]이 폴리(비닐 알코올)보다 높은 온도에서 열분해를 일으키는 현상과⁷ 동일하며 이당류에 존재하는 OH가 cholesteryloxycarbonate로 치환됨에 의해 이당류 자체에 비해 열적 안정성이 증가함을 시사한다.

광학 특성. 상술한 바와 같이 CH1CB, CH1MT 그리고 CH1LT들의 λ_m 는 가시광 파장영역을 벗어나므로 CD 스펙트럼을 얻을 수 없었다. T_c 이상의 온도로 시료들을 가열한 후 냉각시켜 가면서 CD 측정에 의해 얻은 CH8CB, CH8AM, 그리고 CH8LT의 스펙트라를 Figure 7에 나타냈다. 이들의 시료는 약 60 °C에서 고체 상으로 변화되므로 60 °C 이하에서 CD 측정은 곤란하였다. 모든 시료들은 온도와 무관하게 양의 CD 피크들을 나타냈다. 이러한 사실로부터 CH8CB, CH8AM, 그리고 CH8LT는 좌측 방향의 나선구조를 지닌

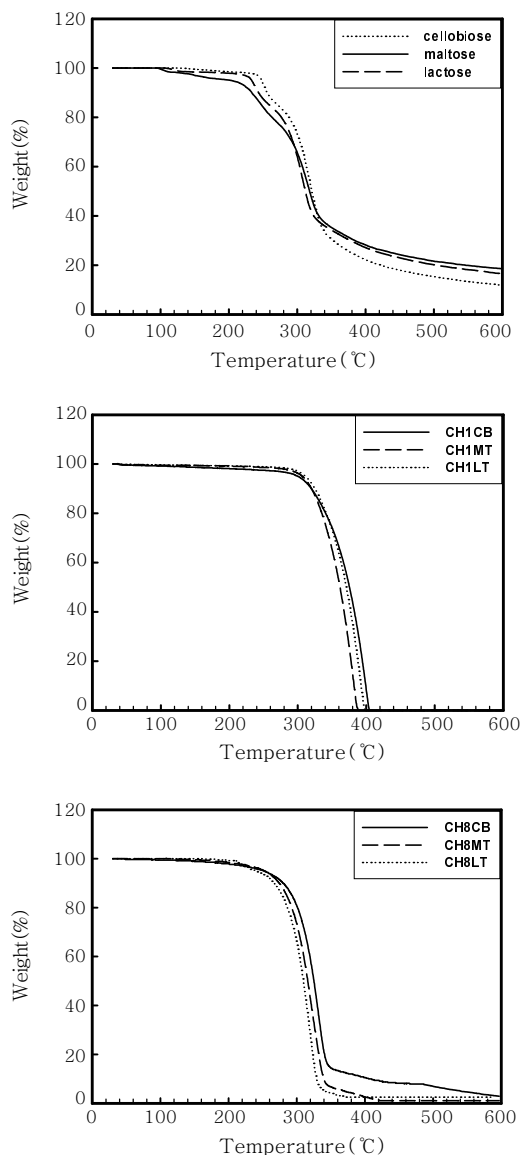


Figure 6. TGA thermograms of the disaccharides and the disaccharide derivatives recorded under nitrogen at a heating rate of 5 °C/min.

콜레스테릴 상을 형성함을 알 수 있었다.^{6,21}

CD 스펙트럼의 최대 반사파장에 의해 결정된 CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8LT들의 λ_m 를 온도의 함수로서 Figure 8에 나타냈다. 비교를 위하여 CH8CE와 CH8AM의^{5c} λ_m 도 Figure 8에 함께 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 모든 시료들의 λ_m 는 온도가 상승함에 따라 감소한다. 동일한 현상이 콜레스테롤에 non-mesogenic²² 또는 mesogenic을^{2ab,su,v,y} 도입시켜 얻은 저분자 화합물뿐만 아니라 유연한⁷ 또는 반강직한⁵ 주사슬에 콜레스테릴 그룹을 도입시켜 얻은 고분자 물질들에 대해서도 보고되어 있다. 이러한 사실들은 콜레스테릴 그룹을 지닌 물질들이 나타내는 온도상승에 의해 λ_m 이 감소하는 현상은 콜레스테릴 그룹의 고유한 입체구조에 의해 되는 일반적인 현상임을 시사한다.

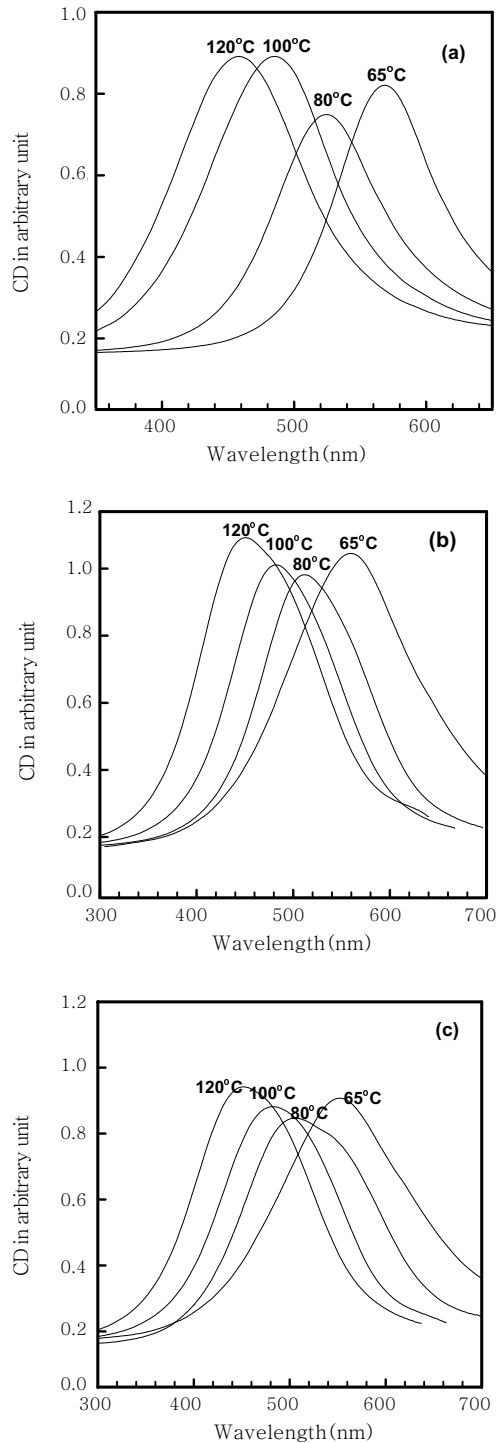


Figure 7. CD spectra of (a) CH8CB, (b) CH8MT, and (c) CH8LT at different temperatures.

콜레스테릭 상의 평균굴절률($\bar{n}$), p 그리고 λ_m 간에는 $\lambda_m = n p$ 의 관계가 성립한다.²³ $\bar{n}$ 는 약 1.5로서 일정한 값을 가지므로⁵⁻⁷ λ_m 의 크기는 p 에 지배된다고 할 수 있다. 한편 pseudonematic 층간의 거리(D)와 층간의 비틀림각(q) 그리고 p 간에는 $p = 2\pi D/q$ 의 관계가 성립한다. D 와 q 는 온도에 의존하며 이들의 온도 의존성은 콜레

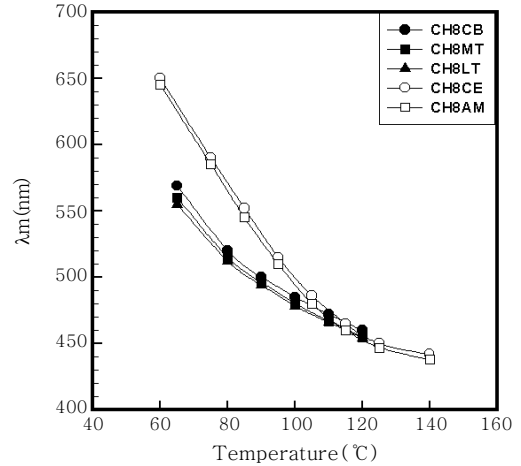


Figure 8. Temperature dependence of the optical pitch(λ_m) for CH8CB, CH8MT, CH8LT, CH8CE,^{5c} and CH8AM^{5c}.

스테릭 상을 형성하는 물질의 종류에 의존한다. D 는 열팽창에 의해 증가하나 D 의 열팽창률($d\ln D/dT$)은 약 $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로서 일반적으로 대단히 작다.²⁴ 이러한 사실들을 고려할 때, Figure 8에 나타난 모든 유도체들의 λ_m 이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도 상승에 의해 q 가 증가하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

Figure 8이 보여주듯이, CH8CB, CH8MT, 그리고 CH8CT가 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율에는 커다란 차이가 관찰되지 않는다. 이러한 사실은 온도상승에 의한 q 의 증가율은 이당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않음을 시사한다. CH8CE와 CH8AM이 나타내는 온도상승에 의한 q 의 증가율은 다당류의 화학구조에 거의 의존하지 않으나(Figure 8) 이당류 유도체들에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실 및 상술한 바와 같이 콜레스테릭 상의 질서도는 이당류 유도체들의 경우가 다당류 유도체들의 경우에 비해 큰 사실을 고려할 때, 콜레스테릭 상의 질서도가 증가하면 콜레스테릴 그룹들간의 chiral 상호작용력에 의해 지배되는 q 의 증가율은 감소함을 시사한다. 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer와 trimer들이 나타내는 온도상승에 의한 q 의 증가율은 콜레스테릴에 도입된 mesogenic 그룹의 화학구조, 스페이서의 길이와 화학구조, mesogenic 그룹과 스페이서의 결합양식 등에 민감하게 의존하며 반드시 콜레스테릭 상의 질서도가 증가하면 q 의 증가율이 감소하지 않는다.^{2a-c,y} 동일한 현상이 non-mesogenic 그룹을 지닌 콜레스테릴 유도체들에 대해서도 보고되어 있다.²² 따라서 콜레스테릴 그룹을 지닌 이당류와 다당류 유도체들의 콜레스테릭 상의 형성능과 특성에 대한 일반적인 견해를 얻기 위하여는 스페이서의 길이, 주사슬과 결사슬의 결합양식, 치환도 등을 달리하는 많은 유도체들을 이용하여 콜레스테릭 상의 형성능, 질서도 그리고 λ_m 의 온도 의존성에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

결론

셀로비오스, 말토오스, 그리고 락토오스를 cholesteryl chloroformate 또는 CH8C와 반응시켜 전치환 콜레스테릴옥시카본화 그리

고 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 이당류 유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성들을 검토하였다. 이들의 결과와 non-mesogenic 그룹을 지닌 이당류 유도체들 그리고 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer들, triplet 그리고 다당류 유도체들에 대한 종래의 연구결과와 비교함에 의해 다음과 같은 사실을 알아냈다.

1) 콜레스테릴옥시카보닐화 유도체들은 쌍방성 콜레스테릭 상들을 형성하는 반면 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 유도체들은 단방성 콜레스테릭 상들을 형성하였다.

2) 완전치환 셀로비오스 알킬에스터들은 칼럼 상을 형성하는 반면 완전치환 말토오스 그리고 락토오스 알킬에스터들은 액정 상을 형성하지 않는다. 이러한 사실과 본 연구결과에 의해 non-mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 이당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조 특성은 이당류의 화학구조에 민감하게 의존하는 반면 mesogenic 그룹을 도입시켜 얻은 이당류 유도체들의 액정의 형성능과 구조특성은 이당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않으며 이당류에 도입된 mesogenic 그룹에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

3) 모든 이당류 유도체들은 좌측방향의 나선구조를 지닌 콜레스테릭 상을 형성한다. 그러나 콜레스테릴옥시카보닐화 유도체들은 액정 상을 형성하는 전 온도구간에서 반사색깔을 나타내지 않는 반면 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 유도체들은 약 60 °C의 넓은 온도구간에서 반사색깔을 나타냈다. 이러한 사실로부터 λ_m 의 크기는 스페이서의 길이에 민감하게 의존함을 알 수 있었다.

4) (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 이당류 유도체들이 나타내는 온도상승에 의한 λ_m 의 감소율은 이당류의 화학구조에 거의 의존하지 않았다. 이러한 현상은 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 셀룰로오스와 아밀로오스 유도체들이 나타내는 현상과 동일하다. 그러나 온도상승에 의한 q 의 증가율은 이당류 유도체들의 경우가 다당류 유도체들의 경우에 비해 작은 것으로 나타났다. 이러한 사실은 DE와 분자량의 차이에 기인한 온도상승에 의한 분자들의 입체형태의 변화의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

5) 이당류 유도체들의 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 이당류의 화학구조에 거의 의존하지 않는 반면 스페이서의 길이에 민감하게 의존한다. 콜레스테릭 상의 열적 안정성은 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 다당류들의 경우가 (8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노화 이당류의 경우에 비해 높다. 이러한 사실은 주로 배향되어 있는 반강직한 다당류 주사슬을 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 높은 온도, 즉 많은 에너지가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

6) 이당류 유도체들이 형성하는 콜레스테릭 상의 질서도는 다당류 유도체들 그리고 콜레스테릴 그룹을 지닌 dimer와 triplet의 콜레스테릭 상의 질서도에 비해 높다. 이러한 사실은 이당류 유도체들의 반복 환구조당에 존재하는 4개의 콜레스테릴 그룹들간의 강한 인력이 작용하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- For a review, see: (a) D. Blunk, K. Praefcke, and V. Vill, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill. Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 3, Chap. VI, p 305 (1998).
- (b) A. N. Cammidge and R. J. Bushby, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 2B, Chap. VII, p 693 (1998). (c) J. W. Gray, *Liq. Cryst.*, **24**, 25 (1998). (d) T. Hanemann, E. Schumacher, W. Haase, and F. W. Lichtenthaler, *Liq. Cryst.*, **22**, 47 (1997). (e) H. A. Van Doren, A. M. Van Der Heijden, A. T. J. W. De Goede, F. V. Rantwijk, and H. V. Bekkum, *Liq. Cryst.*, **27**, 63 (2000). (f) M. Hein, R. Miethchen, D. Schwaebisch, and C. Schick, *Liq. Cryst.*, **27**, 163 (2000). (g) C. Zur, A. O. Miller, and R. Miethchen, *Liq. Cryst.*, **24**, 695 (1998). (h) P. Bault, P. Gode, G. Goethals, J. W. Goodby, J. A. Haley, S. M. Kelly, G. H. Mehl, G. Ronco, and P. Villa, *Liq. Cryst.*, **25**, 31 (1998). (i) G. John, H. Minamikawa, M. Masuda, and T. Shimizu, *Liq. Cryst.*, **30**, 747 (2003). (j) J. H. Jung, G. John, K. Yoshida, and T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10674 (2002). (k) M. Hein and R. Miethchen, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6679 (1998). (l) B. J. Boyd, I. Krodziewska, C. J. Drummond, and F. Grieser, *Langmuir*, **18**, 597 (2002). (m) T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995). (n) F. Duminique, D. Lafont, P. Boullanger, G. Mackenzie, G. H. Mehl, and J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13737 (2002).
- For a review, see: (a) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudholter, *Liq. Cryst.*, **18**, 851 (1995). (b) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudholter, *J. Mater. Chem.*, **6**, 1469 (1996). (c) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudholter, *Thin Solid Films*, **284-285**, 308 (1996). (d) C. V. Yelamaggad, A. Srikrishna, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Prasad, *Liq. Cryst.*, **26**, 1547 (1999). (e) S. W. Cha, J.-I. Jin, M. Laguerre, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **26**, 1325 (1999). (f) F. Hardouin, M. F. Achard, M. Laguerre, J.-I. Jin, and D.-H. Ko, *Liq. Cryst.*, **26**, 589 (1999). (g) J.-W. Lee, Y.-S. Park, J.-I. Jin, M. F. Achard, and F. Hardouin, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1367 (2003). (h) K.-H. Lee, J.-W. Lee, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **28**, 1591 (2001). (i) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, and E. J. R. Sudholter, *Liq. Cryst.*, **27**, 1515 (2000). (j) C. V. Yelamaggad, U. S. Hiremath, and D. S. Shankar Rao, *Liq. Cryst.*, **28**, 351 (2001). (k) C. V. Yelamaggad, S. Anitha Nagamani, U. S. Hiremath, and G. G. Nair, *Liq. Cryst.*, **28**, 1009 (2001). (l) V. Ajay Mallia and S. Das, *Liq. Cryst.*, **28**, 259 (2001). (m) K.-N. Kim, E.-D. Do, Y.-W. Kwon, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **32**, 229 (2005). (n) A. T. M. Marcelis, A. Koudijs, E. A. Klop, and E. J. R. Sudholter, *Liq. Cryst.*, **28**, 881 (2001). (o) S. W. Cha, J.-I. Jin, M. F. Achard, and F. Hardouin, *Liq. Cryst.*, **29**, 755 (2002). (p) C. V. Yelamaggad, S. Anitha Nagamani, T. Fujita, and N. Iyi, *Liq. Cryst.*, **29**, 1393 (2002). (q) C. V. Yelamaggad, M. Mathews, T. Fujita, and N. Iyi, *Liq. Cryst.*, **30**, 1079 (2003). (r) C. V. Yelamaggad, S. Anita Nagamani, U. S. Hiremath, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Prasad, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **397**, 207 (2003). (s) A. T. M. Marcelis,

- A. Koudijs, and E. J. R. Sudholter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **411**, 193 (2004). (t) C. T. Imrie and G. R. Luckhurst, *Handbook of Liquid Crystals*, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, M.-W. Spiess, and V. Vill, Editors, Wiley-VCH, Weinheim-New York, Vol 2B, Chap. X. p 801 (1998).
- (u) Y.-D. Ma, S.-Y. Jeong, and J.-H. Choi, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **2**, 49 (2001). (v) S. Abraham, V. A. Milla, K. V. Ratheesh, N. Tamaoki, and S. Das, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7692 (2006).
- (w) V. A. Milla and N. Tamaoki, *Chem. Mater.*, **15**, 3237 (2003). (x) J.-I. Jin, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249 (1995). (y) N. Tamaoki, H. Matsuda, and A. Takahashi, *Liq. Cryst.*, **28**, 1823 (2001). (z) E.-D. Do, K.-N. Kim, Y.-W. Kwon, and J.-I. Jin, *Liq. Cryst.*, **33**, 511 (2006).
3. For a review, see: (a) P. J. Le Masurier and G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, **25**, 63 (1998). (b) A. E. Blatch and G. R. Luckhurst, *Liq. Cryst.*, **27**, 775 (2000). (c) C. V. Yelamaggad, S. Anitha Nagamani, U. S. Hiremath, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Rpsad, *Liq. Cryst.*, **29**, 1401 (2002). (d) S. Diez, D. A. Dunmur, M. R. De La Fuente, P. K. Karahaliou, G. Mehl, T. Meyer, M. A. P. Jubindo, and D. J. Photinos, *Liq. Cryst.*, **30**, 1021 (2003). (e) C. V. Yelamaggad, M. Mathews, U. S. Hiremath, G. G. Nair, D. S. Shankar Rao, and S. Krishna Prasad, *Liq. Cryst.*, **30**, 899 (2003). (f) T. Pfeutter, D. Hanft, and P. Stroehriegl, *Liq. Cryst.*, **29**, 1555 (2002). (g) A. Del Campo, A. Meyer, E. Perez, and A. Bello, *Liq. Cryst.*, **31**, 109 (2004). (h) B.-K. So, M.-C. Jang, J.-H. Park, K.-Y. Lee, H.-H. Song, and S.-M. Lee, *Optical Materials*, **21**, 685 (2002). (i) P. A. Henderson and C. T. Imrie, *Macromolecules*, **38**, 3307 (2005).
4. (a) A. Takaragi, M. Sugiura, M. Minoda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2583 (1997). (b) N. Laurent, D. Lafont, F. Dumoulin, P. Boullanger, G. Mackenzie, P. H. Kouwer, and J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15499 (2003). (c) J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
5. (a) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 92 (2004). (b) J.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **28**, 41 (2004). (c) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
6. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer(Korea)*, **25**, 279 (2001).
7. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 35 (2006).
8. (a) K. Shoji, Y. Nakajima, E. Ueda, and M. Takeda, *Polym. J.*, **17** 1029 (1985). (b) T. Oishi, Y. Otsubo, and M. Fujimoto, *Polym. J.*, **24** 527 (1992). (c) N. Yao and A. M. Jameison, *Polymer*, **41** 2925 (2000). (d) T. Mihara, T. Uedaira, and N. Koide, *Liq. Cryst.*, **29** 855 (2002).
9. M. Sugiura, M. Minoda, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, **65**, 1939 (1992).
10. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, to be pulished.
11. (a) K.-H. Kim, S.-Y. Jeong, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **25**, 545 (2001). (b) H. Ogawa, E. Stibal-Fischer, and H. Finkelmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 593 (2004). (c) L.-M. Liu, B.-Y. Zhang, C.-S. Cheng, and Y.-Y. Zheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91** 773 (2004).
12. (a) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and Y. Yang, *Polym. J.*, **35**, 160 (2003). (b) B.-Y. Zhang, J.-S. Hu, Y.-G. Jia, and B.-G. Du, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 2123 (2003). (c) J.-S. Hu, B.-Y. Zhang, Y.-G. Jia, and S. Chem, *Macromolecules*, **36**, 3060 (2003). (d) B.-L. Zhang, J.-S. Hu, F.-B. Meng, and B.-Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2511 (2004).
13. (a) C.-I. Oh, M. Sc, Dissertation, Dankook University, 1996. (b) H. Jeong, M. Sc. Dissertation, Dankook University, 1997. (c) S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, unpublished results.
14. F. Branolenburger, B. Matthes, K. Seifert, and P. Stroehriegl, *Liq. Cryst.*, **28**, 1035 (2001).
15. X. L. Piao, J.-S. Kim, Y.-K. Yun, J.-I. Jin, and S.-K. Hong, *Macromolecules*, **30**, 2294 (1997).
16. V. Percec, A. D. Asandai, D. H. Hill, and D. Crawford, *Macromolecules*, **32**, 2597 (1999).
17. J. W. Lee, J.-I. Jin, B.-W. Jo, J.-S. Kim, W.-C. Zin, and Y.-S. Kang, *Acta Polym.*, **50**, 399 (1999).
18. J. W. Y. Lam, X. Kong, Y. Dong, K. K. L. Cheu, K. Xu, and B. Z. Tang, *Macromolecules*, **33**, 5027 (2000).
19. A. Takada, K. Fujii, J. Watanabe, T. Fukuda, and T. Miyamoto, *Macromolecules*, **27**, 1651 (1994).
20. (a) X. Qu, A. Wirsén, and A.-C. Aebertson, *Polymer*, **41**, 4841 (2000). (b) S. K. Rath and R. P. Singh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1795 (1998). (c) C. Xiao, S. Gao, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 617 (2000). (d) V. D. Athawale and S. C. Rath, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1067 (1997). (e) C. Xiao, Y. Lu, H. Liu, and L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 26 (2001). (f) H. Hatakeyama and Y. Izuta, *Macromol. Symp.*, **130**, 127 (1998).
21. (a) J.-X. Guo and D. G. Gray, *Cellulosic Polymers, Blends and Composites*, R. D. Gilbert, Editor, Hanser Verlag, Munich, Chap. 3, p 25 (1994). (b) T. Kondo and T. Miyamoto, *Polymer*, **39**, 1123 (1998).
22. (a) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **5**, 21 (2004). (b) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **6**, 21 (2005). (c) Y.-D. Ma and S.-Y. Jeong, *Industrial Technology Research Paper (Dankook University)*, **6**, 1 (2005).
23. H. de Vries, *Acta Crystallogr.*, **4**, 219 (1951).
24. S.-Y. Jeong, J.-H. Choi, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **26**, 523 (2002).