

Carbonate-type 이량체액정의 기하학적 특징

南壽龍·安部明廣

釜山工業大學校 印刷工學科

* 東京工藝大學 工業化學科

Geometrical Characteristics of Dimer Liquid Crystals Comprising Carbonate Linkage

Su-Yong Nam · Akihiro Abe*

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National University of Technology

* Dept. of Industrial Chemistry, Tokyo Institute of Polytechnics

Abstract

The oscillation in the entropy change at the NI(nematic-isotropic) phase transition temperature becomes less distinct when the linking group is replaced by the carbonate. In our previous work¹⁾, we have suggested that such characteristics arise from the geometrical arrangement of the linkage. In this work, deuterium NMR studies have been carried out for a series of carbonate-type dimer liquid crystals $\text{NC}\phi\phi\text{OC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{OC}(\text{O})\text{O}\phi\phi\text{CN}(\text{CBC}-n, n=5,6)$ to elucidate the conformational characteristics of the spacer in the nematic phase. The ^2H -NMR spectra were recorded on a JEOL GSX-500 apparatus by using deuterium labelled CBC-n. Following the previous treatment, the single-ordering-matrix model was adopted, in which the molecular axis was defined along the line connecting the centers of the terminal mesogenic cores. Conformer fractions were estimated by simulation so as to reproduce the observed NMR profile. Under a nematic constraint the conformers should be restricted to a certain portion of all the allowed conformations of the spacer in the free state. Hence the calculations were carried out for an ensemble of conformers having the

angle(ψ_i) between the mesogenic core and the molecular axis smaller than a certain value ψ_m . Successful results were as follows: CBC-5, $\psi_m=45^\circ$; CBC-6, $\psi_m=40^\circ$.

1. 서 론

Rigid mesogen과 flexible spacer로 이루어져 있는 액정분자의 분자배향 및 상전이거동은 alkylchain에 영향을 받는다는 것이 잘 알려져 있다. 액정상에서 alkylchain이 어떤 형태를 취하고 있는지 조사하기 위하여 많은 연구자들이 spacer를 중수소화시킨 sample를 이용하여 $^2\text{H-NMR}$ 해석을 행하고 있다²⁻⁴⁾ 이들의 결과는 해석에 사용하는 model에도 의존하지만 액정상에서 그 분자의 spacer는 조금 늘어져 있는 상태로 존재한다고 보고되었다²⁻⁴⁾. Abe들은 ether-type 이량체액정⁵⁻⁶⁾ 및 고분자액정⁷⁻⁸⁾에 대해서 $^2\text{H-NMR/RIS}$ (rotational isomeric state)법에 따라서 nematic상에 있어서 spacer conformation 해석을 하였다. 그 model은 다음과 같다. 인접하고 있는 mesogen의 중심끼리를 연결하는 축을 분자축(Fig.3 참고)으로 가정하면 분자배향은 이 Z축으로 나타낼 수 있다. 이와같은 축은 고분자쇄중에서 어느 일부분에 해당되어 단거리간의 상관만 고려하고 있는 것 같지만, 이 축을 평균한 것이 고분자전체의 분자축에 해당되는 것이라고 생각할 수 있다. Nematic상에 있어서 분자는 이 축을 중심으로 일축대칭적으로 운동하고 있다고 가정한다. 즉 분자의 배향 거동은 이 축으로 표현할 수 있다. 분자축이 nematic director에 관해서 일축대칭적으로 배향되어져 있으면 배향 matrix중에서 이축성에 관한 항 $S_{XX,R}-S_{YY,R}=0$ 로 되며 order parameter S_{ZZ} 만으로 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 상기와 같은 model을 이용하여 carbonate-type 이량체액정에 대해서 $^2\text{H-NMR/RIS}$ 법에 의해 spacer conformation 해석을 통하여 액정상에 있어서 분자의 배향거동을 검토한 결과에 대해서 보고한다.

2. 실험

2.1 Spacer의 중수소화합물합성

1) $\text{DOOC}(\text{CD}_2)_4\text{COOD}$ 의 합성⁹⁾

Autograb에 adipic acid 6g과 수산화 sodium 3.3g을 중수 80ml에 용해시킨 후, 백금탄소 2.4g을 넣고 autograb을 닫고 180-200°C에서 9일간 반응시켰다. 응액을 냉각시킨 후, 백금탄소를 여별하였다. 그리고 염산으로 산성화하여 물을 감압제거하고 남은 백색고체를 methanol에 용해시켜 가온하면서 침전물을 여별하여 methanol을 감압제거, 건조하여 adipicid-d₁₀을 얻었다.

2) $\text{DOOCD}_2(\text{CH}_2)_2\text{CD}_2\text{COOD}$ 의 합성¹⁰⁾

Autograb에 adipic acid 5g과 수산화 sodium 4.1g을 중수소에 용해시켜, autograb을 닫고 180-200°C에서 50시간 동안 반응시켰다. 반응종료 후, 1)과 같은 방법으로 처리하여 adipic acid-d₆을 얻었다.

3) $\text{HO}(\text{CD}_2)_6\text{OH}$ 의 합성¹¹⁾

정제한 THF 10ml에 LiAlD_4 (adipic acid-d₆의 경우는 LiAlH_4) 2.1g을 분산시켜 THF 200ml에 용해시켜 adipic acid를 빙수중에서 적하시켰다. 그리고 실온에서 24시간 교반한 후, 8시간 동안 환류시켰다. 냉각시킨 후, 약류산으로 중화하여 침전물을 여별하였다. 그 후, 무수탄산 potassium을 첨가해서 하루동안 방치, 건조시켜 이것을 여별하여 THF를 감압제거하였다. 감압 증류에 의해 정제하여 hexamethylene diol을 얻었다. 또 adipic acid-d₆으로부터 diol-d₄을 합성하여 ²H-NMR spectra의 peak를 결정하기 위해서 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 해석방법

Mesogen benzene환3.5위 및 모든 alkylspacer을 중수소화한 이량체액정 CBC-5 및 CBC-6의 ²H-NMR 스펙트럼을 각각 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타냈다. Peak를 결정해 본 결과, CBC-5,6

둘다 바깥쪽으로 부터 $\Delta v_1 = \alpha$, $\Delta v_2 = \beta$, $\Delta v_3 = \gamma$ 이라는 것을 알 수 있었다. 그리고 이들값의 온도 의존성을 Table 1에 정리했다. $\Delta v_i (i=1 \sim 3)$ 의 값은 온도가 저하함에 따라서 증가하고 있다는 것을 알 수 있다. Spacer conformation 해석은 서론에서 설명한 Abe들의 model⁹⁾을 이용하여 행하였다.

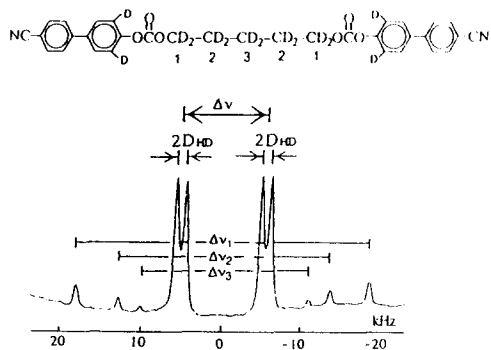


Fig. 1. ²H-NMR spectra observed for CBC-5 at 192.0°C

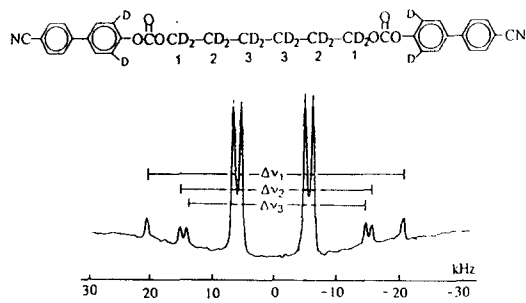


Fig. 2. ²H-NMR spectra observed for CBC-6 at 185.9°C

Table 1. Observed values of D_{ni} for the spacer, assignments of the individual splittings.

T °C	Δv_1 kHz	Δv_2 kHz	Δv_3 kHz
CBC-5			
192.5	36.32	26.20	20.76
192.0	36.67	26.55	21.09
191.0	37.42	27.10	21.60
188.0	39.41	28.79	23.10
185.0	41.28	30.30	24.30
180.0	43.68	32.30	26.30
CBC-6			
189.4	38.16	28.53	26.55
189.0	37.67	28.13	26.22
187.5	40.10	30.17	28.24
185.9	41.09	30.93	28.95
182.8	42.99	32.61	30.58
179.9	45.24	34.48	32.62
177.9	46.25	35.39	33.56
175.8	47.14	36.22	34.26

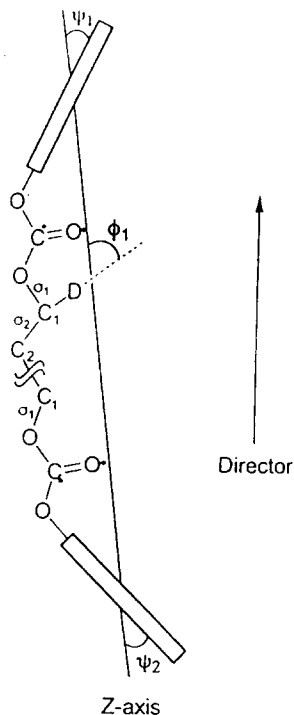


Fig. 3. Definition of the molecular axis and the statistical weights σ_i assigned to the gauche state of the i -th bond. ψ_1 and ψ_2 are the inclination of the mesogenic cores, and ϕ_i represents the angle of the i -th C-D bond with respect to the molecular axis. The angle θ designates the disorientation of the unit vectors affixed to two terminal cores.

먼저 Fig. 3에 나타낸것과 같이 분자축을 양단 mesogen중심끼리 연결하는 방향에 있다고 가정했다. 그러므로 mesogen기에 의한 D_{HD} 및 spacer부에 의한 $\Delta\nu_i$ 의 order parameter는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다¹²⁾.

$$D_{HD} = -(\gamma_H \cdot \gamma_D \cdot h / 4\pi^2 r_{HD}^3) S_{ZZ} (3 \langle \cos^2 \psi \rangle - 1) / 2 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$\Delta\nu_i = 3/2 (e^2 q Q / h) S_{ZZ} (3 \langle \cos^2 \phi_i \rangle - 1) \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서 γ_H , γ_D , h , r_{HD} 에 대해서는 문헌¹³⁾에서 설명하였다. $e^2 q Q / h$ 는 C-D결합의 사극자결합 정수를 나타내며 174kHz를 사용하였다. 그리고 ϕ_i 는 i 번째의 C-D결합과 분자축의 각도이며, ψ 는 mesogen과 분자축의 각도이다. 분자축은 conformer마다 다르게 정이되므로 ϕ_i 와 ψ 는 conformation에 관한 통계역학적평균($\langle \rangle$)이다. 식1과 2를 보면 알 수 있듯이 D_{HD} 와 $\Delta\nu_i$ 의 비

(比) 혹은 C-D결합이 다른 $\Delta v_i/\Delta v_j(i \neq j)$ 의 비는 분자축의 order parameter에 관계없이 spacer conformation만에 의존하는 것으로 되어진다.

계산을 간단하게 하기 위해서 mesogen은 강직한봉(棒)이라고 가정하여 C^{ph}-O결합방향으로 늘어져 있다고 했으며, 그 중심부터 산소원자까지의 거리를 5Å으로 했다. RIS해석에 의해 자유로운 상태에서 spacer가 취할 수 있는 모든 conformation을 구하여 mesogen과 분자축이 이루는 각도 ψ_1, ψ_2 로 plot한 결과를 Fig. 4 및 Fig. 5에 나타냈다. 이때 온도는 NI전이온도 이상인 500K으로 하였다. 해석에 사용한 기하학적 parameter¹⁾(결합길이, 결합각) 및 conformation energy는 각각 Table 2 및 Table 3에 정리했다.

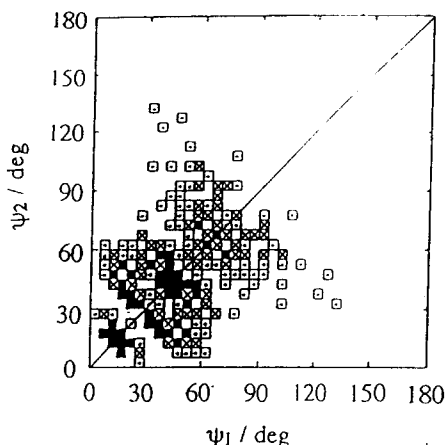


Fig. 4. Conformational distribution map (ψ_1, ψ_2) calculated for the temperature of 500 K for CBC-5. The population densities of the conformation(per $5^\circ \times 5^\circ$ square) are distinguished into three ranks: filled(>1.0%), crossed (0.1-1.0%) and dotted(<0.1%)

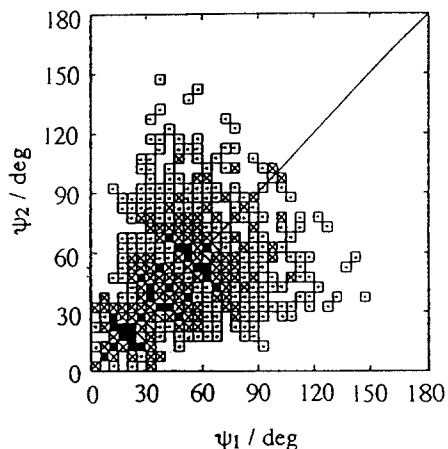


Fig. 5. Conformational distribution map (ψ_1, ψ_2) calculated for the temperature of 500 K for CBC-6. The population densities of the conformation(per $5^\circ \times 5^\circ$ square) are distinguished into three ranks: filled(>1.0%), crossed (0.1-1.0%) and dotted(<0.1%)

Table 2. Geometrical parameters used in the RIS analysis.

Bond	Length(Å)	Bond angle	Angle(deg)
O-C*	1.32	$\angle C^{ph}OC^*$	121.0
O-C	1.44	$\angle OC^*O$	108.0
C-C	1.53	$\angle C^*OC$	118.3
C-D	1.10	$\angle OCC$	110.0
		$\angle CCC$	112.0

Table 3. Rotational angles and conformational energy parameters.

First-order interactions		
Bond	Rotational angles for gauche states(deg)	Conformational energy parameters(kJ mol ⁻¹)
C*O-CC	±104.0	2.51
OC-CC	±120.0	0.00
CC-CC	±112.5	2.09
Second-order interactions		
Bond pair	Conformational energy parameters(kJ mol ⁻¹)	
C*O-C-CC	very large	
OC-C-CC	2.09	
CC-C-CC	8.37	

Conformation 지도는 분자구조로 부터 알수 있듯이 $\psi_1=\psi_2$ 가 대각선에 대해서 대칭이다. Conformer 분포가 집중되어 있는 곳(■)은 CBC-5와 CBC-6은 비슷하다는 것을 알 수 있다. 분자는 nematic 액정상에서 그 장의 영향을 받아서 일축배향을 취하려고 하기때문에 conformation 지도에서 어떤 ψ_m 보다 작은 영역($\psi_1, \psi_2 < \psi_m$)의 conformer 만이 허락되어 진다고 가정했다. 이와같은 조건에서는 g^+, g^- (t, g^+, g^- 을 고려할때 이면체각을 $\phi=0^\circ$ (t), $\phi=120^\circ$ (g^+), $\phi=-120^\circ$ (g^-)로 정의한다)와 같은 conformation은 취하지 않을 것이라고 생각할 수 있으므로 이 차상호작용은 zero로 하였다. 이와같이 하여 얻어진 conformer에 대해서 $\cos^2\psi$ 와 $\cos^2\phi_i$ 을 계산했다. 분자내에서 회전이 가능한 O-C 및 C-C결합에 RIS해석에 따라서 통계중률 parameter을 준다. 즉 trans을 1로하고 gauche을 σ_i 라고 했다. 따라서 식1과 2에 필요한 평균은 다음과 같은 식으로 정의 되어진다¹⁴⁾.

$$\langle \cos^2\eta \rangle = Z^{-1} \sum [(\cos^2\eta(\Pi S_i))_k] \dots \dots \dots (3)$$

여기서 η 는 ψ 혹은 ϕ_i 이다. Z는 분자 conformation의 분배관수($\sum(\Pi S_i)_k$)이며 S_i 는 conformation k에 있어서 결합 i의 통계중률로서 1혹은 σ_i 을 나타낸다. 분자대칭성에 따라서 계산은 spacer의 중심까지 고려하면 되므로 CBC-5에서는 $i=1\sim 3$ 까지, CBC-6은 $i=1\sim 4$ 까지 고려하면 된다. 먼저 식1과 2로 부터 $\Delta v_i/\Delta v_1$ 및 $D_{HD}/\Delta v_1$ 의 비를 구해서 simulation 방식으로 계산치가 실험치를 재현할때 까지 반복하여 계산하였다. 최적화에는 simplex법을 사용하였다. 초기치는 0~1까지 여러가지 set를 사용하여 최적화한 σ_i 값으로부터 spacer conformation이 얻어진다. 또 한가지 방법으로서 ψ_m 으로 정의한 모든 conformer에 대해서 등방성상의 conformation energy를 사용하여 simulation을 하지않고 계산을 하였다. 수속판정은 다음과 같은 식으로 정의 되어지는

R인자를 사용하였다¹²⁾.

$$R(\%) = (\sum(A_{cal'd} - A_{obs'd})^2 / \sum A_{obs'd}^2)^{1/2} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

여기서 A는 Δv_i 을 나타낸다. 그리고 식1과 2에서 분자축의 order parameter도 구할 수 있다.

3-2. 해석결과

RIS simulation법에 의해 Ψ_m 을 변수로서 취급하여 계산해 본 결과, 실험치를 가장 잘 재현한 것은 CBC-5의 경우는 $\Psi_m=45^\circ$, CBC-6는 $\Psi_m=40^\circ$ 였다. 초기치 θ_i 의 여러가지 set를 사용하여 초기치의 의존성을 검토해 본 결과, 상기의 각도에서는 좋은 재현성이 나타났다. 그 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 실선으로 나타냈다. Mesogen축의 order parameter도 실험치를 그대로 재현되었다. 또 다른 계산법으로서 CBC-5 경우는 $\Psi_m=45^\circ$, CBC-6는 $\Psi_m=40^\circ$ 에 포함되어져 있는 모든 conformer에 대해서 RIS simulation에 의하지 않고 직접 등방성상 conformation energy을 이용하여 Δv_i 을 계산한 결과를 Fig. 6 및 Fig. 7에 점선으로 나타냈다. 이때 mesogen축의 order parameter는 CBC-5의 경우는 실험치가 $0.59(\pm 0.10)$ kHz일때 계산치는 0.45kHz였으며 CBC-6은 실험치가 $0.60(\pm 0.10)$ kHz일때 계산치는 0.60kHz였다. 그리고 분자축의 order parameter(S_{zz})는 CBC-5:0.56, CBC-6:0.64였다. 다음 고찰에서는 RIS simulation에 의하지 않고 등방성상의 conformation energy을 사용하여 계산한 결과에 대해서만 논의하겠다.

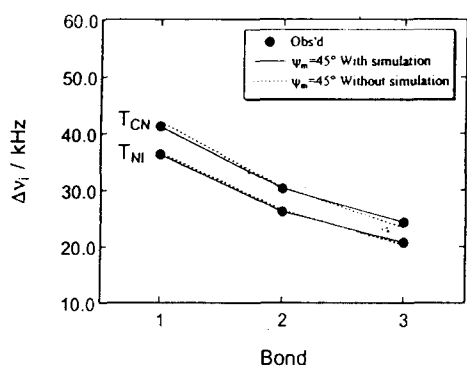


Fig. 6. Quadrupolar splittings Δv_i plotted against carbon number i for CBC-5

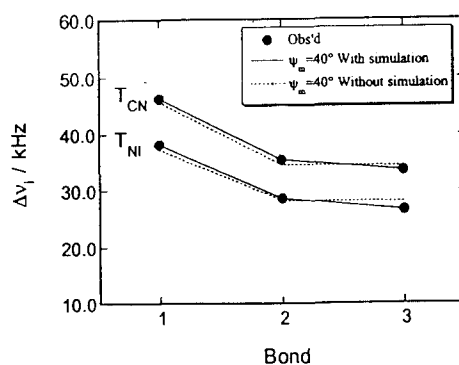


Fig. 7. Quadrupolar splittings Δv_i plotted against carbon number i for CBC-6.

3-3. 고찰

Carbonate-type 이량체액정의 T_{NI} 전이온도 부근의 trans분율을 Fig. 8 및 Fig. 9에 ether-type¹²⁾의 결과와 같이 plot하였다. 결합고대로 나타나는 trans분율의 진동은 ether-type에 비해서 작지만 우기성은 나타나 있다는 것을 알 수 있다. Spacer conformation의 온도 의존성에 대해서 검토해 본 결과, 측정가능한 온도범이내에서는 거의 일정하다는 것을 알 수 있다. 이와같은 결과는 이량체액정에 단량체액정을 용해시켜 Spacer conformation 해석의 결과로 부터 액정상중에서는 온도, 농도에 의존하지 않고 거의 일정한 conformation을 취하고 있다고 보고되었다¹⁵⁾. 이러한 결과로 부터 Table 1에 나타난 $\Delta v_i(i=1\sim3)$ 가 온도저하에 따라 크게 되어지는 것은 주로 분자축의 배향에 의한 것이라고 생각할 수 있다. T_{NI} 상전이온도 부근에서 양단 mesogen중심간 거리분포를 등방성상의 결과와 함께 Fig. 10 및 Fig. 11에 plot했다. Nematic상의 분포는 등방성상의 것에 비해 비교적 spacer가 늘어난 conformer가 많이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이것은 등방성상에서는 spacer가 random coil상태이지만 액정상에서는 분자전체로서 일축배향을 유지하기 위해서 등방성상에 비해서 굴곡한 conformation분율이 감소하기 때문이라고 생각할 수 있다.

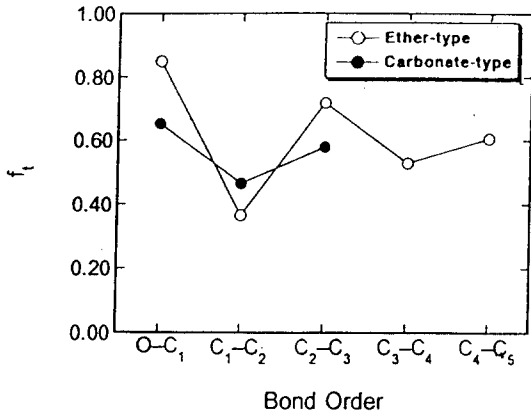


Fig. 8. Bond conformation of the internal O-C and C-C bonds in the nematic phase. The fractions of the trans conformer(f_t) are shown in the order from the terminal to the central bond for CBC-5 and CBA-9.

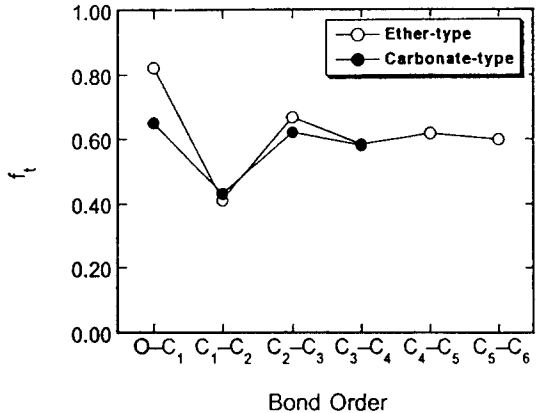


Fig. 9. Bond conformation of the internal O-C and C-C bonds in the nematic phase. The fractions of the trans conformer(f_t) are shown in the order from the terminal to the central bond for CBC-6 and CBA-10.

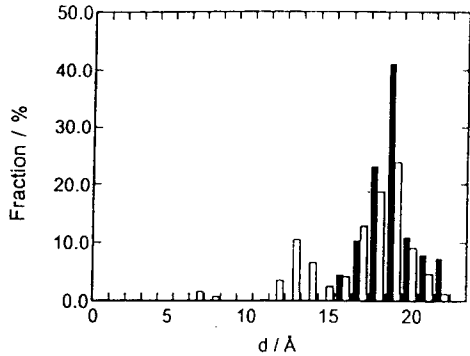


Fig. 10. Comparison of the distribution of chain extension d for the isotropic(open) and nematic state (filled) for CBC-5

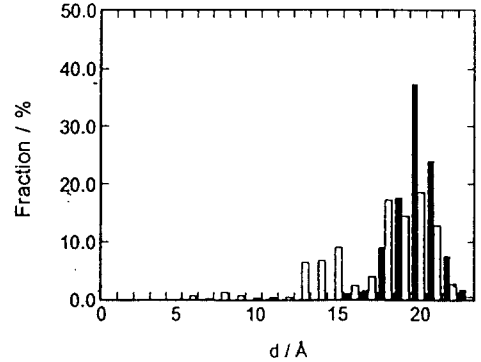


Fig. 11. Comparison of the distribution of chain extension d for the isotropic(open) and nematic state (filled) for CBC-6

Nematic상에 있어서 배향상태에 있는 액정분자는 NI상전이에 따라서 random conformation으로 전이된다. 대응하는 전이energy 및 entropy는 분배관수의 비(Z_N/Z_I)로서 구할 수 있다. 먼저 NI전이에 있어서 conformation 변화에 의한 entropy차는 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다¹²⁾.

$$\Delta v_{NI.conf} = -R \ln(Z_N/Z_I) + (\langle E \rangle_I - \langle E \rangle_N)/T_{NI} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 Z 와 $\langle E \rangle$ 는 첨자로 지정되어 있다는 상태의 conformation 분배관수 및 평균 energy이다. Z_N 와 $\langle E \rangle_N$ 는 T_{NI} 부근의 CBC-5인 경우는 $\psi_m=45^\circ$, CBC-6는 $\psi_m=40^\circ$ 의 nematic분포로부터 구할 수 있다. 그리고 Z_I 와 $\langle E \rangle_I$ 는 등방성상에 있어서 RIS해석으로부터 구할 수 있다. 잠열 $\Delta E_{NI} = \langle E \rangle_I - \langle E \rangle_N$ 는 NI전이에 있어서 두상(I相,N相)의 평균 energy차이며, R 은 기체상수이다. 이량체액정 α, ω -bis(4-cyanobiphenyl-4'-oxy)heptane이 결정상태에서 spacer는 all trans로 되어 있다고 보고되었다¹⁷⁾. CBC-5,6도 결정중에서는 유일한 conformation밖에 허락되지 않는다고 가정하면 $Z_C=1$, $E_C=0$ 이며 CN(crystal-nematic)전이에 있어서 conformation entropy는 다음과 같은 식으로 구할 수 있다¹²⁾.

$$\Delta S_{CN.conf} = R \ln Z_N + \langle E \rangle_N/T_{CN} \dots\dots\dots (6)$$

여기서 Z_N 와 $\langle E \rangle_N$ 계산은 CBC-5의 경우는 $\psi_m=45^\circ$, CBC-6은 $\psi_m=40^\circ$ 의 T_{CN} 부근의 결과로

부터 nematic분포에서 구할 수 있다. 이와같은 방법으로 구한 conformation entropy를 Table 4에 정리했다. 비교하기 위해서 ether-type¹²⁾의 결과도 같이 정리했다. Conformation entropy에서는 우기성이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 NI상전이에서 연결기에 따라 우기성의 차이가 나타나는 주원인(主原因)은 결합각의 차에 있다고 생각할 수 있다. Fig.12에 결합골격과 결합각의 비교를 나타냈다. 굵은선으로 표시한 ¹³C-O와 C-C결합이 이루는각이 ester 결합은 5.3°, ether 결합은 8.0° 이지만 carbonate결합은 21.3° 이며 가장 평행선이 나쁘다는 것을 알 수 있다.

Table 4. The Estimated Conformational Entropy Change of Carbonate- and Ether-Type DLCs

sample	TCN	ΔS_{CN}^{conf}	T_{NI}	ΔS_{NI}^{conf}
	°C	Jmol ⁻¹ K ⁻¹	°C	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
	CN transition		NI transition	
CBC-5	185.0	39.1	192.5	8.1
CBC-6	189.4	42.4	177.9	12.3
CBA-9 ^{a)}	140.0	59.6	169.8	13.3
CBA-10 ^{a)}	164.8	64.2	183.5	15.6

^{a)} Ref. 12.

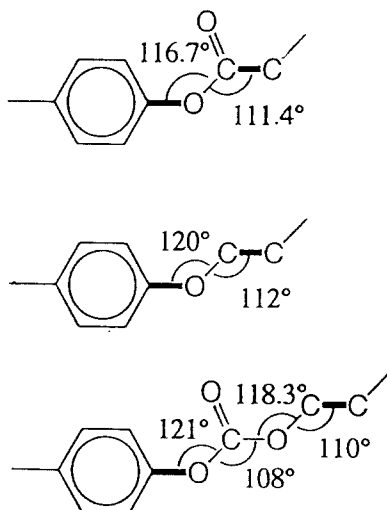


Fig. 12. Molecular geometries of representative linking groups for the main-chain liquid crystals. The phenyl groups represent a part of the mesogenic cores.

4. 결 론

(1) ^2H -NMR/RIS법에 의한 spacer conformation 해석결과, carbonate-type은 ether- 및 ester-type과 비교해 conformer가 분포하는 각도영역에 큰 차이가 있는 것을 알았다. 즉 carbonate-type의 경우는 conformer가 분포하고 있는 각도영역이 기수와 우수의 차이가 거의 없는 것을 알았다.

(2) 분자축과 mesogen이 이루는 각도(ψ_m)로 생각하면, nematic conformation은 CBC-5는 $0^\circ \leq \psi_1, \psi_2 \leq 45^\circ$, CBC-6은 $0^\circ \leq \psi_1, \psi_2 \leq 40^\circ$ 이다는 것을 알았다.

(3) Spacer conformation의 온도 의존성을 검토해 본 결과 액정상중에서 spacer는 거의 일정한 형태를 취하고 있으며 분자축만이 온도에 영향을 받고 있다는 것을 알았다.

(4) Spacer conformation, 분자축의 order parameter, conformation entropy에는 ether-type 과 같이 우기성이 존재한다는 것을 알았다.

이러한 결과로부터 T_{NI} 전이온도, enthalpy(ΔH_{NI}), entropy(ΔS_{NI})에 우기성이 작은 이유는 carbonate 결합기의 기하학적형태(결합각)에 유래한다는 것을 실험, 이론량면에서 밝혔다.

이와같은 실험 및 계산결과는 주쇄형액정분자를 설계할때 mesogen과 spacer을 연결하는 관능기에 의한 효과도 고려해야만 된다는 사실을 알려주는 중요한 정보가 될 수 있다.

References

- 1) A. Abe and H. Furuya, *Kobunshi Ronbunshu*, **43**, 247(1986).
- 2) A. C. Griffin and E. T. Samulski, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2975(1985).
- 3) C. J. R. Counsell, J. W. Emsley, G. R. Luckhurst and H. S. Sachdev, *Mol. Phys.*, **63**, 1, 33(1988).
- 4) R. Y. Dong and G. W. O'Bannon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **209**, 139(1991).
- 5) H. Toriumi, H. Furuya and A. Abe, *Polym. J.*, **17**, 895(1985).
- 6) A. Abe, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **53**, 13(1992).
- 7) A. Abe and H. Furuya, *Macromolecules*, **22**, 2982(1989).
- 8) H. Furuya and A. Abe, *Macromolecules*, **24**, 2999(1991).

- 9) H. Zimmermann, *Liq. Cryst.*, **4**, 591(1989).
- 10) M. Nota and K. Miyake, *Yukagaku*, **31**, 154(1982).
- 11) G. B. Butler and Y. C. Chu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 859(1979).
- 12) A. Abe, H. Furuya, R. N. Shimizu and S. Y. Nam, *Macromolecules*, **28**, 96(1995).
- 13) A. Abe, N. Kimura and M. Nakamura, *Makromol. Chem., Theory Simul.*, **1**, 401(1992).
- 14) A. Abe, *Koubunshi Ronbunshu*, **51**, 213(1994).
- 15) A. Abe, R. N. Shimizu and H. Furuya, *Ordering in Macromolecular systems*; A. Teramoto, M. Kobayashi and T. Norisuye, Eds.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 139(1994).
- 16) L. Malpezzi, S. Brückner, E. Galbati and G. R. Luckhurst, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **195**, 179(1991).