

Schiff Base 단일- 및 이메소제닉화합물의 액정성

박주훈[†] · 최옥병 · 이진석 · 강근명 · 신주철 · 김기환 · 김학진* · 이창준* · 소봉근* · 이수민*

호서대학교 자연과학부
336-795 충남 아산시 배방면 세출리 산29-1
*한남대학교 자연과학부
306-791 대전시 대덕구 오정동 133
(2004년 8월 10일 접수, 2004년 10월 7일 채택)

Liquid Crystalline Properties of Schiff Base Mono- and Dimesogenic Compounds

Joo-Hoon Park[†], Ok-Byung Choi, Jin-Seok Lee, Keun-Myoung Kang, Joo-Cheol Shin, Ki-Hwan Kim, Hak-Jin Kim*, Chang-Joon Lee*, Bong-Keun So* and Soo-Min Lee*

School of Natural Science, Hoseo University, San 29-1, Sechul-ri, Baebang-myun, Asan, Chungnam 336-795, Korea

*School of Natural Science, Hannam University, 133, Ojeong-dong, Daedeok-gu, Daejeon 306-791, Korea

(Received 10 August 2004; accepted 7 October 2004)

요 약

방향족 Schiff base 메소제닉 단위와 폴리메틸렌 유연격자로 이루어진 한 계열의 주사슬 액정중합체와 네 계열 화합물의 액정성을 살펴보았다. 이들의 열적 성질과 액정성은 시차 주사 열분석기와 가열판이 부착된 편광현미경에 의하여 조사하였다. 중합체와 화합물 액정상의 성질은 중앙 폴리메틸렌 유연격자와 밀단 알콕시기의 길이에 크게 의존하였다. 중합체 I과 계열 III 화합물을 높는점과 등방성액체화 전이온도에서 짹수-흘수 효과를 보여 주었으나 계열 II와 IV 화합물은 등방성액체화 전이온도에서만 짹수-흘수 효과를 나타내었다. 편광현미경을 통하여 이들의 광학구조를 관찰하였을 때 네마틱과 스메틱 액정상을 형성하였다.

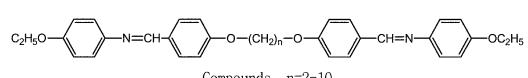
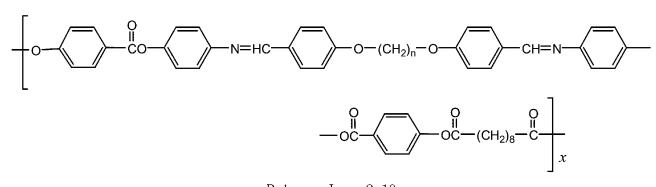
Abstract – The liquid crystalline properties of a series of main chain liquid crystalline polymers and four series compounds consisting of aromatic type Schiff base mesogenic units and polymethylene flexible spacers were studied. The thermal and liquid crystalline properties were investigated by differential scanning calorimetry and on the hot stage of a polarizing microscope. The nature of the liquid crystalline phase of the polymers and compounds depended greatly on the length of the central polymethylene spacer and on the terminal alkoxy groups. Polymers I and Series III exhibited an even-odd effect in melting and isotropization temperatures but Series II and Series IV exhibited an even-odd effect in isotropization temperatures. They formed nematic and smectic mesophases in melts as judged by their optical textures observed through a polarizing microscope.

Key words: Liquid Crystalline Compounds, Non-Conventional Liquid Crystals, Dimesogenic Liquid Crystals, Schiff Base Mesogen

1. 서 론

-COO-, -CH=N-, -N=N-, -CONH- 등의 다양한 메소제닉 단위와 -(CH₂)_n-, -O-(CH₂)_n-O- 등의 유연격자를 가지는 non-conventional 액정 화합물들은 액정화학에서 큰 관심과 매력을 지니고 있다[1-5]. 이들 중에서 siamese 쌍둥이 메소제네이라 불리는 이메소제닉 화합물은 액정화학의 새로운 중요한 분야를 제공하고 있다[6-14]. 여기에서, 두 동일한 메소제닉 단위는 중앙 유연격자를 통하여 연결되어 있는데, 이러한 화합물들은 같은 메소제닉 단위와 유연격자로 이루어진 주사슬 액정 중합체에 대한 좋은 모형화합물로 고려되어졌다

[15-19]. 우리는 앞선 연구에서 아래 구조를 갖는 주사슬 액정 중합체 I과 유사한 메소제닉 단위와 유연격자를 갖는 화합물을 발표하였는데[16, 20], 이 화합물은 액정 중합체의 좋은 모형화합물로 행

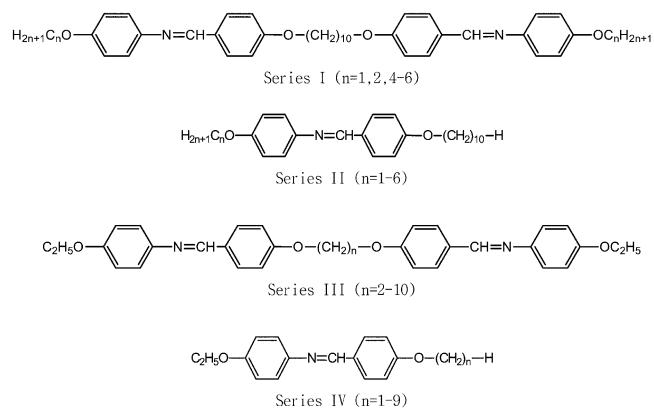


[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhpark@office.hoseo.ac.kr

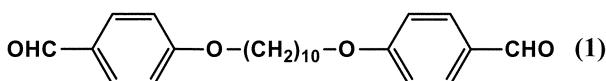
동합을 알 수 있었고, 이러한 현상은 Jin 등[15, 16, 18], Griffin과 Britt[17]에 의하여도 발표되어졌다.

그러나 이러한 이메소제닉 화합물의 액정행동은 대응하는 단일 메소제닉 화합물의 행동과는 종종 다른 양상을 보여주곤 한다. 따라서, 본 연구에서는 Schiff base 메소제닉 단위와 폴리메틸렌 유연 격자를 갖는 단일 메소제닉 화합물과 이메소제닉 화합물의 분자구조와 액정성 간의 상관관계를 밝히기 위하여 아래와 같은 네 가지 계열의 화합물을 살펴보았다.

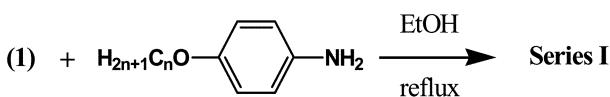


2. 실험

Series I 화합물의 합성은 두 단계로 이루어졌다. 중간 화합물 decamethylene-1,10-bis-p-oxybenzaldehyde(1)을 얻기 위하여, 질소 기류하에서 4-hydroxybenzaldehyde (0.21 mol)과 1,10-dibromodecane



(0.07 mol), Na₂CO₃(0.21 mol)을 DMF (50 mL)에 넣고 4시간 동안 환류시켰다. 반응물을 실온까지 식히고, 2 L의 증류수에 부어서 침전을 얻었고, 증류수로 닦아 준 후 실온에서 건조한 후 에탄올로 재결정하여 백색 고체 결정을 얻었으며, 수득률은 83.0%였고, 녹는점은 80 °C였으며, 문헌 값과[21] 잘 일치하였다. 최종 생성물인 decamethylene-1,10-bis-(p-oxybenzylidene p-alkoxyaniline)(series I)을 얻기 위하여 중간화합물(1)에 p-치환된 아닐린을 반응시켰다. 이들의 합성방법은 같았기 때문에 대표적으로 n=6인 화합물의 합성법만을 여기에 기술하였다. 질소 기류하에서, 중간화합물(1)(0.002 mol)을 에탄올(30 mL)에 녹이고, p-hexyloxyaniline(0.006 mol)을 에탄



올(30 mL)에 녹여서, 두 반응물을 4시간 동안 환류시켰다. 실온까지 식힌 후 걸러서 말리고, DMSO : EtOH=1 : 1(v/v)로 재결정 하였으며, 전공오븐에서 말렸고 수득률은 72.0%였으며, 녹는점은 117 °C였다. 화합물의 구조확인은 IR(Perkin Elmer 1000 FT-ID Spectrometer) 및 NMR(Varian Mercury 300(300 MHz) 스펙트럼)에 의하여 행하였으며, 이들의 분광학적 결과는 다음과 같다. IR(KBr, cm⁻¹): 3020과 2915(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1620(=C-N-stretch),

1375(-CH₃), 1280-1035(C-O stretch). ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0.85-0.95(t, 6H, -CH₃), 1.25-1.90(m, 32H, -CH₂-), 3.95-4.05(m, 8H, -OCH₂-), 6.80-7.85(m, 16H, Ar-H), 8.40(s, 2H, =CH-). 단일 메소젠을 갖는 series II 화합물의 대표적 화합물인 p-decyloxybenzylidene p-hexyloxyaniline의 합성법은 다음과 같다. p-hexyloxy aniline(0.003 mol)을 에탄올(30 mL)에 녹이고, p-decyloxybenzaldehyde(0.003 mol)을 에탄올(30 mL)에 녹여 4시간 동안 환류시키고 실온까지 식혀서 걸러 말렸다. DMSO : EtOH=1 : 1(v/v)로 재결정하였으며, 수득률은 80.0%였고, 녹는점은 92.5 °C였다. 이들의 분광학적 결과는 다음과 같다. IR(KBr, cm⁻¹): 3013과 2930(aromatic과 aliphatic C-H stretch), 1615(=C-N-stretch), 1370(-CH₃), 1260-1020(C-O stretch). ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ ppm): 0.86-0.98(t, 6H, -CH₃), 1.20-1.93(m, 24H, -CH₂-), 3.95-4.05(m, 4H, -OCH₂-), 6.93-7.90(m, 8H, Ar-H), 8.42(s, 1H, =CH-). 화합물의 열적거동은 질소 기류하에서 du pont DSC 910S을 사용하여 가열 및 냉각속도 10 °C/min로 살펴보았다. 온도 보정과 상전이에 대한 열역학적 값을 얻기 위하여 인듐을 기준물질로 이용하였고, 화합물의 광학구조는 가열판(Mettler Hot Stage FP-82HT)이 부착된 편광현미경(Leitz, Ortholux)을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

유연격자와 메소제닉 단위를 번갈아 갖는 주사슬 액정 중합체 I의 성질에 합당한 모형 화합물을 살펴보기 위하여 테카메틸렌 유연 격자를 중앙에 갖고 있으며 Schiff base 메소젠기를 연결기로 하여 끝단에 변화된 알콕시기를 갖는 이메소젠 series I 화합물을 합성하였고, 한쪽에 테카메틸렌 유연격자를 갖고 있으며 메소젠기를 연결기로 하여 알콕시기를 변화시킨 유연 격자를 갖는 단일 메소젠 화합물인 series II를 합성하였다. 또한, 양 끝단에 에톡시 치환기가 있는 메소젠을 갖고 있으며 중앙의 유연격자로 에틸렌에서부터 테카메틸렌까지 변화시킨 series III 화합물을 살펴보았고 유연격자로 에톡시기를 갖는 메소젠 단위에 유연격자를 메틸렌에서부터 노나메틸렌까지 변화시킨 series IV 화합물들의 열적 성질과 액정성을 살펴보았다. 테카메틸렌 유연격자를 중심으로 양쪽에 두 개의 Schiff base 메소제닉 단위를 갖으며, 양끝단의 알콕시기를 변화시킨 series I 화합물의 상전이에 대한 열적성질과 열역학적 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이, n=1인 화합물은 가열시에는 199 °C에서 곧바로 고체결정(Cr)에서 등방성 액체(I)로의 흡열 전이가 되었고, 냉각시에는 189 °C에서 등방성 액체(I)→액정(N)으로의 발열 전이가 일어났으며, 167 °C에서 액정(N)→고체결정(Cr)으로의 발열 전이가 일어나는 단방성 액정을 형성하였다. n=5인 화합물은 가열시 174 °C에

Table 1. Transition temperatures and liquid crystal phases of Series I^{a,b}

n	Transition temperatures (°C)		
	Cr	N	I
1	199(167)	-(189)	
2	233(210)	285(265)	
4	119(106)	175(165)	
5	174(165)	-	
6	117(104)	160(156)	

^aCr: crystal state, N: nematic phase, and I: isotropic state.

^bValues in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.

Table 2. Transition temperatures and liquid crystal phases of Series II^{a),b)}

n	Cr	Transition temperatures (°C)				
		S ₃	S ₂	S ₁	N	I
1	177	-	-	-	(96.9)	
2	102	-	-	(91.0)	116	
3	104	-	(88.5)	100	-	c)
4	104	-	(92.5)	109	113	c)
5	94.5	91.0	106	107	110	c)
6	92.5	89.8	109	110	112	

^{a)}Cr: crystal state, S_{1,2,3}: unidentified smectic phase, N: nematic phase, and I: isotropic state.^{b)}Values in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.^{c)}Obtained from ref. 4.

서 고체결정(Cr)→등방성 액체(I)로의 흡열전이, 냉각시 165 °C에서 등방성 액체(I)→고체결정(Cr)으로의 발열전이만 일어나기 때문에 액정상을 형성하지 못하였다. n=2인 화합물은 가열시 233 °C에서 고체결정(Cr)→액정(N)으로의 흡열 전이가 일어나고, 285 °C에서 액정(N)→등방성 액체(I)로의 흡열 전이가 일어났으며, 냉각시 265 °C에서 등방성 액체(I)→액정(N)으로의 발열 전이가 일어났고, 210 °C에서 액정(N)→고체결정(Cr)으로의 발열 전이가 일어났으며, 이러한 현상은 n=4 및 6에서도 관찰되었다. 즉 이 화합물들은 가열과 냉각시 모두 액정상을 형성하는 쌍방성 액정임을 확인할 수 있었다. 또한, 편광 현미경 관찰에 의하여 2,4-brush를 동시에 보여주는 네마티ック 특유의 schlieren textures를 살펴 볼 수 있었다[22]. 한편, 데카메틸렌 유연격자를 고정으로 하고 한 개의 Schiff base 메소제닉 단위를 갖으며 알콕시 유연격자를 변화시킨 series II 화합물의 전이온도와 액정상을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이, n=1인 화합물은 가열시에는 117 °C에서 고체결정(Cr)→등방성 액체(I)로의 흡열 전이가 일어났고, 냉각시에는 96.9 °C에서 액정(N)→고체결정(Cr)으로의 발열 전이가 일어나는 단방성 네마티ック 액정이었다. n=2인 화합물은 가열시 102 °C에서 고체결정(Cr)→액정(N)으로의 흡열 전이, 116 °C에서 네마티ック 액정(N)→등방성 액체(I)로의 전이를 보여주었고, 냉각시에는 114 °C에서 네마티ック 액정상(N)을, 91.0 °C에서 스메틱 액정상(S₁)을 보여 주었다. n=3인 화합물은 가열시 스메틱상(S)을 보여 주었고, 냉각시에 88.5 °C에서 또 하나의 스메틱상(S)을 나타내었다. n=4인 화합물은 가열시 109 °C에서 스메틱상(S)과 113 °C에서 네마티ック상(N)을 보여 주었고, 냉각시에는 92.5 °C에서 또 다른 스메틱상(S)을 보여 주었다. n=5와 n=6인 화합물의 열적 행동은 비슷하였고, n=6 화합물의 열적 역사를 대표적으로 기술하여 보면, 가열시 92.5 °C에서 Cr→S₂ 흡열 전이를, 109 °C에서 S₂→S₁ 흡열 전이를, 110 °C에서 S₁→N 흡열 전이를, 112 °C에서 네마티ック(N)→등방성(I) 액체 흡열 전이를 나타내었고, 냉각시에는 89.8 °C에서 S₂→S₃ 발열 전이인 또 하나의 스메틱상을 보여 주었다. Table 3에 series III 화합물의 상전이에 대한 전이온도 값을 나타내었다. 이들은 모두 가열과 냉각시에 액정상을 형성하는 쌍방성 액정이었으며, 네마티ック 액정상을 관찰할 수 있었다[20, 22]. 이들 화합물은 녹음 및 등방성 액체화 전이온도에서 중간 유연격자, n의 변화에 따라서, 짹수-홀수 효과를 나타내었고, 네마티ック상에서 등방성 액체상으로의 전이에 대한 엔탈피 변화에서도 짹수-홀수 효과를 보여주었다[20]. series III와 유사한 구조를 갖으며, 단일 메소젠을 갖는 series IV 화합물의 전이온도와 액정상을 Table 4에 나타내었다. n=1-3까지는 냉각시에만

Table 3. Transition temperatures and liquid crystal phases of Series III^{a),b)}

n	Cr	Transition temperatures (°C)		
		N	I	
2	233	285		
3	175	186		
4	216	263		
5	183	200		
6	205	235		
7	169	196		
8	196	216		
9	161	187		
10	190	202		

^{a)}Cr: crystal state, N: nematic phase, and I: isotropic state.^{b)}Obtained from ref. 20**Table 4. Transition temperatures and liquid crystal phases of Series IV^{a),b),c)}**

n	Cr	Transition temperatures (°C)		
		S ₂	S ₁	N
1	129			(122)
2	149			(143)
3	125			(124)
4	106			130
5	103			119
6	97.5			123
7	101			118
8	99.0			119
9	102	(79.0)	(84.0)	115

^{a)}Cr: crystal state, S_{1,2}: unidentified smectic phase, N: nematic phase, and I: isotropic state.^{b)}Values in the parentheses are those obtained from the cooling DSC thermograms.^{c)}Obtained from ref. 4.

네마티ック 액정상을 형성하는 단방성 액정이었고, n=4-8까지는 가열과 냉각시에 모두 네마티ック 액정상을 형성하는 양방성 액정이었다. n=9인 화합물은 가열시에는 115 °C에서 네마티ック 액정상(N)만을 형성하였으나, 냉각시에는 79.0 °C와 84.0 °C에서 스메틱상(S)을 형성하였다. 네 계열의 화합물들을 살펴보았을 때, 이메소제닉 단위를 갖는 series I 및 III 화합물들은 모두 네마티ック상을 보여주었고, 단일 메소제닉 단위를 갖는 series II 및 IV 화합물은 스메틱과 네마티ック상을 나타내었다. 유연격자와 메소제닉 단위를 번갈아 갖는 주사슬 액정 중합체 I의 열역학적 값을 Table 5에 나타내었다. 중합체 I과 series I, II, III 및 IV 화합물의 녹는점을 Fig. 1에, 등방성 액체화 전이 온도

Table 5. Transition temperatures and liquid crystal phases of Polymers I^{a),b)}

n	Cr	N	I
2	179	216	
3	114	196	
4	173	203	
5	138	180	
6	167	202	
7	131	176	
8	162	186	
9	126	171	
10	166	181	

^{a)} Cr: crystal state, N: nematic phase, and I: isotropic state.

^{b)} Obtained from ref. 16.

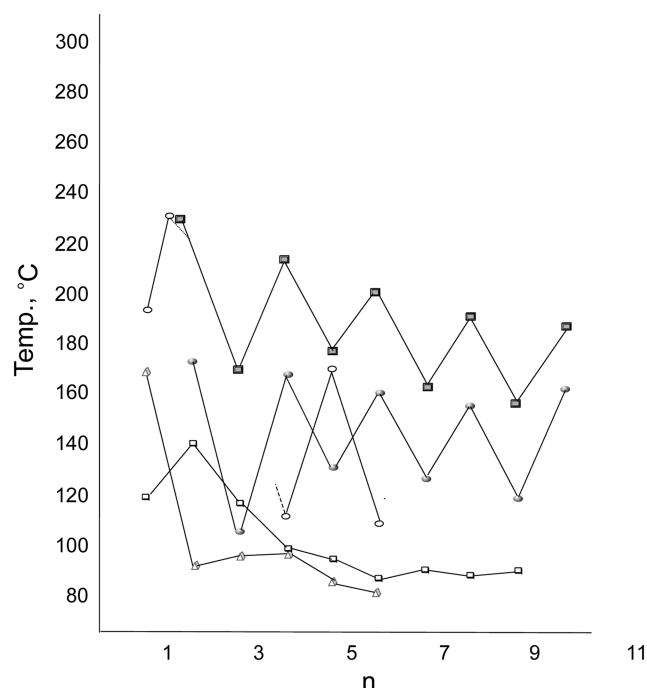


Fig. 1. Dependence of melting temperatures of polymers I (●), series I (○), series II (△), series III (■) and series IV (□) on the length, n, of polymethylene spacer.

를 Fig. 2에 나타내었다. 이들의 열적 행동은 아주 달랐다. Fig. 1에 서 보면, series I, II 및 IV의 녹는점은 유연격자, n의 변화에 따라서 상당히 불규칙한 것을 볼 수 있다. 그러나 중합체 I와 series III은 녹는점에서 유연격자의 수에 따른 ‘꺽수-흘수’ 효과인 규칙적인 zig-zag 감소 현상을 보여 주었다. 따라서, series III은 녹는점에서 중합체 I와 비슷한 열적 행동을 보여주었다. 한편, Fig. 2의 등방성 액체화 전이 온도에서는 series II, III, IV가 중합체 I의 등방성액체화 전이온도와 비슷한 ‘꺽수-흘수’효과인 zig-zag 감소 현상을 나타내었다. 그러나 온도 범위와 온도 변화에서 series III이 중합체 I와 상당히 비슷한 열적 행동을 보여주고 있다. 따라서, series III이 녹는점과 등방성액체화 전이온도에서 중합체 I와 비슷한 열적 성질을 나타내고 있는 것을 살펴 볼 수 있다. 또한, 이들의 액정상을 살펴 보면, 중합체 I은 모두 네마틱 액정만을 나타내었고, series I도 모두 네마틱 액정상만을 형성하였다. series II는 네마틱상과 스맥티상을

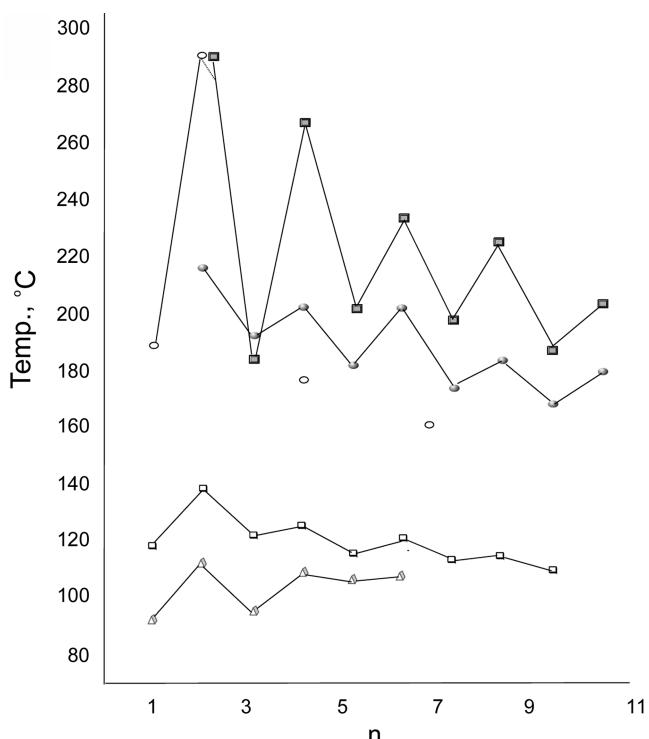


Fig. 2. Dependence of isotropization temperatures of polymers I (●), series I (○), series II (△), series III (■) and series IV (□) on the length, n, of polymethylene spacer.

보여주었고, series III은 네마틱 액정상만을 나타내었으나, series IV는 네마틱과 스맥티상을 보여주었다. 따라서, 유연격자와 메소제닉 단위를 교대로 갖는 주사슬 액정 중합체 I와 비슷한 분자구조를 갖는 series I, II, III 및 IV를 살펴보았을 때, 가장 비슷한 녹는점과 등방성액체화 전이온도의 열적 행동을 보여주고, 똑같은 네마틱 액정상을 형성하는 series III 화합물이 중합체의 열적 역사를 가장 잘 대변 할 수 있는 가장 좋은 모형 화합물임을 확인할 수 있었다.

감 사

본 논문은 2003년도 호서대학교 학술 연구 조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- Collings, P. J., *Liquid Crystals*, Princeton university Press, Princeton and Oxford(2002).
- Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H.-W. and Vill, V., *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 1. (1998).
- Collings, P. J. and Hird, M., *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London(1997).
- Demus, D., Demus, H. and Zaschke, H., *Flüssige Kristalle in Tabellen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1974).
- Demus, D. and Zaschke, H., *Flüssige Kristalle in Tabellen II*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig(1984).

6. Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H.-W. and Vill, V., *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Vol. 2B(1998).
7. Henderson, P. A., Niemeyer, O. and Imrie, C. T., "Methylene-Linked Liquid Crystal Dimers," *Liquid Crystals*, **28**(3), 463-472 (2001).
8. Park, J.-H., Lee, H. M., Choi, O. B., Lee, C. J., So, B.-K. and Lee, S.-M., "The Effect of Flexible Spacers on the H-Shaped Dimesogenic Liquid Crystalline Compounds," *J. Korean Chem. Soc.*, **45**(6), 562-569(2001).
9. Park, J.-H., Kim, E.-Y., Choi, O.-B., Kim, K.-S., So, B.-K. and Lee, S.-M., "Synthesis and Thermotropic Properties of New Liquid Crystalline Compounds; 1,10-Bis[2,5-bis(4-alkyloxyphenoxy carbonyl)phenoxy]decane," *J. Korean Chem. Soc.*, **45**(1), 67-75 (2001).
10. Kim, J.-H., Lee, S.-M. and Jin, J.-I., "α,ω-Bis[4-(4'-(S)-(+)-2-methylbutylbiphenyl-4-carboxy)phenoxy]alkans-Synthesis and Liquid Crystalline Properties of New Dimesogenic Compounds," *J. Korean Chem. Soc.*, **42**(6), 679-695(1998).
11. Andersch, J. and Tschierske, C., "Synthesis and Liquid Crystalline Properties of Novel Laterally Connected Twins," *Liquid Crystals*, **21**(1), 51-63(1996).
12. Weissflog, W., Demus, D., Diele, S., Nitschke, P. and Wedler, W., "From Laterally Branched Mesogens to Novel Twin Molecules," *Liquid Crystals*, **5**(1), 111-122(1989).
13. Imric, C. T., *Structure and Bonding*, **95**, 149(1999).
14. Huh, S.-M., Jin, J.-I., Achard, M.-F. and Hardouin, F., "H-Shaped Dimeric LC Compound: Synthesis and Thermotropic Properties of α,ω-bis[2,5-bis(4-ethoxyphenoxy carbonyl)phenoxy]alkanes," *Liquid Crystals*, **25**(3), 285-293(1998).
15. Jin, J.-I., Choi, E.-J., Ryu, S.-C. and Lenz, R. W., "Thermotropic Main Chain Polyesters with Polymethylene Spacers and Their Low Molecular Weight Model Compounds-Odd-Even Effect of Polymethylene Spacers," *Polymer Journal*, **18**(1), 63-70(1986).
16. Jin, J.-I and Park, J.-H., "Main Chain Thermotropic Copolymers Containing Imino Group Linked Mesogenic Units and Polymethylene Spacers," *Eur. Polym. J.*, **23**(12), 973-977(1987).
17. Griffin, A. C. and Britt, T. R., "Effect of Molecular Structure on Mesomorphism. 12. Flexible-Center Siamese-Twin Liquid Crystalline Diesters-A "Prepolymer" Model," *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4957-4959(1981).
18. Jin, J.-I., Oh, H.-T. and Park, J.-H., "Thermotropic Compounds having Two Terminal Mesogenic Units and Central Spacers. Part 7. Homologous α,ω-Bis-[ρ-(4-alkoxyphenoxy carbonyl)phenoxy]alkans," *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 343-347(1986).
19. Jin, J.-I., "Liquid Crystalline Behavior of Novel Dimesogenic Compounds," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **267**, 249-265(1995).
20. Jin, J.-I. and Park, J.-H., "Thermotropic Compounds with Two Terminal Mesogenic Units and A Central Spacer. 5. Homologous Series of Polymethylene-α,ω-Bis(ρ-oxybenzylidene Aniline)," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 293-308(1984).
21. Donahoe, H. B., Benjamin, L. E., Fenney, L. V. and Greiff, D., "Synthesis of Potential Rickettsiostatic Agents. I. 4, 4'-Dicarboxy-α,ω-diphenoxylalkanes," *J. Org. Chem.*, **26**, 474-475(1961).
22. Demus, D., *Textures of Liquid Crystal*, Verlag Chemie, New York (1978).