

## 옥타[8-{4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시}]옥틸 그리고 옥타[8-{4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시카보닐}]헵타노화 이당류의 열방성 액정과 광화학적 상전이 거동

김효갑 · 정승용 · 정희성 · 마영대<sup>†</sup>

단국대학교 광 에너지 연구센터

(2012년 6월 27일 접수, 2012년 8월 10일 수정, 2012년 8월 13일 채택)

### Thermotropic Liquid Crystalline and Photochemical Phase Transition Behavior of Octa[8-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}]octyl and Octa[8-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}carbonyl]heptanoated Disaccharides

Hyo Gap Kim, Seung Yong Jung, Hee Sung Jeong, and Yung Dae Ma<sup>†</sup>

Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, San 126, Jukjean-dong, Suji-gu, Yongin-si, Gyeonggi-do 445-701, Korea

(Received June 27, 2012; Revised August 10, 2012; Accepted August 13, 2012)

**초록:** 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스를 1-{4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시}옥틸브롬 또는 1-{4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시카보닐}헵타노일 클로라이드와 반응시켜 옥타[8-{4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시}]옥틸 그리고 옥타[8-{4-(4'-시아노페닐아조)펜옥시카보닐}]헵타노화 이당류 유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정과 광화학적 상전이 거동을 검토하였다. 모든 {(시아노페닐아조)펜옥시}옥틸 이당류 에테르들(CADETs)은 단방성 네마틱(N) 상들을 형성하는 반면 모든 {(시아노페닐아조)펜옥시카보닐}헵타노화 이당류 에스테르들(CADESs)은 양방성 N 상들을 형성하였다. CADETs에 비해, CADESs는 높은 액체(I) 상에서 N 상으로의 전이 온도들을 나타냈다. 유리 셀 혹은 러빙된 폴리이미드(PI) 배향막을 지닌 셀 중에서 N 상을 형성하고 있는 이당류 유도체에 광을 조사시킬 경우, 아조벤젠기의 trans-cis 이성화에 의해 N 상은 I 상으로 변화하였다. 한편, 광 조사시켜 얻은 시료를 광을 차단한 상태로 방치할 경우 열에 의한 cis-trans 이성화와 trans 아조벤젠기들의 재배열로 인하여 I 상은 최초의 N 상으로 변화하였다. 유리 셀의 경우에 비해 러빙된 PI 배향막을 지닌 셀의 경우가 이당류 유도체들의 광화학적 N-I 그리고 열적 I-N 상전이 속도들은 빠르며 시아노아조벤젠기를 지닌 monomesogenic 화합물들 그리고 4-{4'-(시아노페닐아조)펜옥시}옥틸 글루코오스 그리고 셀룰로오스 에테르들에 대해 관찰되는 결과들에 비해 현저히 달랐다. 이러한 결과를 주사슬의 유연성, 반복단위당에 도입된 메소젠기들의 수 그리고 아조벤젠기들간의 거리에 기인한 아조벤젠기들의 협동효과와의 차이의 견지에서 검토하였다.

**Abstract:** Octa[8-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}]octyl and octa[8-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}carbonyl]heptanoated disaccharide derivatives were synthesized by reacting cellobiose, maltose, and lactose with 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}octylbromide or 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}carbonyl]heptanoyl chloride, and their thermotropic liquid crystalline and photochemical phase transition behavior were investigated. All the {(cyanophenylazo)phenoxy}octyl disaccharide ethers (CADETs) formed monotropic nematic (N) phases, whereas all the {(cyanophenylazo)phenoxy}carbonyl]heptanoated disaccharide esters (CADESs) exhibited enantiotropic N phases. Compared with CADETs, CADESs showed higher isotropic (I)-to-N phase transition temperatures. Photoirradiation of the disaccharide derivatives in a glass cell or in a cell with a rubbed polyimide (PI) alignment layer at a N phase resulted in disappearance of the N phase due to trans-cis photoisomerization of azobenzene, and the initial N phase was recovered when the irradiated sample was kept in the dark because of cis-trans thermal isomerization and reorientation of trans-azobenzenes. The rates of the photochemical N-I and the thermal I-N phase transition of disaccharide derivatives in a cell with a rubbed PI alignment layer were faster than those in a glass cell, and were significantly different from those observed for the monomesogenic compounds containing cyanoazobenzene and the 4-{4'-(cyanophenylazo)phenoxy}octyl glucose and cellulose ethers. The results were discussed in terms of difference in cooperative motion of azobenzene groups due to the flexibility of the main chain, the number of mesogenic units per repeating units, and the distance between the azobenzene groups.

**Keywords:** disaccharide, cyanoazobenzene, nematic phase, ester and ether linkage, photochemical, thermal phase transition.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ydma@dankook.ac.kr

서 론

당지질(glucolipids)은 세포막을 형성하여 생명활동에 본질적인 기능을 하는 사실이<sup>1,2</sup> 주된 요인이 되어 지난 약 20년간 다양한 단당류와 이당류에 알킬기와 같은 유연한 비메소겐(non-mesogenic)기를 도입시켜 얻은 수많은 유도체들의 열방성 액정 특성이 검토되었다.<sup>1-5</sup> 이들 연구의 주된 목적은 열방성 액정 상의 형성능과 구조 특성을 유도체들의 화학구조와 관련지어 이해함과 동시에 유도체들을 생체적합성, 계면활성제, 물리적 젤, 액정 탄성체(liquid-crystalline elastomer), 약물전달, 나노튜브 등의 고기능 소재로서 활용하고자 함에 있다.

화학구조를 달리하는 2개의 메소겐기를 유연격자(flexible spacer)를 통하여 연결시킨 선상의 비대칭 dimer의 열방성 액정 특성은 메소겐기들의 협동효과에 의해 지배되므로 화학구조가 동일한 2개의 메소겐기로 구성된 선상의 대칭형 dimer (twin) 혹은 monomesogenic 화합물들이 나타내는 열방성 액정 상의 형성능과 구조에 비해 판이한 현상을 나타낸다.<sup>6</sup> 이러한 사실을 고려할 때, 환상구조에 반응성이 풍부한 다수의 수산기를 지니고 있는 단당류와 이당류에 다양한 메소겐기를 유연격자의 화학구조와 치환도를 달리하여 도입시켜 얻은 유도체들은 비메소겐기를 지닌 유도체들에 비해 판이한 액정 상의 형성능과 구조를 나타낼 것으로 기대된다. 이러한 관점에서 수행된 연구는 기초단계로서 그 수가 대단히 적음에도 불구하고 이들의 연구에 의해 하기와 같은 새로운 사실들이 입증되었다. 1) 펜타-O-n-알카노일 글루코피라노오스들과 셀로비오스 옥타알카노에이트들은 칼럼 상을 형성하는<sup>3,4</sup> 반면 말토오스 그리고 락토오스 옥타알카노에이트들은 액정 상을 형성하지 않는다.<sup>7</sup> 이러한 사실과 판이하게 글루코오스 펜타(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들,<sup>8</sup> 말토오스 옥타(6-콜레스테릴옥시카보닐)펜타노에이트,<sup>9</sup> 말토오스와 락토오스 옥타(8-콜레스테릴옥시카보닐)헵타노에이트들<sup>7</sup> 그리고 셀로비오스 옥타(콜레스테릴옥시카보닐)알카노에이트들은<sup>7,10</sup> 콜레스테릭 상을 형성한다. 2) 펜타-O-알킬 글루코오스들은<sup>11</sup> 액정 상을 형성하지 않는 반면 펜타-O-4-{4'-(시아노페닐아조)페녹시}알킬-D-글루코피라노오스들은<sup>12</sup> 네마틱 상을 형성한다. 3) n-알킬-1-O-글루코피라노사이드들<sup>13</sup> 그리고 테트라데실 βD-락토사이드는<sup>5</sup> 스멕틱 Ad 상을 형성하는 반면 4-(4'-N,N-디도데실아미노페닐아조)페닐 βD-글루코피라노오스는<sup>14</sup> 칼럼 상 그리고 4-(4'-N,N-디도데실아미노페닐아조)페닐 4-O-βD-갈락토피라노실-βD-글루코피라노사이드는<sup>14</sup> 스멕틱 A 상을 형성한다. 이러한 사실들은 알킬기와 같은 유연한 비메소겐기를 지닌 단당류와 이당류 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조는 단당류와 이당류의 화학구조에 민감하게 의존하는 반면 크고 강직한 메소겐기를 지닌 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조는 단당류와 이당류의 화학구조보다는 주로 결사슬

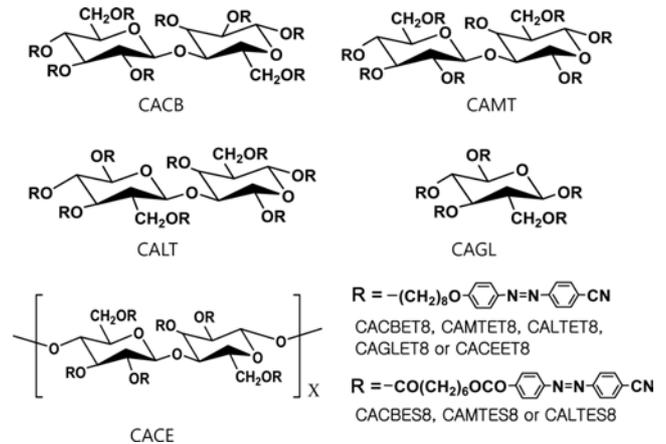


Figure 1. Chemical structures of CACBET8, CAMTET8, CALTET8, CACBES8, CAMTES8, CALTES8, CAGLET8, and CACEET8.

메소겐기의 화학구조에 의해 지배됨을 시사한다.

본 연구자들은 값이 저렴하고 chirality를 지닌 콜레스테릴기<sup>15,16</sup> 혹은 비교적 합성이 용이하며 열에 안정할 뿐만 아니라 UV/Vis 광에 의해 가역적인 trans-cis(E/Z) 이성화를 나타내는 아조벤젠기를<sup>17-20</sup> 지닌 올리고당류와 다당류 유도체들의 열방성 액정과 광화학적 특성을 주사슬의 화학구조, 치환기의 화학구조와 치환도 등과 관련지어 이해하기 위하여 체계적인 연구를 진행 중에 있다. 이러한 궁극적인 목적을 달성하기 위한 일환으로써 본 연구에서는 빠른 광이성화와<sup>18,20</sup> 전기응답성<sup>21,22</sup> 나타내는 시아노아조벤젠기를 전형적이고 입수가 용이한 이당류인 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스를 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}octylbromide(CAPB8)와 반응시켜 얻은 에테르화도(ET)가 4인 유도체들과 1-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}heptanoyl chloride(CAPC8)와 반응시켜 얻은 에스테르화도(DES)가 4인 유도체들의 열방성 액정 특성 및 표면 특성을 달리하는 셀들 중에서의 유도체들의 광화학적 상 전이 거동을 검토하였다. 본 연구결과와 penta-O-4-{4'-(cyanophenylazo)phenoxy}octyl-D-glucopyranose(CAGLET8)와<sup>12</sup> tri-O-[4-{4'-(cyanophenylazo)phenoxy}]octyl cellulose(CACEET8)가<sup>23</sup> 나타내는(Figure 1) 열방성 액정 특성 및 광화학적 그리고 열적 상 전이 특성을 비교함에 의해 이당의 화학구조, 유연격자와 주사슬 그리고 메소겐기의 결합양식, 반복단위당에 도입된 시아노아조벤젠기의 수, 그리고 분자량이 열방성 액정 특성 및 셀의 표면 특성이 광화학적 그리고 열적 상 전이 속도에 미치는 영향에 대한 정보를 얻는 것이 본 연구의 주된 목적이다.

실 험

시약 및 재료. D(+)-셀로비오스(Nakalai사), D(+)-말토오스 일수화물(D(+)-maltose monohydrate, Yakuri사) 그리고 D(+)-

락토오스 일수화물(D(+)-lactose monohydrate, Aldrich사)는 시판품을 구입하여 감압하 80 °C에서 48시간 건조하여 반응에 사용하였다.  $\alpha,\omega$ -Dibromooctane{Br(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Br}(Tokyo Kasei사), 4-aminobenzonitrile(Aldrich사), thionyl chloride(Tokyo Kasei사), suberoyl chloride{ClCO(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>COCl}(Tokyo Kasei사), *N,N*-dimethylformamide(DMF, Junsei사), sodium nitrite(Aldrich사), potassium carbonate(Tokyo Kasei사), tetrahydrofuran(THF, Tokyo Kasei사) 및 이외의 반응 및 생성물의 정제에 이용한 시약과 용매는 특급 혹은 일급의 시판품을 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

**분석.** Attenuated total reflection법으로 얻은 FTIR(Thermo-Nicolet, YS-10) 스펙트럼과 tetramethylsilane(TMS)을 기준물질로 하여 CDCl<sub>3</sub> 용액(5 wt%)을 이용하여 상온에서 측정하여 얻은 <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, Varian VNMR-400NB) 스펙트럼을 분석하여 생성물을 확인하였다. 광학조직은 가열판(Mettler FP-82 HT)과 온도조절기(FP-90, Switzerland)를 부착시킨 편광현미경(Olympus BH-2, Japan)에 의해 관찰하였다. 상 전이시의 엔탈피 변화( $\Delta H$ )는 질소기류하에서 가열과 냉각속도를 5 °C/min으로 측정하여 얻은 differential scanning calorimeter(DSC; Mettler DSC 822e)의 열곡선에 의해 평가하였다.

**광조사에 의한 상 전이.** 광조사에 의한 시료들의 상 전이 거동은 Figure 2에 나타낸 장치에 의해 검토하였다. 시료 셀의 표면 특성이 시료들의 배향과 상 전이 거동에 미치는 영향을 검토하기 위하여 2 종류의 셀, 즉 두 장의 유리판으로 구성된 셀(유리 셀)과 수평 배향막인 두 장의 러빙된 폴리이미드(PI)가<sup>18</sup> 코팅된 유리판(Nissan사, SE-5291)으로 구성된 셀(PI 셀)을 제작하였다. 유리판의 윗면과 아랫면에 코팅된 PI의 러빙방향은 서로 반대가 되도록(anti-parallel) 하였다. 두께가 약 10  $\mu$ m인 PI 필름을 에폭시 수지로 접착시켜 얻은 사각형의 셀에 시료를 주입시킨 후 가열하여 용융시켰다 이와 같이 제조한 셀에 덮개 판을 씌워 에폭시 수지로 접착시켰다. 셀을 가열판에 고정시켜 광조사시키고자 하는 온도에 약 5분

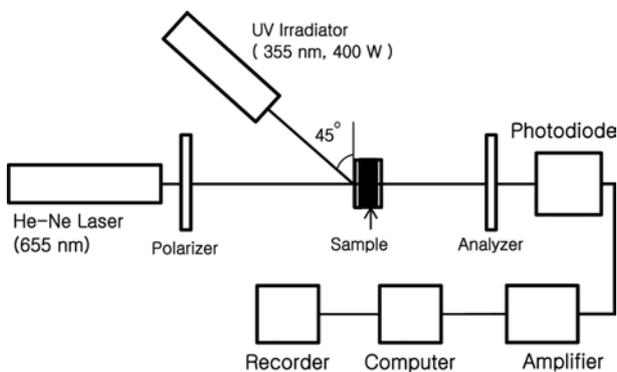
간 방치시킨 후 고압 수은등(HOYA사, EXCURE 4000, 400 W)의 복사선을 필터를 통과시켜 얻은 365 nm의 광을 45°로 시료에 조사시켰다. 시료에 부딪치는 광의 세기는 5 mW/cm<sup>2</sup>로 하였다. 광조사 시간에 따른 투과도의 변화는 crossed polarizers를 통과하여 나온 광(He-Ne laser, 655 nm)의 세기를 photodiode에 의해 측정하여 검토하였다.

**합성.** CAGLET8 그리고 CACEET8의 합성법과 열방성 액정 특성은 전보에<sup>12,23</sup> 상세히 기술하였다. 시아노아조벤젠기를 지닌 이당류 유도체들의 합성과정을 Scheme 1에 나타냈다. 각 유도체들의 상세한 합성과정은 하기와 같다.

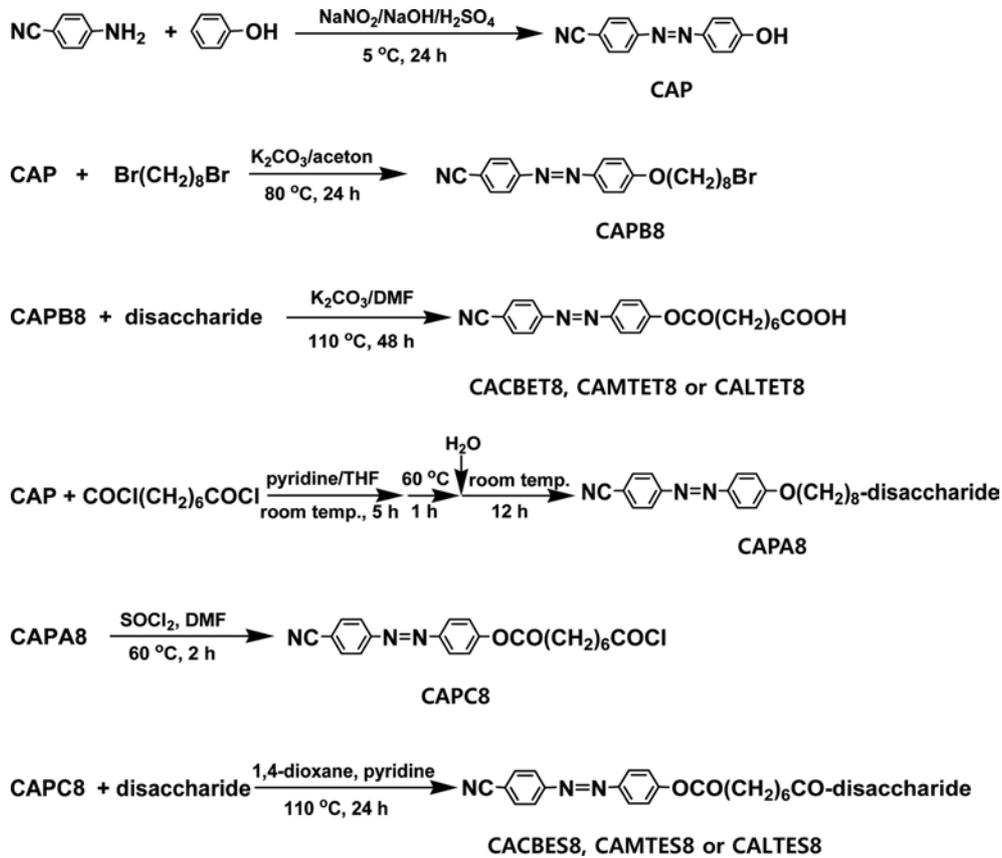
**Octa[8-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy}]octyl disaccharides:** CAPB8은 전보와<sup>24</sup> 동일하게 4-(4'-cyanophenylazo)phenol(CAP)과 1,8-dibromooctane을 반응시켜 합성하였다. 이당류(0.1 g, anhydroglucose 단위당의 OH=1.170 $\times$ 10<sup>-3</sup> mol)와 CAPB8을 DMF(20 mL)/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(0.62 g, 4 $\times$ 10<sup>-2</sup> mol)의 분산용액에 주입시켜 질소기류하에서 48시간 환류시켰다. DET=4인 유도체를 합성하기 위하여 이당류에 존재하는 OH mol수에 2배의 mol수에 해당되는 CAPB8을 주입시켰다. 반응이 종료된 후 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 원심분리기(15 min, 3000 rpm)에 의해 침전시켜 여과에 의해 회수한 생성물을 클로로포름에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중에 포함되어 있는 대부분의 클로로포름을 증발시켜 얻은 농축용액을 에틸에테르/헥세인(1:3 부피비) 혼합용매에 주입시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 클로로포름 그리고 에틸에테르/헥세인 혼합용매로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 60 °C에서 48시간 감압건조시켰다(수율 90~95%). 이하의 기술에 있어서 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스 유도체들을 각각 CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8로 나타내기로 한다.

**4-{4'-(Cyanophenylazo)phenoxy}heptanoic acid(CAPA8):** Suberoyl chloride(1 $\times$ 10<sup>-2</sup> mol)/THF(10 mL)/pyridine(2 mL) 용액에 CAP(1 $\times$ 10<sup>-2</sup> mol)/THF(10 mL) 용액을 적가하여 상온에서 5시간 교반시킨 후 반응온도를 60 °C로 상승시켜 1시간 교반시켰다. 상온으로 냉각시킨 반응물을 다량의 상온의 물에 주입시켜 12시간 교반시켰다. 여과에 의해 회수한 침전물을 다량의 에탄올에 재침전시켰다. 물과 에탄올로 반복처리하여 회수한 반응물을 아세톤에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중의 아세톤은 증발시켜 제거하였다. 아세톤으로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다(수율 90%).

**CAPC8:** CAPA8(3.79 g, 1 $\times$ 10<sup>-2</sup> mol)에 thionyl chloride(2.4 g, 0.02 mol)와 DMF 2~3 방울을 첨가하여 질소기류 하 60 °C에서 2시간 교반시켰다. 반응물 중에 포함되어 있는 용매와 미반응 thionyl chloride를 감압하 60 °C에서 증발시켜 제거한 후 반응물을 헥세인에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중의 헥세인은 증발시켜 제거하였다. 헥



**Figure 2.** Schematic diagram for the measurement of photochemically induced phase transition.



Scheme 1. Synthetic route of cyanoazobenzene-containing disaccharide derivatives.

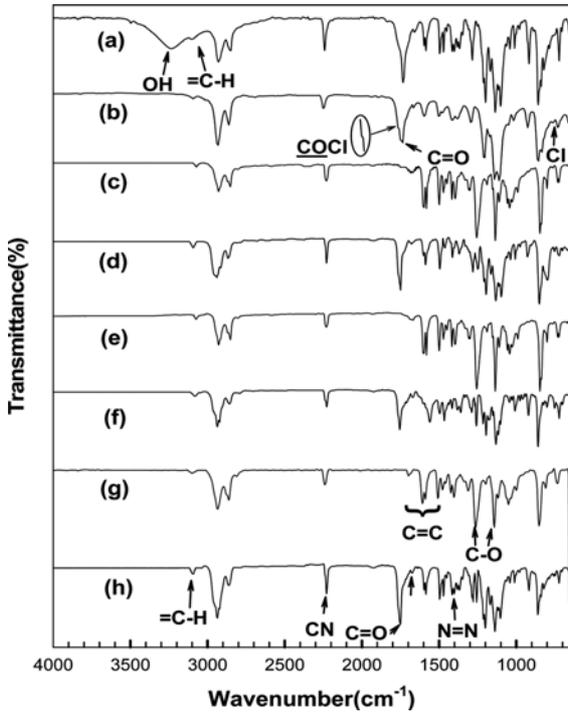
세인으로 반복처리하여 얻은 오렌지색의 생성물을 감압하 40 °C에서 48시간 건조시켰다(수율 88%).

**Octa[8-{4-(4'-cyanophenylazo)phenoxy-carbonyl}]heptanoated disaccharides:** 이당류(0.1 g)와 CAPC8을 다이옥산 (20 mL)/피리딘(0.5 mL)의 혼합용액에 첨가하여 질소기류하 110 °C에서 24시간 환류시켰다. DES=4인 유도체를 합성하기 위하여 이당류에 존재하는 OH mol수에 2배의 mol수에 해당되는 CAPC8((1.42 g, 3.3×10<sup>-3</sup> mol)을 주입시켰다. 반응물을 다량의 물에 주입시켜 회수한 침전물을 석유에테르에 용해시켰다. 여과에 의해 불용성분을 제거하여 얻은 용액 중의 석유에테르는 증발시켜 제거하였다. 물과 석유에테르로 반복처리하여 얻은 생성물을 에틸아세테이트에 침전시켰다. 회수한 노란색의 침전물을 감압하 60 °C에서 48시간 건조시켰다(수율 80~85%). 이하의 기술에 있어서 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스 에스터 유도체들을 각각 CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8로 나타내기로 한다.

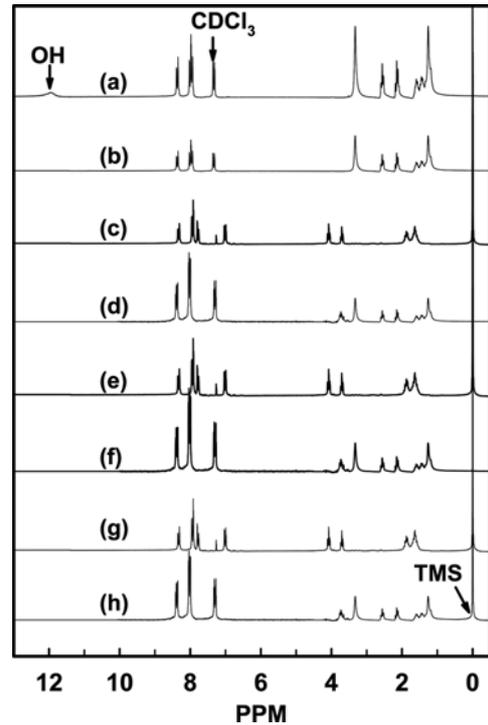
### 결과 및 토론

**생성물의 확인.** Figure 3에 CAPA8, CAPC8 그리고 이당

류 유도체들의 FTIR 스펙트라를 나타냈다. CAPA8과 CAPC8에는 방향족 중의 =C-H(3091~3110 cm<sup>-1</sup>)와 C=C(1640~1645, 1585~1589, 1495~1498 cm<sup>-1</sup>), 지방족 중의 CH(2948~2952, 2852~2858 cm<sup>-1</sup>), C≡N (2218~2228 cm<sup>-1</sup>), N=N(1382~1386 cm<sup>-1</sup>) 그리고 C-N(1119~1121 cm<sup>-1</sup>)의 신축 진동 및 지방족 중의 CH(1425~1435 cm<sup>-1</sup>)와 1,4치환 벤젠 고리 중의 =C-H(841~854 cm<sup>-1</sup>)의 굽힘 진동에 의한 피크들이 관찰되었다. 그러나 CAPA8에는 카복실 산 중의 OH(2500~3460 cm<sup>-1</sup> 부근)와 C=O(1710 cm<sup>-1</sup>)의 신축 진동에 의한 피크들이 관찰되는 반면 CAPC8에는 OH 피크가 관찰되지 않고 산 클로라이드 중의 C=O(1735 cm<sup>-1</sup>)와 Cl(712 cm<sup>-1</sup>) 그리고 에스터 결합 중의 C=O(1715 cm<sup>-1</sup>)의 신축 진동에 의한 피크들이 관찰되었다. CACBET8과 CACBES8에는 셀로비오스에서 관찰되는 OH(3500 cm<sup>-1</sup>)에<sup>7</sup> 의한 피크는 관찰되지 않고 =C-H(3110~3114, 857~875 cm<sup>-1</sup>), CH(2948~2952, 2851~2856, 1430~1435 cm<sup>-1</sup>), N=N(1395~1399 cm<sup>-1</sup>)에 의한 피크들이 관찰되었다. 이들의 피크 이외에 CACBET8에는 에테르 결합 중의 C-O(1151, 1269 cm<sup>-1</sup>)의 신축 진동에 의한 피크가 관찰되는 반면 CACBES8에는 에스터 결합 중의 C=O(1775 cm<sup>-1</sup>)와 C-O(1135, 1216 cm<sup>-1</sup>)에 의한 피크들이 관찰되었다. 말토오스와



**Figure 3.** FTIR spectra of (a) CAPA8; (b) CAPC8; (c) CACBET8; (d) CACBES8; (e) CAMTET8; (f) CAMTES8; (g) CALTET8; (h) CALTES8.



**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR spectra of (a) CAPA8; (b) CAPC8; (c) CACBET8; (d) CACBES8; (e) CAMTET8; (f) CAMTES8; (g) CALTET8; (h) CALTES8.

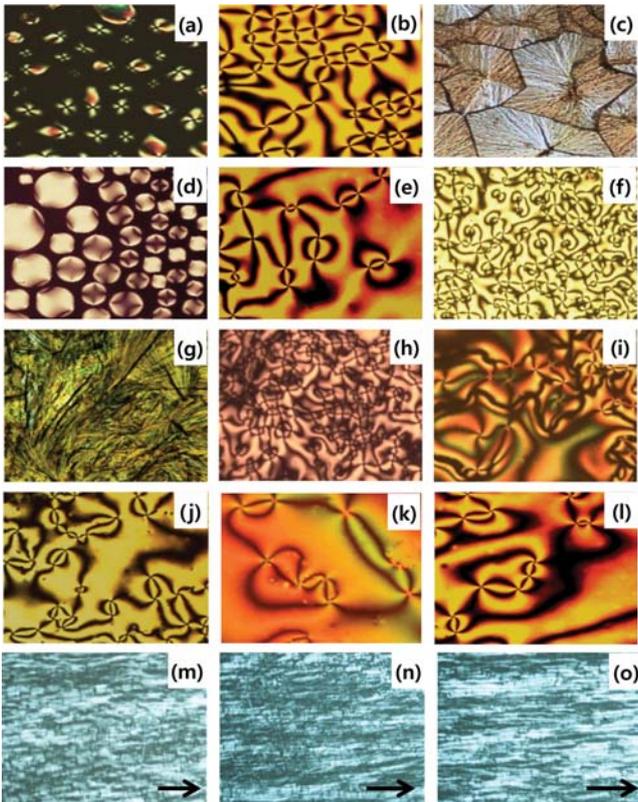
락토오스 유도체들도 동일한 특성 피크들을 나타냈다(Figure 3의 (e)~(h) 참고).

Figure 4에 CAPA8, CAPC8 그리고 이당류 유도체들의  $^1\text{H}$  NMR 스펙트라를 나타냈다. CAPA8, CAPC8, CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8에 있어서는 방향족(8H, 7.02~8.4 ppm),  $-\text{COCH}_2$  (4H, 2.1~3.5 ppm) 그리고  $-\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CO}-$  (8H, 1.5~1.9 ppm)의 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다. 이들의 피크 이외에 CAPA8에는  $-\text{COOH}$  (1H, 11.8~12.2 ppm)<sup>25</sup> 그리고 이당류의 유도체들에는 고리 중의(3.7~3.9 ppm)<sup>7</sup> 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다. 한편, CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8에는 Aro- $\text{OCH}_2$  (4.12~4.39 ppm), disaccharide- $\text{O}-\text{CH}_2$  (3.62~3.69 ppm) 그리고  $-\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{O}-$  (12H, 1.15~1.80 ppm)의 수소에 기인한 피크들이 관찰되었다.<sup>12,23</sup> FTIR과  $^1\text{H}$  NMR 분석결과에 의해 완전치환된 이당류 유도체들이 합성되었음을 알 수 있었다.

**열적 특성.** CAPA8, CAPC8, CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8은 양방성 액정 상을 형성하는 반면 CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8은 단방성 액정 상을 형성하였다. 유리 셀에 주입시킨 시료를 가열하여 등방성 액체 상태로 한 후 서서히 냉각시킬 경우에 편광현미경에 의해 관찰되는 광학조직(polydomain 조직)들의 예를 Figure 5의 (a)~(l)에 나타냈다. CAPA8은 약 168°C에서 droplet 조직 (a)를 형성

함과 동시에 이들이 합쳐져 약 165°C에서 Schlieren 조직 (b)를 형성하였다. 더욱 냉각시킬 경우, 조직 (b)는 약 160°C에서 결정상 (c)로 변화하였다. CAPA8과 동일하게 다른 시료들도 droplet, Schlieren 그리고 결정 조직을 형성하였다((d)~(l) 참고). 상기한 광학 조직들과 달리 PI 셀에 주입시킨 시료들은 분자들이 PI의 러빙방향에 수평 배향한 homogeneous(혹은 planar) 조직을 형성하였다(Figure 5(m)~(o) 참고).<sup>26</sup> 이러한 사실은 CAPA8, CAPC8, CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8은 양방성 네마틱 상을 형성하는 반면 CAPB8과<sup>24</sup> 동일하게 CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8은 단방성 네마틱 상을 형성함을 의미한다.

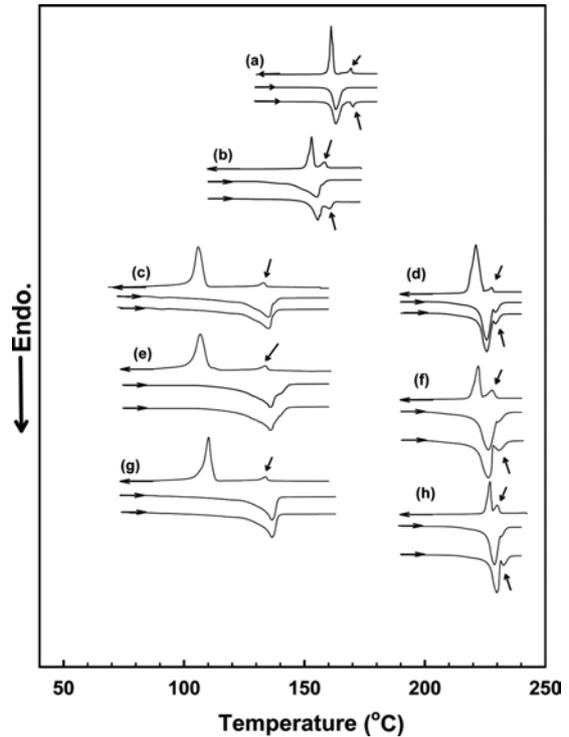
CAPA8, CAPC8 그리고 이당류 유도체들의 DSC 열곡선들을 Figure 6의 (a)~(h)에 나타냈다. CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8의 경우, 가열시에는 135~137°C의 온도범위에서 결정의 용융 온도( $T_m$ )로 판단되는 커다란 흡열 피크만이 관찰되는 반면 냉각시에는 액체 상에서 네마틱 상으로의 전이 온도( $T_N$ ) 그리고 네마틱 상에서 결정 상으로의 전이 온도( $T_{NK}$ )로 판단되는 발열 피크들이 각각 133~134°C 그리고 106~110°C의 온도범위에서 관찰되었다. 이들의 시료와 달리 CAPA8, CAPC8, CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8을 가열시에는  $T_m$  뿐만 아니라 네마틱 상에서 액체 상으로의 전이 온도( $T_{Ni}$ )로서 판단되는 작은 흡열 피크가 관



**Figure 5.** Optical textures observed for CAPA8, CAPC8, and disaccharide derivatives on slow cooling from the isotropic phase: (a) CAPA8 at 168 °C(droplet texture); (b) CAPA8 at 166 °C(Schlieren texture); (c) CAPA8 at 160 °C(crystalline); (d) CAPC8 at 157 °C (droplet texture); (e) CAPC8 at 155 °C(Schlieren texture); (f) CACBET8 at 130 °C(Schlieren texture); (g) CACBET8 at 105 °C (crystalline); (h) CAMTET8 at 130 °C(Schlieren texture); (i) CALTET8 at 130 °C(Schlieren texture); (j) CACBES8 at 224 °C(Schlieren texture); (k) CAMTES8 at 224 °C(Schlieren texture); (l) CALTES8 at 224 °C(Schlieren texture); (m) CAPA8 at 166 °C(planar texture); (n) CACBET8 at 130 °C(planar texture); (o) CACBES8 at 224 °C(planar texture). The arrows in Figures 5 (m), (n), (o) indicate the rubbing direction.

찰되었다. 한편, 시료들을 냉각시킬 경우에는  $T_{IN}$ 과  $T_{NK}$ 로 판단되는 피크들이 관찰되었다. 그림이 보여주듯이, 이들의 시료를 첫 번째 가열시에는  $T_m$ 과  $T_{Ni}$ 로 판단되는 피크들이 명확히 분열되어 나타나지 않는 반면 결정 상태에 있는 시료를 재차 가열할 경우에는  $T_m$ 과  $T_{Ni}$ 로 판단되는 피크들이 분열되어 나타났다. 이러한 사실은 시료들의 숙성조건의 차이에 기인한 결정화도와 결정 구조의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

DSC 열곡선들에 의해 결정된 시료들의 전이 온도들과  $\Delta H$  값들을 Table 1에 나타냈다. 비교를 위하여 CAPB8,<sup>24</sup> CAGLET8<sup>12</sup> 그리고 CACEET8에<sup>23</sup> 보고된 전이 온도들과  $\Delta H$  값들을 Table 1에 함께 나타냈다. Monomesogenic 화합물의



**Figure 6.** DSC thermograms of (a) CAPA8; (b) CAPC8; (c) CACBET8; (d) CACBES8; (e) CAMTET8; (f) CAMTES8; (g) CALTET8; (h) CALTES8.

경우,  $T_{IN}$ 은 CAPA8>CAPC8>>CAPB8의 순으로 높은 경향을 나타낸다. CAPA8이 CAPC8에 비해  $T_{IN}$ 이 높은 사실은 CAPA8의 말단에 존재하는 COOH기間に 작용하는 수소결합력으로 인하여 COCl기에 비해 분자 장축방향으로의 이방성(anisotropy)이 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.<sup>25</sup> 한편, CAPC8이 CAPB8에 비해  $T_{IN}$ 이 대단히 높은 사실은 Br기가 Cl기로 대체됨에 따라 이방성이 증가함<sup>27,28</sup> 동시에 CAPC8에 존재하는 C=O기間に 작용하는 쌍극자-쌍극자간의 인력의 증가에<sup>3,23,29,30</sup> 의해 초래되는 것으로 생각된다. CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8들이 CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8에 비해  $T_{IN}$  그리고  $T_m$ 이 각각 약 95 그리고 112 °C가 높은 사실도 상기의 예측을 지지한다.

CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8의  $T_{IN}$ 들 뿐만 아니라 CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8의  $T_{IN}$ 들은 거의 동일한 경향을 나타낸다(Table 1). 동일한 현상이 트리[6-[4-{4'-니트로페닐아조}펜옥시카보닐] 펜타노화 셀룰로오스와 아밀로오스의  $T_{IN}$ 들,<sup>31</sup> 트리{(8-콜레스테릴옥시카보닐)}헵타노화 셀룰로오스와 아밀로오스의 액체 상에서 콜레스테릭 상으로의 전이 온도( $T_{IC}$ )들<sup>32</sup> 그리고 옥타{(콜레스테릴옥시카보닐)} 혹은 옥타{(콜레스테릴 옥시카보닐)}헵타노화 셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스의  $T_{IC}$ 들에<sup>7</sup> 대해서도 보고되어 있다. 이러한 사실들은 메소겐기를 지닌 이당류와 다당류 유도체들

**Table 1. Transition Temperatures(°C) and Enthalpy Changes (J/g) in Square Brackets of CAPA8, CAPC8, CACBET8, CAMTET8, CALTET8, CACBES8, CAMTES8, and CALTES8**

Sample code	Heating		Cooling	
	$T_m^a$	$T_{Ni}^b$	$T_{IN}^c$	$T_{NK}^d$
CAPB8 <sup>e</sup>	94[71.1]		95[1.3]	63[61.1]
CACBET8	135[28.9]		133[2.2]	107[25.6]
	135[28.9] <sup>h</sup>			
CAMTET8	136[29.3]		134[2.3]	106[25.9]
	136[29.4] <sup>h</sup>			
CALTET8	137[29.5]		134[2.2]	110[26.1]
	137[29.5] <sup>h</sup>			
CAGLET8 <sup>f</sup>	137[79.3]		124[2.2]	120[73.5]
CACEET8 <sup>g</sup>	133[57.4]		130[2.8]	113[63.7]
CAPA8	163[16.8]	167	169[0.95]	161[15.5]
	163[15.9] <sup>h</sup>	170[0.94] <sup>h</sup>		
CAPC8	156[14.5]	158	158[0.81]	152[14.0]
	155[13.8] <sup>h</sup>	160[0.8] <sup>h</sup>		
CACBES8	225[27.1]	229	228[1.25]	221[25.4]
	225[25.9] <sup>h</sup>	230[1.28] <sup>h</sup>		
CAMTES8	226[28.1]	227	228[1.26]	222[25.9]
	226[26.8] <sup>h</sup>	230[1.29] <sup>h</sup>		
CALTES8	230[28.0]	229	230[1.28]	227[26.1]
	229[26.9] <sup>h</sup>	232[1.30] <sup>h</sup>		

<sup>a</sup>Melting point. <sup>b</sup>Nematic-to-isotropic liquid phase transition temperature. <sup>c</sup>Isotropic liquid-to-nematic phase transition temperature. <sup>d</sup>Nematic-to-crystalline phase transition temperature. <sup>e</sup>Data taken from reference 24. <sup>f</sup>Data taken from reference 12. <sup>g</sup>Data taken from reference 23. <sup>h</sup>Second heating data.

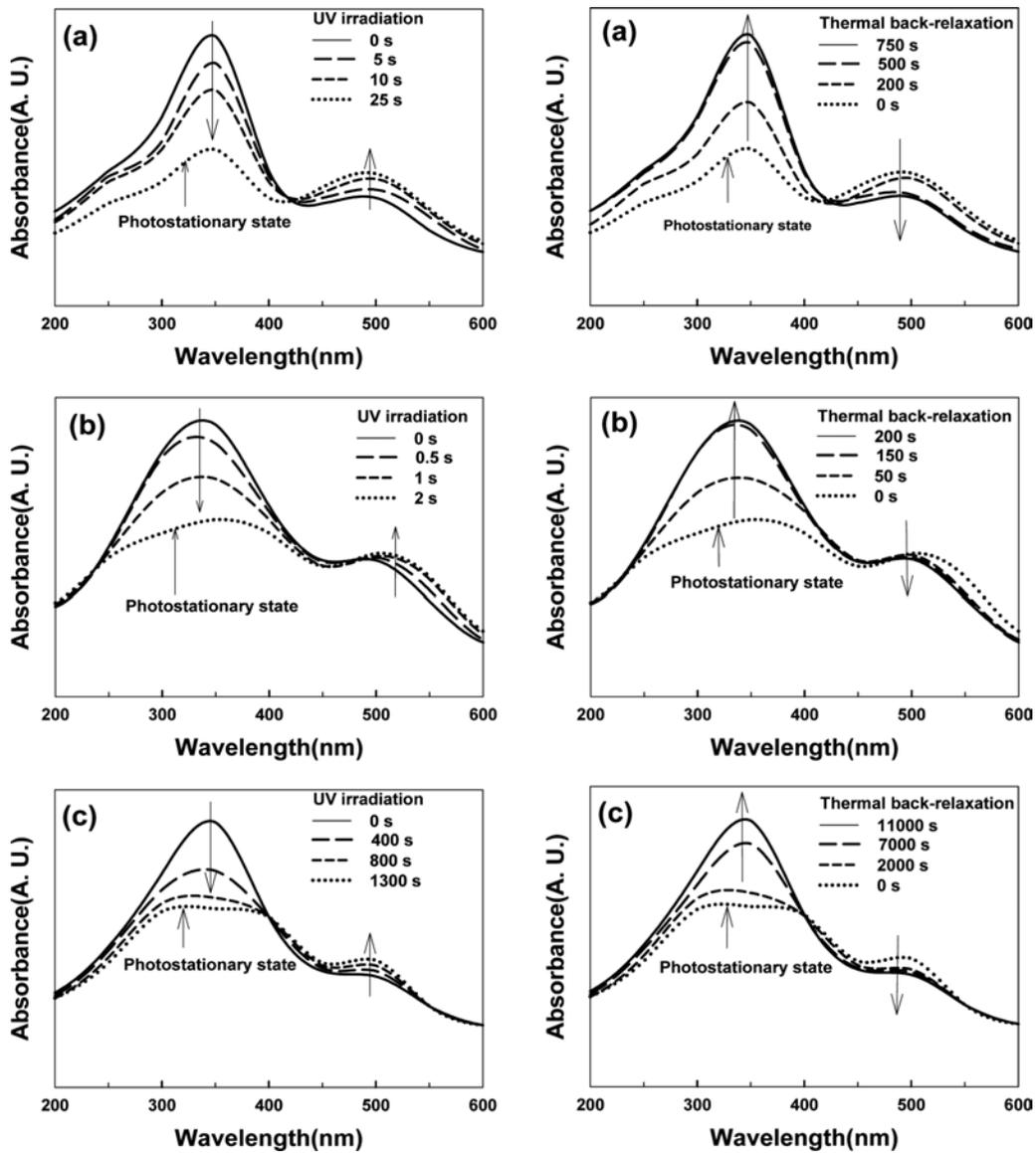
의 액정 상의 열적 안정성은 이당류와 다당류의 화학구조에 민감하게 의존하지 않음을 시사한다. 비극성기인 콜레스테릴기를 지닌 트리{(8-콜레스테릴옥시카보닐)}헵타노화 셀룰로오스의  $T_{ic}=142\text{ }^\circ\text{C}$ 는<sup>32</sup> 옥타{(8-콜레스테릴 옥시카보닐)}헵타노화 셀룰로오스의  $T_{ic}=126\text{ }^\circ\text{C}$ 에<sup>7</sup> 비해 높은 사실은 반복단위당에 도입된(콜레스테릴옥시카보닐)헵타노일기의 수의 차이와 이로 인한 결사슬기들의 충전구조의 차이에 기인한 분자들간의 인력의 차이보다는 주로 배향되어 있는 반강직한 셀룰로오스 사슬의 입체형태 엔트로피(conformation entropy)를 증가시켜 무배향 상태(액체 상태)로 하기 위하여는 많은 에너지, 즉 높은 온도가 요구되는 사실로부터 초래되는 것으로 보고되어 있다.<sup>7</sup> 이러한 사실과 달리 극성기인 시아노아조벤젠기를 지닌 CACEET8의  $T_{IN}=130\text{ }^\circ\text{C}$ 는<sup>23</sup> CACBET8의  $T_{IN}=134\text{ }^\circ\text{C}$ 에 비해 다소 낮은 사실은 주사슬의 강직성의 차이보다는 주로 반복단위당에 도입된 {(시아노페닐아조)펜옥시}옥

틸기들의 수의 차이와 이로 인한 주사슬과 결사슬기의 협동 효과에 의해 지배되는 네마틱 상에서의 분자들의 충전구조의 차이에 기인한 메소젠기들간에 작용하는 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.<sup>33</sup>

Table 1에 나타난  $T_{IN}$ 에서의  $\Delta H$ 값들을 이용하여 계산되는 CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8들의 반복 환구조 mol당의 엔트로피 변화값들( $\Delta S=8.17\sim 8.55\text{ J/K}\cdot\text{mol-ring skeleton}$ )은 CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8의  $\Delta S=4.09\sim 4.17\text{ J/K}\cdot\text{mol-skeleton}$ 에 비해 약 2배가 큰 경향을 나타낸다. 이러한 현상과 유사하게 CAPB8의<sup>24</sup>  $T_{IN}$ 에서의  $\Delta S=1.47\text{ J/K}\cdot\text{mol}$ 은 CAPA8 그리고 CAPC8의  $T_{IN}$ 에서의  $\Delta S=0.75\sim 0.82\text{ J/K}\cdot\text{mol}$ 에 비해 약 2배가 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실들은 이당류 유도체들의 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도는 이당류의 화학구조에는 민감하게 의존하지 않는 반면 유연격자 중의 2개의 C=O기가 CH<sub>2</sub>기로 대체됨에 의해 현저히 증가됨을 시사한다. CAGLET8, CACBET8 그리고 CACEET8이  $T_{IN}$ 에서 나타내는 글루코오스 단위당에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의 엔트로피 변화값들은 각각  $\Delta S/5=2.07\text{ J/K}\cdot\text{mol-glucose unit}$ ,  $\Delta S/4=2.04\text{ J/K}\cdot\text{mol-glucose unit}$  그리고  $\Delta S/3=2.72\text{ J/K}\cdot\text{mol-glucose unit}$ 로서 거의 같은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 네마틱 상에서의 분자배열의 질서도는 주사슬의 강직성보다는 주로 글루코오스 단위당에 도입된 {(시아노페닐아조)펜옥시}옥틸기의 증가에 기인한 결사슬기들간의 인력의 증가에 의해 초래되는 것으로 생각된다.<sup>7,12,23</sup>

**광과 열에 의한 이성화 거동.** 네마틱 상을 형성하고 있는 시료에 광(365 nm)을 조사시와 차단시에 시료들이 나타내는 UV-Vis 흡수 스펙트라의 예로서 CACBET8, CACBES8 그리고 CACEET8의 경우를 각각 Figure 7의 (a), (b) 그리고 (c)에 나타냈다. 모든 시료는 350 nm 부근에서 아조벤젠기의 trans 이성체들의  $\pi-\pi^*$  전자 전이에 기인한 강한 흡수대와 500 nm 부근에서  $n-\pi^*$  전자 전이에 기인한 약한 흡수대를 나타냈다.<sup>34,35</sup> 광 조사시에는 광 조사시간이 길어짐에 따라 아조벤젠기의 trans-cis 이성화의 증가로 인하여 350 nm부근의 흡수 피크의 강도는 감소하며 500 nm부근의 흡수 피크의 강도는 광 정상상태(photostationary state)에 이르기까지 증가하는 경향을 나타냈다. 광 차단시에는 열에 의한 cis-trans 이성화의 증가로 인하여 시간이 경과함에 따라 500 nm부근의 흡수 피크의 강도는 감소하며 350 nm부근의 흡수 피크의 강도는 증가하여 광조사 전의 흡수 스펙트라로 되돌아가는 경향을 나타냈다. 그러나 동일한 시료가 나타내는 열에 의한 cis-trans 이성화는 광에 의한 trans-cis 이성화에 비해 대단히 느린 경향을 나타냈다. 다른 시료들도 동일한 이성화 거동을 나타냈다.

**광에 의한 N-I 상 전이 거동.** 네마틱 상을 형성하고 있는 시료에 365 nm의 광을 조사할 경우, 시료들이 나타내는 광학

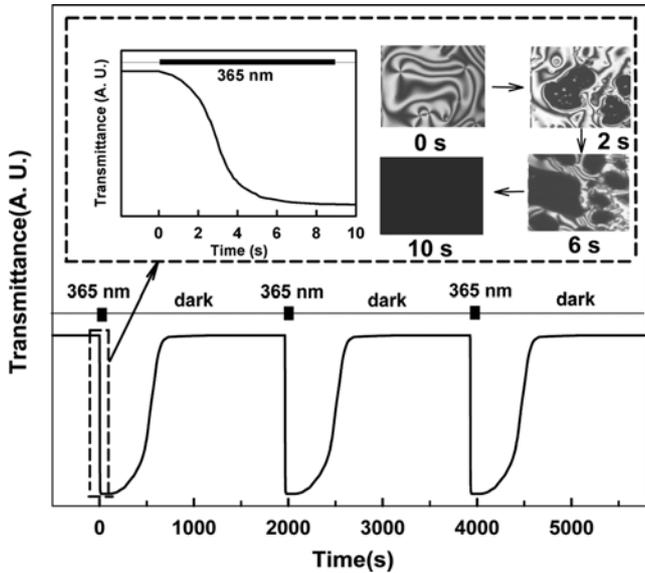


**Figure 7.** Changes in absorption spectra of (a) CACBET8 at 125 °C; (b) CACBES8 at 224 °C; (c) CACEET8 at 122 °C in a glass cell by irradiation of unpolarized light at 365 nm (5 mW/cm<sup>2</sup>) and thermal back-relaxation.

조직과 투과도의 변화의 예로써 CACBET8을 유리 셀에 주입시켜 얻은 시료의 경우를 Figure 8에 나타냈다. 광 조사시간이 길어짐에 따라 Schlieren 조직은 사라지고 액체 상(광학조직중의 검은 부분)은 증가하는 반면 투과도는 감소하는 경향을 나타냈다. 광 조사시간이 10초 이상이 되면 시료 전체가 액체 상을 형성하며 투과도는 일정하게 되었다. 한편, 광 조사에 의해 시료 전체가 액체 상을 형성한 후 광을 차단시킬 경우에는 시료가 나타내는 광학조직과 투과도는 서서히 광 조사 전의 상태로 되돌아가는 경향을 나타냈다. Figure 8이 보여주듯이, 광에 의한 N-I 상 전이와 열에 의한 I-N 상 전이는 반복적으로 일어났다(CACBET8을 PI 셀에 주입시켜

얻은 시료가 형성하는 planar 조직(Figure 5(n))에 광을 조사시킬 경우와 광을 차단시킬 경우에도 동일한 현상이 관찰되었다.). Table 1에 나타난 다른 모든 시료들도 동일한 현상을 나타냈다. 이러한 사실은 광 조사시간이 길어짐에 따라 네마틱 상을 안정화시키던 막대모양인 아조벤젠기의 trans 이성체들의 분율은 감소하고 네마틱 상을 불안정하게 하는 굽힘형태인 아조벤젠기의 cis 이성체들의 분율이 증가하는 반면, 광 차단시간이 길어짐에 따라 열에 의해 열역학적으로 불안정한 cis 이성체들이 안정한 trans 이성체들로 되돌아가는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.<sup>18-20,36</sup>

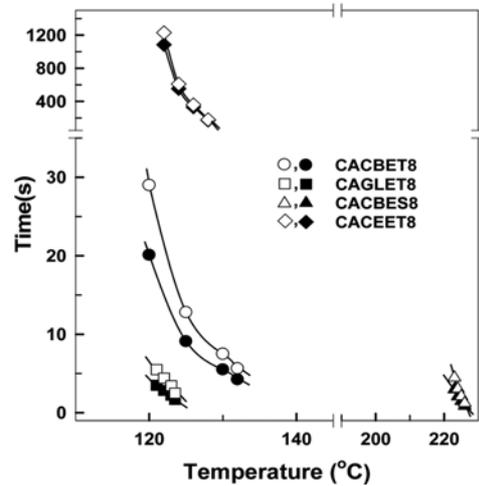
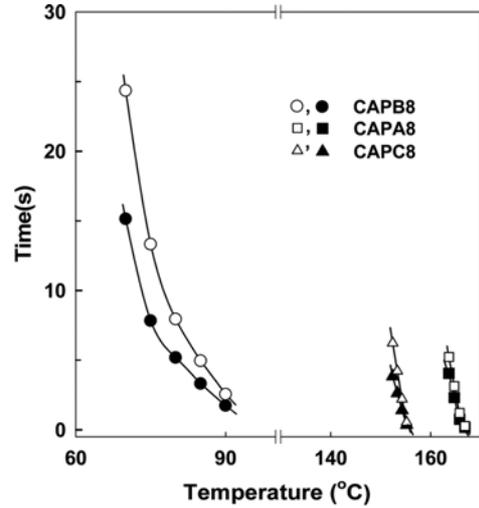
온도가 상 전이에 미치는 영향을 정량적으로 검토하기 위



**Figure 8.** Photochemical N-I and thermal I-N phase transitions of CACBET8 in a glass cell. Photoirradiation at 365 nm(5mW/cm<sup>2</sup>) was carried out at 125 °C. Inset shows optical textures observed during photochemical phase transition of CACBET8.

하여 광에 의한 N-I 상 전이에 요구되는 응답시간(response time)을 검침 광의 투과도가 최대 투과도의 5%가 되는 시간으로 정의하였다. 이와 유사하게 열에 의한 I-N 상 전이에 요구되는 응답시간을 검침 광의 투과도가 최대 투과도의 95%가 되는 시간으로 정의하였다. 이당류 에테르 유도체들 및 이당류 에스테르 유도체들의 응답시간은 거의 동일하였다. 따라서 말토오스와 락토오스 유도체들을 제외한 7개의 시료(Table 1)를 유리 셀과 PI 셀에 주입시켜 네마틱 상태로 한 후 시료에 광을 조사시켰을 경우에 시료들이 나타내는 N-I 응답시간을 온도의 함수로서 Figure 9에 나타냈다. 모든 시료들의 응답시간이 온도가 상승함에 따라 감소하는 사실은 온도 상승에 의한 자유체적과 아조벤젠기들의 운동성의 증가로 인하여 분자들의 재배열이 용이하게 되는 사실에 의해 초래되는 것으로 생각된다.<sup>37-40</sup>

잘 알려져 있는 바와 같이 유리 셀 중에서 네마틱 액정 물질은 polydomain 네마틱 액정 조직을 형성하는<sup>41</sup> 반면, PI 셀 중에서는 PI 배향막 표면의 micro-groove들과 이방성 PI 사슬과 네마틱 액정 물질간의 에너지적 상호작용에 의해 액정 분자의 장축 방향이 러빙 방향에 평행하게 배향된 monodomain 네마틱 조직을 형성한다.<sup>18,42-44</sup> 이러한 사실을 고려할 때, PI 셀을 사용한 경우가 유리 셀을 사용한 경우에 비해 monomesogenic 화합물 또는 올리고당과 셀룰로오스에 도입된 결사슬기가 균일하게 셀에 평행하게 배향되어 있을 것으로 생각된다. 이러한 예측이 타당하며 아조벤젠기를 지닌 결사슬형 고분자들의 경우, 아조벤젠기의 이성화에 의해 인접한 아조벤젠기 혹은 광 응답성을 지니고 있지 않는 메소젠기



**Figure 9.** Response time for the photochemical N-I phase transition of PABP8, CAPA8, CAPC8, CACBET8, CACBES8, CAGLET8, and CACEET8 as a function of temperature: open symbols for a glass cell; full symbols for a cell with a rubbed PI alignment layer.

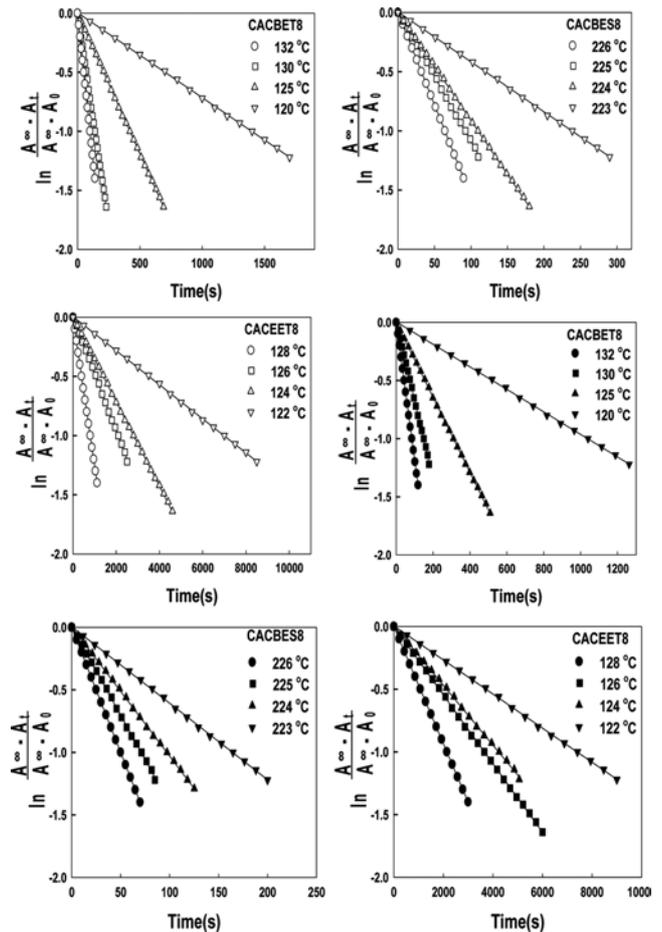
가 재배열을 일으키는 사실을<sup>41,45-48</sup> 고려할 때, PI 셀의 경우가 유리 셀의 경우에 비해 N-I 상 전이속도가 빠른 사실은 (Figure 9) polydomain에 비해 monodomain 네마틱 액정 상태에서가 시아노아조벤젠기들이 균일하게 배향되어 있어 광 조사에 의해 생성된 시아노아조벤젠기의 cis 이성체가 인접한 trans 이성체를 빠르게 cis 이성체로 전환시키는 사실, 즉 ‘시아노아조벤젠기들의 협동효과’가 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 모든 시료에 있어서 온도가 상승함에 따라 PI 셀과 유리 셀 중에서 나타내는 응답시간의 차이가 감소하는 사실은 온도가  $T_N$ 에 접근함에 따라 분자들의 운동성이 증가함과 동시에 시아노아조벤젠기의 trans 이성체의 분율이 감소하여<sup>18,19</sup> PI 사슬과 네마틱 액정 물질과의 에너지적 상호작용력이 감소하는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다.

PI 셀 중에서 CACBET8, CAMTET8 그리고 CALTET8이 120~130 °C의 온도범위에서 나타내는 광에 의한 N-I 상 전이 응답속도는 각각 4.2~20.1, 4.5~20.6 그리고 5.9~21.4초의 범위에 있으며 거의 동일한 경향을 나타냈다. 이와 유사하게 PI 셀 중에서 CACBES8, CAMTES8 그리고 CALTES8이 223~226 °C의 온도범위에서 나타내는 광에 의한 N-I 상 전이 응답속도는 각각 1.2~4.5, 1.5~5.1 그리고 1.5~5.3초의 범위에 있으며 거의 동일한 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 이당류 유도체들이 동일한 온도에서 나타내는 N-I 상 전이속도는 이당류의 화학구조에 거의 의존하지 않음을 의미한다. PI 셀 중에서 CAGLET8, CACBET8 그리고 CACEET8이 나타내는 글루코오스 단위에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의 광에 의한 N-I 상 전이속도는 각각 0.3~0.7, 1.1~5 그리고 57.7~361.7초의 범위에 있으며 CAGLET8>CACBET8>CACEET8의 순으로 빠른 경향을 나타낸다(Figure 9). 이들 시료의 N-I 상 전이 응답속도의 측정 온도구간이 거의 동일한 사실을 고려할 때, 이러한 사실은 주로 분자량의 증가에 기인한 주사슬의 강직성의 증가로<sup>3</sup> 인한 결사슬기의 운동성의 감소로<sup>49</sup> 인하여 '시아노아조벤젠기들의 협동효과'가 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, CAPB8의 N-I 상 전이 속도(1.7~15.1초)는 CACBET8에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의 N-I 상 전이속도에 비해 느리며 CAPC8과 CAPA8의 N-I 상 전이속도(0.2~3.8초)는 이당류 에스터들에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의 N-I 상 전이속도(0.4~1.3초)에 비해 느린 경향을 나타내는 사실은 응답속도의 측정 온도와 시아노아조벤젠기에 도입된 치환기의 화학구조의 차이에 기인한 분자들간의 인력의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

**열에 의한 I-N 상 전이 거동.** 열에 의한 I-N 상 전이와 cis-trans 이성화 거동의 차이에 대한 정보를 얻기 위하여 시료들이 나타내는 열에 의한 cis-trans 이성화 거동을 상세히 검토하였다. 잘 알려져 있는 바와 같이 액정 고분자 매트릭스 중의 아조벤젠기를 지닌 monomesogenic 화합물<sup>50</sup> 뿐만 아니라 아조벤젠기를 지닌 결사슬형 고분자,<sup>49,51-54</sup> dendrimer<sup>55</sup> 그리고 셀룰로오스 유도체가<sup>56</sup> 나타내는 열에 의한 cis-trans 이성화는 1차 반응으로서 흡광도 데이터를 식 (1)에 합치시킴에 의해 반응속도상수(k)를 구할 수 있음이 보고되어 있다.

$$\ln \frac{A_{\infty} - A_t}{A_{\infty} - A_0} = -kt \quad (1)$$

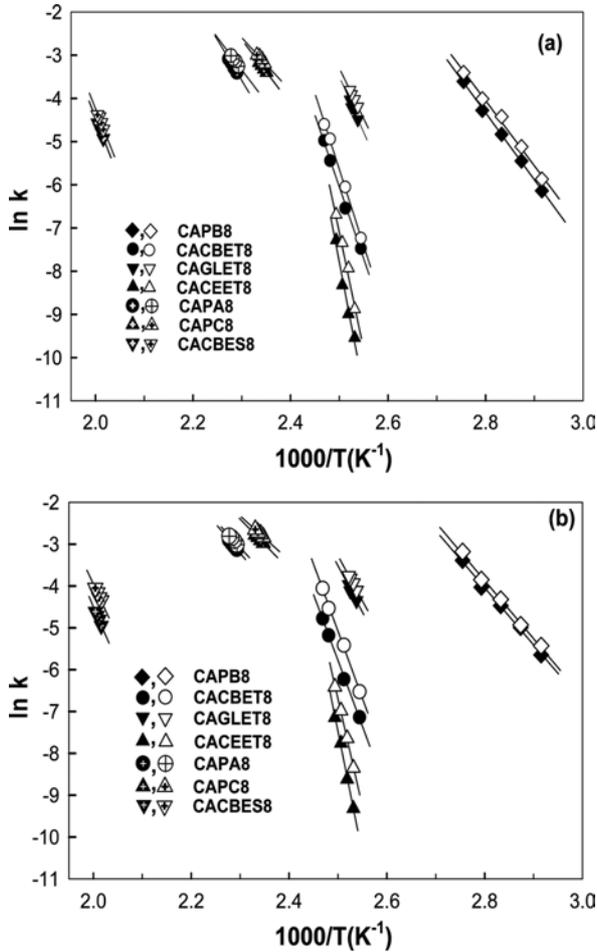
여기서  $A_t$ ,  $A_0$  그리고  $A_{\infty}$ 는 각각 시간이  $t$ , 0 그리고 무한대인 경우에 350 nm 부근의 흡광도를 나타낸다. 식 (1)의 관계를 검토한 예로써, CACBET8, CACBES8 그리고 CACEET8의 경우를 Figure 10에 나타냈다. 그림이 보여주듯이, 유리 셀과 PI 셀 중에서 시료들이 나타내는 열에 의한 cis-trans 이성화는 식 (1)에 의해 잘 기술된다. 다른 시료들도 동일한 현상을 나타냈다.



**Figure 10.** First-order plots for the thermal cis-trans isomerization of CACBET8, CACBES8, and CACEET8: open symbols for a glass cell; full symbols for a cell with a rubbed PI alignment layer.

식 (1)에 의해 평가한 말토오스와 락토오스 유도체들을 제외한 7개 시료들의  $k$ 의 온도의존성(Arrhenius plot)을 Figure 11에 나타냈다. 비교를 위하여 I-N 상 전이의 응답시간의 역수로써 정의되는 시료들의 속도상수의 온도의존성을 Figure 11에 함께 나타냈다. 직선의 기울기로부터 구한 모든 시료의 활성화에너지( $E_a$ )를 Table 2에 종합하여 나타냈다. 유리 셀 뿐만 아니라 PI 셀 중에서 시료들이 나타내는  $E_a$ 는 I-N 상 전이의 경우가 cis-trans 이성화의 경우에 비해 큰 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 모든 시료의 I-N 상 전이는 두 개의 과정, 즉 열에 의한 cis-trans 이성화와 네마틱 구조를 형성하기 위한 분자들의 재배열 과정들에 의해 지배됨을 의미한다.<sup>49</sup>

CACEET8, 이당류 에테르 유도체들 그리고 CAGLET8이 PI 셀 중에서 나타내는 반복단위당에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의 cis-trans 이성화의  $E_a$ 는 각각 17.2, 8.0~8.1 그리고 4.2 kcal/mol-ring skeleton의 범위에 있으며 주사슬의 길이가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 동일한 시료들이 유리 셀 중에서 나타내는  $E_a$ 도 동일한 경향을 나타낸다



**Figure 11.** Arrhenius plots for the thermal cis-trans isomerization of the azobenzene moiety (open symbols) and the thermal I-N phase transition (full symbols) in CAPB8, CAPA8, CAPC8, CACBET8, CACBES8, CAGLET8, and CALEET8. Figures (a) and (b) represent the results for the samples inserted into a glass cell and for the samples inserted into a cell with a PI alignment layer, respectively.

(Table 2). 이러한 사실은 주로 주사슬의 강직성의 증가에 기인한 결사슬기의 운동성의 감소로 인하여 ‘시아노아조벤젠기들의 협동효과’가 감소되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 한편, 이당류 에스터 유도체들이 PI 셀 중에서 나타내는 반복단위당에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의 cis-trans 이성화의  $E_a$ 는 6.3~6.8 kcal/mol-ring skeleton의 범위에 있으며 이당류 에테르 유도체들의  $E_a$ 에 비해 작은 경향을 나타낸다. 이러한 사실은 주로 아조-에스터 그리고 에스터-에스터 기들간에 작용하는 쌍극자간력에 의해 ‘시아노아조벤젠기들의 협동효과’가 증가되기 때문인 것으로 생각된다.<sup>45</sup> 액정 고분자 매트릭스 중의 아조벤젠기를 지닌 저분자 화합물들<sup>46</sup> 그리고 폴리아크릴레이트 혹은 폴리메타크릴레이트에 유연결자를 통하여 도입시켜 얻은 결사슬형 고분자 필름들이<sup>46,49,51,52,57</sup> 나타내는 cis-trans 이성화의  $E_a$ 는 약 14~31 kcal/mol 범위에

**Table 2.** Activation Energies( $E_a$ , kcal/mol-ring skeleton) of the Thermal I-N Phase Transition and the Thermal cis-trans Isomerization of CAPB8, CAPA8, CAPC8, CACBET8, CAMTET8, CALTET8, CACBES8, CAMTES8, CALTES8, CAGLET8, and CACEET8

Sample code	I-N Phase transition		cis-trans Isomerization	
	$E_a^a$	$E_a^b$	$E_a^a$	$E_a^b$
CAPB8	15.5 <sup>c</sup>	13.8 <sup>c</sup>	15.1 <sup>c</sup>	13.2 <sup>c</sup>
CAPA8	12.5 <sup>c</sup>	11.3 <sup>c</sup>	12.4 <sup>c</sup>	10.6 <sup>c</sup>
CAPC8	14.4 <sup>c</sup>	13.6 <sup>c</sup>	14.3 <sup>c</sup>	12.8 <sup>c</sup>
CACBET8	37.2	34.2	35.3	32.2
CAMTET8	37.1	34.2	35.2	32.1
CALTET8	36.8	34.1	35.0	32.1
CACBES8	29.1	27.1	28.6	25.2
CAMTES8	29.9	28.0	28.7	26.1
CALTES8	31.6	28.5	30.5	27.1
CAGLET8	24.3	22.0	23.4	20.8
CACEET8	58.1	57.0	54.1	51.6

<sup>a</sup>Value for the sample inserted into a glass cell. <sup>b</sup>Value for the sample inserted into a cell with a rubbed PI alignment layer. <sup>c</sup>kcal/mol.

있는 것으로 보고되어 있다. 이들의  $E_a$ 값에 비해 말단에 8개의 아조벤젠기를 지닌 카보실란 dendrimer 필름이<sup>55</sup> 나타내는 아조벤젠기 1개당의 cis-trans 이성화의 활성화에너지( $E_a/8=2.4$  kcal/mol)는 대단히 작은 것으로 보고되어 있다. 이러한 사실을 고려할 때, PI 셀 뿐만 아니라 유리 셀 중에서 이당류 유도체들과 CAGLET8이 나타내는 반복단위당에 도입된 시아노아조벤젠기 1개당의  $E_a$ 값들은 CAPB8의  $E_a$ 값들(Table 2)에 비해 대단히 작은 사실은 주로 주사슬의 영향으로 인하여 글루코오스와 이당류에 도입된 결사슬기간의 거리가 CAPB8간의 거리에 비해 짧아 ‘시아노아조벤젠기들의 협동효과’가 증가되는 사실로부터 초래되는 것으로 생각된다. 이당류 에스터 유도체들이 유리 셀과 PI 셀 중에서 나타내는 아조벤젠기 1개당의 cis-trans 이성화의 활성화에너지( $E_a/4=6.3\sim 7.6$  kcal/mol-ring skeleton)가 CAPC8과 CAPA8의 cis-trans 이성화의 활성화에너지( $E_a=10.6\sim 14.3$  kcal/mol)에 비해 작은 사실도 상기의 예측을 지지한다.

아조벤젠기를 지닌 결사슬형 단독중합체와 공중합체들이 나타내는 액정 구조와 열에 의한 cis-trans 이성화 거동은 아조벤젠기의 말단에 도입된 치환기, 유연결자, 광응답성이 없는 비메소겐기 혹은 메소겐기 그리고 주사슬의 화학구조와 아조벤젠기의 함량(공중합체의 경우)에 의존한다.<sup>46,49,51-54</sup> 한편, 아조벤젠기를 지닌 셀룰로오스 유도체의 열에 의한 cis-trans 이성화거동은 치환도에 의존한다.<sup>56</sup> 따라서 아조벤젠기를 지닌 올리고당류와 다당류 유도체들이 나타내는 열에 의한 cis-trans 이성화와 액체 상에서 액정 상으로의 전이 거동

을 분자구조와 관련지어 이해하기 위하여는 상기한 인자들을 달리하여 다양한 올리고당과 다당류에 도입시켜 얻은 유도체들을 이용하여 cis-trans 이성화와 상 전이 거동에 대한 체계적인 검토가 필요하다.

## 결 론

셀로비오스, 말토오스 그리고 락토오스를 CAPB8 혹은 CAPC8과 반응시켜 옥타[8-(4(4'시아노페닐아조)펜옥시)]옥틸 그리고 옥타[8-(4(4'시아노페닐아조)펜옥시카보닐)]헵타노화 이당류 유도체들을 합성함과 동시에 이들의 열방성 액정 특성 및 광 그리고 열에 의한 상 전이 거동을 검토하였다. 본 연구결과와 8-(4(4'시아노페닐아조)펜옥시)옥틸기로 완전치환된 글루코오스(CAGLET8)과 셀룰로오스(CACEET8)의 열방성 액정 특성과 광 혹은 열에 의한 상 전이 거동을 비교함에 의해 다음과 같은 사실들을 알아냈다.

1. CAGLET8 그리고 CACEET8과 동일하게 이당류 에테르 유도체들은 단방성 네마틱 상들을 형성하는 반면 이당류 에스터 유도체들은 양방성 네마틱 상들을 형성하였다. 이것이 이당류 유도체들이 네마틱 상을 형성한다고 하는 최초의 보고이다.

2. 셀로비오스 알킬 에스터들(DES=4)은 컬럼 상들을 형성하는 반면 말토오스와 락토오스 알킬 에스터(DES=4)들 그리고 셀로비오스 알킬 에테르들(DET=4)은 액정 상을 형성하지 않는다. 이러한 종래의 연구결과와 본 연구 결과에 의해 알킬기를 도입시켜 얻은 이당류 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조 특성은 이당류의 화학 구조와 이당류와 치환기의 결합양식에 민감하게 의존하는 반면 시아노아조벤젠기를 도입시켜 얻은 이당류 유도체들의 액정 상의 형성능과 구조 특성은 이당류와 유연격자의 화학구조에 민감하게 의존하지 않으며 이당류에 도입된 시아노아조벤젠기의 에너지적 상호작용력에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

3. 이당류 에테르 유도체들과 CACEET8의 네마틱 상의 열적 안정성은 거의 동일하였다. 한편, 이당류 에스터 유도체들의 네마틱 상의 열적 안정성은 거의 동일하며 이당류 에테르 유도체들의 네마틱 상의 열적 안정성에 비해 대단히 높았다. 이러한 사실은 네마틱 상의 열적 안정성은 주사슬의 화학 구조와 강직성의 차이보다는 주로 유연격자의 화학구조의 차이에 기인한 결사슬기들간의 인력의 차이에 의해 지배됨을 시사한다.

4. 유리 셀 혹은 PI 셀 중에서 N 상을 형성하는 이당류 유도체들에 광을 조사시킬 경우, 아조벤젠기의 trans-cis 이성화에 의해 N 상은 I 상으로 변화하였다. 한편, 광조사시켜 얻은 I 상태의 시료를 광을 차단한 상태로 방치시킬 경우, 시료들이 나타내는 I-N 상 전이의 활성화에너지는 cis-trans 이성화의 활성화에너지에 비해 큰 경향을 나타냈다. 이러한 사실은 I-

N 상 전이는 두개의 과정, 즉 열에 의한 cis-trans 이성화와 trans 아조벤젠기들의 재배열 과정들에 의해 지배됨을 시사한다. 유리 셀의 경우에 비해 PI 셀의 경우가 이당류 유도체들의 광에 의한 N-I 그리고 열에 의한 I-N 상 전이속도들은 빠르며 시아노아조벤젠기를 지닌 monomesogenic 화합물들, CAGLET8 그리고 CACEET8에 비해 현저히 달랐다. 이러한 사실은 주사슬의 유연성, 반복단위당에 도입된 메소겐기들의 수 그리고 아조벤젠기들간의 거리에 기인한 '시아노아조벤젠기들의 협동효과'의 차이에 의해 초래되는 것으로 생각된다.

**감사의 글:** 본 연구는 경기도지역협력센터(과제번호 단국 2012-B05)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, **24**, 35 (1998).
2. F. Dumolin, D. Lafont, P. Boullanger, G. Makenzie, G. H. Mehl, and J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13737 (2002).
3. T. Fukuda, Y. Tsujii, and T. Miyamoto, *Macromol. Symp.*, **99**, 257 (1995).
4. A. N. Cammidge and R. J. Bushby, "Synthesis and Structural Features", in *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).
5. J. W. Goodby, I. M. Saez, S. J. Cowling, V. Gortz, M. Draper, A. W. Hall, S. Sia, G. Cosquer, S.-E. Lee, and E. P. Raynes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2754 (2008).
6. T. Donaldson, H. Staesche, Z. B. Lu, P. A. Henderson, M. F. Achard, and C. T. Imrie, *Liq. Cryst.*, **37**, 1097 (2010).
7. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 58 (2007).
8. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 475 (2007).
9. J.-H. Kim and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 113 (2004).
10. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **32**, 230 (2008).
11. A. Takada, T. Fukuda, T. Miyamoto, and J. Watanabe, *Cell. Chem. Technol.*, **24**, 693 (1990).
12. S.-Y. Jeong, I.-S. Kim, and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 603 (2009).
13. J. W. Goodby, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 205 (1984).
14. N. Laurent, D. Lafont, F. Dumoulin, P. Boullanger, G. Mackenzie, P. H. J. Kouwer, and J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15499 (2003).
15. S. M. Harwood, K. J. Toyne, and J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, **27**, 443 (2000).
16. C. V. Yelamaggad, G. Shanker, U. S. Hiremath, and S. Krishna Prasad, *J. Mater. Chem.*, **18**, 2927 (2008).
17. A. Emoto, E. Uchida, and T. Fukuda, *Polymer*, **4**, 150 (2012).
18. Y. Yu and T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **23**, 2149 (2011).
19. N. Tamaoki and T. Kamei, *J. Photochem. Photobiol. C:*

- Photochem. Rev.*, **11**, 47, (2010).
20. V. Shibaev, A. Borovsky, and N. Boiko, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 729 (2003).
  21. S. Kurihara, K. Iwamoto, and T. Nonaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 2195 (1995).
  22. S. Kurihara, K. Iwamoto, and T. Nonaka, *Polymer*, **39**, 3565 (1998).
  23. S.-Y. Jeong, H.-M. Son, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **34**, 116 (2010).
  24. S.-Y. Jeong, J.-Y. Lee, and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **33**, 297 (2009).
  25. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 504 (2008).
  26. J.-H. Sung, S. Hirano, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Chem. Mater.*, **14**, 385 (2002).
  27. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Chemical Materials(Dankook University)*, **4**, 19 (2007).
  28. G. W. Gray, "Liquid Crystals and Molecular Structure-Nematics and Cholesterics", in *The Molecular Physics of Liquid Crystals*, G. R. Luckhurst and G. W. Gray, Editors, Academic Press Inc., London, Chap 1, p 1 (1979).
  29. P. J. Collings and M. Hird, "Calamitic Liquid Crystals-Nematic and Smectic Mesophases", in *Introduction to Liquid Crystals*, G. W. Gray, J. W. Goodby, and A. Fukuda, Editors, Taylor and Francis Ltd., London, Chap 3, p 43 (1997).
  30. S.-Y. Jeong, J.-H. Jeong, Y.-D. Ma, and Y. Tsujii, *Polymer (Korea)*, **25**, 279 (2001).
  31. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **31**, 37 (2007).
  32. S.-Y. Jeong and Y.-D. Ma, *Polymer(Korea)*, **30**, 338 (2006).
  33. S. W. Cha, J.-I. Jin, D.-C. Kim, and W.-C. Zin, *Macromolecules*, **34**, 5342 (2001).
  34. L. Brehmer, "Ultrathin Films for Sensors and Molecular Electronics", in *Polymer Sensors and Actuators*, Y. Osada and D. E. DeRossi, Editors, Springer-Verlag, Berlin, Chap 2, p 15 (2000).
  35. K. G. Yager and C. J. Barrett, "Azobenzene Polymers for Photonic Applications", in *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, Y. Zhao and T. Ikeda, Editors, John Wiley & Son, Inc., Chap 1, p 1 (2009).
  36. J.-H. Liu and C.-D. Hsieh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2443 (2006).
  37. Y. Yu, Q. Zhang, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and Y. Nagase, *Macromolecules*, **32**, 3951 (1999).
  38. X. Tong, L. Cui, and Y. Zhao, *Macromolecules*, **37**, 3101 (2004).
  39. T. Ikeda, S. Horiuchi, D. B. Karanjit, S. Kurihara, and S. Tazuke, *Macromolecules*, **23**, 42 (1990).
  40. S. Ivanov, I. Yakovlev, S. Kostromin, V. Shibaev, L. Lasker, J. Stumpe, and D. Kreysig, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **12**, 709 (1991).
  41. Y. Wu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 349 (1998).
  42. M. Hasegawa, "Rubbing Technologies: Mechanisms and Applications", in *Alignment Technologies and Applications of Liquid Crystal Devices*, K. Takatoh, M. Hasegawa, M. Kodan, N. Itoh, R. Hasegawa, and M. Sakamoto, Editors, Taylor & Francis, London and New York, Chap 2, p 7 (2005).
  43. M. Lee, M. Y. Shin, S. H. Kim, and K. Song, *Polymer(Korea)*, **35**, 493 (2011).
  44. Z. Sun, A. Qin, Z. Chen, and Y. Wang, *Liq. Cryst.*, **37**, 345 (2010).
  45. A. Natanshon, P. Rochon, X. Meng, C. Barrett, T. Buffeteau, S. Bonenfant, and M. Pezolet, *Macromolecules*, **31**, 1155 (1998).
  46. Y. Yu, Y. Demachi, O. Tsutsumi, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 1104 (1998).
  47. Y. Wu, J.-I. Mamiya, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, and Q. Zhang, *Macromolecules*, **32**, 8829 (1999).
  48. T. Fisher, L. Lasker, S. Czaplá, J. Rubner, and J. Stumpe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **298**, 213 (1997).
  49. O. Tsutsumi, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, and T. Ikeda, *Macromolecules*, **31**, 355 (1998).
  50. T. Sasaki, T. Ikeda, and K. Ichimura, *Macromolecules*, **26**, 151 (1993).
  51. A. Bobrovsky, N. Boiko, and V. P. Shibaev, *J. Mater. Chem.*, **10**, 1075 (2000).
  52. A. Yu. Bobrovsky, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, and J. Springer, *Liq. Cryst.*, **28**, 919 (2001).
  53. S. L. Shin, L. H. Gan, X. Hu, K. C. Tam, and Y. Y. Gan, *Macromolecules*, **38**, 3943 (2005).
  54. S. K. Kumar, J.-P. Hong, C.-K. Lim, and S.-Y. Park, *Macromolecules*, **39**, 3217 (2006).
  55. A. Yu, A. A. Pakhonov, X.-M. Zhu, N. I. Boiko, V. P. Shibaev, and J. Stumpe, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 540 (2002).
  56. S. Yang, M. M. Jacob, L. Li, A. L. Cholli, J. Kumar, and S. K. Tripathy, *Macromolecules*, **34**, 9193 (2001).
  57. O. Tsutsumi, T. Shiono, T. Ikeda, and G. Galli, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1332 (1997).