

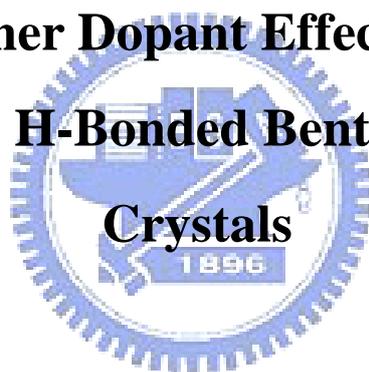
國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

高分子混摻共價鍵與氫鍵彎曲型液晶分子之影響

**Study of Polymer Dopant Effects on Covalent-
Bonded and H-Bonded Bent-Core Liquid**



研究生：湯捷茵

指導教授：林宏洲 博士

中華民國 九十七 年六 月

高分子混摻共價鍵與氫鍵彎曲型液晶分子之影響

Study of Polymer Dopant Effects on Covalent-
Bonded and H-Bonded Bent-Core Liquid Crystals

研 究 生：湯捷茵

Student: Chieh-Yin Tang

指 導 教 授：林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

國 立 交 通 大 學

材料科學與工程研究所



Submitted to Department of Materials Science and Engineering College
of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Materials Science and Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan

中 華 民 國 九 十 七 年 六 月

誌謝

很快地，人生一段旅途結束了，隨即就要進入另一個開始，在交大這兩年內，發生許多事，也學到許多事，不管是苦、是樂，都感謝一直陪我一路走來的夥伴們，這都將在我人生回憶中，留下深刻痕跡。

首先，要感謝指導教授 林宏洲博士，不論是在實驗上、儀器上、待人處世方面，都給予正面的支持，更是啟蒙本人鑽研液晶方面的老師，這兩年的細心指導，才成就了今日碩士學位的完成。除此之外，也要感謝淡江化學所 徐秀福博士、大同化工所 吳勛隆博士、交大顯示所 陳皇銘博士審閱全文，並給予寶貴意見，使這篇論文更為完善。

當然，身邊的夥伴更是幫助我許多，博仁、宗琦、光潔、伶詠、玄之、威宏、曉萍、柏儒、守仁、Hari、Sahu、Patra、秀帆、家瑋、瑜玲以及明益，每一個人都在我身邊給我幫助，尤其是學長姐，不吝惜的指導我實驗上的操作，將寶貴的經驗與我分享，使我得以順利完成這篇論文。

這兩年發生的點點滴滴，太多太多了，無法一一說明，希望身邊所有人都能完成自己的目標，更希望未來能成為彼此的支柱，勇敢面對人生的挑戰。

高分子混摻共價鍵與氫鍵彎曲型液晶分子之影響

學生: 湯捷茵

指導教授: 林宏洲 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本實驗可分成兩大系列，其一，取氫鍵高分子，與五環的香蕉型共價鍵小分子做混摻；其二，取五環的香蕉型共價鍵高分子，與氫鍵小分子做混摻，並做偏光顯微鏡(POM)，示差掃描熱量計(DSC)，X-ray 粉末射線繞射儀 (PXRD)，以及三角波法做光電量測並探討其性質。比較之下共價鍵液晶小分子混入氫鍵高分子效果較佳，所有的混合物都具有 Sm CP phase，而氫鍵小分子混入共價鍵高分子需要超過 50wt%小分子才有液晶相。

另外，混入液晶相較廣之共價鍵分子可以大幅增廣該系列混摻物之液晶相範圍，而且較少的共價鍵則可降低 P_S 值的飽和電壓。

再者，混摻物 d-spacing，domain 大小， P_S 值都與混摻比例有關，尤其是 P_S 值在系列一，也就是氫鍵高分子混摻共價鍵小分子時，單氫鍵與共價鍵混摻系列上幾乎呈線性關係，故可以經由調整混摻比例達到所希望的 P_S 值。

Study of Polymer Dopant Effects on Covalent-Bonded and H-Bonded Bent-Core Liquid Crystals

Student: Chieh-Yin Tang Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In order to improve the properties of H-bonded bent core mesogens, there is two series for our research, one is mixtures of single hydrogen bonded banana-shaped polymer doped with covalent bonded banana-shaped liquid crystals ; another is mixtures of single hydrogen bonded banana-shaped compound doped with covalent bonded banana-shaped polymer. The phases were demonstrated by polarized light optical microscopy (POM), differential scanning calorimetry (DSC), powder X-ray diffraction (XRD), and electro-optical properties based on dielectric response as well as measurements of polarization reversal current.

The temperature range of the B₂ phase of mixtures was extended from several degrees to about fifteen to thirty degrees due to the contribution of covalent bonded LCs ; for both series, as polymer is less than 20 wt%, the spontaneous polarization (P_S) shows up ; moreover, the spontaneous polarization (P_S) of single H-bonded LCs was increased from about 250 nC/cm² to 500 nC/cm² with the increasing of the percentage of the covalent bonded mesogens linearly. The relationships between P_S value and applied voltage were also studied. Saturated applied voltage can be reduced by doping H-bonded mesogens in covalent bonded LCs.

誌謝-----	I
摘要-----	II
目錄-----	IV
圖目錄-----	VIII
表目錄-----	XII
第一章序論-----	1
1-1 前言-----	2
1-2 液晶簡介-----	2
1-2-1 何謂液晶-----	2
1-2-2 液晶分類-----	2
1-2-3 液晶性質-----	4
1-2-4 液晶觀察與識別-----	6
1-3 鐵電型液晶-----	7
1-3-1 鐵電與鐵電型液晶-----	7
1-3-2 鐵電性液晶的化學結構-----	10
1-4 反鐵電型液晶(Antiferroelectric Liquid Crystal)-----	11
1-5 香蕉型液晶分子-----	13
1-5-1 非旋光性(achiral or nonchiral)分子旋光性質-----	15
1-5-2 極性切換(Polar switching)機制-----	16



1-5-3 小分子香蕉型液晶-----	18
1-5-4 寡分子香蕉型液晶-----	21
1-5-5 高分子香蕉型液晶-----	21
1-6 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶-----	23
1-6-1 氫鍵型液晶分子歷史-----	23
1-6-2 自我組裝氫鍵液晶分子分類-----	24
1-6-2-1 主鏈型 (Main-chain) -----	24
1-6-2-2 側鏈型 (Side-chain) -----	26
1-7 文獻回顧與研究動機-----	26
第二章實驗部分-----	29
2-1 實驗藥品-----	30
2-2 實驗儀器-----	31
2-3 合成流程-----	34
2-4 合成步驟-----	36
2-5 聚合與混摻-----	45
第三章 結果與討論-----	48
3-1 合成機制探討-----	49
3-1-1 Williamson 醚化反應-----	49
3-1-2 脫水反應-----	49



3-1-3 Suzuki Coupling-----	50
3-2 單氫鍵高分子與共價鍵香蕉型液晶分子混摻 (HxSy) 之探討	51
3-2-1 高分子氫鍵判定-----	52
3-2-2 DSC 量測-----	55
3-2-3 POM 觀察-----	58
3-2-4 PXRD 量測-----	59
3-2-5 光電研究-----	63
3-2-5-1 液晶之填充-----	63
3-2-5-2 光電量測之裝置-----	63
3-3 共價鍵香蕉型高分子與單氫鍵小分子混摻 (BxHy) 之探討	70
3-3-1 DSC 量測-----	70
3-3-2 POM 觀察-----	72
3-3-3 PXRD 量測-----	73
3-3-4 光電研究-----	76
3-3-4-1 液晶之填充-----	76
3-3-4-2 光電量測之裝置-----	77
3-4 結論-----	81
參考文獻-----	83
附錄 A 所有系列的 DSC 掃描圖-----	85
附錄 B 所有系列之液晶相(IAnSk 系列未滿 50wt%共價鍵混摻為結晶	

相)之 X-ray 粉末繞射圖-----92

附錄 C 所有具有鐵電性質系列液晶相下之偏光紋理圖與電壓 400Vpp,

頻率 60Hz 三角波下之光電量測圖-----93

附錄 D 所有合成分子 $^1\text{H-NMR}$ 譜圖及 A1、B1 的 EA、MS-----97



圖目錄

Fig 1-3-1.1 (a)SmC* 結構示意圖，k為螺旋軸方向；(b)SSFLC結構，外加電場下具有兩個能量相等的指向-----	8
Fig 1-3-1.2 SSFLC光電特性-----	9
Fig. 1-3-2.1 鐵電型液晶的雙穩定性-----	11
Fig. 1-4.1 (a)鐵電相、反鐵電相結構 (b)反鐵電型液晶示意圖-----	12
Fig. 1-4.2 反鐵電型液晶光電特性-----	13
Fig. 1-5.1 圖解典型非旋光性彎曲型分子-----	13
Fig. 1-5.2 彎曲型液晶分子基本結構-----	14
Fig. 1-5-1.1 SmCP phase 四種類型，C下標可以是S-同相的 (synclinc);A-反向的(anticlinc),P下標可以是F-鐵電排列(ferroelectric polar orders);A-反鐵電排列(antiferroelectric polar orders) -----	16
Fig. 1-5-2.1 方波、正交偏光板、在POM下觀察到的十字刻痕，(a) 負電場下鐵電狀態 (SmC _S P _F); (b) 去除電場反鐵電狀態 (SmC _A P _A) and (c) 正電場下鐵電狀態 (SmC _S P _F) 圖解分子在圓的區域擁有等距的層列層，就如同圖中的排列-----	17
Fig.1-5-3.1 液晶棒狀分示意圖-----	18
Fig.1-6-2-1 主鏈型氫鍵高分子化學結構-----	25
Fig.1-7.1 氫鍵分子 12BAN 成功獲到反鐵電性質-----	28

Fig.1-7.2 IAn、IIInAn 成功獲得反鐵電性質-----	28
Fig.3-1-1.1 SN ₂ 反應反應機制，(a)脫氫，形成共軛鹼 (b) 共軛鹼攻擊 鹵烷化合物，直鏈醚類形成-----	49
Fig.3-1-2.1 脫水反應機制-----	50
Fig.3-1-3.1 Suzuki Coupling 反應流程圖-----	51
Fig. 3-2.1 氫鍵高分子配共價鍵小分子命名 HxSy 系列(x/y=1/0、 15/1、10/1、5/1、1/1、1/5、1/10、1/15) -----	52
Fig.3-2-1.1 Fig.3-2-1.1 (a) H1S0 分別在室溫、70°C、100°C、120°C IR 疊圖 (b) A1 在室溫與 H1S0 分別在室溫、70°C、100°C、120°C IR 疊 圖-----	53
Fig. 3-2-1.2 H1S15 在兩載玻片間觀察到之 POM 紋理圖(a)十字紋裡圖 (b)施一剪應力 schlieren 紋理圖(100 °C, cooling)-----	54
Fig. 3-2-1.3 HxSy 在兩載玻片間觀察到之 POM 紋理圖(a)H15S1 (b) H10S1 (c) H5S1 (d) H1S1 (e) H1S5 (f) H1S10 (g) H1S15-----	54
Figure 3-2-2.1 (a)升溫 (b)降溫 氫鍵彎曲型分子的相轉移溫度; 灰色 部份表示結晶態, 黑色部份表示 Sm phase, 條紋表示 SmCP(針對 HxSy x/y=1/5, 1/10, 1/15)-----	57
Fig. 3-2-2.2 H1S15 的 DSC -----	58
Fig. 3-2-3.1 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) 分別表示 H15S1 , H10S1 , H5S1 , H1S1 , H1S5 , H1S10 , H1S15 從 140 °C (isotropic state)	

降溫到 liquid crystalline state 所拍到的紋理圖。	59
Fig. 3-2-4.1 H1S15 在不同溫度下的 XRD 疊圖	60
Fig. 3-2-4.2 H1S15 在 105°C 時的 XRD	62
Fig. 3-2-5-1.1 將液晶材料灌進試片流程	63
Fig. 3-2-5-2.1 測量電流回應值的實驗裝置	64
Fig. 3-2-4-2.2 H1S15 在降溫 POM 所見之紋理圖 V=210V f=200HZ (a)on (b) off	66
Fig. 3-2-5-2.3 H1S15 從 125°C 降溫至 100°C 時在頻率 200Hz，三角 波下之偏光紋理圖：(a) 為 30Vpp 時，(b) 為 60Vpp 時，(c) 為 90Vpp 時，(d) 為 120Vpp 時，(e) 為 150Vpp 時，(f) 為 210Vpp 時，(g) 為 240Vpp 時，(f) 為從 240Vpp 去除電壓時。	66
Fig. 3-2-5-2.4 H1S15 在三角波下時間對電壓做圖 (Vpp=274V f=200HZ)	68
Fig. 3-2-5-2.5 H1S15 在三角波下量得 Ps 於不同溫度(Vpp=210V， f=200Hz)	69
Fig. 3-2-5-2.6 H1S15、H1S10 三角波下不同電壓所對應之 Ps 值 (temp=105 °C，f=200Hz)	69
Fig. 3-3.1 共價鍵高分子 配氫鍵小分子 III12 +A12=H 命名 BxHy 系 列(x/y=1/0、15/1、10/1、5/1、1/1、1/5、1/10、1/15)	70
Figure 3-3-2.1 (a)升溫 (b)降溫氫鍵彎曲型分子的相轉移溫度；淺灰部	

份表示結晶態，深灰部份表示 SmCP(針對 B_xH_y $x/y=1/5, 1/10, 1/15$)-71

Fig. 3-3-2.1 (a), (b), (c), (d) 分別表示 B1H1, B1H5, B1H10, B1H15 從 140 °C (isotropic state) 降溫到 liquid crystalline state 所拍到的紋理圖 (e) B1H15 在 150V 從 140 °C (isotropic state) 降溫到 liquid crystalline state 所拍到的紋理圖。-----73

Fig. 3-3-3.1 B1H15 在不同溫度下的 XRD 疊圖-----76

Fig. 3-3-3.2 B1H10 於 115°C 下的 XRD 圖-----76

Fig. 3-3-4-2.1 B1H15 於降溫過程至 100 °C 下分別加 (a) 150V, (b) 0V, (c) -150V 的偏光紋理圖，白色箭頭為偏光片方向，為正交。可由圖中白色圓圈處看出(a)與(c)為 $SmC_S P_F$, (b)為 $SmC_A P_A$ 。-----77

Fig. 3-3-4-2.2 B1H15 於三角波下時間對電壓做圖 ($V_{pp}=210V$ $f=100HZ$)-----78

Fig. 3-3-4-2.3 B1H15、B1H10 於三角波下在不同電壓所量得 P_s 值 ($temp=95\text{ }^\circ C$, $f=200Hz$)-----79

Fig. 3-3-4-2.4 B1H15 於三角波下在不同溫度所量得 P_s 值 ($V_{pp}=210V$, $f=200Hz$)-----80

Fig. 3-3-4-2.5 (a)通電 (b) 不通電, B1H15 在三角波下($V_{pp}=150V$ $f=200HZ$ $temp=90\text{ }^\circ C$)-----80

表目錄

Table 1.1 液晶的分類-----	4
Table 2-4.1 聚合物的聚合條件-----	46
Table 3-2-2.1 HxSy 相轉移溫度(°C)及熱焓值 (J/g) -----	56
Table 3-2-4.1 A1B0 的 d-spacing HxSy x/y=1/1 1/5 1/10 1/15-----	60
Table 3-3-1.1 BxHy 相轉移溫度(°C)及熱焓值 (J/g)-----	70
Table 3-3-3.1 A0B1 BxHy x/y=1/5 1/10 1/15 的 d-spacing-----	74





1-1 前言

平面顯示器在 21 世紀已經是不可抗拒之浪潮，平面顯示器產品技術發展趨勢—大型化、高畫質、輕型化。新型液晶材料的開發是必然的趨勢，未來液晶材料開發應包括應答速度更快的鐵電性、反鐵電性液晶，並提升目前液晶材料之彈性係數、電壓驅動與雙折射率(Δn)等特性，且需開發可同時適用於不同驅動模式所用的液晶材料，才能配合整體顯示器產業之未來需求。

1-2 液晶簡介

1-2-1 何謂液晶



一般的三相物質，通常經單一過程的相變，固態(solid state)、液態(liquid state)、氣態(gas state)。所謂液晶，就是由結晶固體(crystalline solid)相變為液體(isotropic liquid)間，經過多個步驟的相變(Mesophases)。此態分子排列有一定的運動規則度，可說是動態的晶體，具不穩定的光學性質，易受到外界的影響，如電場、磁場、溫度、壓力等的影響，進而產生明顯的光學效應。近幾十年液晶顯示器廣泛被用在生活中，使得液晶的研究成為目前重要的研究課題之一。

1-2-2 液晶分類

液晶因形成方式的不同而分為熱向型液晶 (thermotropic liquid

crystal)、液向型液晶 (lyotropic liquid crystal) 二大類。

熱向型液晶為指不同的溫度範圍下，液晶分子具有不同的相位結構，故可控制液晶的溫度以導致相變發生為於某一溫度範圍，此種液晶多應用於電氣或溫度-光學效果上；依其分子結構幾何形狀，可區分為短棒狀及盤狀液晶，在液晶相時有不同的排列方式：其中短棒狀液晶，因液晶相結構又可區分為向列型 (Nematic)、層列型 (Smectic) 以及膽固醇型 (Cholesteric) 液晶相。以下就其結構分類說明：

(1) 向列型液晶 (Nematic Phase)：最接近等方向性液體之中間相；規律度最小，亂度最大，具一維的規則排列。其黏度較小，較易流動。

(2) 層狀型液晶 (Smectic Phase)：在偏光顯微鏡下具有獨特的紋理，具有二維的層狀規則排列，分子並列為層，層層互相堆疊呈層狀結構，各層間有一度的規則排列，此類液晶因各層的分佈程度不同，又可區分為 A~L 等十二種以上不同的層列型液晶，以發現次序之先後命名。層與層間較易滑動，但每一層內的分子作用力較強所以不易被打斷，相較於向列型液晶，其排列不僅較為有序且黏性較大。

(3) 膽固醇液晶 (Cholesteric liquid crystal)：大部份由膽固醇($C_{27}H_{46}O$)所衍生出的化合物而得名，與向列型液晶類似且含有旋光性分子，各層分子的長軸方向漸次相差一角度而呈螺旋狀排列。

(4) 盤狀液晶 (Discotic liquid crystal)：由不同苯環數構成分子量不同

的扁平形狀分子所混合形成。

液向型液晶為在適當的溶濟中，當達到臨界濃度時所形成液晶相。此類型液晶多存於生物體的物質中。

將液晶其他分類歸納整理如下表：

Table 1.1 液晶的分類

形成方式 區分	熱向型液晶 (Thermotropic Liquid Crystal)	
	液向型液晶 (Lyotropic Liquid Crystal)	
分子排列方式 區分	向列型 (Nematic) 液晶	
	層列型 (Smectic) 液晶	
	膽固醇型 (Cholesteric) 液晶	
	圓盤狀 (Discotic) 液晶	
分子量 大小區 分	高分子 液晶	主鏈型高分子液晶
		側鏈型高分子液晶
	低分子液晶	

1-2-3 液晶性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有基本現象，液晶具有以下數種性質。

(1)介電異向性 (Dielectric anisotropy)：液晶分子在外加電場影響下，使分子中極性較大之部分會受誘導而產生一種感應偶極矩，此時分子主軸方向與感應偶極矩方向有很大之關係，分子一般含有極性較大之末端基 (如 CN、F、Cl)，加上其電子結構上，都是 σ 鍵或 π 鍵互相

鍵結，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下易受誘導而產生感應偶極矩 (Induced dipole)。表示方法為： $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ 。 $\Delta \varepsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta \varepsilon$ 愈大，所需起始電壓愈低。 $\Delta \varepsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta \varepsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

(2) 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。因液晶一般具有芳香族及帶有極性之化合物，所以易於與電磁場作用下，而改變其排列方式，其 magnetic anisotropic 由下面公式表之， $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ 。 $\Delta\chi > 0$ ，表示存在較多的共軛結構， $\Delta\chi < 0$ 則是較小，在電場或磁場除去後，液晶會逐漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間 (Response time)。此時間之長短與液晶分子結構及液晶之厚度有關，故一般顯示器 cell gap 控制在 $15 \mu\text{m}$ 左右。

(3) 黏滯性：外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關：黏性小，反應快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力。液晶分子結構大或分子量大黏滯性相對變大。大小影響液晶分子之轉動速度和應答時間。

(4) 曲彈性 (Curvature elastic property)：主要影響起始電壓與反應時間。彈性係數愈大，則起始電壓相對變大，反應時間也加快。彈性常數取決於分子結構、形狀及操作溫度：溫度增加，彈性常數迅速降低。

(5) 折射率 (Refractive index)：當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成二束折射光，此種現象稱為雙折射 (Birefringence)。液晶就像是一種單光軸材料，具有二種折射率，當光進入一液晶材料時，光的電場振動方向與液晶光軸垂直時，稱為 Ordinary ray，其折射率為 n_o ；與液晶光軸平行都稱為 Extraordinary ray，其折射率為 n_e 。液晶之雙折性質是使其液晶相具有鮮明色澤之原因，亦是辨別何種液晶相使用識別技巧。其雙折射率之定義由以下說明：

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$\Delta n = 0 \rightarrow$ Liquid ； $\Delta n \neq 0 \rightarrow$ Crystal or liquid crystal (Birefringence)

(6) 流變性質：針對液晶高分子的特殊性質。在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故液晶高分子較一般高分子材料黏度低，流變性質高有利於模型之製成。

1-2-4 液晶觀察與識別

一般科學上鑒定液晶的方法不外乎偏光顯微鏡 (polarized optical microscopy) 觀察液晶紋理圖、DSC (differential scanning calorimeter)、XRD (X-ray diffraction)，最為方便的就是利用偏光顯微鏡觀察液晶所特有的雙折射性的光學紋理，首先，液晶亦被稱之為異方性液體，具有單一光軸特性。液晶分子之光軸與分子軸方向一致，其液晶的光學性質為正，如：層列型或向列型液晶；反之，如膽固醇型液晶之光軸

則與螺旋軸方向一致，故其光學性質為負。將液晶分子置於二薄玻璃片間，並架設好加熱裝置，通常在相互垂直偏光板下觀察。此手法可初略識別液晶種類及決定液晶相的轉移溫度。即使是同名稱的光學紋理，若液晶相不同則所觀測的光學紋理也會呈微妙的不同。而且，同一液晶其所生成的紋理也會因玻璃片的表面狀態、液晶分子狀態及液晶相的生成過程等不同而有顯著的不同。

一般而言，由等方向性液體行冷卻過程做觀察。向列型液晶於冷卻過程中，在等方向性液體的暗視域上先有多數的光輝小球狀紋理（Droplet Texture）生成，其次這些小球會生長，集合而成纖維狀紋理（Threaded Texture）及 Schlieren Texture。層列型液晶在等方向性液體的暗視野中，先有短棒狀紋理（Batonet Texture）及星狀紋理（Star Texture）出現，再交錯形成種種的扇狀紋理（Fan-shaped Texture）及 Mosaic Texture。尤其是，微細狀帶線扇狀組織為 Chiral Smectic C（強介電性）液晶所特有。此扇狀組織於膽固醇型液晶中亦可被發現，但在膽固醇型液晶下，若將二片玻璃性稍微挪動時，則可轉移至特徵性的呈珍珠光的 planar texture。

1-3 鐵電型液晶

1-3-1 鐵電(Ferroelectricity)與鐵電型液晶(Ferroelectric Liquid Crystal)

一些物質可被當作鐵磁性物質且可產生磁場的特性是眾所皆知

的，但其中只有少數人了解其鐵電性物質亦可產生電場。在固態物理中，鐵電性是因為在晶體結構中，正電荷中心與負電荷中心產生偏離，意即晶體在呈現鐵電性的狀態時，分子會具有永久的偶矩 (permanent dipole)。在規則的排列且同時不外加電場的狀態下，這些微觀的電偶矩將會形成巨觀的自發極化值，若此極化方向可以經由一外加的電場改變之，當除去此外加電場，依舊保有一個淨極化值，便可以稱此物質具有鐵電性。

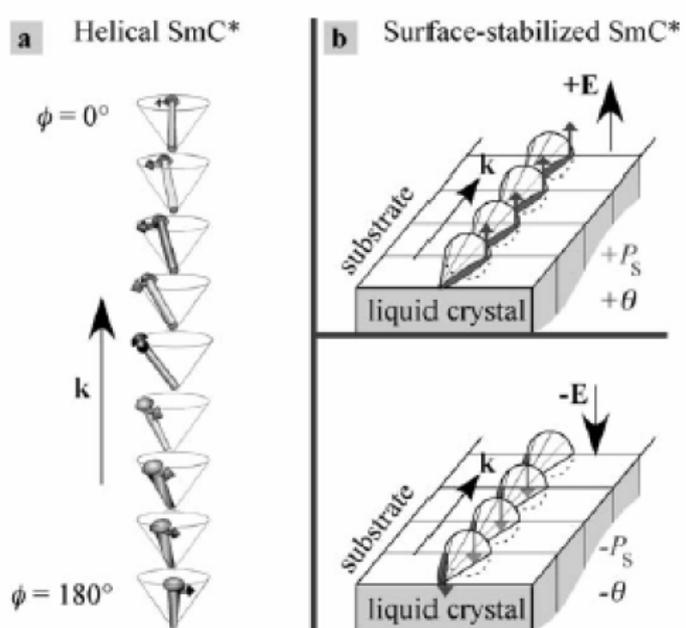


Fig 1-3-1.1 (a)SmC* 結構示意圖，k為螺旋軸方向；(b)SSFLC結構，外加電場下具有兩個能量相等的指向^[6]

目前大多數的液晶顯示器，是以向列型液晶材料為主體其反應時間未能因應資訊發展的需求，因此鐵電型液晶材料快速應答越具重要性。鐵電型液晶發展至今，從最早的 SSFLC 開始，其快速應答時間，

大大提高鐵電型液晶的應用性，但無法控制連續灰階，只能顯示單色；後來 V 型液晶材料的出現，改善了這個問題，並且可以連續切換灰階，反應時間快達 100 μ secs，但可惜的是卻有電場反轉(field reversal)的問題，原因在於其自發性極化強度值太大所致。

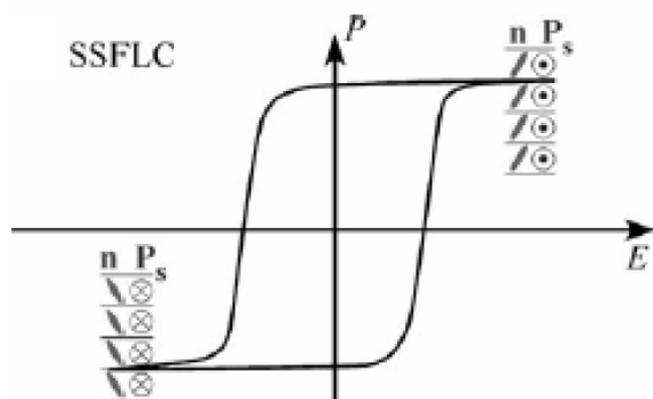


Fig 1-3-1.2 SSFLC 光電特性

1975年物理學家Meyer與化學家Liebert、Strzelecki、Keller 等四人在法國物理學會所發表文章中，提及合成出具有自發性極化值的非固態鐵電性物質DOBAMBC (decyloxy-benzylidene-p'-amino-2-methyl-butyl cinnamate)，此種材料具有SmA*, SmC*, SmG*相，以及鐵電性質，又因為此物質不但具有固態鐵電性晶體的鐵電性，而且還具有液態晶體的流動性，因此將其命名為鐵電性液晶。五年後，Clark 與 Lagerwall 首次發表具雙穩 (bistable) 態表面穩定型鐵電液晶 (surface-stabilized ferroelectric liquid crystal, SSFLC) 顯示元件 (Fig.1-3-1.1) ^[1]，SSFLC 除了具有雙穩態 (Fig.1-3-1.2) 的特性之

外，還具備了快速應答 ($\sim 50 \mu\text{s}$)、廣視角 (viewing angle) 以及可記憶 (memory capability) 等能力^[2-5]。

1-3-2 鐵電性液晶的化學結構

鐵電液晶是少數鐵電性材料具有流體狀態的，主要是因為液晶材料本身具特殊的傾斜層列 (tilt smectic phase) 液晶相排列下而得到。液晶因此具有永久的電偶極，這些微觀的電偶極會形成巨觀的自發極化值 (P_s) 而具有鐵電性。同時當外加電場時，自發分極會隨著電場方向的改變而呈現出雙穩定性 (bistability)，也就是外加電場得到的配列狀態在無外加電場後仍可保持不變，如 Fig.1-3-2.1 所示，也因為如此特殊的機制，使得鐵電性液晶具有快速應答的效應。

液晶要具有鐵電性之必要條件： 1996

(1) 有傾斜角 (tilt) 之層列液晶相。

(2) 液晶分子的末端基含有不對稱碳中心之光學活性 (chiral) 分子，但此分子不可生成外消旋體。

(3) 液晶分子在垂直於分子長軸方向上具有偶極矩。鐵電型液晶以分子末端導入旋光基團 (chiral) 的層列 Smectic C 型液晶 (Sc^*) 為代表。其分子長軸方位相對於層之法線方向，以傾斜一固定角度為一定方向之配向排列，而自發極化也在一定的方向上分布著。在層間，液晶分子以其兩倍傾斜角度為其頂角之圓錐體狀分布著，如此使層與層之間

在一定的方向上依序的旋轉成螺旋狀結構，但是此結構會造成整體上其自發分極會相互抵消而不會呈現出具有自發分極，不具有鐵電性。

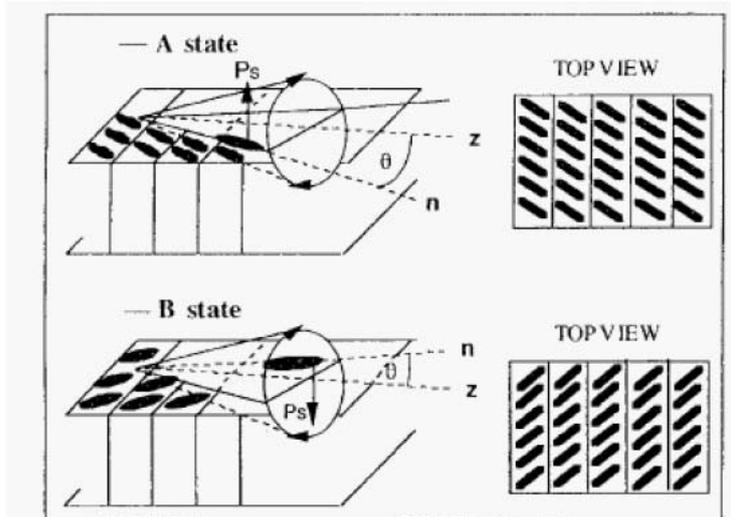


Fig. 1-3-2.1 鐵電型液晶的雙穩定性

1-4反鐵電型液晶 (Antiferroelectric Liquid Crystal)

與鐵電型液晶一樣具有相似的螺旋結構，然而鐵電性分子是彼此平行排列，而反鐵電性液晶相鄰的兩個分子則是反向排列，如

Fig.1-4.1(a)所示。1988 年 Chandani 等人利用電場誘導發現反鐵電材料，除基態（即外加電壓為零）分子排列結構為SmCA*；有外加電壓時，AFLC 會轉移至FLC 結構—即SmC*，從而證實了反鐵電性液晶的存在（Fig. 1-4.2）。相較於FLC，AFLC 可輕易呈現灰階，因此引起業界的注目。由Fig.1-4.1(b)來說明，n表示分子之主軸方向，z表示層面法線方向，p為局部偶極矩，而 ϕ 為分子之方位角（Azimutal angle），此反鐵電液晶相鄰層分子之方位角差值 $\Delta\phi$ 近於 π 。

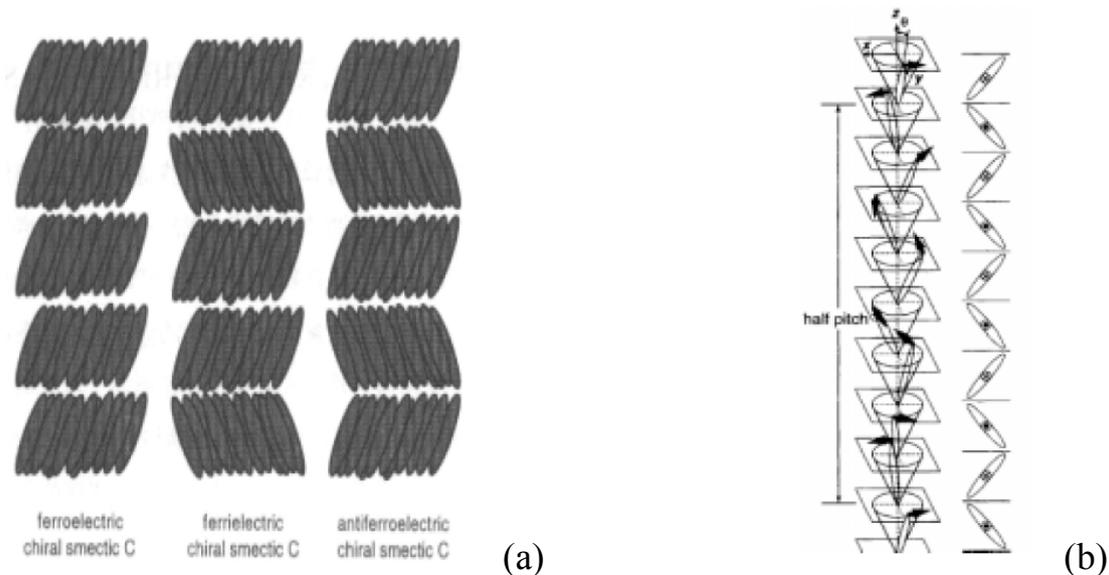


Fig. 1-4.1 (a)鐵電相、反鐵電相結構 (b)反鐵電型液晶示意圖^[7]

反鐵電性液晶分子在相鄰兩層間呈相反方向排列，因此螺旋結構在選擇性反射 (selective reflection) 光譜上呈現半螺旋節距 (helical pitch) 的反射(Fig.1-4.1(b))，有異於鐵電性液晶的全螺旋節距反射。當導電玻璃基板間隙 (Cell gap) 極小時，介面與液晶間的作用力會使反鐵電液晶解旋產生類似鐵電液晶之表面穩定態 (surface stabilized)。一般的鐵電液晶在表面安定狀態下，液晶呈現沿同一方向之平行排列，分子的偶極在同一個方向，故整體上具有自發極化值；反鐵電性液晶為鋸齒雙層結構，交錯排列的分子偶極互相抵銷，因此整體上並無自發性極化值。此種狀態下的分子排列稱為反鐵電性液晶的第三穩定態，此狀態可以經由電場的外加而轉換為強誘電液晶的排列狀態，即場誘導反鐵電性至鐵電性(field induced antiferro-

-electric to ferroelectric)的轉換。

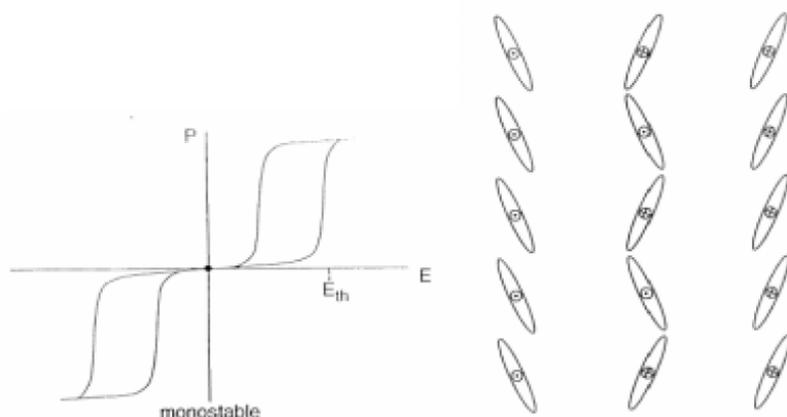


Fig. 1-4.2 反鐵電型液晶光電特性 [8]

1.5 香蕉型液晶分子

香蕉型液晶分子是近年來新發現具有光電性（鐵電性、反鐵電性）的液晶分子。這類分子由於具有獨特的彎曲形狀。表現出不同于棒狀分子的液晶性能，儘管分子本身不含基團。但其極性排佈形成鐵電性（反鐵電性），而且有很高的自發極化值。

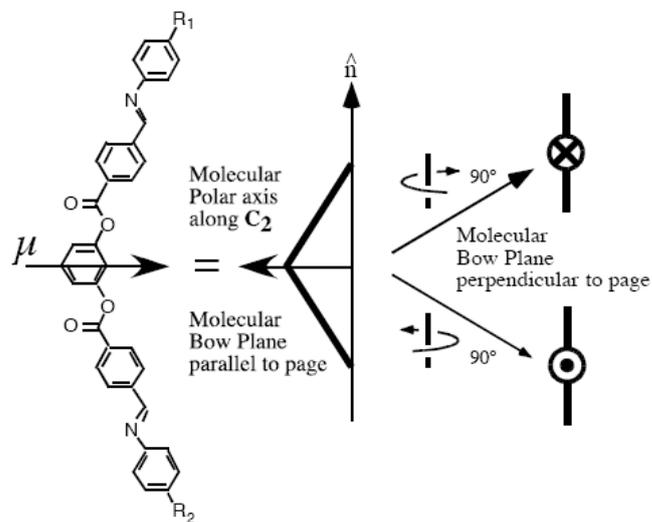


Fig. 1-5.1 圖解典型非旋光性彎曲型分子

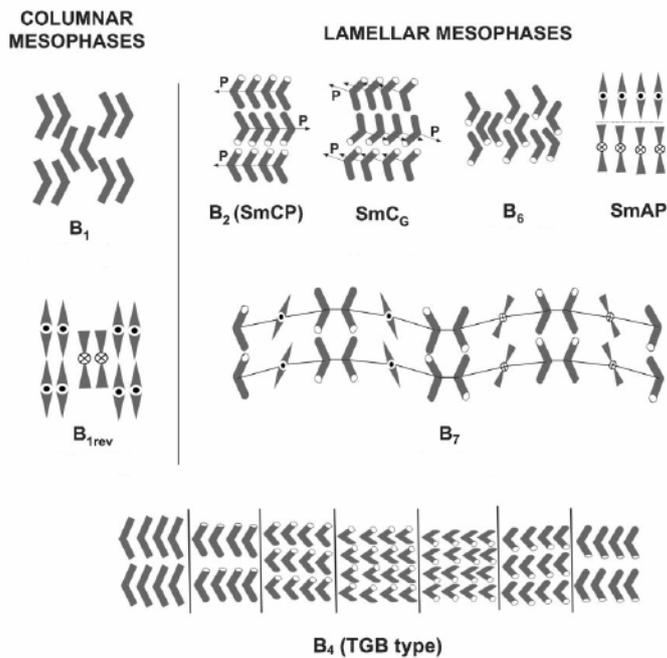


Fig. 1-5.2 彎曲型液晶分子基本結構

1996年，Niori^[9]首先報導非旋光性彎曲型液晶分子，具有鐵電行為，震驚整個液晶研究界，推翻了形成鐵電液晶相，需具備傾斜層列相與旋光性才會產生宏觀自發性極化（Macroscopic spontaneous polarization）觀念。發展至今，香蕉型液晶分子在材料科學與超分子化學領域都已佔有一席之地。彎曲型液晶分子，其彎曲結構能緊密堆疊排列（如 Fig.1-5.1 所示），進而限制分子旋轉，分子生成另一新型態液晶相。這些新型液晶相以 Bent-core 和 Banana-shaped 的開頭字母 B 命名，分別為 B₁、B₂、B₃……B₇，各相之間主要區別乃依光學紋理及 X-Ray 繞射為基礎；其各相結構模擬如 Fig.1-5.2，B₁相為管柱狀堆疊（Column stacking），B₄相層與層間為扭轉結構，故稱 TGB（Twisted

grain boundary)，其餘液晶相為薄層狀 (Lamellar) 結構。

總體而言，彎曲型液晶分子不是傾斜就是非傾斜層狀排列，也因分子如此緊密堆疊排列，在層與層之間引導出極化秩序 (Polar order)。再者有些液晶相甚至展現超分子旋光性 (Supramolecular chirality)，可藉由電場或含旋光性配向層調控左右旋切換。

1-5-1 非旋光性 (achiral or nonchiral) 分子旋光性質

B₂相為當中最被廣泛研究液晶相，1997年 Link^[10] 首先根據分子相鄰層跟層之間堆疊分成四種排列，如 Fig.1-5-1.1 所示。分子同時相對於層法線方向具一傾斜角，如層列相 C₂ 對稱，並且此排列為具極性層列相，故以 SmCP 命名 (P 代表 polar)。緊接字母 P 後，下標 A 或 F 分別表示具有反鐵電或鐵電性；再者鄰近層跟層間不是呈 Synclinic 就是 Anticlinic 關係，故在字母 C 後，分別以下標 S、A 表示。層法線方向 k、層排列方向 n 及極軸方向 p 三者和向量產生旋光 (Chirality) 特性。如圖所示，相鄰層跟層間具有相同對掌性即所謂 homogeneous chiral structure (homochiral state)；相對地，一般稱 racemic state 即鄰近層跟層對掌性互對，故互相抵消為消旋狀態。

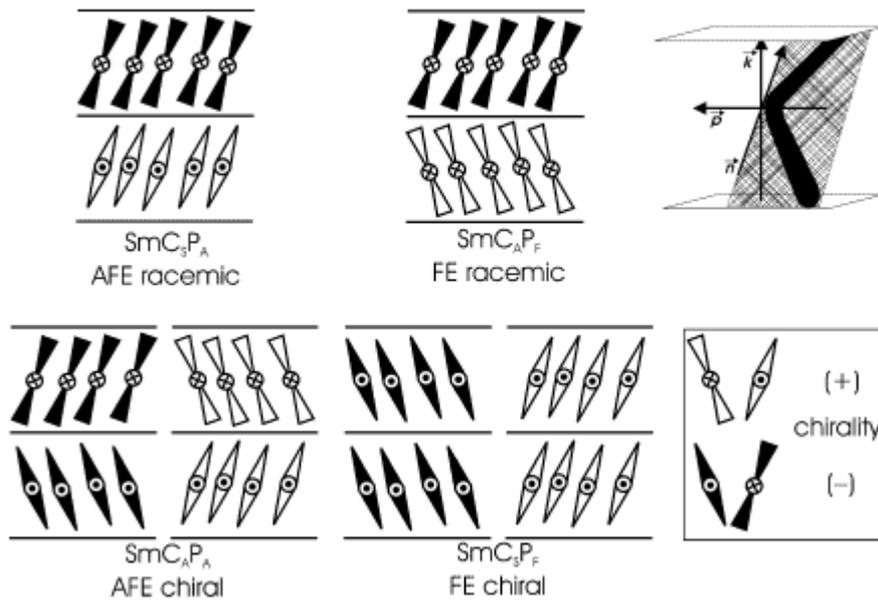


Fig. 1-5-1.1 SmCP phase 四種類型，C 下標可以是 S-同相的 (synclincic)；A-反向的 (anticlincic)，P 下標可以是 F-鐵電排列 (ferroelectric polar orders)；A-反鐵電排列 (antiferroelectric polar orders)

1-5-2 極性切換 (Polar switching) 機制

鐵電與反鐵電轉換通常為分子沿傾斜圓錐體快速整體旋轉，這過程中偶極方向 (polar direction) 與傾斜方向 (tilt direction) 同時發生反轉，這也代表鐵電與反鐵電轉換發生在 $SmC_A P_A \rightarrow SmC_S P_F$ 或 $SmC_S P_A \rightarrow SmC_A P_F$ ，取決於分子在反鐵電基態下分子傾斜方向 (anticlincic or synclincic)；二種傾斜方向相反反鐵電基態，能量上相近，形成何種排列則取決於材料本身化學結構和實驗狀態，甚至會在同一材料下同時出現此二種傾斜排列。【11】

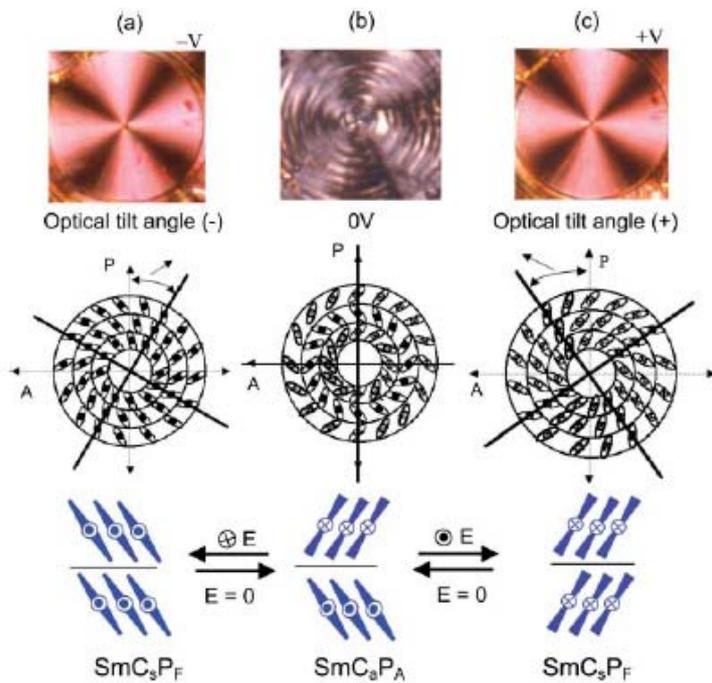


Fig. 1-5-2.1 方波、正交偏光板、在POM下觀察到的十字刻痕，(a) 負電場下鐵電狀態 (SmC_5P_F); (b) 去除電場反鐵電狀態 (SmC_AP_A) and (c) 正電場下鐵電狀態 (SmC_5P_F) 圖解分子在圓的區域擁有等距的層列層，就如同圖中的排列

由於鐵電與反鐵電轉換發生在一假想的圓錐體 (cone) 內，(如 Fig.1-5-2.1)，故不但是分子傾斜方向改變，還可以藉由外加電場，材料液晶相在偏光顯微鏡下長成環形區域 (circular domains)，可觀察到黑色消旋十字刷痕 (extinction cross brushes) 有旋轉現象。消旋十字刷痕平行或垂直分子長軸，由於分子長軸傾斜，故消旋十字刷痕在分子同向傾斜 synclinic，與正交偏光片呈某一角度夾角，如 Fig.1-5-2.1(a)、(c)。

當移除電場，分子轉變為反向傾斜 anticlinic，分子平均光軸平行偏光片和檢光片，連帶十字刷痕也與偏光片同向，如 Fig.1-5-2.2(b)。若分子基態為 $SmC_S P_A$ ，轉換情況更複雜，電場誘導出鐵電態與基態的反鐵電態轉換，無法觀察十字刷痕旋轉，且方向與正交偏光片同向。【12】

1-5-3 小分子香蕉型液晶

香蕉型液晶分子偶極與旋光性取決於分子結構及分子間相互作用力，一般而言，液晶為棒狀分子，其構造見 Fig.1-5-3.1：

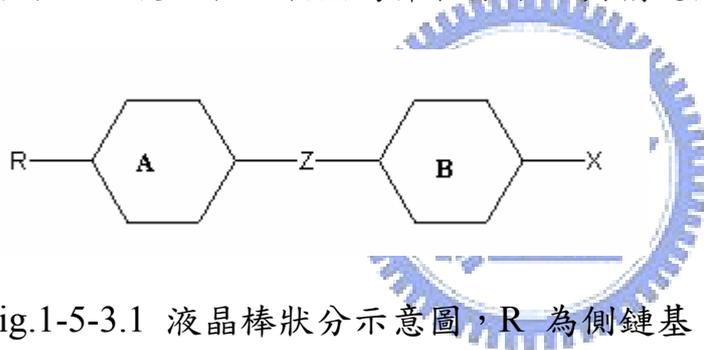


Fig.1-5-3.1 液晶棒狀分子示意圖，R 為側鏈基，X 為末端基，而 A、B 為芳香環、飽和脂肪環或是雜環，Z 則是連接基。A、B 和 Z 構成液晶的核心構造 (core structure)

核心構造通常是決定化合物是否具有液晶相的關鍵，核心構造的長寬比必須要足夠大才會具有液晶相。常見的芳香環包括苯環、雙苯環、參苯環和奈環等。芳香環愈長，其相轉移溫度愈高，由於芳香環具有共軛之介電子，因此其雙折射率 (Δn) 會隨著苯環長度增加而增大。通常連接基必須是具有共軛的剛硬團基。側鏈基通常在液晶核

心的一端會接上一個烷基 (alkyl group)、烷氧基 (alkoxy)、或烯基 (alkenyl group)，用來控制液晶相轉移溫度。一般液晶化合物都需要有一個具有極性的末端基，例如：氰基 (-CN)、氟基 (-F) 等，這些極性基除了有助於液晶相之形成外，也有調控 $\Delta \epsilon$ 值的作用。在液晶核心構造側面添加一些側取代基，可以破壞液晶分子之結晶構造，因此會大幅降低液晶之熔點，取代基愈大，其降低的效果愈佳。

合成研究的進步導致愈來愈多新型分子出現，間接造成香蕉型液晶分子結構的革新，大多數香蕉型液晶結構為1,3取代苯環或類碳氫系統，然而，為修正彎曲角度而引入雜環或更柔軟系統為彎曲核心 (core)，側鏈與末端鏈長度、柔軟程度、極性……等，各種相關研究持續進行，期望得到更廣相轉移溫度範圍及更多種類液晶相，即便世界各地研究團隊不斷研究，針對活性與結構的關係仍然未解，例如尚未建立如何控制特殊液晶相生成(SmCG、B7相)、鐵電或反鐵電性質層去偶合作用的影響……等，實在需要更多證據來佐證。

基於香蕉型小分子液晶結構有很多型態，基於文章篇幅，加上延續實驗室的研究，本論文僅討論與本實驗室系統相關之五環結構，1996年Niori、Skeine^[13]首先成功發展連接基為ester group及azomethine unit五環香蕉型液晶，成功獲得B₁、B₂相。1998年Weissflog^[14]嘗試

在中心彎曲核心加上取代基，降低液晶溫度，然而取代基種類繁多與液晶關係複雜無一定規律，舉例來說，對1,3取代苯環上有較小官能基(如 CH_3 、 NO_2)則有液晶相，反之，苯環上有較大官能基(如 CH_2CH_3 、 COCH_3)，就會破壞液晶相生成。取代基對液晶相生成亦極為敏感，通常四號位置可以有取代基，但若發生在五號位置，無論基團大小，都破壞液晶相。取代基也可發生於Rod-like wings，以氯取代基而言，在wings取代比在core對香蕉型液晶有更大影響，2003年Sadashiva^[15a]作系統性報導。以最基礎酯基連接成五環結構來看，要是沒有任何取代基，隨軟鏈段長度增加，相序列為 $\text{SmC} \rightarrow \text{Col}_T \rightarrow \text{SmCp}_A$ ，在一號、三號或一、三雙取代則相序不變；只要氯出現在二號位置，液晶性質就會被抑制；然而，若是氯出現在最外圍苯環上，就更為複雜，當碳數介於12~16，屬於層列鐵電相($\text{SmC}_S\text{P}_{\text{FE}}$)，當碳數介於18~20，首次出現在管柱相也有鐵電與反鐵電切換的現象($\text{Col}_{\text{ob}}\text{P}_{\text{FE}}$)；進一步比較一、四雙取代，因為一號位置取代會抑制管柱相形成，固軟鏈碳數介於9~20都只出現層列鐵電相。^[15b]

2008年José LuíS Serrano*^[16]針對彎曲型液晶非共價鍵部分作系統性報導。分別改變軟段長度、末端基的立體障礙、旋光中心的位置以及dimer，再量測其液晶特性，發現氫鍵的存在，的確也可生成彎曲型分子的液晶相，當碳數上升，對相轉移溫度及液晶相影響不大；立

體障礙有害於液晶相的生成；旋光中心的位置愈遠離硬段中心 (core)，愈助於液晶向的生成。

1-5-4 寡分子(Oligo-Polymer)香蕉型液晶

2002 年 Dantlgraber^[17] 等人報導在液晶分子軟段其中一邊，引入寡分子矽氧基團，發現逐漸增加矽氧基團數目，由反鐵電轉成鐵電性質液晶相。由 X 光繞射證明此類分子為三層結構，矽氧基團所形成次層(Sublayer)與硬端苯環微分隔(Micro-segregation)，可抑制分子層面波動(Fluctuation)，因而穩定鐵電態存在，乃是首次發現鐵電態為基態香蕉型液晶。2004 年 Keith^[18] 等人提出類似效應也發生在碳矽(carbosilane)衍生物，化學穩定性略遜於矽氧基團是最大的不同。此兩種寡分子香蕉型液晶，在光學上，可觀察到相反對掌性的旋光區域，Dantlgraber^[19] 後來嘗試雙甲基矽氧基團，連接二個彎曲型分子，形成雙聚合物(dimer)；藉控制基團數目，可獲得鐵電或反鐵電層列相，矽氧基團的作用，除了微分隔形成次層，導致層與層間去偶合(Decoupling)作用，另外，彎曲型二聚合物幾何結構亦受影響，即奇數矽氧基團似彎曲型 spacer，引起鄰層間為 Anticlinic 排列，故其基態為鐵電非反鐵電性質。

1-5-5 高分子香蕉型液晶

結合結構及物理特性效應，科學家發展新的合成路徑，盡力發展

新型液晶，大都集中於低分子量化合物，然而由於高分子自我組裝特性，期望能達到更高極化的結構，故高分子香蕉型液晶也成為研究方向之一。高分子香蕉型液晶包含主鏈型(Main-chain)、側鏈型(Side-chain)、網絡型(Crosslinked)、樹枝型(Dendrimeric).....等，部份高分子甚至具有特殊鐵電與反鐵電切換性質。2002年 Dantlgraber^[19]等人合成香蕉型分子當成主幹(backbone)之主鏈型高分子，探討在 Central bent unit 及 Rod-like wings 不同位置、不同取代基所形成液晶特性。利用 X 光繞射證明，成功設計出含 B₂、B₁ 及 SmA 相，基於高分子黏性較高，並非所有分子極性都能隨電場旋轉，故無法由電性證明鐵電、反鐵電性質。然而 2005 年 Keith^[20] 首先解決這問題，引入柔軟 Polysiloxane 作為高分子主幹，控制非液晶基雙甲基矽氧基團佔整體結構較大比例，使液晶高分子比例降至最低卻不失原先液晶性質。令人驚訝，此種側鏈液晶高分子，液晶相範圍比共聚前更穩定。與矽氧二聚合物(dimer)類似，利用微分隔形成三層結構，並在三角波光電量測直接測得鐵電性質。接著 2007 年 Qi-Feng^[21] 設計出以壓克力基(acrylates)為主幹，形成側鏈型高分子。以結構而言，在彎曲型分子末端加上壓克力基，往往破壞液晶原本 B₂ 相，願擁有較長溫度範圍 Biphenyl 為中心彎曲核心(Central bent unit)，減少剛硬苯環結構，增長軟段碳數，成功得到具有 B₂ 相單體；而形成側鏈液晶高分

子，為雙層結構，在低頻高壓三角波得到二個微微凸起電流回應峰，違反鐵電最佳佐證。

1-6 超分子（Supramolecular）氫鍵型液晶

超分子液晶是基於藉由非共價鍵相互作用的新式液晶材料，利用氫鍵、離子相互作用、電荷轉移相互作用、疏水親水相互作用及凡得瓦力等分子間相互作用（Intramolecular Interaction）可以構築多種超分子液晶^[22]。氫鍵作為一個強度適中和有方向性的作用力，比電荷相互作用和凡得瓦力更加有利於分子取向；對形成生物超分子和人工超分子架構，具有巨大的作用。許多自然界生物組織的構成及其許多功能的運作均來自氫鍵構建的超分子架構，如DNA的完美雙螺旋鏈超分子架構，即是依靠嘧啶和嘌呤之間的鹼基氫鍵配對來維繫和發揮轉錄、轉譯及複製等作用，從而完成生命的高級機能的。由於非共價鍵為較弱相互作用力，具有動態可逆的特點，這類超分子液晶體系可望具有對外部環境刺激的獨特響應特性，呈現動態功能材料特點，表現出特定的光電性質、分子訊息存取、分子傳感器及催化活性等^[23]。超分子液晶聚合物引入了高分子的機械力學性能和易加工性，為這類材料走向應用和加工創造條件。

1-6-1 氫鍵型液晶分子歷史

利用氫鍵（hydrogen bonding）相互作用來實現組裝合成，構築

超分子液晶體系。早在70年代中期Blumstein^[24]等，即利用Poly(acryloyloxybenzoic acid) and Poly(methacryloyloxybenzoic acid) 羧基官能基，形成氫鍵二聚體(Dimer)而得到的有序(Ordered)液晶體系，但當時未引起太大關注。直到1989年Frechet和Kato^[25]，報導了吡啶基與羧基這類不同官能基團分子間，透過氫鍵作用形成擴展液晶基(Extended mesogen)得到了液晶溫度範圍加寬的超分子液晶複合體系及側鏈超分子液晶聚合物。1990年Lehn等^[26]報導了帶Uracil尿嘧啶基和2,6-二胺吡啶基兩種互補官能基團的分子透過三重氫鍵自組裝為主鏈超分子液晶。此後利用氫鍵自組裝合成超分子液晶複合體系的研究非常活躍。故超分子化學逐漸演變成使用在液晶分子的设计與應用上，同時也漸漸地被廣泛應用到各類科學領域中。

1-6-2 自我組裝氫鍵液晶分子分類

大量氫鍵組裝的超分子液晶聚合物大致可分為主鏈型(Main-chain)、側鏈型(Side-chain)、交聯型(Combined)及網絡型(Network)四大類：

1-6-2-1 主鏈型(Main-chain)

主鏈型液晶高分子乃藉由共價鍵將液晶硬段頭尾連結在分子之主鏈上，然而主鏈型氫鍵液晶高分子則採用非共價鍵方式將液晶基頭尾連結形成。Lehn 領導對含有雜環結構的、可形成多重氫鍵的及

互補架構官能團構築的氫鍵自組裝，形成主鏈超分子液晶進行了系統研究，透過在含對掌性酒石酸的兩端分別引入 2,6-Diacylaminopyridine，及可與之形成氫鍵的Uracil（尿嘧啶基），二者自組裝形成超分子液晶聚合物(如Fig.1-6-2-1(a))，在電子顯微鏡下拍攝到清晰的由多股氫鍵自組裝而成的長鏈捲繞成的“繩”狀超架構，構成繩的螺旋對掌性，可以透過調節自組裝單元分子的對掌性來實現，即可以透過對分子掌性的調節實現對奈米或微米量級尺度的巨視組裝架構的調控。

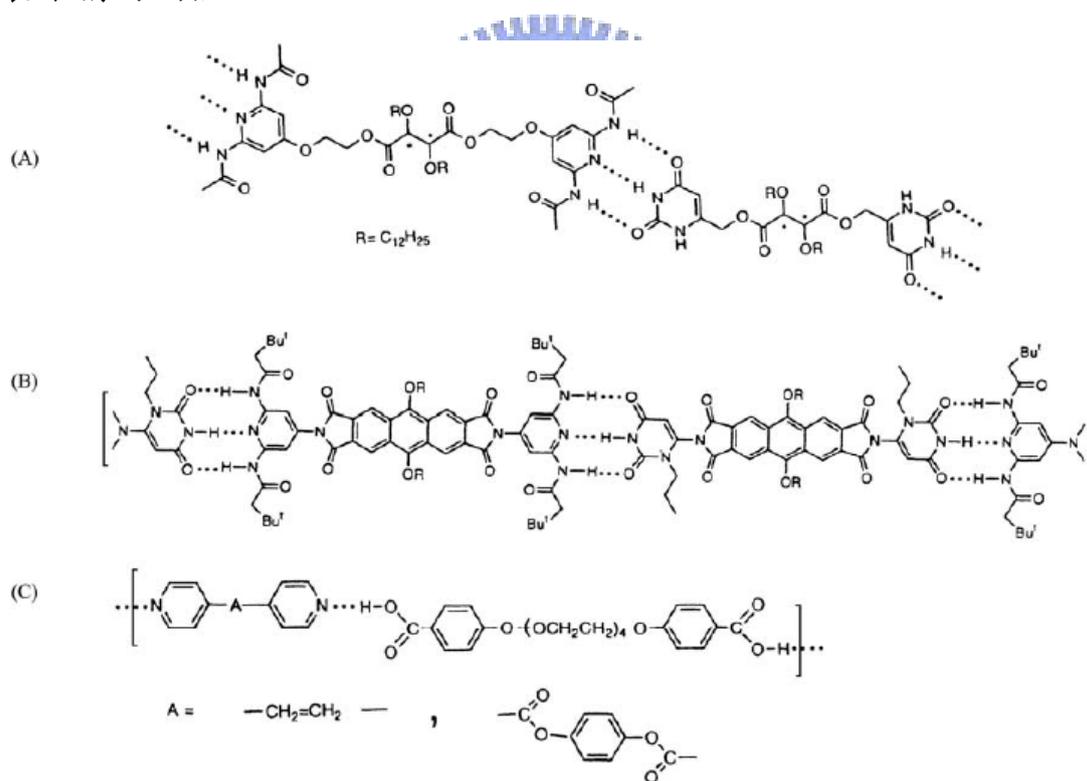


Fig.1-6-2-1 主鏈型氫鍵高分子化學結構

Fig.1-6-2-1(b)的棒狀超分子主鏈聚合物由於剛硬性太大，在分解溫度前不能呈現熱向型液晶態，但在適當溶劑存在下呈現液向型液晶

相^[27a]。對雜環形成的不同類型的三重氫鍵的結合強度進行了定量研究，結論是組成氫鍵的質子予體和質子受體分別位於兩個組裝單元上的體系得到最大的結合常數。不同的含雙吡啶基與雙苯甲酸基^[27b]或雙苯甲酸基的雙官能團分子可組裝合成如 Fig.1-6-2-1(c)型主鏈超分子液晶聚合物，呈現向列相或近晶相。

1-6-2-2 側鏈型 (Side-chain)

將懸掛在聚合物側鏈上之氫鍵結合基 (Proton donor/acceptor) 與另一小分子且有一互補之氫鍵結合基混合；在混合後經由分子辨識的過程中，產生氫鍵結合而導致新液晶基的產生。在氫鍵誘導側鏈液晶高分子的研究中，羧基/吡啶體系受到廣泛的關注和深入研究，如 Kato 對此體系進行了系統的研究，他們合成了一系列的羧基/吡啶體系的超分子液晶聚合物，這類體系的特點是羧基/吡啶氫鍵處於液晶基中構成擴展液晶基的組成要素。Hamilton^[28] 等系統研究，在固態或溶液狀態下氨基吡啶和羧基形成的雙重氫鍵。Kato 等率先將這類雙重氫鍵用於自組裝合成超分子液晶氨基吡啶基或羧基引入高分子鏈中再與相應的小分子單元組裝，得到如下圖所示的超分子液晶聚合物。

1-7 文獻回顧與研究動機

氫鍵優點：由於超複合分子結構的調整及修飾極為簡易，氫鍵液

晶材料具有應用在未來的顯示器及光電材料上之潛力。2004 年 Serrano^[29a] 等人首先報導，運用氫鍵連接成彎曲型小分子，獲得具極性層列 C 相，當外加頻率為 100Hz，電壓 180V 的三角波，可在半周期觀察到二個電流回應峰，為反鐵電的代表，同時開啟了合成香蕉型液晶結構的另一扇門，勾起一個疑問，是否所有共價鍵小分子香蕉型分子，都可由氫鍵取代共價鍵連結？根據實驗室學長研究，答案是否定的，主要是因為氫鍵作用力太弱，不易形成良好排列。所以嘗試以氫鍵側鏈高分子的形式，藉高分子排列的特性，穩定氫鍵分子排列。2006 年 Serrano^[29b] 運用兩種不同方式形成氫鍵側鏈高分子，可得 SmCP 液晶相。2008 年 Calucci L^[29c] 運用氯作為取代香蕉型分子上的中心圓環 phenyl，可得 SmCP 液晶相，使用 NMR 做研究。然而，針對光電性質研究甚少，乃因此類 Homopolymer 氫鍵高分子受頻率電壓影響甚大。

近年來，實驗室成員針對彎曲型分子做了不少研究，馨儀研究含氫鍵與共價鍵彎曲型液晶基側鏈共聚高分子(Fig. 1-7.1)，發現高分子氫鍵錯何物較小分子能承受更寬廣電壓範圍，當氫鍵與共價鍵比例為 10：1 時，可看到鐵電特徵；奕宏則是研究共價鍵結構混摻香蕉型氫鍵液晶分子之效應(Fig. 1-7.2)，共價鍵液晶混入單氫鍵液晶效果較佳，所有的混合物都具有 SmCP phase，而混入雙氫鍵液晶需要超過

50 wt%共價鍵液晶才有，共價鍵分子的性質影響極大，比例愈大，液晶效果愈好，不論是液晶相溫度範圍或是承受電壓值。

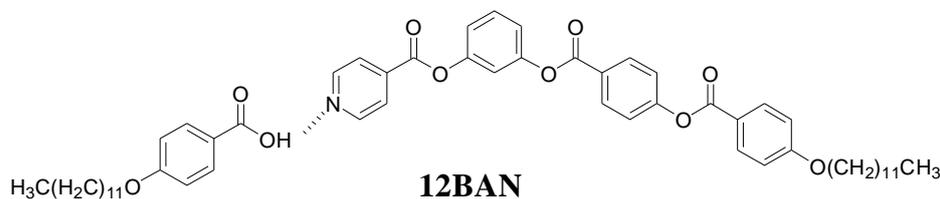


Fig.1-7.1 氫鍵分子 **12BAN** 成功獲得反鐵電性質

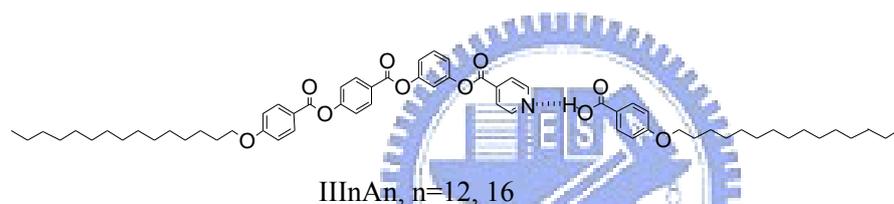
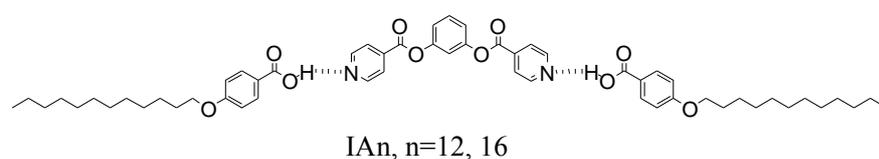


Fig.1-7.2 IAn、IIIAn 成功獲得反鐵電性質

本篇論文，承襲實驗室的研究，馨儀利用共聚來研究，本篇著重混摻，而奕宏系統都是小分子，而本篇是用高分子進行配氫鍵，設計兩個系列，其一為共價鍵高分子配氫鍵小分子，另一則是氫鍵高分子配共價鍵小分子，針對不同比例，期望降低氫鍵在頻率及電壓上的限制，成功地由電性量測直接證實鐵電或反鐵電的特殊行為。



2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate	500g	SHOWA
Potassium hydroxide	500g	SHOWA
Potassium iodide	500g	SHOWA
Methyl-4-hydroxybenzote	500g	TCI
1-Bromododecane	100g	ACROS
Hydrochloric acid	2.5L	Fisher Scientific
Benzyl 4-hydroxybenoate	100g	Aldrich
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	100g	Fluka
10% Pd-C	10g	J&J Materials Incorporated
12-Bromododecan-1-ol	100g	Alfa Aesar
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	250g	Lancaster
Acryloyl chloride	250g	Alfa Aesar
Resorcinol	250g	Lancaster
Benzyl bromide	50g	Alfa Aesar
Magnesium sulfate anhydrous	1000g	SHOWA
Isonicotinoyl chloride	50g	ACROS
3-Bromophenol	50g	Alfa Aesar
Tertakis(triphenylphosphine) palladium(0)	5g	Ultra Fine Chemical Technology Corp.
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	25g	SHOWA
N,N'-dimethylaniline	25ml	TCI

實驗所需溶劑種類如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4L	GRAND
Dichloromethane	4L	TEDIA
1,4-dioxane	4L	TEDIA
Ethyl Acetate	4L	GRAND
Ethyl Alcohol	4L	TEDIA
Ether	4L	J.T. Baker
n-Hexane	4L	GRAND
Tetrahydrofuran	4L	Mallinckrodt Chemicals

Toluene	4L	GRAND
Triethylamine	4L	ACROS

2-2 實驗儀器

1、真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

2、核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Burker AC-300 型

檢驗方法：將 sample 溶於 d-solvent 中，利用所測得 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 d-solvent 值為內標 (d- CHCl_3 ^1H : $\delta = 7.24$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77$ ppm)。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。



3、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

4、示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0 mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。Krigbaum 根據液晶聚合

物的焓值 (enthalpy) 而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在0.35 ~ 0.85 kcal/mole，而層列型液晶焓值在1.5 – 5.0 kcal/mole 間，但這些數值也只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移 (可能有結晶相-結晶相轉換)，因此液晶相之確定須輔以其他儀器，例如：偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射等。

5、偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以二片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學紋理變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。二片偏光片 (下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer) 偏光角度差通常調為 90 度。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的二片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過，顯微鏡下可呈條紋。

6、紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

7、X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer, PXRD)

X-ray 繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之

一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-ray 皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-ray 繞射情形可用 Braggs' Law ($n\lambda = 2d \sin\theta$) 來描述。

8、任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG)

型號：Tektronix AFG 3021

9、數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

10、光檢測計 (Silicon Photodiode)

型號：Models ET-2000 (Electro-Optics Technology Co., Ltd.)

11、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

12、直流電源供應器 (DC Power Supply)

型號：Keithley 2400

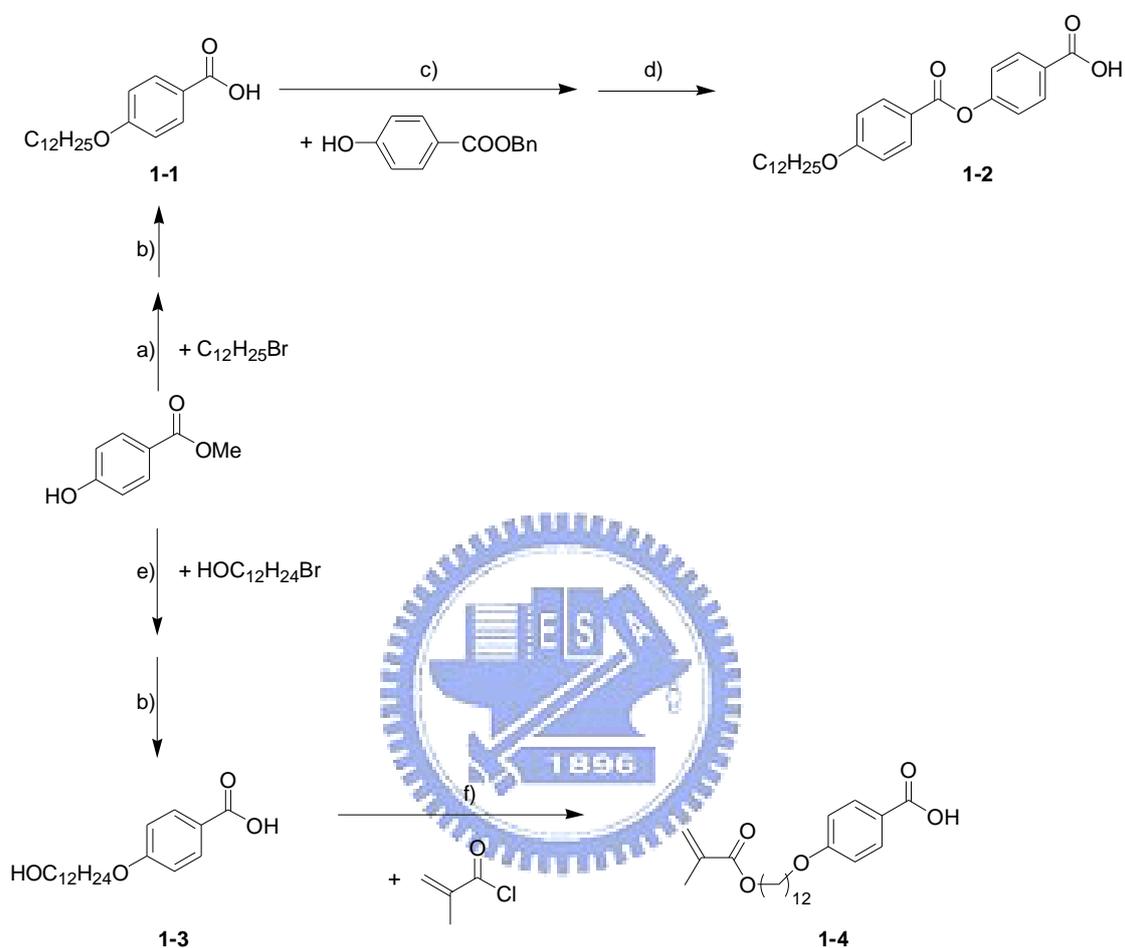
13、高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自組裝



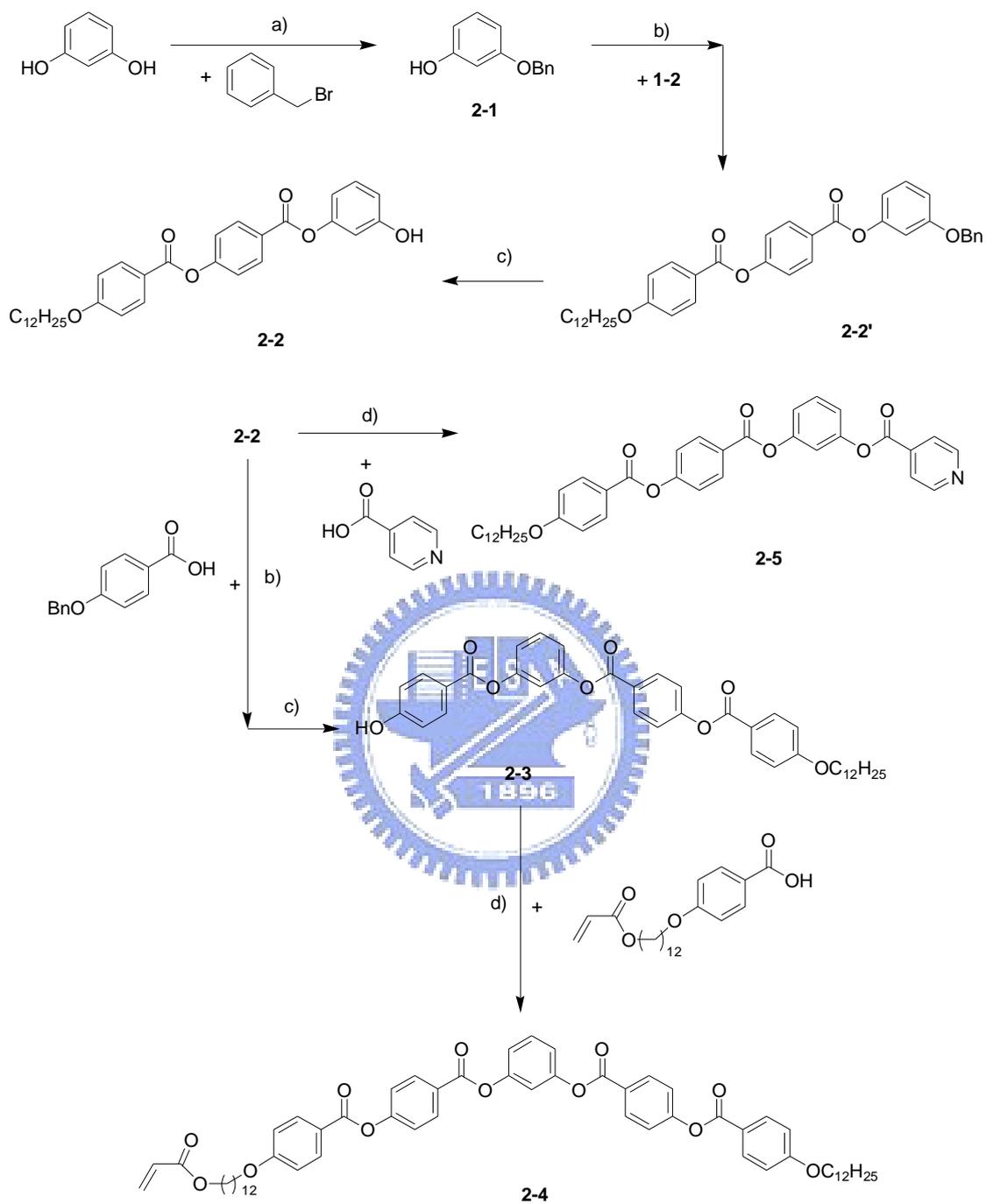
2-3 合成流程

Scheme I. 合成單體 1-4 的步驟



Reagents: a) K_2CO_3 , acetone, reflux; b) KOH , ethanol, reflux; c) DCC, DMAP, DCM, r.t.; d) H_2 , 10% Pd-C, THF, reflux; e) K_2CO_3 , acetone, reflux; f) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, N,N'-dimethylaniline (DMA), 1,4-Dioxane, reflux.

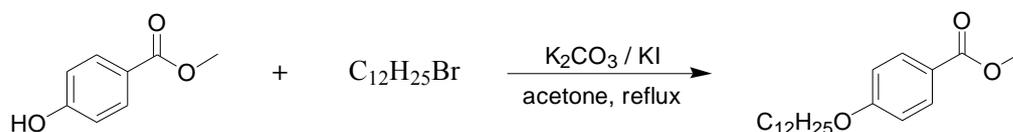
Scheme II. 合成出單體 2-4 的步驟



Reagents: a) K_2CO_3 , acetone, reflux; b) DCC, DMAP, DCM, r.t.; c) H_2 , 10% Pd-C, THF, reflux; d) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, DCC, DMAP, DCM, r.t..

2-4 合成步驟

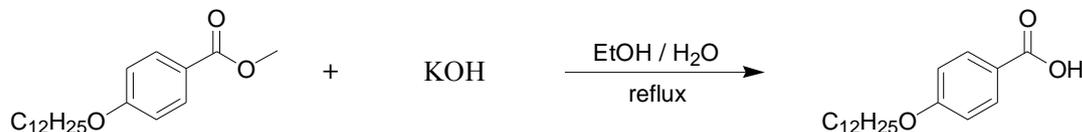
Methyl 4-(dodecyloxy)benzoate, 1-1'



將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromododecane (12.2 g, 49.3 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 $MgSO_4$ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 94%。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 3.86 (s, 3H, $-OCH_3$), 1.77 (m, 2H, $-OCH_2CH_2-$), 1.24 (m, 18H, $-CH_2-$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-CH_3$)

4-(dodecyloxy)benzoic acid, 1-1(A12)

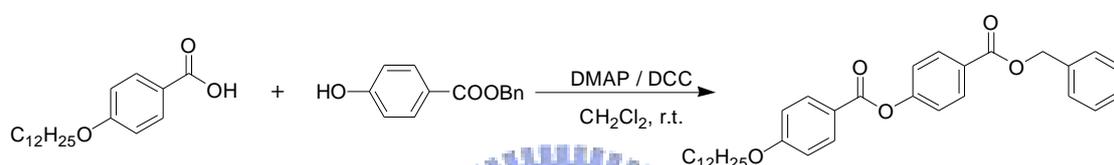


將化合物 1-1' (5 g, 15.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的乙醇 (EtOH) 攪拌溶解，再加入 20 mL 的 KOH 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H_2O 溶解，並慢慢

加入鹽酸，此時會有白色固體析出，直到溶液 PH 值等於 3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，然後以乙醇再結晶，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 12.59 (s, 1H, COOH), 7.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.01 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH $_2$), 1.74-1.66 (m, 2H, OCH $_2$ CH $_2$), 1.34-1.16 (m, 18H, CH $_2$), 0.84 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, CH $_3$); EIMS: m/e 306; C $_{19}$ H $_{30}$ O $_3$ requires m/e 306.44; EA: Calcd for C $_{19}$ H $_{30}$ O $_3$: C, 74.47; H, 9.87;. Found: C, 74.44; H, 9.52.

1-2'

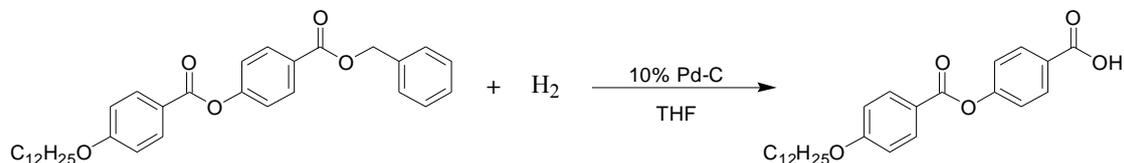


取化合物 1-1 (3 g, 9.8 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.4 g, 10.3 mmol) 以及催化劑 4-(N,N -dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.12g, 0.98 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry CH $_2$ Cl $_2$ 混合攪拌溶解，隨後加入 N,N' -dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (3.0 g, 14.7 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH $_2$ Cl $_2$ 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO $_4$ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 80%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl $_3$): δ 8.20-8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.51 (d, $J = 8.7$

Hz, 2H, Ar-H), 7.46-7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.95-6.82 (m, 3H, Ar-H), 5.07 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.10 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2), 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.28 (m, 18H, CH_2), 0.88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

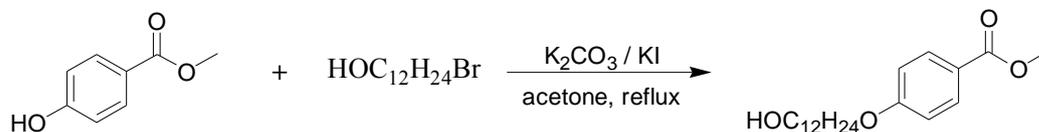
4-(4-(dodecyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, 1-2



以適量溶劑 THF，將化合物 **1-2** (3 g, 5.8 mmol) 溶於 500 mL 雙頸瓶內，加入 10% Pd-C (0.3 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 CH_2Cl_2 洗滌趁熱過濾，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；隨後運用 n-hexane/tetrahydrofuran 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 13.05 (s, 1H, COOH), 8.17 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.96 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 1.78-1.68 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.38-1.26 (m, 18H, CH_2), 0.85 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3); EIMS: m/e 426; $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3$ requires m/e 426.55; EA: Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3$: C, 73.21; H, 8.03;. Found: C, 73.21; H, 8.06.

Methyl 4-(12-hydroxydodecyloxy)benzoate, 1-3'

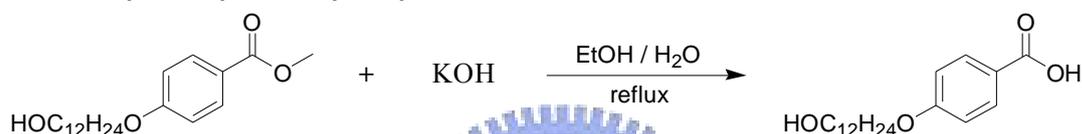


將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (3.4 g, 22.3 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (9.3 g, 67.3 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 12-bromododecan-1-ol (7.4 g, 28.9 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，

點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 91%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.85 (s, 3H, -OCH₃), 3.61 (m, 2H, -CH₂OH), 1.79 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H, -OH), 1.26 (m, 20H, -CH₂-)

4-(12-hydroxydodecyloxy)benzoic acid, 1-3



將化合物 **1-3'** (5 g, 14.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的乙醇 (EtOH) 攪拌溶解，再加入 20 mL 的 KOH 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H₂O 溶解，並慢慢加入鹽酸，此時會有白色固體析出，直到溶液 PH 值等於 3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 3.45 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -CH₂OH), 2.06 (t, *J* = 4.8 Hz, 1H, -OH), 1.78 (m, 2H, -CH₂CH₂OH), 1.29 (m, 18H, -CH₂-)

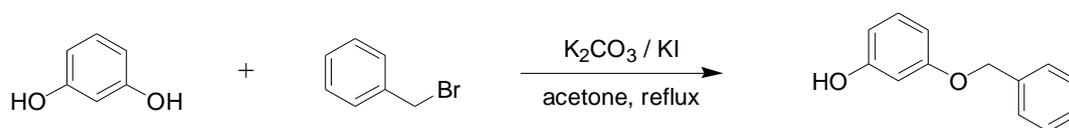
4-(12-acryloyloxy-dodecyloxy)benzoic acid, 1-4



取化合物 **1-3** (2 g, 6.2 mmol) 和少許抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 置於 250 mL 雙頸瓶，抽真空至少一小時，在氮氣系統下，進行抽灌氮氣三次；然後，打入適量溶劑 1,4-dioxane；在室溫下，打入 DMA (0.94 mL, 7.4 mmol)，約半小時後，在冰浴下慢慢滴入 acryloyloxy chloride (0.60 mL, 7.4 mmol)。加熱迴流至 50 °C；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，在冰浴下滴入冰稀鹽酸，固體析出。利用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 55%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 6.41 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H, -CH=CH₂), 6.35 (t, *J* = 9.9 Hz, 1H, =CH-), 6.07 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, -CH=CH₂), 4.13 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 4.00 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.79 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1.63 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1.26 (m, 16H, -CH₂-) EIMS: *m/e* 376; C₂₂H₃₂O₅ requires *m/e* 376.34; EA: Calcd for C₂₂H₃₂O₅: C, 73.76; H, 9.15;. Found: C, 69.28; H, 8.71.

3-(benzyloxy)phenol, 2-1

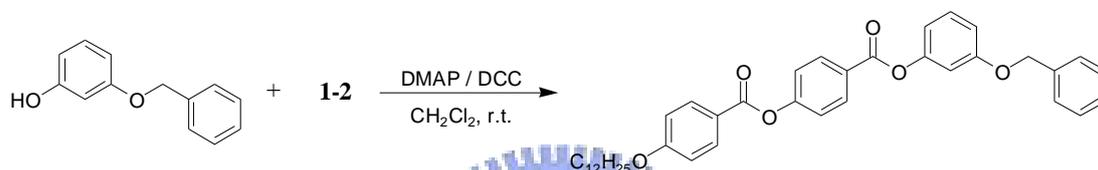


將化合物 resorcinol (2.5 g, 22.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K₂CO₃ (2.4 g, 17.5 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後利用加料管慢慢滴入 1-(bromomethyl)benzene (3 g, 17.5 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，

點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane 當沖提液，得到純白色固體，產率 50%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.43-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.12 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.56 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.48 (s, 1H, Ar-H), 6.42 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 5.02 (s, 1H, -OH), 4.95 (s, 2H, OCH₂).

2-2'

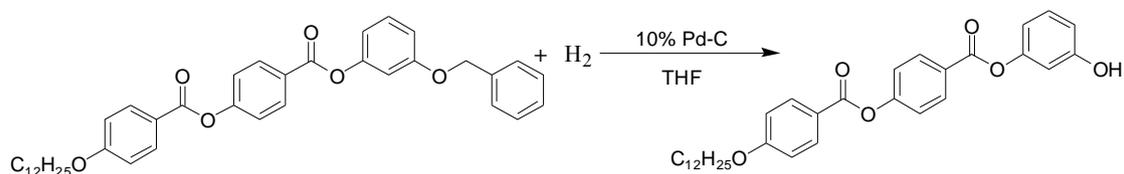


取化合物 **1-2** (4 g, 9.4 mmol) 和 **2-1** (1.8 g, 9.8 mmol) 以及催化劑 4-(*N,N*-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.11 g, 0.9 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry CH₂Cl₂ 混合攪拌溶解，隨後加入 *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2.9 g, 14.1 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH₂Cl₂ 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ 8.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.08 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.49 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.46-7.32 (m, 6H,

Ar-H), 7.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (s, 1H, Ar-H), 6.96 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 6.88 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 5.11 (s, 2H, OCH_2), 4.08 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 1.73 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2CH_2), 1.41-1.23 (m, 18H, CH_2), 0.92 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3).

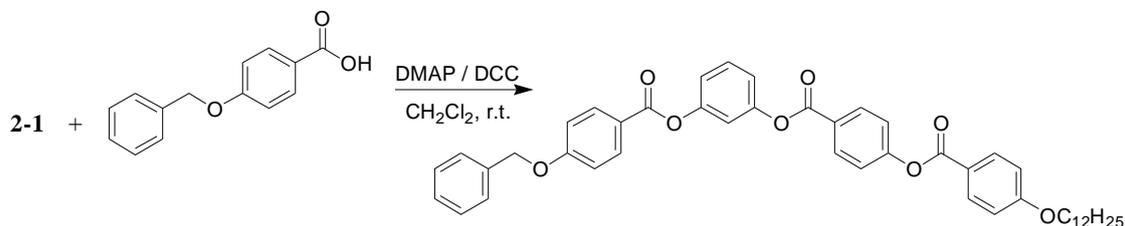
2-2



以適量溶劑 THF，將化合物 **2-2'** (3 g, 4.9 mmol) 溶於 500 mL 雙頸瓶內，加入 10% Pd-C 催化劑 (0.3 g)，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 CH_2Cl_2 洗滌趁熱過濾，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；隨後運用 n-hexane/tetrahydrofuran 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ 8.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.40 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.22 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.03 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.71-6.66 (m, 3H, Ar-H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, OCH_2), 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.47-1.28 (m, 18H, CH_2), 0.88 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, CH_3).

2-3'

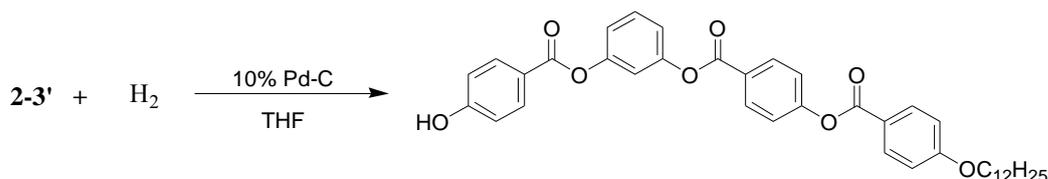


合成方法與 **2-2'** 合成相似。Quantities: 化合物 **2-1** (3.0 g, 5.8 mmol) 和 4-(benzyloxy)benzoic acid (1.25 g, 5.5 mmol)，在 DMAP (0.07 g, 0.57 mmol) 和 DCC (1.7 g, 8.2 mmol) 條件下，得白色固體，

產率 57%。

^1H NMR (300 MHz, dioxane) δ (ppm): 8.28 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47-7.29(m, 10H, Ar-H), 6.98-6.90(m, 3H, Ar-H), 6.90-6.81(m, 4H, Ar-H), 5.06 (s, 1H, $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.06(t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1.83 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1.56-1.25(m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0.88(t, $J = 4.8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

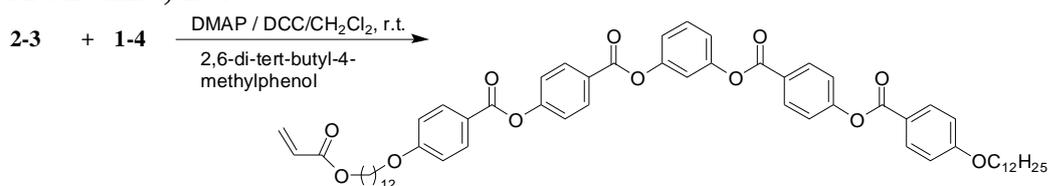
2-3



合成方法與 **2-2** 合成相似。Quantities: 化合物 **2-3'** (3 g, 4.1 mmol), 10% Pd-C (0.3 g) 催化劑, 得白色固體, 產率 80%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.24 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.57 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.52(d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.16(m, 3H, Ar-H), 7.14 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1.44-1.21 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

ACBenz5, 2-4

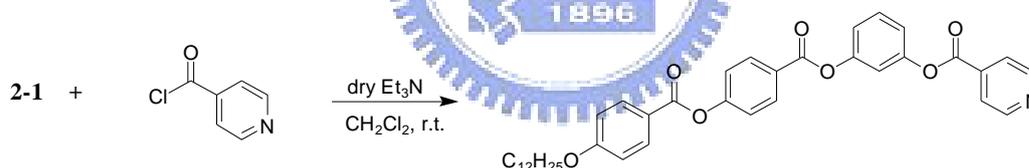


取化合物 **1-4** (0.7 g, 1.9 mmol) 和 **2-3** (1.3 g, 2.0 mmol), 以及抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 和催化劑 DMAP (0.11 g, 0.9 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內, 預先抽真空約一小時, 在氮氣系統下, 進行抽灌動作至少三次; 再加入適量溶劑 dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解, 在冰浴底下加入 $\text{N,N}'$ -dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0.6 g,

2.9 mmol) 攪拌均勻，移除冰浴於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH_2Cl_2 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 60%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.25 (d, $J = 9$ Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (s, 1H, Ar-H), 7.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.19 (d, $J = 4.2$ Hz, 1H, Ar-H), 7.16 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.00 (d, $J = 6.6$ Hz, 4H, Ar-H), 6.29 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2$), 6.08 (m, 1H, $-\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 5.77 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H, $-\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 4.04 (m, 6H, $-\text{OCH}_2-$), 1.75 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 1.57 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2-$), 1.26 (m, 34H, $-\text{CH}_2-$), 0.84 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)
 EIMS: m/e 996; $\text{C}_{61}\text{H}_{72}\text{O}_{12}$ requires m/e 995; EA: Calcd for $\text{C}_{61}\text{H}_{72}\text{O}_{12}$: C, 73.47; H, 7.28;. Found: C, 73.96; H, 7.21.

2-5(III12)



取化合物 **1-2** (3 g, 5.78 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，在氮氣系統下，迅速加入 Isonicotinoyl chloride (0.98g, 6.94 mmol) 後，再打入 8.68ml dry triethylamine，室溫下反應 3 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純

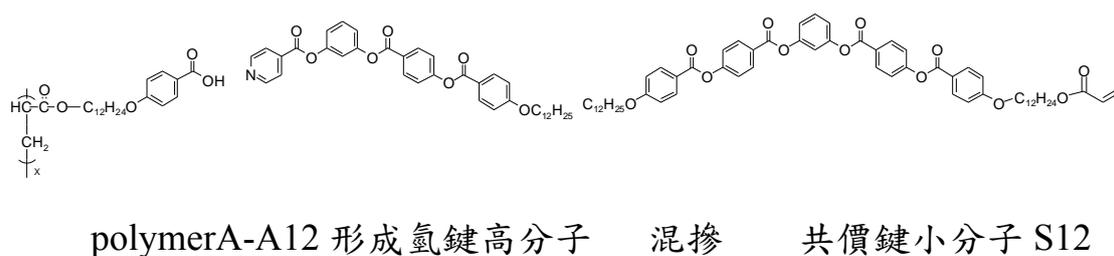
下抽真空，至少 3 小時，然而在氮氣系統下，進行抽灌動作，至少 5 次。將此反應瓶加熱 60 °C 迴流反應 24 小時。待反應完全，先冷卻回室溫，將反應完混合物，以滴管逐滴滴入強烈攪拌乙醚溶液進行再沉澱。以抽氣過濾得白色固體。可再以適量 THF 溶解再以相同方法做再沉澱二次，最後所得沉澱物於 40 °C 真空烘箱中抽乾 24 小時。統整於 Table 2-4.1。

Table 2-4.1. 聚合物的聚合條件

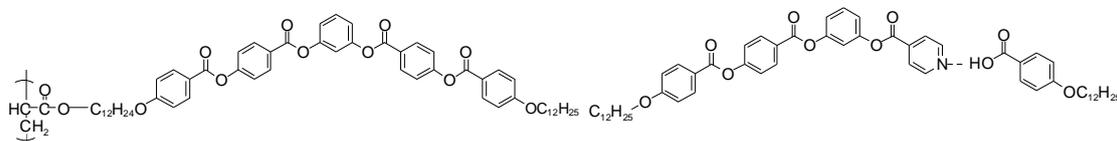
polymer	feed molar ratios	weight of monomers(mg)		weight of AIBN ^a (mg)	volume of THF(mg)
	A : B	A	B		
HA1B0	1:0	800	0	10.5	4.00
HA0B1	0:1	0	800	3.95	4.00

^a AIBN 再結晶：以乙醇在常溫下將 AIBN 溶解至飽和溶液，置於冷凍櫃中使其再結晶，將結晶快速過濾之後，由於結晶中可能包覆乙醇及水，以低沸點溶劑如乙醚溶解晶體，再以無水 MgSO₄ 乾燥、過濾，在室溫下以旋轉濃縮機除去溶劑並上真空抽乾，純化得到白色 AIBN 固體，立即使用，以確保反應性。

Scheme IV 與氫鍵混摻示意圖



氫鍵高分子配共價鍵小分子命名 HxSy 系列(x/y=1/0、15/1、10/1、5/1、1/1、1/5、1/10、1/15)



polymerB 為共價鍵高分子 混摻 III12-A12 形成之氫鍵小分子

共價鍵高分子 配氫鍵小分子 III12 +A12=H 命名 BxHy 系列

(x/y=1/0、15/1、10/1、5/1、1/1、1/5、1/10、1/15)

混摻流程

1. 利用高精度天平(誤差 0.1mg)取 90-10mg 之氫鍵或共價鍵高分子 (A 或 B)，與 10-90mg 之共價鍵或氫鍵小分子 (S12 或 III12 +A12) 分別混合成 1 : 0、15 : 1、10 : 1、5 : 1、1 : 1、1 : 5、1 : 10、1 : 15、0 : 1，共九種比例混摻物。取名為 HxSy 或是 BxHy (x/y : 氫鍵或共價鍵高分子/共價鍵或氫鍵小分子之比例)，依比例不同所取之氫鍵及共價鍵液晶量不同，使總重量約在 100mg 即可。
2. 將混摻完畢之混合物加入 DCM(可適量加入 THF)，置於超音波洗淨器上震動約 10 分鐘，使樣品完全融於溶劑中，使溶劑為澄清透明。
3. 將混合好之混摻物溶劑置於加熱台上，將溫度控制為 60 °C，靜置 1~2 天等溶劑揮發完畢即可作為性質量測所需之樣品。



3-1 合成機制探討

3-1-1 Williamson 醚化反應

Williamson 主要是將羥基化合物轉變成直鏈醚類的反應。首先，藉由醇類和鈉鹽反應，形成共軛鹼(alcoxide)，再與鹵烷化合物（典型為一級），進行 SN_2 反應。反應機制見 Fig.3-1-1.1：

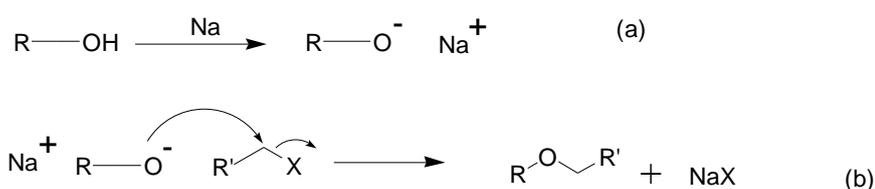


Fig.3-1-1.1 SN_2 反應反應機制，(a)脫氫，形成共軛鹼 (b) 共軛鹼攻擊鹵烷化合物，直鏈醚類形成

3-1-2 脫水反應

此反應能快速且有效地將酸和酚縮合成酯基，且產率一般在 40% 以上。 N,N' -dicyclohexylcarbodiinide (DCC) 的使用儘量在冰浴下緩慢加入，反應後產生的 dicyclohexylurea (DCU) 可藉由過濾除去大部份，剩餘微量的 DCU 利用甲醇做再結晶除去。最常以二氯甲烷作為溶劑，但若反應物不溶於二氯甲烷，也可用 dimethylformamide (DMF) 或 tetrahydrofuran (THF) 替代。此反應中分為二個步驟，步驟一：酸基與 DCC 先酯化產生一個較好的離去基；步驟二：羥基再以氧原子上的孤對電子作親和攻擊，酯化物生成 DCU。若羥基攻擊性差或反應中有水存在，則反應會停留在步驟一，故反應必須保持在

真空系統下，以抽真空和灌氮氣各三次動作，確保無水狀態，溶劑也須蒸餾過，DCC 量不可過多，最好控制在 1.5 當量，才不會在純化產物時，造成困擾。反應機制，如 Fig.3-1-2.1 所示：

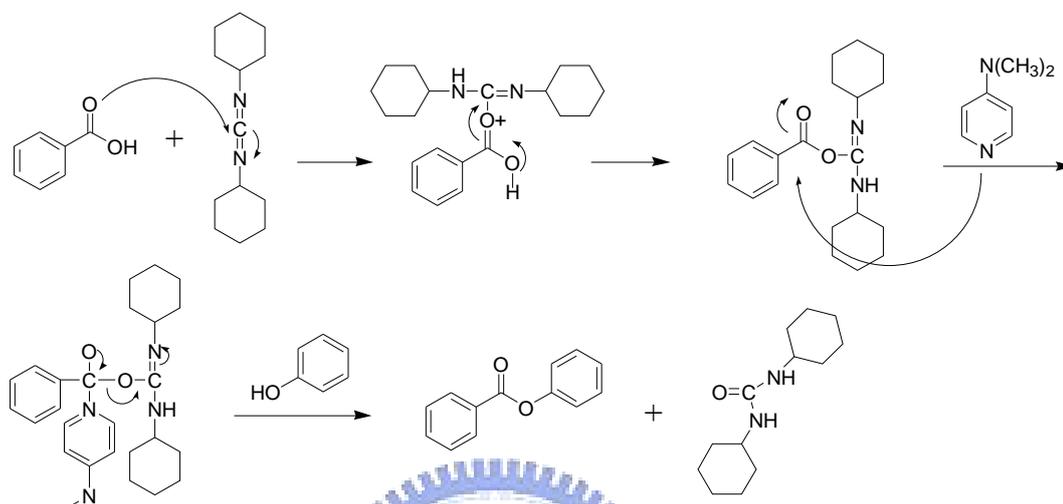


Fig.3-1-2.1 脫水反應機制，1. 羧基與 DCC 先行酯化產生一個離去基；2. 羥基再以氧原子上的孤對電子作親和攻擊，生成 DCU

3-1-3 Suzuki Coupling

此反應乃藉 Pd 催化結合有機硼酸與鹵化物。近年來催化劑與反應條件開發擴展運用可能性，以致於作用領域不再限制在芳香族羥基，也包含脂肪族烷基、烯基與炔基化合物。有機硼、硼酸酯或 potassium trifluoroborates 可用來取代反應硼酸，相同地，有些擬鹵化物 (如 triflates)，也可用來當作偶合反應物。Suzuki 偶合反應最大特點在硼酸必須具有反應活性，使有機配位基增強極性，有利於 transmetallation 進行。反應機制，如 Fig.3-1-3.1 所示：

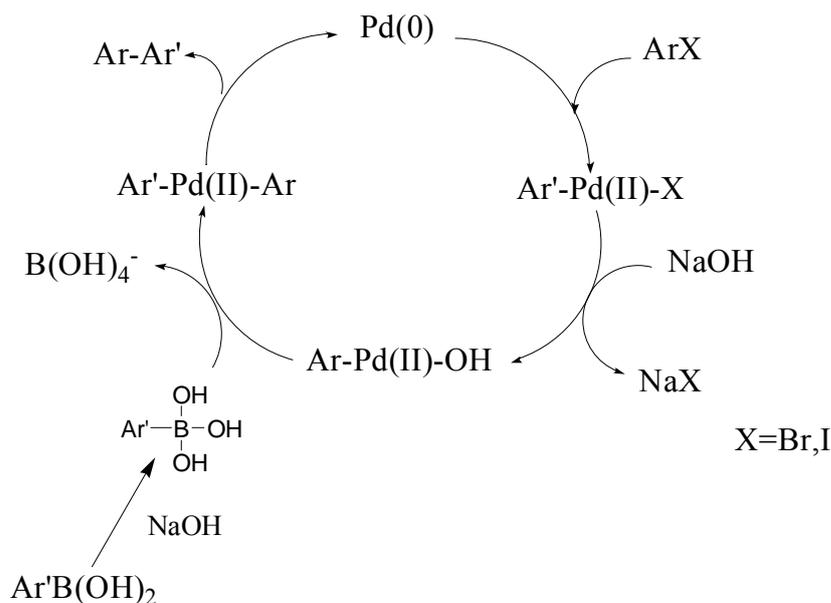


Fig.3-1-3.1 Suzuki Coupling 反應流程圖

為了鑑定本實驗所使用之液晶混合物之液晶相，故取所有液晶分子系列做偏光顯微鏡 (POM)，示差掃描熱量計 (DSC)，X-ray 粉末射線繞射儀 (PXRD)，以及三角波法做光電量測並探討其性質，將於後面詳述。

3-2 單氫鍵高分子與共價鍵香蕉型液晶分子混摻 (HxSy) 之探討

延續實驗室研究，本實驗成功合成出，共價鍵連接的小分子香蕉型液晶，並且，利用單氫鍵高分子與共價鍵香蕉型液晶分子混摻，希望在不同混摻比例，仍然帶有液晶性質，甚至能夠改良部分性質，以達到實際上的應用，而小分子香蕉型液晶結構的組合，如下列敘述：其設計結構，如 Fig. 3-2.1 所示，研究當分子單邊吸引力較大不對稱結構，對於彎曲型分子液晶相堆疊影響。結合偏光顯微鏡 (POM)、

示差掃描熱量計 (DSC)、X-ray 繞射 (XRD) 及光電量測，得以鑑定其液晶相與光電性質。

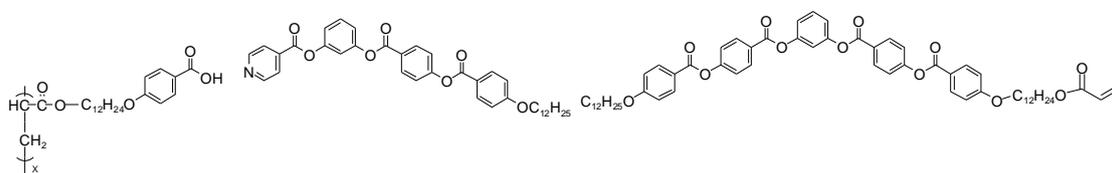
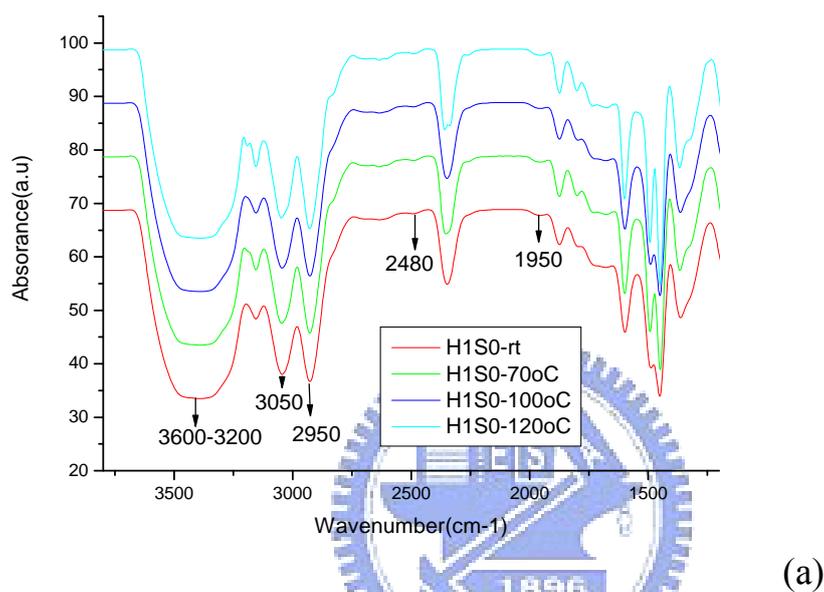


Fig. 3-2.1 氫鍵高分子配共價鍵小分子命名 HxSy 系列(x/y=1/0、15/1、10/1、5/1、1/1、1/5、1/10、1/15)

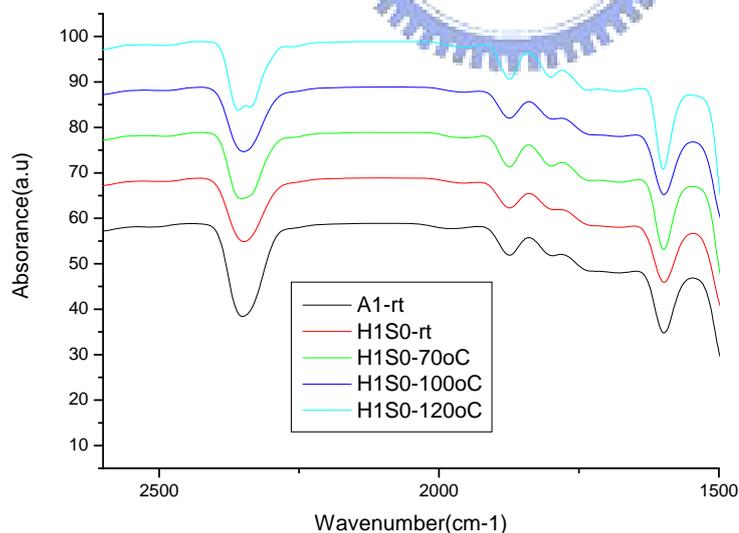
3-2-1 高分子氫鍵判定

氫鍵作用力一直在超分子界廣受運用，主要歸功於合成步驟簡單化。以本實驗為例，僅需分別合成出質子受體與質子予體，再分別以當量比 1:1 共同溶於 DCM 及 THF，待溶劑自然揮發後，即形成氫鍵錯合物。一般而言，最常用來偵測分子是否含有氫鍵非紅外線光譜儀 (IR) 莫屬。以小分子氫鍵香蕉型液晶 H1S0 為例，如 Fig.3-2-1.1(a) 的 IR 光譜展現吡啶-羧酸錯合物特徵峰， 2480 、 1950 cm^{-1} 證實 O-H...N(Py) 氫鍵存在，再者在 2650 cm^{-1} 沒有出現特徵峰，代表並無形成酸基二聚物， $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 顯示 COOH 的存在， 3050 cm^{-1} 證實 Ar-H 存在， 2950 cm^{-1} 證實 R-H 存在，針對不同溫度測試，發現變化不大，也就是即便到了液晶溫度，氫鍵依然存在，溫度也許會減弱氫鍵間作用力，卻無法破壞此氫鍵。其他比例也是類似結果，故不一

一贅述。又從 Fig.3-2-1.1(b) 中比較 A1 與 H1S0，A1 為未配氫鍵之高分子，H1S0 為配氫鍵之高分子，譜圖大都相同，除了 A1 在 2500cm^{-1} 處比起 H1S0 略高，此乃是因為氫鍵作用力($\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$)分散了 carbonyl 的能量。



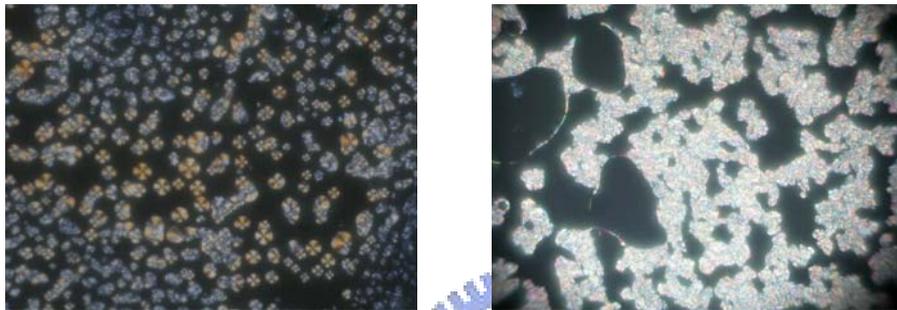
(a)



(b)

Fig.3-2-1.1 (a) H1S0 分別在室溫、 70°C 、 100°C 、 120°C IR 疊圖 (b) A1 在室溫與 H1S0 分別在室溫、 70°C 、 100°C 、 120°C IR 疊圖

除 IR 光譜判定氫鍵之外，亦可從偏光顯微鏡觀察，若出現相分離現象，代表配氫鍵的效果不佳。**H1S15** 顯現具有十字刻痕環形區域(見 Fig.3-2-1.2(a))，施加一剪應力出現 schlieren 紋理 (如 Fig.3-2-1.2(b))，典型極性層列 C 相 (SmCP)。所有 HxSy 系列，其紋理為下 Fig.3-2-1.3，在熔融狀態下顯現雙折射，並具有流動性。



(a)

(b)

Fig. 3-2-1.2 H1S15 在兩載玻片間觀察到之 POM 紋理圖 (a)十字紋裡圖 (b)施一剪應力 schlieren 紋理圖(100 °C, cooling, 400X)



(a)

(b)

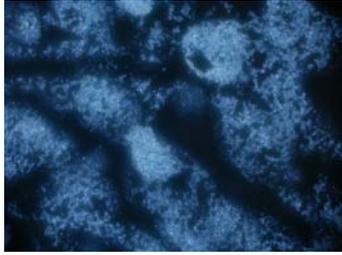
(c)



(d)

(e)

(f)



(g)

Fig. 3-2-1.3 HxSy 在兩載玻片間觀察到之 POM 紋理圖(a)H15S1 (b) H10S1 (c) H5S1 (d) H1S1 (e) H1S5 (f) H1S10 (g) H1S15 (100 °C, cooling, 400X)

3-2-2 DSC 量測

液晶熱性質藉由示差掃描熱量計 (DSC) 來量測其相變溫度與熱焓值變化 (詳見附錄 A)，由於 DSC 僅能獲得相轉移溫度及其熱焓值，故以偏光顯微鏡觀察溫度範圍為基礎，再利用 DSC 進一步確定高分子液晶溫度。從下表可以看出，氫鍵高分子配共價鍵小分子，當共價鍵小分子比例上升，液晶相愈顯著，有 SmCP phase，這是經過 DSC，PXRD 及光電量測所得到的結論。當共價鍵小分子比例為最大時(H1S15)，會有最廣的液晶相範圍，約有 30°C。

液晶熱性質藉由 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 來量測其相變溫度與熱焓值，並由偏光顯微鏡輔助來判定液晶相，從 Table 3-2-2.1 及 Figure 3-2-2.1 可知，基本上在 pom 中各個比例都可以看到液晶相，在兩玻璃片上施加壓力，可以看到雙折射的現象，但是對 H15S1~H5S1，DSC 中看不到明顯 peak，XRD 也打不到，所以不知

為何種液晶相；至於 H1S1，雖然 XRD 打不到，可從 DSC 量得熱焓值大於 5 知道，應該是屬於層列相，因為一般熱焓值若小於 5，屬於 N 相；當共價鍵小分子大過氫鍵高分子，在升溫過程中，液晶溫度隨著共價鍵比例上升而下降，但是液晶溫度範圍也隨之下降，這是缺點；而在降溫過程，液晶溫度亦隨著共價鍵比例上升而下降，液晶溫度範圍在此維持約 30°C 左右，這樣看來似乎 H1S5 性質最好，但除了熱性質研究，電性方面則是 H1S15 顯著，所以，以下研究都是針對 H1S15 做研究。

Table 3-2-2.1HxSy 相轉移溫度(°C)及熱焓值 (J/g)

	phase sequence
H15S1	Cr 92.5 X^a 120.1 Iso
	Iso 119.4 X^a 74.7 Cr
H10S1	Cr 91.4 X^a 118.2 Iso
	Iso 116.4 X^a 71.5 Cr
H5S1	Cr 90.3 X^a 117.6 Iso
	Iso 115.4 X^a 74.7 Cr
H1S1	Cr 98.3(27.0) SmC 127.0(9.9) Iso
	Iso 124.4(-10.3) SmC 86.7(-26.8) Cr
H1S5	Cr 96.2(24.7) SmC 128.3(9.1) Iso
	Iso 125.2(-12.7) SmC 85.3(-23.6) Cr
H1S10	Cr 97.8(46.9) SmCP 118.1(16.7) Iso
	Iso 110.0(-16.8) SmCP 93.7(-43.6) Cr
H1S15	Cr 100.3(46.2) SmCP 110.5(14.7) Iso
	Iso 105.7(-13.7) SmCP 76.7(-45.9) Cr

a = phase transition observed by POM only; X = undefined LC phase; Cr = crystal state; SmCP = polar smectic phase; Iso=isotropic phase.

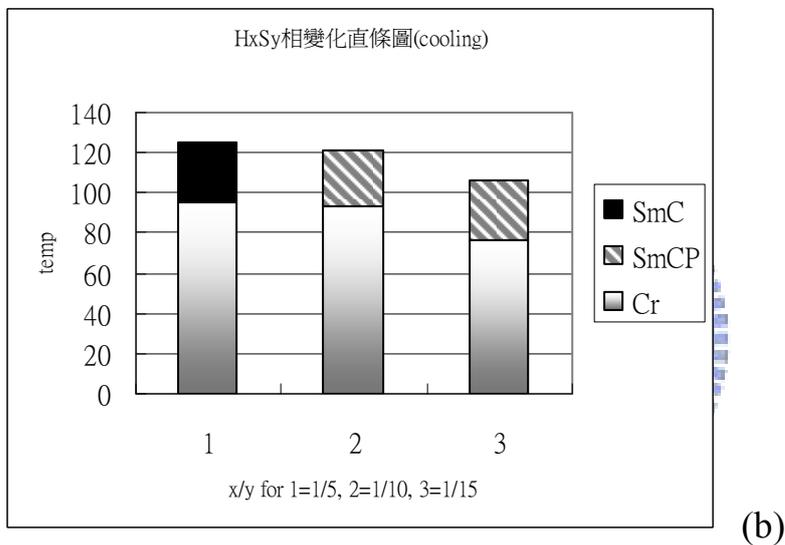
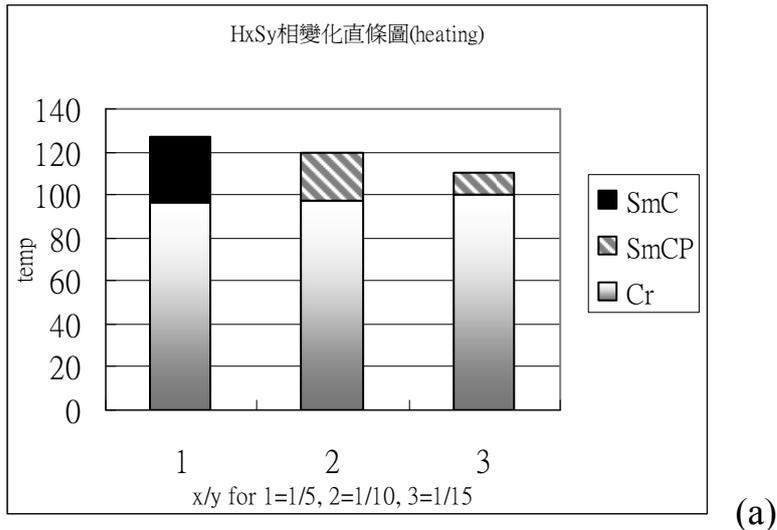


Figure 3-2-2.1 (a)升溫 (b)降溫 氫鍵彎曲型分子的相轉移溫度; 灰色部份表示結晶態, 黑色部份表示 Sm phase, 條紋表示 SmCP(針對 HxSy $x/y=1/5, 1/10, 1/15$)

以 **H1S15** 為例, Fig. 3-2-2.2 DSC 溫度曲線圖, 升溫過程出現二個相轉移峰, 偏光顯微鏡觀察到液晶相溫度與 DSC 相轉移峰對照相符。**H1S15** 高分子單純為 Smetic phase。

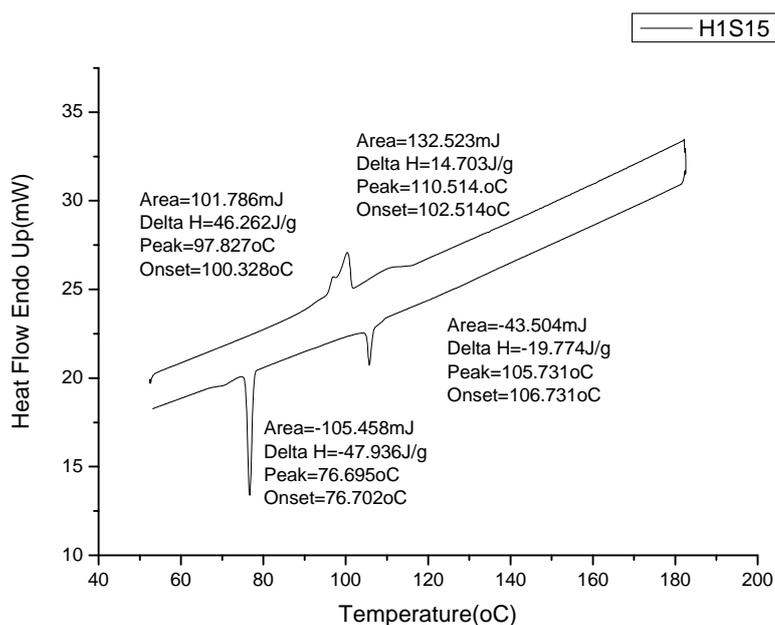


Fig. 3-2-2.2 H1S15 的 DSC ($10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$)

3-2-3 POM 觀察

本實驗分別取比例為 1 : 0、15 : 1、10 : 1、5 : 1、1 : 1、1 : 5、1 : 10、1 : 15、0 : 1(前者為共價鍵高分子，後者為氫鍵小分子)觀察之，發現從等向性液體降溫到液晶相時從 POM 下觀察到 broken fan-liked 及 circular domain 紋理圖，以 HxSy 系列為例(Fig. 3-2-3.1)。故可能為層列相，再由電性量測及 PXR D 等量測可以發現為 SmCP phase。另外，隨共價鍵小分子比例增加，液晶中的 fan domain 及 circular domain 會漸漸變小，在全部共價鍵時達到最小，由此可知本系列混合均勻，並可利用混摻比例調整 domain 大小。HxSy 於各個比例均有液晶相。

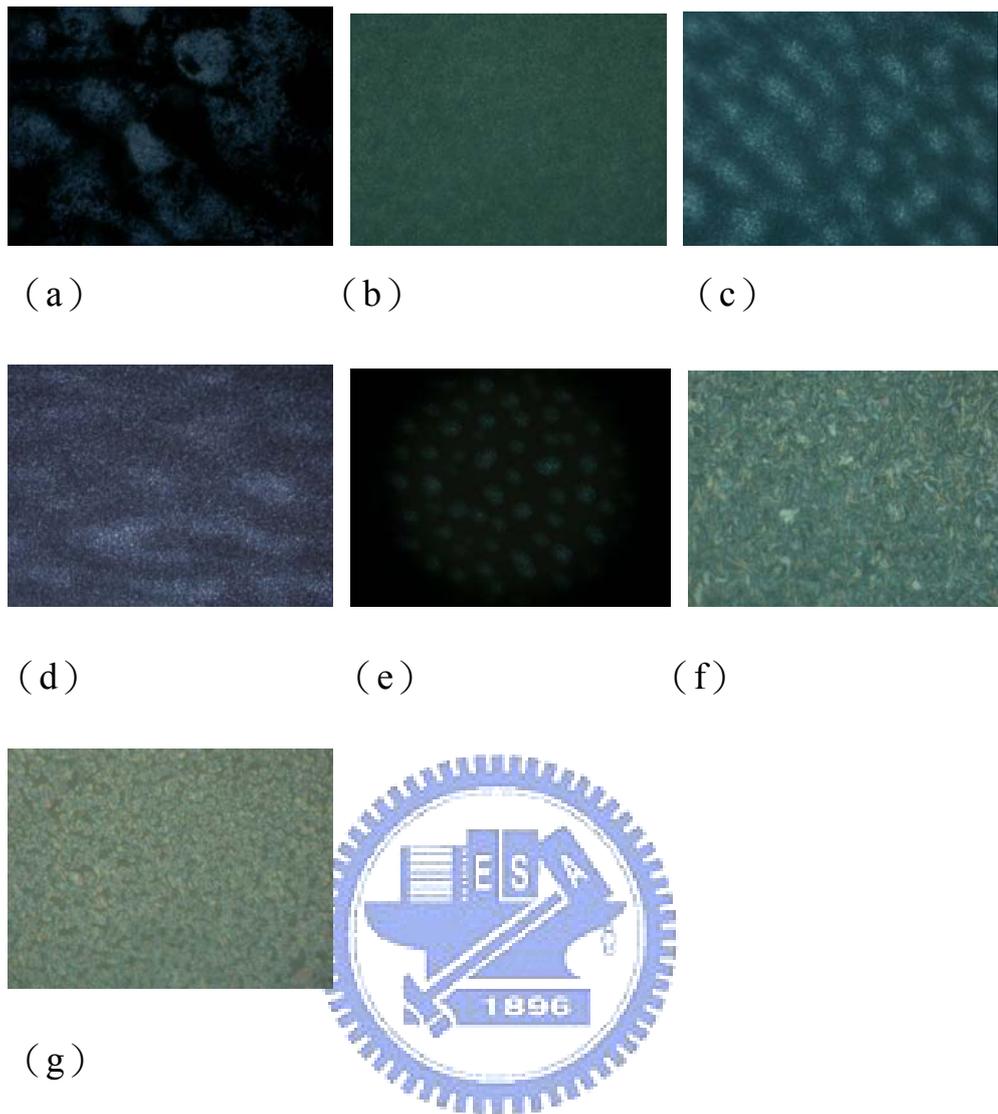


Fig. 3-2-3.1 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) 分別表示 H15S1, H10S1, H5S1, H1S1, H1S5, H1S10, H1S15 從 140 °C (isotropic state) 降溫到 liquid crystalline state 所拍到的紋理圖。(cooling, 400X)

3-2-4 PXRD 量測

XRD 量測，目的為：1、鑑定液晶相；2、證明所有系列為混合均勻物質；3、探討混合比例與液晶 d-spacing 的關係。根據上述實驗會發現隨著共價鍵小分子含量增加，液晶行為會愈趨明顯，當共價鍵

小分子比例大於氫鍵高分子，XRD 才有訊號，且愈趨明顯，也就是說，H1S1、H1S5、H1S10、H1S15，才打的出來，根據 table 3-2-4.1 為 HxSy 系列混摻具液晶相之樣品於降溫至液晶相時所測得之 PXRD 整理出之 d-spacing 圖表。發現隨著共價鍵小分子比例上升，d-spacing 會隨之下降，表示分子傾角上升。另外，針對 H1S15，它的溫度範圍最廣，可改變溫度看其變化，經過疊圖後如 Fig. 3-2-4.1 所示：

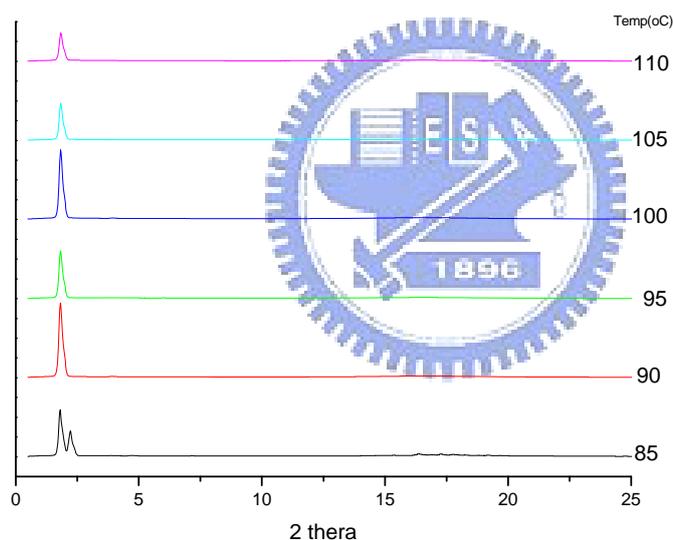


Fig. 3-2-4.1 H1S15 在不同溫度下的 XRD 疊圖

Table 3-2-4.1 A1B0 的 d-spacing HxSy x/y=1/1 1/5 1/10 1/15

comp.	index	d-spacing(Å)	T _{XRD} (°C)	T _{iso} -T _{XRD} (°C)
A1B0	(1 0 0)	41.3	110	10
	(2 0 0)	20		
	(3 0 0)	13.4		

H1S1	(1 0 0)	45.5	95	9
	(2 0 0)	20.8		
	(3 0 0)	14.3		
H1S5	(1 0 0)	42	100	10
	(2 0 0)	20.5		
	(3 0 0)	13.5		
H1S10	(1 0 0)	41.8	100	10
	(2 0 0)	20.1		
	(3 0 0)	13.2		
H1S15	(1 0 0)	41.3	105	8
	(2 0 0)	20.3		
	(3 0 0)	13		

T_{iso} =isotropic temperature T_{XRD} =using XRD temperature

從 Fig. 3-2-4.1 可看的出來，在同一系列下，改變溫度，基本上，對 d-spacing 改變不大，只是訊號強度隨溫度上升而下降，可能是因為當溫度上升，分子擾動大，所以訊號較弱。從 Table 3-2-4.1 中可以看出，四個系列中含 60wt% 共價鍵混摻以上的液晶分子都具有典型的層列相，即是在小角度的地方有一根主要而尖銳的繞射峰，而廣角的地方有一寬廣而平緩的的繞射峰。

再將其中 H1S15 拿出來討論，結果顯示在 Fig. 3-2-4.2，在液晶相之 X-ray 繞射圖，顯示有兩個明顯繞射峰，分別為 (001)、(002) 繞射晶面，其 d-spacing 值比例為 1 : 1/2，此乃薄層狀 (lamellar) 結構。而從分子模擬做出的長度與 X-ray 繞射計算出的 d-spacing 比較，發現雖然本實驗均為混合物故無法確實得知其傾斜角，不過任一

混合物最大的 d-spacing 均小於任一純物質的分子長度，故知混合的分子傾斜，為層列 C 相。另外根據文獻^[31]記載，傾斜角變大代表 SmCP phase 越穩定，本實驗中各系列均隨共價鍵比例增大而使 2 theta 值變大，代表 d-spacing 變小，雖為混合物無法確實算出傾斜角，不過也可以看出傾斜角有變大的趨勢，故加入共價鍵液晶的確有助於穩定所產生的反鐵電相。

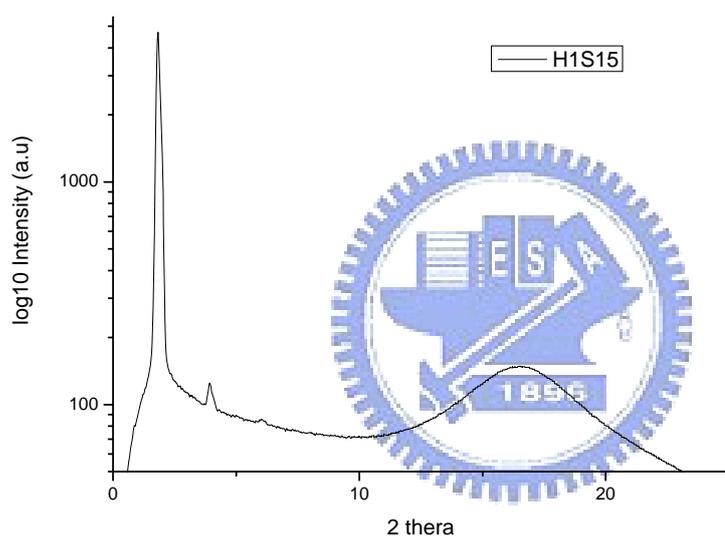


Fig. 3-2-4.2 H1S15 在 105°C 時的 XRD (cooling)

另外，各個樣品的繞射圖譜在小角的地方都只有一個主要的繞射峰，並無表現層狀結構之外的其他繞射峰，代表混合均勻。其三，各支分子主要的繞射峰均隨著 S 系列濃度增加而 2 theta 角變大，至純 S 系列時達到最大，為一合理現象，換句話說，所有混合物之 SmCP 相為共價鍵液晶誘導產生，共價鍵液晶對那些未能成功誘導出鐵電相之

液晶混合物有深刻影響。

3-2-5 光電研究

3-2-5-1 液晶之填充

首先將液晶充填於 ITO 液晶空盒 (cell) 中，其液晶空盒的規格為：polyimide 配向層，為反平行配向、Cell gap 為 $9\mu\text{m}$ 、電極面積為 0.25 cm^2 ，液晶空盒兩端開口。先將真空烘箱加熱至化合物 isotropic 溫度，再將化合物置入真空烘箱，再以真空幫浦抽真空，藉此毛細現象，將液晶灌進空盒中，持續數分鐘後再緩慢破真空，重覆進行抽真空破真空動作，直到液晶填充整個電極面為止，最後再將溫度降回室溫後取出，如示意 Fig. 3-2-4-1.1 所示：

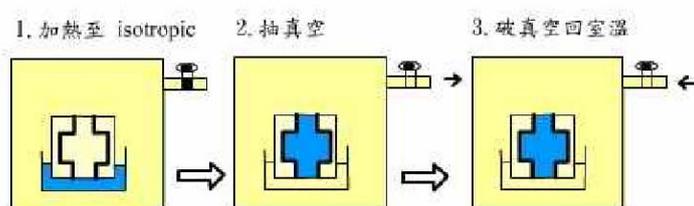


Fig. 3-2-5-1.1 將液晶材料灌進試片流程 1. 加熱至 isotropic 2. 抽真空
3. 破真空回室溫

3-2-5-2 光電量測之裝置

常用於量測自發極化值的方法有：三角波法 (triangular wave method)、場反轉法 (field reversal method) 以及電橋法

(Sawyer-Tower diamond bridge method)，本論文自發極化值 Spontaneous Polarization value (Ps值) 量測一律使用三角波法。其量測裝置，如Fig. 3-2-5-2.1 所示，在液晶元件二端施加經放大器放大三角波交流電，並且將液晶元件串聯已知大小電阻，自發極化值改變造成電流變化，再藉串聯到示波器偵測，將所得電流對時間面積積分，利用自發極化值與電流關係式，如式3-2-5-2.1所示：

$$Q' = \int_0^t I_p dt = A \times \int_0^t \frac{dP_s}{dt} dt = A \times (\pm) P_s \times 2$$

式 3-2-5-2.1 Q：電量 (nC)、A：電極面積 (cm²)、t：時間(sec)、P_S：自發極化值(nCcm⁻²)。

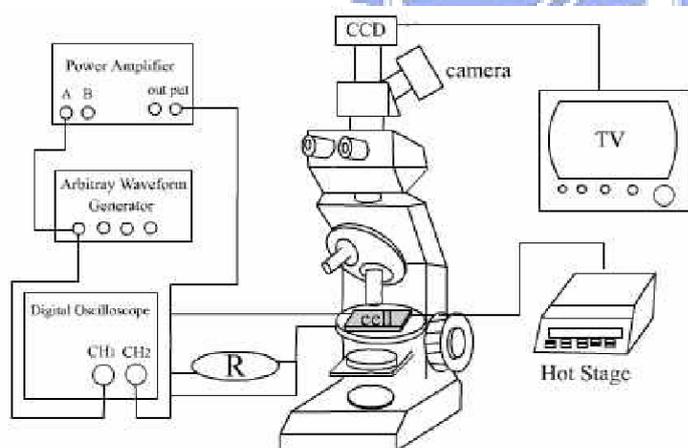


Fig. 3-2-5-2.1 測量電流回應值的實驗裝置

可計算出自發極化值大小。利用加熱器加熱至液晶溫度，配合 POM 觀察液晶相。

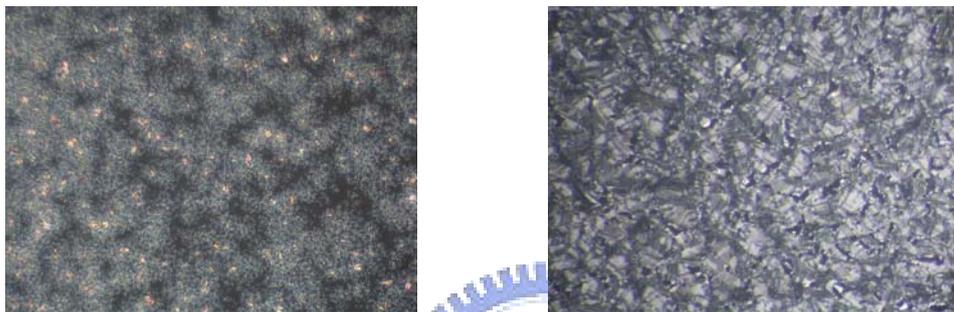
對於電性量測主要可分為兩大部分，針對液晶相較顯著的比例，改變電壓值，測量其 Ps 值，其二是針對液晶相最顯著，液晶溫度範

圍最廣的部份，改變溫度測其 P_S 值，再觀察其變化。實驗室學長姊也曾改變頻率，觀察 P_S 值變化，發現沒有明顯趨勢，但是不可太小，較易使液晶材料因轉換太快而破壞，亦不可太大，會測量不到 P_S 值，所以，大概控制在 100HZ~300HZ 之間為最佳。

可確定本實驗的樣品是鐵電或是反鐵電液晶，或只是普通的具 Smectic C phase 之液晶。本實驗條件統一取電壓為 300Vpp，頻率為 200Hz 之三角波，從 isotropic state 降溫至液晶相溫度時的電壓回應值，所有具 SmCP phase 之液晶的電壓回應值圖與當時的偏光顯微鏡下拍到的照片可見 Fig. 3-2-4-2.3，可以見到 H1S10 及 H1S15 的電壓回應皆為兩根峰值，為典型反鐵電液晶。再者，將樣品施加電場後可以見到十字暗紋與偏光片呈 45° ，為向斜 (synclinic) 故為 $SmC_S P_F$ ，其中下標“S”代表 synclinic，“F”代表 ferroelectric。去除電場後十字暗紋與偏光片平行，為背斜 (anticlinic) 故為 $SmC_A P_A$ ，其中左方下標“A”代表 anticlinic，右方下標“A”代表 antiferroelectric，在此，HxSy 系列難以取得這類型 POM，只能比較通電與不通電卻有不同，見 Fig. 3-2-4-2.2。另外，因為從 X-ray 可以得知混合物為 SmC phase，而香蕉型液晶 $B_1 \sim B_7$ 諸相中具有鐵電性質又是 SmC 排列的就只有 B_2 phase，故可以得知全系列有液晶相的混摻物皆為 B_2 phase。

再者，觀察 Fig. 3-2-5-2.2，可知通過高電壓後液晶 domain 大小

與混摻關係應是電壓誘導出 Ps 值同時也誘導出新的排列，與原來 domain 大小並無關係。取 H1S15 從未加電壓至 300Vpp 的 POM 圖作為解釋 (Fig. 3-2-5-2.3)，可知自然產生之扇狀紋理隨電壓增加逐漸變化成另一種 fan-like domain，雖然高電壓下新的扇狀紋理圖明顯增加，但是 Ps 值約在 240Vpp 後即趨於穩定，並不隨電壓而變化。

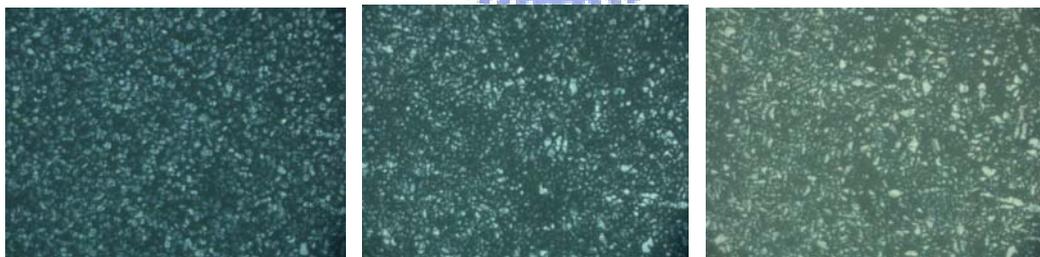


(a)

(b)

Fig. 3-2-5-2.2 H1S15 在降溫 POM 所見之紋理圖 V=210V f=200HZ

(a)on (b) off (100 °C, cooling, 400X)



(a)

(b)

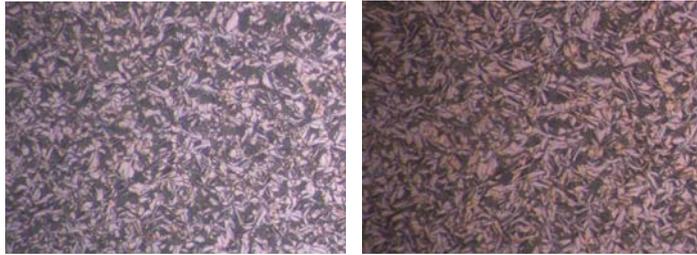
(c)



(d)

(e)

(f)



(g)

(h)

Fig. 3-2-5-2.3 H1S15 從 125 °C 降溫至 100 °C 時在頻率 200Hz，三角波下之偏光紋理圖：(a) 為 30Vpp 時，(b) 為 60Vpp 時，(c) 為 90Vpp 時，(d) 為 120Vpp 時，(e) 為 150Vpp 時，(f) 為 210Vpp 時，(g) 為 240Vpp 時，(f) 為從 240Vpp 去除電壓時。(100 °C, cooling, 400X)

將化合物 HxSy 加熱至 isotropic 溫度，再緩慢冷卻至液晶相溫度，施加電場為 $V_{pp} = 274 \text{ V}$ ，頻率 $f = 200 \text{ Hz}$ 之三角波，可在半週期內找到二個明顯電流回應峰，如 Fig. 3-2-4-2.4 所示，顯示為反鐵電切換 (switching) 行為，與文獻報導 BiphBz 反鐵電性質類似。此二個電流回應峰之面積積分，H1S15 估算自發極化值約 430 nCcm^{-2} ，H1S10 自發極化值則是約 280 nCcm^{-2} ，只要在液晶相溫度範圍之內， P_s 值與溫度變化無關，雖然在 isotropic-B₂ 交界狹窄溫度範圍內， P_s 值似乎隨溫度增加而增加，主要歸因於液晶分子接近 isotropic 時，分子受到熱擾動較大 (自由度大)，不利於穩定 B₂ 相的規則排列；當溫度進一步冷卻，液晶分子被穩定後， P_s 值變化就不明顯，如 Fig. 3-2-5-2.5 所示。

在測量 HxSy 系列時，當氫鍵高分子比例較多，測量不到 P_S 值，可能是液晶相不顯著，比較難抓，而當共價鍵小分子比例上升， P_S 值可以很輕易測量，而且顯著。發現當電壓升高，三角波間兩個回應值會出現，電壓到達一定值， P_S 值就會約略固定下來，不再變化，就如同 Fig. 3-2-3-2.6 所示一般。H1S15 估算自發極化值約 450 nCcm^{-2} ，H1S10 自發極化值則是約 280 nCcm^{-2} ，當 S(共價鍵小分子)比例更低時就無法量測到 P_S 值，所以大概可知此系列自發極值，和共價鍵小分子含量有關，比例愈小， P_S 值愈小，若想調配 P_S 值可從比例方面下手。

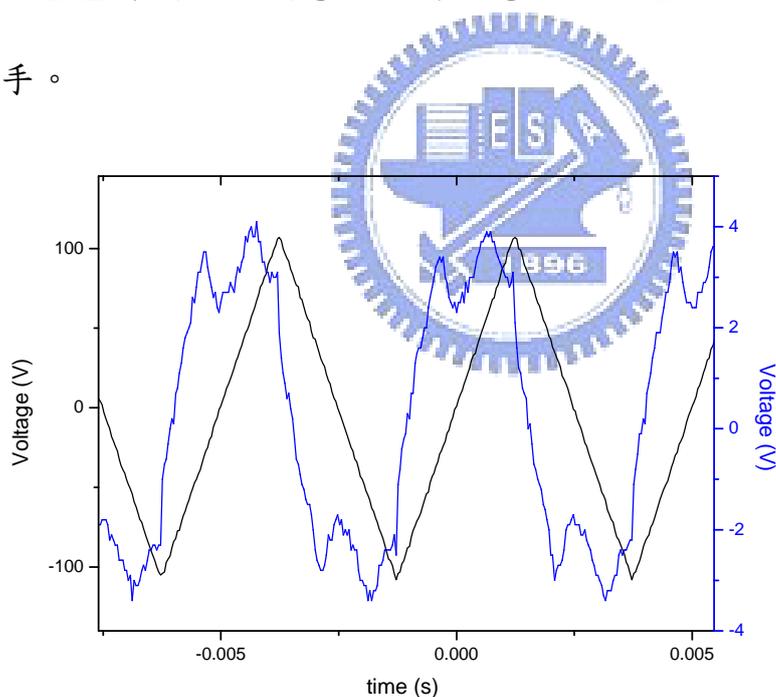


Fig. 3-2-5-2.4 H1S15 在三角波下時間對電壓做圖 ($V_{pp}=274V$
 $f=200\text{HZ}$)

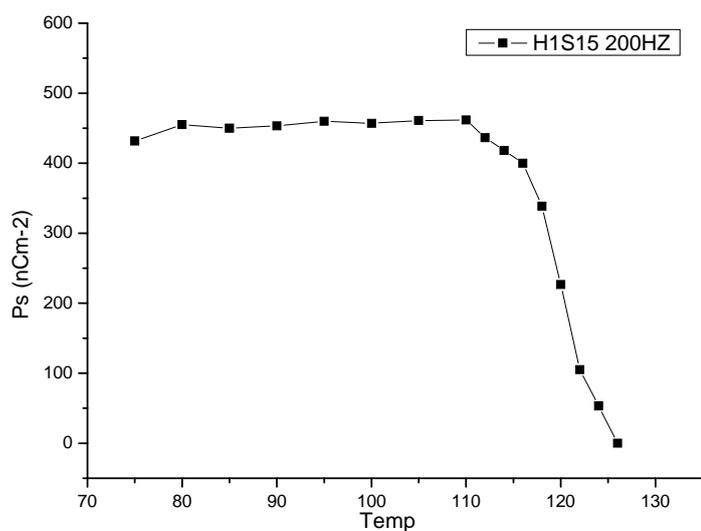


Fig. 3-2-5-2.5 H1S15 在三角波下量得 P_s 於不同溫度 ($V_{pp}=210V$, $f=200Hz$)

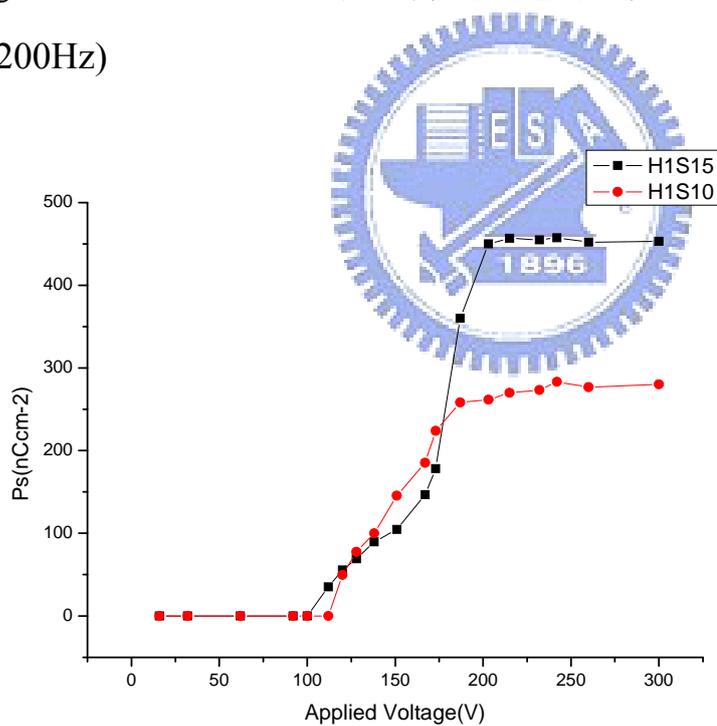


Fig. 3-2-5-2.6 H1S15、H1S10 三角波下不同電壓所對應之 P_s 值
(temp=105 °C, f=200Hz)

3-3 共價鍵香蕉型高分子與單氫鍵小分子混摻 (BxHy) 之探討

延續 3-2 研究，本實驗成功合成出，共價鍵小分子香蕉型液晶，進一步將其聚合，並且，利用氫鍵小分子與其混摻，希望在不同混摻比例，仍然帶有液晶性質，甚至能夠改良部分性質，以達到實際上的應用，其設計結構，如 Fig. 3-3.1 所示，結合偏光顯微鏡 (POM)、示差掃描熱量計 (DSC)、X-ray 繞射 (XRD) 及光電量測，得以鑑定其液晶相與光電性質。

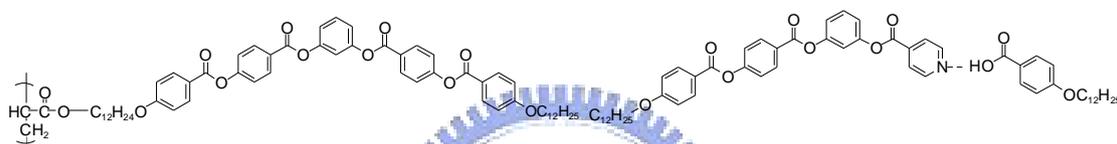


Fig. 3-3.1 共價鍵高分子 配氫鍵小分子 III12+A12=H 命名 BxHy 系列(x/y=1/0、15/1、10/1、5/1、1/1、1/5、1/10、1/15)

3-3-1 DSC 量測

實驗方法同 3-2-2 節所述，結果詳見附錄 A，溫度區間對混摻比例疊圖見 Fig. 3-3-1.1。

Table 3-3-1.1. BxHy相轉移溫度(°C)及熱焓值 (J/g)

of polymer

B15H1	Cr 124.2(25.9) Iso
	Iso 119.7(-27.6) Cr
B10H1	Cr 122.6 (38.3) Iso
	Iso 116.7 (-39.9) Cr
B5H1	Cr 119.9 (32.7) Iso
	Iso 114.7 (-28.5) Cr
B1H1	Cr 121.7 (33.6) Iso
	Iso 116.2(-27.1) Cr

B1H5	Cr 83.3(13.7) SmCP 95.5(19.4) Iso
	Iso 94.9(-36.7) SmCP 77.9(-15.9) Cr
B1H10	Cr 84.6(19.1) SmCP 98.1(39.7) Iso
	Iso 95.5(-47.8) SmCP 79.8(-19.54) Cr
B1H15	Cr 89.2(17.6) SmCP 99.3(56.4) Iso
	Iso 96.7(-45.2) SmCP 80.8(-15.8) Cr

a The transition to this phase was observed under the polarizing optical microscope and was too weak to be recognized in the DSC thermogram.

Cr=Crystal Sm=Smectic phase Iso=isotropic phase

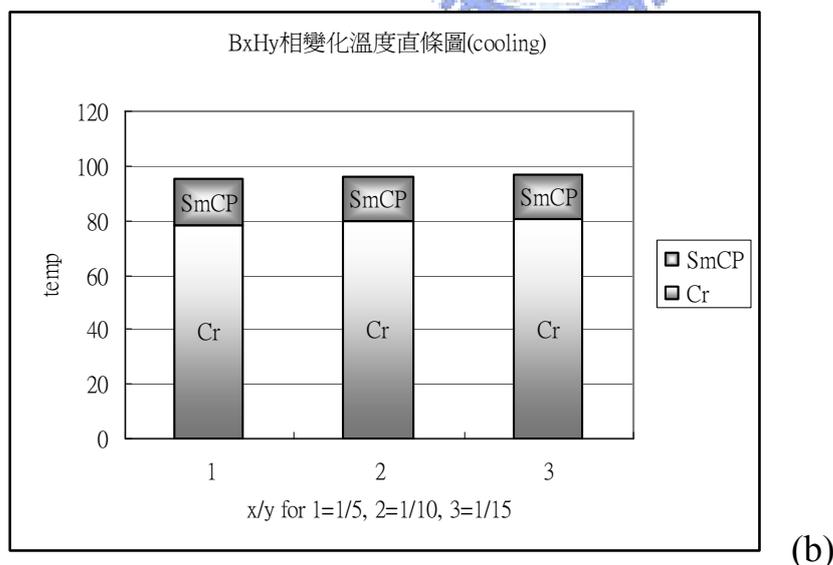
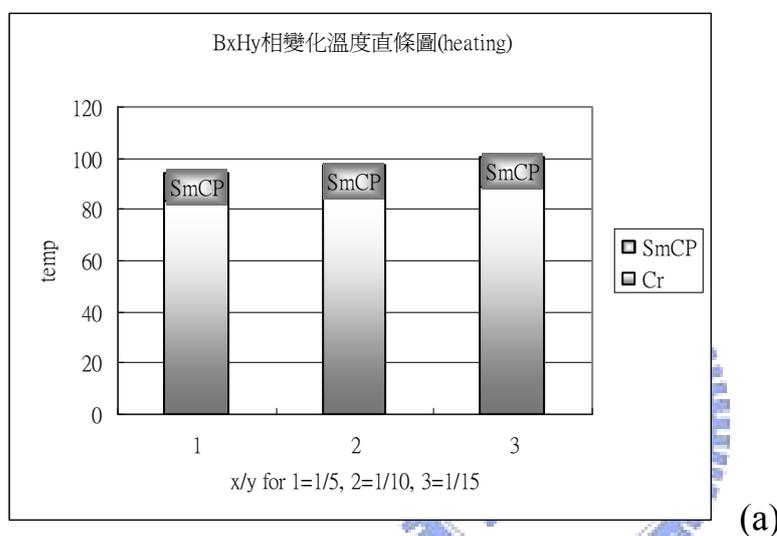


Figure 3-3-2.1 (a)升溫 (b)降溫氫鍵彎曲型分子的相轉移溫度; 淺灰部份表示結晶態, 深灰部份表示 SmCP(針對 BxHy x/y=1/5, 1/10, 1/15)

從 Table 3-3-1.1 可以看出，共價鍵高分子配氫鍵小分子，當氫鍵小分子比例上升，液晶相愈顯著，有 SmCP phase，這是經過 DSC，PXRD 及光電量測所得到的結論。當氫鍵小分子比例為最大時 (B1H15)，會有最廣的液晶相範圍，約有 16°C 。

從 Table 3-3-2.1 及 Figure 3-3-2.1 可知，基本上只有在氫鍵小分子比例較大時顯著，在升溫過程中，液晶溫度隨著共價鍵比例上升而稍微上升，液晶溫度範圍變化不大；而在降溫過程，液晶溫度亦隨著共價鍵比例上升而上升，液晶溫度範圍在此維持約 16°C 左右，不管是升溫或是降溫，液晶溫度雖然變大，不過是幾度的小變化，不算大缺點，而液晶溫度範圍都能維持一定範圍，而在降溫過程，普遍液晶溫度範圍都勝過升溫過程，可能是因為當溫度過了液態，幫助了液晶重新排列，所以降溫時，範圍變大，和 HxSy 系列一樣，除了熱性質研究，電性方面則是 B1H15 顯著，所以，以下研究都是針對 B1H15 做研究。

3-3-2POM 觀察

本實驗取各系列之 1:0、15:1、10:1、5:1、1:1、1:5、1:10、1:15、0:1 共價鍵混摻比例與純的單氫鍵液晶與共價鍵液晶觀察之，發現皆可從等向性液體降溫到液晶相時從 POM 下觀察到顆粒狀紋理圖，以 BxHy 系列為例 (Fig. 3-3-2)。故可能為層列相，再由

電性量測及 PXRD 等量測可以發現為 SmCP phase。另外，隨氫鍵小分子比例增加，液晶中的 fan domain 及 circular domain 會漸漸變小，在氫鍵比例最大時達到最小，由此可知本系列混合均勻，並可利用混摻比例調整 domain 大小。HxSy 於氫鍵小分子比例大於共價鍵高分子時有液晶相。

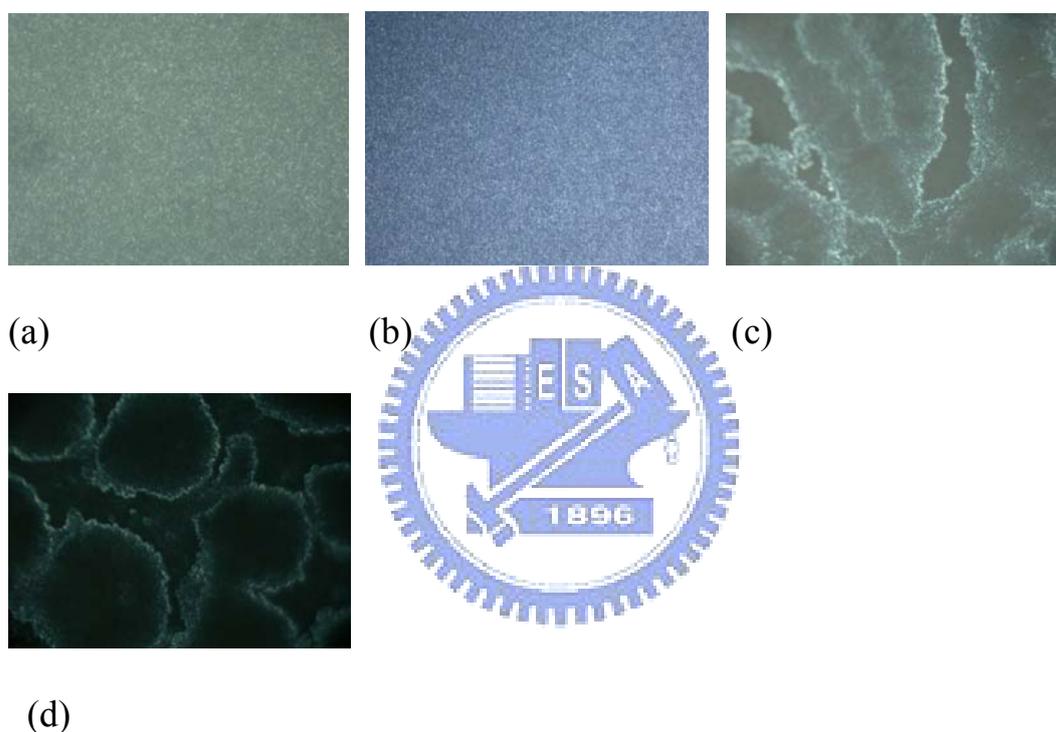


Fig. 3-3-2.1 (a), (b), (c), (d) 分別表示 B1H1, B1H5, B1H10, B1H15 從 140 °C (isotropic state) 降溫到 liquid crystalline state 所拍到的紋理圖

3-3-3 PXRD 量測

根據上述實驗會發現隨著氫鍵小分子含量增加，液晶行為會愈趨明顯，當氫鍵小分子比例大於氫鍵高分子，XRD 才有訊號，且愈趨

明顯，也就是說，B1H5、B1H10、B1H15，才打的出來，根據 table 3-3-3.1 為 BxHy 系列混摻具液晶相之樣品於降溫至液晶相時所測得之 PXRD 整理出之 d-spacing 圖表。發現隨著共價鍵小分子比例上升，d-spacing 會隨之下降，表示分子傾角上升。另外，針對 H1S15，它的溫度範圍最廣，可改變溫度看其變化，經過疊圖後如 Fig. 3-3-3.1 所示：

table 3-3-3.1 A0B1 BxHy x/y=1/5 1/10 1/15 的 d-spacing

comp.	index	d-spacing(Å)	T _{XRD} (°C)	T _{iso} -T _{XRD} (°C)
A0B1	(1 0 0)	38	120	10
	(2 0 0)	17.4		
	(3 0 0)	12.6		
B1H5	(1 0 0)	49.6	100	10
	(2 0 0)	31.7		
	(3 0 0)	18.3		
B1H10	(1 0 0)	52	105	10
	(2 0 0)	26.5		
	(3 0 0)	17		
B1H15	(1 0 0)	53.5	95	10
	(2 0 0)	26.9		
	(3 0 0)	17.6		

T_{iso}=isotropic temperature T_{XRD}=using XRD temperature

Fig. 3-3-3.1 可看的出來，如同 HxSy 系列，在同一系列下，改變溫度，基本上，對 d-spacing 改變不大，只是訊號強度隨溫度上升而下降，可能是因為當溫度上升，分子擾動大，所以訊號較弱。從 Table

3-3-3.1 中可以看出，四個系列中含 60wt% 共價鍵混摻以上的液晶分子都具有典型的層列相，即是在小角度的地方有一根主要而尖銳的繞射峰，而廣角的地方有一寬廣而平緩的繞射峰。

再將其中 B1H10 拿出來討論，結果顯示在 Fig. 3-3-3.2，在液晶相之 X-ray 繞射圖，顯示有兩個明顯繞射峰，分別為 (001)、(002) 繞射晶面，其 d-spacing 值比例為 1 : 1/2，此乃薄層狀 (lamellar) 結構。

而從分子模擬做出的長度與 X-ray 繞射計算出的 d-spacing 比較，發現雖然本實驗均為混合物故無法確實得知其傾斜角，不過任一混合物最大的 d-spacing 均小於任一純物質的分子長度，故知混合的分子傾斜，為層列 C 相。不同於 HxSy 系列，BxHy 系列的 d-spacing 似乎跟共價鍵與氫鍵比例較無關，隨共價鍵比例增大而使 2 theta 值變大，代表 d-spacing 變小，雖為混合物無法確實算出傾斜角，不過也可以看出傾斜角有變大的趨勢。

另外，各個樣品的繞射圖譜在小角的地方都只有一個主要的繞射峰，並無表現層狀結構之外的其他繞射峰，代表混合均勻。各支分子主要的繞射峰均隨著氫鍵濃度增加而 2 theta 角變小，為一合理現象，換句話說，所有混合物之 SmCP 相為共價鍵高分子誘導產生，共價鍵高分子對那些未能成功誘導出鐵電相之液晶混合物有深刻影響。

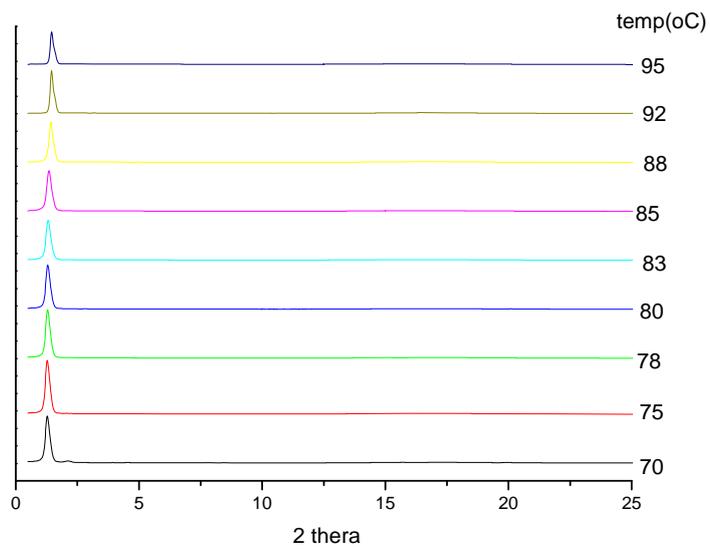


Fig. 3-3-3.1 B1H15 在不同溫度下的 XRD 疊圖

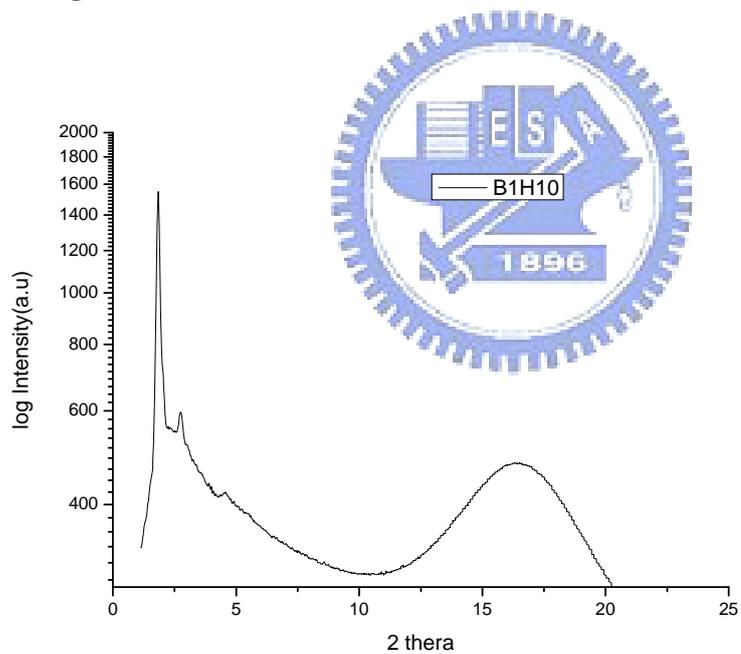


Fig. 3-3-3.2 B1H10 於 115°C 下的 XRD 圖

3-3-4 光電研究

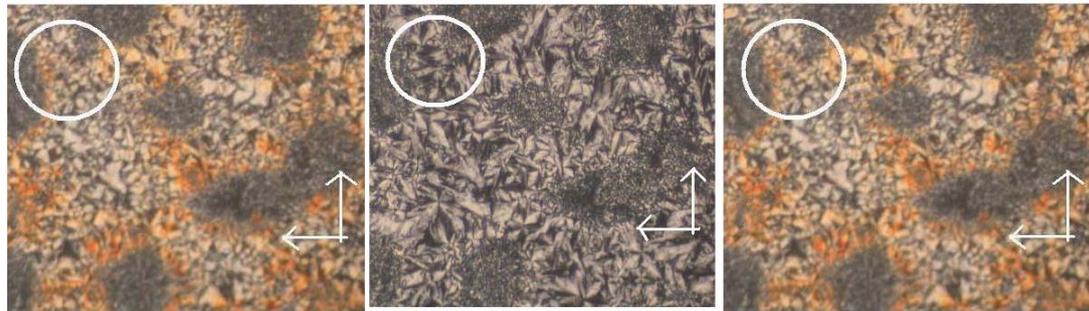
3-3-4-1 液晶之填充

詳見 3-2-5-1。

3-3-4-2 光電量測之裝置

裝置詳見 3-2-5-2，量測自發極化值還是用三角波法。

本實驗條件統一取最大電壓為 300Vpp，頻率為 200Hz 之三角波，從 isotropic state 降溫至液晶相溫度時的電壓回應值，所有具 SmCP phase 之液晶的電壓回應值圖與當時的偏光顯微鏡下拍到的照片詳見附錄 D，可以見到全部的電壓回應皆為兩根峰值，為典型反鐵電液晶。將樣品施加直流電場後可以見到十字暗紋與偏光片呈 45° ，為向斜 (synclinic) 故為 SmC_SP_F 。去除電場後十字暗紋與偏光片平行，為背斜 (anticlinic) 故為 SmC_AP_A ，以 B1H15 為例，見 Fig. 3-3-4-2.1。



(a)

(b)

(c)

Fig. 3-3-4-2.1 **B1H15** 於降溫過程至 100°C 下分別加 (a) 150V，(b) 0V，(c) -150V 的偏光紋理圖，白色箭頭為偏光片方向，為正交。可由圖中白色圓圈處看出 (a) 與 (c) 為 SmC_SP_F ，(b) 為 SmC_AP_A 。(400X)

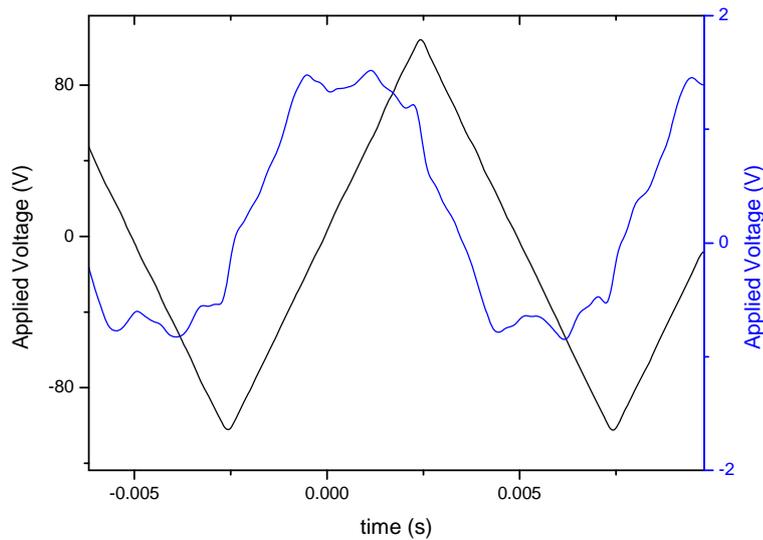


Fig. 3-3-4-2.2 B1H15 於三角波下時間對電壓做圖 ($V_{pp}=210V$
 $f=100HZ$)

另外，因為從 X-ray 可以得知混合物為 SmC phase，而香蕉型液晶 $B_1 \sim B_7$ 諸相中具有鐵電性質又是 SmC 排列的就只有 B_2 phase，故可以得知全系列有液晶相的混摻物皆為 B_2 phase。將化合物 B_xH_y 加熱至 isotropic 溫度，再緩慢冷卻至液晶相溫度，施加電場為 $V_{pp} = 210V$ ，頻率 $f = 100 Hz$ 之三角波，可在半週期內找到二個明顯電流回應峰，如 Fig. 3-3-4-2.2 所示，顯示為反鐵電切換 (switching) 行為，與文獻報導 BiphBz 反鐵電性質類似。此二個電流回應峰之面積積分，估算自發極化值約 $340 nCcm^{-2}$ 。

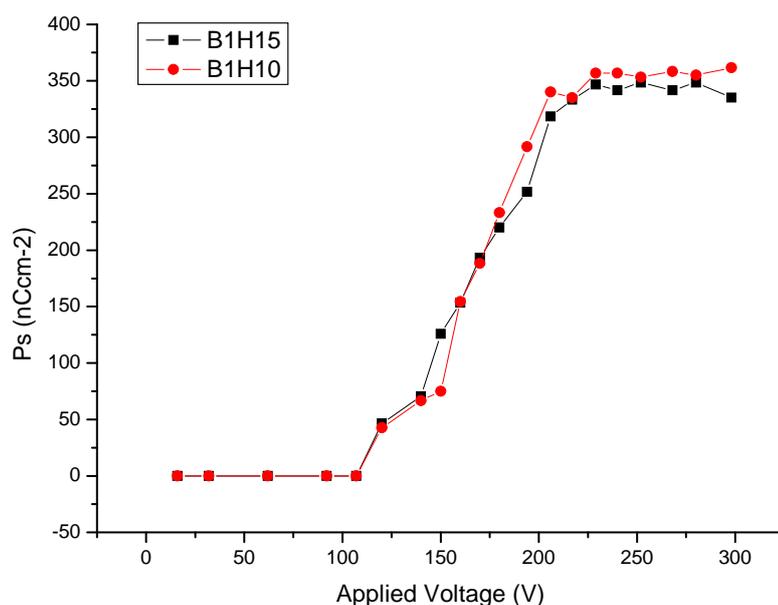


Fig. 3-3-4-2.3 B1H15、B1H10 於三角波下在不同電壓所量得 P_s 值(temp=95 °C , f=200Hz)

從 Fig. 3-2-4-2.3 可知 P_s 值一開始隨電壓上升而上升，當到達一定值，便趨於穩定，變化不大，估算 B1H15 自發極化值從 200V 就在約 340 nCcm⁻² 處持平，B1H10 自發極化值則在約 350 nCcm⁻² 處持平，B1H15 及 B1H10 的自發極值趨勢類似，值也差異不大，所以推測在 B_xH_y 系列中，似乎無法藉由條配共價鍵與氫鍵間比例來調整自發極值；只要在液晶相溫度範圍之內， P_s 值與溫度變化無關，雖然在 isotropic-B₂ 交界狹窄溫度範圍內， P_s 值似乎隨溫度增加而增加，主要歸因於液晶分子接近 isotropic 時，分子受到熱擾動較大（自由大），不利於穩定 B₂ 相的規則排列；當溫度進一步冷卻，液晶分子

被穩定後， P_s 值變化就不明顯，如 Fig. 3-3-4-2.4 所示。

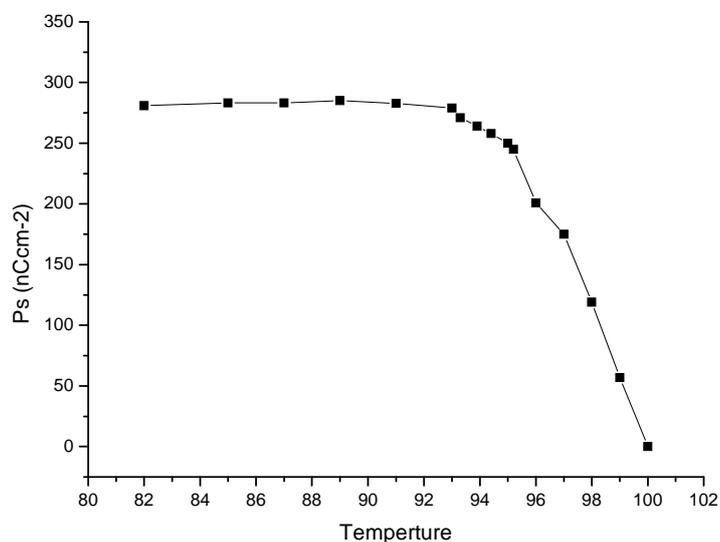


Fig. 3-3-4-2.4 B1H15 於三角波下在不同溫度所量得 P_s 值
($V_{pp}=210V$ ， $f=200Hz$)

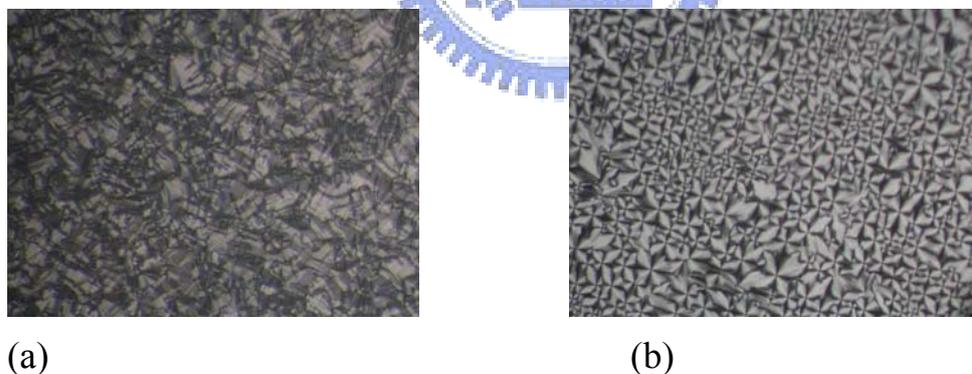


Fig. 3-3-4-2.5 (a)通電 (b) 不通電，B1H15 在三角波下
($V_{pp}=150V$, $f=200Hz$, $temp=90^\circ C$, $400X$)

觀察 Fig. 3-3-4-2.5，可知通過高電壓後液晶 domain 大小與混摻
關係應是電壓誘導出 P_s 值同時也誘導出新的排列，與原來 domain 大

小並無關係。取 H1S15 從加電壓至 150Vpp，再放掉電壓的 POM 圖作為解釋，可知自然產生之扇狀紋理隨電壓增加逐漸變化成另一種 fan-like domain，雖然高電壓下新的扇狀紋理圖明顯增加，但是 P_S 值約在 150Vpp 後即趨於穩定，並不隨電壓而變化。

3-4 結論

本實驗主要可分成兩大部份，氫鍵高分子混摻共價鍵小分子 (HxSy 系列) 以及共價鍵高分子混摻氫鍵小分子 (BxHy 系列)，依照不同比例混摻，並做 POM，DSC，PXRD，三角波法做光電量測。比較之下發現以共價鍵液晶混入單氫鍵液晶 (HxSy 系列) 效果較佳，所有的混合物都具有 Sm CP phase (從 POM 來看)，又以小分子比例高時，液晶相明顯，液晶相溫度範圍較廣，在 H1S10 及 H1S15 時可從三角波中看出反鐵電向， $P_S=280\text{nCcm}^{-2}$ 及 $P_S=340\text{nCcm}^{-2}$ ，隨共價鍵小分子比例上升， P_S 值隨之上升，可藉此調配 P_S 值；另一系列，效果則較不佳，而混入之氫鍵小分子需要超過 50wt%POM 才有液晶相，同樣地，以小分子比例高時，液晶相明顯，液晶相溫度範圍較廣，相較於 HxSy 系列，液晶相溫度範圍較窄，在 B1H10 及 B1H15 時可從三角波中看出反鐵電向， $P_S=340\sim 350\text{nCcm}^{-2}$ ，在此系列，自發極值和共價鍵及氫鍵比例關係不大。從此可知，共價鍵分子的性質影響極大：第一，加入液晶相較廣的共價鍵分子可以大大增廣該系列混摻物之液

晶相範圍。第二，較少的共價鍵則可降低 P_S 值的飽和電壓。

再者，混摻物 d-spacing, domain 大小, P_S 值都與混摻比例有關，尤其是 P_S 值在單氫鍵與共價鍵混摻系列上幾乎呈線性關係，故可以經由調整混摻比例達到所希望的 P_S 值。本研究擴展在液晶顯示器應用方面，藉由在共價鍵香蕉型液晶中加入氫鍵香蕉型液晶可達到 1、降低並控制所需之 P_S 值，進而降低離子效應。2、施加較少的電壓即可讓該液晶混合物之鐵電性質完全發揮。3、可以增廣液晶相溫度及降低結晶溫度。故未來學弟妹可針對共價鍵香蕉型液晶與氫鍵香蕉型液晶的混摻不論是比例上的改變，或是結構上的改良，都值得做更多學術及應用方面的探討。



參考文獻

1. R. B. Meyer, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. (Fr.) Lett.*, 1975, 36, L69.
2. S. Patel, *Appl. Phys. Lett.* 1985, 47, 1277.
3. N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Jpn. J. Appl. Phys.* 1988, 27, L276.
4. J. Xue, N. A. Clark, and M. R. Meadows, *Appl. Phys. Lett.* 1988, 53, 2397.
5. J. S. Patel and J. W. Goodby, *J. Appl. Phys.* 1988, 63, 80.
6. J. P. F. Lagerwawl and F. Giesselmann, *ChemPhysChem* 2006, 7, 20.
7. A. Fukuda, *Proc. Int. Display Res. Conf.* 1995, 61, 177 .
8. S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics* 2004, 301, 15 .
9. T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1231; T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 301, 337; F. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, 36, L1201.
10. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, D.M. Walba, *Science*, 1997, 278, 1924.
11. R. Amaranathe Reddy, M. W. Schroder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl and W. Weissflog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 774.
12. R. Amaranathe Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 907.
13. T. Niori, T. Skeine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1231.
14. W. Weissflog, C. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth, *Proc. SPIE: Int. Soc. Opt. Eng.* 1998, 14, 3319.
15. (a) R. Amaranathe Reddy, and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2003, 30, 1031; (b) R. Amaranathe Reddy, V. A. Raghunathan and B. K. Sadashiva, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 274.
16. Nélida Gimeno, M. Blanca Ros, and José Luís Serrano., *Chem. Mater.* 2008, 20, 1262.
17. G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kruth, G. Pelzl and C. Tschiershiva, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, 41, 2408.
18. C. Keith, R. Amaranathe Reddy, H. Hahn, H. Lang, and C. Tschiershiva, *Chem. Commun.*, 2004, 1898.
19. G. Dantlgraber, S. Diele, and C. Tschiershiva, *Angew. Chem. Commun.*, 2002, 2768.

20. C. Keith, R. Amaranathe Redd and C. Tschiershiva, *Chem. Commun.*, 2005, 871.
21. Xiaofang Chen, Kishore K. Tenneti, Christopher Y. Li, Yaowen Bai, Xinhua Wan, Xinghe Fan, Qi-Feng Zhou, Lixia Rong and Benjamin S. Hsian, *Macromolecules*, 2004, 37, 71.
22. T. Kato, J M J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8533.
23. T. Kato, *Structure & Bonding* vol.96 ; Berlin :Springer2 Verlag, 2000, 85.
24. A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, *Macromolecules*, 1989, 111, 243.
25. T. Kato and J. Frechet, *Macromolecules* ,1989, 22, 3818.
26. C. Fouqueny, J. M. Lehn and A. M. Levelut, *Adv. Mater.*, 1990, 2, 254.
27. (a) T. L. Murray, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4010; (b) M. Lee, B.K. Cho, Y. S. Kang, *Macromolecules* ,1999, 32, 8531
28. J. Yang, E. K. Fan, S. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 5314
29. (a) N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano and M. R. De la Fuente, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, 5235; (b) J. Barbera, N. Gimeno, I. Pintre, M. B. Ros and J. L. Serrano, *Chem. Commun.*, 1996, 1212; (c) Calucci L, Forte C, Csorba KF, Mennucci B, Pizzanelli S, *J. Phy. Chem. B* , 2007, 111.
30. 松本正一、角田市良, 「液晶之基礎與應用, 工業調查會, 東京」, 1991.
31. D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science* 2000, 288, 2181.

附錄 A

H15S1-無法從 DSC 獲得液晶相

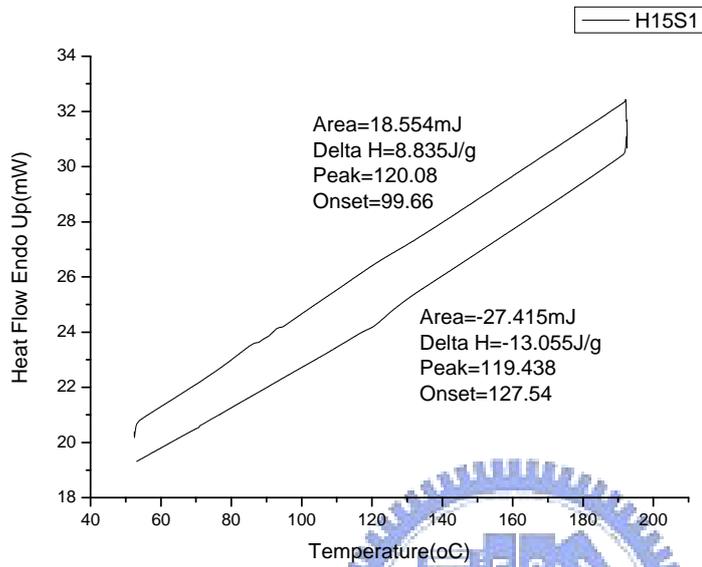


Fig.1 H15S1 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

H10S1

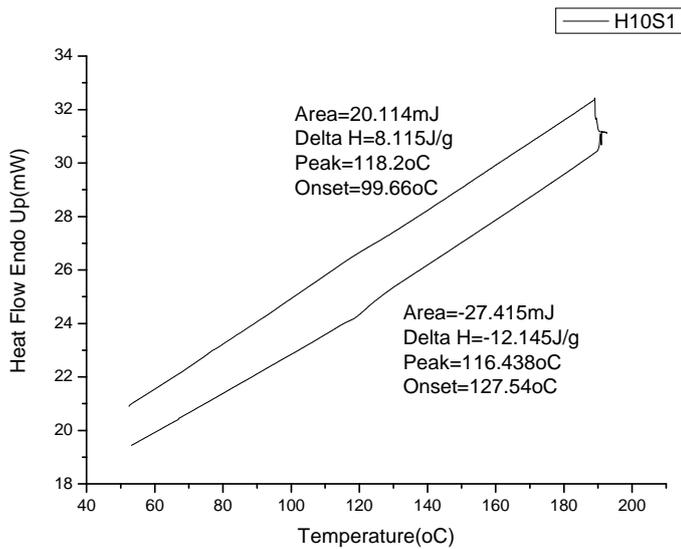


Fig.2 H10S1 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

H5S1

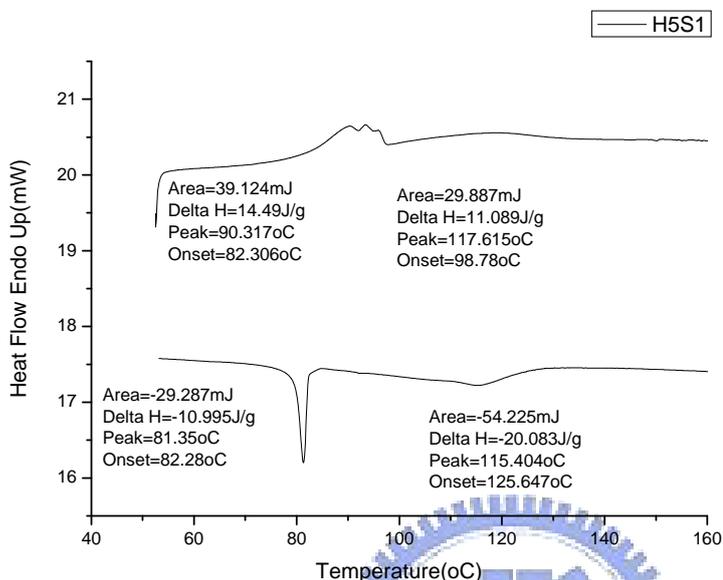


Fig.3 H5S1 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

H1S1

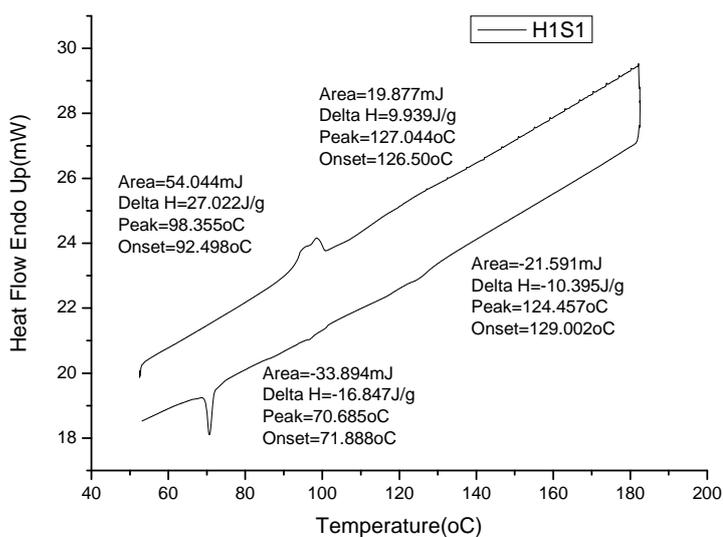


Fig.4 H1S1 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

H1S5

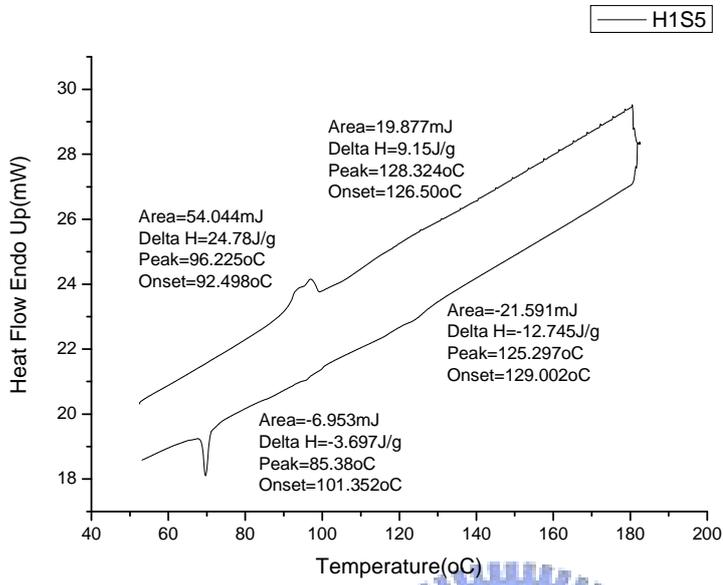


Fig.4 H1S1 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

H1S10

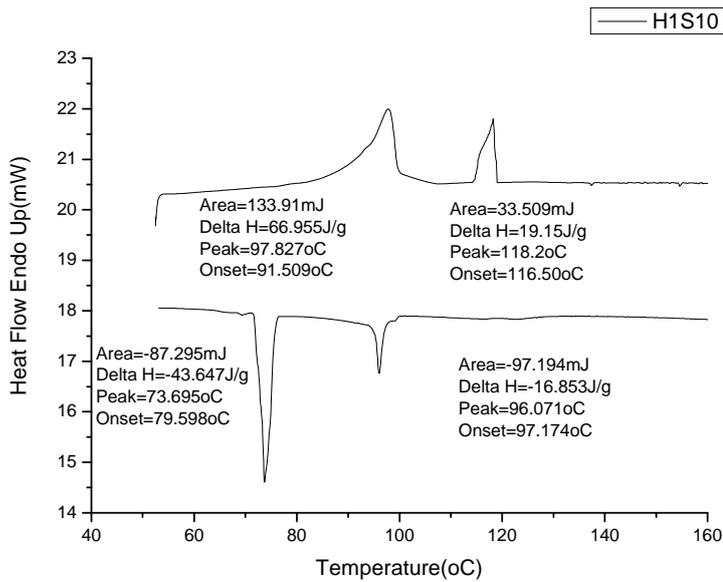


Fig.5 H1S10 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

H1S15

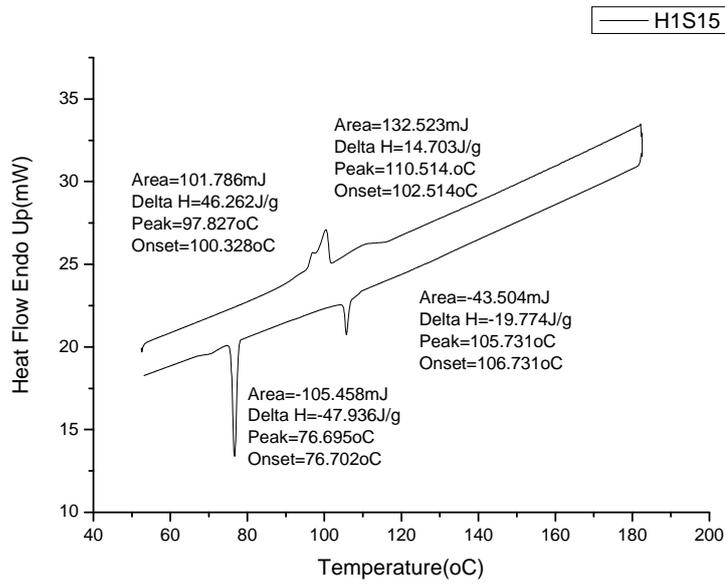


Fig.6 H1S15 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

B15H1

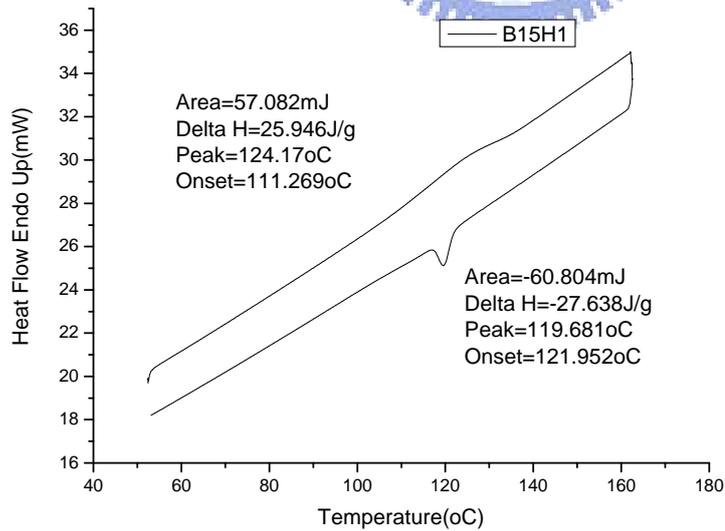


Fig.7 B15H1 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

B10H1

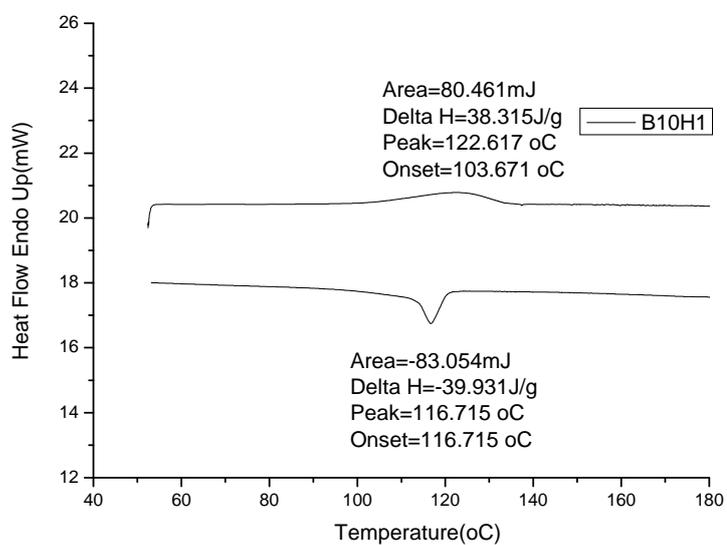


Fig.8 B10H1 升溫及降溫 DSC 圖($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

B5H1

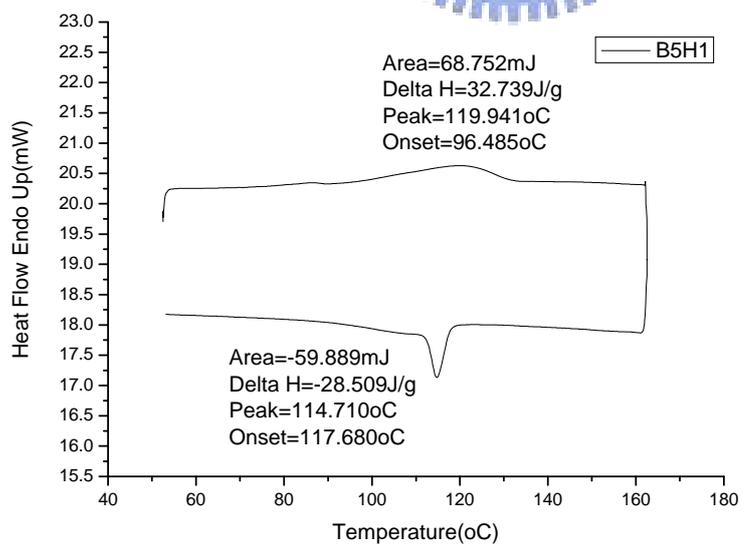
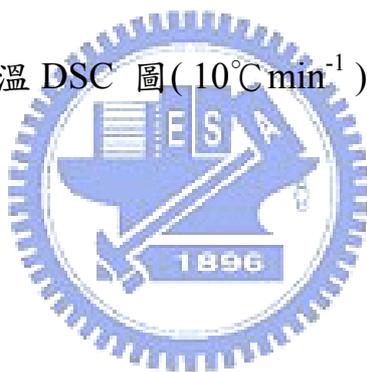


Fig.9 B5H1 升溫及降溫 DSC 圖($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

B1H1

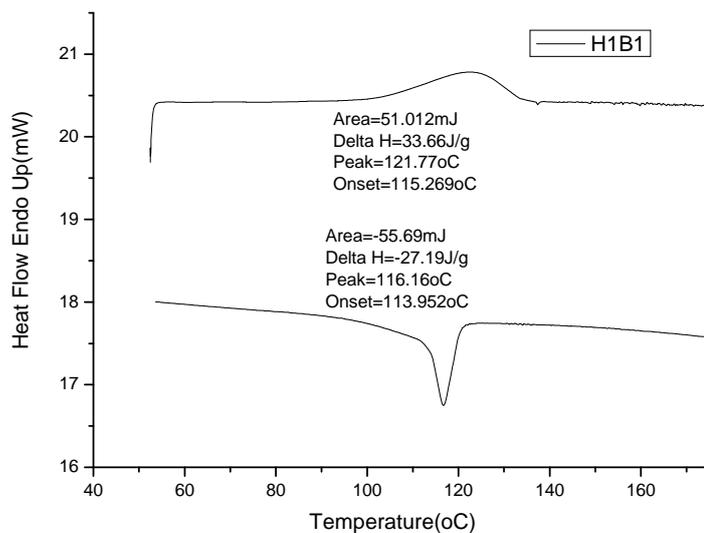


Fig.10 B1H1 升溫及降溫 DSC 圖($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

B1H5

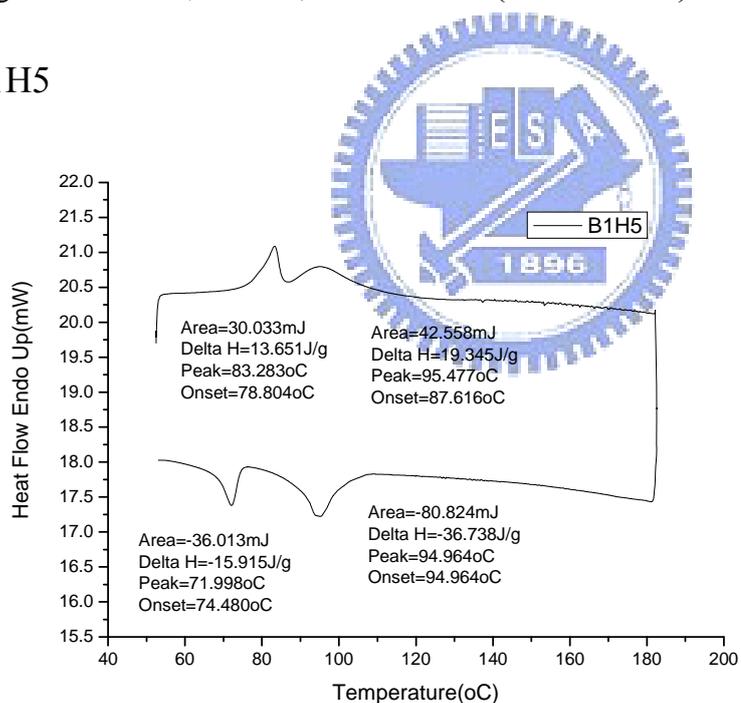


Fig.11 B1H5 升溫及降溫 DSC 圖($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

B1H10

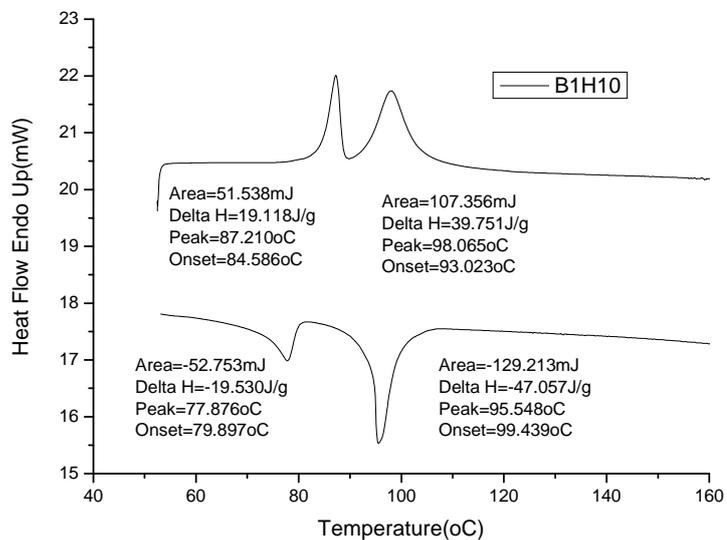


Fig.12 B1H10 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

B1H15

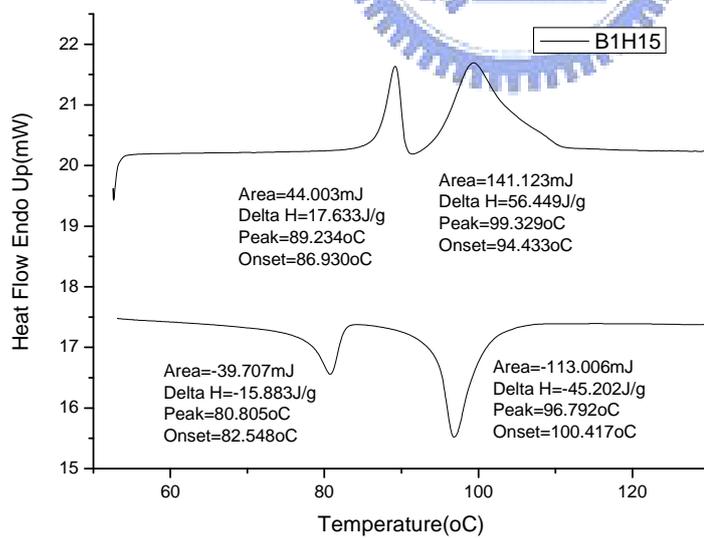


Fig.13 B1H15 升溫及降溫 DSC 圖(10°C min⁻¹)

附錄 B

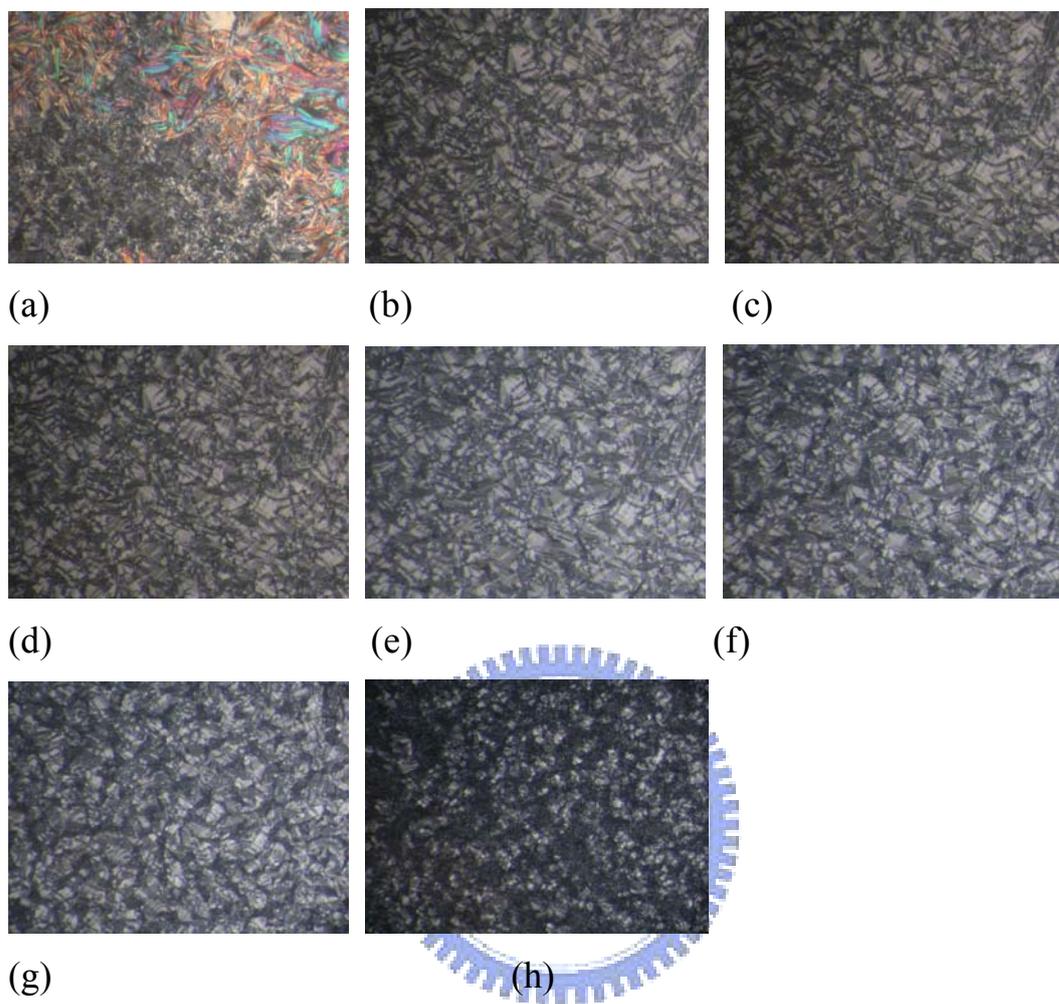
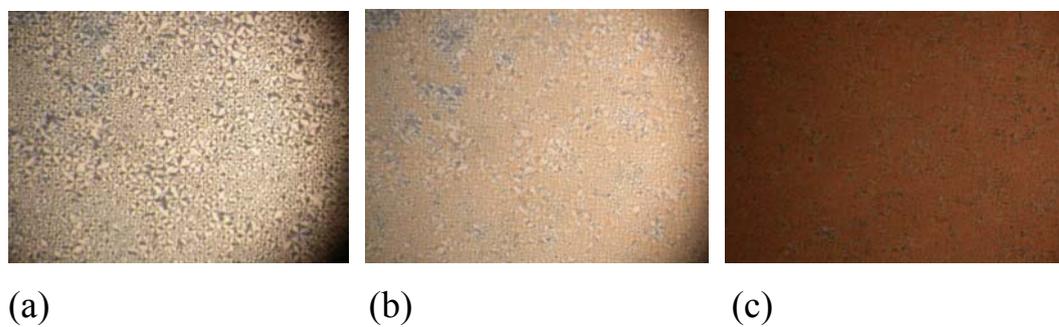


Fig.14 H1S15 在 150V 200Hz 不同溫度下 POM 圖

(a)80°C (b)85°C (c)90°C (d)95°C (e)100°C (f)105°C (g)110°C (h)115°C (cooling)



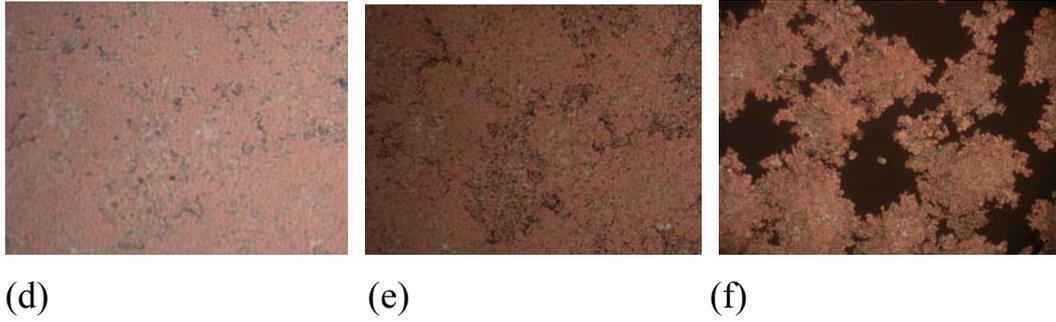


Fig.15 B1H15 在 150V 200Hz 不同溫度下 POM 圖

(a)80°C (b)85°C (c)90°C (d)95°C (e)100°C (f)105°C (cooling)

附錄 C

所有系列從等向性液體降溫至液晶相之 X-ray 粉末繞射圖

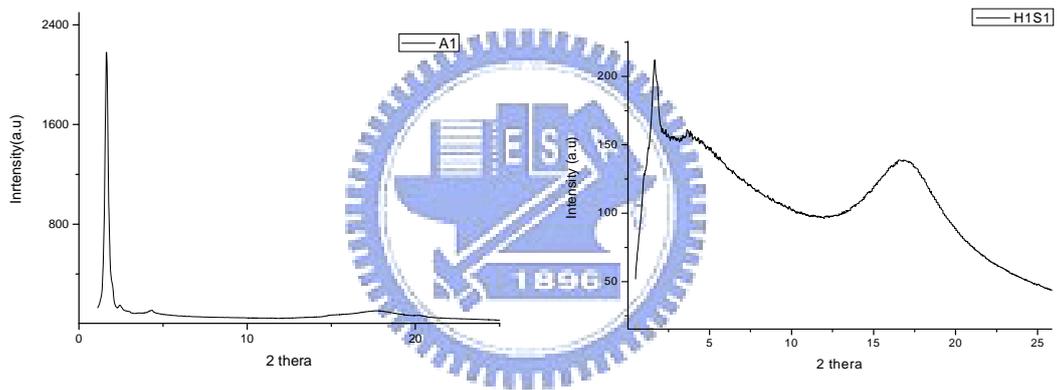


Fig. 16 A1 在 100°C 下的 XRD

Fig. 17 H1S1 在 95°C 下的 XRD

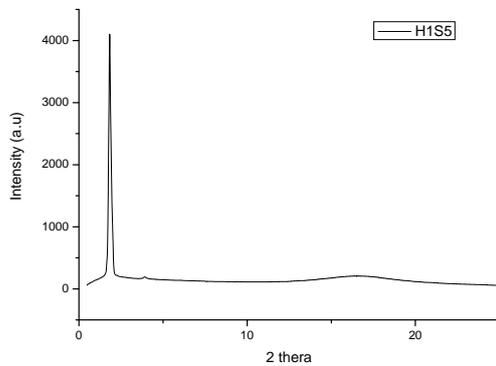


Fig. 18 H1S5 在 100°C 下的 XRD

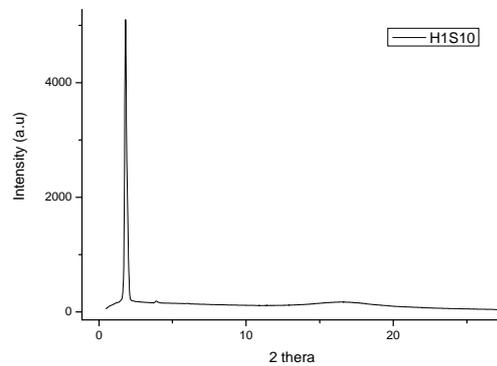


Fig. 19 H1S10 在 100°C 下的 XRD

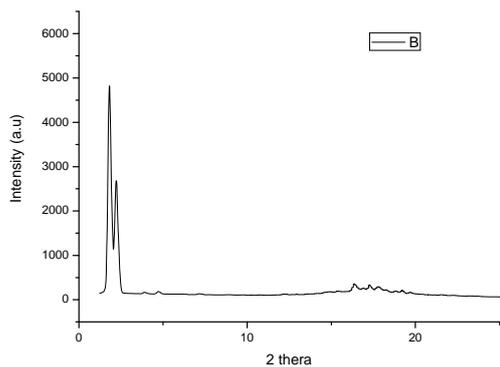


Fig. 20 H1S15 在 85°C 下的 XRD

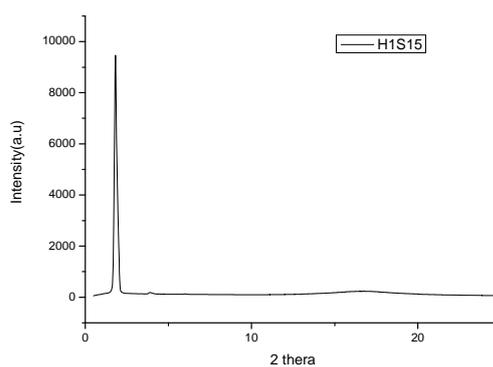


Fig. 21 H1S15 在 90°C 下的 XRD

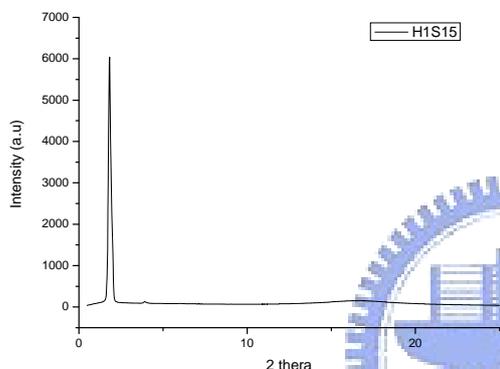


Fig. 22 H1S15 在 95°C 下的 XRD

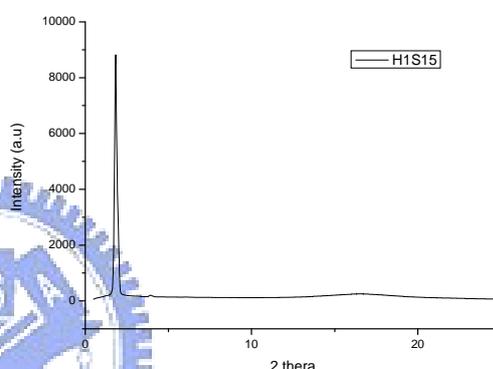


Fig. 23 H1S15 在 100°C 下的 XRD

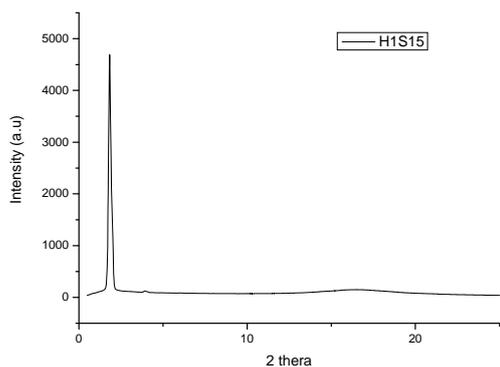


Fig. 24 H1S15 在 105°C 下的 XRD

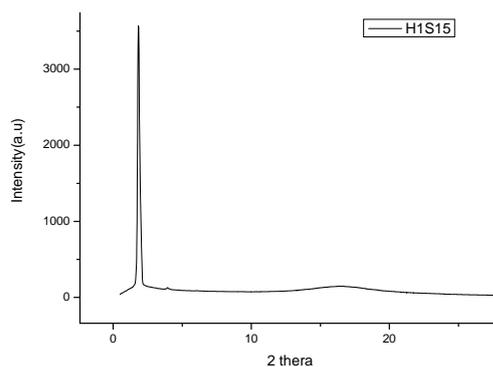


Fig. 25 H1S15 在 110°C 下的 XRD

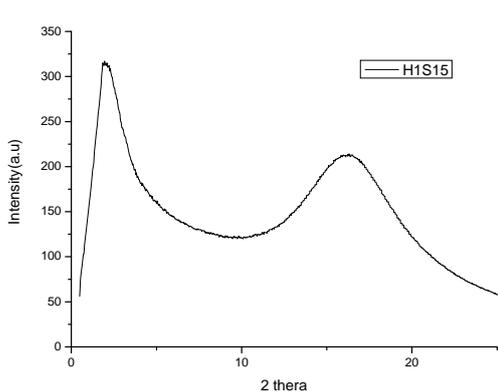


Fig. 26 H1S15 在 115°C 下的 XRD

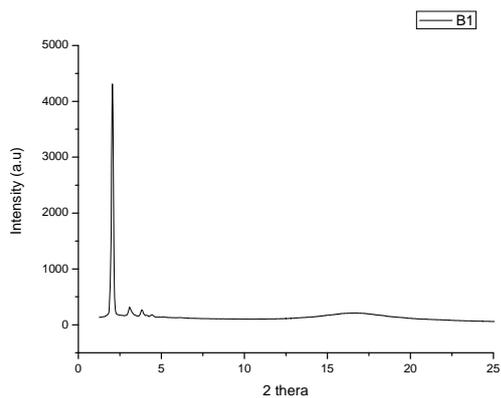


Fig. 27 B1 在 100°C 下的 XRD

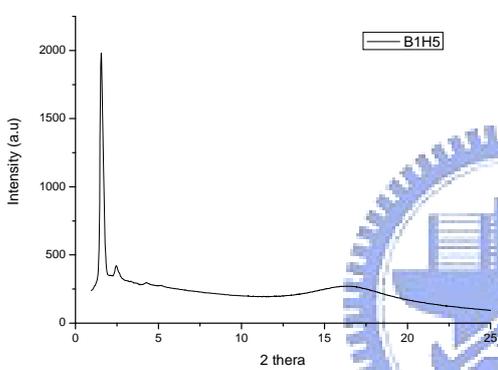


Fig. 28 B1H5 在 100°C 下的 XRD

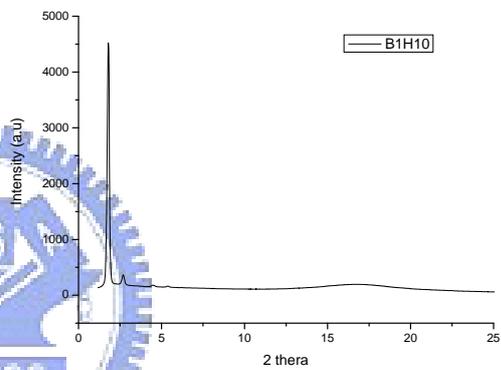


Fig. 29 B1H10 在 100°C 下的 XRD

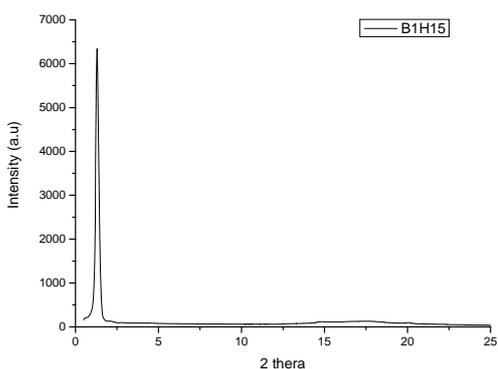


Fig. 30 B1H15 在 80°C 下的 XRD

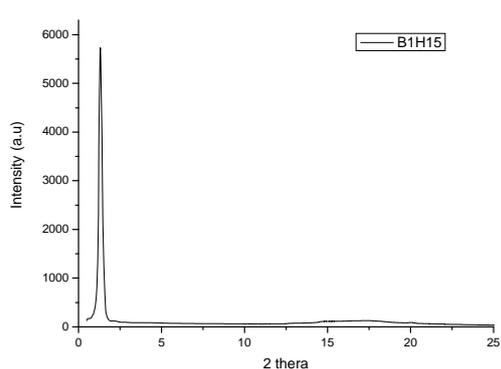


Fig. 31 B1H15 在 83°C 下的 XRD

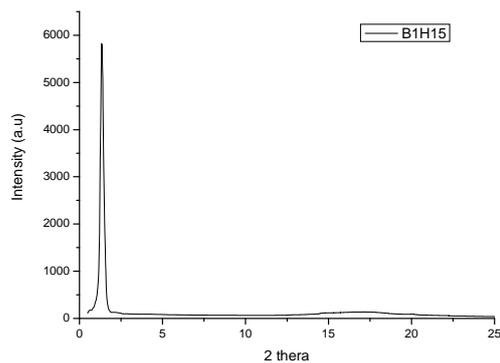


Fig. 32 B1H15 在 85°C 下的 XRD

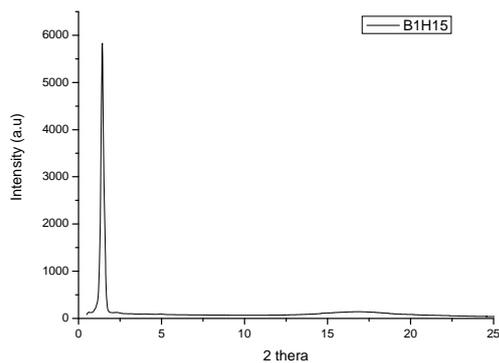


Fig. 33 B1H15 在 88°C 下的 XRD

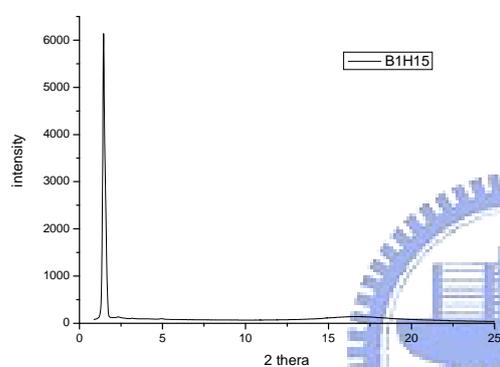


Fig. 34 B1H15 在 92°C 下的 XRD

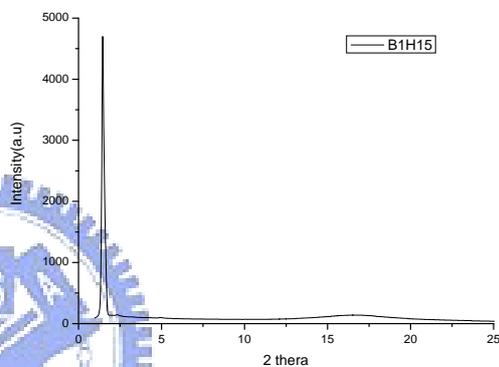


Fig. 35 B1H15 在 95°C 下的 XRD

附錄 D

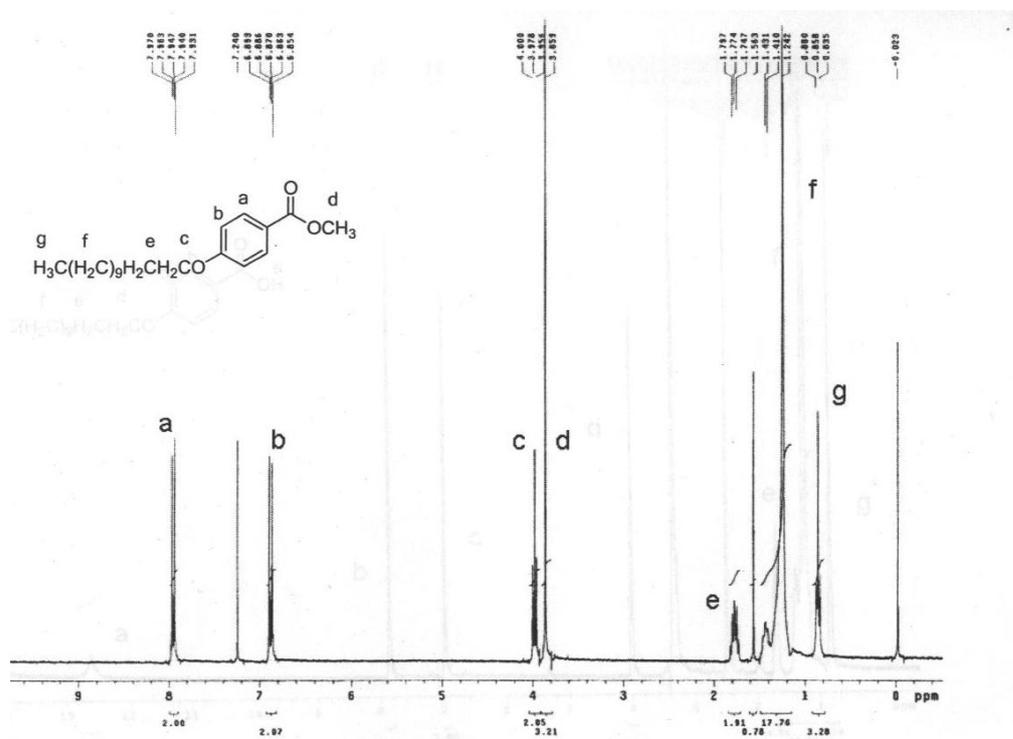


Fig. 36 1-1' 的 ¹H-NMR 譜圖

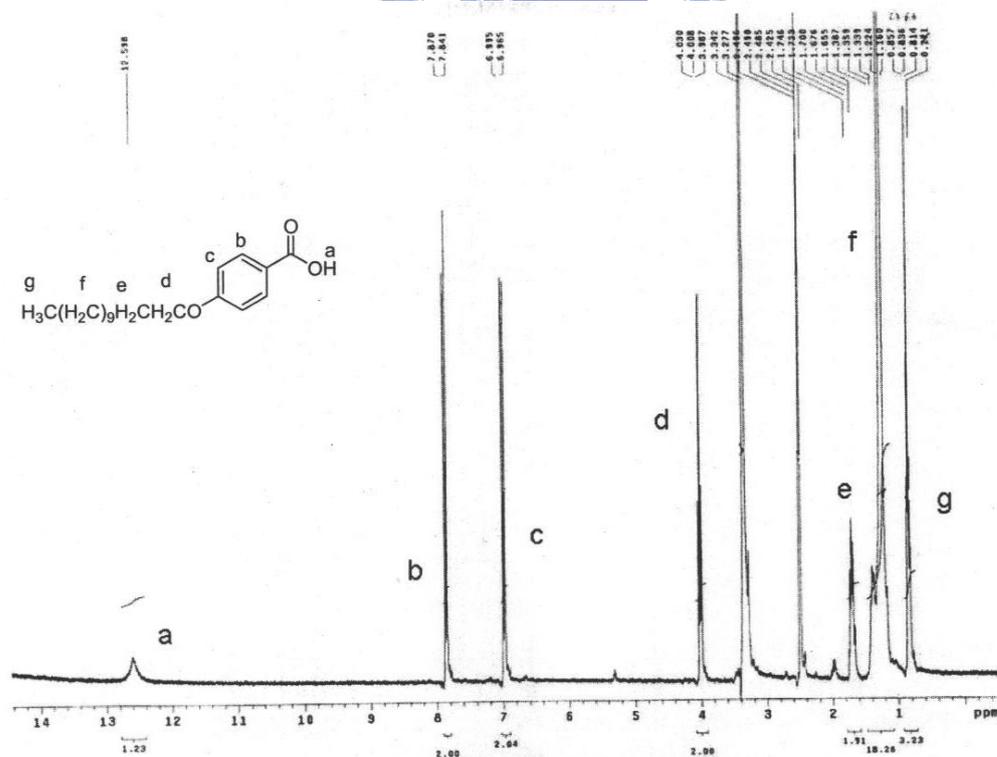


Fig. 37 1-1 的 ¹H-NMR 譜圖

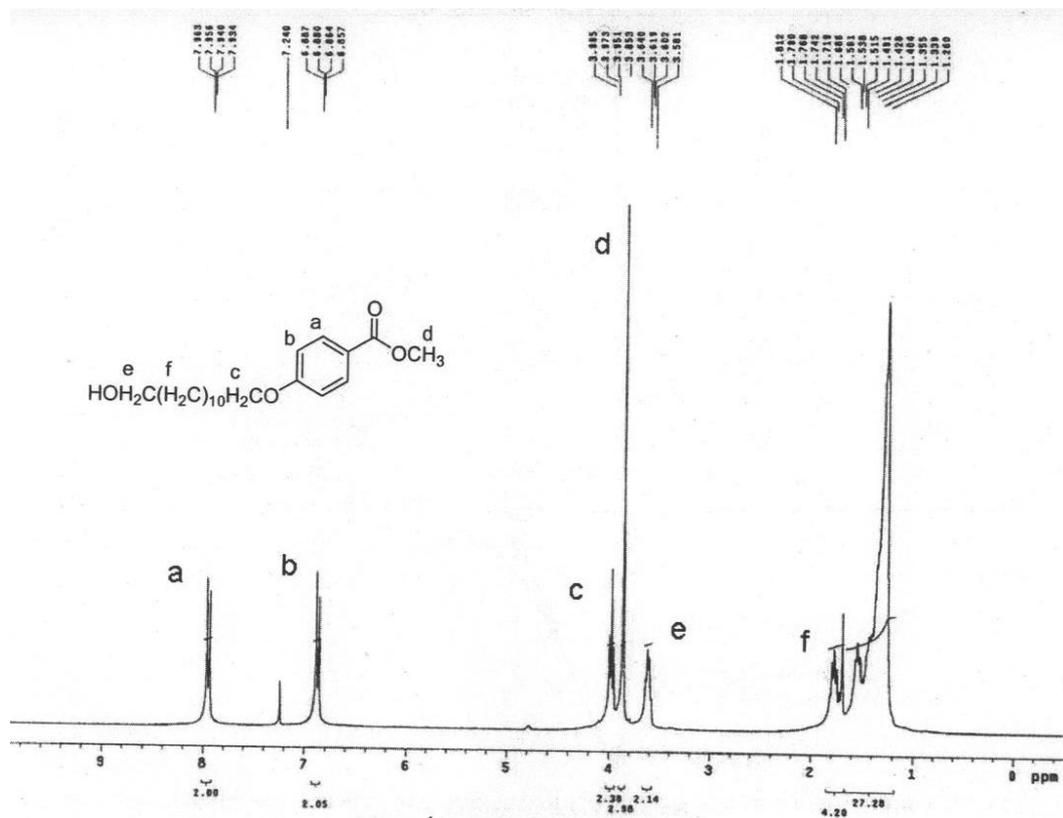


Fig. 40 1-3 的 ¹H-NMR 譜圖

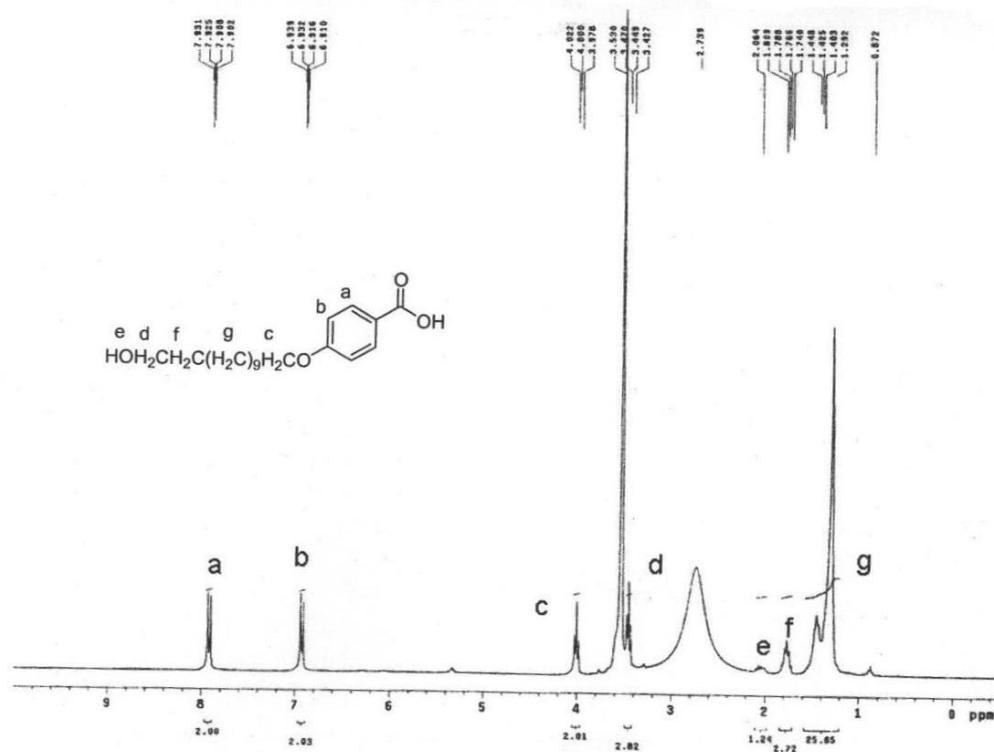


Fig. 41 1-3 的 ¹H-NMR 譜圖

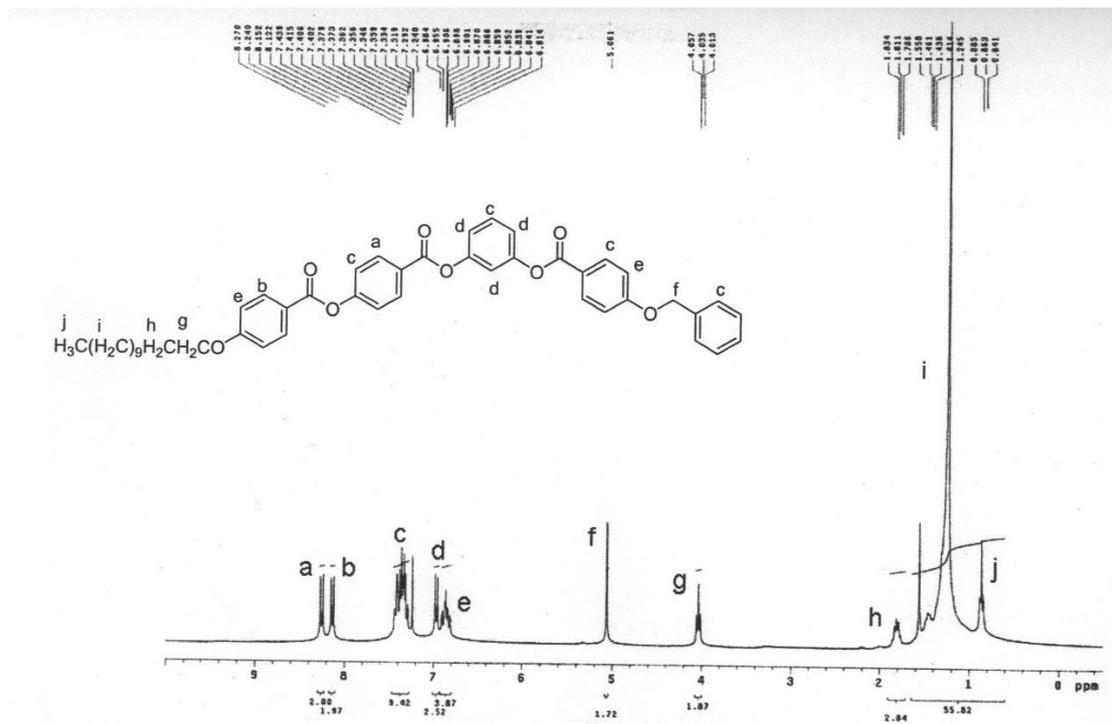


Fig. 46 2-3' 的 ¹H-NMR 譜圖

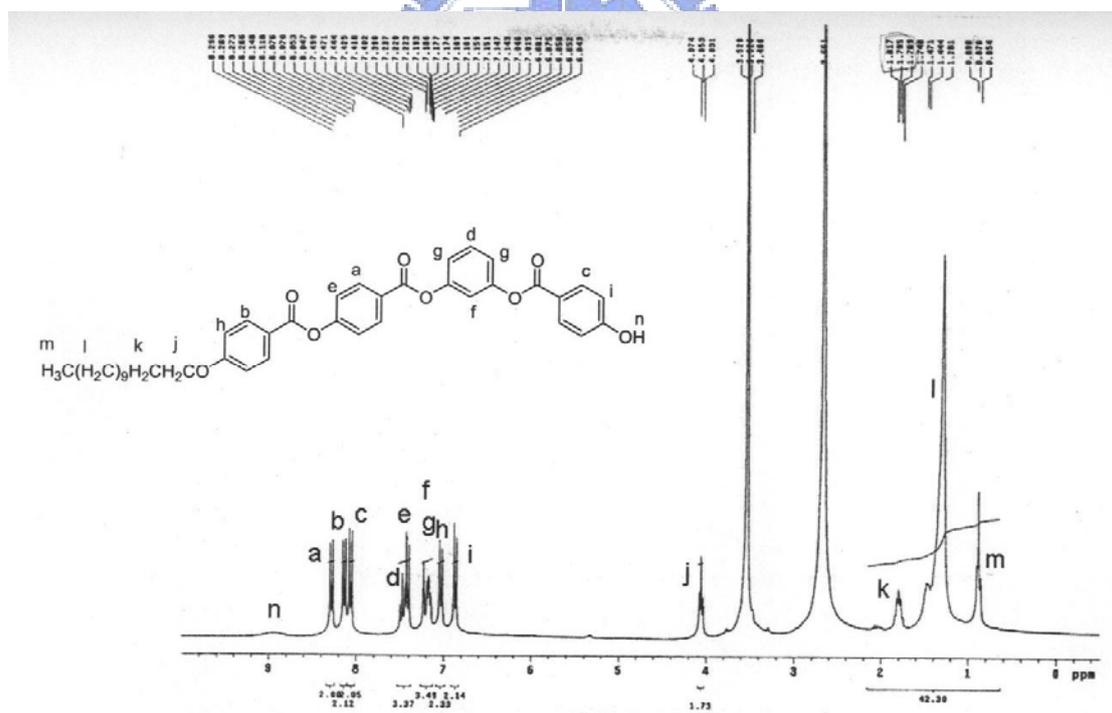


Fig. 47 2-3 的 ¹H-NMR 譜圖

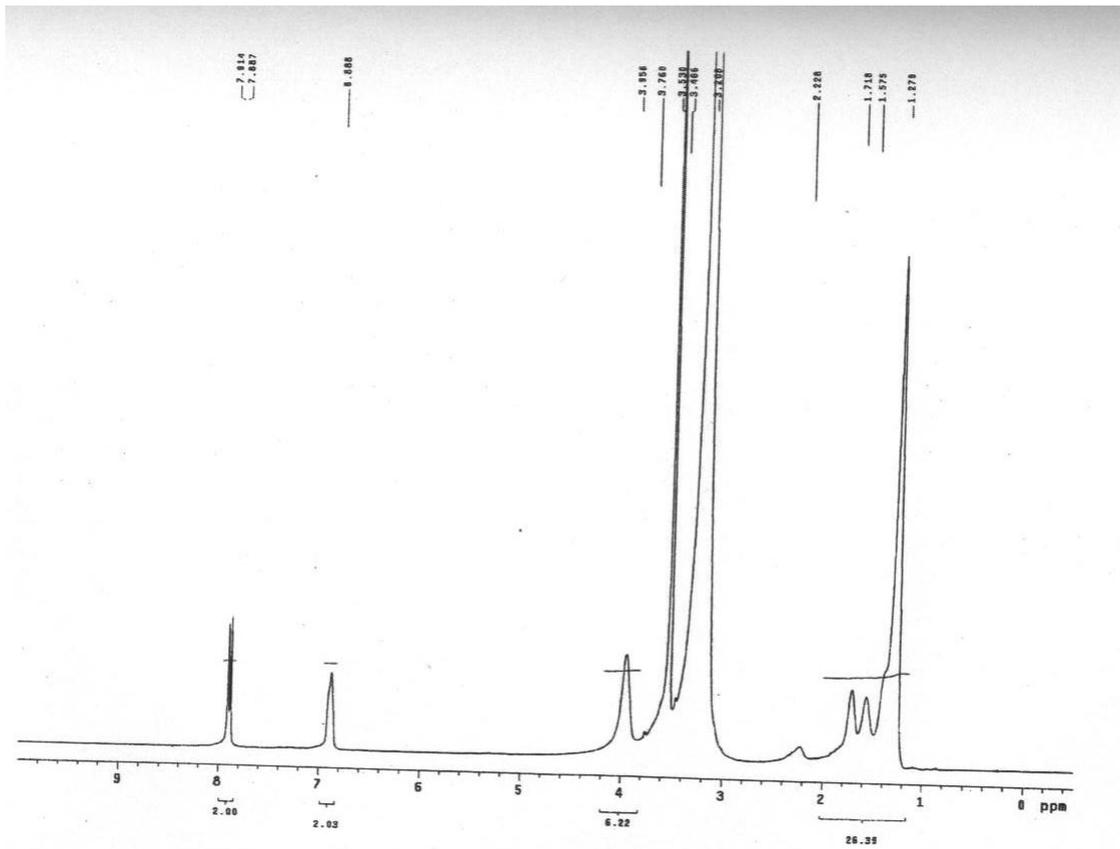


Fig. 50 A1 的 $^1\text{H-NMR}$ 譜圖

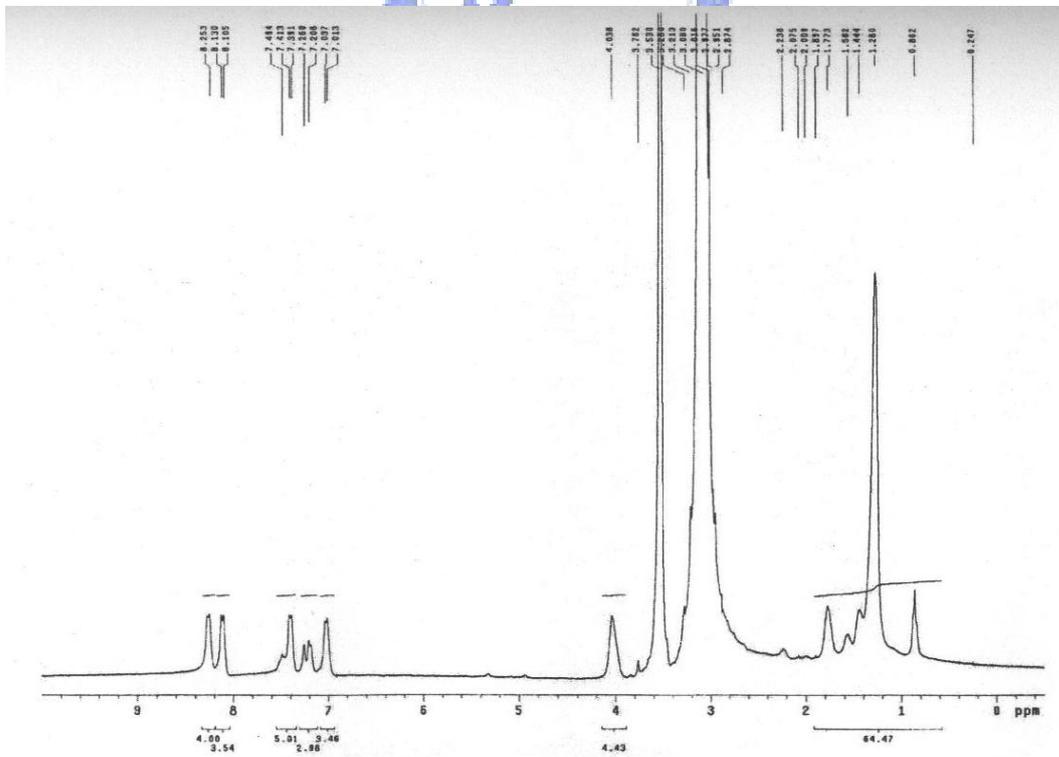


Fig. 51 B1 的 $^1\text{H-NMR}$ 譜圖

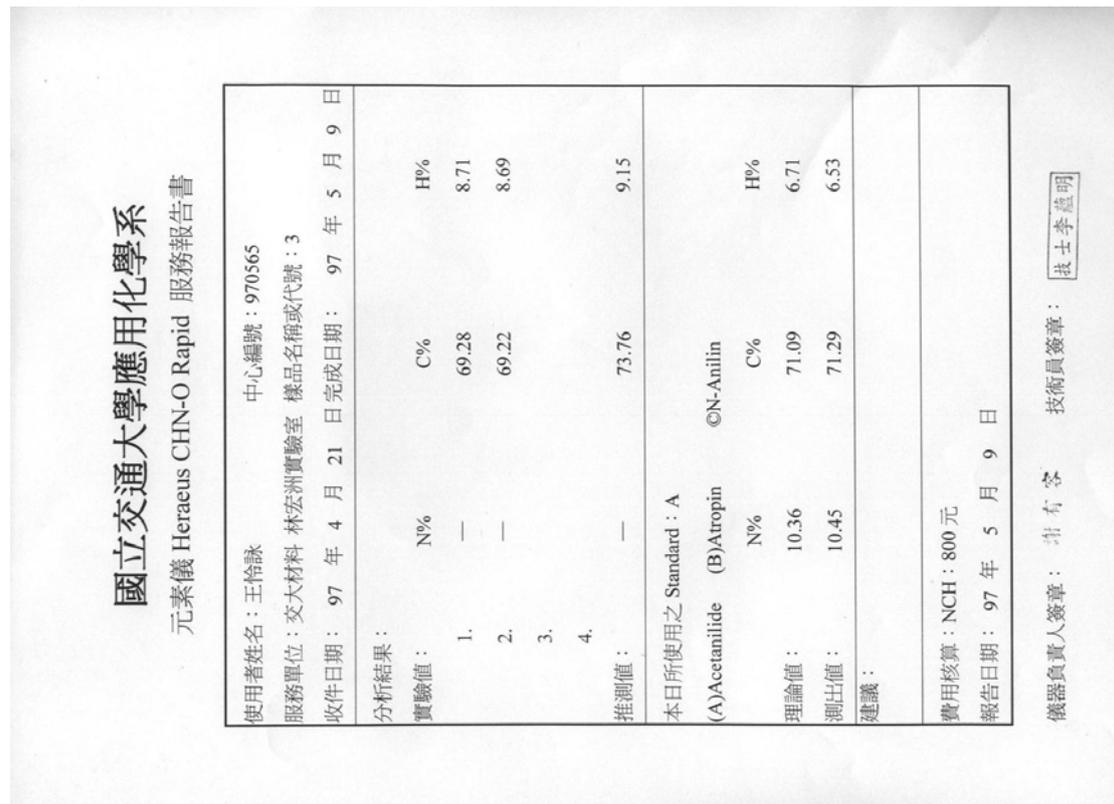


Fig. 52 A1 的元素分析

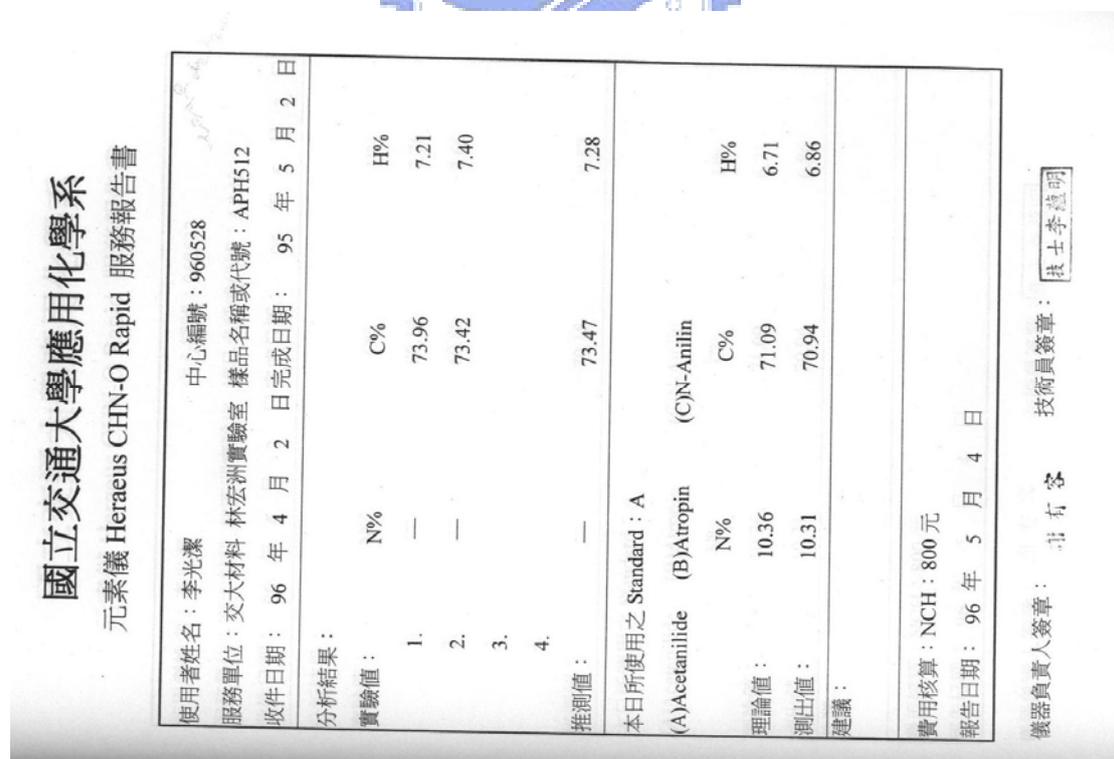


Fig. 53 B1 的元素分析

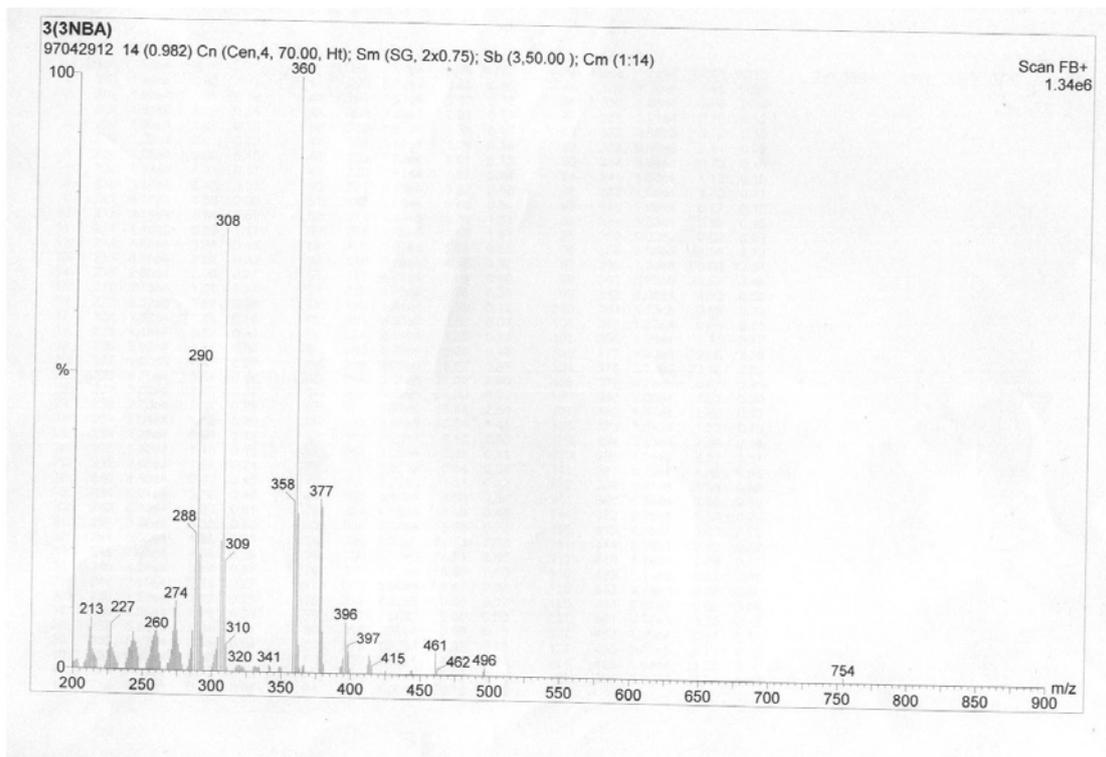


Fig. 54 A1 的 MS 譜圖

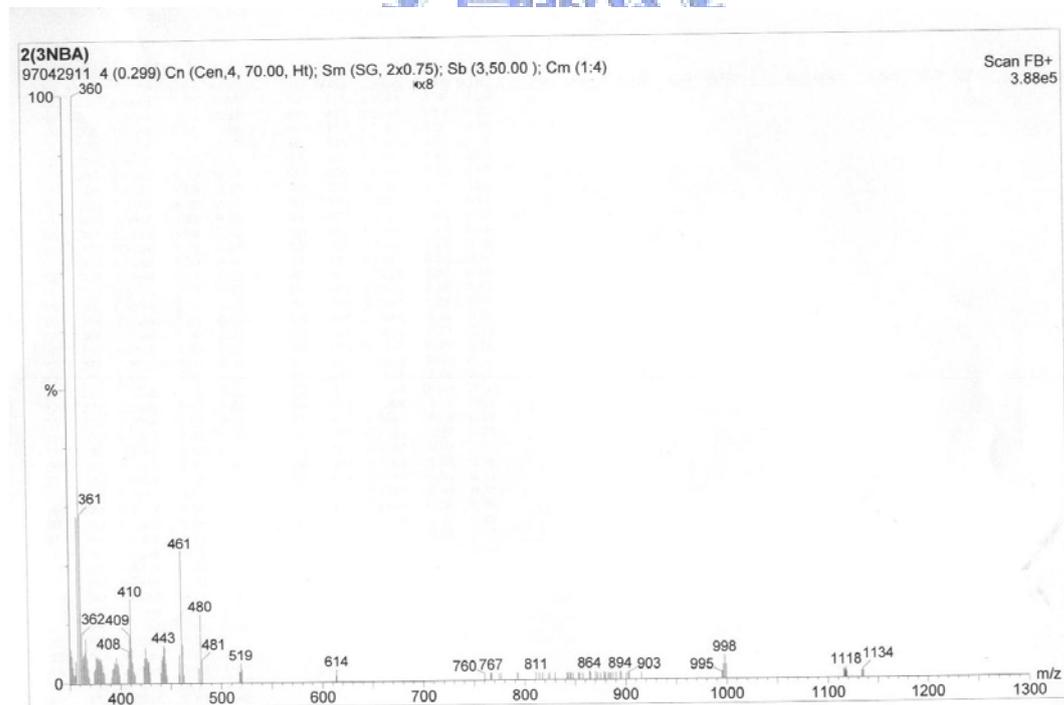


Fig. 55 B1 的 MS 譜圖