

國立交通大學  
應用化學研究所  
碩士論文

盤狀液晶化合物與 2,3-鄰二氟苯基之二苯乙炔  
液晶化合物之合成



Synthesis of Rectangular and  
2,3-Difluorophenylethynylbiphenyl Liquid Crystals

研究生：黃鈺婷 Yu-Tin Huang

指導教授：許千樹 博士 Dr. Chain-Shu Hsu

民國九十七年九月

盤狀液晶化合物與 2,3-鄰二氟基之二苯乙炔液  
晶化合物之合成

Synthesis of Rectangular and  
2,3-Difluorophenylethynylbiphenyl Liquid Crystals

研究生：黃鈺婷

Student: Yu-Tin Huang

指導教授：許千樹 博士

Advisor: Dr. Chain-Shu Hsu



A Thesis  
Submitted to Institute of Applied Chemistry  
College of Science  
National Chiao-Tung University  
in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of  
Master of Science  
in  
Applied Chemistry  
September 2008  
Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國 九十七 年 九 月

# 盤狀液晶化合物與 2,3-鄰二氟苯基之二苯乙炔 液晶化合物之合成

研究生：黃鈺婷

指導教授：許千樹 教授

國立交通大學應用化學研究所碩士班

## 摘要

本研究成功合成出三系列化合物：第一系列為合成以二炔基二亞甲氧基為中心之盤狀液晶，並在二亞甲氧基尾端引入可進行光聚合反應之二丙烯酸酯基，得到層列型液晶化合物 **8**，其液晶相溫度範圍在 46.1~74.8°C，且單體 **8** 對光與熱之穩定性較差，高溫下容易自行聚合。第二系列，合成以 2,3-鄰二氟苯二炔基二苯基為主體之向列型棒狀液晶分子，改變 2,3-鄰二氟苯基端與二苯基端之碳鏈長度，讓鄰二氟苯二炔基端烷氧基之碳數少於二苯基端的碳鏈長度，發現隨著碳數增加，熔點會隨之上升，而澄清點隨之下降，此系列化合物熔點範圍為 86~113°C，澄清點溫度範圍為 179~216 °C，液晶相溫度範圍在 78~110 °C；其中以化合物 14c 的熔點和沸點溫度最高，14f 最低，液晶相範圍也最窄，化合物 14a 則有最寬廣的液晶相溫度範圍。第三系列同樣以 2,3-鄰二氟苯二炔基二苯基為主體，但相對碳鏈長度和前一系列相反，將鄰二氟苯二炔基端的碳數固定為 6，二苯基端碳數分別

為 2 與 3，合成出向列型液晶化合物 19a 與 19b，觀察到熔點與澄清點溫度均較前一系列化合物低，熔點溫度下降約 20~30°C，澄清點溫度下降約 50~70°C，液晶相溫度範圍約 36~57°C 之間，期望能應用在 PDLC，反射式液晶顯示器，及紅外光調節器上。



# Synthesis of Rectangular and 2,3-Difluorophenylethynylbiphenyl Liquid Crystals

Student : Yu-Tin Huang      Advisor : Prof. Chain-Shu Hsu

Department of Applied Chemistry  
National Chiao Tung University

## Abstract

Three series of liquid crystals were synthesized in this study. In the first part of this study, a rectangular liquid crystal, compound 8, with two ethynyl groups and two oxymethylene groups used to link to phenyl groups and biphenyl groups with the central phenyl core respectively exhibits smetic phases. This UV-curable liquid crystal has potential application in optical compensation film. In the second part of this study, we aim to synthesize two series of negative liquid crystals with either 4-(alkylbiphenylethynyl)-2,3-difluoro-1-alkoxybenzene (compound 14a-14f) or 4-(alkylbiphenylethynyl)-2,3-difluoro-1-n-hexylbenzene (compound 19a-19b) mesogenic core. All these two series of liquid crystals show a nematic phase. The melting points of compound 14a-14f are in the range of 86.8 to 119.5 °C while their isotropic temperatures are in the range from 179.6 to 215.4 °C. Their mesogenic temperature ranges cover from 78 to 110 degrees. The melting points of compound

19a and 19b are 43.9 °C and 74.8 °C respectively while their clearing temperatures are 92 °C and 112 °C. Their mesogenic temperature ranges cover from 36 to 57 degrees. They are suitable for formulating eutectic mixture and for the applications in PDLC, reflective liquid crystal display, and IR modulator.



## 誌 謝

感謝口試委員 林宏洲老師以及 鄭彥如老師抽空前來指導。

感謝恩師 許千樹老師兩年來在課業及生活上的鼓勵與教誨。

同時也謝謝勝雄、百哥、晉彥、永明、志楠、敏碩、宏旻、朝翔和已畢業的建宏和智文幾位學長在實驗室裡的照顧，及一起打拚的好同學，林芳和昀錚，還有天心、光輝、仁棋、秋翔、承叡等可愛的學弟妹們，以及小燕姐在學校事務上的幫忙，有你們的陪伴，使我在實驗室的生活更加地充實愉快！



最後感謝我的家人，有你們的支持和體諒，促使我完成這本論文。





# 目錄

授權書	
審定書	
中文摘要.....	I
英文摘要.....	III
誌謝.....	V
目錄.....	VII
Scheme 目錄.....	IX
Table 目錄.....	IX
Figure 目錄.....	X
第一章 緒論.....	1
1.1 液晶的簡介.....	1
1.1.1 前言.....	1
1.1.2 液晶的發展歷史.....	2
1.2 液晶的種類.....	3
1.2.1 液晶的分類.....	3
1.2.2 熱相性液晶簡介.....	4
1.3 盤狀(disc like)液晶.....	6
1.4 棒狀(條狀)液晶分子.....	11
1.4.1 液晶形成的條件.....	11



1.4.2 棒狀液晶分子簡介.....	11
1.5 文獻回顧與研究動機 .....	19
1.5.1 盤型液晶之分子設計.....	19
1.5.2 棒狀液晶之分子設計.....	21
第二章 實驗部份.....	29
2.1 試藥.....	29
2.2 儀器.....	29
2.2.1 核磁共振光譜儀.....	29
2.2.2 偏光顯微鏡系統.....	30
2.2.3 色層分析.....	30
2.2.4 微差掃描卡計.....	31
2.3 合成部分.....	35
2.3.1 化合物 8 之合成.....	35
2.3.2 化合物 14a~14f 之合成.....	42
2.3.3 化合物 19a 與 19b 之合成.....	55
第三章 結果與討論.....	61
3.1 物性討論-液晶性質探討.....	61
3.1.1 化合物 8 的液晶向與相變化過程.....	61
3.1.2 化合物 14a~14f 的液晶相與相變化過程.....	65

3.1.3 化合物 19a 與 19b 的液晶相及相變化過程.....	74
3.2 棒狀液晶分子的液晶相與相變化溫度的比較.....	77
3.2.1 引入側向取代基對液晶相形成與相變化的影響.....	77
3.2.2 化合物 14a~14f 與化合物 19a、19b 之比較.....	79
第四章 結論.....	81
第五章 參考文獻.....	83
第六章 附圖.....	87

## List of Schemes

Scheme 1 Synthesis of compound 8.....	32
Scheme 2 Synthesis of compounds 14a-14f.....	33
Scheme 3 Synthesis of compounds 19a-19b.....	34

## List of Tables

Table 1-1. 常見的核心環結構.....	13
Table 1-2. 常見的側鏈基.....	14
Table 1-3. 常見的連接基.....	15
Table 3-1 化合物 <b>14a~14f</b> 相轉移溫度與焓值( $\Delta H$ )變化.....	65
Table 3-2 化合物 <b>19a</b> 與 <b>19b</b> 相轉移溫度與焓值( $\Delta H$ )變化.....	74

Table 3-3. 以苯炔基二苯基為主之液晶分子的相變化過程.....	77
Table 3-4. 氟取代之苯炔基二苯基為主之液晶分子的相變化過程.....	78
Table 3-5. 側相取代基為甲基之棒狀液晶分子的相轉移關係.....	78
Table 3-6. 以氟作側相取代基之化合物的液晶相範圍.....	79

## List of Figures

Fig 1-1. 液晶相為介於固相與液相間之一個相.....	1
Figure 1-2 Cholesteryl benzoate.....	3
Fig 1-3. 液相性液晶.....	4
Fig 1-4 向列型液晶排列示意圖.....	5
Fig 1-5. 層列型液晶示意圖.....	6
Fig 1-6. 膽固醇型液晶示意圖.....	6
Fig 1-7. 盤型液晶分子的細部排列形式.....	7
Fig 1-8. 盤狀液晶之三種基本化學結構.....	8
Fig 1-9. 盤狀液晶分子之柱狀排列.....	10
Fig 1-10. 液晶分子之基本架構.....	11
Fig 1-11. 具單軸、雙軸性向列相液晶分子的分子排列圖.....	20
Fig 1-12. 盤狀液晶之分子結構示意圖.....	20

Fig 3-1. 化合物 8 的層列型( $S_x$ )液晶相紋理圖.....	62
Fig 3-2. 化合物 8 的DSC圖(2 <sup>nd</sup> cooling).....	63
Fig 3-3. 化合物 8 的DSC圖(2 <sup>nd</sup> heating).....	64
Fig 3-4. 化合物 14b 的向列型液晶相紋理圖.....	67
Fig 3-5. 化合物 14d 的向列型液晶相紋理圖.....	68
Fig 3-6. 化合物 14e 的向列型液晶相紋理圖.....	69
Fig 3-7. 化合物 14b 的 DSC 圖.....	70
Fig 3-8. 化合物 14c 的 DSC 圖.....	71
Fig 3-9. 化合物 14f 的 DSC 圖.....	72
Fig 3-10. 化合物 14a~14f 相轉移溫度對末端烷基碳數關係圖.....	73
Fig 3-11. 化合物 19b 的向列型液晶相紋理圖.....	75
Fig 3-12. 化合物 19b 的 DSC 圖.....	76

# 第一章 緒論

## 1.1 液晶的簡介

### 1.1.1 前言

液晶之發現至今約一百多年，近年來，由於積體電路的發達及普遍，使液晶顯示器快速的進入電子產品市場與很多技術應用的領域，液晶電子產品而成為一種幾乎人人都用過或接觸過的數據與資料顯示媒體。顧名思義，液晶就是液態晶體，也就是說具有晶性的液體，物質的晶性，是由組成物質的分子有著整齊與規則的排列，同時也具有液體的流動性與晶體的各向異性 (anisotropic) 如Fig 1-1。

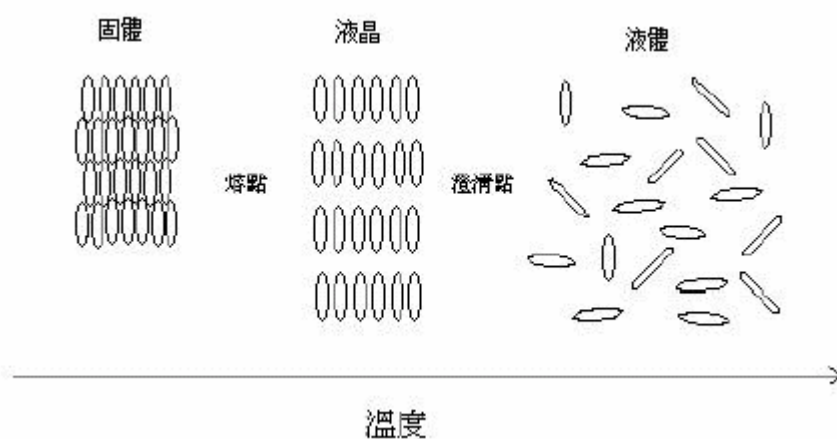


Fig 1-1. 液晶相為介於固相與液相間之一個相

固態物質晶體的分子不但排列整齊與具有嚴格的規則性，分子的運動也受到許多選擇律的限制，可說是一種靜態物理模型，因此，固態晶體是一種靜態晶體。但是晶性是屬於一種光學性質，所以，固態

晶體的光學性質是物質的穩定特性，不易受環境或外力的影響而改變。然而，液態晶體則迥然不同，液晶物質分子的排列有類似晶體的規則性，分子卻有一定的運動自由度，如像液體一般的流動，但在流動的情況下，分子間的排列仍然維持著一定方向的規則度，此顯示著晶體的光學性質。因此，液態晶體可以說是一種動態的晶體，其光學性質並不穩定，很容易受到外加力量影響（例如電場、磁場、溫度、壓力等），而產生明顯的光學效應。

### 1.1.2 液晶的發展歷史

西元 1888 年奧地利植物學家 F. Reinitzer<sup>(1)</sup>觀察安息香酸膽固醇酯的融解行為時，發現此物質在 145 °C 融解後形成白濁狀液體，當溫度上升至 179 °C 時形成均向性液體，若將溫度往下降低，同樣在 179 °C 時看到混濁不透明的液體，降至 145 °C 時，又會形成固體的結晶(如 Fig 1-2 所示)。隔年(1889 年) F. Reinitzer 就將樣品交給當時對相轉移及熱力學相當有研究的德國物理學家 O. Lehman<sup>(2)</sup>作分析，研究後發現，此物質呈混濁不透明狀時具流動性，且在直交的透鏡下呈光學異向性，即具有雙折射性質(birefringence)。於是液晶最早的代名詞 ”crystalline liquid”(有組織配向性的液體)，首度出現於世。

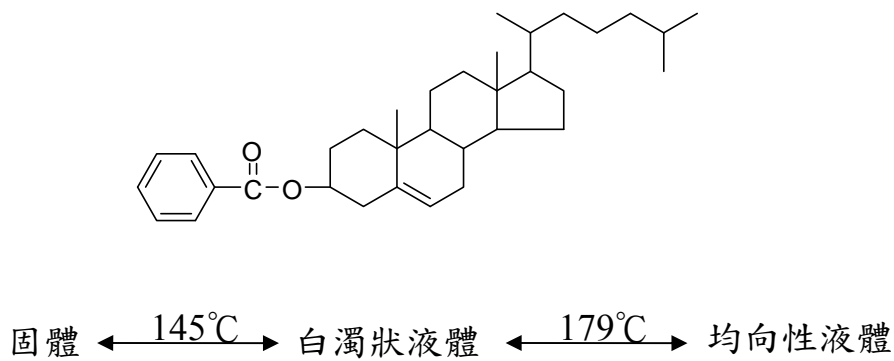


Figure 1-2 Cholesteryl benzoate

## 1.2 液晶的種類

### 1.2.1 液晶的種類

一般以液晶形成原因不同，將液晶區分為二：**液向性液晶** (lyotropic liquid crystal) 及 **熱向性液晶** (thermotropic liquid crystal)。前者液向性液晶是隨著成分相對濃度變化而有液晶相產生。當濃度很低時，分子雜亂分佈於溶液中而形成等向性 (I, isotropic) 溶液。當濃度大於某一臨界濃度 ( $C_1$ ) 時，分子已無足夠空間來形成雜亂分佈，部分的分子聚集排列在一起以減少空間阻礙，因此形成了液晶相 (LC)。在濃度略大於臨界濃度時，形成液晶態部分並不多，液晶相為分散相，而等向性相為連續相 (LC in I)。若濃度繼續提高，液晶相會變成連續相 (I in LC)。在分子濃度超過平衡 ( $C_2$ ) 時，溶液完全成為液晶相如 Fig 1-3。



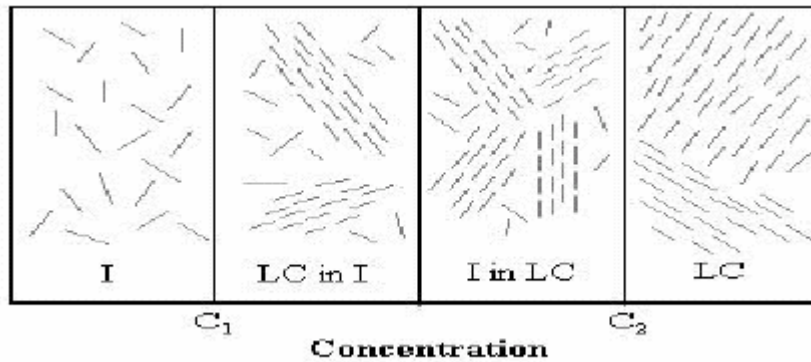


Fig 1-3. 液向性液晶

而熱向性液晶則是藉由溫度不同，液晶分子隨著溫度的上升，經過一連串的向轉移變化，由固相變成液晶相，再轉變為等方向性液體。這些熱相性液晶的物理性質，例如：雙折射率、介電異向性、彈力係數和黏度都隨溫度改變而變化。



## 1.2.2 熱相性液晶簡介

依照液晶分子排列與結構之不同，可區分為向列型(Nematic)液晶、層列型(Smectic)液晶及膽固醇型(Cholesteric)液晶：

### (a) 向列型(Nematic)液晶

Nematic 於希臘文為絲狀或線狀的意思。在這四種相中，向列相液晶為最接近等方向性液體之中間相，亦即規律度最小，亂度最大的中間相，具有一度空間的規則排列分子，所有分子的長軸以某一特定方向排列，分子間並無任何位置上的關係(如 Fig 1-4)。由於配向容

易，多數的顯示器元件都採用此類型液晶，是目前應用最為廣泛之一種液晶。

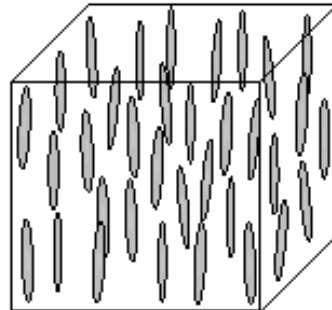


Fig 1-4 向列型液晶排列示意圖

#### (b) 層列型(Smectic)液晶

Smectic 在希臘語為黏土或肥皂般的意思。此類液晶分子為一具有二度空間之層狀規則排列，分子除長軸大致平行外，更有著側邊的吸引力存在，導致形成分子並列為層，各分子與此層面成垂直或具有一傾斜角度。目前依基本結構可細分為  $S_A \sim S_K$  共 11 種層列相液晶；而字母順序則代表此液晶發現的先後順序。其中以  $S_A$  及  $S_C$  最為常見 (如 Figure 1-5)。

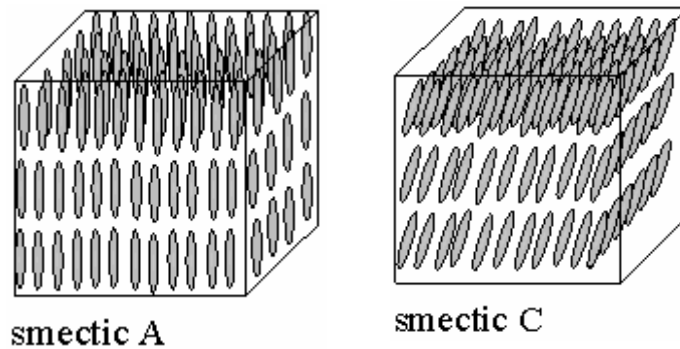


Fig 1-5. 層列型液晶示意圖

(c) 膽固醇型(Cholesteric)液晶

其名來自於此類液晶分子大部份是由膽固醇( $C_{27}H_{46}O$ )所衍生出的化合物而得名。此種液晶相是由多層且含有旋光性分子之向列型液晶所形成，各層分子漸次相差一角度而呈螺旋狀排列，分子軸方向轉 $360^\circ$ 時之分子層厚度稱為螺距(pitch)(如 Fig 1-6)，其螺距會因溫度、壓力、電場與磁場之改變而作變化。

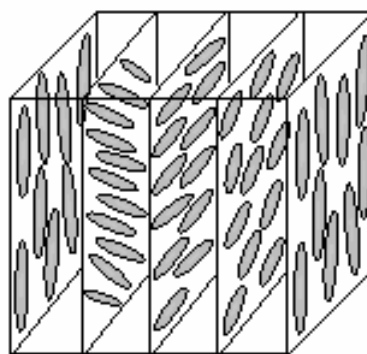
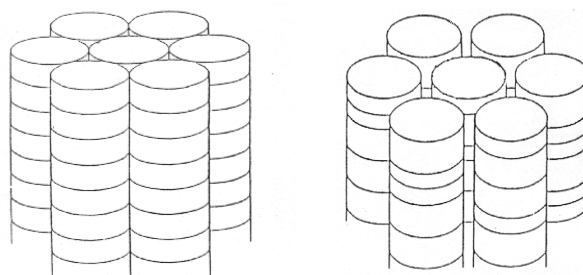


Fig 1-6. 膽固醇型液晶示意圖，此為分子軸旋轉 $180^\circ$ (即 1/2 個 pitch) 的距離

### 1.3 盤狀(disc like)液晶

此類液晶分子幾何結構類似圓盤碟狀物，在空間排列上可形成一維的碟狀向列型(Discotic Nematic Liquid Crystal)，或是二維以上有序的碟狀層柱型液晶(Discotic Columnar Liquid Crystal)(如 Fig 1-7)。



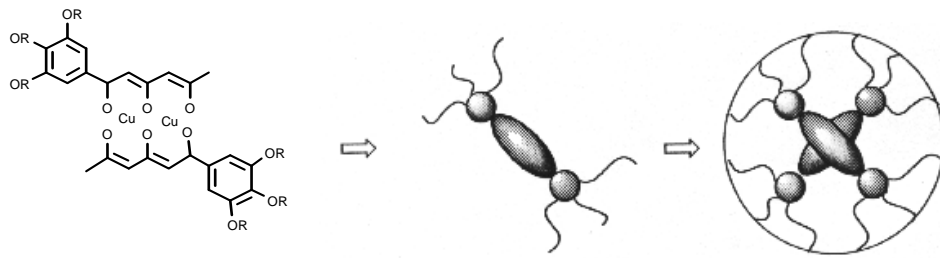
$D_{ho}$ (ordered)

$D_{hd}$ (disordered)

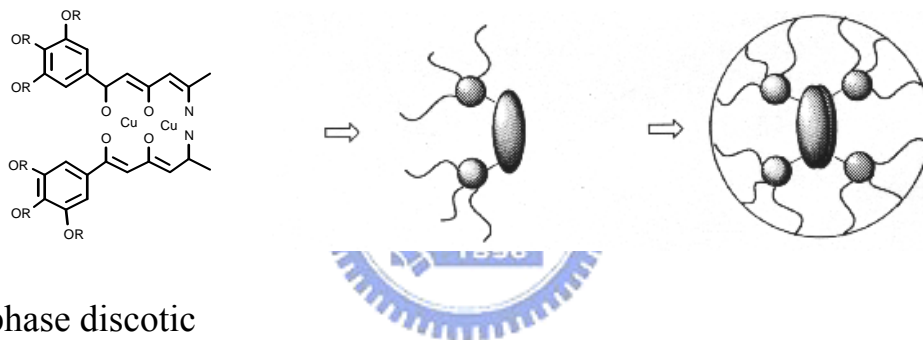
Fig 1-7. 盤型液晶分子的細部排列形式

西元 1977 年，第一個被合成即以 X-ray 粉末繞射鑑定出之有機盤狀液晶報導誕生，之後數年才陸續合成出無機盤狀液晶。由分析發現，無機盤狀液晶之基本化學結構可簡單表示成三種形式(如 Fig 1-8. 所示)。

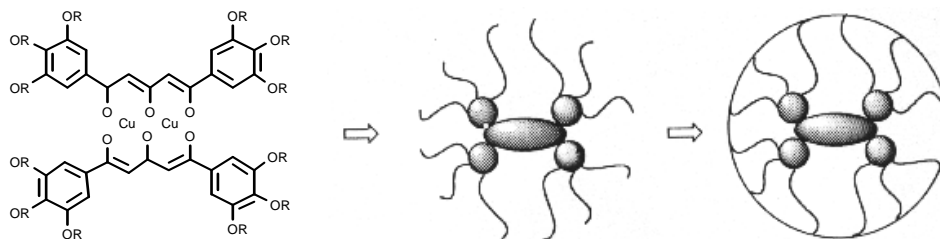
$\Phi_h$  phase



anti-phase discotic



anti-phase discotic



discotic phase

Fig 1-8. 盤狀液晶之三種基本化學結構

Columnar  $\Phi_h$  Phase ; 分子單體形狀成角錐狀而非圓盤狀，利用不等數目分子與分子間之微弱之吸引力與排斥力旋轉排列成盤狀後，堆

疊成筒狀。Anti-phase discotic；分子單體形狀成半盤狀，利用分子與分子間之微弱吸引力與排斥力旋轉  $180^\circ$  形成圓盤狀後，二分子上下交錯互相堆疊成類似筒狀。Discotic phase；分子單體形狀本身即成圓盤狀，利用分子與分子間之微弱吸引力，上下互相堆疊成柱狀 (Columnar)。其中有機分子之設計多為 discotic 形式，而 anti-phase discotic 及 columnar  $\Phi_h$  phase 形式，由於分子間吸引力需較強，因此無機盤狀液晶分子較有可能形成。

無機盤狀液晶所形成之筒狀堆疊，由柱和柱之間之排列方式可區分出三種不同之筒狀形式排列方式：(1)  $D_h$  : hexagonal phase(2) :  $D_r$  : rectangular phase 及 (3)  $N_D$  : nematic discotic phase。其分子排列 (如 Fig 1-9.所示)。



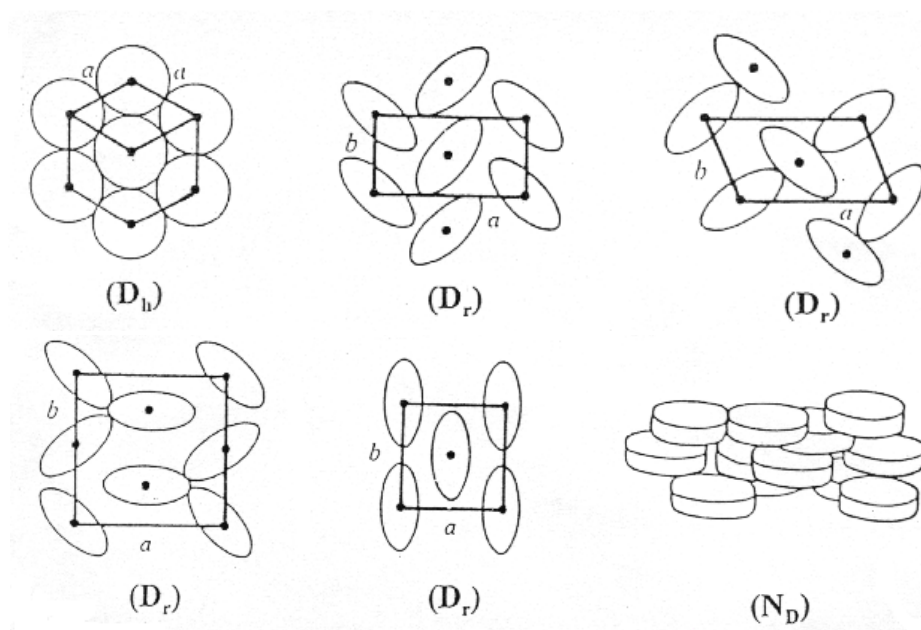


Fig 1-9. 盤狀液晶分子之柱狀排列

$D_h$ : 分子上下堆疊排列成筒狀，筒跟筒之間以六角形排列 (hexagonal)，而又層與層間堆疊距離不同，可細分為  $D_{ho}$  (ordered hexagonal phase) 和  $D_{hd}$  (disordered hexagonal phase) (如 Fig 1-9. 所示)。  $D_{ho}$  指分子軸垂直方向形成層與層之堆疊間距相等者柱狀結構；  $D_{hd}$  指分子軸垂直方向形成層與層之間堆積間距不相等之柱狀結構者稱之。  $D_r$  指分子軸以傾斜方向之柱狀結構，而柱狀結構彼此間依四邊形排列。  $N_D$  是指分子軸無法排列成為柱狀結構，以類似向列型般雜亂排列。

## 1.4 棒狀(條狀)液晶分子

### 1.4.1 液晶形成的條件

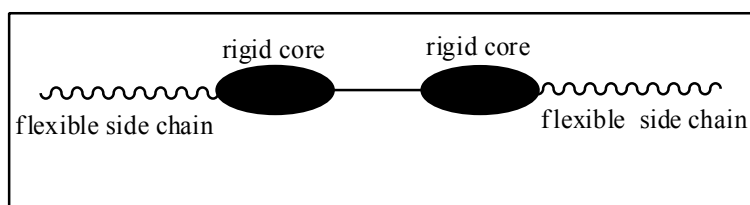


Fig 1-10. 液晶分子之基本架構

液晶的形成條件，從許多的例子與經驗歸納而言，一般形成液晶分子一般需具備下列之特性<sup>(3)</sup>：

1. 基本的結構中，存在堅硬的核心部份(rigid core) 和具有一柔軟之長鏈結構(flexible side chain)；此部份通常為 alkyl 或 alkoxy group 與核心連接。
2. 柔軟基的部份與堅硬之核心通常存在某一適當之長寬比(aspect ratio)，較為有利於形成液晶相，但目前尚無法預估其值。
3. 分子間作用力，如：氫鍵、偶極作用力、瞬間分散力、凡得瓦爾力或配位作用力等等。藉此微弱吸引力，使分子間容易以某種規則性排列而導致液晶相之產生。

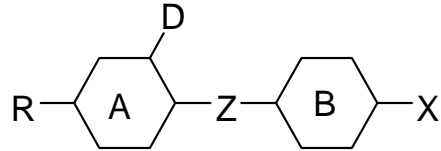
### 1.4.2 棒狀液晶分子簡介

液晶化合物的分子結構對於此化合物呈現何種液晶相、相轉移溫



度、光學性質、光電特性等物理性質扮演極重要之角色，一般而言，向列型與層列型液晶的分子結構類似棒狀，又稱為棒狀液晶。

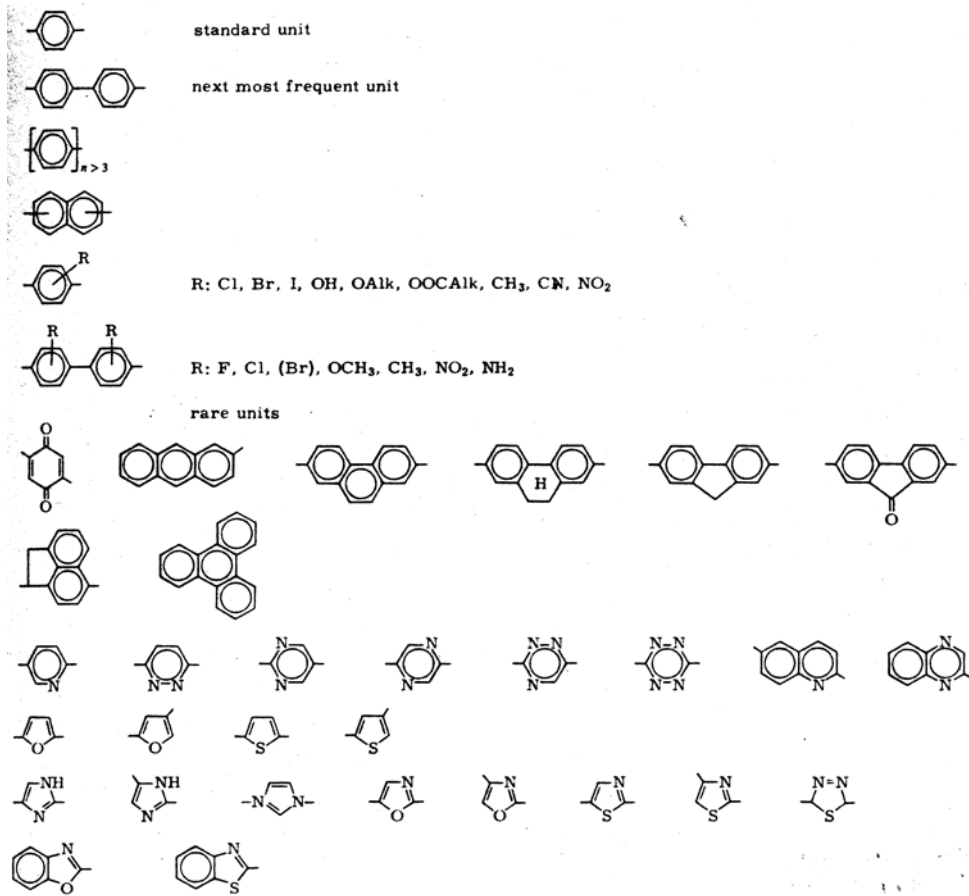
一般棒狀液晶分子的化學結構如下：



A、B為兩個或兩個以上的飽和或不飽和環，通常稱為核心基(core)，作為主幹。Z為連接基(linking group)、R為側鏈基(side chain group)、X為末端基(terminal group)、D為側向取代基(lateral substitution group)。

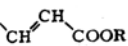
核心基：通常由環狀物（表1-1）組成，環越多越長所形成的液晶相溫度也越高；整個主幹（主軸）上共振結構越長，雙折射率也越高。常見的核環結構如表1-1<sup>(1)</sup>所列。

Table 1-1. 常見的核心環結構



側鏈基：側鏈基的長度及彈性（彎曲性、柔軟性），對於液晶分子的相轉移溫度與液晶相種類有很大的影響，隨著碳鏈長度的增加會由向列型液晶趨向於層列型液晶相。常見的側鏈基如表1-2<sup>(1)</sup>所列。

Table 1-2. 常見的側鏈基

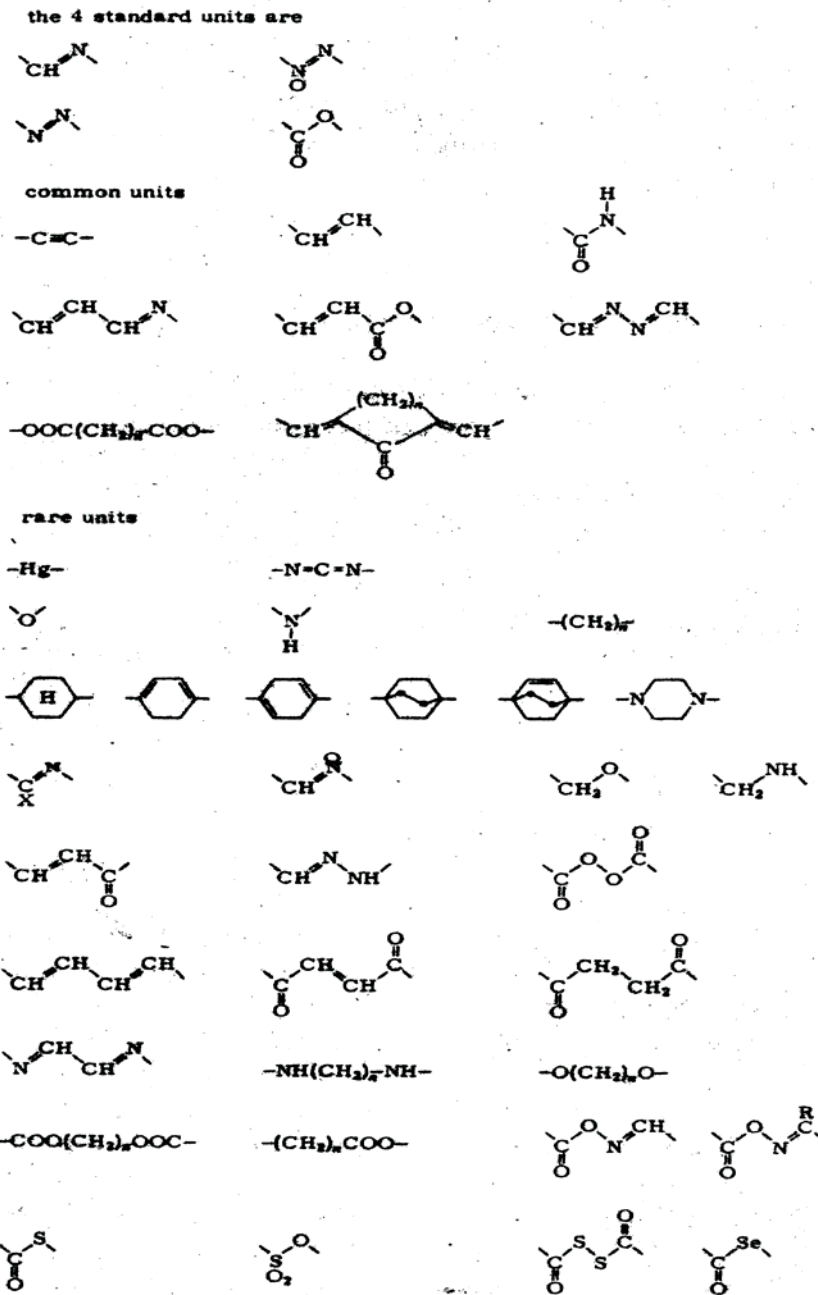
standard units				
-OR		-R		-COOR
-OOCR		-OOCOR		-CN
common units				
-Cl		-NO <sub>2</sub>		-COR
				
rare units				
-H	-F	-Br	-I	-N=C
-N=C=O	-N=C=S	-N <sub>3</sub>		-R'
-OH		-OR'		-OCOR'
-COR'		-COOR'		-CX=CX-COOR
-NH <sub>2</sub>		-NHR		-NR <sub>2</sub>
-NHCHO		-NHCOR		
-SR		-COSR		-OCOSR
-HgCl		-HgOCOCH <sub>3</sub>		-OCF <sub>3</sub>
-R <sub>Si</sub>		-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OR		-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH

連接基：用來連接環狀物，延長液晶分子結構，常見的連接基如

表1-3<sup>(1)</sup>所列。



Table 1-3. 常見的連接基



末端基：通常為極性官能基，如：F、CF<sub>3</sub>、CN、NO<sub>2</sub>、NH<sub>2</sub>、NCS。

末端基主要決定液晶分子的介電常數（dielectric constant,  $\epsilon$ ）及介電異向性（dielectric anisotropy,  $\Delta\epsilon$ ），此兩項物性對於驅動電壓

有決定性影響，介電常數與介電異向性越大，驅動電壓越小，才能符合液晶顯示器的需要。其數學關係示如下<sup>(2)</sup>：

$$V_{th} = \pi [K_{11} / \epsilon_0 \cdot \Delta \epsilon]^{1/2}$$

$V_{th}$ ：驅動液晶盒所需電壓（threshold voltage）

$K_{11}$ ：彈性係數（splay elastic constant）

$\epsilon_0$ ：真空導電常數（permittivity）

$\Delta \epsilon$ ：液晶材料的介電異向性（dielectric anisotropy）

側向取代基：側向取代基會破壞分子排列，使排列規則性下降，降低分子熔點。



## 1.5 文獻回顧與研究動機

本研究分為兩個部分：第一部分為盤狀液晶之合成與研究，以盤狀液晶進行聚合反應製備高分子薄膜以做為光學補償膜，並期許能取代現有之盤狀液晶材料系統，發展出一新興的液晶材料；第二部分為棒狀液晶分子之合成與研究，期望能找出低熔點、液晶相範圍寬廣，且低焓值(enthalpy,  $\Delta H$ )的負型液晶分子。

### 1.5.1 盤型液晶之分子設計

現今眾多平面顯示器中，液晶顯示器 (liquid crystal display,

LCD) 是最被廣泛應用的顯示技術，以向列型棒狀液晶分子受電場控制而改變其排列型態，控制入射光的明暗變化，但靠近配向層之液晶分子，因不能受電場控制改變其排列，導致光通過這些液晶分子時，產生嚴重的漏光問題，造成視角過窄的缺點。近年來已有許多新的改良技術被提出，在實用上仍是以添加光學補償膜為主。光學補償膜由於製作容易且不影響傳統 LCD 製程，一直被廣泛地用在改善 LCD 的視角問題<sup>(3,4)</sup>。其中又以盤狀液晶最為常用，其固有的負雙折射率特性與液晶性質，可利用不同的配向技術來製備具有不同光學性質之補償膜。1997 年日本富士公司首先利用可光聚合之碟狀液晶分子製作出具混成結構之光學補償膜<sup>(5)</sup>，並大量地應用在各種液晶顯示器上，此後相關的技術大多侷限於該系列之材料。其結構為 Triphenylene 之衍生物，依據不同的側取代基可產生柱狀及向列型碟狀液晶相，不論在導電或光學性質上均具有良好之特性<sup>(6)</sup>。

自 1970 年 Freiser 首先提出雙軸性向列型液晶相可能存在時，陸續有許多方法來證明這樣的理論。具雙軸性之液晶材料，預測對於施加電場後的反應會比傳統的單軸性液晶材料快。具雙軸性向列相之液晶相分子持續被研究著，1980 年，Yu 與 Saupe<sup>(7)</sup> 發現具雙軸性向列相的濃致性 (lyotropic) 液晶，在 1986 年 Hessel 與

Finkleman<sup>(8)</sup> 則報導了具雙軸性向列相的高分子液晶。如 Fig 1-11 (a) ~ Fig 1-11 (b) 所示<sup>(9)</sup>，具盤形液晶相之分子與桿形液晶相之分子大部分為單軸性。根據理論計算，雙軸性液晶分子的雙軸參數  $\eta$  (biaxiality parameter)，是介於盤型( $\eta=1$ )與桿形( $\eta=0$ )<sup>(10)</sup> 之間，因此推測感型與盤型之混合物可能具有雙軸性液晶相。於是，有許多的研究致力在發展將桿形與盤型液晶進行混合、近一步經由實驗證實，將桿形與盤型兩具有光學單軸性的液晶分子混合，確實可以發現雙軸性向列型液晶相，(如 Fig 1-11 (c) 所示)<sup>(11, 12)</sup>。利用混合方式有二，其一為利用溶劑或介面活性劑將其混合；另一種將一個盤型液晶分子及一個桿形液晶分子利用共價鍵將其連結。將兩個不同性質及形狀的分子進行混合時，需考慮到其混合的比例、互溶性的問題以避免相分離現象；而利用共價鍵聯結之方式，有可能會彼此互相影響液晶性質而導致雙軸性向列相不存在。另外，Samulski 發現，具有彎曲且鋼硬核心之迴力棒狀 (boomerang-shaped) 化合物易可行成雙軸性向列相其中一個軸為沿著分子長軸，另一軸則在分子的扁平面上，(如 Fig 1-11 (e) 所示)。另外，也有科學家將單一分子的形狀設計成介於桿形與盤型之間的板狀，(如 Fig 1-11 (d) 所示)，以其研究其形成雙軸向列相之可行性。

盤狀液晶是一種新型的液晶材料，其結構介於棒狀與碟狀液晶之

間，具有雙軸液晶相之特性<sup>(7)</sup>。文獻上曾報導四炔苯化合物為一種具有向列型液晶相之板狀化合物，然而其液晶相形成並不穩定，只能在降溫時觀測到<sup>(13)</sup>。本研究將中心結構的兩個炔基改為亞氧甲基，期望使之成功出現穩定的向列型液晶相，其外接上對稱及不對稱團基(包括雙苯環或含旋光性側鏈)以降低溫度。分子末端再接上可聚合之丙烯酸酯基，進行聚合反應製備高分子薄膜以做為光學補償膜，並期能取代現有之盤狀液晶材料系統。





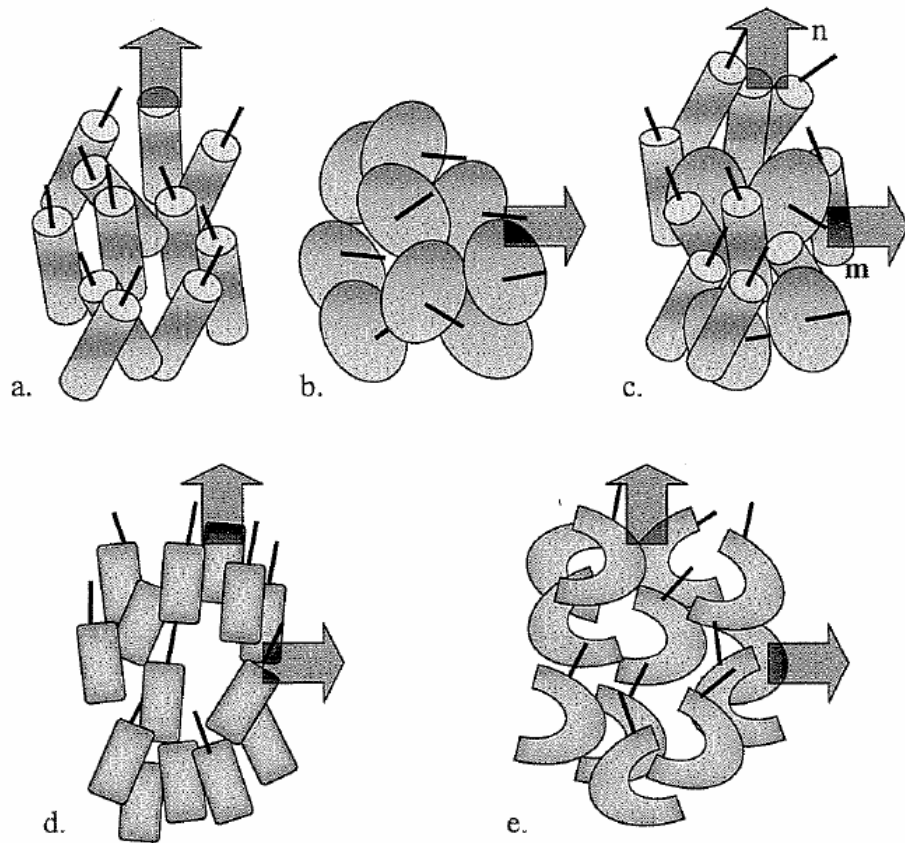


Fig 1-11. 具單軸、雙軸性向列相液晶分子的分子排列圖(a) 具單軸性向列相的桿形液晶分子；(b) 具單軸性向列相的盤形液晶分子；(c) 具雙軸性向列相的盤形及桿形液晶分子的混合；(d) 具雙軸性向列相的板形液晶分子；(e) 彎曲行雙軸性向列形液晶分子。

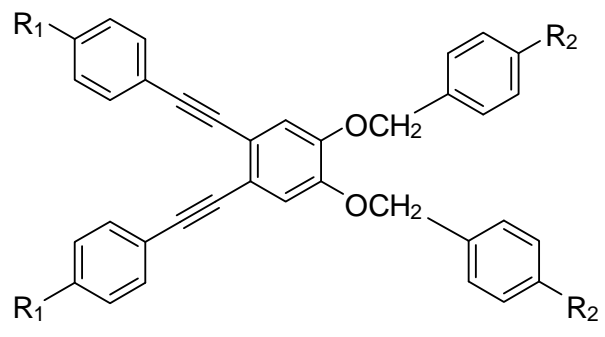


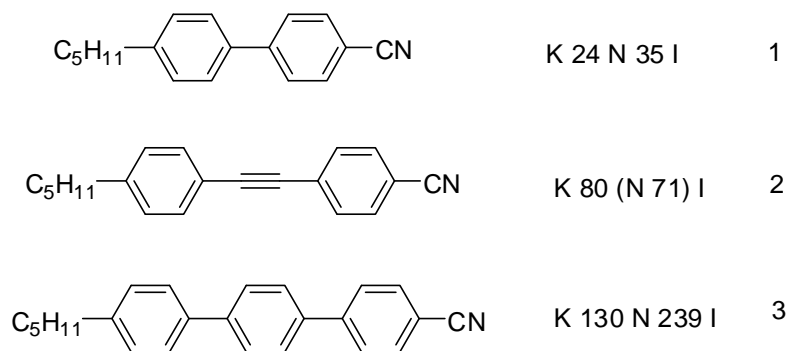
Fig 1-12. 盤狀液晶之分子結構示意圖

## 1.5.2 棒狀液晶之分子設計

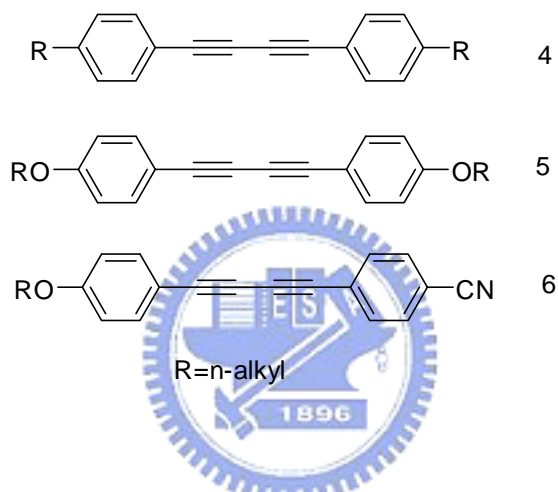
液晶顯示工業在近年發展迅速，顯示模式由早期的扭轉向列型(TN)及超扭轉向列型(STN)發展至今日的薄膜電晶體(TFT)、鐵電性液晶(FLC)、反鐵電性液晶(AFLC)及ECB等液晶顯示器，產品種類繁多，要求也越來越嚴格。一般液晶顯示器發展隻趨勢是朝向低驅動電壓(low driving voltage)、快速應答速度(fast response time)、高對比度及寬廣的視角(wide view angle)等方向發展，而這些性質只要取決於液晶材料的性質，目前向列型液晶材料發展之趨勢如下：

- (1) 具有寬廣的液晶相溫度範圍(-30~100 °C)。
- (2) 具有化學及光學穩定性。
- (3) 低黏度，黏度越低，應答時間越短。
- (4) 有較大的介電異向性， $\Delta\epsilon$ 越大，驅動電壓越小。
- (5) 適度的雙折射率：一般適用於STN-LCD的液晶材料需有高 $\Delta n$ 值(0.15~0.20)，適合TN及TFT-LCD使用的液晶材料則需較低的 $\Delta n$ 值(0.05~0.1)。

1972年起，G. W. Gray<sup>(14~16)</sup>陸續發表下列化合物1、2、3。由三者的液晶相轉移溫度來看，在分子主軸上導入參鍵及苯環皆可提高相轉移溫度，而苯環的效果顯著許多。



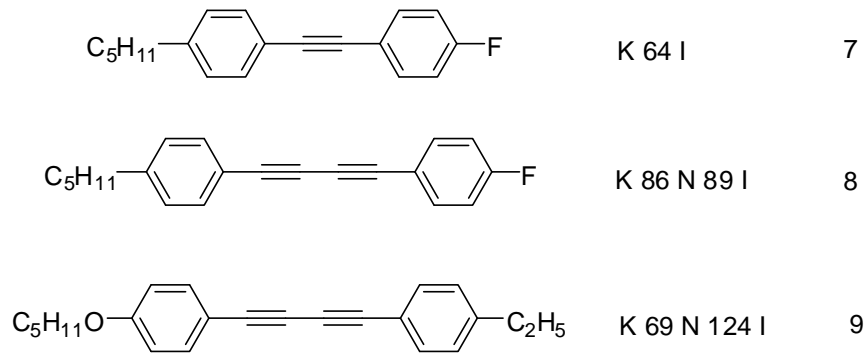
1978年，Grant首先合成出並探討以下含對稱雙苯基雙乙炔基化合物<sup>(17, 18)</sup>：



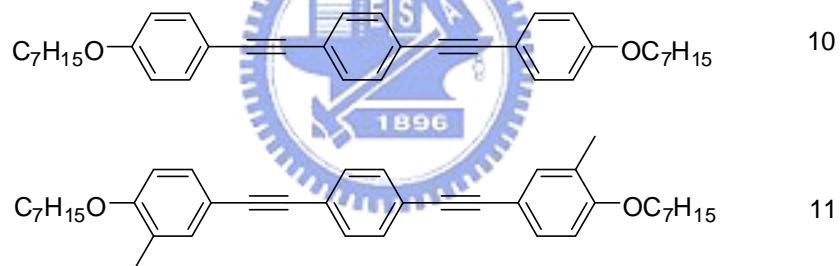
這些化合物都具有向列型液晶相，雙烷氧基系列，則是在碳數大於14時出現層列型液晶相。Ozcayir等人<sup>(19)</sup>和Miliunm<sup>(20-25)</sup>合成許多以雙苯基雙乙炔基為分子主軸之化合物，這些化合物皆具有很長的共軛結構，熔點都大於120 °C。因為雙乙炔基和雙苯環的共軛長度，約等於四個苯環的液晶基分子，且以炔作連接基和苯環連接基作比較，有相同的折射率，但黏度和熔點也相對地比四苯環液晶分子低很多<sup>(15, 18, 26-28)</sup>。

本實驗室<sup>(27-29)</sup>曾合成出下列化合物7、8、9。其中9以二苯乙炔

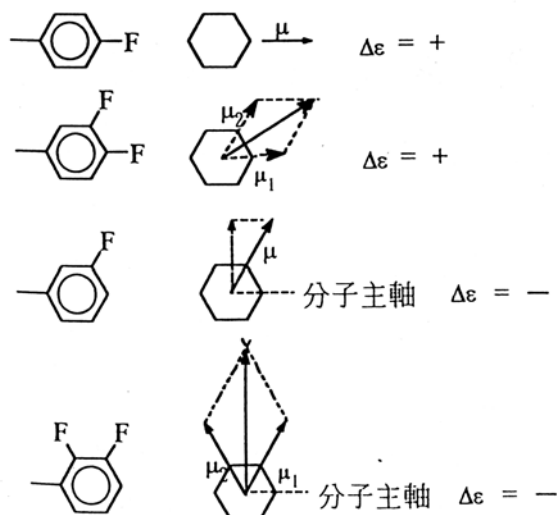
(tolane) 為主軸，烷基及烷氧基於為末端基之化合物呈現出較理想的溫度範圍。8的溫度範圍較窄，7則未出現液晶相。



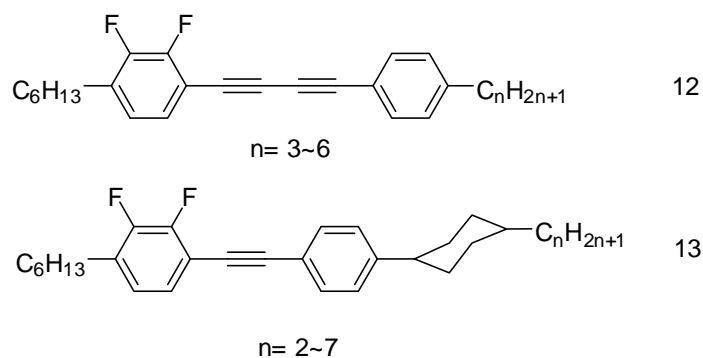
1990年，V. Percec<sup>(30)</sup>發表化合物10、11之合成，但由於末端的長碳鏈烷氧基，不利於向列型液晶相的生成。



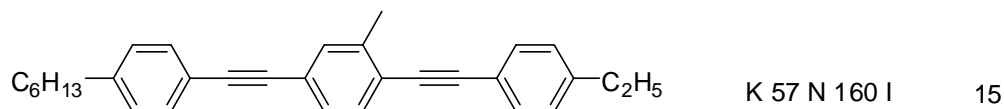
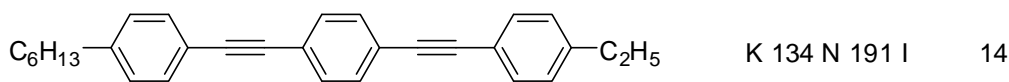
近年來垂直排列的液晶顯示器已逐漸發展，S.T. Wu<sup>(31)</sup>曾證明垂直排列的液晶顯示器有許多優點，例如：視角教寬、對比度高、應答速度快及不受LC雙折射率、cell厚度和溫度影響等。不過垂直排列的液晶顯示器需要介電異向性為負值之液晶分子，茲以簡單的向量示意圖如下說明：



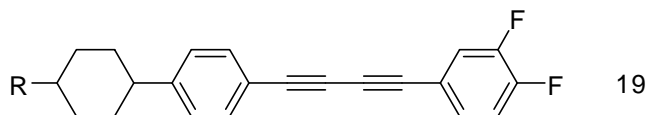
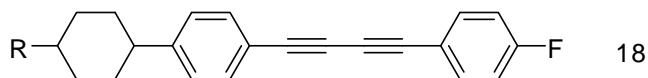
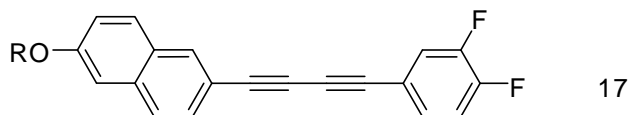
於垂直分子主軸的方向引進極性官能基，由  $\Delta \epsilon = \Delta \epsilon_{//} - \Delta \epsilon_{\perp}$ ，大的  $\Delta \epsilon_{\perp}$  值會使整個分子的介電亦向性為負值。早期是將氟基導入液晶分子的側面<sup>(32)</sup>，但由於凡得瓦體積 (Van Der Waal Volume) 太大，使均向點溫度提高，黏度增加，且不易溶於液晶host，和光學不穩定等缺點。此外，S.T. Wu. 曾證明應用於高複折射率的液晶分子於ECB顯示模式，在無彩色濾光板的條件下藉由電壓的控制而顯現出五種顏色。本實驗室曾以氟取代氟基<sup>(33)</sup>，設計化合物12和13，兩化合物的熔點溫度相近，但化合物13的均相點溫度較高，液晶相溫度範圍較寬廣：



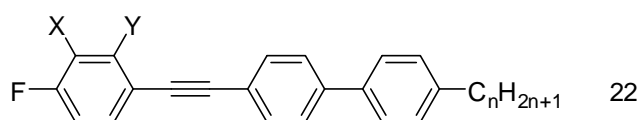
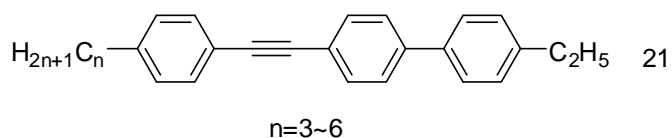
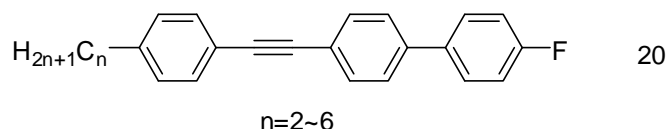
本實驗室亦<sup>(34)</sup>合成出化合物14和15，發現引入側鏈基可使熔點產生明顯的下降，但均向點 ( $T_i$ ) 溫度僅些微下降，換言之大幅加寬液晶相的範圍，達到110°C左右。



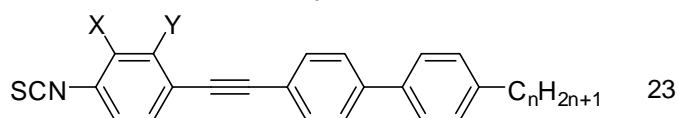
實驗室亦嘗試在苯環上引進萘基或環己烷基，或在苯環上加入一極性氟基，試圖降低熔點，結構如下，結果顯示這些化合物的液晶相溫度範圍較寬，但均向點溫度仍然過高：



2006年，本實驗室合成以下化合物<sup>(35)</sup>：



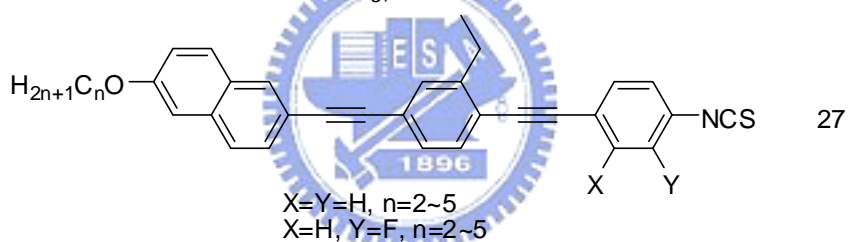
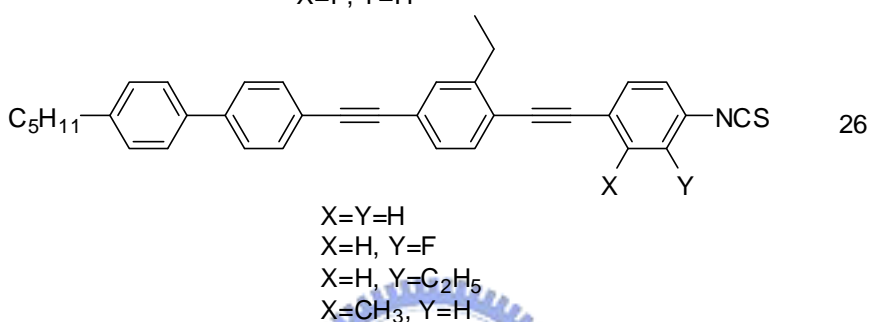
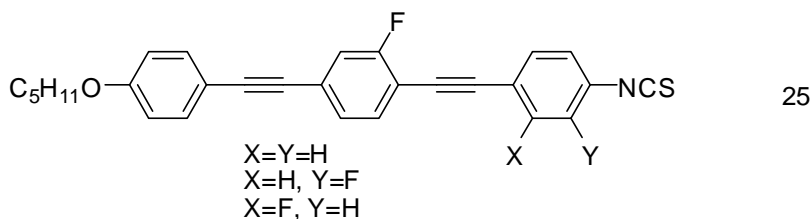
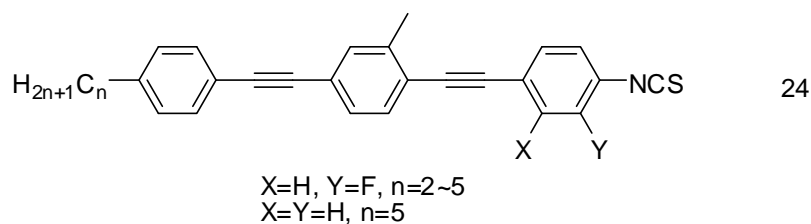
$\text{X}=\text{Y}=\text{H}, n=2\sim 5$   
 $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{H}, n=2\sim 5$   
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{CH}_3, n=3$



$\text{X}=\text{Y}=\text{H}, n=3$   
 $\text{X}=\text{F}, \text{Y}=\text{H}, n=2$   
 $\text{X}=\text{CH}_3, \text{Y}=\text{H}, n=2, 3, 4, 6$   
 $\text{X}=\text{H}, \text{Y}=\text{CH}_3, n=2, 3$

結果顯示含側邊取代基的分子其熔點與均相點溫度都比直線型分子低，熔點下降幅度較大，使含側邊取代基的分子其液晶相範圍較直線型液晶分子來得寬廣，但均向點溫度仍然過高，不利於商業化的應用。

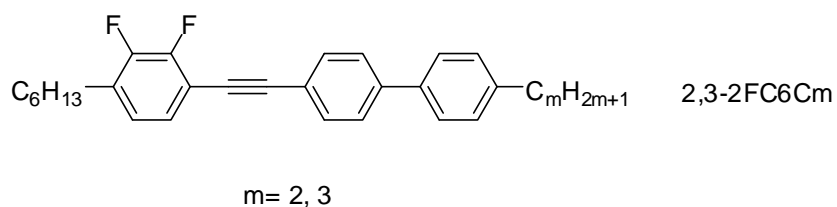
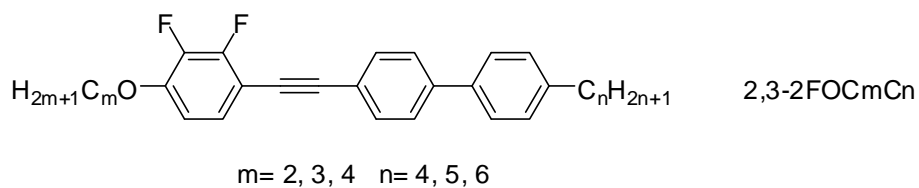
接著本實驗室合成以下化合物，以探討分子含氟之側邊取代基與否對液晶分子的排列狀態與液晶相溫度範圍之影響，以及側邊取代基的不同能否有效降低液晶分子的熔點與均向點溫度，使其落在適用之溫度範圍<sup>(31)</sup>。



結果顯示側邊取代基能降低熔點溫度，縮小液晶相溫度範圍，但熔點與均向點溫度仍然過高。其中以萘環取代之分子，側邊取代基的引入對其熔點及均相點溫度的改變並無顯著的影響。

綜合前面所述，本研究以苯炔基二苯基為分子主軸，並在側邊位置引入相鄰的二氟基，在兩端接上不同長度之碳鏈，期望能得到低黏度、低熔點，同時具有較寬廣的液晶相範圍之液晶分子：





第一部分為合成一端為烷氧基，另一端為烷基之含鄰二氟側邊取代之棒狀液晶分子；第二部分為合成聯苯基端碳數少於6之鄰二氟側邊取代之棒狀液晶分子。兩系列化合物皆不含分子主軸兩端碳數相同之末端基，以避免因分子對稱性高而導致熔點與均相點溫度過高。



## 第二章 實驗部份

### 2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Acros、Lancaster、TCI、昭和以及聯工公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自六和或景明公司。無水四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷(dichloromethane)則以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。

### 2.2 儀器



為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：

#### 2.2.1 核磁共振光譜儀 ( Nuclear Magnetic Resonance , NMR )

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為  $\delta = 0.00$  ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 表示多重

峰(multiplet)。

## 2.2.2 偏光顯微鏡系統(Polarizing Optical Microscope , POM)

使用 Zeiss Axiophot 型光學顯微鏡。放大倍率為 200 倍，配備照相系統，並使用 Mettler FP82 型控溫器及 FP90 型控溫系統。在使用上必須配合熱工作臺使用，其原理為將樣品置於上下垂直的偏光板中，當樣品具有雙折射性(如固相及液晶相)性質，其能將入射光之光軸偏折，而顯示出特殊紋理圖。再加上在此溫度的樣品如果具有流動性，則此樣品可能就具有液晶性質。我們也可利用 POM 中所得的紋理圖來判別何種形式的液晶。



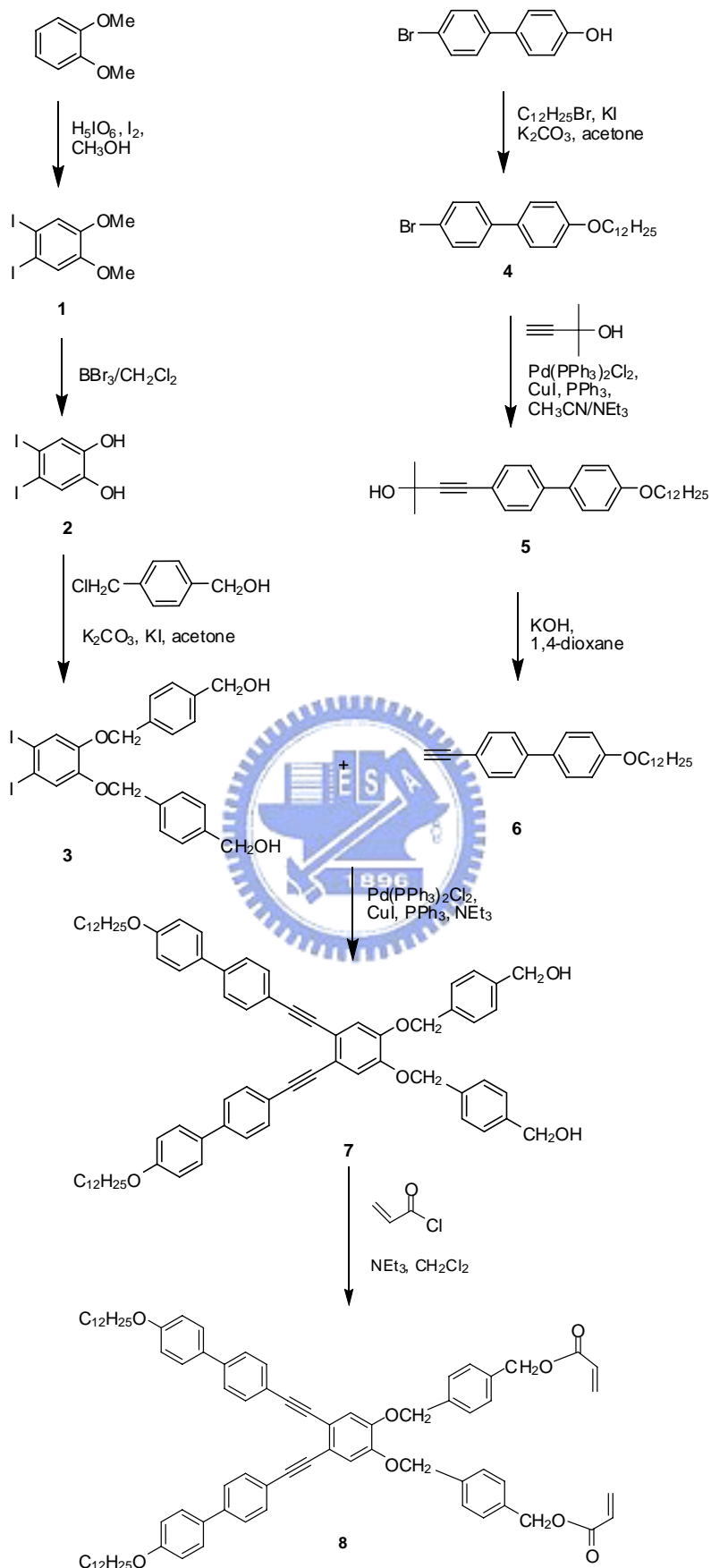
## 2.2.3 色層分析 (Chromatography)

薄膜色層分析(thin layer chromatography, TLC)係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型塑膠薄片。管柱色層分析( column chromatography)係使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70~230mesh)型矽膠, 溶劑以重力方式沖提,分瓶收集,再用 TLC 片,以紫外光(UVGL-25 型)顯色。

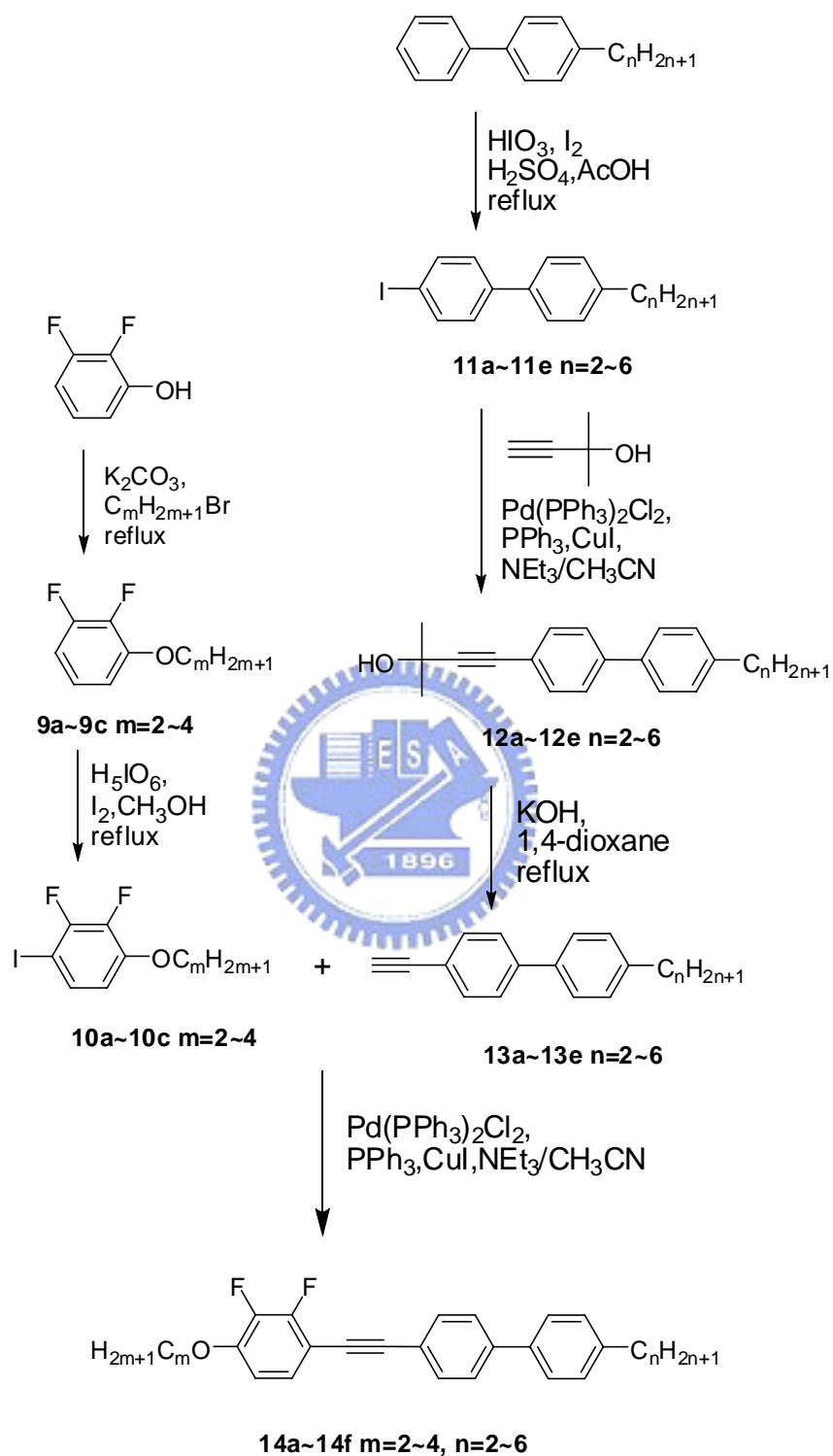
## 2.2.4 微差掃描卡計( **Differential Scanning Calorimeter** , **DSC** )

使用 SEIKO SSC 6000 DSC 及 Computer/Thermal Analyzer，溫度以錒與錫作校正。另外使用 liquid nitrogen cooling accessory 冷卻系統提供低溫環境。實驗時秤取樣品 2~5 mg，加熱及冷卻掃描速率視化合物性質而有所不同分別，其原理乃紀錄樣品發生相變化時所產生之吸熱或放熱的溫度及熱焓之變化。熱向性液晶其液晶相是介於固、液相間，所以不論是吸熱或放熱過程中，在 DSC 圖譜中會有至少兩根訊號出現，這表示固相-液相間的轉換。所以我們可以由 DSC 圖譜中得知液晶相的範圍及其熱焓的變化。

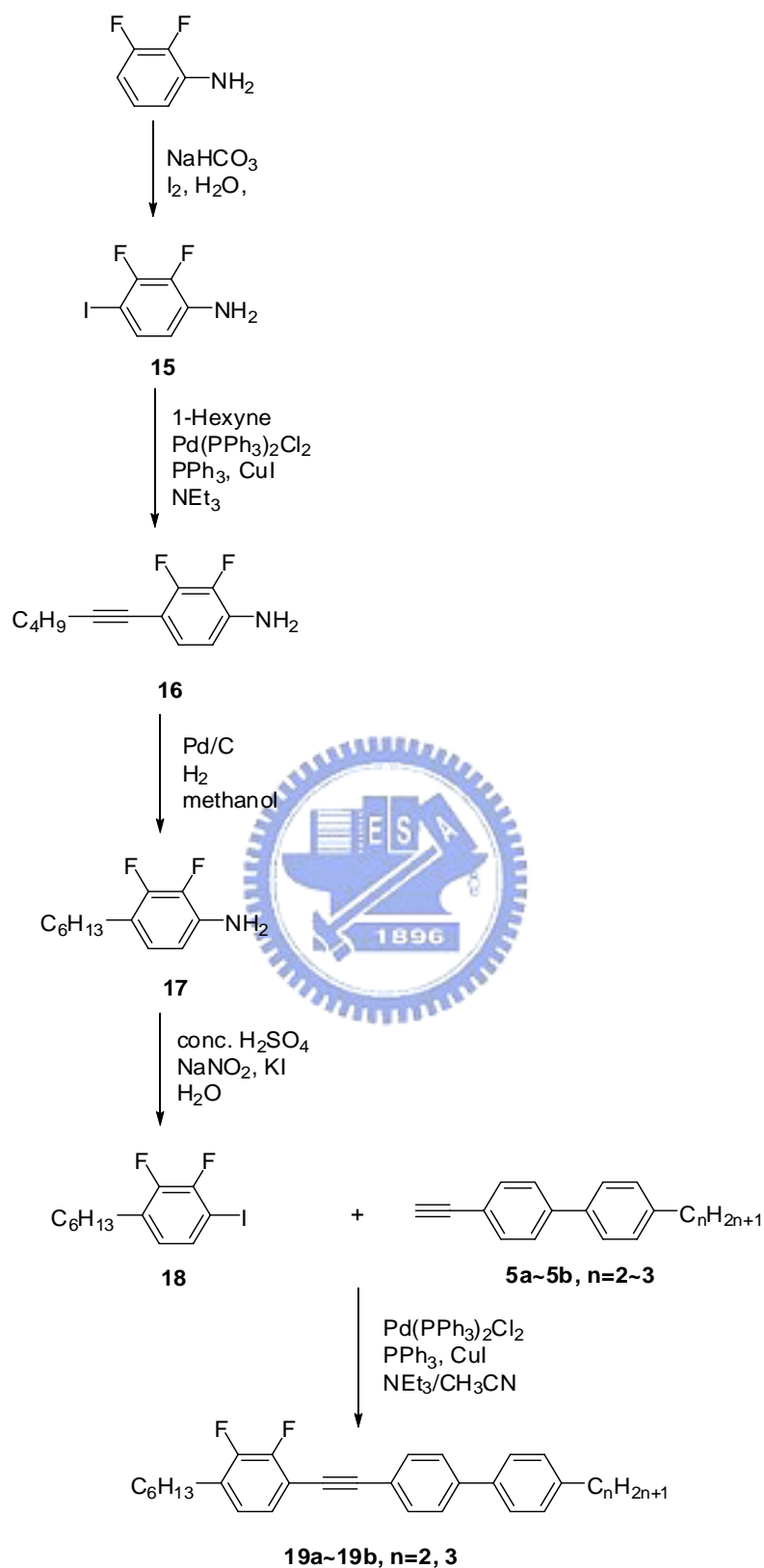




**Scheme 1 Synthesis of compound 8**



**Scheme 2 Synthesis of compounds 14a-14f**



**Scheme 3 Synthesis of compounds 19a-19b**

## 2.3 合成部分

板狀液晶分子 8 之合成流程圖見 scheme 1，棒狀液晶分子 14a~14f 之合成流程圖見 scheme 2，化合物 19a~19b 之合成流程圖見 scheme 3。

### 2.3.1 化合物 8 之合成

#### 1,2-diiodo-4,5-dimethoxybenzene (*1*)

在室溫下將 periodic acid (5.8 g, 25.4 mmol) 溶於 38 mL methanol 攪拌 20 分鐘後加入 iodine (12.8 g, 50.4 mmol)，攪拌 10 分鐘後再加入 Veratrol (8 mL, 62.8 mmol)，在氮氣下加熱迴流 4 小時。將此熱溶液倒入已稀釋的硫代硫酸鈉溶液，收集白色固體並用 methanol 洗去雜質，最後用 ethyl acetate 將白色固體溶掉後以無水硫酸鎂乾燥濃縮即可得到一白色粉末固體，17.8 g，產率 72%。

熔點：147 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 389。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.21 (s, 2H, aromatic protons), 3.81 (s, 6H, -Ph-OCH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  150.30, 123.53, 101.42, 56.22。

#### 4,5-diiodobenzene-1,2-diol (*2*)

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中加入化合物 1,2-diiodo-4,5-dimethoxybenzene (*1*) (13.0 g, 33.3 mmol)，抽真空通氮氣此動作重複 3 次後，



將無水dichloromethane加入此反應瓶中。在-78 °C下，逐滴地加入boron tribromide (in dichloromethane) (100 mL, 100.00 mmol)後，讓此溶液緩慢的回到室溫攪拌 12 小時後，加入蒸餾水以中止反應，並以乙醚和水進行萃取，有機層再以 10 % HCl水溶液清洗，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以 acetone/hexane做再結晶純化。得到淡黃色固體，10.3 g，產率 85 %。

熔點：130 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 361。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.32 (s, 2H, aromatic protons), 5.33 (s, 2OH, -Ph-OH). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  144.46, 125.45, 95.70。

### 1,2-di(4-(phenoxy)methyl(3,4-diiodo)phenoxy)methanol (3)

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4,5-diiodobenzene-1,2-diol (2) (6.0 g, 16.6 mmol), potassium hydroxide (1.86 g, 33.16 mmol) 與 potassium iodide (0.1 g, 0.30 mmol), 溶於 125 mL 丙酮，在氮氣下以加熱迴流半小時後再以加液漏斗緩慢加入(4-(chloromethyl) phenyl)methanol (5.4 g, 34.8 mmol), 於氮氣下加熱迴流 24 小時。將反應瓶冷卻至室溫，抽乾溶劑後倒入蒸餾水，逐次加入濃鹽酸直至溶液呈酸性，經過濾後得到固體粗產物後，進行管柱層析(EA:n-hexane = 1:5)，純化後得到白色固體，9.68 g，產率 97 %。

熔點：152 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 634。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300

MHz):  $\delta$  7.37-7.29 (m, 8H, aromatic protons), 7.27 (s, 2H, aromatic protons), 5.07 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.67 (s, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-OH).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  159.60, 149.31, 135.48, 127.52, 127.06, 124.90, 96.76, 71.09, 64.92。

#### 4-Bromo-4'-dodecyloxy biphenyl (4)

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4-bromo-4'-hydroxy biphenyl (5.0 g, 20.1 mmol), potassium carbonate (7.0g, 50.2 mmol) 與 potassium iodide (0.1 g, 0.30 mmol), 再加入 150 mL acetone, 在氮氣下以加熱迴流半小時後, 再以加液漏斗緩慢加入 1-bromododecane (5.5 g, 22.1 mmol), 在氮氣下加熱迴流 12 小時。將反應瓶冷卻至室溫, 抽乾溶劑後倒入蒸餾水, 逐次加入濃鹽酸直至溶液呈酸性, 經過濾後得到固體粗產物後, 進行管柱層析(EA:n-hexane=1:5), 純化後得到白色固體, 8.10 g, 產率 97%。

熔點: 250 °C。MS (GC-MS) *m/z*:418。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.54~7.40 (m, 6H, aromatic protons), 6.97~6.94 (d, 2H, aromatic protons), 4.01~3.97 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.84~1.75 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.56- 1.27 (m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  139.8, 133.0, 132.2, 128.3, 127.9, 121.3, 115.8, 115.6, 68.9, 31.9, 30.2, 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 28.9, 26.0, 24.1, 22.7, 17.5, 14.1, 11.7, 10.4.

**(4-dodecyloxybiphenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (5)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 4-Bromo-4'-dodecyloxy biphenyl (**4**) (7.0 g, 16.8 mmol), triphenylphosphine (1.32 g, 5.0 mmol), copper(I) iodide (0.5 g, 2.5 mmol), 加入 120 mL acetonitrile 與 30 mL triethylamine 後, 在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.47 g, 0.67 mmol), 在氮氣下加熱至迴流, 半小時後緩慢加入 2-methylbut-3-yn-2-ol (1.8 g, 21.9 mmol) 於氮氣下加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙醚進行萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane = 1:10) 為沖提液純化後得到澄清淡黃色固體, 5.94 g, 產率 84%。

熔點: 422 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 420。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.52~7.43 (m, 6H, aromatic protons), 6.97~6.94 (d, 2H, aromatic protons), 4.01~3.97 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.02 (br, 1H, -OH), 1.82~1.77 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.63 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.41~1.28 (m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90~0.85 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 159, 134.1, 132.5, 128.5, 120.8, 114.8, 94.1, 82.1, 68.1, 65.1, 31.7, 29.6, 26.0, 22.6, 14.0。

#### **4-(dodecyloxy)-4'-ethynyl biphenyl (6)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 4-(4'(dodecyloxy)biphenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (5) (5.9 g, 14.1 mmol), potassium hydroxide (1.6 g, 28.3 mmol) 與 125 mL 1,4-dioxane 混合後架置 Dean-Stark 裝置，在氮氣下加熱迴流 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙醚進行萃取，再對移除的水層以乙醚做反萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:5) 為沖提液純化後得到棕色固體，4.63 g, 產率 90.5 %。

熔點：235 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ :362。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.56~7.49 (m, 6H, aromatic protons), 6.98~6.96 (d, 2H, aromatic protons), 4.01~3.98 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.11 (s, 1H, -C≡C-H), 1.84~1.77 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45~1.19(m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90~0.87 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  158.3, 140.5, 132.8, 132.4, 129.7, 129.2, 121.0, 114.9, 82.5, 68.1, 31.8, 29.6, 29.3, 25.9, 22.7, 14.1.

#### **(4,4'-(4,5-Bis(4'-dodecyloxy)biphenyl-1-yl)-1,2-phenylene)bis(methylene)bis(4,1-phenylene)dimethanol (7)**

於乾燥的 25 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2-di(4-((phenoxy)methyl)-(3,4-diiodo)phenoxy)methanol (3) (3.2 g, 5.3 mmol), triphenylphosphine

(0.1 g, 0.5 mmol), 與copper(I) iodide (0.1 g, 0.5 mmol), 以 80 mL acetonitrile 與 20 mL triethylamine溶解後, 在氮氣下加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.4 g, 0.5 mmol), 室溫下於氮氣中攪拌, 半小時後緩慢滴入 4-(dodecyloxy)-4'-ethynyl biphenyl (**6**) (4.6 g, 12.8 mmol), 在氮氣下反應 12 小時。反應結束後, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後, 以飽和氯化銨水溶液與乙醚進行萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:2)為沖提液純化後得到棕色固體, 2.91 g, 產率 51%。

MS (GC-MS) *m/z*:1071。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.69-7.31 (m, 10H, aromatic protons), 7.41 (s, 2H, aromatic protons), 7.12 (s, 8H, aromatic protons), 6.96~6.93 (d, 2H, aromatic protons), 5.17 (s, 4H, -OCH<sub>2</sub>-Ph-), 4.70 (s, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>OH), 4.00~3.96 (t, 4H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.09 (br, 1H, -Ph-CH<sub>2</sub>OH), 1.82~1.76 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.66~1.26 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89~0.84 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 159.1, 149.3, 140.6, 136.7, 132.6, 128.2, 121.5, 119.6, 114.9, 70.9, 68.1, 31.9, 29.62, 26.0, 22.7, 14.1.

**1,2-di(4-((4,5-di(3-(2-(4'-(dodecyloxy)biphenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenoxy)methyl acrylate (8)**

於乾燥的 50 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2-di(4-((4,5-di(3-(2-(4'-(dodecyloxy)biphenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenoxy)methylphenoxymethanol (**7**) (2.9

g, 2.7 mmol), triethylamine (1.1 g, 10.9 mmol) 與 20 mL dichloromethane 後, 在冰浴下以加液漏斗緩慢滴入 acryloyl chloride (0.9 mL, 10.9 mmol) 後, 由 0 °C 回到室溫後攪拌 1 小時。反應結束後, 將溶液濃縮至乾, 先加入蒸餾水再加入乙醚進行萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane = 1:4) 為沖提液純化後得到淡黃色黏稠固體, 1.03 g, 產率 32%。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.59~7.33 (m, 10H, aromatic protons), 7.10 (s, 2H, aromatic protons), 6.96~6.93 (d, 4H, aromatic protons), 6.48~5.82 (d, 2H, -C=C-H<sub>a</sub>), 6.42~5.85 (d, 2H, -C=C-H<sub>b</sub>), 6.21~6.15 (m, 2H, -C=O-CH-C=C), 5.18 (s, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub> OH), 5.11 (d, 4H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-Ph), 4.00~3.96 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.83~1.74 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42~1.26 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89~0.85 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 185.7, 177.0, 159.0, 149.5, 140.6, 136.7, 132.5, 128.2, 121.54, 119.62, 114.9, 70.7, 68.1, 31.9, 29.6, 26.0, 22.7, 14.0.

## 2.3.2 化合物 14a~14f 之合成

**1-Ethoxy-2,3-difluorobenzene (9a)**

**1,2-Difluoro-3-propoxybenzene (9b)**

**1-Butoxy-2,3-difluorobenzene (9c)**

以 9a 為例，將 2,3-difluorophenol ( 5.0 g , 38.4 mmol )和 potassium carbonate (10.6 g , 76.9 mmol)放入 250 mL 之雙頸瓶中，與 75 mL 丙酮混合後，在氮氣下加熱迴流 30 分鐘，緩慢加入 bromoethane (8.4 g , 76.9 mmol)，繼續通氮氣加熱迴流反應 48 小時。反應結束後，降溫並濃縮，以乙醚和蒸餾水進行萃取，以飽和氯化鈉水溶液清洗有機層，並以無水硫酸鎂乾燥之，經濃縮後得淡黃色液體，6.0 g，產率 99%。9b，9c 的合成步驟和 9a 相同。

9a -產率 99%。MS (GC-MS)  $m/z$ :158。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  6.92~6.84 (m, 1H, aromatic proton), 6.70~6.61 (m, 2H, aromatic protons), 4.07~4.00 (q, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37~1.34 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  153.98, 149.71, 142.46, 122.97, 109.19, 65.18, 14.55。

9b -產率 99%。MS (GC-MS)  $m/z$ :172。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  6.98~6.90 (m, 1H, aromatic proton), 6.76~6.68 (m, 2H, aromatic protons), 4.00~3.95 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.89~1.77 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.06~1.01 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  151.37, 149.77, 141.39, 123.05, 109.69, 108.76, 71.17, 22.55, 10.23。

9c -產率 99%。MS (GC-MS)  $m/z$ :186。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  6.95~6.89 (m, 1H, aromatic proton), 6.76~6.68 (m, 2H, aromatic protons), 4.09~4.00 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.83~1.73 (m, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.52~1.45 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.99~0.94 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  149.90, 148.86, 141.43, 123.03, 109.74, 108.83, 69.49, 31.15, 19.08, 13.73。

**1-Ethoxy-2,3-difluoro-4-iodobenzene (10a)**

**2,3-Difluoro-1-iodo-4-propoxybenzene (10b)**

**1-Butoxy-2,3-difluoro-4-iodobenzene (10c)**

以 10a 為例，將 periodic acid (3.2 g, 13.9 mmol) 溶於 20 mL 之 methanol 中，在室溫下劇烈攪拌 20 分鐘後加入 iodine (7.1 g, 27.8 mmol)，繼續攪拌 10 分鐘後再加入 1-Ethoxy-2,3-difluorobenzene (**9a**) (5.5 g, 34.8 mmol)，在氮氣下加熱迴流 12 小時。反應結束後，經冷卻濃縮，以乙醚和飽和硫代硫酸鈉水溶液進行萃取，以飽和氯化鈉水溶液清洗有機層，並以無水硫酸鎂乾燥之，過濾濃縮後，得深棕色液體，9.85 g，產率 99%。10b，10c 的合成步驟和 10a 相同。

10a -產率 99%。MS (GC-MS)  $m/z$ :285。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.37~7.31 (m, 1H, aromatic proton), 6.57~6.51 (m, 1H, aromatic proton), 4.11~4.04 (q, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45~1.40 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  150.98, 148.91,



141.16, 131.87, 111.38, 65.82, 15.60.

10b -產率為 99%。 MS (GC-MS)  $m/z$ :299。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.34~7.28 (m, 1H, aromatic proton), 6.56~6.49 (m, 1H, aromatic proton), 3.96~3.92 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.83~1.77 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.02~0.98 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  150.82, 149.11, 141.04, 131.78, 111.33, 71.26, 70.44, 22.33, 10.21.

10c -產率為 99%。 MS (GC-MS)  $m/z$ :312。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.34~7.30 (m, 1H, aromatic proton), 6.59~6.50 (m, 1H, aromatic proton), 4.01~3.97 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.81~1.72 (m, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54~1.46 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.98~0.93 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  150.83, 149.17, 141.10, 131.81, 111.35, 70.46, 69.58, 31.00, 19.03, 13.69.

**4-Ethyl-4'-iodobiphenyl (11a)**

**4-Iodo-4'-propylbiphenyl (11b)**

**4-n-Butyl-4'-iodo biphenyl (11c)**

**4-Iodo-4'-n-pentyl biphenyl (11d)**

**4-n-Hexyl-4'-iodo biphenyl (11e)**

以 11c 為例，在 250 mL 之雙頸瓶中放入 iodic acid (16.3 g, 71.3 mmol) 之冰醋酸 (60.4 mL) 中，於室溫下攪拌 20 分鐘，加入  $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$  (27.1 g, 107.0 mmol, 蒸餾水 25 mL)，室溫下攪拌 15 分鐘後，依序加入濃硫酸 (1 mL) 及 4-butyl biphenyl 之 carbon tetrachloride 溶液 (25 g，

118.87 mmol,  $\text{CCl}_4$  5.6 mL), 在氮氣下加熱迴流 12 小時。反應結束後, 經濃縮冷卻後, 以乙醚與飽和硫代硫酸鈉水溶液進行萃取, 以飽和氯化鈉水溶液清洗有機層, 並以無水硫酸鎂乾燥之, 過濾並濃縮, 以甲醇進行再沉澱。將溶液抽氣過濾, 以冰甲醇洗固體, 真空乾燥後得白色固體, 34.2 g, 產率 86%。11a、11b、11d 和 11e 的合成步驟和 11c 相同。

11a - 熔點:  $120^\circ\text{C}$ 。產率為 88%。MS (GC-MS)  $m/z$ : 308。 $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.73~7.46 (d, 2H, aromatic protons), 7.76~7.48 (m, 2H, aromatic protons), 7.33~7.25 (m, 4H, aromatic protons), 2.73~2.64 (q, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.30~1.24 (t, 3H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  143.93, 140.67, 137.76, 137.40, 128.84, 128.42, 126.80, 92.59, 28.51, 15.54.

11b - 熔點:  $132^\circ\text{C}$ 。產率為 89%。MS (GC-MS)  $m/z$ : 322。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.76~7.48 (d, 2H, aromatic protons), 7.73~7.45 (m, 2H, aromatic protons), 7.34~7.23 (m, 4H, aromatic protons), 2.65~2.60 (t, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.72~1.59 (m, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.00~0.95 (t, 3H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.37, 140.66, 137.75, 137.56, 129.01, 128.82, 126.68, 92.58, 37.67, 24.50, 13.85.

11c - 熔點:  $144^\circ\text{C}$ 。產率 86%。MS (GC-MS)  $m/z$ : 336。  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.74~7.46 (d, 2H, aromatic protons), 7.72~7.43 (d, 2H, aromatic protons), 7.32~7.28 (m, 4H, aromatic protons), 2.65~2.60 (t, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.66~1.56 (m,

2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42~1.32 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.95~0.90 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 142.20, 140.08, 137.75, 136.88, 128.96, 128.83, 126.70, 92.60, 35.28, 33.59, 22.37, 13.95 °.

11d -熔點：155 °C。產率為 86%。MS (GC-MS) *m/z*:350。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.77~7.46 (d, 2H, aromatic protons), 7.74~7.43 (d, 2H, aromatic protons), 7.35~7.21 (m, 4H, aromatic protons), 2.64~2.59 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.62~1.53 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.34~1.30 (m, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.92~0.88 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 142.65, 140.66, 137.96, 137.74, 128.95, 128.82, 126.70, 92.57, 35.56, 31.51, 31.13, 22.53, 13.98 °.

11e -熔點：168 °C。產率為 87.2%。MS (GC-MS) *m/z*:364。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.73~7.46 (d, 2H, aromatic protons), 7.71~7.44 (d, 2H, aromatic protons), 7.31~7.21 (m, 4H, aromatic protons), 2.64~2.59 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.64~1.57 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37~1.26 (m, 6H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.92~0.85 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 142.66, 140.68, 137.76, 137.31, 128.95, 128.83, 126.90, 92.57, 35.61, 31.72, 31.42, 29.01, 22.60, 14.09.

**4-(4'-ethylbiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol** (12a)

**2-Methyl-4-(4'-propylbiphenyl-4-yl)but-3-yn-2-ol** (12b)

**4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol** (12c)

**2-methyl-4-(4'-pentylbiphenyl-4-yl)but-3-yn-2-ol** (12d)

**4-(4'-hexylbiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol** (12e)

以 12c 為例，將 4-n-butyl-4'-iodobiphenyl (**11c**) (25 g, 74.4 mmol), triphenylphosphine (2.0 g, 7.4 mmol), copper(I) iodide (1.4 g, 7.4 mmol) 與 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5.2 g, 7.4 mmol) 加入裝有 240 mL acetonitrile 及 60 mL triethylamine (v/v=4:1) 之雙頸瓶中，緩慢滴入 2-methylbut-3-yn-2-ol (6.9 g, 81.8 mmol)，於室溫下通氮氣反應 12 小時。反應結束後，抽氣過濾分離固態鹽類得到澄清有機溶液，經濃縮後以飽和氯化銨水溶液與乙醚進行萃取，以飽和氯化鈉水溶液清洗有機層，並以無水硫酸鎂乾燥之。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane=1:10) 為沖提液純化後，以 n-hexane 進行再結晶，得到黃色固體，17.83 g，產率 82 %。12a、12b、12d 和 12e 的合成步驟和 12c 相同。

12a - 熔點：283 °C。產率為 85%。MS (GC-MS) *m/z*: 278。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.55~7.45 (m, 6H, aromatic protons), 7.29~7.26 (d, 2H, aromatic protons), 2.74~2.66 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.05 (br, 1H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH), 1.64 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.30~1.25 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 143.87, 140.94, 137.66, 132.01, 128.37, 126.91, 126.72, 121.27, 94.23, 82.10, 65.68, 28.51, 15.55.

12b - 熔點：299 °C。產率為 86%。MS (GC-MS) *m/z*: 264。 <sup>1</sup>H NMR

(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.54~7.45 (m, 6H, aromatic protons), 7.26~7.23 (d, 2H, aromatic protons), 2.65~2.60 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.05 (br, 1H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-OH), 1.71~1.61 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 0.99~0.94 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.32, 140.95, 137.63, 132.01, 128.97, 127.00, 126.70, 121.26, 94.23, 82.10, 65.68, 37.68, 31.52, 24.52, 13.84.

12c -熔點：305 °C。產率 82 %。MS (GC-MS) *m/z*:292。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.67~7.60 (m, 6H, aromatic protons), 7.26~7.14 (d, 2H, aromatic protons), 2.59~2.54 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.24 (br, 1H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.65~1.60 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.44 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.33~1.29 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88~0.84 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.49, 140.87, 137.51, 132.29, 129.07, 126.76, 126.65, 94.23, 82.05, 65.63, 35.23, 33.55, 31.12, 30.98, 22.33, 13.91。

12d -熔點：321 °C。產率為 85%。MS (GC-MS) *m/z*:306。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.54~7.42 (m, 6H, aromatic protons), 7.23~7.21 (d, 2H, aromatic protons), 2.64~2.59 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.04 (br, 1H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.67~1.51 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.34~1.30 (m, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90~0.86 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.58, 140.96, 137.64, 132.33, 129.21, 127.06, 126.80, 94.07, 82.03, 65.68, 35.56, 31.51, 31.14, 31.03, 26.57, 22.53, 14.02。

12e -熔點：331 °C。產率為 87%。MS (GC-MS)  $m/z$ :320。  $^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.53~7.44 (m, 6H, aromatic protons), 7.24~7.22 (d, 2H, aromatic protons), 2.65~2.60 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.00 (br, 1H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.64~1.57 (m, 6H for -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH, and 2H for -Ph -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.37~1.26 (m, 6H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89~0.85 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.60, 140.93, 137.56, 132.00, 128.91, 126.80, 126.70, 121.22, 94.19, 82.10, 65.68, 35.60, 31.72, 31.51, 31.44, 29.01, 22.61, 14,10。

**4-Ethyl-4'-ethynylbiphenyl (13a)**

**4-Ethynyl-4'-propylbiphenyl (13b)**

**4-Butyl-4'-ethynylbiphenyl (13c)**

**4-Ethynyl-4'-pentylbiphenyl (13d)**

**4-Ethynyl-4'-hexylbiphenyl (13e)**

以 13c 為例，於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 4-(4'-butylbiphenyl-4-yl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (**12c**) (10.0 g, 34.2 mmol)，potassium hydroxide (3.8 g, 68.5 mmol) 與 130 mL 1,4-dioxane 混合後架置 Dean-Stark 裝置，在氮氣下加熱迴流 12 小時。反應結束後，反應瓶降至室溫後過濾並濃縮，以乙醚與飽和食鹽水進行萃取，再對移除的水層以乙醚做反萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥濃縮可得一固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1:5)為沖提液純化

後得到黃色固體，7.26 g，產率 90 %。13a、13b、13d 和 13e 的合成步驟和 13c 相同。

13a -熔點：129 °C。產率為 90%。MS (GC-MS)  $m/z$ :206。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.51~7.40 (m, 6H, aromatic protons), 7.22~7.18 (d, 2H, aromatic protons), 3.04 (s, 1H, -C≡C-H), 2.66~2.59 (q, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.23~1.18 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  143.97, 141.54, 137.59, 132.51, 128.40, 126.96, 126.80, 120.61, 83.63, 28.52, 15.54.

13b -熔點：141 °C。產率為 91.5%。MS (GC-MS)  $m/z$ :220。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.55~7.49 (m, 6H, aromatic protons), 7.28~7.25 (d, 2H, aromatic protons), 3.12 (s, 1H, -C≡C-H), 2.66~2.61 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.74~1.63 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.00~0.96 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.42, 141.53, 137.56, 132.50, 128.99, 126.81, 120.60, 83.63, 37.67, 24.50, 13.84.

13c -熔點：155 °C。產率 90 %。MS (GC-MS)  $m/z$ :234。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.47~7.40 (m, 6H, aromatic protons), 7.20~7.17 (d, 2H, aromatic protons), 3.04 (s, 1H, -C≡C-H), 2.60~2.55 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.59~1.49 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.35~1.21 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.89~0.85 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.65, 140.08, 137.51, 133.59, 128.69, 126.77, 120.58, 83.63, 77.49, 33.59, 32.72, 22.31, 13.95。

13d -熔點：169 °C。產率為 89%。MS (GC-MS)  $m/z$ :248。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.55~7.45 (m, 6H, aromatic protons), 7.25~7.17 (d, 2H, aromatic protons), 3.10 (s, 1H, -C≡C-H), 2.65~2.60 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.64~1.60 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.35~1.27 (m, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.90~0.86 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.54, 141.37, 137.34, 132.39, 128.60, 126.73, 120.51, 83.54, 77.59, 31.41, 31.02, 28.16, 22.44, 13.95。

13e -熔點：180 °C。產率為 90%。MS (GC-MS)  $m/z$ :262。 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.50~7.41 (m, 6H, aromatic protons), 7.20~7.17 (d, 2H, aromatic protons), 3.04 (s, 1H, -C≡C-H), 2.60~2.54 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.62~1.52 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 1.33~1.18 (m, 6H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH), 0.84~0.80 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  142.70, 141.53, 137.50, 132.49, 128.93, 126.85, 126.78, 120.57, 83.63, 77.56, 35.61, 31.72, 31.43, 29.69, 22.60, 14.09。

**4-Butyl-4'-((4-ethoxy-2,3-difluorophenyl)ethynyl)biphenyl (14a)**

**4-((4-Ethoxy-2,3-difluorophenyl)ethynyl)-4'-hexylbiphenyl (14b)**

**4-Butyl-4'-((2,3-difluoro-4-propoxyphenyl)ethynyl)biphenyl(14c)**

**4-((2,3-Difluoro-4-propoxyphenyl)ethynyl)-4'-hexylbiphenyl(14d)**

**4-((4-Butoxy-2,3-difluorophenyl)ethynyl)-4'-pentylbiphenyl(14e)**

**4-((4-Butoxy-2,3-difluorophenyl)ethynyl)-4'-hexylbiphenyl(14f)**

以 14a 為例，將 1-Ethoxy-2,3-difluoro-4-iodobenzene (10a) (3.0 g，



11.2 mmol), copper(I) iodide (0.4 g, 2.2 mmol)與triphenylphosphine (0.6 g, 2.2 mmol)置於 250mL之雙頸瓶中，以 5 mL acetonitrile與 60 mL triethylamine溶解後，在氮氣下快速加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.6 g, 2.2 mmol)，室溫下於氮氣中攪拌 20 分鐘後，緩慢滴入 4-Butyl-4'-ethynylbiphenyl (**13c**) (2.9 g, 12.3 mmol)之acetonitrile溶液 10 mL，在室溫下通氮氣反應 12 小時。反應結束後，將溶液抽氣過濾，以乙醚清洗固體，濃縮濾液後，以乙醚和飽和氯化銨水溶液進行萃取，水層再以乙醚作反萃取，有機層以飽和氯化鈉水溶液清洗有機層，並以無水硫酸鎂乾燥之，過濾並濃縮後，進行管柱層析(silica gel, n-hexane)，所得固體以n-hexane進行再結晶，過濾母液後得白色固體 14a, 2.7 g，產率 61.8%。14b、14c、14d與 14e之實驗步驟與 14a相同。

14a -產率 61.8%。HRMS of C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>: calcd: 390.1795, found: 390.1795。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.57~7.24 (d, 2H, aromatic protons), 7.52~7.25 (m, 6H, aromatic protons), 7.21~7.16 (d, 1H, aromatic protons), 6.89~6.67 (m, 1H, aromatic proton), 4.17~4.10 (q, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.66~2.61 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.68~1.57 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.51~1.46 (t, 3H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43~1.36 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 0.95~0.90 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 153.3, 150.0, 142.6, 141.2, 139.8, 132.9, 131.2, 128.9, 128.6, 127.0, 126.8, 121.4, 111.4, 109.0, 93.8, 65.4, 35.3, 33.6, 22.4, 14.7, 13.9.

14b -產率為 59%。HRMS of C<sub>28</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>: calcd: 418.2108, found: 418.2105。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.57~7.49 (m, 6H, aromatic protons), 7.26~7.24 (d, 2H, aromatic protons), 7.21~7.16 (m, 1H, aromatic proton), 6.71~6.66 (m, 1H, aromatic proton), 4.16~4.09 (q, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.66~2.61 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.66~1.59 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.46~1.41 (t, 3H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.33~1.25 (m, 6H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.91~0.87 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 153.3, 150.9, 142.9, 141.2, 137.5, 132.0, 127.1, 126.9, 121.3, 109.0, 105.6, 93.7, 65.4, 35.6, 31.7, 31.4, 29.0, 22.6, 14.6, 14.1.

14c -產率為 60%。HRMS of C<sub>27</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>: calcd: 404.1952, found: 404.1953。 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.57~7.49 (m, 6H, aromatic protons), 7.26~7.24 (d, 2H, aromatic protons), 7.21~7.15 (m, 1H, aromatic proton), 6.72~6.66 (m, 1H, aromatic proton), 4.04~3.99 (t, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.66~2.13 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.91~1.79 (m, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.67~1.57 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.46~1.31 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.09~1.04 (t, 3H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.95~0.90 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 153.3, 150.9, 142.8, 141.9, 137.4, 132.9, 128.9, 127.1, 126.8, 121.4, 109.0, 103.1, 92.5, 66.2, 35.3, 33.6, 29.7, 22.4, 14.0.

14d -產率為 58%。HRMS of C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>: calcd: 432.2265, found: 432.2264。 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.58~7.44 (m, 6H,

aromatic protons), 7.20~7.19 (d, 2H, aromatic protons) , 7.16~7.10 (m, 1H, aromatic proton) , 6.67~6.61 (m, 1H, aromatic proton) , 3.98~3.94 (t, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 2.60~2.55 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) , 1.83~1.74 (m, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 1.60~1.53 (m , 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) , 1.30~1.09 (m, 6H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>) , 1.02~0.97 (t, 3H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 0.84~0.80 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ149.2, 147.8, 142.7, 141.2, 137.6, 132.0, 128.9, 126.8, 123.1, 121.4, 109.1, 103.1, 92.5, 66.2, 35.6, 31.7, 31.4, 29.0, 22.6, 22.4, 14.1, 10.3.

14e - 產率為 57.3%。HRMS of C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: calcd: 432.2265, found: 432.2265。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.51~7.44 (m, 6H, aromatic protons), 7.18~7.16 (d, 2H, aromatic protons), 7.116~7.10 (m, 1H, aromatic proton), 6.67~6.61 (m, 1H, aromatic proton), 4.02~3.98 (t, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.60~2.55 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.78~1.70 (m, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.60~1.53 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 1.50~1.41 (m, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 1.30~1.21 (m, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 0.94~0.90 (t, 3H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) , 0.86~0.81 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ142.7, 141.2, 137.5, 132.0, 128.9, 126.8, 121.3, 109.1, 92.8, 69.5, 35.6, 31.5, 31.2, 31.1, 29.7, 22.5, 19.1, 14.0, 13.8.

14f - 產率為 58%。HRMS of C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: calcd: 446.2421, found: 446.2424。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.51~7.44 (m, 6H, aromatic protons), 7.20~7.19 (d, 2H, aromatic protons), 7.15~7.09 (m, 1H,

aromatic proton), 6.67~6.61 (m, 1H, aromatic proton), 4.02~3.98 (t, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.60~2.55 (t, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.78~1.70 (m, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.60~1.50 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.48~1.41 (m, 2H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.32~1.18 (m, 6H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.94~0.90 (t, 3H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.84~0.80 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ142.7, 141.2, 137.5, 132.0, 128.9, 127.0, 126.8, 121.4, 109.1, 92.8, 69.5, 35.6, 31.7, 31.4, 31.1, 29.0, 22.6, 19.1, 14.1, 13.8.

### 2.3.3 化合物 19a 與 19b 之合成

#### 2,3-Difluoro-4-iodoaniline (15)

於室溫下將 2,3-difluoroaniline (5.0 g, 38.73 mmol) 與 sodium bicarbonate (5.4 g, 63.9 mmol) 放入裝有 70 mL 蒸餾水之單頸圓底瓶中，再加入 iodine (14.8 g, 58.1 mmol)，在室溫下攪拌 2 小時，加入 5% 鹽酸水溶液至反應瓶中，直到溶液呈中性以終止反應。以乙醚與飽和硫代硫酸鈉溶液進行萃取，再以飽和氯化鈉溶液清洗，有機層以無水硫酸鎂乾燥之，過濾濃縮後進行管柱層析(silica gel, EA:n-hexane=1:4)，得到黃色固體，9.70 g，產率 99%。

熔點：110 °C。MS (GC-MS) m/z: 255。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.121~7.15 (m, 1H, aromatic proton), 6.39~6.33 (m, 1H, aromatic proton), 3.89 (br, 2H, -NH<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):

$\delta$  152.2, 149.0, 141.2, 137.9, 136.8, 132.5, 113.3, 66.3.

### **2,3-Difluoro-4-(hex-1-ynyl)aniline (16)**

於氮氣下將 2,3-Difluoro-4-iodoaniline (**15**) (9.5 g, 37.2 mmol)、triphenylphosphine (1.0 g, 3.7 mmol)與copper(I) iodide (0.7 g, 3.7 mmol)放入含acetonitrile與triethylamine混合溶劑(v/v= 4:1) 200 mL之雙頸瓶中，快速加入Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(0.5 g, 0.7 mmol)，在室溫下通氮氣攪拌二十分鐘後，緩慢滴入 1-hexyne (3.7 g, 44.7 mmol)，室溫下通氮氣攪拌六小時。反應結束後，將溶液抽氣過濾，以乙醚清洗固體，濃縮濾液後，以乙醚及飽和氯化銨水溶液進行萃取，水層再以乙醚作反萃取，取有機層，有機層以無水硫酸鎂乾燥之，過濾並濃縮後，進行管柱層析(silica gel, EA:n-hexane=1:7)純化產物，得到黃色液體 7.14 g，產率 92%。

MS (GC-MS) m/z: 209。 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz):  $\delta$  6.95~6.89 (m, 1H, aromatic proton), 6.44~6.38 (m, 1H, aromatic proton), 3.91 (br, 2H, -NH<sub>2</sub>), 2.44~2.39 (t, 2H, -C≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.61~1.58 (m, 2H, -C≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49~1.46 (m, 2H, -C≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96~0.91 (t, 3H, -C≡C-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz):  $\delta$  153.20, 149.94, 141.22, 139.04, 136.19, 136.07, 127.72, 110.87, 102.94, 93.94, 30.71, 21.90, 19.18, 13.83.

### 2,3-Difluoro-4-hexylaniline (*17*)

將 2,3-Difluoro-4-(hex-1-ynyl)aniline (*16*) (7.0 g, 33.5 mmol) 放入單頸圓底瓶中，加入甲醇 90 mL 和 10% Pd/C 0.52 g，以三向接頭裝氫氣球，先將瓶內空氣抽出，再將氫氣通入瓶中，如此重複三次後，於室溫下攪拌 60 小時，並隨時補充氫氣，以  $^1\text{H-NMR}$  確定反應完全。反應結束後，以濾紙過濾溶液，濃縮後進行管柱層析 (silica gel, EA:n-hexane=1:10) 純化產物，得到黃色液體 6.1 g，產率 85%。

MS (GC-MS)  $m/z$ : 213。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  6.72~6.60 (m, 1H, aromatic proton), 6.48~6.42 (m, 1H, aromatic proton), 3.67 (br, 2H,  $-\text{NH}_2$ ), 2.56~2.50 (t, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 1.57~1.49 (m, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 1.32~1.26 (m, 6H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 0.90~0.85 (t, 3H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 75 MHz):  $\delta$  152.0, 145.4, 143.1, 136.6, 135.2, 124.9, 124.0, 108.8, 31.7, 30.4, 29.0, 22.6, 14.2.

### 2,3-Difluoro-1-hexyl-4-iodobenzene (*18*)

將 2,3-Difluoro-4-hexylaniline (*17*) (6.0 g, 28.2 mmol) 加入含 1.9 mL (98%) sulfuric acid 及 50 mL 蒸餾水中，於冰浴下攪拌 20 分鐘後，緩慢滴入 sodium nitrite 水溶液 (2.9 g, 42.2 mmol in 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )，於冰浴下攪拌 20 分鐘後，緩慢滴入 potassium iodide 水溶液 (7.0 g, 42.2 mmol in 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )，由  $0^\circ\text{C}$  回溫後攪拌三小時。反應完成後加入 10%

sodium bicarbonate水溶液至中性，以dichloromethane和水進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥後過濾並濃縮，進行管柱層析(silica gel，n-hexane)純化產物，得到黃色液體 8.8 g，產率 96%。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, 300 MHz):  $\delta$  7.40~7.34 (m, 1H, aromatic proton), 6.76~6.70 (m, 1H, aromatic proton), 2.65~2.60 (t, 2H,  $-\text{Ph}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 1.66~1.53 (m, 2H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ ), 1.33~1.22 (m, 6H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\underline{\text{CH}_2})_3-\text{CH}_3$ ), 0.89~0.86 (t, 3H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\underline{\text{CH}_3}$ ).

**4-((2,3-Difluoro-4-hexylphenyl)ethynyl)-4'- ethylbiphenyl(19a)**

**4-((2,3-Difluoro-4-hexylphenyl)ethynyl)-4'- propylbiphenyl(19b)**

以 19a 為例，將 2,3-Difluoro-1-hexyl-4-iodobenzene (**18**) (2.0 g, 6.2 mmol)，copper(I) iodide (0.2 g, 0.6 mmol) 與 triphenylphosphine (0.2 g, 0.6 mmol) 置於 100 mL 之雙頸瓶中，以 30 mL acetonitrile 與 10 mL triethylamine 溶解後，在氮氣下快速加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (0.1 g, 0.1 mmol)，室溫下於氮氣中攪拌 20 分鐘後，緩慢滴入 4-Ethyl-4'-ethynylbiphenyl (**13a**) (1.5 g, 7.4 mmol) 之 acetonitrile 溶液 10 mL，在室溫下通氮氣反應 12 小時。反應結束後，將溶液抽氣過濾，以乙醚清洗固體，濃縮濾液後，以乙醚和飽和氯化銨水溶液進行萃取，水層再以乙醚作反萃取，有機層以飽和氯化鈉水溶液清洗有機

層，並以無水硫酸鎂乾燥之，過濾並濃縮後，進行管柱層析(silica gel, n-hexane)，所得固體以n-hexane進行再結晶，過濾母液後得白色固體 14a，1.4 g，產率 56%。19b之實驗步驟與 14a相同。

19a -產率 56%。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.60 (s, 6H, aromatic protons), 7.55~7.53 (d, 4H, aromatic protons), 7.31~7.28 (d, 2H, aromatic protons), 7.21~7.16 (m, 1H, aromatic proton), 6.94~6.89 (m, 1H, aromatic proton), 2.74~2.65 (m, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> and -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.64~1.56 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.38~1.20 (m, 9H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> and -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.92~0.87 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 152.4, 150.6, 149.1, 147.5, 144.0, 141.4, 137.6, 132.7, 132.1, 128.4, 127.2, 126.8, 124.6, 121.2, 111.2, 94.7, 82.4, 31.9, 29.7, 28.9, 27.1, 22.8, 15.6, 14.1.

19b -產率 52%。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 300 MHz): δ 7.59 (s, 6H, aromatic protons), 7.54~7.51 (d, 4H, aromatic protons), 7.27~7.25 (d, 2H, aromatic protons), 7.21~7.15 (m, 1H, aromatic proton), 6.93~6.88 (m, 1H, aromatic proton), 2.69~2.61 (m, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> and -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.72~1.56 (m, 2H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.36~1.21 (m, 8H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> and -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.97~0.91(t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.86~0.82 (t, 3H, -Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, TMS, 75 MHz): δ 152.5, 150.6, 149.1, 147.4, 142.4, 141.4, 137.6, 132.7, 132.0, 128.3, 127.2, 126.8, 124.5, 121.2, 111.2, 94.7, 82.4, 37.7, 31.9, 29.7, 28.9, 27.1, 22.7, 15.6, 14.1,



14.0.

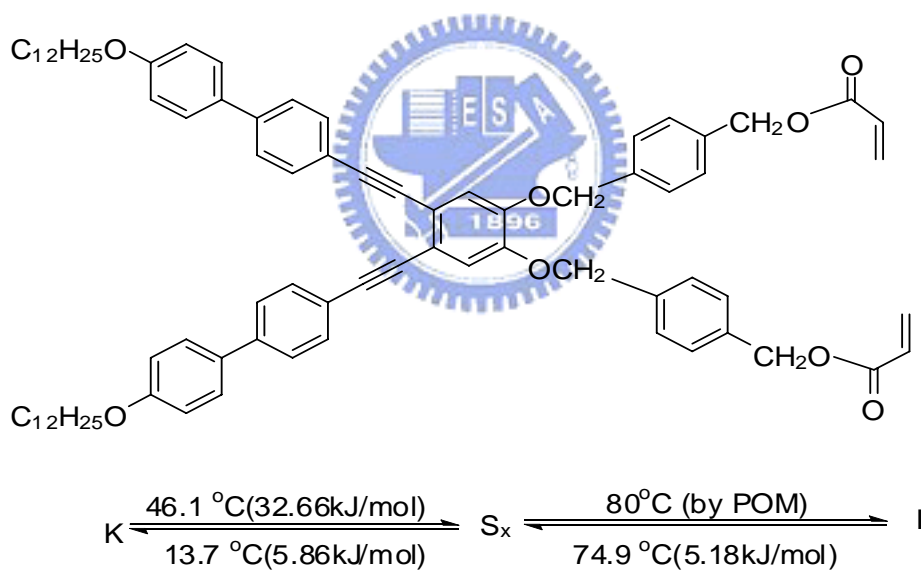


## 第三章 結果與討論

### 3.1 物性討論-液晶性質探討

#### 3.1.1 化合物 8 的液晶向與相變化過程

化合物 8 以二炔基二亞甲氧苯基為其中心結構，分別在中心苯上第 1, 2 號位置上引入亞甲氧基，連接苯基甲醇後，在尾端接上丙烯酸酯基；在第 4, 5 號位置上引入乙炔基，再接上二苯基，末端則是碳數為 12 的直鏈烷氧基：



由於在二亞甲基尾端引入丙烯酸酯基，使化合物 8 對光與溫度變化有一定的敏感性。於高溫及照光的環境中化合物 8 會慢慢自行聚合，以偏光顯微鏡觀察可發現紋理圖為層列型液晶相。由 DSC 觀察化合物 8，在 44.1 °C 時開始進入液晶相，但在升溫過程中未觀察到均相點溫度，而在降溫時可在 74.9 °C 看到化合物 8 由液相進入液晶

相。由於二炔基端的碳鏈過長，降溫時擾動幅度較大，使分子堆積不易，需較長時間使分子產生緊密堆積，因此在 DSC 的降溫過程中產生 supercooling 之現象，由液晶相轉換至固相的溫度大幅下降，在 13.7 °C 時才觀察到化合物 **8** 由液晶相轉變為固相。

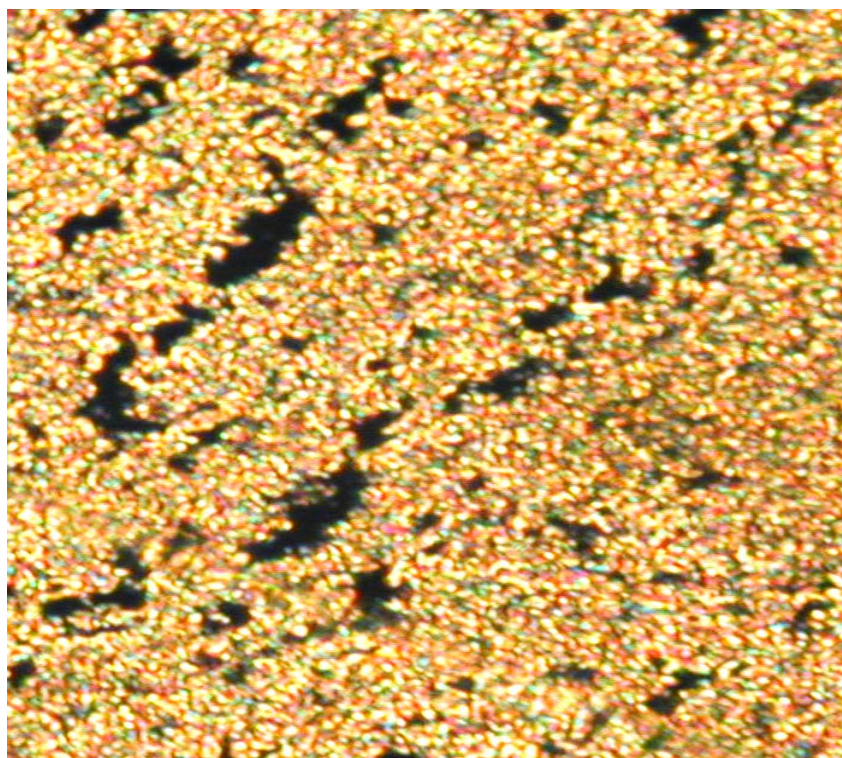
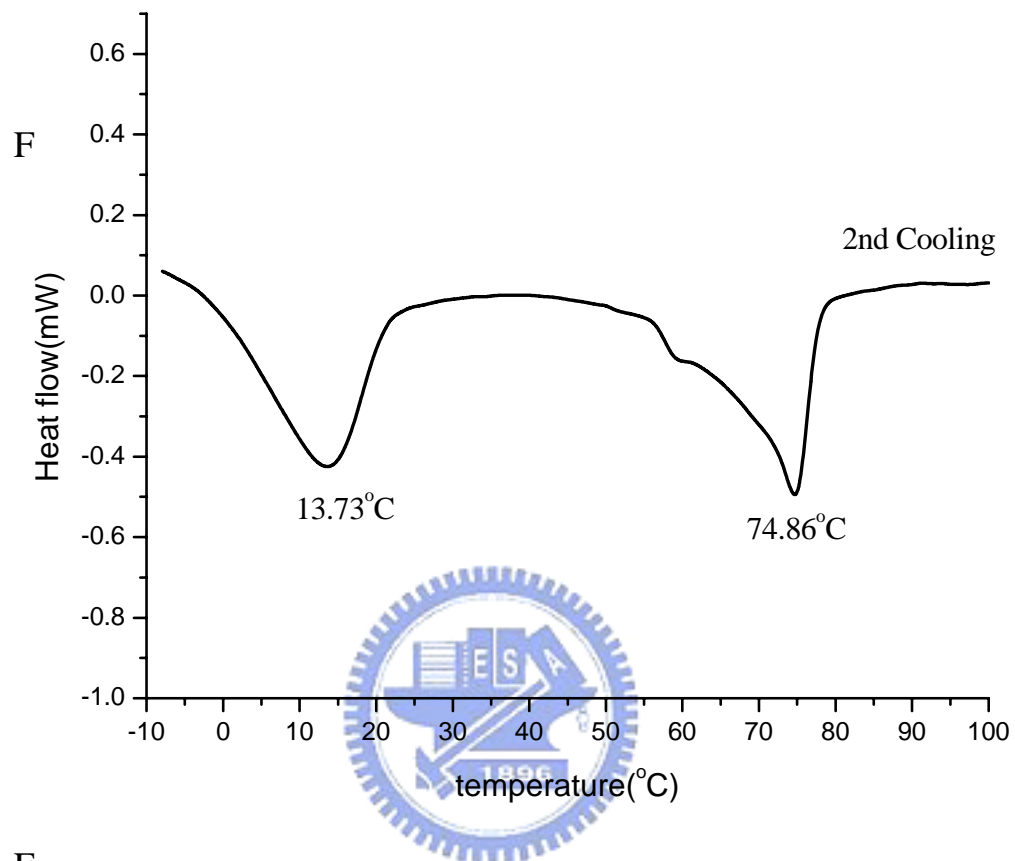


Fig 3-1. 化合物 **8** 在 60°C 時，偏光顯微鏡下所看到的層列型(S<sub>x</sub>)液晶相紋理圖



F

ig 3-2. 化合物 8 的DSC圖(2<sup>nd</sup> cooling, rate=10°C/min)

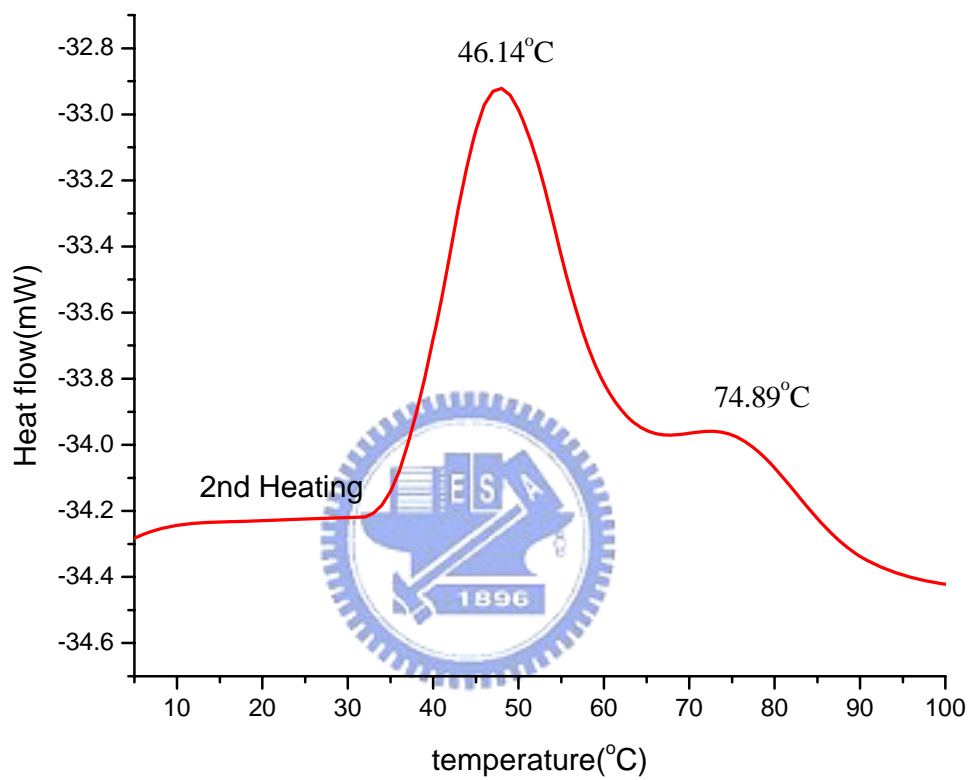


Fig 3-3. 化合物 8 的DSC圖(2<sup>nd</sup> heating, rate=10°C/min)

### 3.1.2 化合物 14a~14f 的液晶相與相變化過程

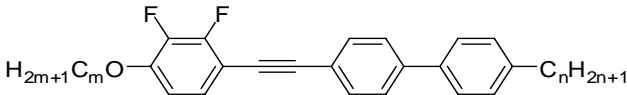
化合物 14a~14f 以苯炔基二苯基為分子主軸，引入二氟基至分子側邊位向上，破壞分子的對稱性，使熔點溫度降低，並改變鄰二氟苯基端烷氧基與二苯基端碳鏈長度，由 DSC 觀察液晶相溫度範圍之變化與不同碳鏈長度之關聯性。

化合物 14a~14f 分別改變鄰二氟苯基端烷氧基的碳數與二苯基端碳鏈長度，鄰二氟苯基端烷氧基之碳數為 2~4，二苯基端碳數則是 4~6，讓鄰二氟苯基端之碳鏈較二苯基端的碳鏈短，且兩邊碳數不相同，以避免因分子對稱性高而提高熔點溫度。化合物之相轉移溫度與焓值變化詳列於表 3-1：



Table 3-1 化合物 14a~14f 相轉移溫度與焓值( $\Delta H$ )變化

化



Compound	Transition temperature (°C) and enthalpy(kJ/mol)	
14a	K $\xrightarrow[86.8(9.86)]{104.1(9.33)}$ N $\xrightarrow[212.4^a]{212.4^a}$ I	
14b	K $\xrightarrow[94.7(2.38)]{100.6(2.63)}$ N $\xrightarrow[207.1(0.90)]{209.1(0.94)}$ I	
14c	K $\xrightarrow[112.4(12.01)]{119.5(12.31)}$ N $\xrightarrow[213.3(0.87)]{215.4(0.97)}$ I	
14d	K $\xrightarrow[102.9(7.30)]{109.8(6.96)}$ N $\xrightarrow[195.4(0.50)]{197.0(0.61)}$ I	
14e	K $\xrightarrow[100.4(7.86)]{108.6(8.94)}$ N $\xrightarrow[186.8(0.77)]{190.6(0.74)}$ I	
14f	K $\xrightarrow[99.7(6.26)]{106.5(6.20)}$ N $\xrightarrow[179.6(0.70)]{185.3(0.58)}$ I	

a. Temperature was observed by POM.  
K: crystalline phase; N: nematic phase; I: isotropic phase

化合物 **14a~14f**於偏光顯微鏡下觀察液晶相之紋理圖，經比對參考文獻<sup>(33, 34)</sup>確定化合物 **14a~14f**為向列型液晶分子。**14a**在升溫過程中，於 104.1°C 由結晶相轉換至液晶相，由於自液晶相轉變至澄清相的焓值( $\Delta H$ )太小，無法由DSC測量，故化合物 **14a**的澄清相溫度是以偏光顯微鏡觀察的結果，約在 212.4°C 時化合物 **14a**由液晶相轉變為澄清相，液晶相範圍為 108.3°C；由降溫曲線可觀察到化合物 **14a**的熔點溫度為 86.8°C，液晶相範圍為 125.6°C。由 **14b**的DSC升溫曲線觀察，發現在 100.6°C 時化合物 **14b**由固相轉變至液晶相，在 209.1°C 進入澄清相，液晶相溫度範圍為 108.5°C；由降溫曲線可得知在 207.1°C 時化合物 **14b**由澄清相轉變為液晶相，於 94.7°C 開始由液晶相進入結晶相，液晶相溫度範圍為 112.4°C。化合物 **14c**的相轉移變化中，於升溫過程中可觀察到在 119.5°C 化合物由結晶相轉變為液晶相，於 215.4°C 轉換至澄清相，液晶相溫度範圍為 95.9°C；在冷卻過程中，化合物於 207.1°C 由澄清相進入液晶相，熔點溫度為 112.4°C，液晶相溫度範圍為 94.7°C。由化合物 **14d**的DSC相變化曲線可看到在升溫過程中，在 109.8°C 由結晶相轉換至液晶相，於 197.0°C 由液晶相轉換為澄清相，液晶相溫度範圍為 87.2°C；冷卻時在 195.4°C 開始進入液晶相，熔點則在 102.9°C 觀察到，液晶相溫度範圍為 92.5°C。在化合物 **14e**的DSC相變化曲線中，於升溫時觀測到在 108.6°C 化合物

**14e**由固相轉變為液晶相，並在  $190.6^{\circ}\text{C}$ 時由液晶相轉變為澄清相，液晶相溫度範圍為  $82^{\circ}\text{C}$ ；降溫時則觀察到在  $186.8^{\circ}\text{C}$ 由澄清相進入液晶相，在  $100.4^{\circ}\text{C}$ 時由液晶相轉變為固相，液晶相溫度範圍為  $86.4^{\circ}\text{C}$ 。

由DSC觀察化合物 **14f**的相變化過程，由升溫曲線可觀察到在  $106.5^{\circ}\text{C}$ 時化合物 **14f**由固相轉變為液晶相，在  $185.3^{\circ}\text{C}$ 時由液相轉變為澄清相，液晶相溫度範圍為  $78.8^{\circ}\text{C}$ ；降溫時則在  $179.6^{\circ}\text{C}$ 時觀察到化合物 **14f**由澄清相轉變為液晶相，並在  $99.7^{\circ}\text{C}$ 時由液晶相轉變為固相，液晶相溫度範圍為  $79.9^{\circ}\text{C}$ 。

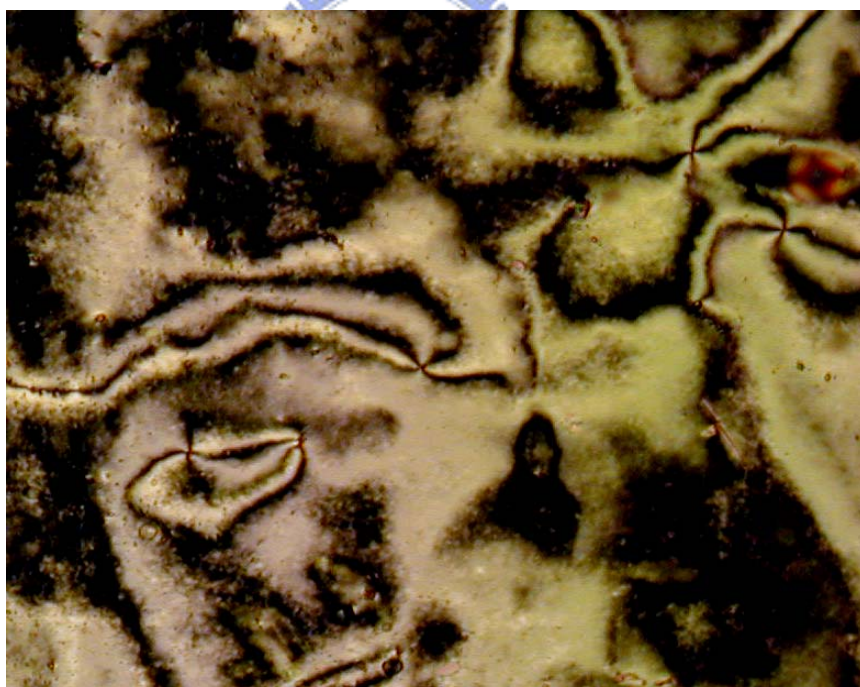


Fig 3-4. 化合物 **14b** 在  $185^{\circ}\text{C}$ 時，於偏光顯微鏡下所觀察到的向列型  
液晶相紋理圖



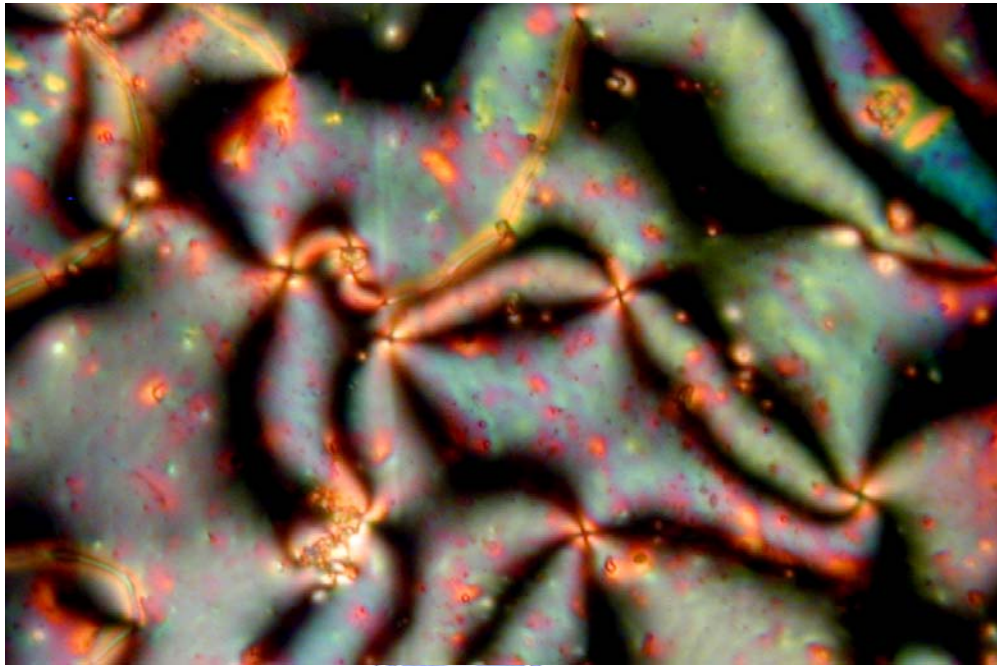


Fig 3-5. 化合物 **14d** 在 150°C 時於偏光顯微鏡下所觀察到的向列型液  
晶相紋理圖

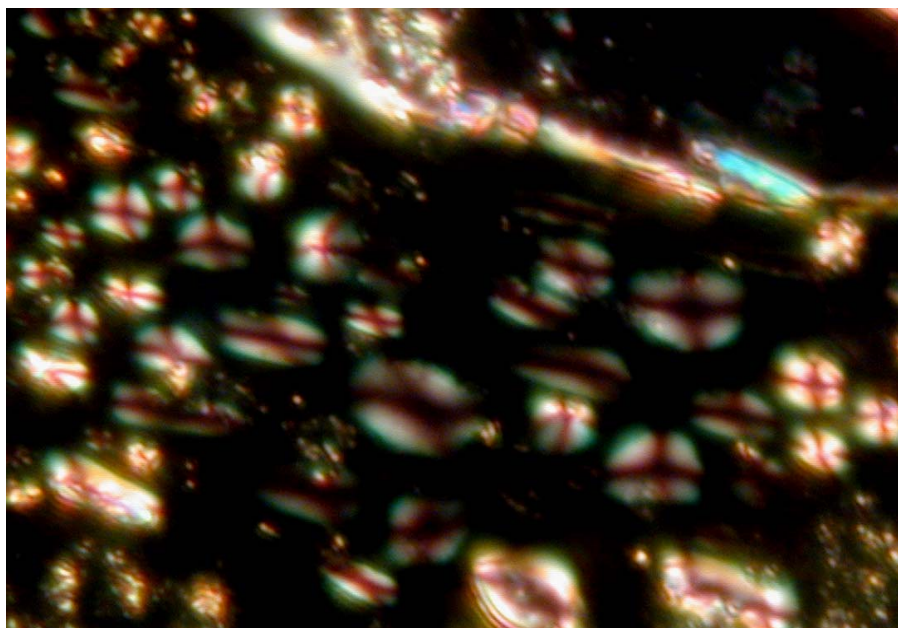


Fig 3-6. 化合物 **14e** 在 150°C 時，於偏光顯微鏡下所觀察到的向列型  
液晶相紋理圖

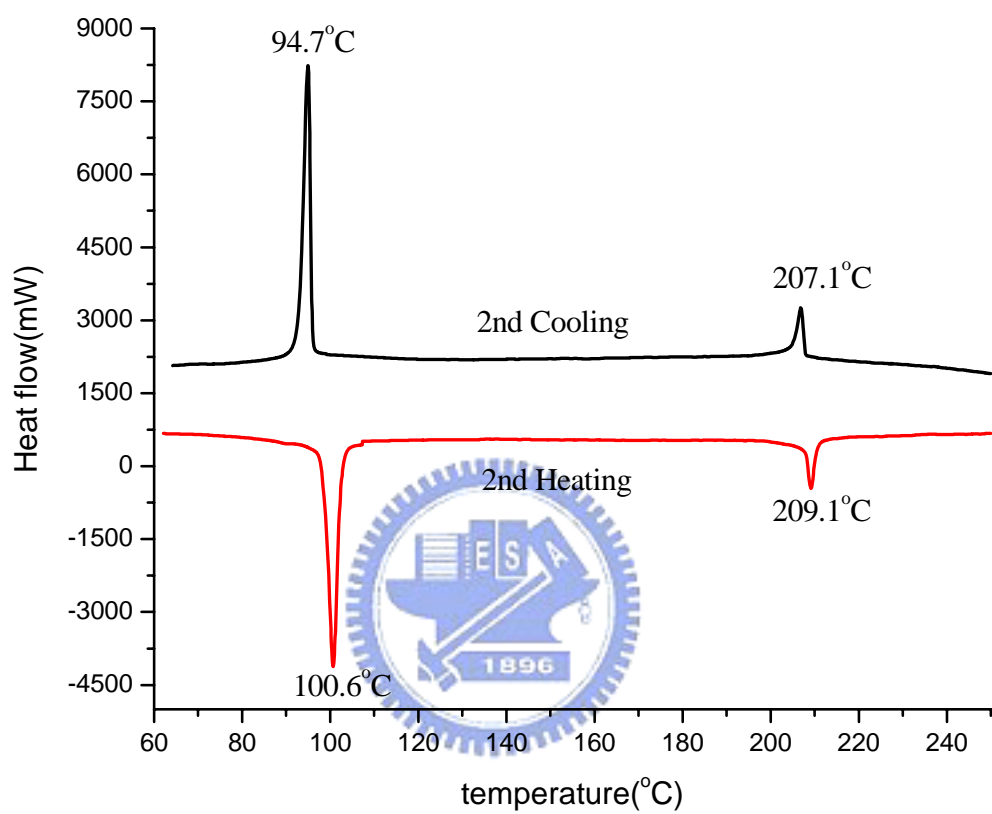


Fig 3-7. 化合物 **14b** 的 DSC 圖 (rate=10°C/min)

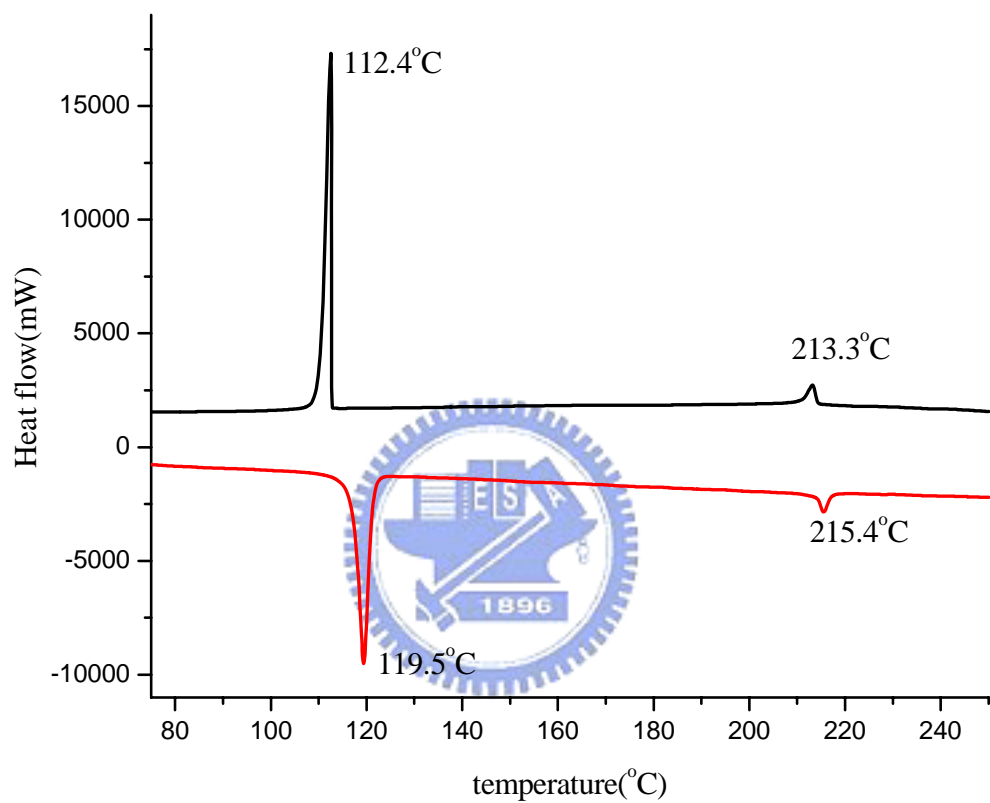


Fig 3-8. 化合物 **14c** 的 DSC 圖 (rate=10°C/min)

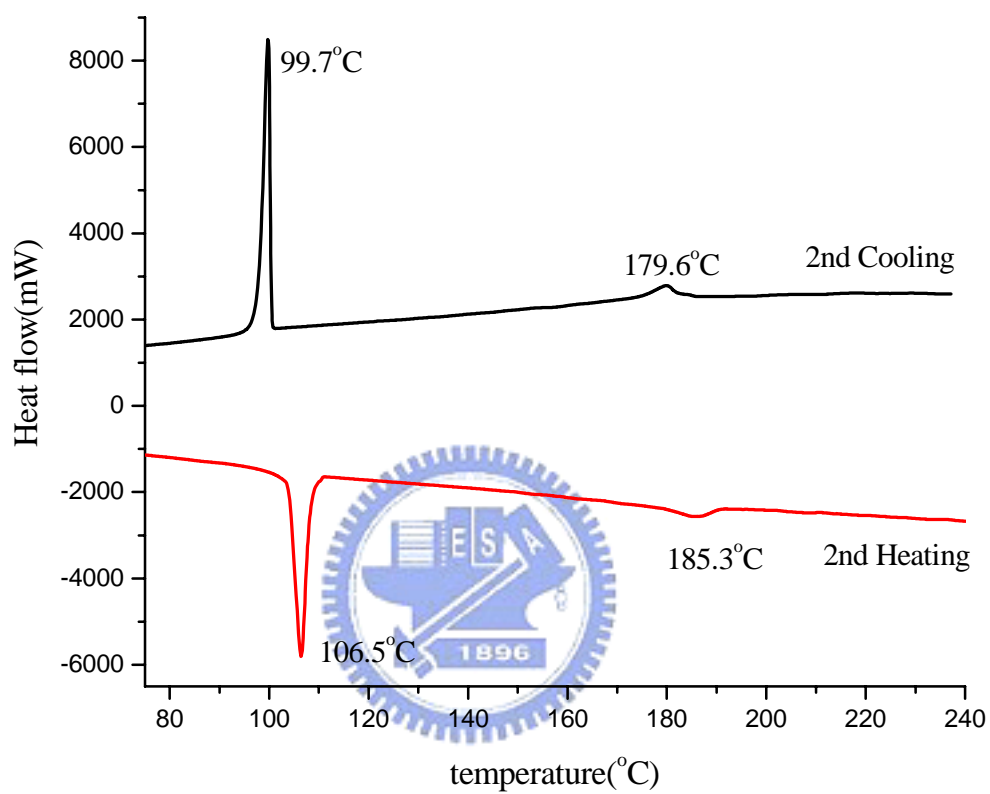


Fig 3-9. 化合物 **14f** 的 DSC 圖 (rate=10°C/min)

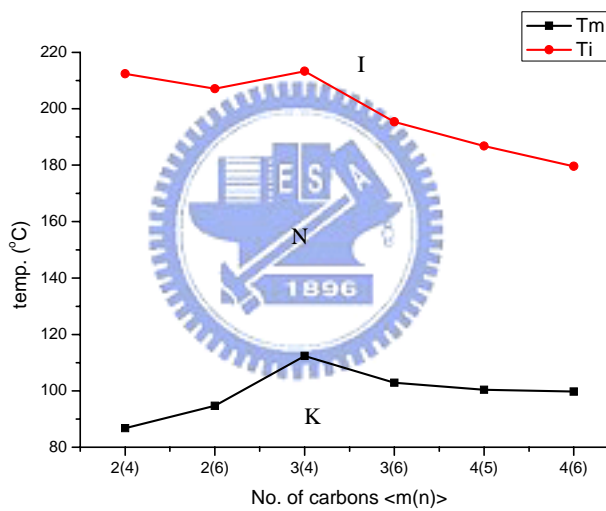
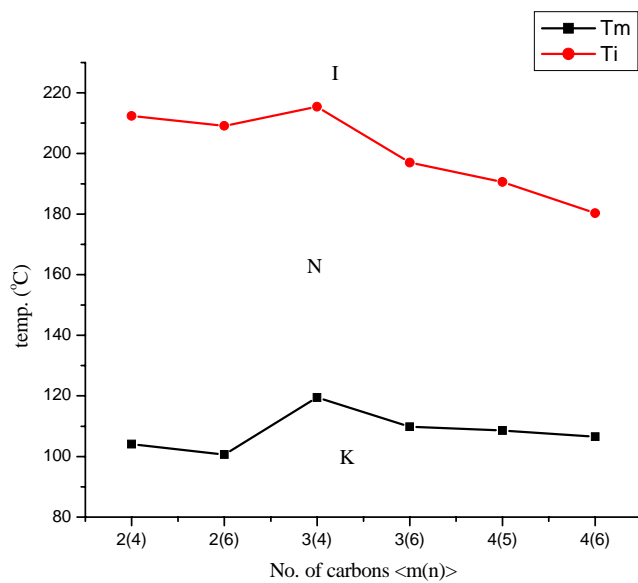



Fig 3-10. 化合物 **14a~14f** 相轉移溫度(上圖：升溫，下圖：降溫)對末端烷基碳數關係圖(K: crystalline, N: nematic phase, I: isotropic, Tm: melting point, Ti: isotropic temperature)

### 3.1.3 化合物 19a 與 19b 的液晶相及相變化過程

化合物 19a 與 19b 同樣以 2,3-鄰二氟苯炔基二苯基為分子主軸，但改以鄰二氟苯炔基端的碳鏈長度較二苯基端的碳鏈長，作為鄰二氟苯炔基端與二苯基端不同碳鏈長度對熔點與澄清點溫度的影響之比較。化合物 19a 與 19b 在鄰二氟苯基端將碳數固定為 6，二苯基端碳數為 2 與 3，其相對碳鏈長度關係和化合物 14a~14f 相反，化合物 19a 與 19b 的相轉移溫度關係與焓值( $\Delta H$ )如 Table 3-2 所列：

Table 3-2 化合物 19a 與 19b 相轉移溫度與焓值( $\Delta H$ )變化



Compound	Phase transition temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) and enthalpy(kJ/mol)	
2,3-2FC6C2 (19a)	$\text{K} \xrightleftharpoons[43.9(2.37)]{59.4(2.62)} \text{N} \xrightleftharpoons[92^{\text{a}}]{92^{\text{a}}} \text{I}$	
2,3-2FC6C3 (19b)	$\text{K} \xrightleftharpoons[74.8(2.31)]{79.1(2.28)} \text{N} \xrightleftharpoons[125^{\text{a}}]{125^{\text{a}}} \text{I}$	

a. Temperature was observed by POM.  
K: crystalline phase; N: nematic phase; I: isotropic phase

在偏光顯微鏡下觀察化合物 19a 與 19b 的液晶相紋理圖，皆為向列型液晶，也發現化合物 19a 與 19b 的熔點與澄清點溫度與具有相似分子結構之化合物 14a~14f 低。以 DSC 觀察化合物 19a 與 19b 的相變化過程，由於自液晶相轉變至澄清相的焓值( $\Delta H$ )太小，無法由 DSC 測

量，故澄清點溫度是以偏光顯微鏡觀察的結果。由DSC觀察化合物 **19a** 的相變化過程，升溫時在  $59.4^{\circ}\text{C}$  由固相轉變為液晶相，約在  $92^{\circ}\text{C}$  由液晶相進入澄清相，降溫時所觀察到的熔點溫度為  $43.9^{\circ}\text{C}$ 。由化合物 **19b** 的相變化曲線，可得知在升溫過程中其熔點溫度為  $79.1^{\circ}\text{C}$ ，約在  $125^{\circ}\text{C}$  時由液晶相轉為澄清相；降溫時則在  $74.8^{\circ}\text{C}$  由液晶相轉化為固相。

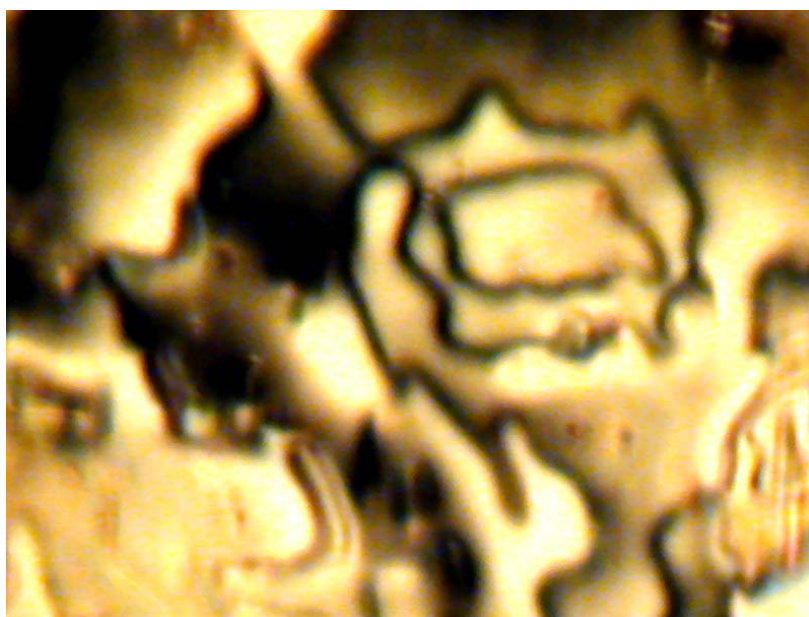


Fig 3-11. 化合物 **19b** 於  $55^{\circ}\text{C}$  時，在偏光顯微鏡下所觀察到的向列型  
液晶紋理圖



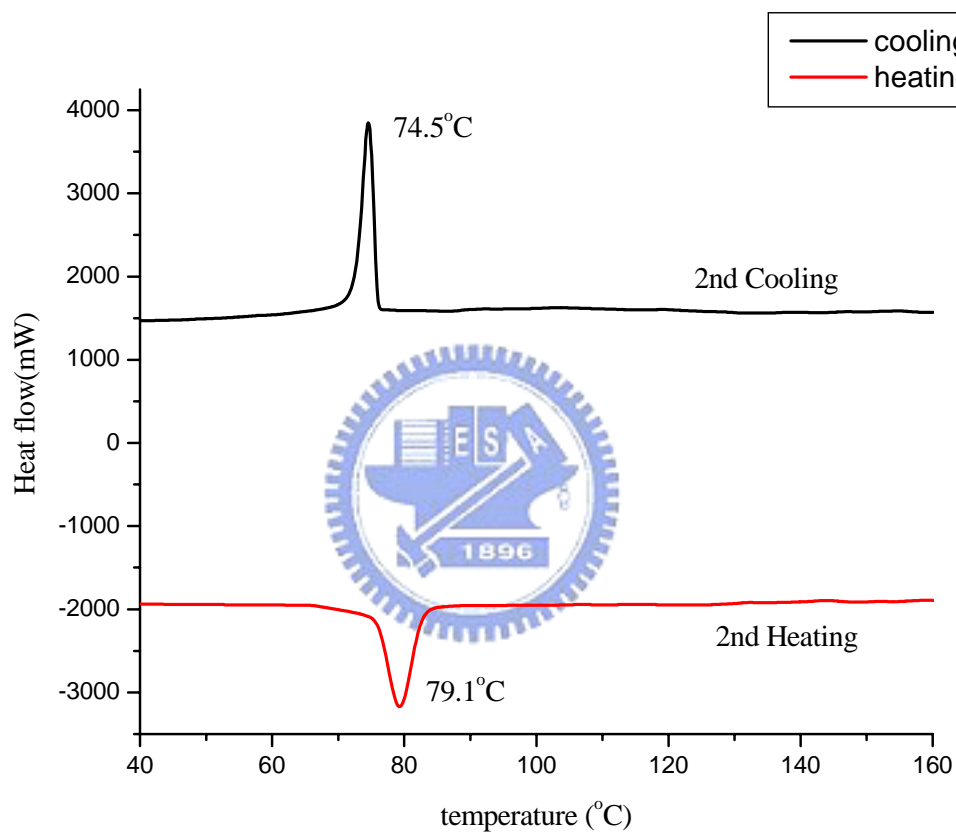


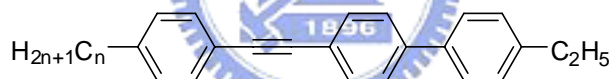
Fig 3-12. 化合物 **19b** 的 DSC 圖 (rate=10°C/min)

## 3.2 棒狀液晶分子的液晶相與相變化溫度的比較

### 3.2.1 引入側向取代基對液晶相形成與相變化的影響

之前有文獻曾報導，同樣以苯炔基二苯基作為分子主軸，比較有無側相取代基與不同側相取代基對化合物的液晶相形成及相轉移溫度的影響<sup>(35)</sup>。在分子主軸兩端皆引入碳鏈，雖然皆為向列型液晶分子，和本研究中化合物 **14a~14f** 比較起來，由於無側相取代基影響分子排列，分子較容易緊密堆積，熔點溫度相對較高，約在 130~148 °C 左右，液晶相溫度範圍也較窄，範圍約 61~65.2 °C。無側相取代基之棒狀液晶分子之化合物結構與相變化列於 Table 3-3：

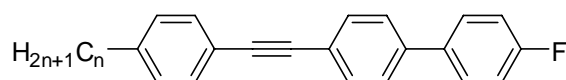
**Table 3-3.** 以苯炔基二苯基為主之液晶分子的相變化過程



n	Heating, °C
3	K 147.8 N 209.2 I
4	K 141.0 N 203.0 I
5	K 137.7 N 200.7 I
6	K 130.2 N 195.4 I

若在分子主軸的其中一邊引入一極性官能基，例如：氟基，熔點與澄清點溫度更高，熔點約 173~175 °C，澄清點溫度約 188~210 °C，液晶相溫度範圍約 14~36 °C。此棒狀液晶分子之化合物結構與相變化列於 Table 3-4：

**Table 3-4. 氟取代之苯炔基二苯基為主之液晶分子的相變化過程**



n	Heating, °C
2	K 173.0 I
3	K 174.3 N 210.9 I
4	K 169.2 N 188.7 I
5	K 176.6 N 203.8 I
6	K 174.9 N 188.6 I

將氟基換至分子主軸之苯炔基上，並引入一甲基作為側相取代基，比較有無側相取代基對相轉移溫度與液晶相的形成之影響，結果列於 Table 3-5：

**Table 3-5. 側相取代基為甲基之棒狀液晶分子的相轉移關係**



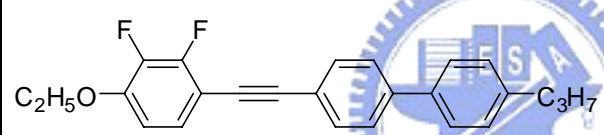
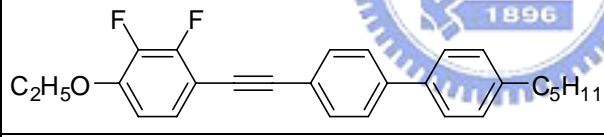
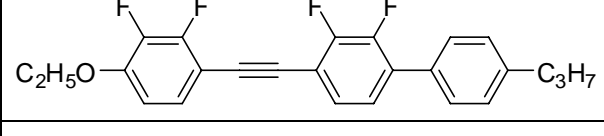
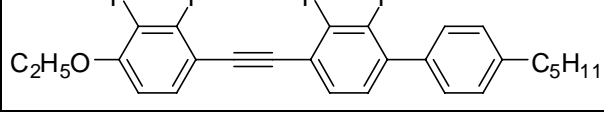
n	X	Y	Heating, °C
2	H	H	K 130.7 S <sub>x</sub> 133.1 N 136.2 I
3	H	H	K 185.7 N 212.9 I
4	H	H	K 172.5 N 183.3 I
5	H	H	K 178.6 S <sub>x</sub> 183.8 N 199.2 I
2	CH <sub>3</sub>	H	K 130.0 N 169.2 I
3	CH <sub>3</sub>	H	K 102.9 N 172.9 I
4	CH <sub>3</sub>	H	K 84.8 S <sub>A</sub> 98.4 N 149.5 I
5	CH <sub>3</sub>	H	K 84.9 S <sub>A</sub> 126.4 N 166.5 I

由Table 3-5 可發現側相取代基對於熔點的下降有顯著的影響，側相取代基甲基的加入，約使熔點下降 0.7~83.7 °C，而使澄清點溫度下降約 33~35 °C，且讓化合物呈現層列型液晶相。有文獻曾指出若以氟基作為側相取代基，會使化合物出現向列型液晶相，熔點溫度也較能

明顯下降。

另外，若在分子主軸同側增加側相取代基的數目，使化合物的熔點更低，但仍有較高的澄清點溫度。S.T. Wu<sup>(35)</sup>曾在分子主軸同側引入四氟基作為側相取代基，化合物呈現相列型液晶相，且使化合物熔點更為下降，溫度約 75~82 °C，而均相點溫度仍然過高，約 222~240 °C。以二氟基與四氟基作側相取代基對化合物的液晶相範圍的改變列於Table 3-6：

**Table 3-6. 以氟作側相取代基之化合物的液晶相範圍**

Compound	Heating, °C
	K 146.0 N 240.0 I
	K 116.0 N 222.0 I
	K 82.0 N 210.0 I
	K 75.0 N 194.0 I

### 3.2.2 化合物 14a~14f 與化合物 19a、19b 之比較

比較化合物 14a~14f 與化合物 19a 及 19b，雖然都以苯炔基二苯基作為分子主軸，引入二氟基至苯環相鄰之兩個碳上，使液晶分子的熔點溫度較無側向取代基之棒狀液晶分子略為下降，但均向點溫度仍然

過高<sup>(30, 31)</sup>。然而我們發現若在具有側向取代基的一端以一定長度之碳鏈作為末端基，例如碳數大於 4 之碳鏈，增加分子的擾動性，使分子排列更不穩定，使液晶分子的熔點與澄清點溫度皆大幅下降，以分子主軸兩端碳數為 2 與 6 的化合物 **14b**及 **19a**為例，雖然化合物 **14b**在鄰二氟苯炔基端以烷氧基作為末端基，但碳數較少，對分子排列影響不大，所以有較高的熔點與澄清點溫度；而化合物 **19a**有較長之末端基，影響液晶分子在溫度變化的過程中，分子的擾動增加，使之不易排列堆積，於是熔點與澄清點溫度皆下降，而以熔點下降幅度較大。另外我們也發現，化合物 **14a~14f**中，除了化合物 **14c**外，其餘化合物會隨分子主軸兩端碳數增加，熔點會略為上升，而澄清點溫度下降，液晶相溫度範圍也隨之縮減。

## 第四章 結論

本研究所得結論如下：

一、以二炔基二亞甲氧苯基為中心結構，在分子末端引入長碳鏈與可光聚合的丙醯酸酯基，合成出盤狀液晶化合物 **8**。於偏光顯微鏡下觀察化合物 **8**，為一層列型液晶分子，由 DSC 觀察相變化過程，其液晶相範圍約 30°C，由於二炔基末端的碳鏈太長，使分子不易堆積，在降溫過程中觀察到 supercooling 之現象。

二、合成出以 2,3-鄰二氟苯二炔基二苯基為主體之棒狀液晶分子，由於中心結構較剛硬，較容易規則排列，液晶相溫度範圍較寬廣，約 104~125°C 之間。其中以化合物 **14c** 有最高的熔點與澄清點溫度，化合物 **14a** 有最寬廣的液晶相溫度範圍，化合物 **14f** 的液晶相溫度範圍最窄。

三、化合物 **19a** 與 **19b** 則在鄰二氟苯炔基端改以 n-hexyl group 作為末端基，和側相取代之鄰位的二氟基影響分子排列，降低分子的熔點與澄清點溫度。



## 第五章 參考文獻

- (1) H. Kelker and R. Hatz, “*Handbook of Liquid Crystals*” (1980).
- (2) V. Freedericksz and A. Molsley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 213 (1976).
- (3) Miyashida, T.; Yamaguchi, Y.; Uchida, M. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2.*, **34**, L177 (1995).
- (4) Lee, S. H.; You, J. G.; Park, H. G.; Rho, B. G.; Lee, J. H.; Kown, S. K.; Park, H. S. *SID 97 Digest*, 675 (1997).
- (5) Mori, H.; Itoh, Y.; Nishiura, Y.; Nakamura, T.; Shinagaea, Y. *AM-LCD'96/IDW'96, Proceeding of the Third International Display Workshop*, Kobe, **1**, 189 (1996).
- (6) Wu, L. H.; Luo, S. J.; Hsu, C. S.; Wu, S. T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 869 (2000).
- (7) L. Yu; A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1000 (1980).
- (8) P. Hessel, H. Finkelmann, *Polym. Bull.*, **15**, 349 (1986).
- (9) L. A. Madsen, T. J. Dingemans, M. Nakata, E. T. Samulski, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 145505 (2004).
- (10) (a) J. P. Straley, *Phys. Rev. A*, **10**, 1881 (1974). (b) N. Boccara, R. Mejdani, L. Deseze, *J. Phys.*, **38**, 149 (1977).
- (11) S. R. Sharma, P. Palffy-Muhoray, B. Bergersen, D. A. Dunmur, *Phys. Rev. A*, **32**, 3752 (1985).
- (12) A. G. Vanakaras, S. J. Mcgrother, G. Jackson, D. J. Photinos, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **323**, 199 (1998).
- (13) Nobert, W. D. J. A.; Goodby, J. W.; Hird, M.; Toyne, K. J. *Liq. Cryst.*, **22**, 631 (1997).
- (14) Tonye, K. J., C.R.A.C.; “*Thermotropic Liquid Crystals*” , Vol.22,



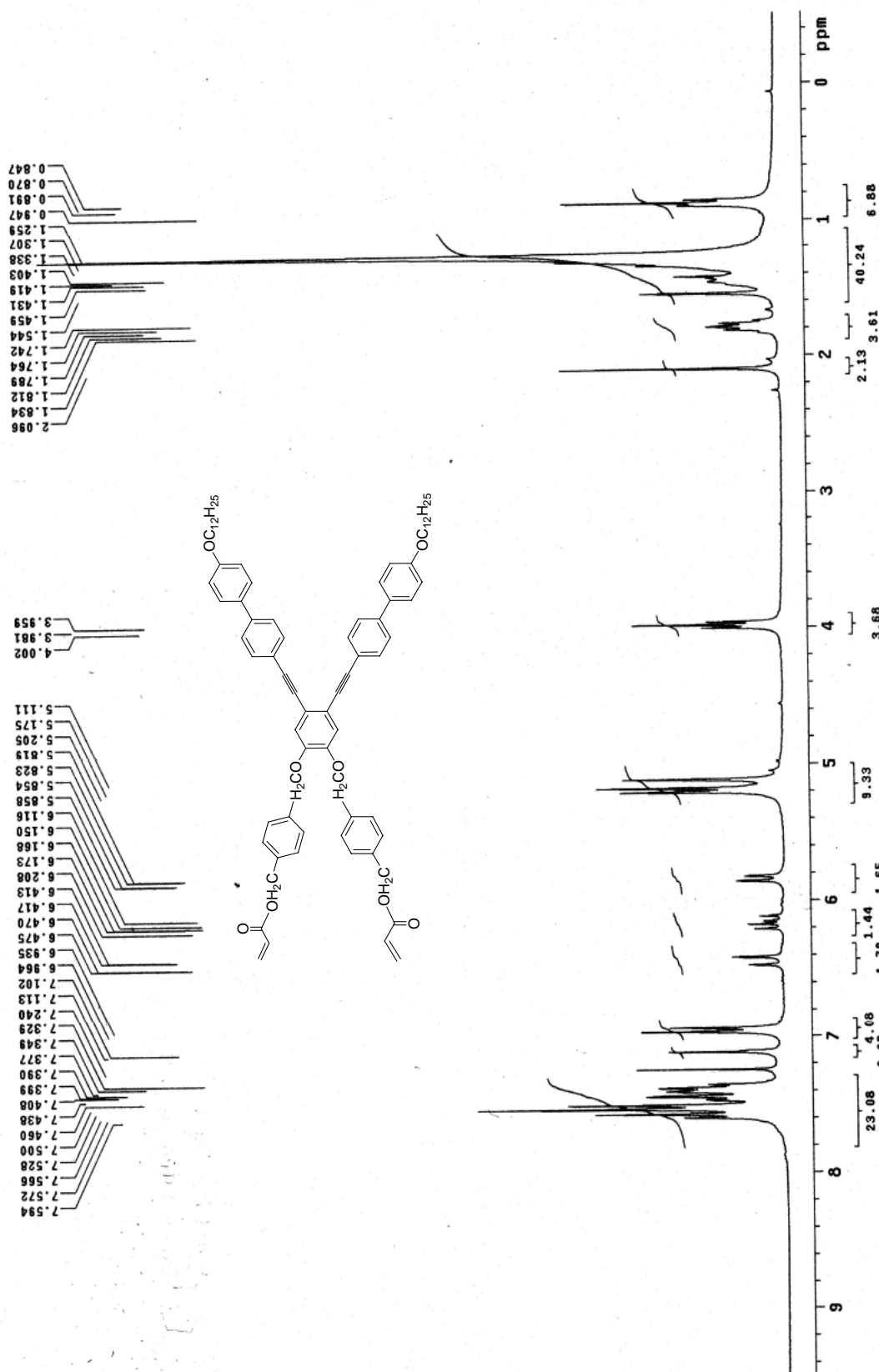
edited by G. W. Gray (Wiley), p28 (1987).

- (15) G. W. Gray and V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 (1993).
- (16) Peter J. Collings and Micnail Hird, “*Introduction to Liquid Crystals - Chemistry and Physics*” (1997).
- (17) B. Grant, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **48**, 175 (1978).
- (18) B. Grant, N.J. Clecak and R.J. Cox, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **51**, 209 (1984).
- (19) Y. Ozcayir, J. Asrar and A. Blumstien, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 209 (1984).
- (20) J. Tsibouklis, A. R. Werninck, A. J. Shand and G. H. W. Miliunm, *Liq. Cryst.*, **3**, 1393 (1988).
- (21) G. H. W. Miliunm, C. Cambell, A. J. Shand and A. R. Werninck, *Liq. Cryst.*, **8**, 623, (1988).
- (22) J. Tsibouklis, A. R. Werninck, A. J. Shand and G. H. W. Miliunm, *Chemtropics*, **3**, 211 (1988).
- (23) G. Hardy, G. H. W. Miliunm, K. Nyitrai, J. Horvath, G. Balaszs and A. J. Shand, *New Polymer Mater.*, **1**, 209 (1988).
- (24) J. L. Moigne, A. Soldera, D. Gulillon and A. Skoulouis, *Liq. Cryst.*, **6**, 627 (1989).
- (25) G. H. W. Miliunm, A. R. Werninck, J. Tsibouklis and A. J. Shand, *Polymer*, **30**, 1004 (1989).
- (26) S. T. Wu, C. S. Hsu, Y.N. Chen, S.R. Wang, and S.H. Lung, *Optical Engineering*, **32**, 8 (1993).
- (27) S. T. Wu, C. S. Hsu, Y.N. Chen and S.R. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 4372 (1989).

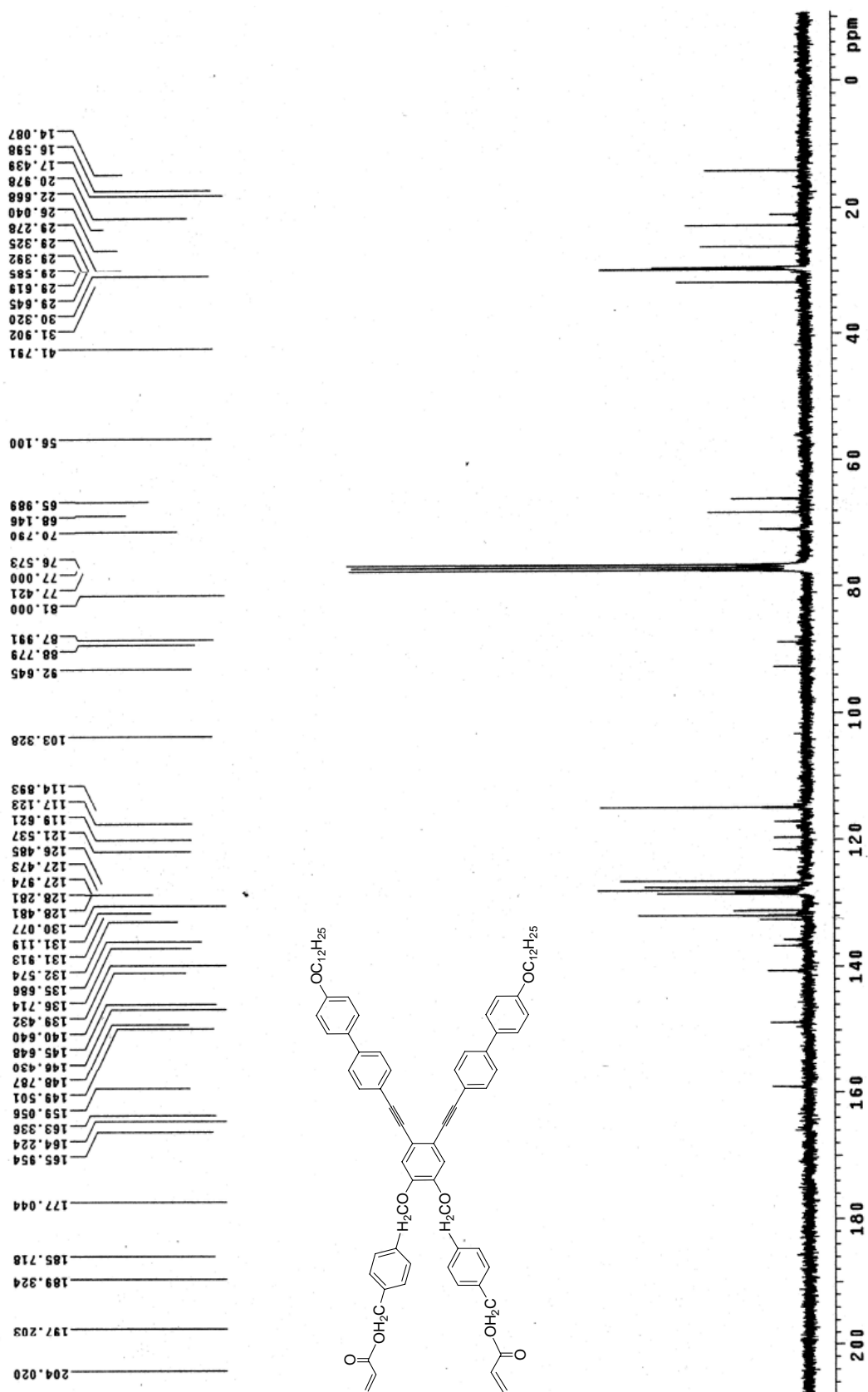
- (28) S. T. Wu, J. D. Magerine, J.B. Meng, C. S. Hsu, S.H. Lung, and L. R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 630 (1992).
- (29) 龍淑華, “含隻苯基雙乙炔及雙苯基乙炔液晶化合物之合成與研究”, 交大應用化學所碩士論文, 民國八十二年
- (30) Coleen Pugh and Virgil Percec, *J. Poly. Sci: Part A*, **28**, 1101 (1990)
- (31) S. T. Wu, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 986 (1990).
- (32) S. Marcelja, *J. Chem. Phys.*, **60**, 3599 (1974).
- (33) S. T. Wu, C. S. Hsu and J.M. Chen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **304**, 441 (1997).
- (34) S. T. Wu, C. S. Hsu, and Shyn K.F., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 344 (1999).
- (35) Y.M. Liao, N. Janarthanan, C.S. Hsu, S. Gauza and S.T. Wu, *Liq. Cryst.*, **303**, 1199 (2006).
- (36) Y.M. Liao, H.L. Chen, C.S. Hsu, S. Gauza and S.T. Wu, *Liq. Cryst.*, **304**, 507 (2007).
- (37) M. Schosser, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4674 (1976).
- (38) Ingo Dierking, "*Texture of Liquid Crystals*" (2003).
- (39) G. W. Gray, V. Vill, H. W. Spiess, D. Demus, J. W. Goodby, "*Physical Properties of Liquid Crystals*" (1999).
- (40) H. Xianyu, S. Gauza, Q. Song and S.T. Wu, *Liq. Cryst.*, **34**, 1473 (2007).



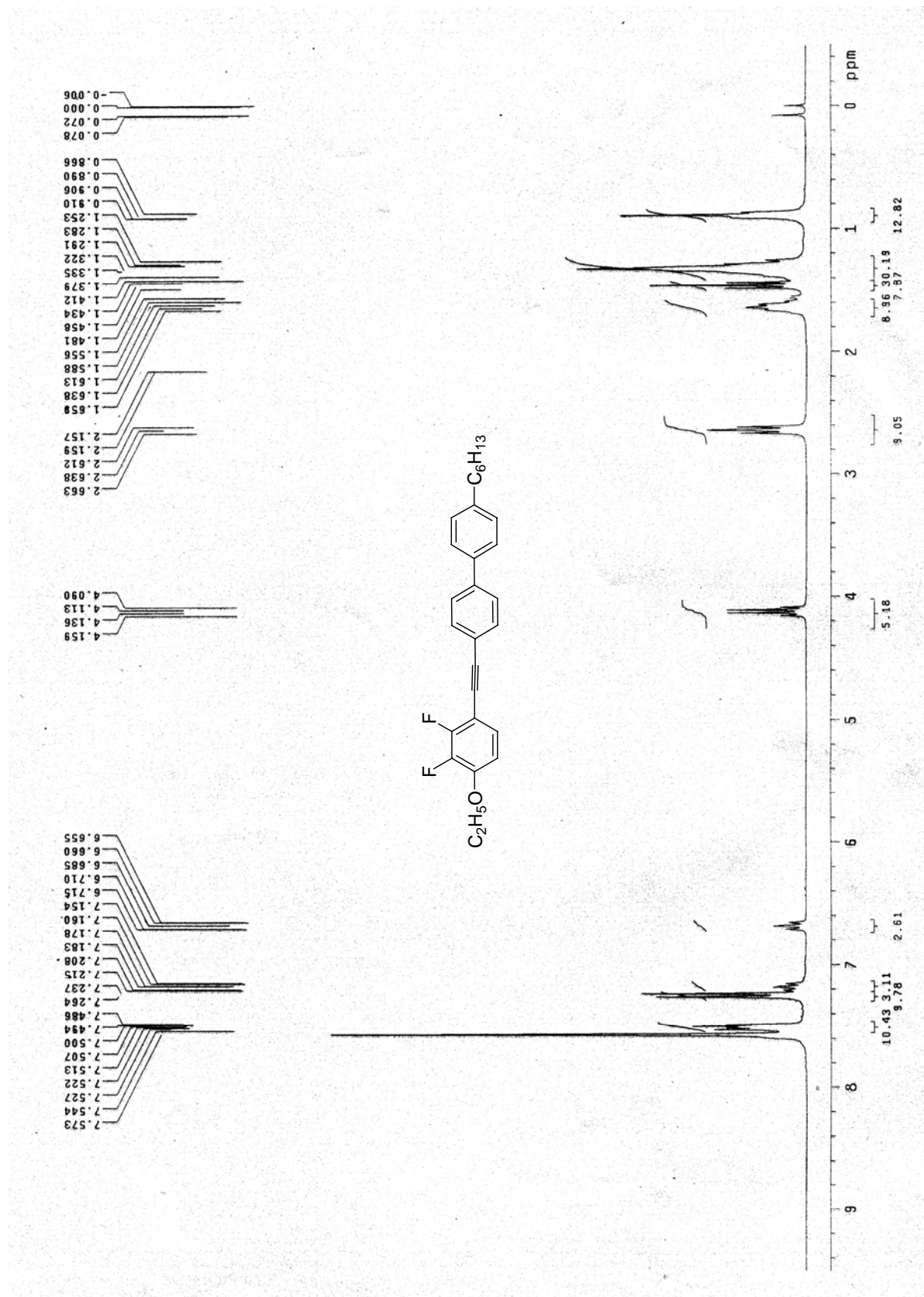
# 第六章 附圖



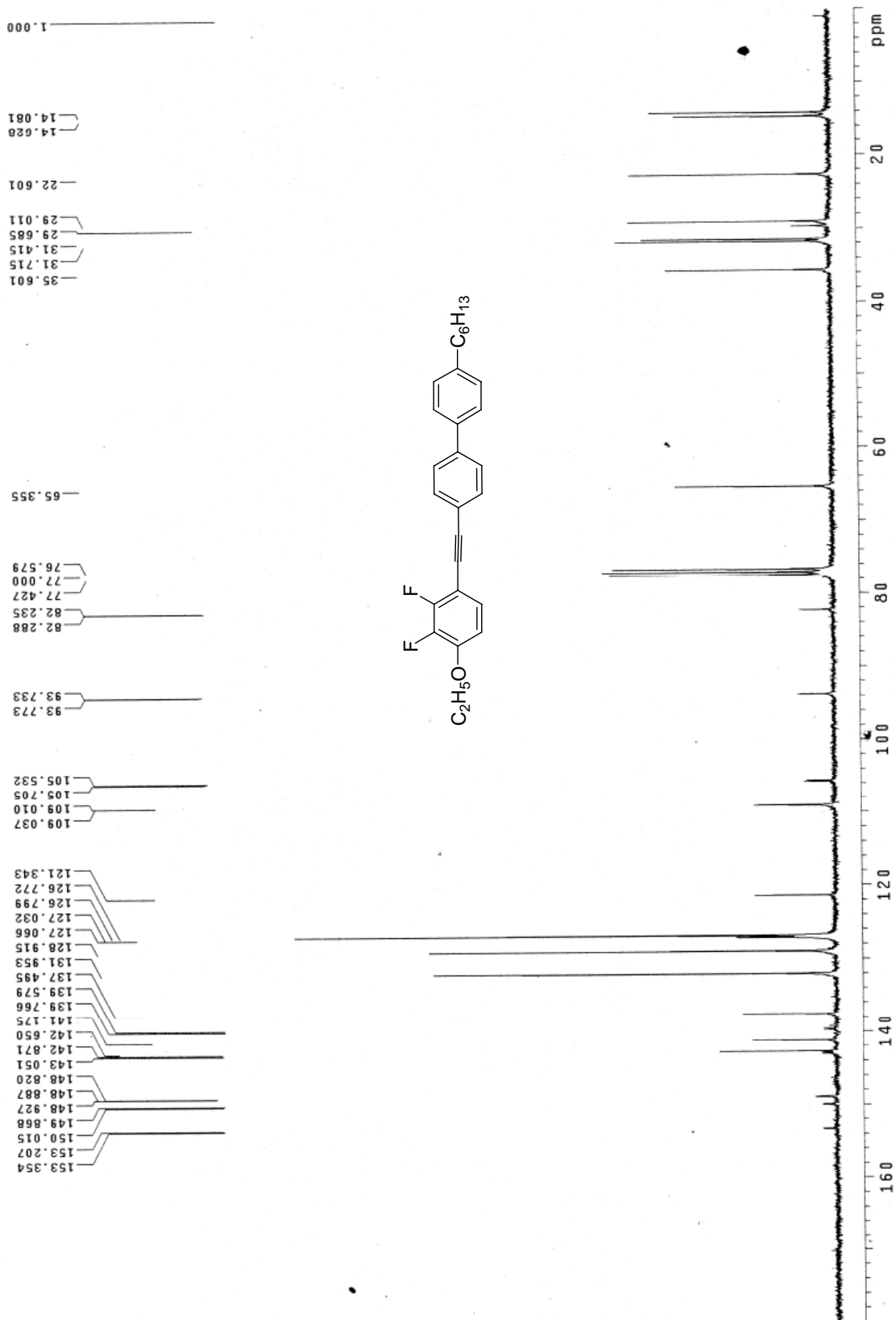
<sup>1</sup>H-NMR Spectrum of Compound 8



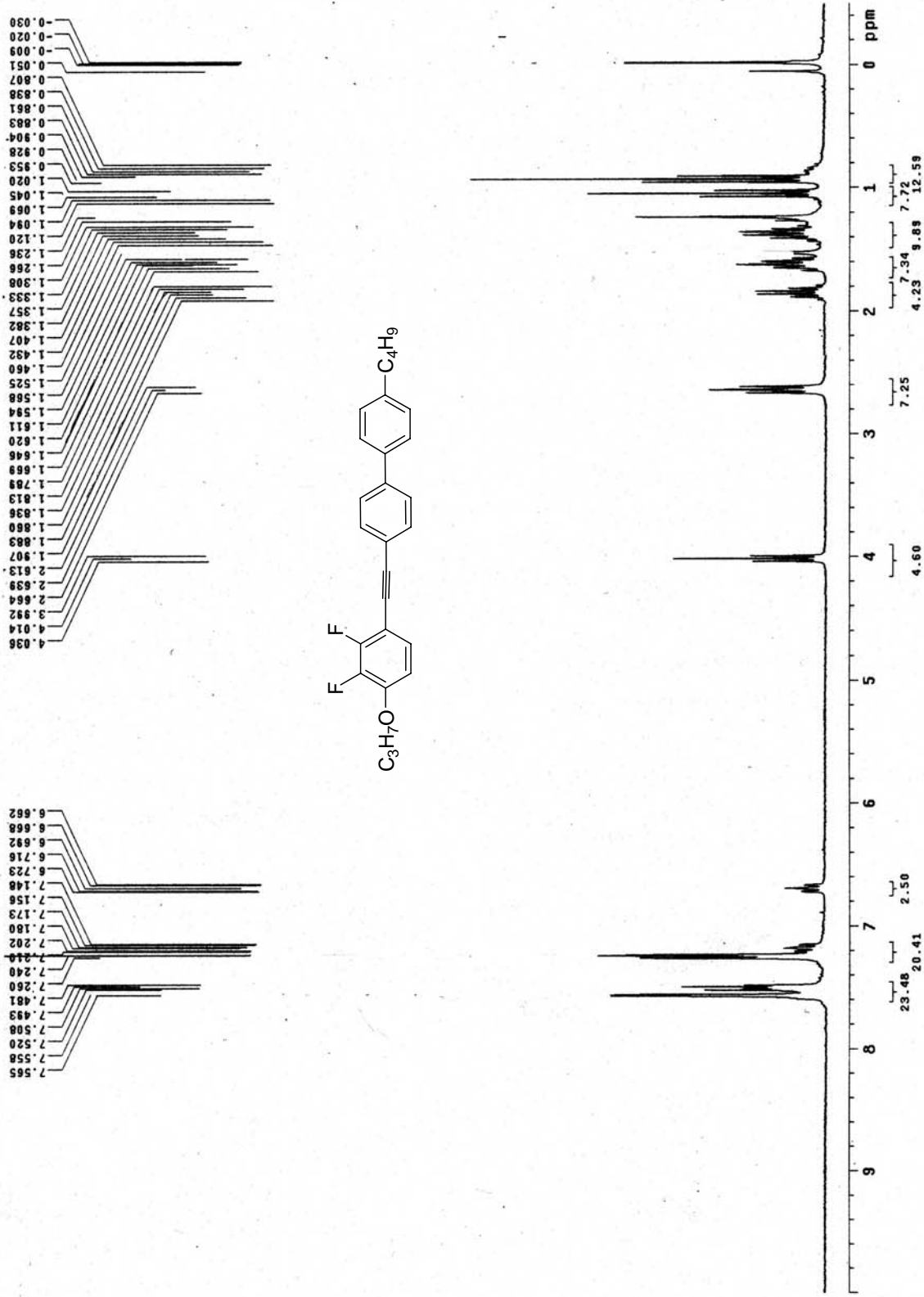
$^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of Compound 8



<sup>1</sup>H-NMR Spectrum of **14b**

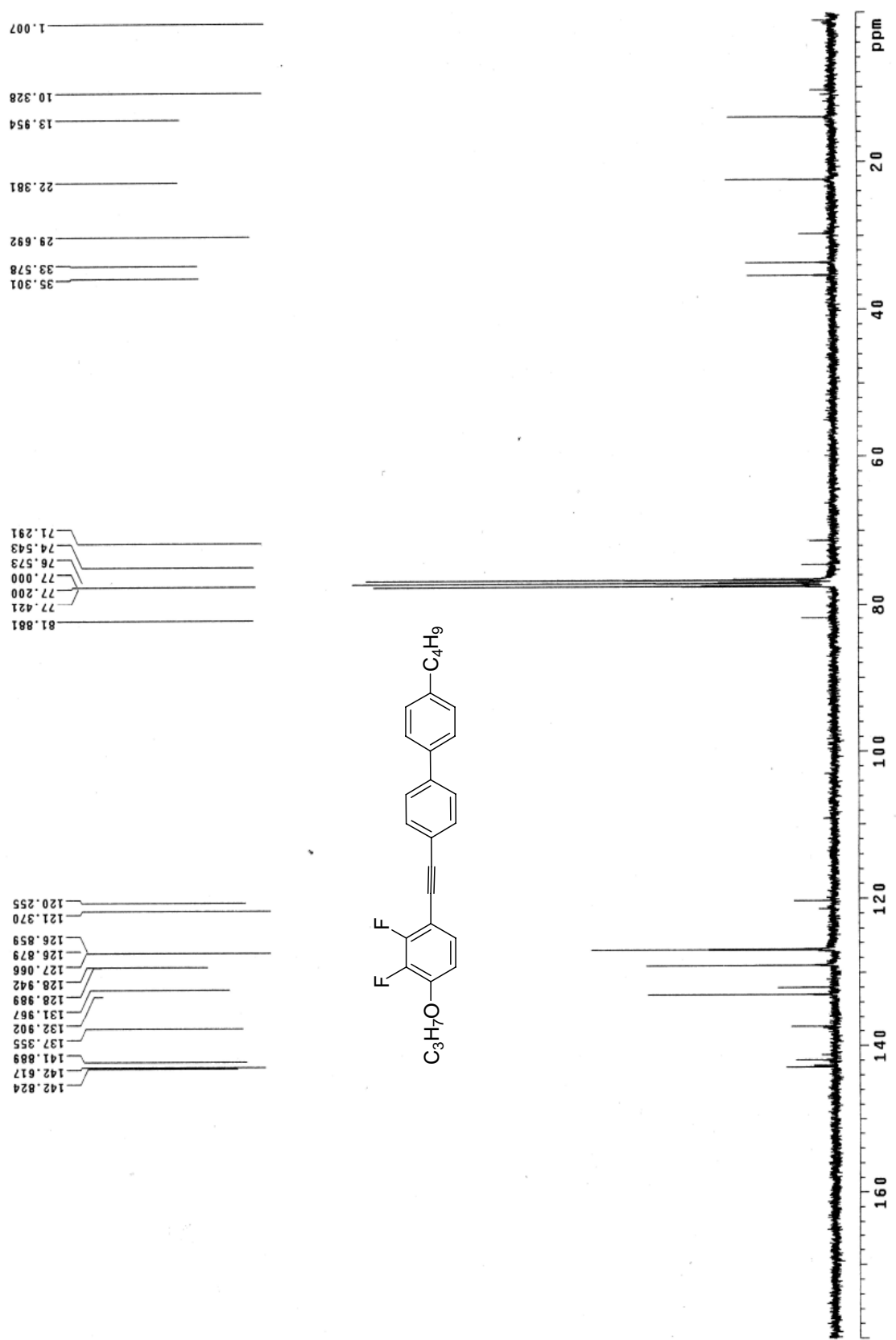


$^{13}\text{C}$ -NMR Spectrum of **14b**

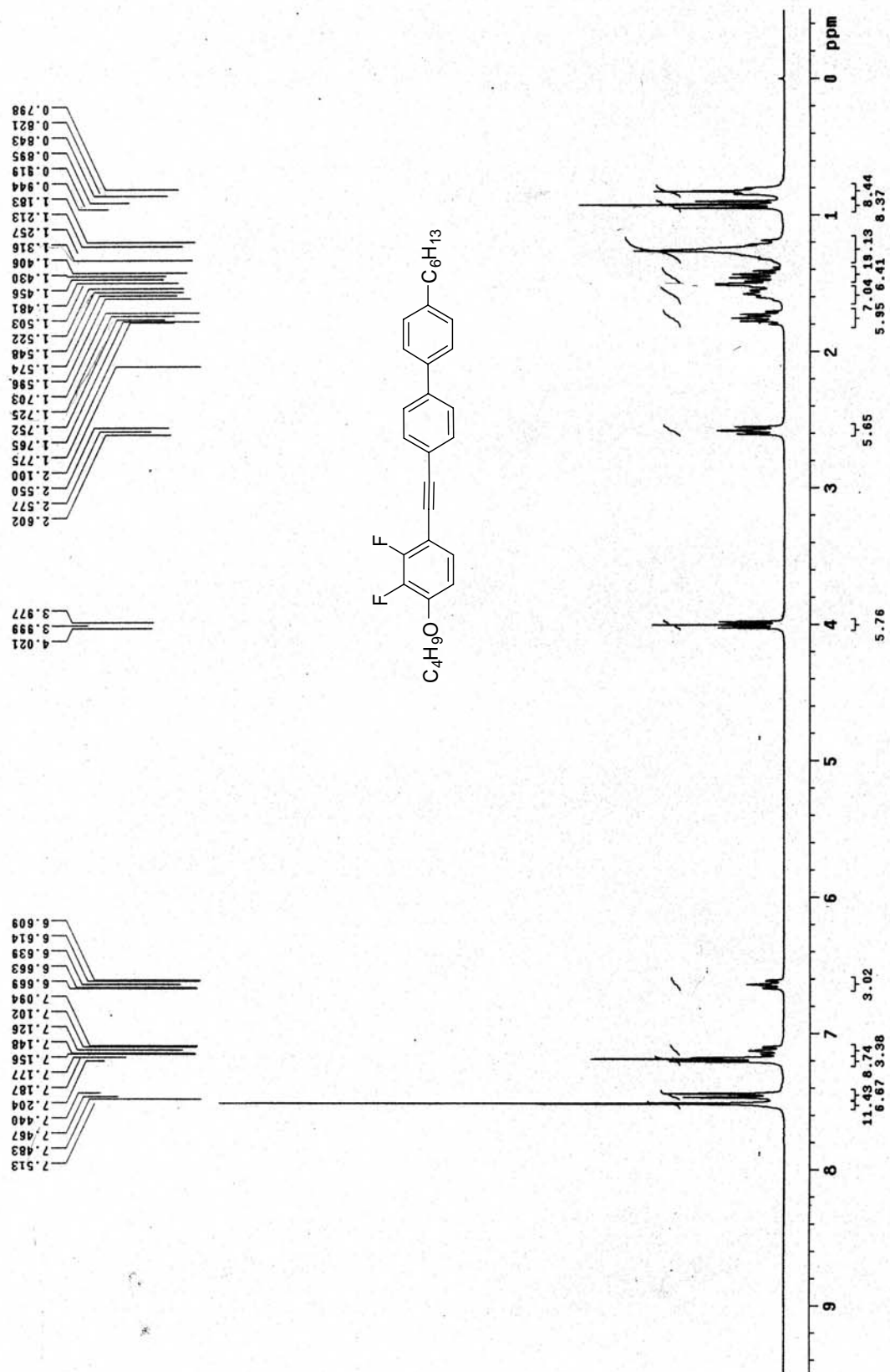


<sup>1</sup>H-NMR Spectrum of **14c**

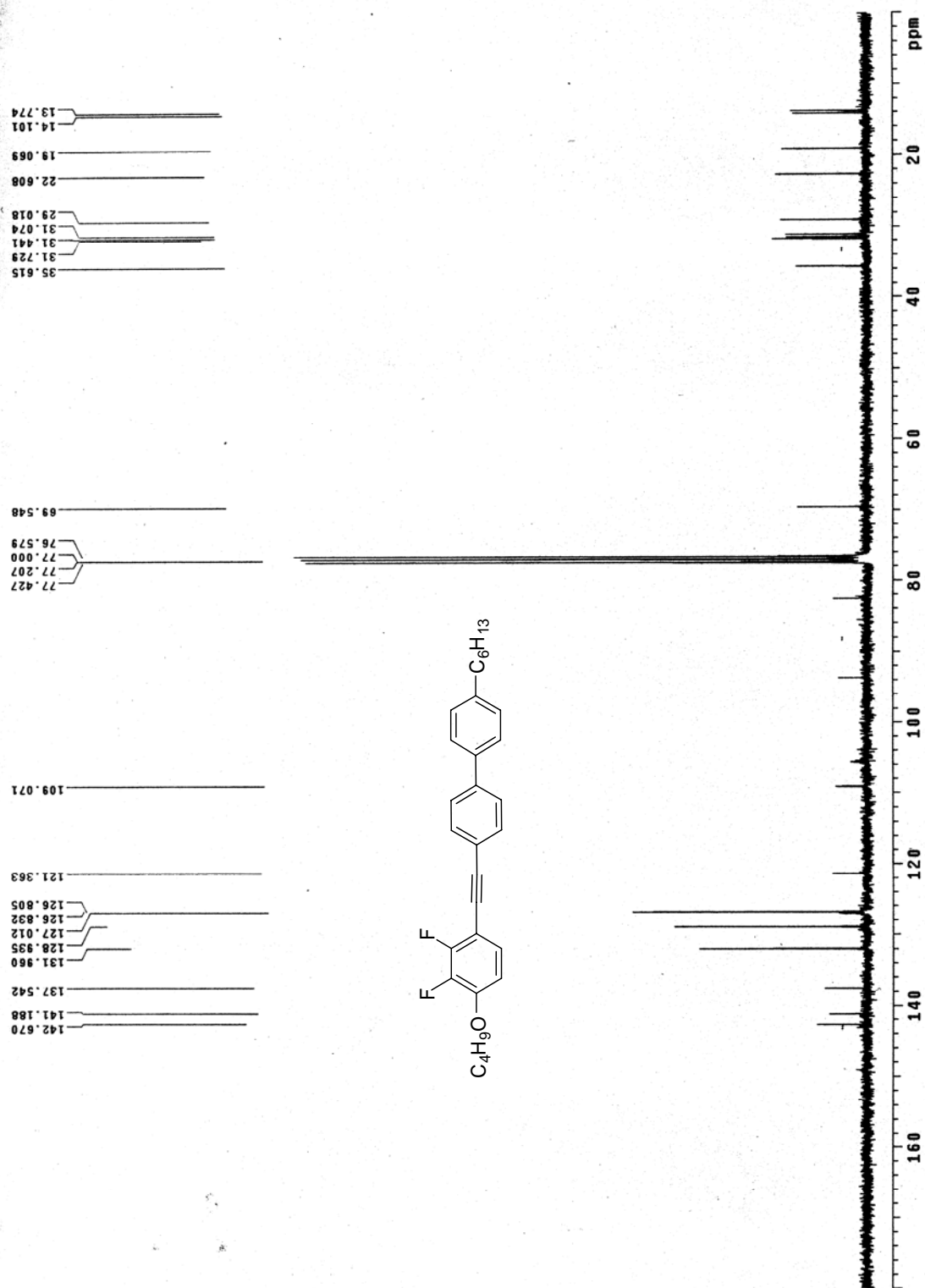




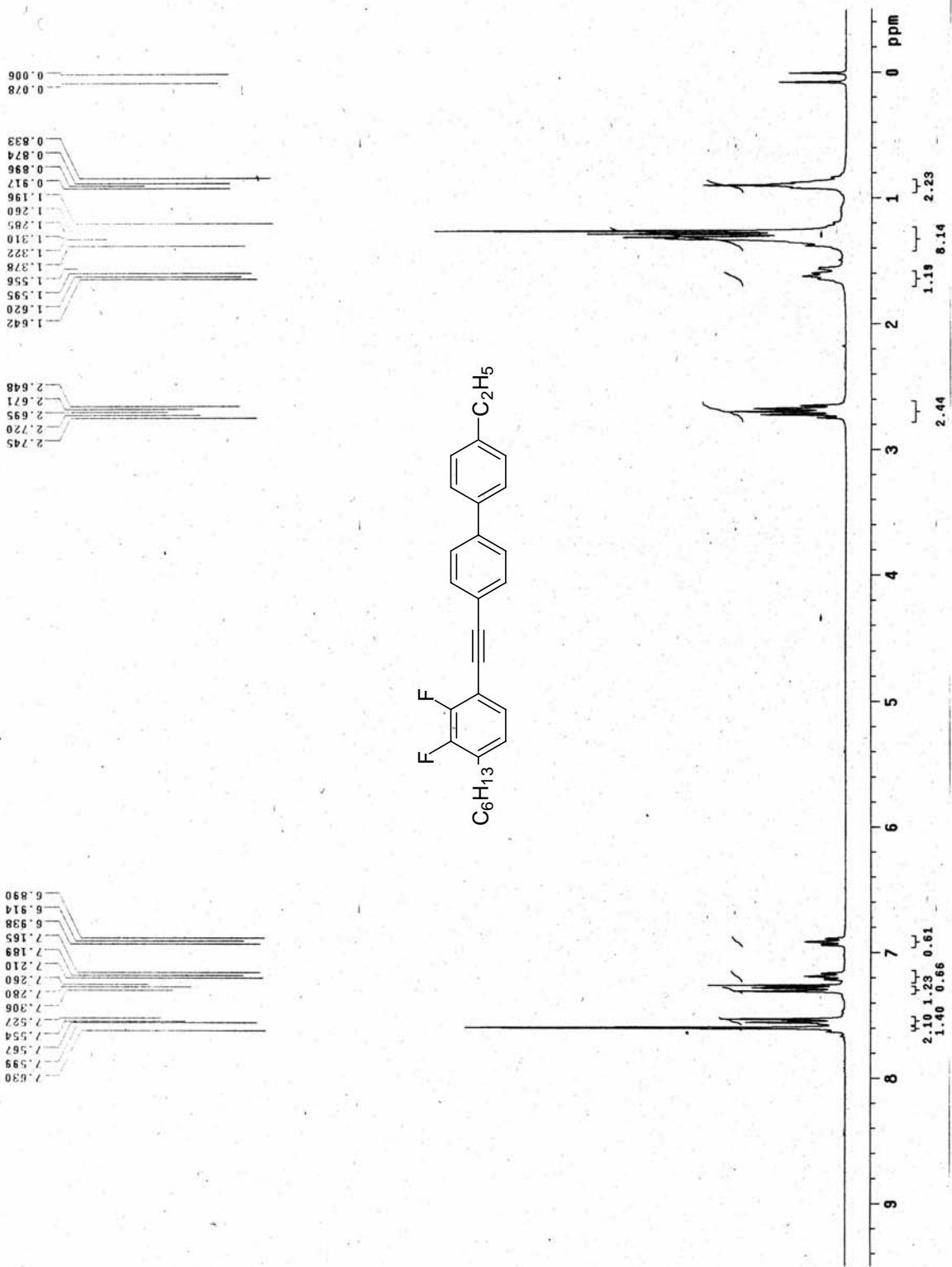
<sup>13</sup>C-NMR Spectrum of **14c**



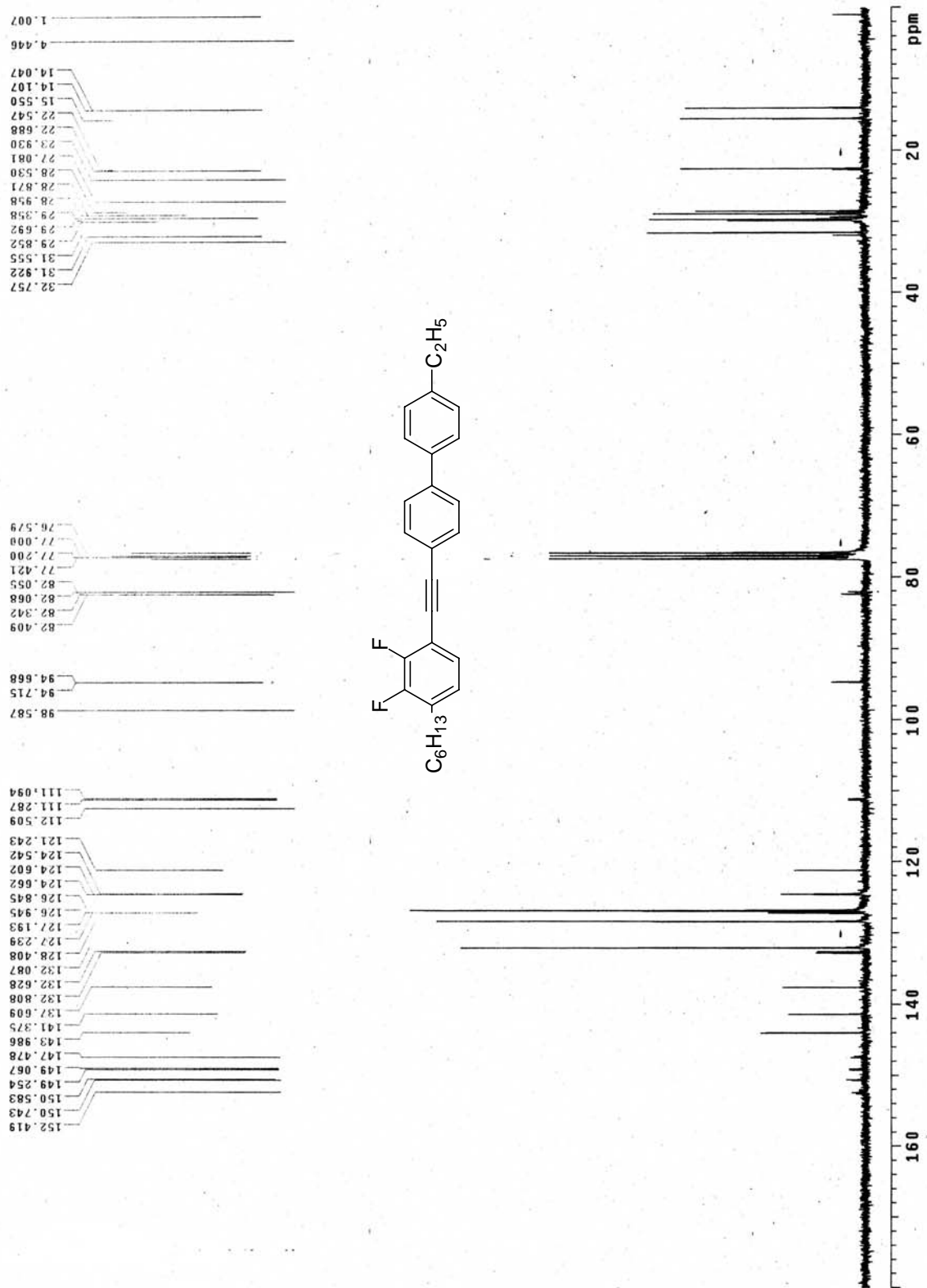
$^1\text{H-NMR}$  Spectrum of **14f**



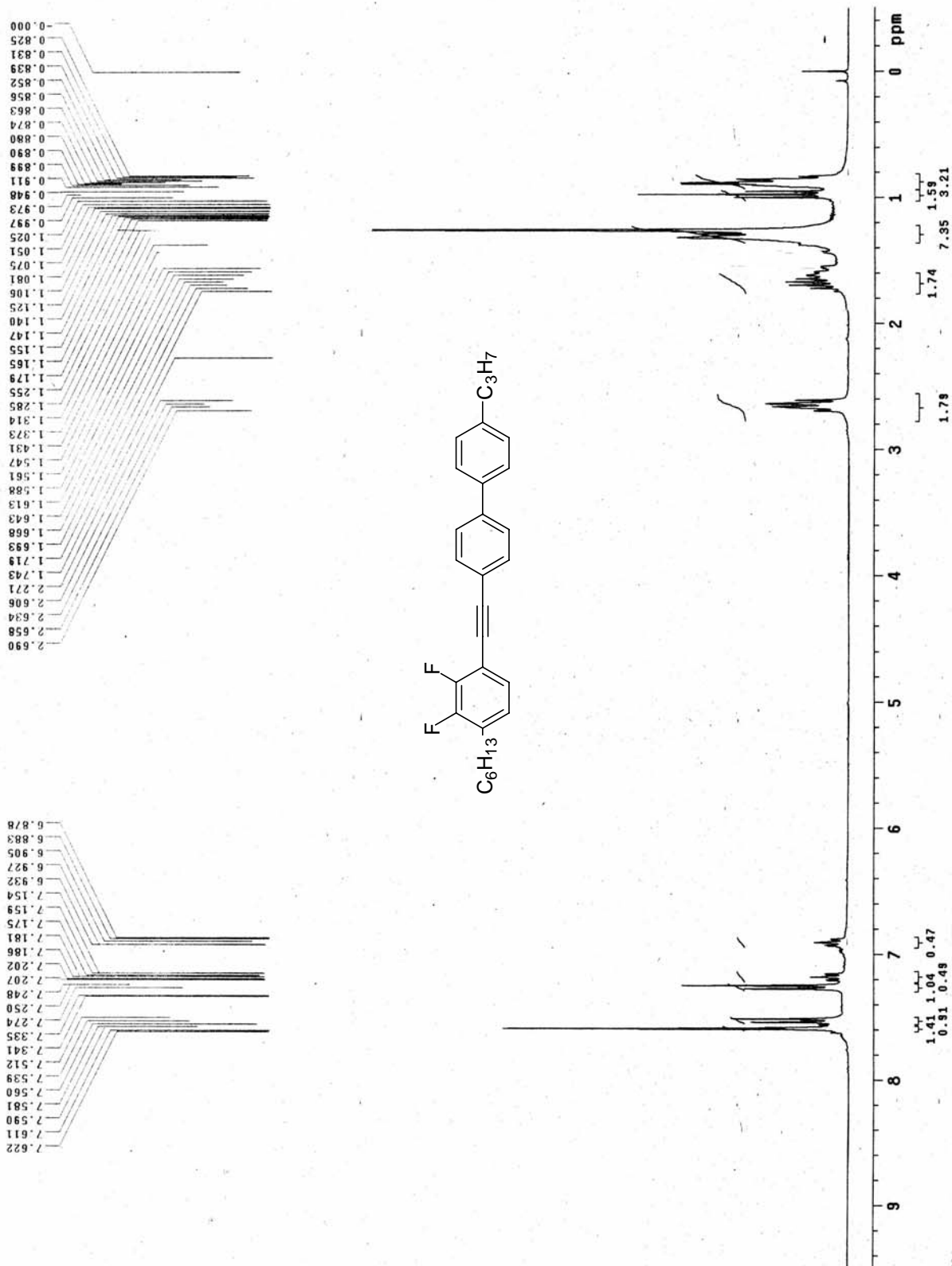
<sup>13</sup>C-NMR Spectrum of **14f**



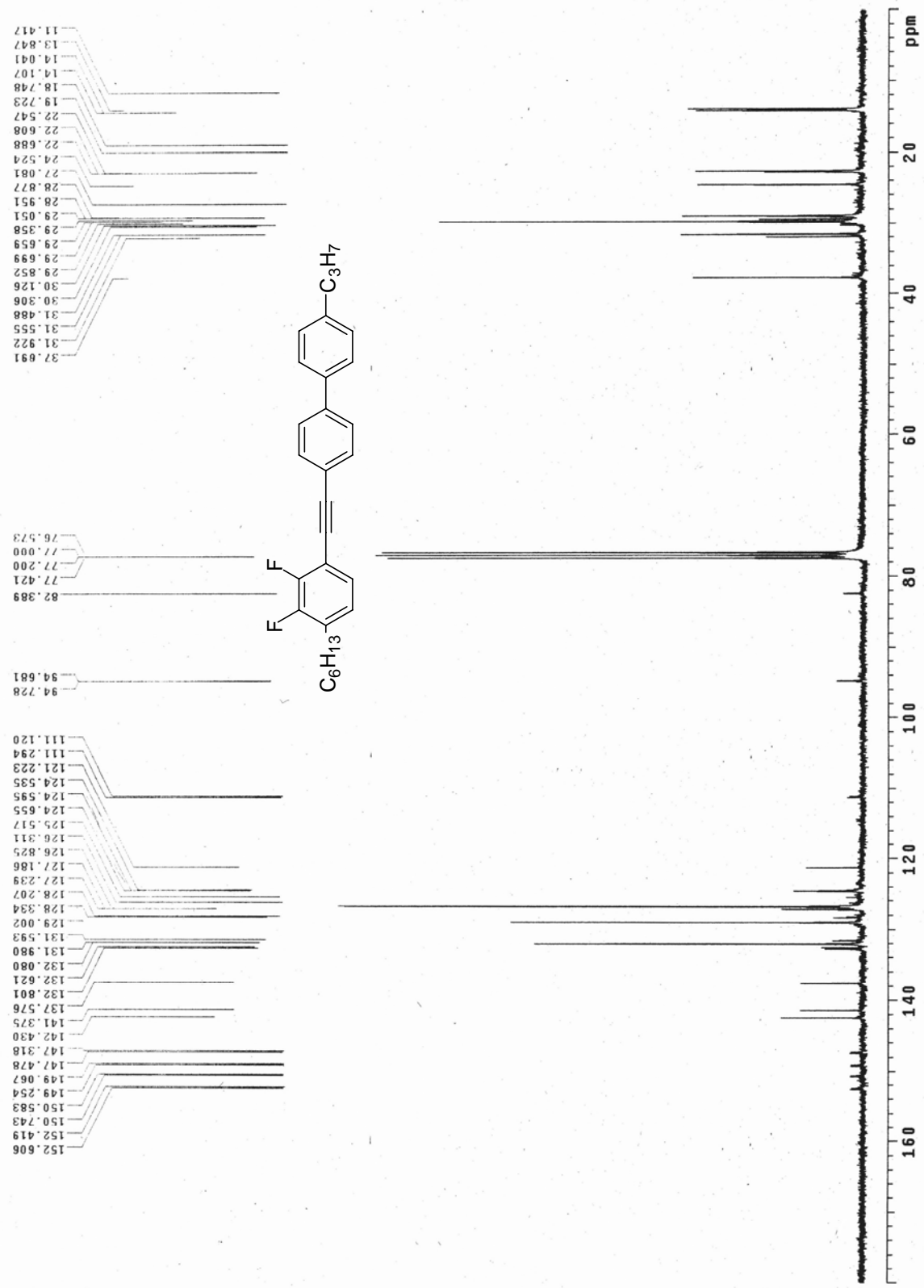
<sup>1</sup>H NMR spectrum of **19a**



$^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **19a**



$^1\text{H}$  NMR spectrum of **19b**



$^{13}\text{C}$  NMR spectrum of **19b**