

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

含醯胺官能基之彎曲型及棒狀液晶混合物之氫鍵效應

研究

**Study of Hydrogen Bonding Effects on
Bent-core and Rod-like Liquid Crystalline
Mixture Containing Amide Functional Group**

研究 生：王秀帆

指導教授：林宏洲 博士

中華民國 九十八 年六 月

含醯胺官能基之彎曲型及棒狀液晶混合物之氫鍵效應

研究

**Study of Hydrogen Bonding Effects on
Bent-core and Rod-like Liquid Crystalline
Mixture Containing Amide Functional Group**

研究 生: 王秀帆

Student: Shiu-fan Wang

指導教授: 林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin



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 2009

Hsinchu, Taiwan

中 華 民 國 九 十 八 年 六 月

含醯胺官能基之彎曲型及棒狀液晶混合物之氫鍵效應研究

學生：王秀帆

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

本實驗合成出具有醯胺鍵的液晶分子，彎曲型、棒狀及二聚體分子，除探討單獨分子的性質之外，還將液晶分子進行混摻，主要分為三部分分別是彎曲型液晶分子混摻棒狀液晶分子、彎曲型液晶分子混摻二聚體液晶分子及棒狀液晶分子混摻二聚體液晶分子，透過 POM、DSC、TGA、XRD 及光電量測來探討其液晶行為。在所有系列當中僅彎曲型分子混摻棒狀分子系列具有反鐵電的性質，混摻後的液晶溫度範圍也變大，且所有較低溫的相皆具有對掌性。而其餘系列混摻物則具有層列 A 相，含有二聚體分子的混摻物皆不具有鐵電或反鐵電的性質，且因為這些系列中分子排列受二聚體分子 DI 或 DII 影響較大，故 d-spacing 幾乎不受混摻比例的影響。

Study of Hydrogen Bonding Effects on Bent-core and Rod-like Liquid Crystalline Mixture Containing Amide Functional Group

Student: Shiu-fan Wang

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this experiment, we synthesize several mesogens containing amide bonding including bent-core, rod-like molecule and two dimmer. Except for studying the liquid crystal behavior of those compounds, we also mix them together. It can be divided into three parts: 1. bent-core mix with rod-like molecules, 2. bent-core mix with dimmer, and finally rod-like molecule mix with dimmer. In order to investigate the liquid crystal behavior, POM, DSC, TGA, powder XRD and electric-optical measurements are used. And in all the series, only bent-core mix with rod-like molecule show polar switching behavior. What's more, in this mixing system, liquid crystal temperature range are enlarged. Other systems show SmA phase and don't present any polar switching property.

摘要	I
目錄	III
圖目錄	VI
表目錄	XII
第一章緒論	1
1-1 液晶簡介	2
1-1-1 何謂液晶	2
1-1-2 液晶分類	2
1-1-3 液晶性質	3
1-2 鐵電型液晶	5
1-2-1 鐵電性 (Ferroelectricity)	5
1-2-2 鐵電型液晶	6
Fig. 1-2-2.1 鐵電型液晶排列示意圖	7
1-3 反鐵電型液晶 (Antiferroelectric liquid crystal)	7
1-4 香蕉型液晶	9
1-4-1 香蕉型液晶簡介	9
1-4-2 香蕉型液晶之旋光性質	10
1-4-3 極性切換 (Polar switching) 機制	11
1-4-4 香蕉型液晶分子設計	13

1-4-5 含矽之寡分子香蕉型液晶 -----	16
1-5 超分子 (Supramolecular) 氢鍵型液晶-----	17
1-5-1 氢鍵型液晶分子歷史 -----	17
1-5-2 含醯胺鍵之氢鍵型液晶 -----	18
1-6 研究動機與方向-----	21
第二章 實驗部份.....	23
2-1 實驗藥品-----	24
2-2 實驗儀器-----	25
2-3 合成流程-----	30
2-4 合成步驟-----	34
2-5 混摻-----	50
2-6 液晶元件製作流程-----	52
2-7 光電量測-----	52
第三章 結果與討論.....	54
3-1 合成機制探討-----	55
3-1-1 Williamson 酰化反應 -----	55
3-1-2 脫水反應 -----	55
3-1-3 Mitsunobu Coupling -----	56
3-1-4 Hydrosilylation -----	57

3-1-5 Amidation -----	58
3-2 彎曲型分子B、S，棒狀分子R及二聚體分子DI、DII-----	59
3-2-1 氢鍵判定 -----	59
3-2-2 POM觀察 -----	61
3-2-3 DSC量測 -----	64
3-2-4 Powder XRD量測-----	67
3-2-5 光電量測-----	71
3-3 彎曲型分子與棒狀分子混摻之探討-----	74
3-3-1 氢鍵判定 -----	74
3-3-2 液晶熱性質探討 -----	76
3-3-3 Powder XRD量測 -----	84
3-3-4 光電量測 -----	87
3-4 彎曲型分子與含矽二聚體分子混摻之探討-----	94
3-4-1 氢鍵判定 -----	94
3-4-2 液晶熱性質探討 -----	95
3-4-3 Powder XRD量測 -----	102
3-4-5 光電量測 -----	106
3-5 棒狀分子與含矽二聚體分子混摻之探討 -----	107
3-5-1 液晶熱性質探討 -----	107
3-5-2 Powder XRD量測 -----	111

3-5-3 光電量測 -----	113
3-6 結論 -----	113
參考文獻 -----	115
附錄A -----	117
附錄B -----	124

圖目錄

圖 1-2-1.1 鐵電材料的電滯曲線-----	6
圖 1-2-2.1 鐵電型液晶排列示意圖-----	7
圖 1-3.1 反鐵電型液晶排列示意圖-----	8
圖 1-3.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖-----	9
圖 1-4.1 (a)香蕉型液晶彎曲構形(b)香蕉型液晶堆疊產生之液晶相-----	10
圖 1-4-2.1 SmCP phase 的四種類型，其中 C 的下標 S 代表 synclinic， A 代表 anticlinic；P 的下標 F 代表 ferroelectric，A 代表 antiferroelectric-----	11
圖 1-4-3.1 極性切換的機制 a) 沿分子長軸旋轉 b)沿傾斜圓錐旋轉 白色及黑色分子代表相反旋光性-----	12
圖 1-4-3.2 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 (Sm _S P _F)；(b) 去除電場反鐵電狀態 (Sm _C A _P _A) and (c) 正電場下鐵電狀態 (Sm _C 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 -----	13
圖 1-4-4.1 棒狀液晶分子示意圖-----	13
圖 1-4-4.2 一般香蕉型液晶分子設計-----	14
圖 1-5-2.1 氢鍵型液晶示意圖-----	19
圖 1-5-2.2 超分子液晶結構示意圖 (a)棒狀分子形成二聚體，具有向 列相及層列相 (b)多個分子形成線性排列 (c)棒狀分子以氫鍵與高分 子主鍊相接。-----	20
圖 1-5-2.3 (a)彎曲型分子在 SmC 相時的部分線型排列 (b)直線棒狀 分子在 SmC _x 相時的線型排列-----	20
圖 2-6.1 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-----	52
圖 2-7.1 測量電流回應值的實驗裝置-----	53
圖 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-----	55
圖 3-1-2.1 脫水反應機制，1.酸基與 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-----	56
圖 3-1-3.1 Mitsunobu Coupling 反應機制-----	57
圖 3-1-4.1 Hydrosilylation 反應機制-----	58
圖 3-1-5.1 鹼胺化反應機制-----	59

圖 3-2-1.1 (a)化合物 B、(b)化合物 R、(c)化合物 DI，在不同溫度下 的 IR 圖譜疊圖	61
圖 3-2-2.1 化合物 B 之 POM 紋理圖(a)將偏光片由正交順時針旋轉 10 度，(b)偏光片逆時針旋轉 10 度，(c)偏光片正交	63
圖 3-2-2.2 化合物 R 的 POM 紹理圖(a)於兩蓋玻片之間，200°C，(b) 於平行配向的 cell 中，210°C	63
圖 3-2-2.3 化合物 DI 及 DII 的結構式	64
圖 3-2-2.4 (a)化合物 DI 於液晶相時紋理圖，(b)化合物 DII 於液晶相時 紋理圖	64
圖 3-2-2.5 化合物 S 的 POM 紹理圖	64
圖 3-2-4.1 XRD 圖(a)化合物 B 於不同溫度疊圖，(b)R 於不同溫度疊 圖，(c)化合物 DI，(d)化合物 DII	70
圖 3-2-5.1 化合物 S 施加三角波之電流回應圖， $V_{pp} = 300$ ， $f = 60\text{Hz}$	72
圖 3-2-5.2 棒狀分子 R 施加一三角波的電流回應圖， $V_{pp} = 300\text{V}$ ， $f =$ 60 Hz	73
圖 3-2-5.3 棒狀分子 R 在電場下紋理圖(a) 0V，(b) +150V，(c) - 150V	73
圖 3-2-5.4 化合物 R 之 P_s 值對頻率關係圖	74
圖 3-2-5.5 化合物 R 之 P_s 值對溫度關係圖	74
圖 3-3-1.1 (a) $B/R = (1/2 \text{ mol ratio})$ 在不同溫度的 IR 疊圖	

(b) S/R= (30/70 wt%) 在不同溫度的 IR 疊圖-----	76
圖 3-3-2.1 B/R 系列 TGA 疊圖-----	77
圖 3-3-2.2 B/R = (30/70 wt%) 由 isotropic liquid 降溫觀測到的 POM 紋理圖(a)N ₁ 相 (195°C) , (b) N ₁ 相 (195°C) , (c) N ₂ 相 (165°C) , 偏光片旋轉+10° , (d) N ₂ 相 , 偏光片旋轉-10° 。-----	79
圖 3-3-2.3 B/R= (30/70 wt%) 之 DSC 圖-----	80
圖 3-3-2.4 B/R = (70/30 wt%) POM 紋理圖 , (a)(b)於 SmX ₁ 相 , 偏光片分別旋轉正負十度 , (c)(d)(e)於結晶相 , 偏光片分別旋轉正十度、正交、負十度-----	81
圖 3-3-2.7 S/R 系列 POM 紋理圖(a) S/R = (70/30 wt%) 之結晶相 , (b) S/R = (50/50 wt%) 結晶相 , (c) S/R = (30/70 wt%) 層列相扇狀紋理-----	82
圖 3-3-2.8 S/R 系列升溫相變化長條圖-----	84
圖 3-3-2.9 S/R 系列降溫相變化長條圖-----	84
圖 3-3-3.1 B/R = (50/50 wt%) 於 X 相時的 XRD 圖-----	85
圖 3-3-3.2 B/R = (30/70 wt%) XRD 圖-----	85
圖 3-3-3.3 S/R = (30/70 wt%) 之 XRD 圖-----	86
圖 3-3-4.1 B/R = (70/30 wt%) 於 X 相溫度時施加三角波的電流回應圖 , 300Vpp , 60Hz-----	90
圖 3-3-4.2 B/R = (70/30 wt%) 的 Ps 值對溫度關係圖-----	90

圖 3-3-4.3 B/R = (30/70 wt%) 於 SmX 相溫度時施加一三角波的電流回應圖 , V _{pp} = 300V , f = 60 Hz-----	91
圖 3-3-4.4 B/R = (30/70 wt%) 於 SmX 相溫度時施加一修飾三角波的電流回應圖 , V _{pp} = 300V , f = 50 Hz-----	91
圖 3-3-4.5 B/R = (30/70 wt%) 於結晶相溫度時施加一修飾三角波的電流回應圖 , V _{pp} = 150V , f = 50Hz-----	92
圖 3-3-4.6 B/R = (30/70 wt%) 於 N 相時施加三角波之電流回應圖 , V _{pp} = 150V , f = 100Hz-----	92
圖 3-3-4.7 B/R = (30/70 wt%) 之 Ps 值對溫度關係圖-----	93
圖 3-3-4.8 S/R = (30/70 wt%) 之電流回應圖 , 200V _{pp} , 100Hz-----	93
圖 3-3-4.9 S/R = (30/70 wt%) 於 190°C 之 POM 紋理圖 (a)0V , (b)200V-----	93
圖 3-4-1.1 (a) B/DI = (50/50 wt%) 於不同溫下的 IR 疊圖 (b) S/DI = (50/50 wt%) 於不同溫下的 IR 疊圖-----	95
圖 3-4-2.1(a) 化合物 DI 的扇狀紋理 (240°C) , (b)(c)(d) B/DI = (70/30 wt%) 於 X 相時的 chiral domain , 偏光片分別為為正交、旋轉 +10° 、旋轉 -10° (190°C) , (e) B/DI = (70/30 wt%) 於 X 相時的紋理圖 (191°C) , (f) B/DI = (30/70 wt%) 的扇狀紋理圖 (175°C) , (g) 化合物 DII 於 250°C-----	97
圖 3-4-2.2 S/DI 系列混摻物 POM 紋理圖 (a)S/DI = (50/50 wt%) , 220	

°C , (b) S/DI = (1/1 mol ratio) , 200°C , (c) S/DI = (30/70 wt%) , 220°C	98
圖 3-4-2.2 B/D 系列升溫相變化長條圖 , Cr 表結晶態 , X 表無法確定相 , SmA 表層列 A 相	99
圖 3-4-2.3 B/D 系列降溫相變化長條圖 , Cr 表結晶態 , X 表無法確定相 , SmA 表層列 A 相	100
圖 3-4-2.4 S/DI 系列降溫相變化長條圖 , Cr 表結晶態 , SmCP 表極性層列 C 相 , SmA 表層列 A 相	101
圖 3-4-2.5 S/DI 系列降溫相變化長條圖 , Cr 表結晶態 , SmCP 表極性層列 C 相 , SmA 表層列 A 相	102
圖 3-4-3.1 B/DI = (70/30 wt%) 之 XRD 圖	104
圖 3-4-3.2 B/DI = (30/70 wt%) 之 XRD 圖	104
圖 3-4-3.3 B/DII = (1/1 mol ratio) 之 XRD 圖	105
圖 3-4-3.4 S/DI = (30/70 wt%) 之 XRD 圖	105
圖 3-5-1.1 D/R 系列於液晶相時 POM 圖 (a)DI , 220°C , (b)DII , 230°C (c)DI/R = (70/30 wt%) , 230°C , (d) DI/R = (50/50 wt%) , 220°C , (e) DI/R = (30/70 wt%) , 220°C , (f)DII/R = (1/2 mol ratio) , 220°C , (g)R , 200°C	110
圖 3-5-1.2 D/R 系列升溫相轉移溫度	110
圖 3-5-1.3 D/R 系列降溫相轉移溫度	112

圖 3-5-2.1 DI/R = (50/50 wt%) 於 190°C 時的 XRD 圖(a) 2-D pattern	
(b)1-D pattern	112
圖 3-5-2.2 DII/R = (1/2 mol ratio) 之 XRD 圖	113

表目錄

表 3-2-3 相轉移溫度及熱焓值列表	66
表 3-2-4.1 d-spacing 列表	72
表 3-3-2.1 B(S)/R 系列熱裂解溫度 (Td) 列表	77
表 3-3-2.2 B/R 系列相轉移溫度及熱焓值	81
表 3-3-2.3 S/R 系列相轉移溫度及熱焓值	83
表 3-3-3.1 B/R 系列之 d-spacing 列表	88
表 3-4-2.1 B/DI 系列相轉移溫度及熱焓值	98
表 3-5-2.2 S/DI 系列相轉移溫度及熱焓值	100
表 3-4-3.1 B/D 系列 d-spacing 列表	105
表 3-4-3.2 S/DI 系列 d-spacing 列表	105
表 3-5-1.1 D/R 系列相轉移溫度及熱焓值	109
表 3-5-2 D/R 系列 d-spacing 列表	111



第一章 緒論

1-1 液晶簡介

1-1-1 何謂液晶

一般物質在三態(固態、液態、氣態)間的變化都是單一過程的相變化，而液晶是一種在結晶性固體相變至等向性液體過程中有一個或多個相變過程的物質。液晶的發現是在西元 1888 年奧地利的植物學家 Friedrich Reinitzer 在觀察安息香酸膽固醇 (cholesteryl benzoate) 融解行為時發現，此化合物加熱至 145.5°C 時，固體會熔化，呈現一種介於固相和液相間之半熔融流動白濁狀液體。這種狀況會一直維持溫度升高到 178.5°C ，才形成清澈的等方向性液態 (isotropic liquid)。隔年，德國物理學家 O. Lehmann 在偏光顯微鏡下發現，此黏稠之半流動性白濁液體化合物具有異方性結晶所特有的雙折射率 (birefringence) 之光學性質，即光學異向性 (optical anisotropic)，故將這種似晶體的液體命名為液晶。

1-1-2 液晶分類

由形成方式分類：熱向形液晶 (Thermotropic liquid crystal) 及液向形液晶 (Lyotropic liquid crystal)。

(1) 热向形液晶：隨著溫度變化而產生液晶相，當液晶分子由固態隨溫度上升而吸收能量使 flexible side chain 因擺動而具流動性時就

進入液晶態，當溫度持續上升，分子具足夠能量打破分子間吸引力時就成為等方向性液體。

(2) 液向性液晶：隨著濃度變化而產生液晶相，低濃度時分子散亂於溶液中形成等向性溶液，當濃度大於臨界濃度時，分子為減少空間阻礙開始聚集排列而形成液晶相。

由液晶基 (mesogen) 分類：棒狀 (Calamitic)、盤狀 (Discotic)、高分子液晶 (polymeric)、超分子 (supramolecular) 液晶。

由排列方式分類：向列型液晶相 (Nematic)、層列型液晶相 (Smectic)、膽固醇型液晶相 (Cholesteric)。

(1) 向列型：僅具一維的分子排列秩序 (one dimensional order)，黏度小、易流動，是最接近等向性液體的中間相。

(2) 層列型：具二維的分子排列秩序，分子間呈現層狀的排列，根據層內分子的不同排列又可細分為 $S_A \sim S_K$ 等 11 種層列相，字母順序依發現先後次序而命名，其中最常見的是 S_A 及 S_C 。

(3) 膽固醇型：由於第一個發現此螺旋排列結構的液晶是膽固醇安息香酸酯的衍生物故稱此相為膽固醇相。由多層向列型液晶堆積而成，由於含旋光中心而使得各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀，

1-1-3 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)：液晶分子介電異向性定義為平行與垂直方向的介電常數之差，表示方法為： $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\parallel} - \varepsilon_{\perp}$ ，由於在外加電場下分子中極性較大的部份易受誘導而產生感應偶極(Induced dipole)所致。 $\Delta \varepsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta \varepsilon > 0$ 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。除去外加電場或磁場後分子會漸漸恢復原本的排列，所需時間就稱為應答時間 (Response time)。

(3) 黏滯性：影響液晶分子之轉動速度與應答時間，黏性小者反應快，黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力，分子結構或分子量越大黏性越高。

(4) 曲彈性：影響起始電壓及應答時間，彈性常數越大，起始電壓越大，反應時間也加快。彈性常數由分子構形及溫度所決定，溫度上升時彈性常數會下降。

(5) 雙折射 (Birefringence)：當一束非極化光通過一異向性介質時，會形成二束折射光，其中一束折射光遵守基本折射定律 (Snell's

1-2 鐵電型液晶

1-2-1 鐵電性 (Ferroelectricity)

鐵電性指的是當一晶體由於其堆疊結構 (如鈣鈦礦結構) 而導致正負電荷有相對位移，產生了電偶極矩時，此晶體在無外加電場的情形下就能有自發極化 (Spontaneous polarization) 的現象，且此自發極化的方向能夠被外加電場所反轉或重新定向。

鐵電性材料之特性包括高介電常數：鐵電材料同時也是強介電材料，具有高介電常數；電滯曲線 (hysteresis loop)：鐵電材料可藉由外加電場來改變極化方向，其特有的 P-E 曲線如下圖(Fig. 1-2-1.1) 所示，稱為電滯曲線，若無自發極化如一般介電材料，則其 P-E 曲線為一斜直線；相變：晶體的鐵電性只存在一特定溫度範圍，超過一定的溫度後自發極化消失，而從鐵電相相變成順電相 (paraelectric)，此相變溫度稱為居里溫度 (T_c)。

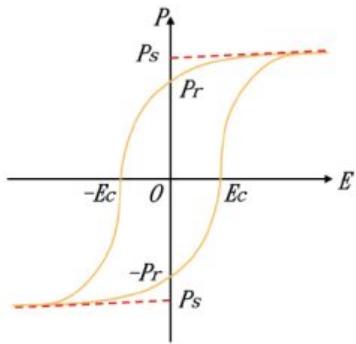


Fig. 1-2-1.1 鐵電材料的電滯曲線

1-2-2 鐵電型液晶

鐵電型液晶首次發表是在 1975 年由物理學家 Meyer 與化學家 Liebert、Strzelecki、Keller 等人所提出^[1]的一個具自發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，他們認為當分子形成傾斜的旋光 smectic C 相 (Sc*) 時，其單層內的分子排列是單斜的結構，因此液晶分子的偶極在這種對稱性較低的排列之下，將會指向同一個方向產生自發極化的現象而具有鐵電性。當外加電場時液晶分子會隨電場改變極化方向而得到雙穩定態，也因此鐵電型液晶具有光電切換的效應 (switching effect)。

鐵電型液晶的分子排列具有旋光 (chiral) 的特性，每一層的液晶分子垂直於層面方向的方位角 (polar angle) 皆相同，但平行於層面方向的方位角 (azimuthal) 為一連續變化的關係，即液晶分子和鄰近層的分子在平行於層面的方向上差一角度而形成螺旋結構的排列，就自發性極化值 (Ps) 而言，當自發性極化強度又再度回到相同位置時，

此一間距稱為一個螺距(pitch)。

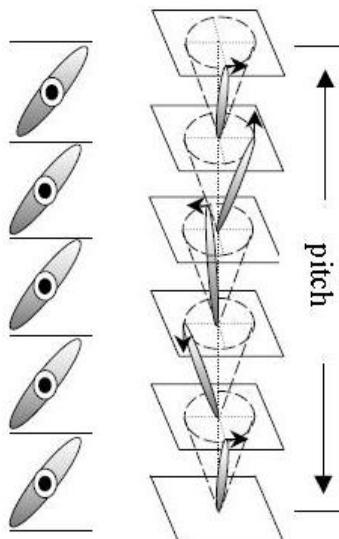


Fig. 1-2-2.1 鐵電型液晶排列示意圖

1-3 反鐵電型液晶 (Antiferroelectric liquid crystal)

1980 年 Clark 與 Lagerwall^[3]發表具雙穩態 (bistable state) 的表面穩定型鐵電液晶 (surface-stabilized ferroelectric liquid crystal, SSFLC) 顯示元件後許多相關的研究就不斷進行，直到 1988 年 Chandani 等人發表文章^[2]利用電場誘導發現第三穩定態的存在，提出 SmC_A^* 相，從而證實了反鐵電液晶的存在。

反鐵電型液晶的排列與鐵電型液晶類似都是螺旋結構，然而鐵電型液晶的分子層與層之間為同向排列，反鐵電液晶則是呈現交替 (alternating - tilt) 的排列如圖 Fig. 1-3.1 所示，因此在選擇性反射 (selective reflection) 光譜上呈現半螺旋節距的反射，有別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 antiferroelectric to ferroelectric)的轉換。

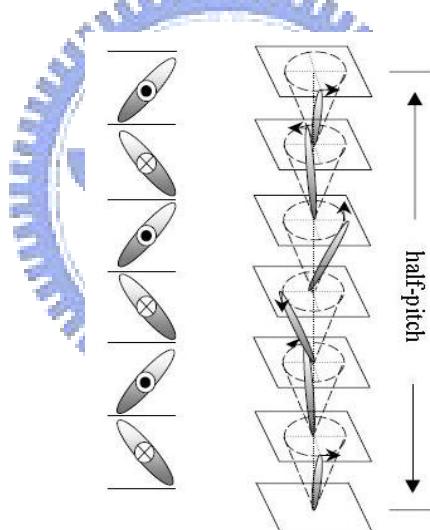


Fig. 1-3.1 反鐵電型液晶排列示意圖

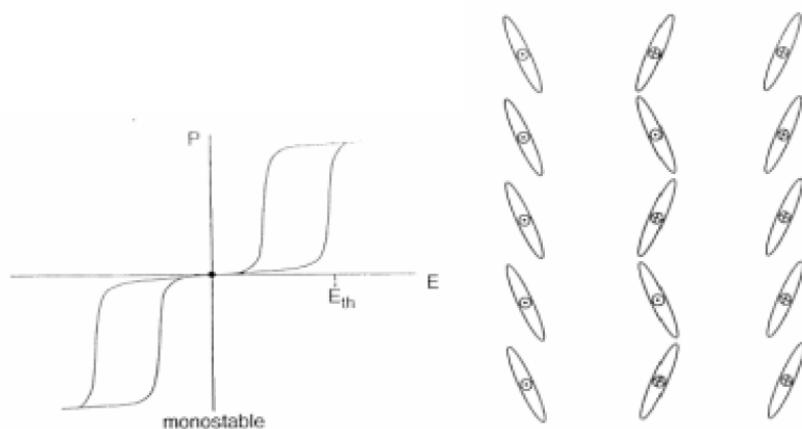


Fig. 1-3.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖^[4]

1-4 香蕉型液晶

1-4-1 香蕉型液晶簡介

過去都認為具有鐵電性質的液晶分子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），然而在 1996 年 Niori 等人^[5]報導一具有鐵電行為但不具旋光性的彎曲型分子，打破了過去的觀念，由於此類分子形狀彎曲故以 bent-core 或 banana-shaped 分子稱之，其液晶相之命名則取首字母 B，分別為 B₁、B₂……B₇。

香蕉型液晶具備鐵電行為的原因在於其分子彎曲構形會造成層列相產生極性秩序（polar order）及分子間緊密地堆疊限制了分子旋轉進而造成新型態液晶相的生成，如圖 Fig.1-4.1 所示。

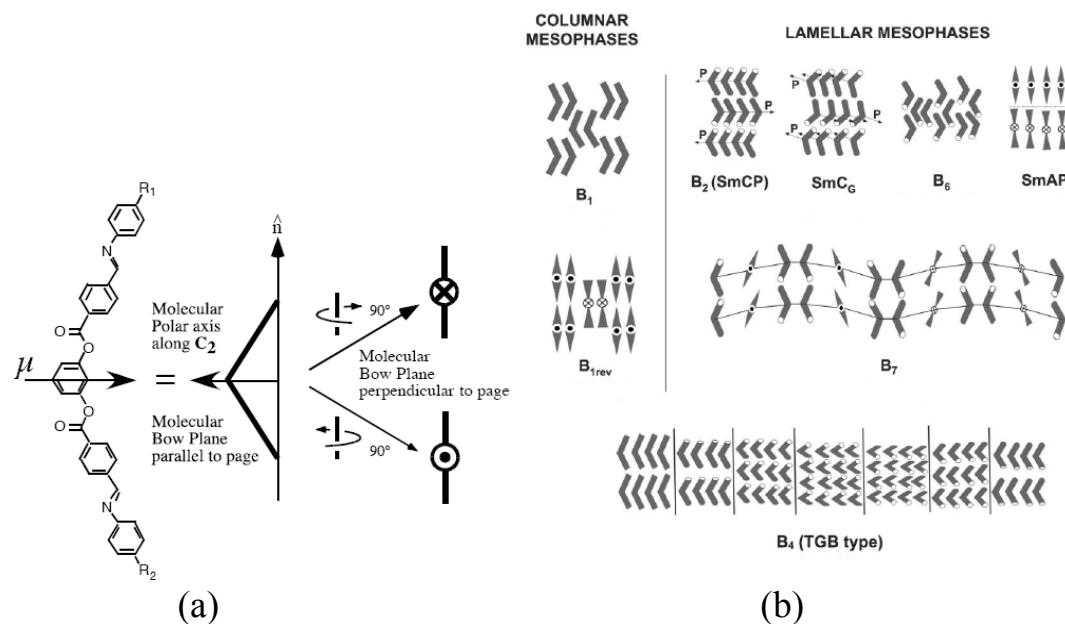


Fig. 1-4.1 (a)香蕉型液晶彎曲構形 (b)香蕉型液晶堆疊產生之液晶相
在這些液晶相當中，B₁ 相是屬於筒狀 (columnar) 的堆疊，B₂ 相
分子堆疊是傾斜的層狀結構，具鐵電行為，將於 **1-4-2** 詳述，B₄ 相又
稱為 Sm Blue 由於其有藍色色彩的特徵，再者因此相層與層之間為扭
轉結構故又稱為 TGB 相 (twisted grain boundary phase)。

1-4-2 香蕉型液晶之旋光性質

在香蕉型液晶的液晶相當中，B₂ 相為其中最被廣泛研究者，
1997 年 Link^[6]根據分子相鄰層與層之間堆疊將之分成四種排列，如
Fig.1-4-2.1 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。

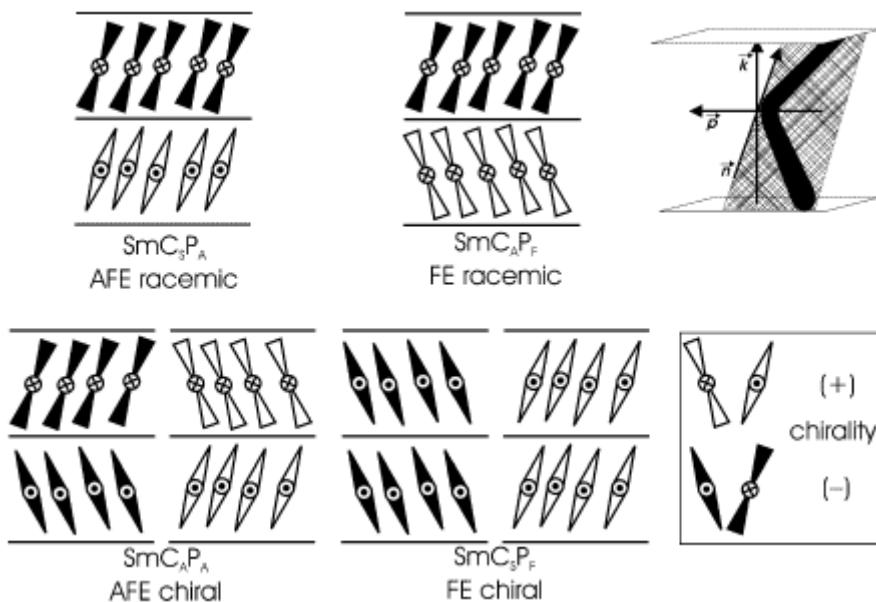


Fig. 1-4-2.1 SmCP phase 的四種類型，其中 C 的下標 S 代表 synclinic，A 代表 anticlinic；P 的下標 F 代表 ferroelectric，A 代表 antiferroelectric

1-4-3 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，此過程中偶極方向 (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 $\text{SmC}_\text{A}\text{P}_\text{A} \rightarrow \text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{F}$ 或 $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{A} \rightarrow \text{SmC}_\text{A}\text{P}_\text{F}$ ，取決於分子在反鐵電基態下分子傾斜方向 (anticlinic or synclinic)；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。^{【7】}

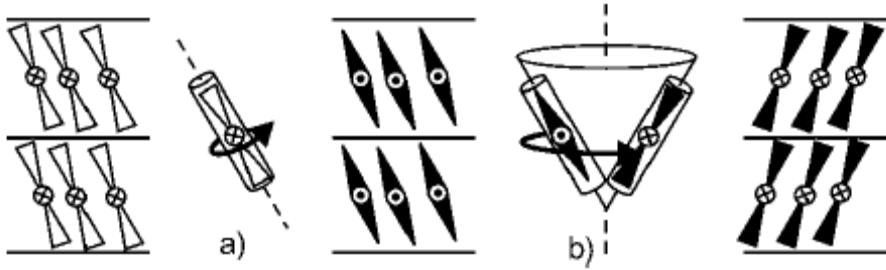


Fig. 1-4-3.1 極性切換的機制 a) 沿分子長軸旋轉 b) 沿傾斜圓錐旋轉
白色及黑色分子代表相反旋光性

由於鐵電與反鐵電轉換發生在一假想的圓錐體 (cone) 內，(如 Fig.1-4-3.1)，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.1-4-3.2(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.1-4-3.2(b)。若分子基態為 $\text{SmC}_\text{S}\text{P}_\text{A}$ ，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。^[8]

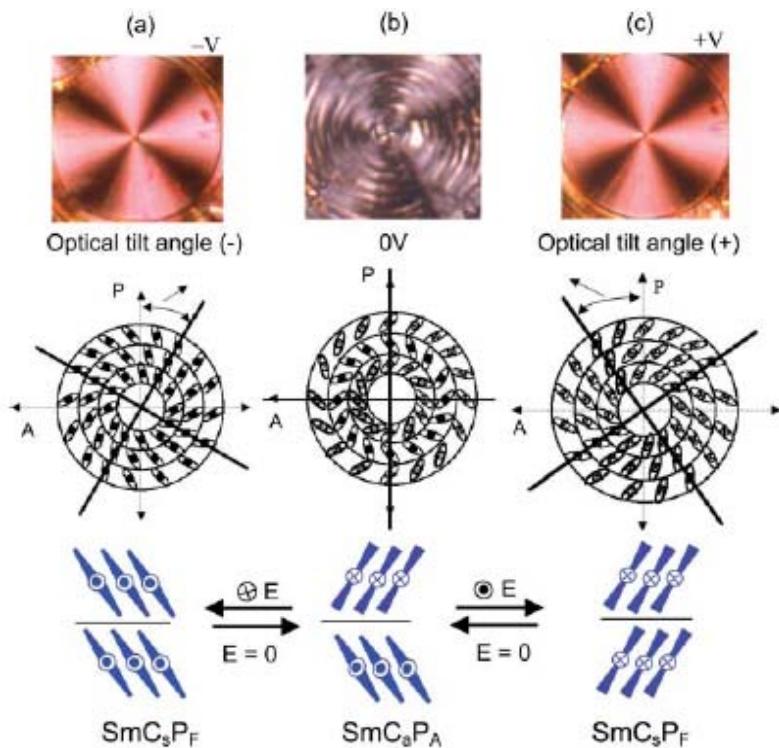


Fig. 1-4-3.2 方波、正交偏光板、在 POM 下觀察到的十字刻痕，(a) 負電場下鐵電狀態 (SmC_sP_F)；(b) 去除電場反鐵電狀態 (SmC_sP_A) and (c) 正電場下鐵電狀態 (SmC_sP_F) 圖解分子在圓的區域擁有等距的層列層，就如同圖中的排列

1-4-4 香蕉型液晶分子設計

一般棒狀液晶分子之構造如 Fig. 1-4-4.1 所示，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)

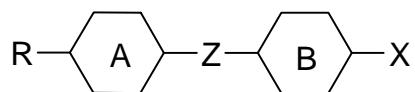


Fig. 1-4-4.1 棒狀液晶分子示意圖

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、參苯環和萘環等。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基團。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構，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。

而自 1996 年 Niori 等^[5]發現香蕉型液晶之後大量的相關研究也陸續進行，一般香蕉型液晶分子設計如 Fig. 1-4-4.2 所示，

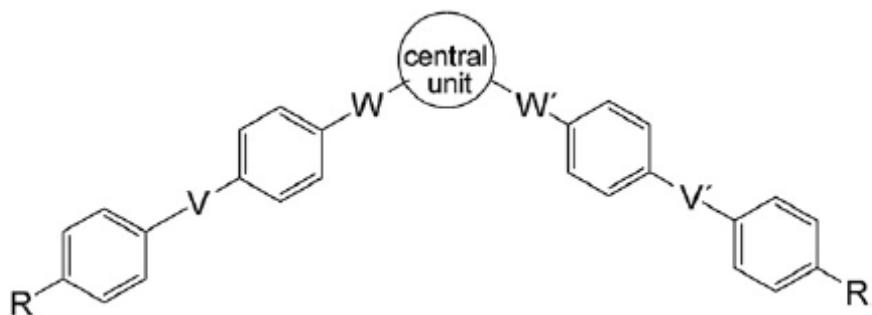


Fig. 1-4-4.2 一般香蕉型液晶分子設計^[9]

中心部分常見有 1,3 位置取代的苯環、萘環或雜環結構，W 及 V 為連接基，常見有 COO 、 $CH=N$ 、 $CH=CH$ 、 COS 或 $N=N$ ，分子的彎曲角度 120° 大多都是由 1,3 位置取代的苯環所導致，然而也有文獻報導彎

曲角度是由單一個單元如-O-、-S-、-CH₂-、-CO-所產生^{[10][11]}，或是由一短的奇數軟段（spacer）連接兩棒狀分子所產生^[12]，以本實驗室主要進行的五環系統來說，1996年Niori、Skeine^[5]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^[13]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CH₃、NO₂）則有液晶相，反之，苯環上有較大官能基（如CH₂CH₃、COCH₃），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^[14a]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SmC→Col_r→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（SmC_SP_{FE}），當碳數介於18~20，首次出現在筒相（columnar phase）也有鐵電與反鐵電切換的現象（Col_{ob}P_{FE}）；進一步比較一、四雙取代，因為一號位置取代會抑制筒相形成，固軟鏈碳數介於9~20都只出

現層列鐵電相。^[14b]

2008年José Luís Serrano*^[15]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），愈助於液晶相的生成。

1-4-5 含矽之寡分子香蕉型液晶

2002年Dantlgraber^[16]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^[17]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^[18]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 超分子 (Supramolecular) 氢鍵型液晶

1-5-1 氢鍵型液晶分子歷史

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^[19]。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，即是依靠嘌呤和嘧啶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^[20]。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。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^[21] 等，即利用 Poly(acryloyloxybenzoic acid) and Poly(methacryloyloxybenzoic acid) 羣基官能基，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^[22]，報導了吡啶基與羣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^[23] 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設計與應用上，同時也漸漸地被廣泛應用到各類科學領域中。

1-5-2 含醯胺鍵之氫鍵型液晶

目前許多氫鍵型液晶分子都是沿著分子長軸方向形成氫鍵，透過吡啶基作為氫鍵受者 (H-bond acceptor)，羣基作為氫鍵提供者 (H-bond donor)^[24]，如 Fig. 1-5-2.1 所示，如此方式可形成二聚體，

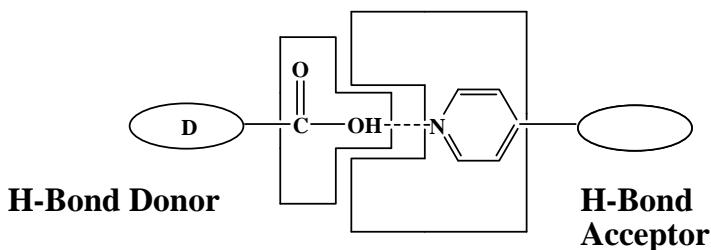


Fig. 1-5-2.1 氢鍵型液晶示意圖

頭尾相接形成線型的結構，或是靠氫鍵與主鏈相接形成側鏈型的液晶高分子^[25]如 Fig. 1-5-2.2 所示。側邊氫鍵的液晶分子則較少被發表，因為側邊氫鍵會限制住分子的旋轉（spinning）使液晶相較不容易形成，在 2004 年 Kajitani 等人^{[25] [26]}發表使用醯胺鍵作為連結基的液晶分子，分別改變其分子構形及軟段的碳數，發現不論是直線棒狀或彎曲型的分子都具有 SmA 相，軟段較長者則還具有 SmC 相；然而彎曲構形由於立體障礙較大會使澄清點提高，也會削弱液晶分子在低溫時的氫鍵作用力，透過變溫 FT-IR 也發現在 SmC 相中氫鍵的鍵結較在 SmA 相中強，因此可推測直線棒狀分子在較低溫度的 SmC_x 相有較強的氫鍵作用力因此呈現線型的排列，而彎曲型分子在 SmC 相雖然也有側邊氫鍵作用力但較弱因此形成部分線性的排列，如 Fig. 1-5-2.3 所示。

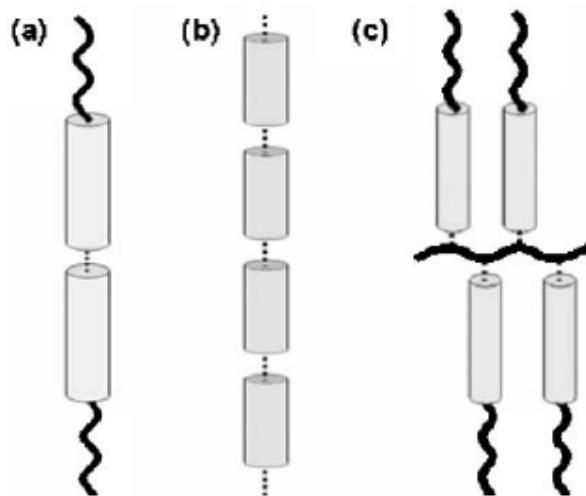


Fig. 1-5-2.2 超分子液晶結構示意圖 (a)棒狀分子形成二聚體，具有向列相及層列相 (b)多個分子形成線性排列 (c)棒狀分子以氫鍵與高分子主鍊相接。

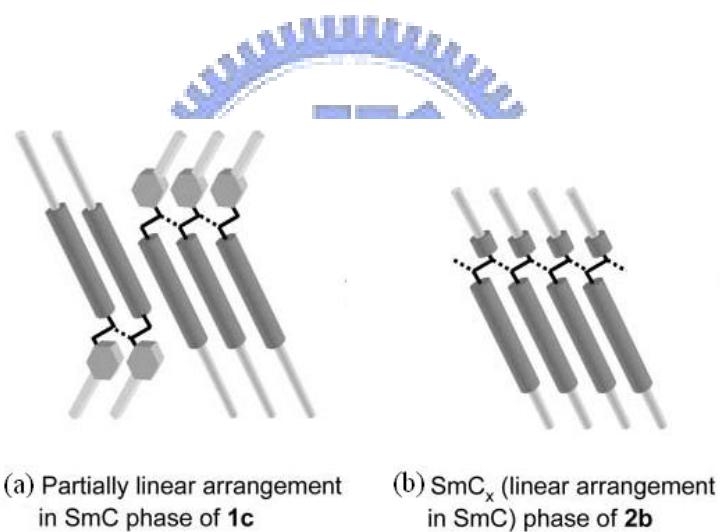
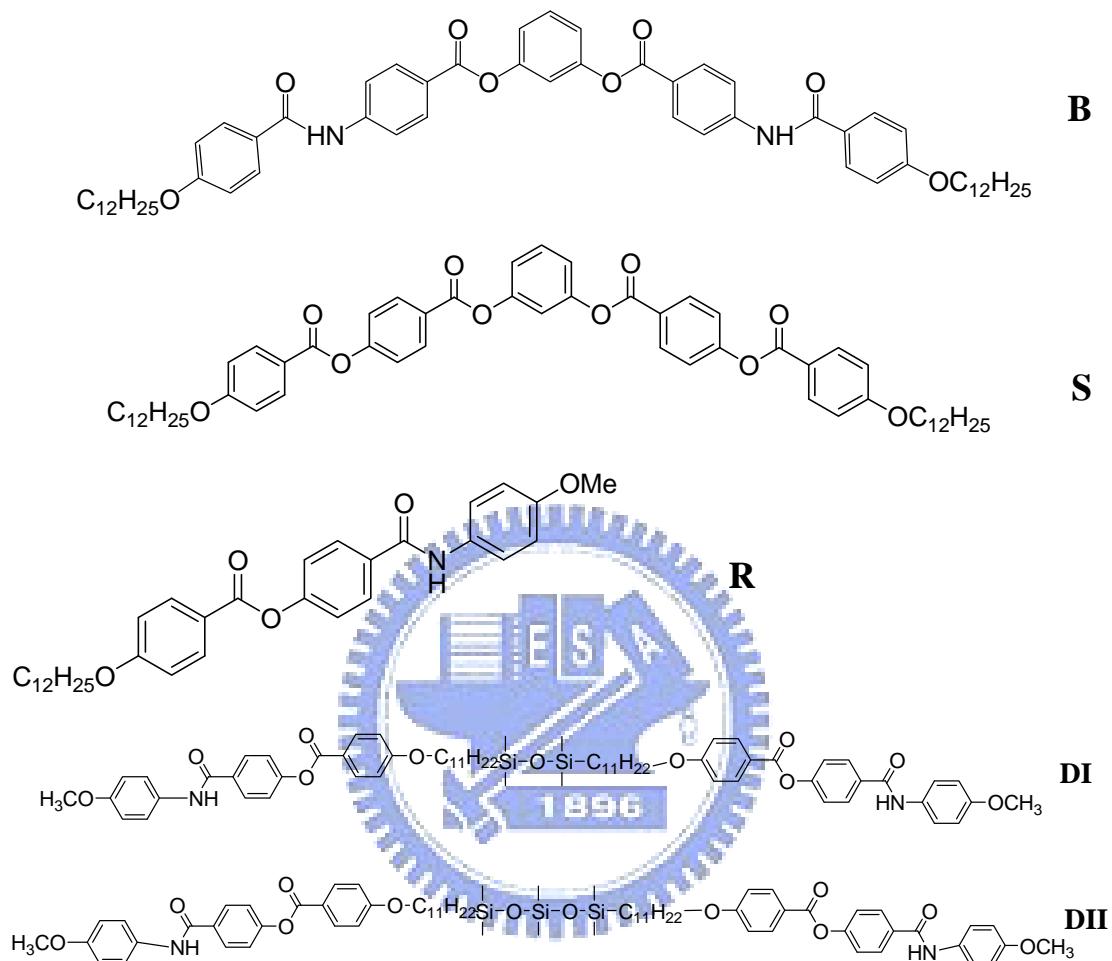


Fig. 1-5-2.3 (a)彎曲型分子在 SmC 相時的部分線型排列
(b)直線棒狀分子在 SmCx 相時的線型排列

1-6 研究動機與方向

本實驗之化合物結構及代號如下：



過去實驗室學長姐曾探討過許多對彎曲型及氫鍵型液晶的研究，包含使用氫鍵小分子與共價鍵高分子混摻，氫鍵高分子與共價鍵小分子混摻，以及氫鍵彎曲型分子與共價鍵彎曲型分子混摻的研究，都是屬於彎曲型分子的探討，2003 年 Keiki Kishikawa 等人^[30]將彎曲型分子與棒狀分子混摻，誘導棒狀分子進行排列，因而得到 SmC_A 相；2008 年 Geetha G. Nair 等人^[31]將僅有向列相的彎曲型分子與具有向列

相與層列 C 相的棒狀分子做不同比例的混摻，在特定比例下可以得到 SmC_A 相的產生，因此本實驗將彎曲型分子與棒狀分子進行混摻，分成三個系統，系統一是將皆含有醯胺鍵的棒狀分子 R 與彎曲型分子 B 進行混摻，期望透過分子本身具有的醯胺鍵進行側邊氫鍵的鍵結，誘導分子排列進而產生鐵電或反鐵電的性質，同時為了比較氫鍵造成的影響，也將一不含醯胺鍵的彎曲型分子 S（將化合物 B 的醯胺鍵以酯基取代）^[32] 與含醯胺鍵的棒狀分子 R 進行混摻；而第二個系統則是將含矽二聚體分子 DI、DII 與彎曲型分子 B、S 進行混摻探討其性質，最後一個系統則是將棒狀分子 R 與含矽二聚體分子 DI、DII 進行混摻。





2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
p-Anisidine,99%	250g	ACROS
Benzyl 4-hydroxybenoate	100g	Aldrich
1-Bromododecane	100g	ACROS
12-Bromododecan-1-ol	100g	Alfa Aesar
Celite 545	500g	SHOWA
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	100g	Fluka
4-Dimethyl aminopyridine, 99%	100g	Lancaster
N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride	5g	SIGMA
Diisopropyl azodicarboxylate	100g	ACROS
Hydrochloric acid	2.5L	Fisher Scientific
Magnesium sulfate anhydrous	1000g	SHOWA
Methyl-4-hydroxybenzote	500g	TCI
4-Nitrobenzoic acid, 99%	250g	Alfa Aesar
Potassium carbonate	500g	SHOWA
Potassium hydroxide	500g	SHOWA
Potassium iodide	500g	SHOWA
Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyl disiloxane complex, Solution in xylenes, (~2% Pt)	5g	Aldrich
10% Pd-C	10g	J&J Materials Incorporated
Resorcinol	250g	Lancaster
1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 99%	100g	Alfa Aesar
Triphenyl phosphine, 99%	1000g	ACROS
w-undecylenyl alcohol, 98%	100g	Aldrich

實驗所使用溶劑如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4L	GRAND

Dichloromethane	4L	TEDIA
Ethyl Acetate	4L	GRAND
Ethyl Alcohol	4L	TEDIA
n-Hexane	4L	GRAND
Tetrahydrofuran	4L	Mallinckrodt Chemicals
Toluene	4L	TEDIA

註：無水之 tetrahydrofuran 以金屬鈉乾燥；無水之 dichloromethane 則以 CaH 乾燥，使用前再煮沸蒸餾而得。

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：Varian 300 型

測量方法：將 Sample 溶於 d-solvent 中，利用所測得之 ^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（見 d-solvent 列表）。s 代表 singlet，d 代表 doublet，t 代表 triplet，m 代表 multiplet。

d-solvent	^1H	^{13}C
d-CHCl ₃	7.24	77.36
d-DMSO	2.49, 3.32	39.52
d-THF	1.72, 3.57	25.26, 67.2

本實驗所用到之 d-solvent 列表

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Heraeus CHN-OS RAPID elemental analyzer.

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

4. 热重分析儀 (Thermogravimetry Analysis, TGA)

型號：Du Pont TGA 2920 型

測量方法：取 2~5 mg 樣品，在氮氣下 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 從 40°C 加熱至 900°C ，從曲線肩端外切二條斜線相交得熱裂解溫度 Td 。

5. 示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

測量方法：DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 $2 \sim 5 \text{ mg}$ 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 $0.35 \sim 0.85 \text{ kcal/mole}$ ，而層列型液晶焓值在 $1.5 \sim 5.0 \text{ kcal/mole}$ 之間，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。

6. 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，顯微鏡下可呈現紋理。

7. X 光粉末射線繞射儀(Powder X-ray Diffractometer, Powder XRD)

X-射線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-射線皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-射線繞射情形可用 Braggs Law ($n\lambda = 2d \sin\theta$) 來描述。本實驗於同步輻射中心的 Bean line 17A1 進行，所用之光源 $\lambda = 1.333621\text{\AA}$ 。

測量方法：取 3~5 mg 樣品置於加熱台加熱至等向性液體，以厚度 0.01mm 之玻璃毛細管吸起，將玻璃管液晶樣品置於 X-ray 光源處，以加熱槍加熱至等向性液體狀態，再緩慢降溫至液晶相溫度並持溫，於持溫時照射 X-ray 約 180 秒，待完成後讀取負片並作成 2-D 繞射圖譜，觀察小角範圍有一尖銳特徵峰並在廣角範圍有非晶相散射

(scattering)，說明此溫度下樣品為層列相，由 Bragg's Law ($n\lambda=2d \sin\theta$)，計算得到 d-spacing，再由電腦模擬分子在共平面的長度 L，經計算可得到傾斜角(Tilt angle) $\theta = \cos^{-1}(d/L)$ 。

8. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

紅外線光譜為鑑定官能基與分子結構之重要工具，紅外光光譜頻率為 $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ，由於有機分子內部各種振動存在，各種振動有伸展、彎曲二種，伸展振動可分為對稱與不對稱伸展，而彎曲振動可分為剪式、搖式、擺式、扭式，當分子振動頻率與照射之紅外光頻率相同，當該頻率之紅外光被吸收，並於光譜上產生吸收峰。

測量方法：取 2~3 mg 樣品與 100mg 乾燥 KBr 於研鉢磨成粉末，並壓成透明薄片固定於加熱板，以控溫裝置加熱至 isotropic 溫度， $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫至液晶相進行變溫量測。

9. 加熱控溫系統 (Therm-control system)

型號：Models FP 800, FP 900 (Mettler Instruments)

10. 高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

11. 超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

12. 加熱台 (Hot plate)

型號：Corning PC-420D

13. ITO 液晶空盒 (cell)

型號：美相液晶，anti-parallel rubbing cell，4 μm ，1 cm^2

14. 真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

15. 任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator , AWG)

型號：Tektronix AFG 3021

16. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

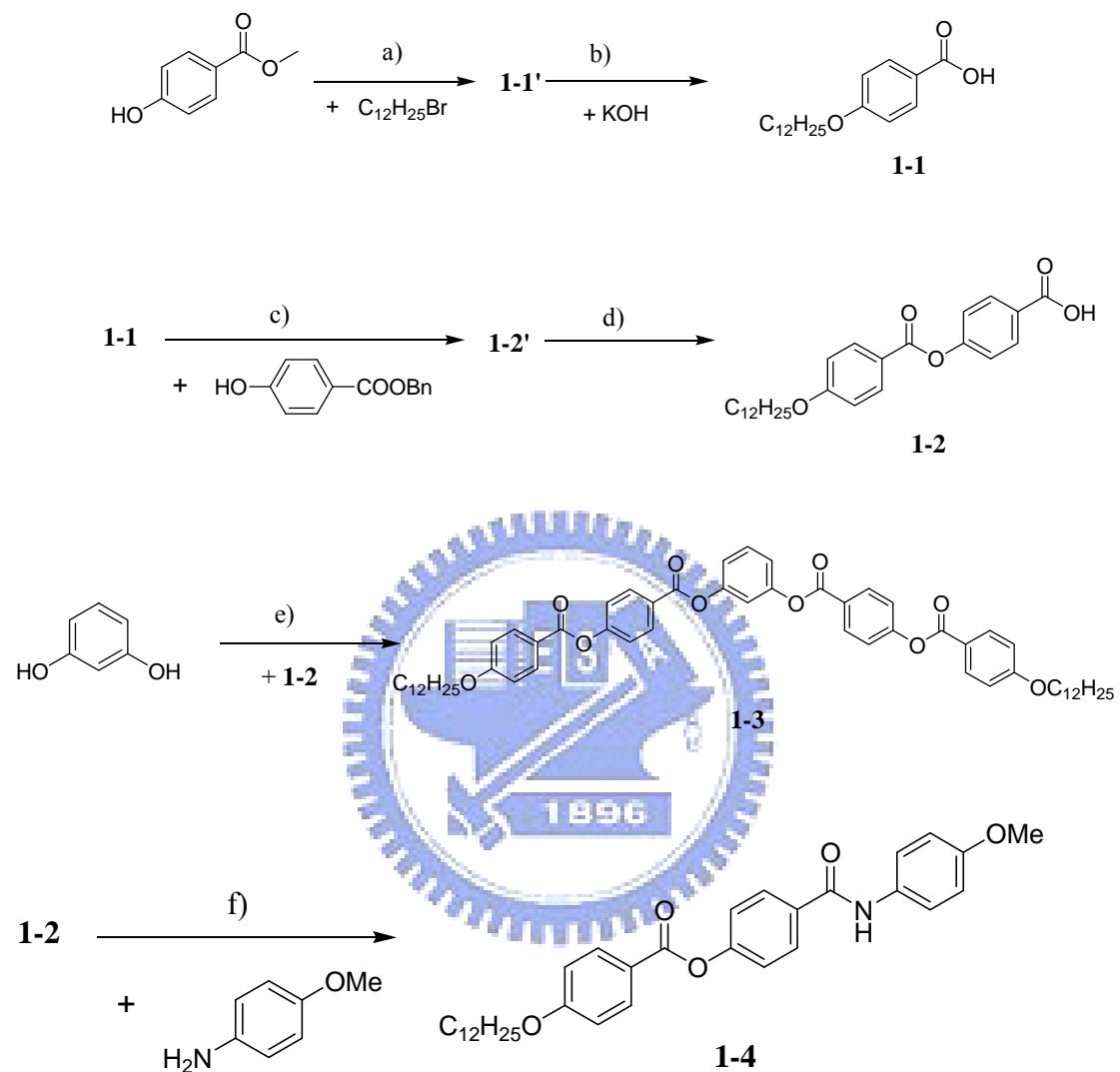
型號：Tektronix TDS-3012B

17. 高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自行組裝

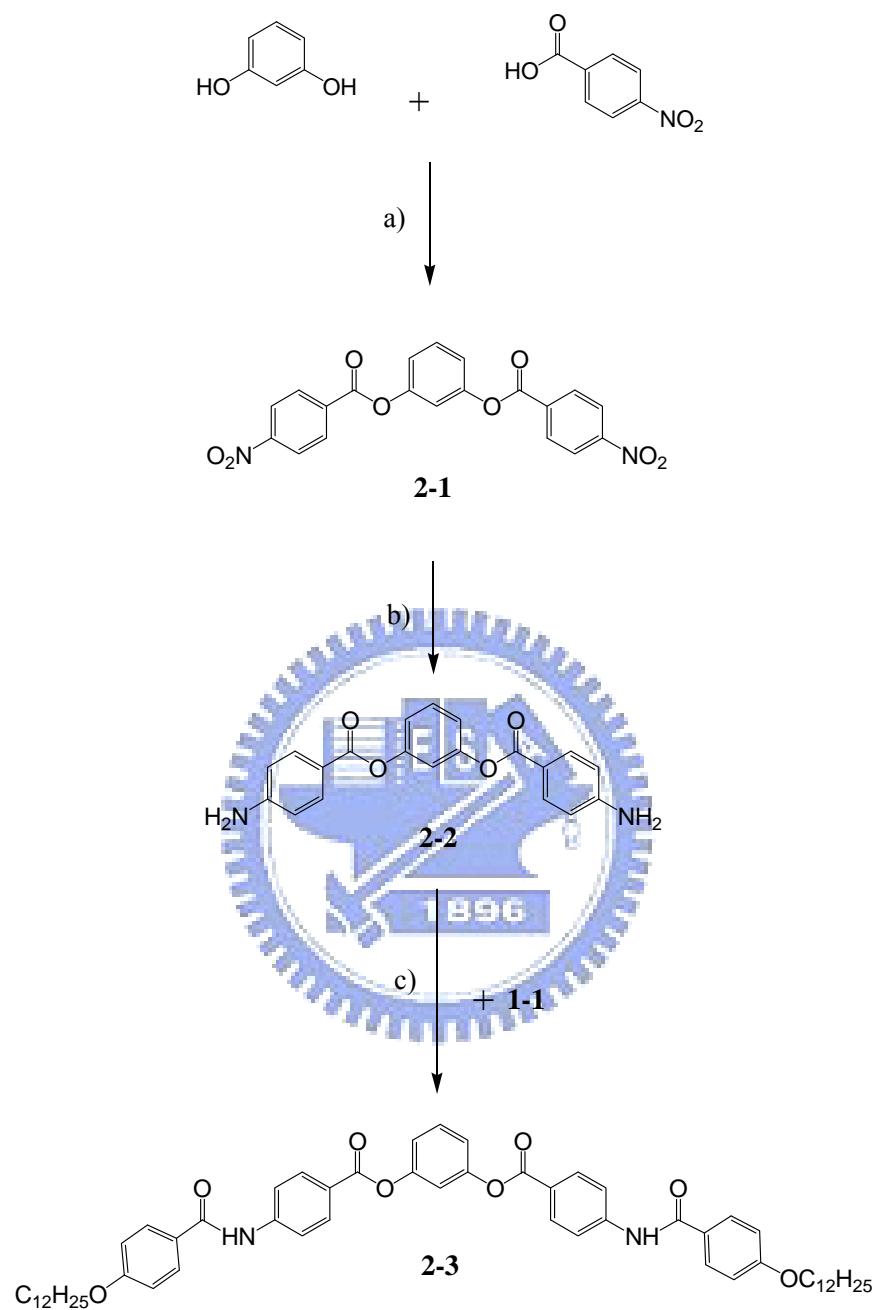
2-3 合成流程

Scheme I



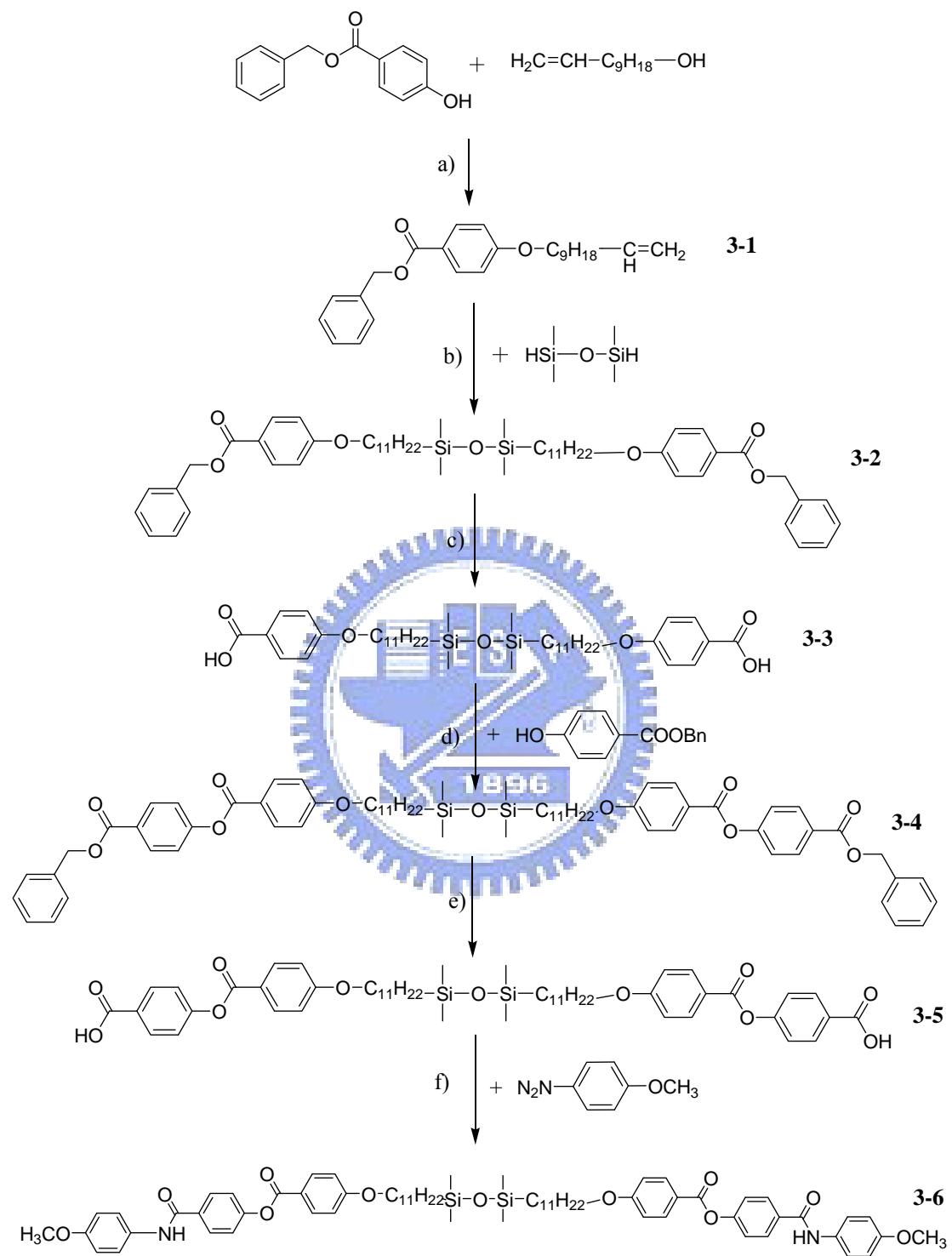
Reagent : a) K_2CO_3 , acetone , reflux ; b) ethanol , reflux ; c) DCC , DMAP , DCM , r.t ; d) H_2 , 10% Pd-C , THF ; e) DCC , DMAP , DCM , r.t. ; f) EDC · HCl , DMAP , THF , reflux

Scheme II



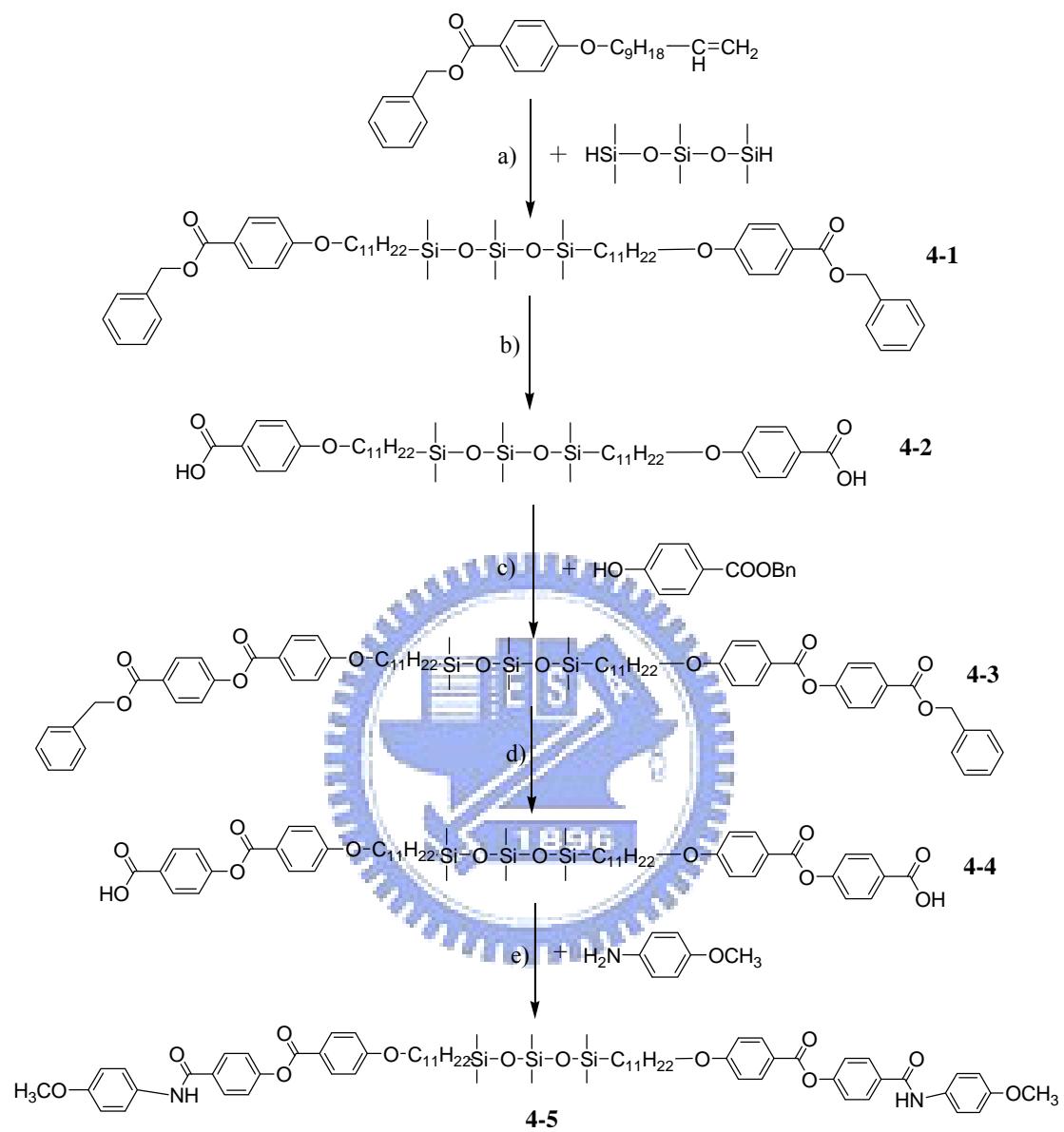
Reagent : a) DCC , DMAP , DCM , r.t. ; b) H_2 , 10% Pd-C , THF ;
 c) EDC · HCl , DMAP , THF , reflux

Scheme III



Reagent : a) DIAD , PPh_3 , THF ; b) Pt cat. , O_2 , r.t. ; c) H_2 , 10% Pd-C , THF ; d) DCC , DMAP , DCM , r.t. ; e) H_2 , 10% Pd-C , THF ; f) EDC · HCl , DMAP , THF , reflux

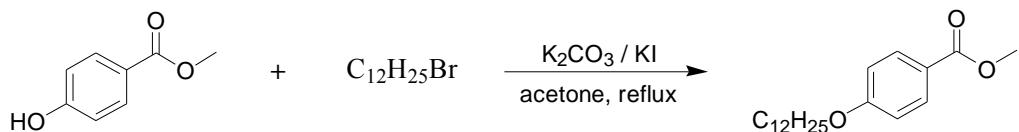
Scheme IV



Reagent: a) Pt cat., O_2 , r.t. ; b) H_2 , 10% Pd-C, THF ; c) DCC, DMAP, DCM, r.t. ; d) H_2 , 10% Pd-C, THF ; e) EDC · HCl, DMAP, THF, reflux

2-4 合成步驟

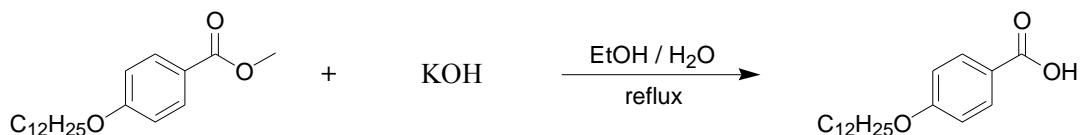
Methyl 4-(dodecyloxy)benzoate , 1-1'



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 90%。

^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, $-\text{OCH}_2-$), 3.86(s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 1.77 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1.24 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

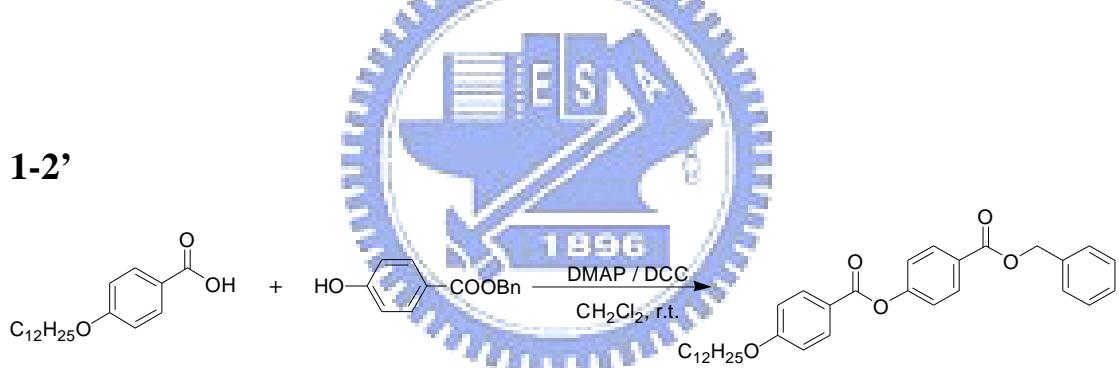
4-(dodecyloxy)benzoic acid , 1-1 (A12)



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) 搅拌溶解，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濟；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，然後以乙醇再結晶，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 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, OCH₂), 1.74-1.66 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1.34-1.16 (m, 18H, CH₂), 0.84 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH₃);



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 CH₂Cl₂ 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_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 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 80%。

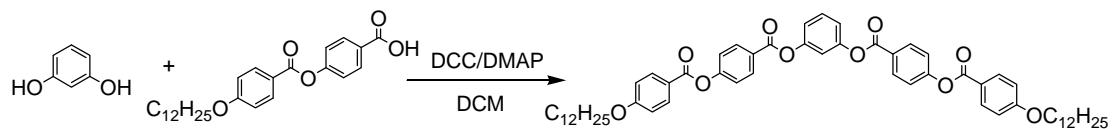
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.20-8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.51 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.46-7.37 (m, 5H, Ar-H), 7.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 6.95-6.82 (m, 3H, Ar-H), 5.07 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.10 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, OCH_2), 1.80 (m, 2H, OCH_2CH_2), 1.28 (m, 18H, CH_2), 0.88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$).

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



^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 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)

1-3，代號 S

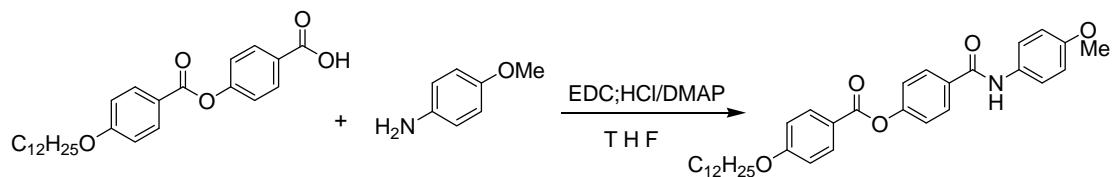


取化合物 **1-2** (8.95 g, 21 mmol)、resorcinol (1.1 g, 10 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.12g, 0.98 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry CH₂Cl₂ 混合攪拌溶解，隨後加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (4.53 g, 21 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (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 80%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 7.04 (s, 1H, Ar-H), 7.44 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.05 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 8.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.30 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 6.92 (*J* = 8.4 Hz, 4H, Ar-H), 3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, OCH₂), 1.24 (m, 18H, -CH₂-), 1.38-1.26 (m, 36H, CH₂), 0.85 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, CH₃)

4-((4-methoxyphenyl)carbamoyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate，1-4

代號 R



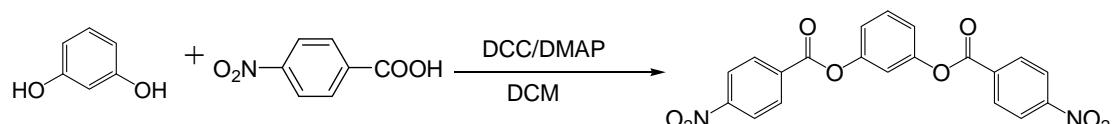
取化合物 **1-2** (2.13 g, 5 mmol)、p-anisidine (0.68 g, 5.5 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.67g, 5.5 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry THF 混合攪拌溶解，隨後加入 N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC · HCl) (1.2 g, 6 mmol) 攪拌均勻，加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，隨後運用 DCM /EtOH 溶解度差異再結晶，過濾得到純白色固體，產率 67%。

^1H NMR (300 MHz, d-DMSO): δ (ppm) 10.17 (s, 1H, CONH), 8.09 (m, 4H, Ar-H), 7.65 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, J = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar-H), 6.94 (d, J = 9 Hz, 2H, Ar-H), 3.74 (s, 3H, OCH_3), 4.08 (t, J = 6 Hz, 2H, OCH_2), 1.23 (m, 18H, CH_2), 2.07 (m, 2H, OCH_2CH_2), 0.85 (t, J = 6.6 Hz, 3H, CH_3)

EA for $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_5$ (531.68) Calcd : C, 71.09 ; N, 10.36 ; H, 6.71 ; Found : C, 71.20 ; N, 10.30 ; H, 6.64

FBMS : m/e 533 ; $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{NO}_5$ requires m/e 531

2-1

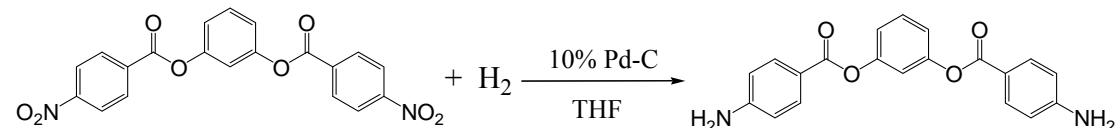


取化合物 4-nitrobenzoic acid (9.88 g, 59 mmol)、resorcinol (2.96

g, 26.89 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.29g, 2.37 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，隨後加入 $\text{N},\text{N}'\text{-dicyclohexylcarbodiimide}$ (DCC) (12.76 g, 61.85 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應 overnight；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，使用 DCM / EtOH 溶解度差異再結晶，過濾得到純白色固體，產率 80%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, d-DMSO): δ (ppm) 7.32 (m, 8H, Ar-H), 7.64 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (s, 1H, Ar-H), 7.37 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H)

2-2

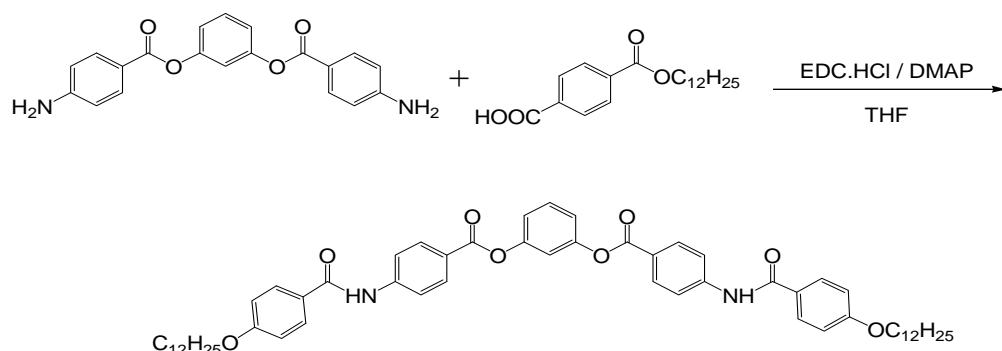


以適量溶劑 THF，將化合物 2-1 (2.04 g, 5 mmol) 溶於 250 mL 雙頸瓶內，加入 10% Pd-C (0.2 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氮氣系統下反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以矽藻土過濾掉 Pd-C，以 CH_2Cl_2 與乙醇做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，產率 87%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 4.15 (s, 4H, NH_2), 8.01 (d, $J =$

6.6 Hz, 4H, Ar-H), 6.7 (d, J = 6.6 Hz, 4H, Ar-H), 7.16 (s, 1H, Ar-H), 8.21 (d, J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.10 (m, 3H, Ar-H)

2-3，代號 B



取化合物 **2-2** (1.74 g, 4.99 mmol)、化合物 **1-1** (3.22 g, 10.5 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (1.28g, 10.5 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 THF 混合攪拌溶解，隨後加入 N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC · HCl) (2.59 g, 13.5 mmol) 攪拌均勻，加熱迴流反應兩天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，隨後運用 DCM /EtOH 溶解度差異再結晶，過濾得到純白色固體，代號 B，產率 23%。

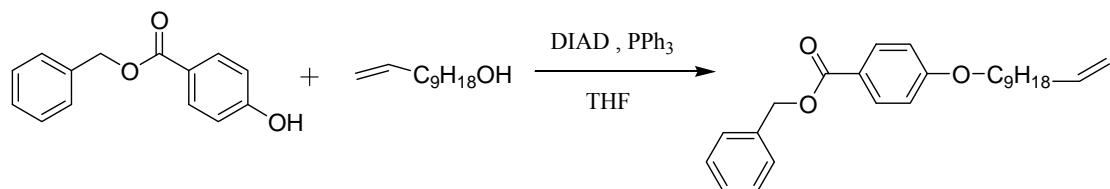
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 8.21 (d, J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 8.01 (d, J = 8.1 Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (m, 4H, Ar-H), 7.48 (t, J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.99 (d, J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 4.03 (t, J = 6.3 Hz, 4H, OCH_2), 1.82 (m, 4H, OCH_2CH_2), 1.58-1.27 (m, 40H, CH_2), 0.88 (m, 6H, CH_3)

EA for $\text{C}_{58}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_8$ (925.2) Calcd : C, 75.29 ; N, 3.03 ; H, 7.84; O,

13.83 ; Found : C, 75.23 ; N, 2.93 ; H, 7.78

FBMS : m/e 926; C₅₈H₇₂N₂O₈ requires m/e 925

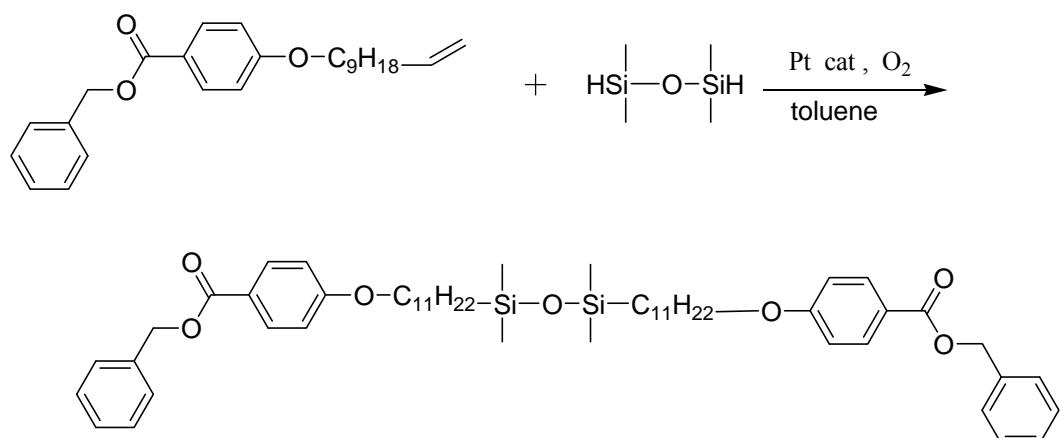
3-1



取化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (6.7g, 29.4 mmole)、
w-undecylenyl alcohol (5g, 29.4 mmole) 及 triphenyl phosphine (8.18g,
31.2 mmole) 同置於 500 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 THF 混合
攪拌溶解，隨後加入 Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD) (4.25 g, 21
mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確
定反應完全。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 n-hexane/
dichloromethane 當沖提液，得到油狀液體產物，產率 92%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.02 (d, $J = 9\text{Hz}$, 2H, Ar-H),
7.45-7.29 (m, 5H, Ar-H), 6.92 (d, $J = 9\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 5.88-5.74 (m, 1H),
5.33(s, 2H, CH=CH), 5.03-4.91(m, 2H, CH₂), 3.98 (t, $J = 6\text{Hz}$, 2H,
OCH₂), 2.08-2.01 (m, 2H, CH₂), 1.83-1.71 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.27 (m,
12H, CH₂).

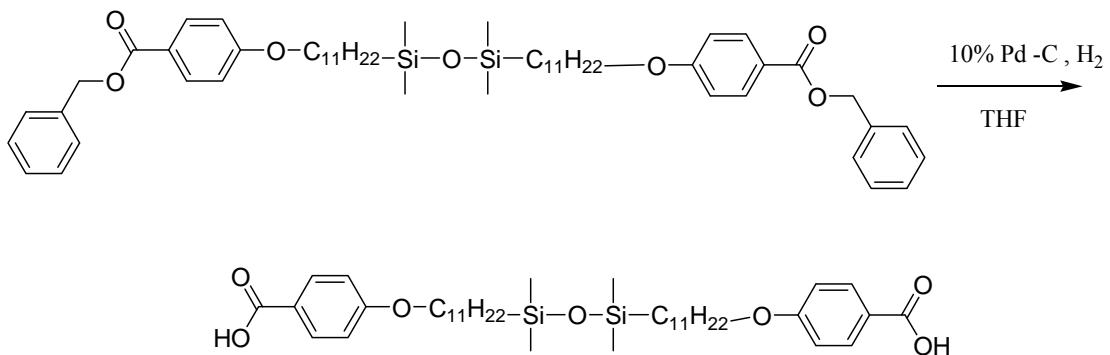
3-2



取化合物 **3-1** (5 g, 13.14 mmol) 和 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane (1.14 ml, 6.26 mmol) 同置於 250 mL 單頸瓶內，加入適量溶劑 toluene 混合攪拌溶解，隨後在開放系統下加入 platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylenes,(2%Pt) (0.36ml, 0.036mmole)，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。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 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到油狀液體產物，產率 70%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.01 (d, 9Hz, 4H, Ar-H), 7.43-7.31 (m, 10H, Ar-H), 6.89 (d, 9Hz, 4H, Ar-H), 5.32 (s, 4H, COOCH_2), 3.97 (t, 6.3Hz, 4H, OCH_2), 1.83-1.71 (m, 4H, CH_2), 1.47-1.26 (m, 36H, CH_2), 0.009 (s, 12H, Si- CH_3).

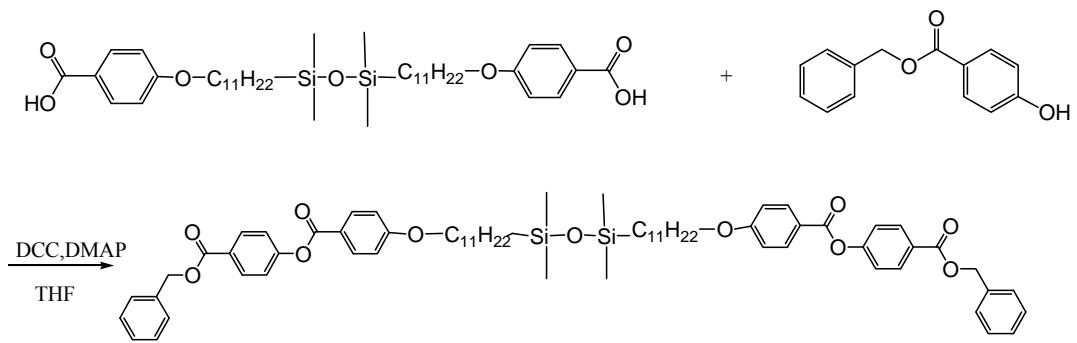
3-3



將化合物 **3-2** (7.87g, 8.79mmole) 與 10% Pd-C (0.78g, 10wt%) 溶於 THF 中，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd-C，再以 CH_2Cl_2 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，產率 70%。

¹H NMR (300 MHz, d-THF) δ (ppm): 7.93 (d, *J* = 8.8Hz, 4H, Ar-H), 6.91 (d, *J* = 8.8Hz, 4H, Ar-H), 4.00(t, *J* = 6.5Hz, 4H, OCH₂), 1.80-1.73 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.32 (m, 36H, CH₂), 0.54 (m, 4H, Si-CH₂), 0.05 (s, 12H, Si-CH₃).

3-4

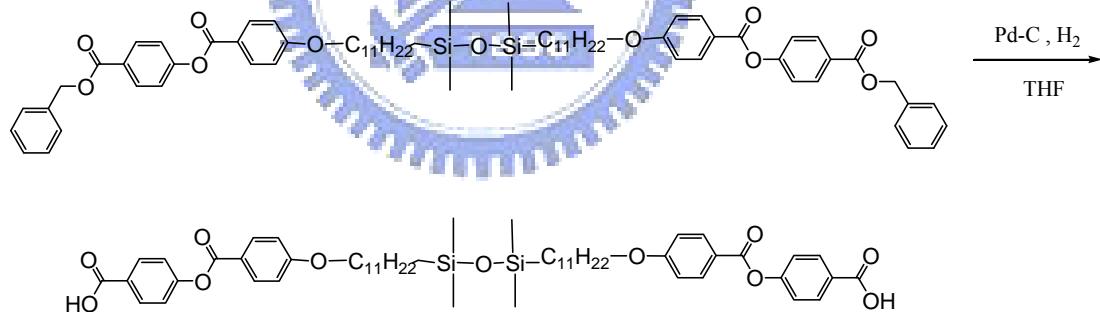


取化合物 **3-3** (3 g, 4.19 mmol)、benzyl 4-hydroxybenoate (2.1 g, 9.22 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.12g, 0.98 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小

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 THF 混合攪拌溶解，隨後加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (1.9 g, 9.22 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。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 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到油狀液體產物，產率 62 %。

^1H NMR (300 MHz, d-THF) δ (ppm) : 8.16 (m, 8H, Ar-H), 7.47-7.31 (m, 10H, Ar-H), 7.29 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 6.95 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 5.37 (s, 4H), 4.03 (t, $J = 6.6\text{Hz}$, 4H, OCH₂), 1.83-1.71 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.32 (m, 36H, CH₂), 0.048 (s, 12H, Si-CH₃).

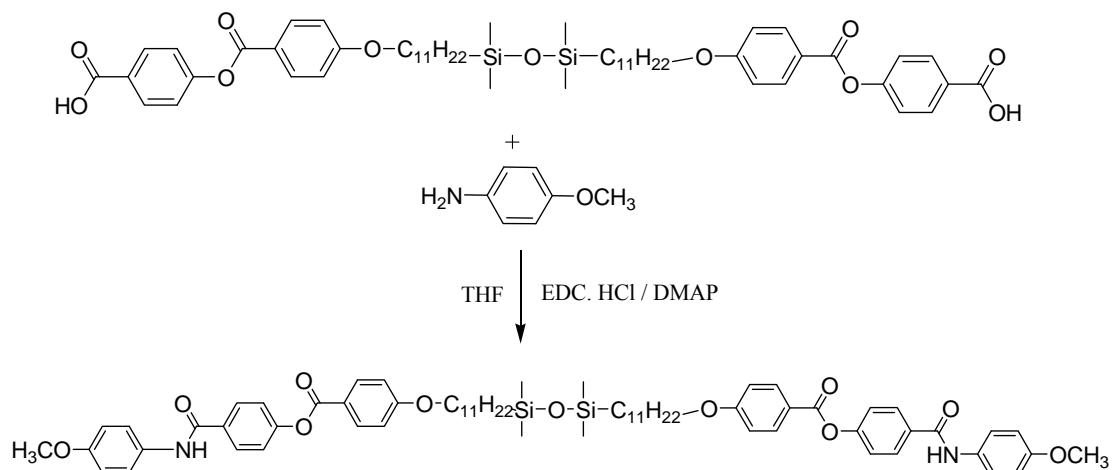
3-5



將化合物 3-4 (4.76g, 4.19mmole) 與 10% Pd-C (0.47g, 10wt%) 溶於 THF 中，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd-C，再以 CH_2Cl_2 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，產率 72%。

^1H NMR (300 MHz, d-THF) δ (ppm) : 8.11 (d, $J = 8.9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 8.07 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.31 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.03 (d, $J = 8.9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 4.07 (t, $J = 6.5\text{Hz}$, 4H, OCH₂), 1.87-1.83 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.32 (m, 36H, CH₂), 0.04 (s, 12H, Si-CH₃).

3-6



取化合物 3-5 (2.0 g, 2.1 mmol)、p-anisidine (0.57 g, 4.62 mmol)

以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.54g, 4.41

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 THF 混合攪拌

溶解，隨後加入 N-(3-dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide

hydrochloride (EDC · HCl) (1.0 g, 5.25 mmol) 攪拌均勻，加熱迴流

反應兩天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，濾

液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，隨後運用 DCM / EtOH 溶

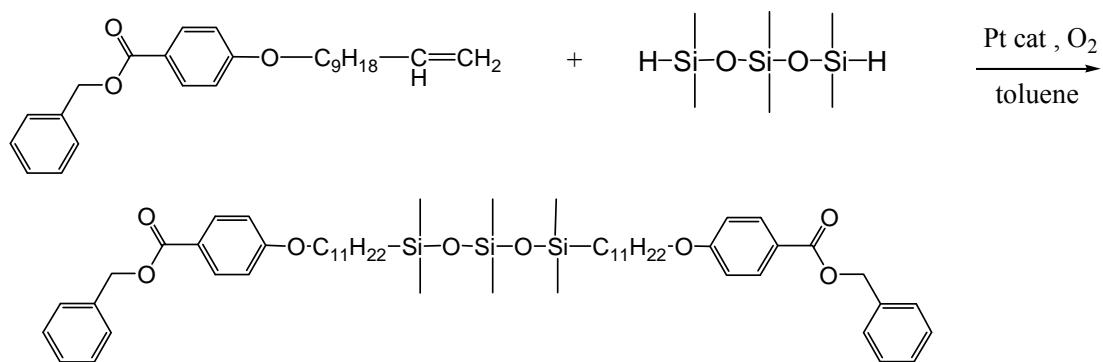
解度差異再結晶，過濾得白色固體產物，DI，產率 23%。

^1H NMR (300 MHz, d-THF) δ (ppm): 9.25 (s, 2H, CONH), 8.12 (d, J = 8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.98 (d, J = 8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.68 (d, J = 9Hz, 4H, Ar-H), 7.32 (d, J = 8.6Hz, 4H, Ar-H), 7.04 (d, J = 8.8Hz, 4H, Ar-H), 6.86 (d, J = 9Hz, 4H, Ar-H), 4.08 (t, J = 6.34, 4H, OCH_2), 3.75 (s, 6H, OCH_3), 1.33 (m, 36H, CH_2), 0.54 (m, 4H, Si- CH_2), 0.06 (s, 12H, Si- CH_3)

EA for $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Si}_2$ (1165) Calcd : C, 70.07 ; N, 2.40 ; H, 7.61; O, 15.10 ; Found : C, 69.63 ; N, 2.35 ; H, 7.40

MS : m/e 1167.8 ($[\text{M}+\text{H}]^+$); $\text{C}_{68}\text{H}_{88}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{Si}_2$ requires m/e 1165

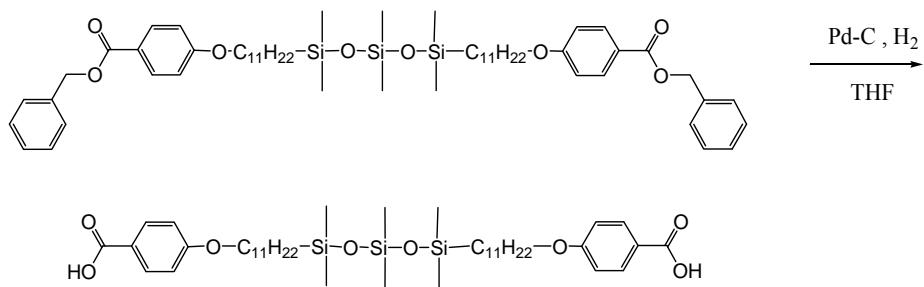
4-1



取化合物 **3-1** (5 g, 13.14 mmol) 和 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane (1.56 ml, 5.97 mmol) 同置於 250 mL 單頸瓶內，加入適量溶劑 toluene 混合攪拌溶解，隨後在開放系統下加入 platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylenes, (2%Pt) (0.34ml, 0.034mmole)，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。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 n-hexane / dichloromethane 當沖提液，得到白色固體產物，產率 70%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.03 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.46-7.33 (m, 10H, Ar-H), 6.90 (d, $J = 8.7\text{Hz}$, 4H COOCH_2), 5.34 (s, 4H, OCH_2), 3.99 (t, $J = 7.5\text{Hz}$, 4H, OCH_2), 1.83-1.75 (m, 4H, CH_2), 1.67-1.28 (m, 36H, CH_2), 0.06 (s, 12H, Si- CH_3), -0.04 (s, 6H, Si- CH_3).

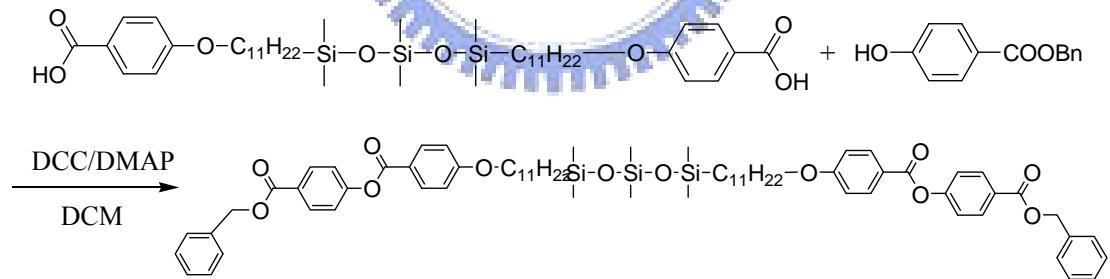
4-2



將化合物 **4-1** (5.79g, 5.93mmol) 與 10% Pd-C (0.58g, 10wt%) 溶於 THF 中，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd-C，再以 hexane 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，產率 72%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.87 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 3.99 (t, 6.3Hz, 4H, OCH_2), 1.73-1.64 (m, 4H), 1.37-1.22 (m, 36H, CH_2), 0.02 (s, 12H, Si- CH_3), -0.02 (s, 6H, Si- CH_3).

4-3

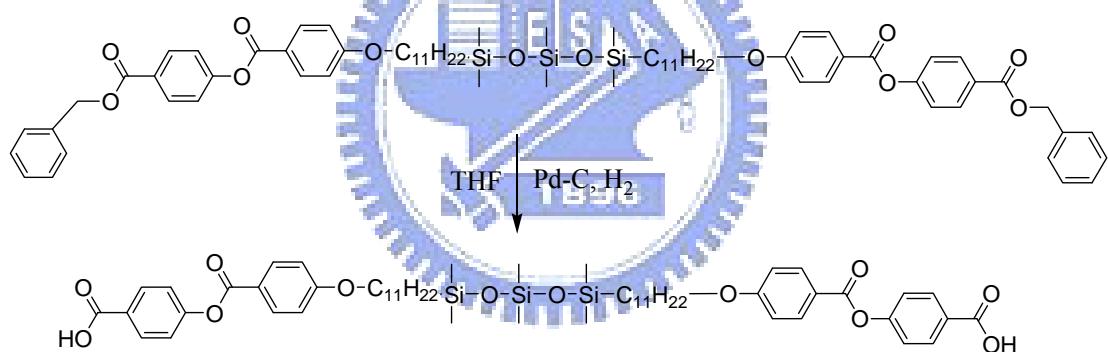


取化合物 **4-2** (3 g, 3.8 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (1.9 g, 8.3 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.09g, 0.74 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry THF 混合攪拌溶解，隨後加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (1.96 g,

9.5 mmol)攪拌均勻，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。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 n-hexane / dichloromethane 當沖提液，得產物，產率 62 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.16-8.11 (m, 8H, Ar-H), 7.47-7.33 (m, 10H, Ar-H), 7.32-7.29 (m, 4H, Ar-H), 6.96 (d, $J = 9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 5.37 (s, 4H, OCH₂), 4.03 (t, $J = 6.6\text{Hz}$, 4H, OCH₂), 1.86-1.76 (m, 4H, CH₂), 1.49-1.28 (m, 32H, CH₂), 0.52-0.49 (m, 4H, Si-CH₂), 0.05 (s, 12H, Si-CH₃), 0.01 (s, 6H, Si-CH₃).

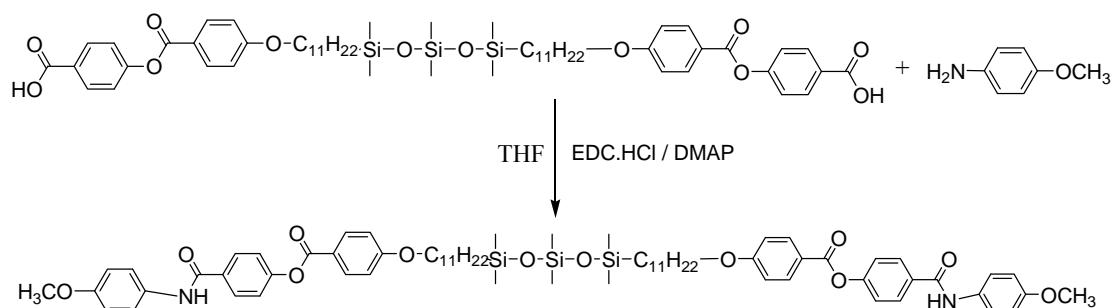
4-4



將化合物 4-3 (5.0g, 4.13mmol) 與 10% Pd-C (0.50g, 10wt%) 溶於 THF 中，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd-C，再以乙醇做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，產率 80%。

^1H NMR (300 MHz, d-THF) δ (ppm) : 8.10-8.04 (m, 8H, Ar-H), 7.29 (d, $J = 8.6\text{ Hz}$, 4H, Ar-H), 7.02 (d, $J = 8.9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 4.06 (t, $J = 6.4\text{ Hz}$, 4H, OCH₂), 1.49-1.33 (m, 36H, CH₂), 0.59-0.57 (m, 4H, Si-CH₂), 0.05 (s, 12H, Si-CH₃), 0.02 (s, 6H, Si-CH₃).

4-5



取化合物 **4-4** (2.0 g, 1.94 mmol)、p-anisidine (0.52 g, 4.27 mmol) 以及催化劑 *4-(N,N-dimethylamino)pyridine* (DMAP) (0.52g, 4.27 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 THF 混合攪拌溶解，隨後加入 *N*-(3-dimethylaminopropyl)-*N'*-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC · HCl) (0.92 g, 4.85 mmol) 攪拌均勻，加熱迴流反應兩天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，隨後運用 DCM / EtOH 溶解度差異再結晶，過濾得白色固體產物，DII，產率 40%。

^1H NMR (300 MHz, d-THF) δ (ppm): 9.35 (s, 2H, CONH), 8.09 (d, J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 7.98 (d, J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.68 (d, J = 9 Hz, 4H, Ar-H), 7.31 (d, J = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.03 (d, J = 8.9 Hz, 4H, Ar-H), 6.85 (d, J = 9 Hz, 4H, Ar-H), 4.07 (t, J = 6.44 Hz, 4H, OCH_2), 3.74 (s, 6H, OCH_3), 1.49-1.32 (m, 36H, CH_2), 0.59-0.54 (m, 4H, Si- CH_2), 0.07 (s, 12H, Si- CH_3), 0.02 (s, 6H, Si- CH_3)

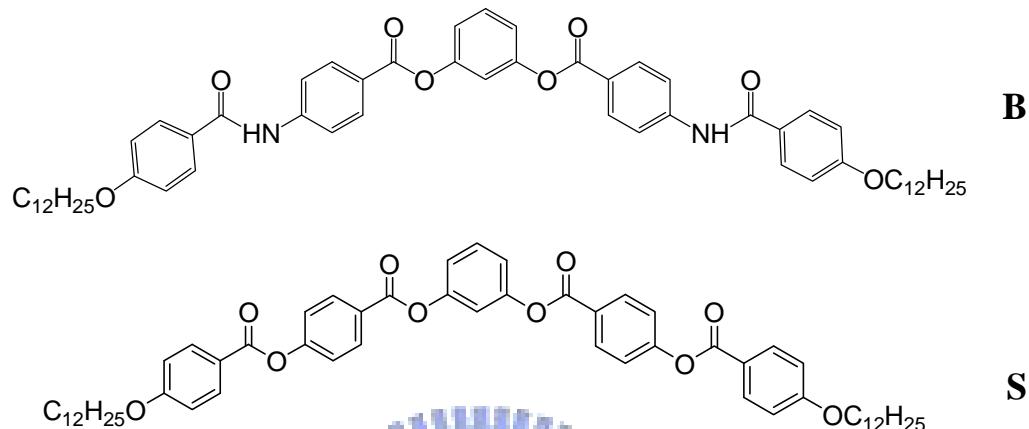
EA for $\text{C}_{70}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ (1239) Calcd : C, 67.82 ; N, 2.26 ; H, 7.64; Found : C, 67.59 ; N, 2.09 ; H, 7.50

MS : m/e 1239 ; $\text{C}_{70}\text{H}_{94}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Si}_3$ requires m/e 1239

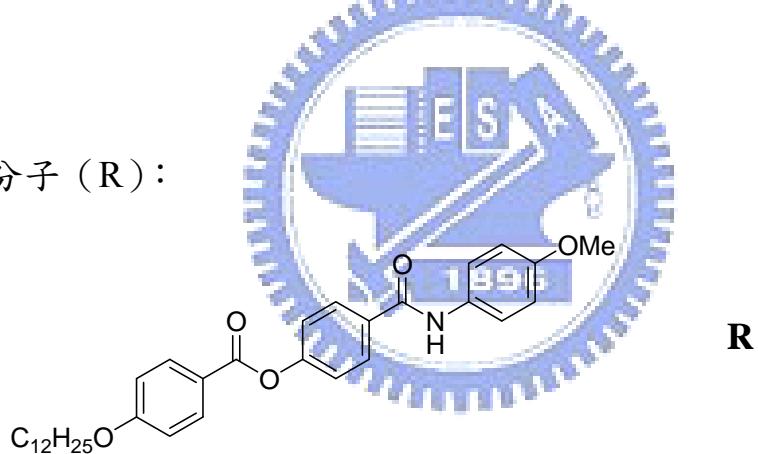
2-5 混摻

本實驗中用來進行混摻的分子及其代號如下：

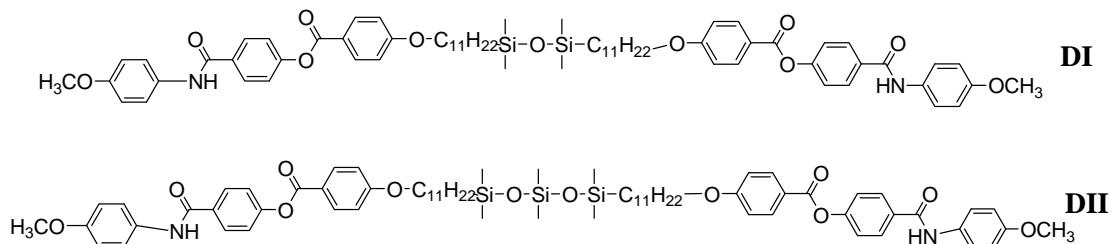
彎曲型分子 (B、S)：



棒狀分子 (R)：



含矽二聚體 (dimer) 分子 (DI、DII)：



I. B/R 系列：彎曲型分子 B 與棒狀分子 R 混摻， x/y (wt%) =

100/0, 70/30, 50/50, 47/53 (mol ratio = 1 : 2), 30/70, 0/100。

II. S/R 系列：彎曲型分子 S 與棒狀分子 R 混摻, x/y (wt%) = 100/0, 70/30, 50/50, 47/53 (mol ratio = 1 : 2), 30/70, 0/100。

III. B/DI 系列：彎曲型分子 B 與 dimer DI 進行混摻, x/y (wt%) = 100/0, 70/30, 50/50, 44/56 (mol ratio = 1 : 1) 30/70, 0/100。
(為比較不同矽氧基個數對液晶性質的影響，也進行 B/DII=1/1 mol ratio 的混摻，用來進行比較)

IV. S/DI 系列：彎曲型分子 S 與 dimer DI 進行混摻, x/y (wt%) = 100/0, 70/30, 50/50, 44/56 (mol ratio = 1 : 1), 30/70, 0/100。

V. DI/R 系列：棒狀分子 R 與 dimer DI 進行混摻, x/y (wt%) = 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100。
(為比較不同矽氧基個數對液晶性質的影響，也進行 DII/R=1/2 mol ratio 的混摻，用來進行比較)

混摻流程

1. 利用高精度天平 (誤差 0.1mg) 將兩種彎曲型分子 B 及 S，與棒狀分子 R、DI 及 DII 分別進行不同比例的混摻，使總重量約在 50mg。
2. 將混摻完畢之混合物加入 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 80 °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。

2-6 液晶元件製作流程

1. 取 4~5mg 樣品於錫箔紙上，再置於已加熱至樣品 isotropic 溫度之真空烘箱內，再將 cell gap = 4.25 μm ，電極面積 = 1 cm^2 ，反平行配向之液晶空盒 (cell) 垂直立於熔融液晶中置入真空烘箱內，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 Fig. 2-6.1 所示：

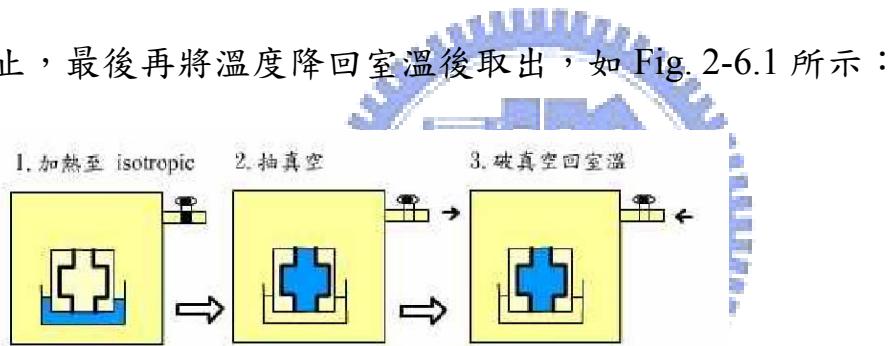


Fig. 2-6.1 將液晶材料灌進試片流程 1. 加熱至 isotropic 2. 抽真空 3. 破真空回室溫

2. 取導電銀膠與導線黏接於 cell 兩旁黏接處，待黏膠與導線固定後，即可進行光電量測。

2-7 光電量測

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)，本論文自發極化值量測一律使用三角波法。

先利用控溫裝置加熱至液晶相溫度，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，再藉串聯示波器偵測(如Fig.2-7.1)，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（式2-7.1），可計算出
自發極化值大小，並配合偏光顯微鏡（POM）觀察液晶紋理圖。

$$P_S = \frac{1}{2} \frac{\int \frac{V}{R} dt}{A}$$

式 2-7.1： $\int V dt$ 為電壓對時間積分面積、R 為電阻、A 為電極面積、
係數 $\frac{1}{2}$ 為考慮分極反轉電流， P_S 值單位為 nC/cm^2 。

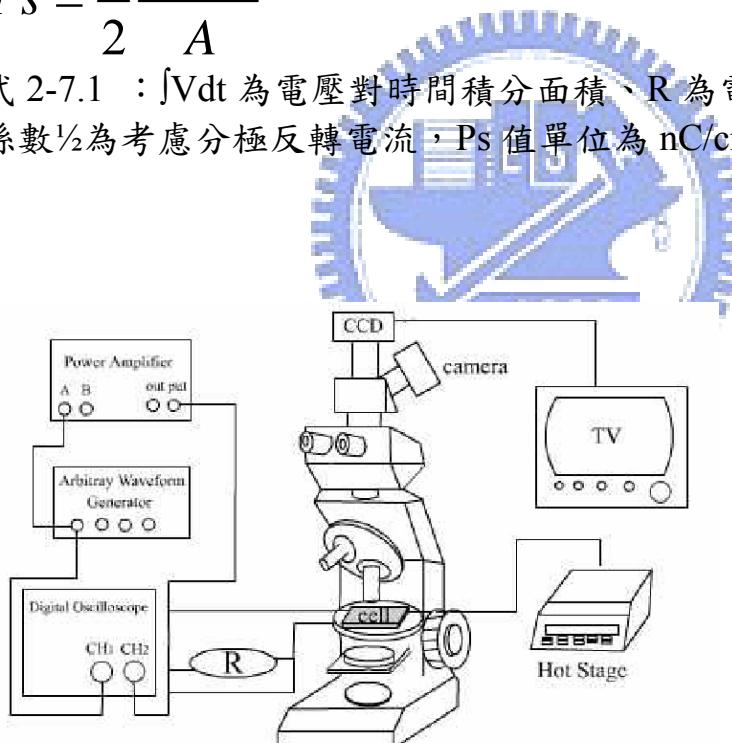


Fig. 2-7.1 測量電流回應值的實驗裝置



3-1 合成機制探討

3-1-1 Williamson 醣化反應

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（alcooxide），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：

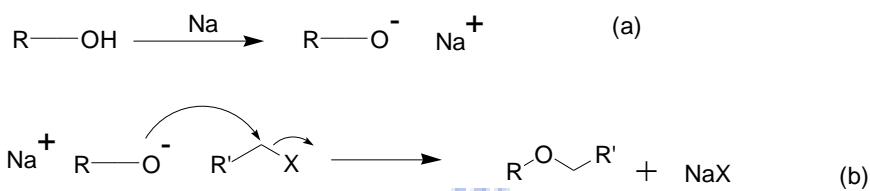


Fig.3-1-1.1 SN_2 反應反應機制，(a)脫氫，形成共軛鹼 (b) 共軛鹼攻擊鹵烷化合物，直鏈醚類形成

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'-dicyclohexylcarbodiimide (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核攻擊，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 單量，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：

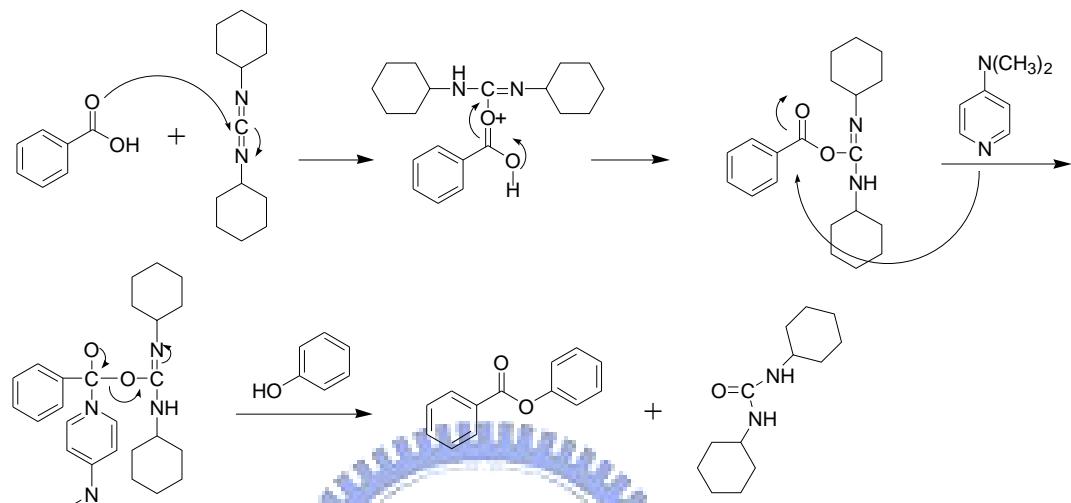


Fig.3-1-2.1 脫水反應機制，1.酸基與 DCC 先行酯化產生一個離去基；2. 羥基再以氧原子上的孤對電子作親和攻擊，生成 DCU

3-1-3 Mitsunobu Coupling

Mitsunobu^[27]反應以 DEAD 與 PPh_3 先行反應，再與 2 級醇反應形成具高反應性之鹽類中間體 (alkoxyphosphonium intermediate)，在緩和中性條件下親核試劑於親核位置 (electrophilic site) 行親核置換反應而使構型反轉 (inversion)，親核試劑可為 RCO_2^- 、 RCOS^- 、 RCN^- 、 ArO^- 、 TsO^- 、 R_3SiO^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、 CN^- ，此反應具有高產率、易純化、省合成步驟的優點。

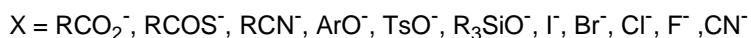
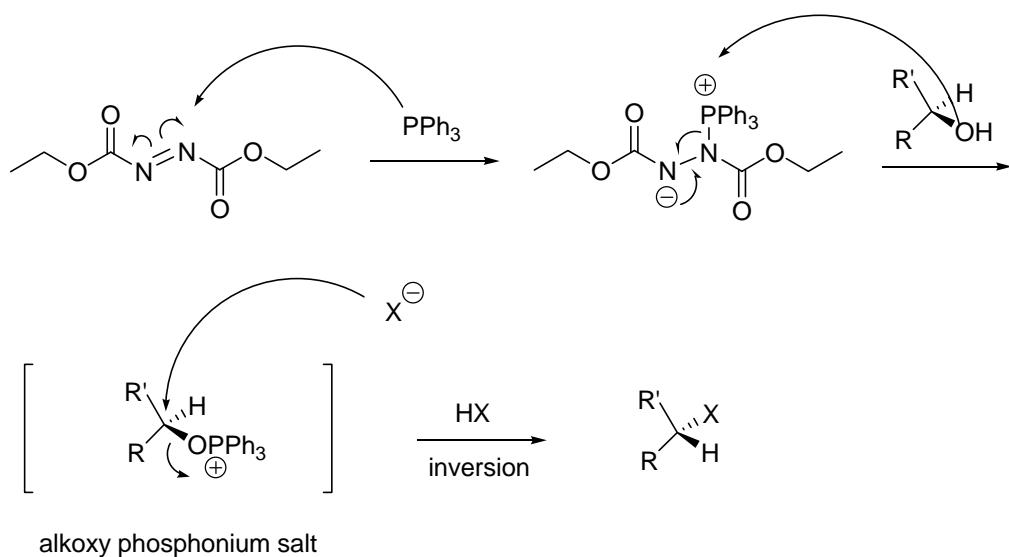


Fig. 3-1-3.1 Mitsunobu Coupling 反應機構圖

3-1-4 Hydrosilylation

Hydrosilylation^[28]為 Karstedt's platinum catalyst 與 O_2 (co-catalyst)

先形成 0 價之鉑凝體 (Pt Colloid)，再與矽試劑之氫矽端形成 0 價之中間體，此時與烯基 (vinyl group) 進行還原消去反應 (Hydrosilylation) 產生氫氣與我們所想要的含矽化合物，進行此反應不希望有水或醇類而進行其它副反應，此反應具有反應速度快與簡易之優點，唯獨 Pt 催化劑價格昂貴為其缺點。

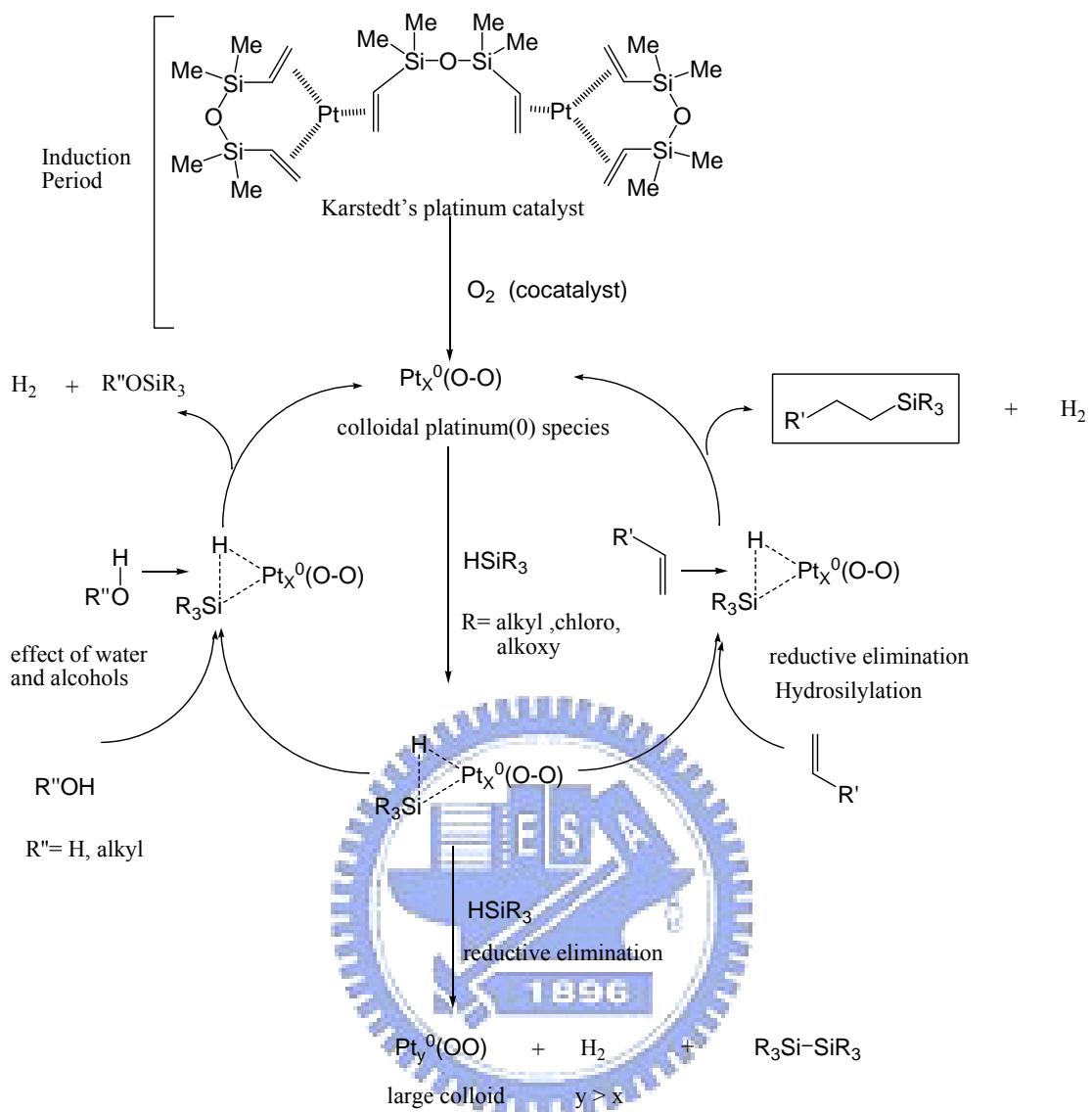


Fig. 3-1-4.1 Hydrosilylation 反應機構圖

3-1-5 Amidation

使用 EDC.HCl 進行醯胺化反應時，它會先與反應物的羧酸基反應產生 O-acylisourea 中間體，接著此中間體與催化劑 HOBr (也可以使用 HOAt、HOOBt、NHS、DMAP 等) 形成 HOBr ester 與尿素，HOBr ester 再與反應物的氨基作用得到產物並脫去 HOBr，反應機制見

Fig.3-1-5.1。[29]

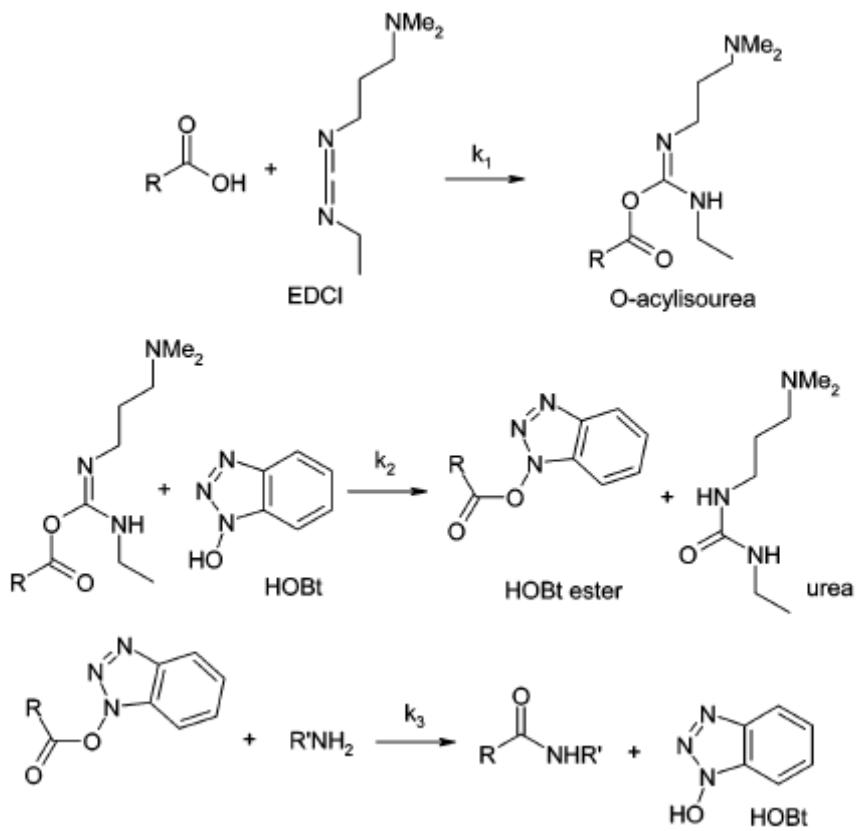


Fig. 3-1-5.1 鹼胺化反應機制



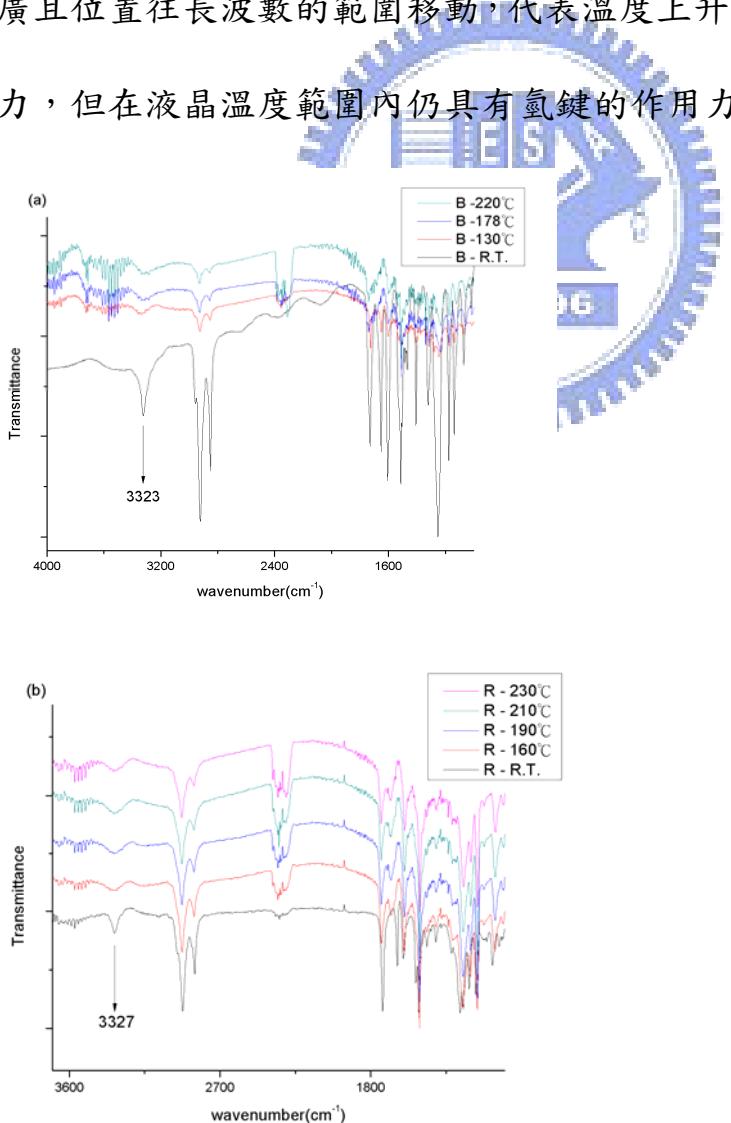
3-2 彎曲型分子 B、S，棒狀分子 R 及二聚體分子 DI、DII

在本實驗中成功合成出具有醯胺鍵的液晶分子，為鑑定液晶相及光電性質使用了傅立葉轉換紅外線光譜儀 (FT-IR)、偏光顯微鏡 (POM)、示差掃瞄熱量計 (DSC)、X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder XRD) 及光電量測。

3-2-1 氢鍵判定

紅外線光譜儀 (IR) 是鑑定結構與官能基的重要工具，當有機分

子的振動頻率與紅外光頻率相同時會被吸收，而在光譜上產生一吸收峰，我們也就是透過此特徵吸收峰去鑑定官能基的存在。因此在本實驗中我們利用紅外線光譜 (IR) 去鑑定氫鍵是否存在。化合物 B、R 由於自身皆具有醯胺鍵的關係，分子間就會有氫鍵的作用力產生^{[25][26][35]}，如 Fig. 3-2-1.1(a)所示分別在 3323 與 3327 處有 $\text{cm}^{-1}\text{N-H}$ 特徵峰證明氫鍵的存在，而對於二聚體分子以 DI 為例，其 N-H 特徵峰則是在 3331 cm^{-1} 處，而這些特徵峰隨著溫度上升此特徵峰變的較寬廣且位置往長波數的範圍移動，代表溫度上升的確會減弱此氫鍵作用力，但在液晶溫度範圍內仍具有氫鍵的作用力。



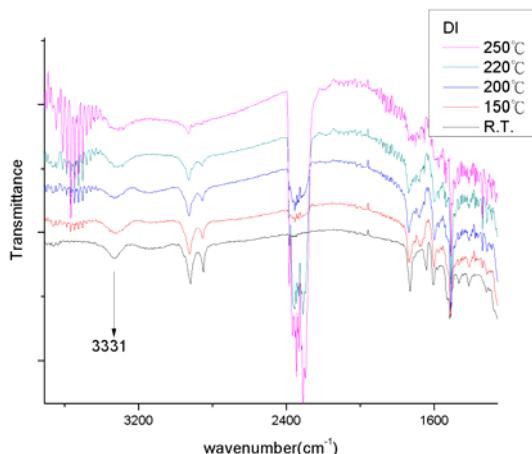


Fig.3-2.1.1 (a)化合物 B、(b)化合物 R、(c)化合物 DI，在不同溫度下的 IR 圖譜疊圖

3-2-2 POM 觀察

一般用來鑑定液晶相初步的工具就是透過觀察 POM 的紋理圖，不同的液晶相會有各自特徵的紋理圖，而化合物 B 透過 POM 所觀測到的紋理並無流動性，且具規則的十字紋排列，透過 XRD 可觀測到類似結晶的高度規律性的繞射圖，且將偏光片以順時針旋轉 10 度時可看見兩個 domain 一者變亮一者變暗，而將偏光片以逆時針旋轉 10 度時，亮的 domain 會變暗，暗的 domain 會變亮，如 Fig.3-2-2.1(a)(b) 所示，這代表此兩個 domain 具有不同的對掌性，再透過光電量測並沒有鐵電或反鐵電的性質，而由 DSC 量測可以看到兩個相轉移峰，參考文獻^[33]認為這個相有著極為類似 B₄ 相的性質。

化合物 R 由 isotropic state 冷卻到液晶溫度時透過 POM 可看到扇狀紋理的生成（見 Fig.3-2-2.2），施加一剪應力有流動性及雙折射性，同時也可觀測到 homeotropic 的暗態，因此這是一個典型的層列 A 相

(SmA) 的紋理。

化合物 DI 及 DII 兩者結構上只差在 spacer 的矽氧基團的數目不同，如 Fig.3-2-2.3 所示，DI 具有兩個矽一個氧在中間，而 DII 則是三個矽兩個氧，然後透過 POM 的觀察可以發現，化合物 DI 由 isotropic 溫度緩慢降溫有扇狀紋理生成（見 Fig.3-2-2.4(a) ）有可能是層列相，施加一剪應力時可發現此相具有流動性，再搭配 DSC 及 XRD 量測結果確認為層列 A 相 (SmA)，而對化合物 DII 來說，同樣可以觀察到 SmA 相的扇狀紋理（如 Fig.3-2-2.4(b) 所示），對於化合物 DI 及 DII 來說，矽氧基團數目的差異並沒有造成液晶相的不同。由於 DI 分子的結構也可以看成將兩個 R 分子以矽氧基團做連接，因此可將這兩個分子進行比較，由於棒狀分子自身具有 SmA 相且含有的醯胺鍵會造成分子側邊氫鍵的鍵結，因此對於 DI 來說硬段的部分會因為氫鍵而規則排列形成層的秩序，而由 XRD 也看到如此的結果，其層間距幾乎等於半分子長。

同時為了比較酯基連結與醯胺鍵連結的差異，也合成了彎曲型分子 S 來和具有醯胺鍵的 B 做比較，從偏光紋理可以發現，化合物 S 在偏光下可以觀察到 circular domain，因此推測為層列相，再透過 XRD 及光電量測確認其為 SmCP 相，因此可以發現，化合物 B 具有醯胺鍵因此分子間氫鍵的作用力使的分子堆疊緊密，所產生的相是具有高

度規律性的 (highly ordered)，而單純由酯基連接的化合物 S 相較之下其液晶相 (層列相) 其秩序度就比化合物 B 來的低。

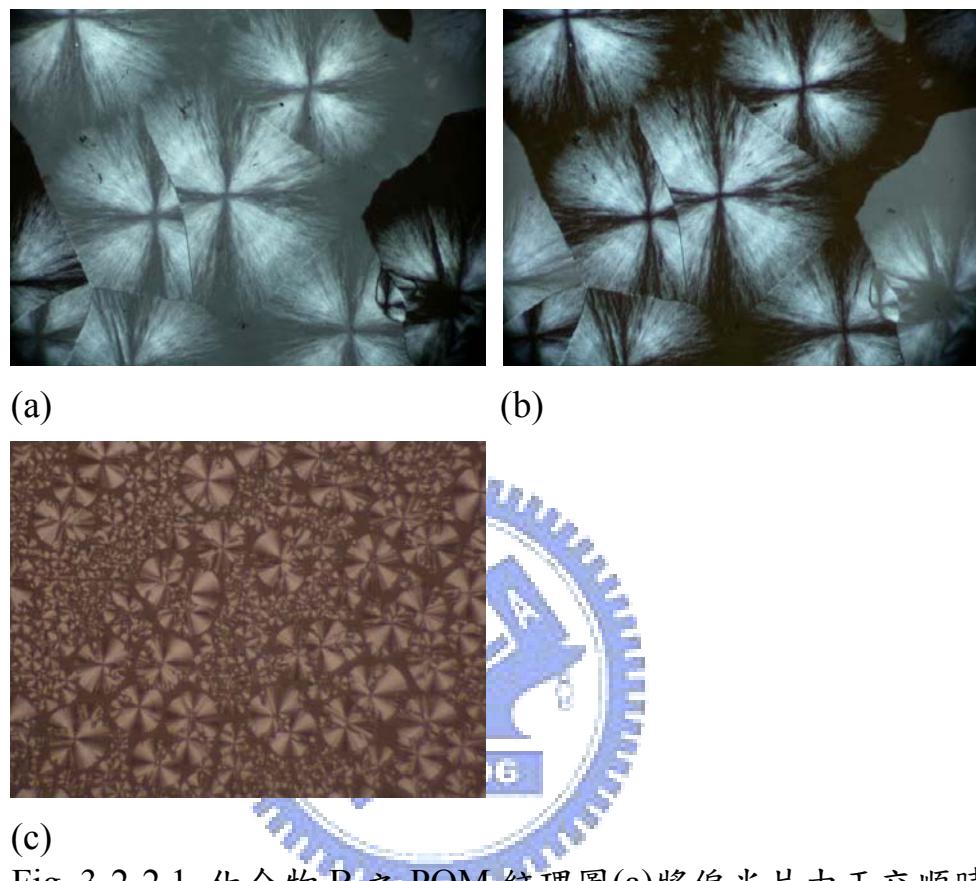


Fig. 3-2-2.1 化合物 B 之 POM 紋理圖(a)將偏光片由正交順時針旋轉 10 度，(b)偏光片逆時針旋轉 10 度，(c)偏光片正交

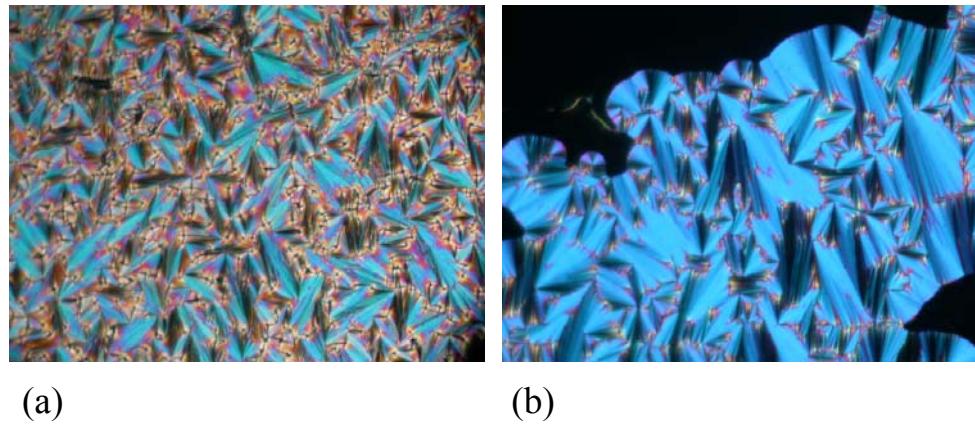


Fig.3-2-2.2 化合物 R 的 POM 紹理圖(a)於兩蓋玻片之間，200°C，(b)於平行配向的 cell 中，210°C

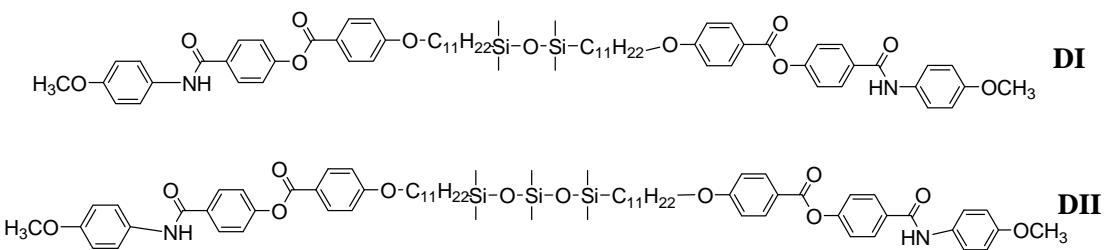
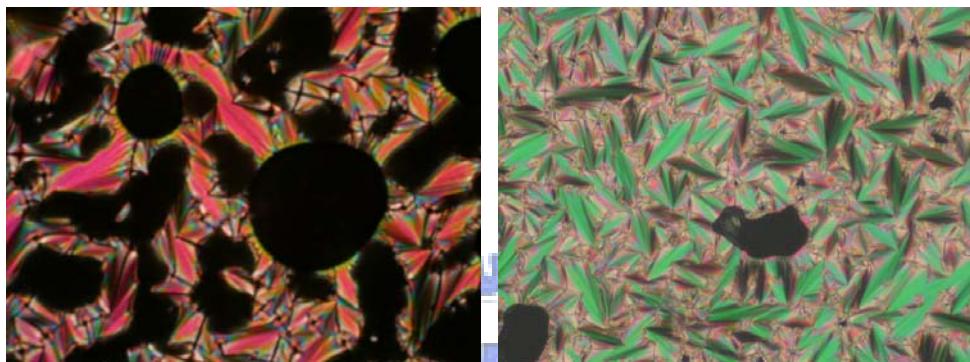


Fig. 3-2-2.3 化合物 DI 及 DII 的結構式



(a) (b)
Fig.3-2-2.4 (a)化合物 DI 於液晶相時紋理圖，(b)化合物 DII 於液晶相時紋理圖

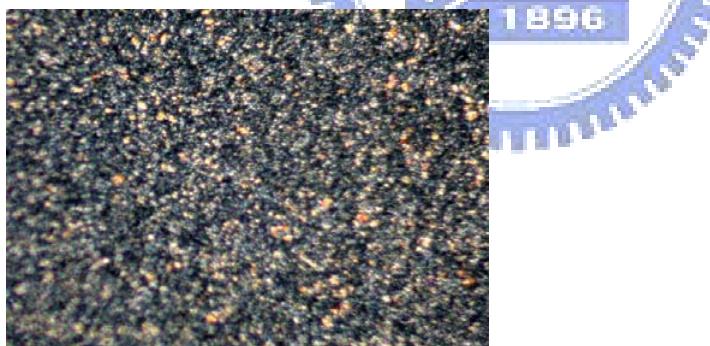


Fig.3-2-2-5 化合物 S 的 POM 紹理圖

3-2-3 DSC 量測

所有化合物的詳細熱性質整理於 Table 3-2-3。首先針對兩個彎曲型分子 B 及 S 進行比較，含有醯胺鍵的 B 所具有的相是 B_x 相，升溫的溫度範圍是 $102.9\sim201.8^{\circ}\text{C}$ ，而降溫則是 $195.6\sim98.7^{\circ}\text{C}$ ，溫度寬度分別

是 98.9 度及 96.9 度，而酯基連結的 S 其 SmCP 相的液晶溫度升溫是 104.4~114.9°C，降溫是 109.5~79.6°C，溫度寬度分別是 10.5 度及 29.9 度，因此可看出含有醯胺鍵的分子 B 形成的相溫度較高，且溫度寬度也遠大於酯基連結的分子 S，同時由熱焓值也可看出相的秩序度，Bx 相的熱焓值為 57.8 Jg^{-1} ，然而化合物 S 的 SmCP 相的熱焓值僅有 21.5 Jg^{-1} ，代表著 Bx 相在秩序度上也較 SmCP 相來的大，此點也可與 XRD 所打到的圖符合。

而對於三個棒狀分子 R、DI 及 DII 來說，R 的液晶溫度在升溫時是 185.4~224.0°C，降溫時稍有不同是 223.3~166.3°C，DI 的液晶溫度升溫降溫分別是 170.6~247.5°C 及 228.2~144.9°C，而 DII 的液晶溫度升溫降溫分別是 174.3~273.8°C 及 263.8~166.1°C，由此看來當棒狀分子 R 以矽氧基連接形成二聚體 DI 的時候澄清點會提高（升溫澄清點由 224.0°C 變成 247.5°C，降溫則是由 223.3°C 變成 228.2°C），但熔點 (T_m) 反而是下降的（由 185.4°C 變成 170.6°C），而就兩個二聚體相比較會發現多了一個矽氧基會造成澄清點變的更高（247.5°C 提高到 273.8°C），以溫度寬度來看，R 的升溫、降溫溫寬分別為 38.6 及 57 度，較 DI 的升溫、降溫溫寬 76.9 度及 83.8 度來的短，同時也可發現這兩個分子其降溫的溫寬都比升溫的溫寬來的大，而 DII 的升降溫溫寬分別是 99.5 及 97.7，比起 DI 來的大。可見二聚體的分子結

構較單一的棒狀結構有更高的液晶溫度及寬度，且增加一個矽氧基可使液晶溫度範圍變大。

比較不同構形的分子可以發現，彎曲型分子 B 與棒狀分子 R 相比較下，B 的溫度寬度較大約為 100 度左右，R 的溫度寬度平均而言僅有 50 度左右，但就澄清點而言卻是 R 較高（R 的 T_{Iso} 為 224.0°C ，B 的 T_{Iso} 則是 201.8°C ），而分子長度更長的 DI 及 DII 與 B 相比，B 的熔點僅有 102.9°C 是三者中最低的（DI 及 DII 熔點分別是 170.6 及 174.3°C ），B 的澄清點 201.8°C 亦為三者中最低（DI 及 DII 澄清點分別為 247.5 及 273.8°C ）。但溫度寬度 DI 最窄僅有八十度左右，B 及 DII 都有接近一百度的溫寬。

Table 3-2-3 相轉移溫度及熱焓值列表

Compound	Phase sequence ($^{\circ}\text{C}$, [Jg^{-1}]) ^a
B	Cr $102.9[5.9]$ Cr $201.8[57.8]$ Iso Iso $195.6[-50.2]$ Cr $98.7[-4.3]$ Cr
S	Cr $104.4[40.5]$ SmCP $114.9[21.5]$ Iso Iso $109.5[-21.2]$ SmCP $79.6[-38.3]$ Cr
R	Cr $185.4[75.8]^b$ SmAP $224.0[10.7]$ Iso Iso $223.2[-10.0]$ SmAP $166.3[-45.2]^b$ Cr
DI	Cr $170.6[59.4]$ SmA $247.5[9.1]$ Iso Iso $228.2[-10.7]$ SmA $144.9[-16.8]$ Cr
DII	Cr $174.3[39.5]$ SmA 273.8^c Iso Iso 263.8^c SmA $166.1[-34.1]$ Cr

^a 相轉移溫度 ($^{\circ}\text{C}$) 及熱焓值 (Jg^{-1} ，示於[]中) 由 DSC 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率測量，Bx = undefined B phase ; Cr = crystal state ; SmCP = polar smectic C phase ; Iso= isotropic phase ; SmAP= polar smectic A phase
^b overlapping peaks

3-2-4 Powder XRD 量測

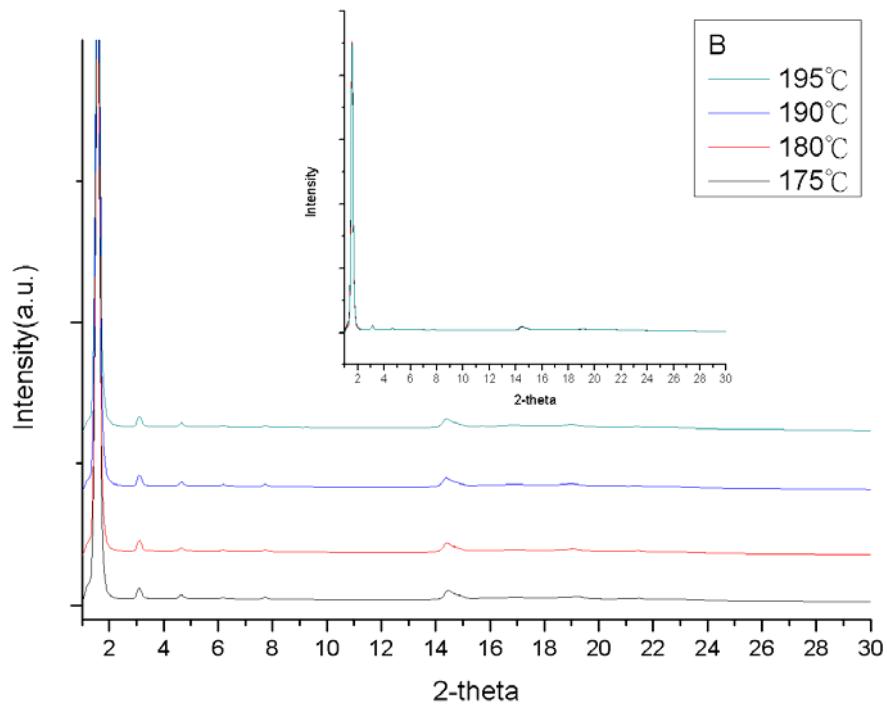
鑑定液晶相的工具除了透過 POM 觀察紋理圖，DSC 測量熱焓值及相變化溫度之外，XRD 也是重要的用來判定分子排列的工具。結晶相得到的 XRD 繞射圖會有許多尖銳的繞射峰，而層列相則是在小角有一根尖銳的繞射峰代表層與層間的秩序，廣角處有一寬廣平緩的繞射峰代表同層液晶分子間的秩序。

化合物的 d-spacing 整理於 Table 3-2-4.1，化合物 B 及 R 的 XRD 圖如 Fig.3-2-4.1 所示，化合物 B 由 isotropic liquid 降溫後就進入高度規律的 B_x 相，在小角及廣角都有數個繞射峰，且將不同溫度的圖譜疊圖後可發現在同一相的溫度範圍內，2-theta 值並沒有改變皆為 1.56 度，因此可計算得到 d-spacing 為 49.0\AA ，而化合物 B 的分子長度透過模擬使分子為共平面時為 60.5\AA ，因此可得知化合物 B 的分子在層間是傾斜的，而其傾斜角為 35.9 度。R 則為一典型的層列相，在小角處有一尖銳繞射峰，廣角處有一寬廣的峰，將不同溫度的圖譜疊圖可以發現，在液晶相溫度內，當溫度由 190 度上升至 220 度時，2-theta 值幾乎不變，將小角繞射峰的 2-theta 值經過計算可得到 R 的 d-spacing 為 34.9\AA ，而將分子以共平面的方式模擬所得到的分子長度為 33.8\AA ，由於 d-spacing 與分子長度幾乎一致，因此可知道

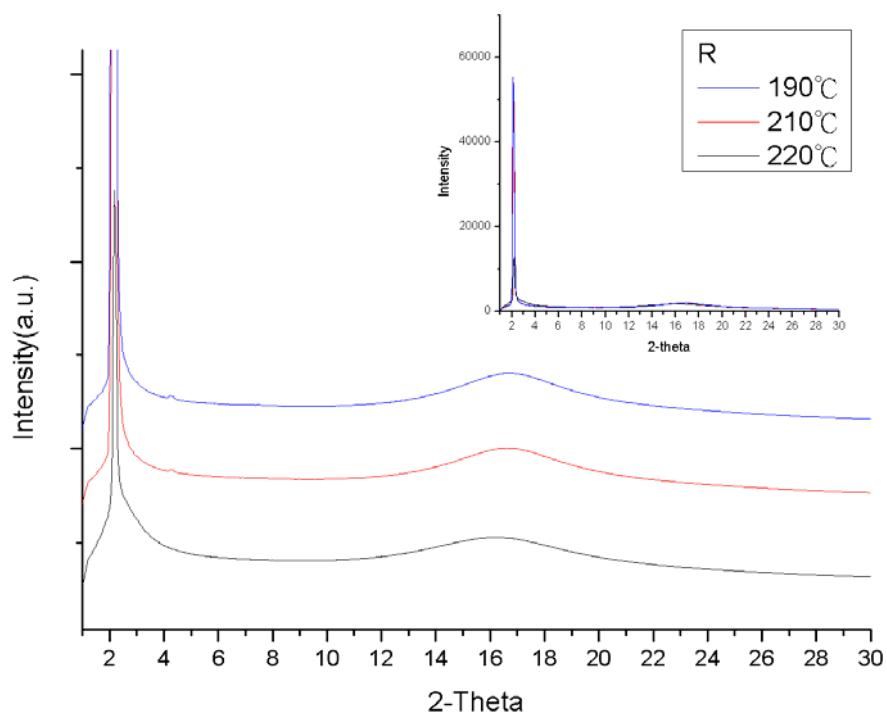
化合物 R 的液晶相為層列 A 相。而由化合物 S 的 XRD 圖亦可看出其為一層列相，經計算可得到其 d-spacing 為 35.7 \AA ，較其分子長度 57.6 \AA 來的短，因此可知道其為一傾斜的層列相 (SmC)。

而對於二聚體 DI 來說，同樣可以得到層列相，將小角的 2-theta 值 1.91 度經計算得到 d-spacing 為 40.0 \AA ，雖然比分子長度 (69.2 \AA) 小，但比半分子長度稍長一些，且由於從 POM 所觀測到的紋理圖具有層列 A 相的特徵，代表其分子長軸垂直層平面，再者分子的醯胺鍵會產生分子間側邊的氫鍵，使得分子的硬段間因氫鍵而互相靠近，因此推測其層間的分子排列如 Fig.3-2-4.2 所示。而化合物 DII 除了在 1.89 度有(100)的繞射峰之外，還可以看到(200)的繞射峰出現在 3.75 度處，計算所得的 d-spacing 恰為 $1:0.5$ ，這代表此化合物是一薄層狀 (lamellar) 的結構，同時 DII 的 d-spacing 為 40.8 \AA 小於分子長度 72.2 \AA ，從 POM 觀測到的紋理亦為 SmA 的特徵紋理，因此可以推測其分子排列與 DI 類似都是屬於互相嵌入的層列 A 相。

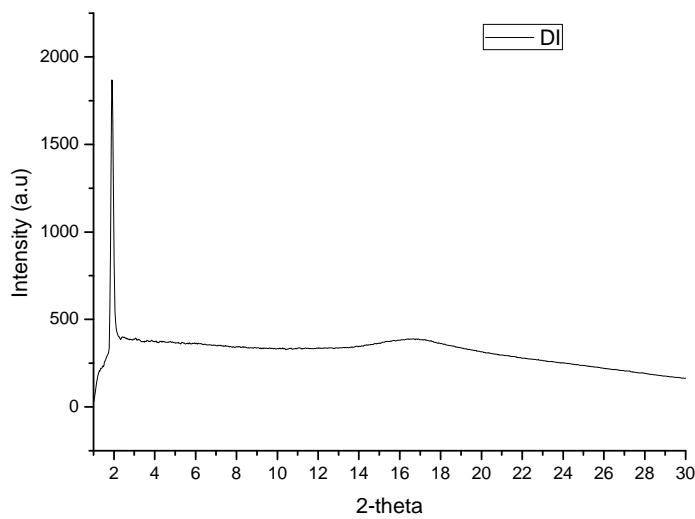
(a)



(b)



(c)



(d)

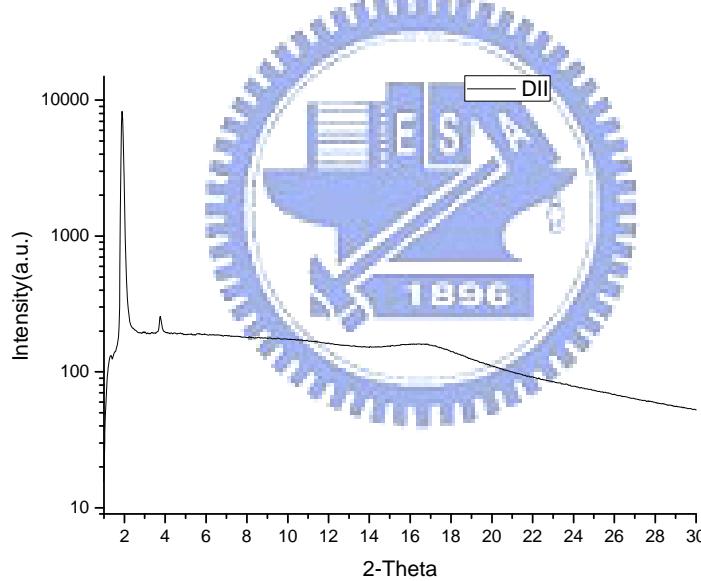


Fig.3-2-4.1 XRD 圖(a)化合物 B 於不同溫度疊圖，(b)R 於不同溫度疊圖，(c)化合物 DI，(d)化合物 DII

Table 3-2-4.1 d-spacing 列表

Compound	Phase	Miller index	d-spacing/Å	Molecular length/Å	Tilt angle /°
B	B_x	100	49.0	60.5	35.9

		200	24.6		
		300	16.4		
R	SmAP	100	34.9	33.8	
S	SmCP	100	35.7	57.6	51.7
DI	SmA	100	40.1	69.2	
DII	SmA	100	40.8	72.2	
		200	20.3		

3-2-5 光電量測

本實驗利用一般量測鐵電液晶所使用的三角波量測法測量自發極化值 (spontaneous polarization value, Ps 值)，來確認本實驗的樣品是否具有極性切換 (polar switching) 的性質。在這些化合物中僅有 R 及 S 可以量測到自發極化值，二聚體 DI 及 DII 之自發極化值皆為零。彎曲型分子 S 具有層列 C 相，施加三角波後可得到兩根電流回應峰代表它是反鐵電液晶如 Fig.3-2-5.1 所示，將其電流回應峰面積進行積分可計算得到其自發極化值約為 500 nC/cm^2 。

而棒狀分子 R 雖然是層列 A 相，但透過量測可發現它具有自發極化值，將面積積分後估算得 Ps 值約為 220 nC/cm^2 (見 Fig. 3-2-5.2)，根據文獻^[33]報導，具有 SmAP 的分子在加電場時其紋理的顏色會改變，且由於層列 A 相的分子排列是垂直層平面，因此其環形區域的十字刷痕並不會觀察到有轉動的現象，如 Fig.3-2-5.3 所示，在零電場時的顏色為藍綠色，而在正電場及負電場時皆為綠色，十字刷痕的方向並沒有轉動。同時為了確定該自發極化值不是離子電流所造成，因

此參考文獻^[32]的驗證方法，1.改變頻率，離子電流造成的電流回應峰只有在低頻率會出現，提高頻率後該電流回應會消失，因為離子電流的產生乃是電荷累積所造成，當所加電壓的頻率不斷上升，電荷便不容易累積，2.觀察其升溫與降溫時的 Ps 值趨勢變化，若兩者無差異代表不是離子電流所造成。因此將頻率對 Ps 值作圖如 Fig.3-2-5.4 所示自發極化值幾乎不受頻率的影響，再將 Ps 值對溫度作圖如 Fig.3-2-5.5 可發現不論是升溫或降溫其趨勢變化是一致的，但升溫的液晶溫度範圍較降溫來的窄。因此證明棒狀分子 R 之 Ps 值並不是因為離子電流所造成。

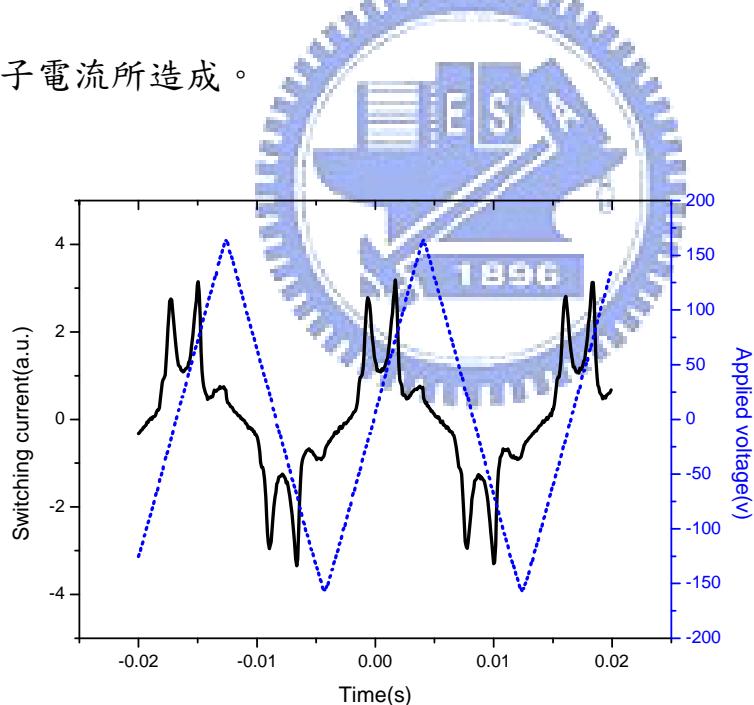


Fig. 3-2-5.1 化合物 S 施加三角波之電流回應圖， $V_{pp} = 300$ ， $f = 60\text{Hz}$

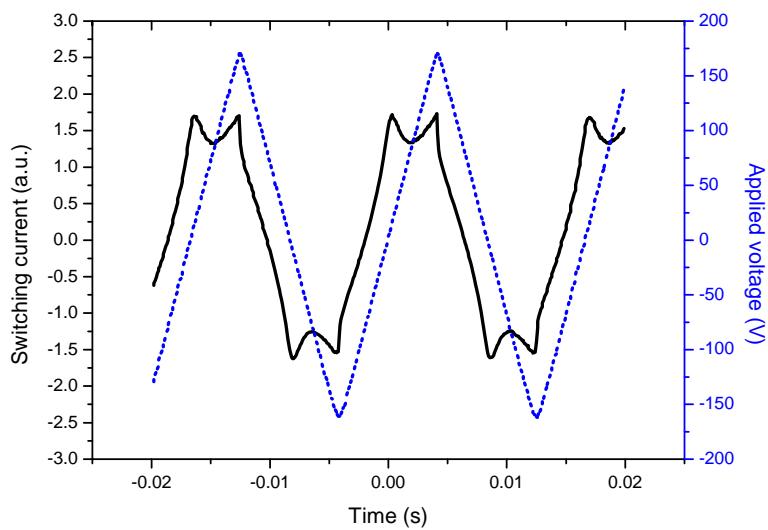


Fig. 3-2-5.2 棒狀分子 R 施加一三角波的電流回應圖， $V_{pp} = 300V$ ， $f = 60\text{ Hz}$

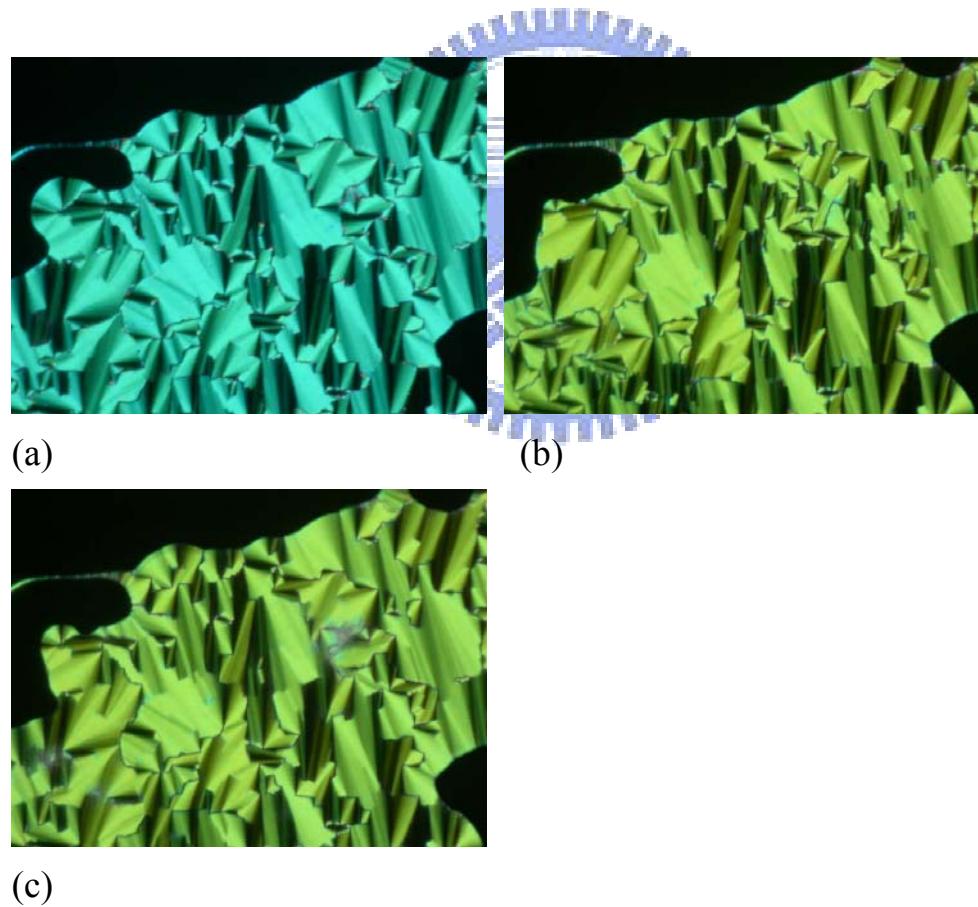


Fig. 3-2-5.3 棒狀分子 R 在電場下紋理圖 (a)) 0V，(b) + 150V，(c) - 150V

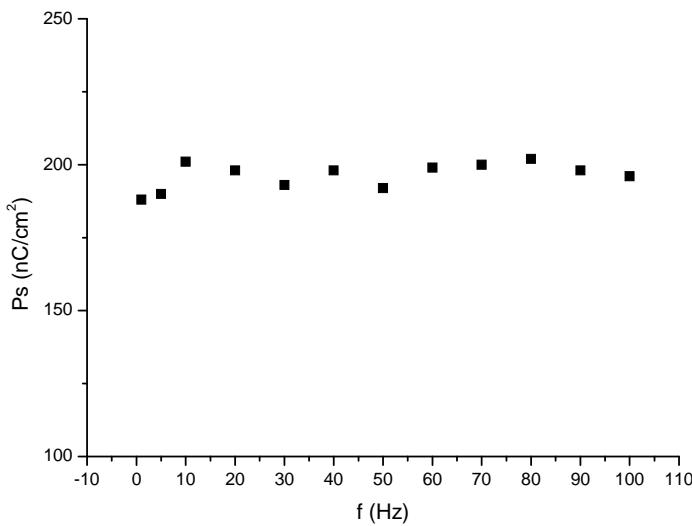


Fig.3-2-5.4 化合物 R 之 Ps 值對頻率關係圖

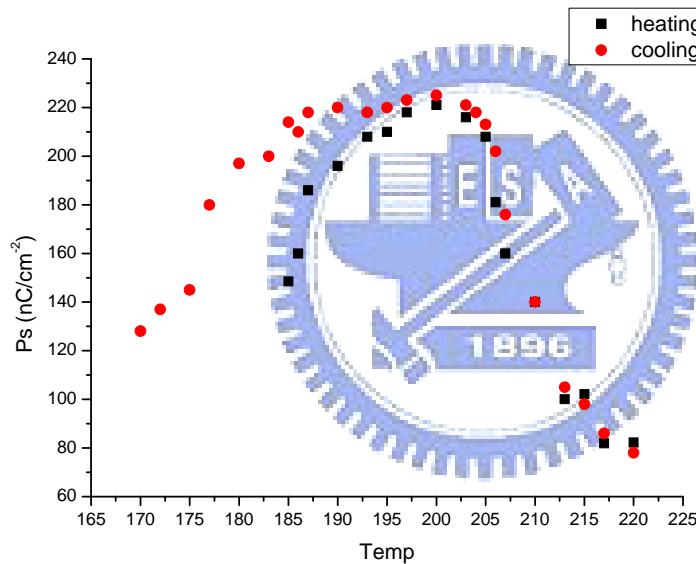


Fig. 3-2-5.5 化合物 R 之 Ps 值對溫度關係圖

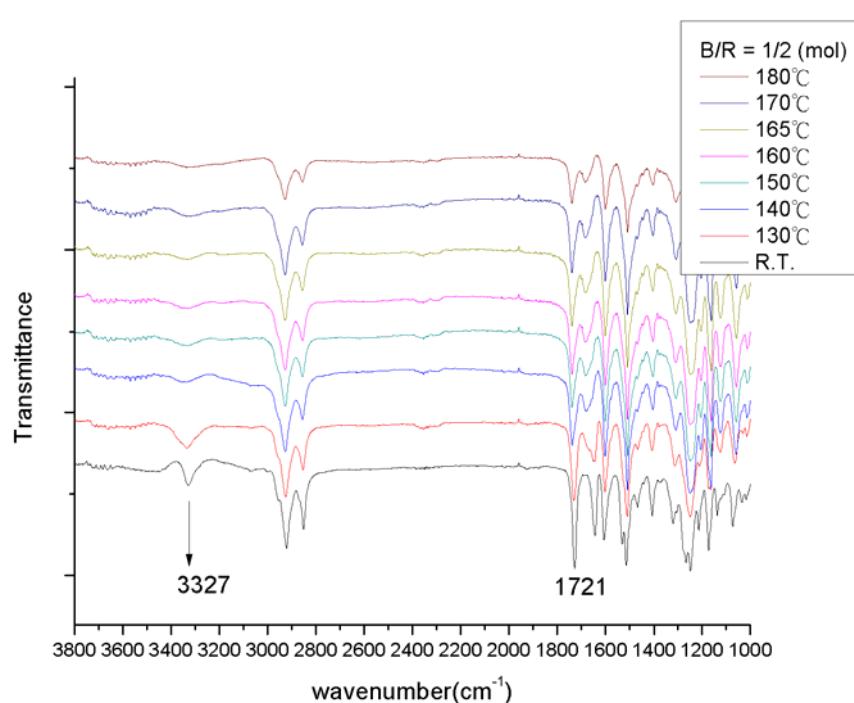
3-3 彎曲型分子與棒狀分子混摻之探討

前節中單獨將所合成的分子進行討論，本節將所合成出的彎曲型分子 B 及 S 與棒狀液晶分子 R 進行不同比例的混摻，

3-3-1 氢鍵判定

將分子進行混摻之後，彎曲型分子 B 與棒狀分子 R 混摻的系列

(B/R 系列) 中以 $B/R = (1/2 \text{ mol ratio})$ 為例，將不同溫度下的 IR 圖譜進行疊圖後可以發現，除了前述提及的 N—H 特徵峰會隨溫度上升而有偏移之外，C=O 特徵峰也由室溫下的 1730 cm^{-1} 到液晶溫度時的 1742 cm^{-1} (見 Fig.3-3-1.1(a))，而對於在不含醯胺鍵的彎曲型分子 S 混摻棒狀分子 R 的系列 (S/R 系列) 中，僅有 $S/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 具有液晶相，將其不同溫度的 IR 圖譜進行疊圖後可以發現如 Fig. 3-3-1.1(b) 所示，在 3323 cm^{-1} 處有 N—H 的特徵峰，隨著溫度上升此特徵峰變的較寬廣代表氫鍵作用力減弱但依然存在。



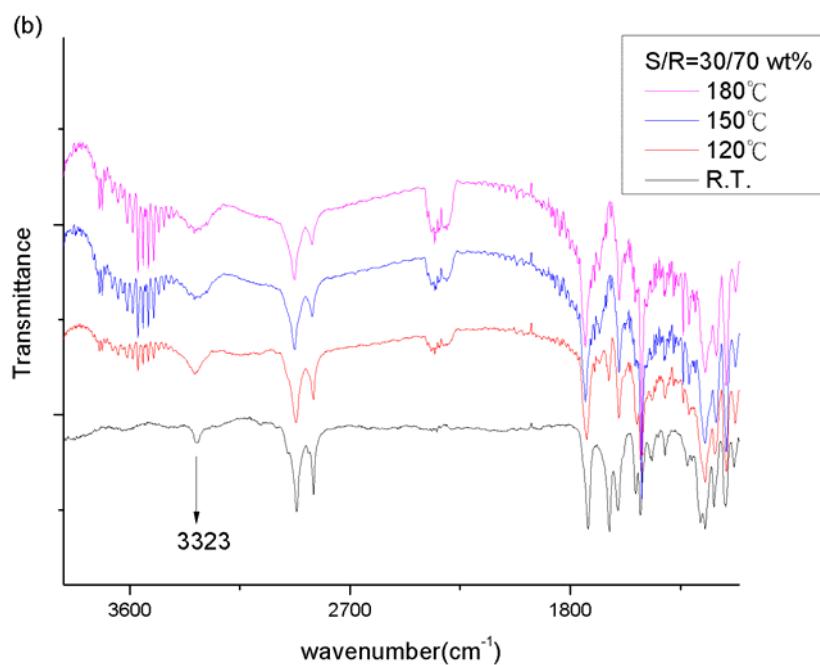


Fig. 3-3-1.1 (a) $B/R = (1/2 \text{ mol ratio})$ 在不同溫度的 IR 疊圖
 (b) $S/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 在不同溫度的 IR 疊圖

3-3-2 液晶熱性質探討

藉由示差掃描熱量計 (DSC) 可量測液晶的相變化溫度與熱焓值變化 (詳見附錄 A)，由於 DSC 僅能獲得相轉移溫度及其熱焓值，故在鑑定液晶相時以偏光顯微鏡 (POM) 觀察溫度範圍為基礎，再利用 DSC 進一步確定液晶溫度。

$B(S)/R$ 系列之熱裂解溫度整理於 Table 3-3-2.1，其中可看見 B/R 系列混摻物之熱裂解溫度皆較 S/R 系列高，可見 B/R 系列混摻物之熱穩定性較佳，且隨著棒狀分子 R 的混摻比例增加，熱裂解溫度也隨之下降，但這並非一線性的關係，當 R 的比例大於 50 wt% 後熱裂解溫度的下降幅度就變得極小， $B/R = (50/50 \text{ wt\%})$ 與 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$

的熱裂解溫度只差 2.5°C ，但 $\text{B/R} = (70/30 \text{ wt\%})$ 與 $\text{B/R} = (50/50 \text{ wt\%})$ 的熱裂解溫度卻差了 21°C ，對 S/R 系列當 R 從 30wt\% 增加到 50wt\% 時熱裂解溫度下降了 9.7°C ，但從 50wt\% 增加到 70wt\% 卻只差了 0.3°C 。但混摻物的熱裂解溫度仍然較純化合物 R 的熱裂解溫度來的高出不少，顯見此混摻有助於提升熱穩定性。

Table 3-3-2.1 B(S)/R 系列熱裂解溫度 (Td) 列表

Compound	Td / $^{\circ}\text{C}$
B	359.1
R	306.4
$\text{B/R} = (70/30 \text{ wt\%})$	350.1
$\text{B/R} = (50/50 \text{ wt\%})$	329.1
$\text{B/R} = (30/70 \text{ wt\%})$	326.6
$\text{S/R} = (70/30 \text{ wt\%})$	323.8
$\text{S/R} = (50/50 \text{ wt\%})$	314.1
$\text{S/R} = (30/70 \text{ wt\%})$	313.8

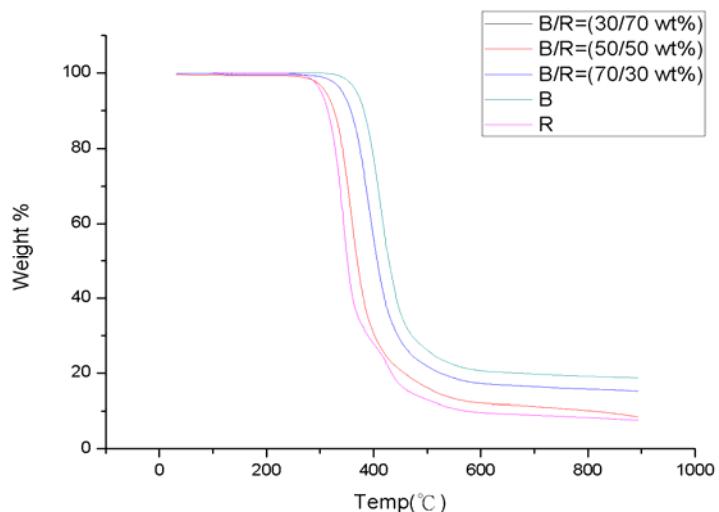


Fig.3-3-2.1 B/R 系列 TGA 疊圖

B/R 系列中，對 $\text{B/R} = (30/70 \text{ wt\%})$ 來說，從 isotropic liquid 慢慢

冷卻可觀察到向列相的 Schlieren textures 生成（此相標示為 N_1 ），如 Fig. 3-3-2.2(a)(b) 所示，再繼續降溫會進入一有帶狀的紋理的液晶相 N_2 ，施加剪應力會有雙折射性及流動性，將偏光片以順時針旋轉會看到 domain 呈現暗黃色，而逆時針旋轉則會變成藍色如 Fig. 3-3-2.2 (c)(d)，由於此相的溫度範圍僅有五度左右，無法判斷為何種液晶相，再降溫則可明顯看到 chiral domain 生成，透過 POM 觀察，將 polarizer 分別以順時針及逆時針旋轉 10° ，可以看見兩種 domain 會有不同的透光度，而從 XRD 僅能確定其為層列相故以 SmX_4 表示，然而 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 降溫時出現的三種液晶相透過光電量測都可以測到自發極化值，但升溫過程中卻無法量測到，由 DSC 圖（見 Fig.3-3-2.3）可以看到，降溫過程中由 N_1 進入 N_2 及 N_2 進入 SmX_4 的兩根相轉移峰在升溫過程中部分重疊在一起，因此在升溫過程中幾乎只能看到從結晶相與 N_1 相，故升溫過程中無法量到 N_2 及 SmX_4 相的自發極化值。

而對 $B/R = (70/30 \text{ wt\%})$ 來說，由 isotropic liquid 降溫會進入一具有流動性及 chiral 特性的液晶相 SmX_1 ，其 chiral 的特性在通電下會更明顯，由於此相僅有五度左右的溫度寬度，無法由 XRD 進行鑑定，故也無法確認其液晶相種類，但由光電量測可以發現它具有自發極化的特性，再繼續降溫則會生成具有明顯 chiral 特性的結晶相，如 Fig.3-3-2.4 所示。而混摻物 $B/R = (50/50 \text{ wt\%})$ 由 isotropic 溫度降溫

會先觀察到一具有流動性的液晶相 SmX_2 ，溫度範圍只有七度左右，透過光電量測發現它並沒有自發極化值，再繼續降溫則會生成具有 chiral 性質的結晶相，將偏光片分別以順時針及逆時針旋轉 10° 時，可以看見兩種 domain 因具有不同的對掌性因此會有顏色一亮一暗的變化，這是 chiral domain 典型的特徵。整體而言，對 B/R 系列來說，全系列的混摻物在較低溫的相（結晶相及 SmX_x 相）具有 chiral 的特性，而當混摻 R 分子的比例達到 70 wt% 時會生成秩序度較低的向列相。B/R 系列詳細熱性質整理於 Table 3-3-2.2。

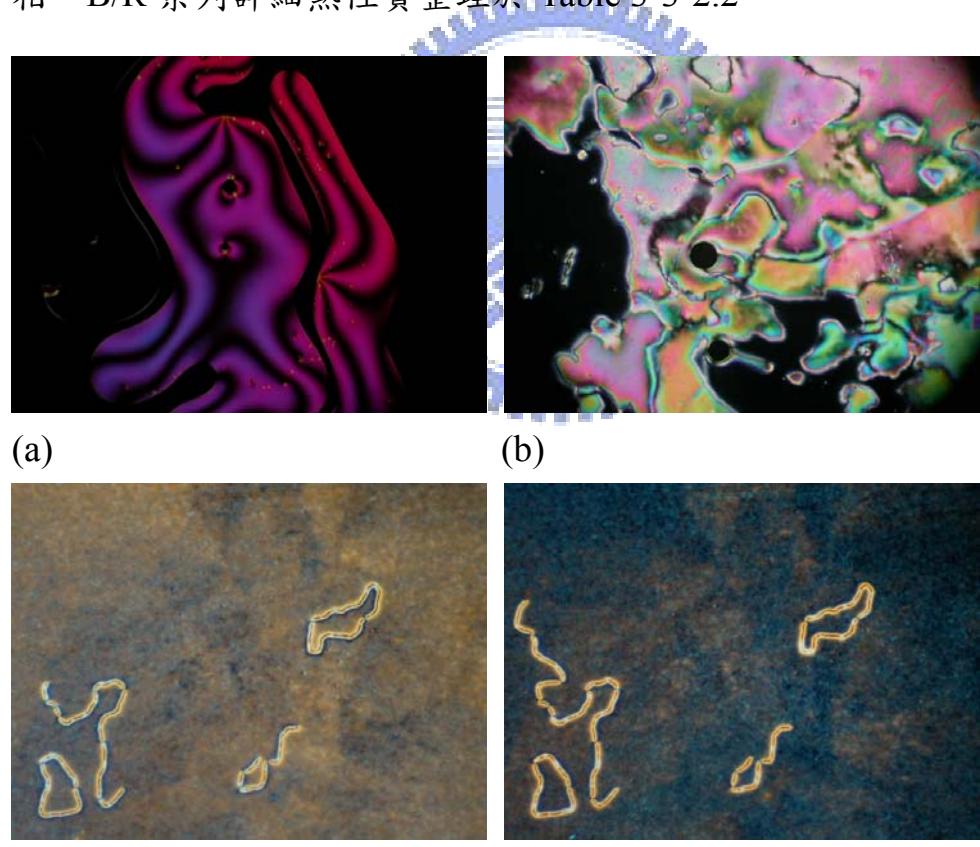


Fig. 3-3-2.2 B/R = (30/70 wt%) 由 isotropic liquid 降溫觀測到的 POM 紋理圖(a)N₁相 (195°C)，(b) N₁相 (195°C)，(c) N₂相 (165°C)，偏光片旋轉 $+10^\circ$ ，(d) N₂相，偏光片旋轉 -10° 。

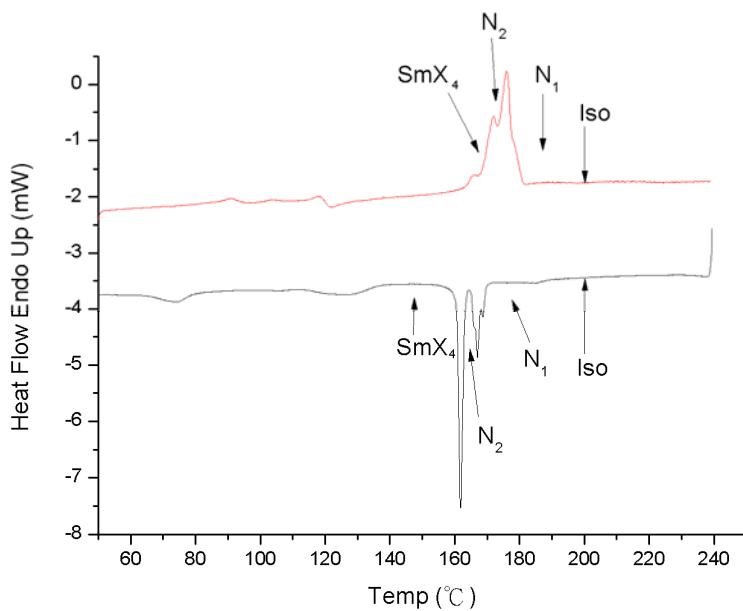
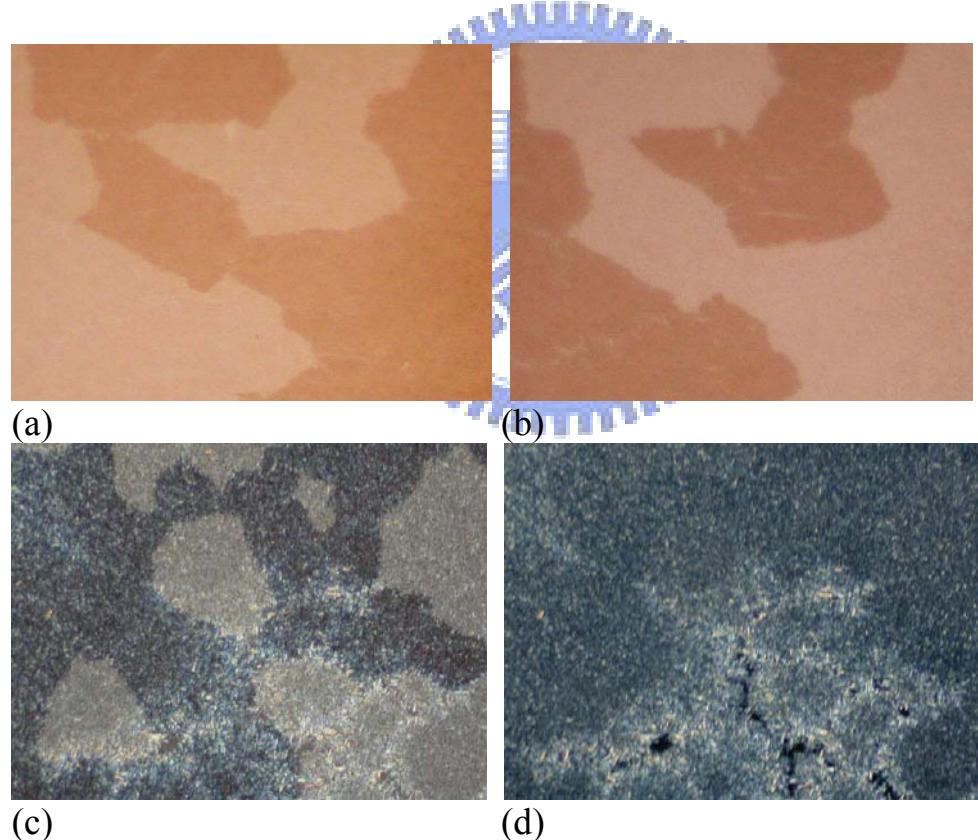


Fig.3-3-2.3 B/R= (30/70 wt%) 之 DSC 圖





(e)

Fig.3-3-2.4 B/R = (70/30 wt%) POM 紋理圖，(a)(b)於 SmX₁ 相，偏光片分別旋轉正負十度，(c)(d)(e)於結晶相，偏光片分別旋轉正十度、正交、負十度

Table 3-3-2.2 B/R 系列相轉移溫度及熱焓值

Compound	Phase sequence (°C, [Jg ⁻¹]) ^a
B	Cr 102.9[5.9] Cr 201.8[57.8] Iso Iso 195.6[-50.2] Cr 98.7[-4.3] Cr Cr* 161.0[0.9] Cr* 185.2[40.7] ^b SmX₁ 188.6 ^b Iso Iso 183.8 ^b SmX₁ 179.3[-39.7] ^b Cr* 151.5[-2.3] Cr*
B/R = (70/30 wt%)	1896 Cr* 169.2[54.7] ^b SmX₂ 175.2 ^b Iso Iso 170.4[-26.0] SmX₂ 159.6[-13.4] Cr* 121.3[-4.6] Cr* 72.6[-2.9] Cr* Cr* 117.6[8.8] Cr* 173.1[67.1] ^b SmX₃ 179.5 ^b Iso Iso 161.7[-36.5] ^b SmX₃ 150.2 ^b Cr* 120.3[-0.9] Cr*
B/R = (50/50 wt%)	Cr* 90.8[3.5] Cr* 118.2[1.9] Cr* 165.7[66.1] ^b SmX₄ 171.9 ^b N₂ 176.0 N₁ 200.3 ^{bc} Iso Iso 200.0 ^c N₁ 168.7[-14.3] N₂ 161.9[-33.1] SmX₄ 126.6[-9.5] Cr* 74.1[-7.8] Cr* Cr 185.4[75.8] ^b SmAP 224.0[10.7] Iso Iso 223.2[-10.0] SmAP 166.3[-45.2] ^b Cr
B/R = (47/53 wt%) (1/2 mol ratio)	
B/R = (30/70 wt%)	
R	

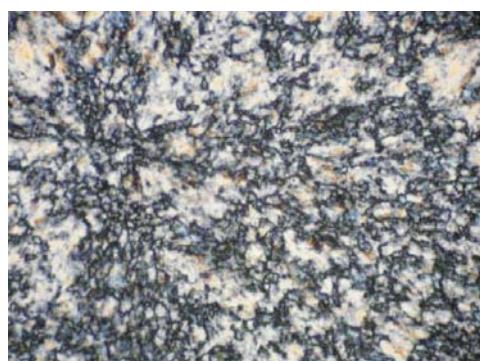
^a 相轉移溫度 (°C) 及熱焓值 (Jg⁻¹，示於[]中) 由 DSC 以 5°C/min 的速率測量，SmX = undefined smectic phase；Cr = crystal state；SmAP = polar smectic A phase；Iso = isotropic phase；N = nematic

^b overlapping peaks

^c phase transition observed by POM only

* = chiral domain

S/R 系列之詳細熱性質整理於 Table 3-3-2.3。對此系列而言，化合物 S 本身具有 SmCP 相，與具有 SmAP 相的 R 進行混摻後，透過 POM 由 isotropic 降溫進行觀察，當混摻物中棒狀分子 R 的比例低於 70 wt% 的時候會直接由等向性液體生成不具流動性亦無雙折射性的結晶相，而對 $S/R = (30/70 \text{ wt}\%)$ 來說緩慢降溫可以看到 focal conic 扇狀紋理產生，代表他是一個層列相，且透過光電量測發現它具有自發極化值。而這個相的液晶溫度在升降溫過程中分別是 $179.3 \sim 199.1^\circ\text{C}$ 及 $195.1 \sim 162.9^\circ\text{C}$ ，與混摻前的化合物 S ($104.4 \sim 114.9^\circ\text{C}$ 及 $109.5 \sim 79.6^\circ\text{C}$) 相比較高了 80 度左右，且液晶溫度寬度也由原本的 10 度增加到 20 度左右 (升溫)，但對降溫過程來說則皆為 30 度，並沒有太大的改變，但相較於棒狀分子 R 來說，其液晶溫度在升降溫分別是 $185.4 \sim 224.0^\circ\text{C}$ (溫寬 38.6 度) 及 $223.2 \sim 166.3^\circ\text{C}$ (溫寬 56.9 度)，混摻物的液晶溫度相較下比較低，且溫度寬度也幾乎只有 R 的一半。



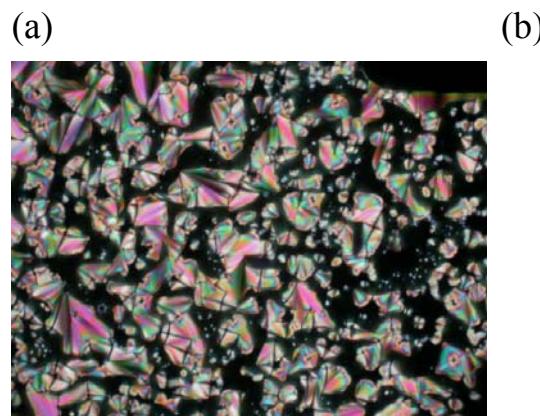


Fig.3-3-2.5 S/R 系列 POM 紹理圖(a) S/R = (70/30 wt%) 之結晶相，(b) S/R = (50/50 wt%) 結晶相，(c) S/R = (30/70 wt%) 層列相扇狀紹理

Table 3-3-2.3 S/R 系列相轉移溫度及熱焓值

Compound	Phase sequence (°C, [Jg ⁻¹]) ^a
S	Cr 104.4[40.5] SmCP 114.9[21.5] Iso Iso 109.5[-21.2] SmCP 79.6[-38.3] Cr Cr₁ 89.6[8.6] Cr₂ 102.9[23.3] Cr₃ 114.4[13.2] Cr₄ 165.8[23.3] Iso Iso 152.9[-21.1] Cr₃ 112.7[-13.0] Cr₂ 85.1[-33.1] Cr₁ Cr₁ 89.7[16.6] ^b Cr₂ 102.9[14.] Cr₃ 114.9[8.9] Cr₄ 179.1[52.4] Iso Iso 163.0[-44.1] Cr₃ 112.5[-8.8] Cr₂ 83.9[-34.2] Cr₁ Cr₁ 87.0[13.9] ^b Cr₂ 100.0[14.5] Cr₃ 110.9[7.5] Cr₄ 174.4[42.4] Iso Iso 159.6[-44.0] Cr₃ 107.7[-7.6] Cr₂ 76.2[-28.2] Cr₁ Cr₁ 88.4[15.3] Cr₂ 99.6[4.1] Cr₃ 109.4[2.2] Cr₄ 179.3[45.3] SmCP 199.1[0.8] Iso Iso 195.1[-2.2] SmCP 162.9[-49.0] Cr₃ 110.7[-2.7] Cr₂ 80.5[-19.3] Cr₁ Cr 185.4[75.8] ^b SmAP 224.0[10.7] Iso
S/R = (70/30 wt%)	
S/R = (50/50 wt%)	
S/R = (47/53 wt%)	
(1/2 mol ratio)	
S/R = (30/70 wt%)	
R	Iso 223.2[-10.0] SmAP 166.3[-45.2] ^b Cr

^a 相轉移溫度 (°C) 及熱焓值 (Jg⁻¹，示於[]中) 由 DSC 以 5°C/min

的速率測量，X = undefined LC phase ; Cr = crystal state ; SmCP = polar smectic phase ; SmAP = polar smectic A phase ; Iso = isotropic phase

^b overlapping peaks

^c phase transition observed by POM only

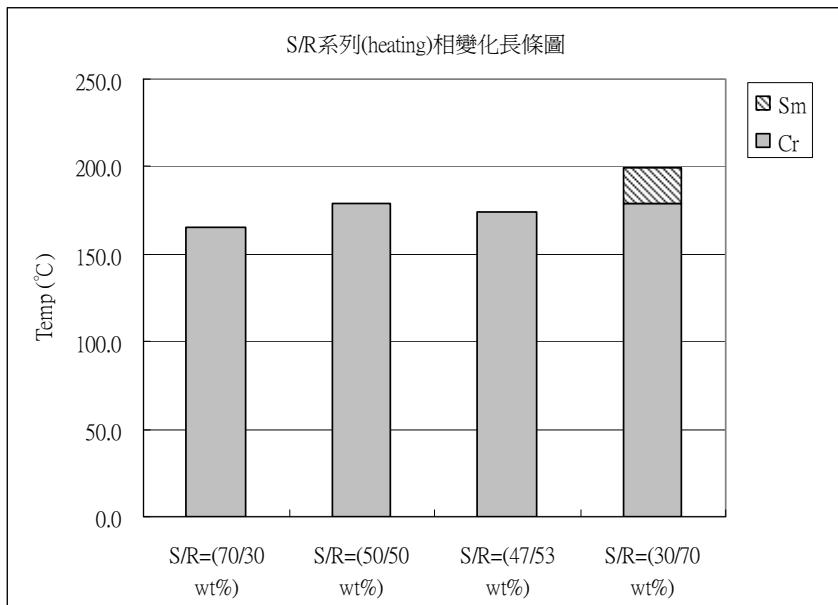


Fig. 3-3-2.6 S/R 系列升溫相變化長條圖

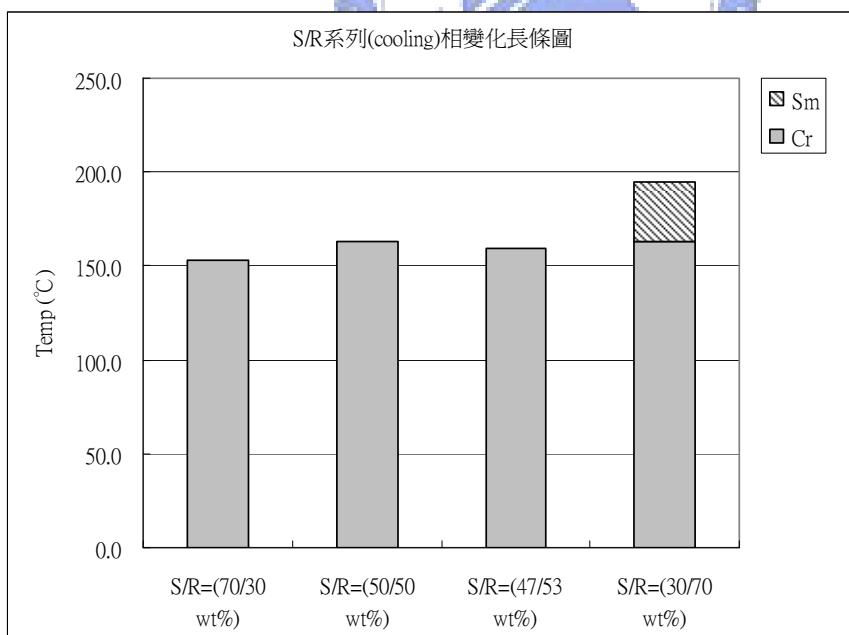


Fig.3-3-2.7 S/R 系列降溫相變化長條圖

3-3-3 Powder XRD 量測

B/R 系列中的 $B/R = (70/30 \text{ wt\%})$ 由於液晶相溫度太窄無法打到，而 $B/R = (50/50 \text{ wt\%})$ 在 X 相的 XRD 圖如 Fig. 3-3-3.1 所示，在小角除了一主要的繞射峰之外還可以看到(200)的繞射，同時在廣角處有一寬廣的峰，而將小角處的兩個繞射峰之 d-spacing 計算出來可得到 1:0.5 的比值，代表這是一薄層狀 (lamellar) 的結構。

而對於混摻物 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 來說，在較高溫度的向列相因為不具有層的規則排列，因此從 XRD 看到在小角處及廣角處都是寬廣的繞射峰，而其 N_2 相由於溫度太窄在鑑定上有困難，而較低溫度的 SmX_4 相如 Fig.3-3-3.2 所示，小角處僅有一根尖銳的繞射峰，廣角處有寬廣的峰代表它是層列相，由其 2-theta 值 1.99 度計算可得其 d-spacing 為 38.1\AA ，與混摻前的兩分子相比較可以發現其 d-spacing 值介於 B 的分子長度 60.5\AA 及 R 的長度 33.8\AA 之間。

而對 S/R 系列來說， $S/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 透過偏光可以觀察到扇狀紋理，由 XRD 在該溫度下所得到的圖如 Fig.3-3-3.3 所示，為一典型的層列相，由 2-theta 值可算出 d-spacing 小於彎曲型分子 S 的長度，再者由光電量測的結果發現他具有自發極化值，因此判斷它是 $SmCP$ 相。而對於 S/R 系列的其他比例來說，從 POM 無法觀察到液晶相，從 XRD 也只能打確認他是結晶相。

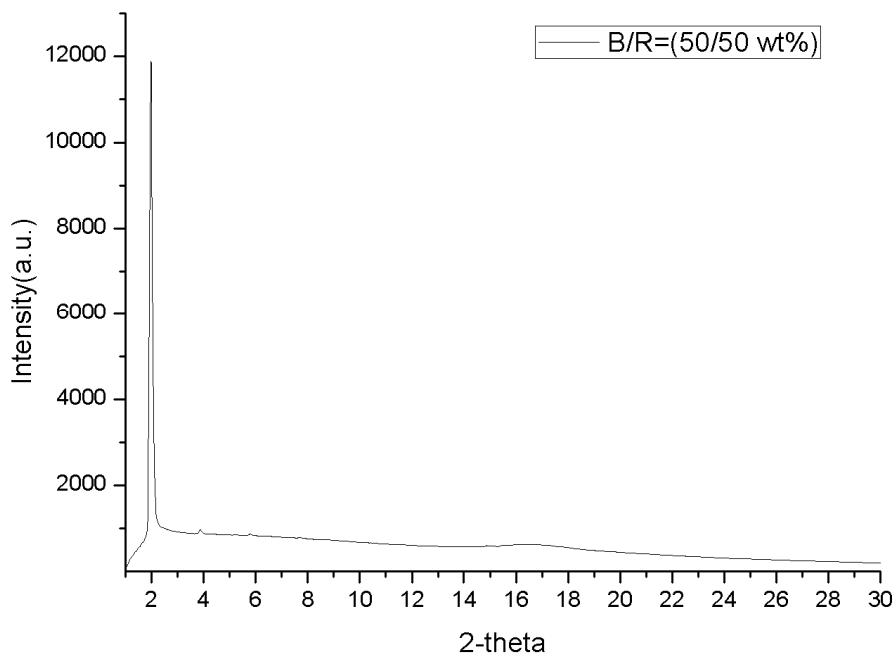


Fig.3-3-3.1 B/R = (50/50 wt%) 於 SmX₂ 相時的 XRD 圖

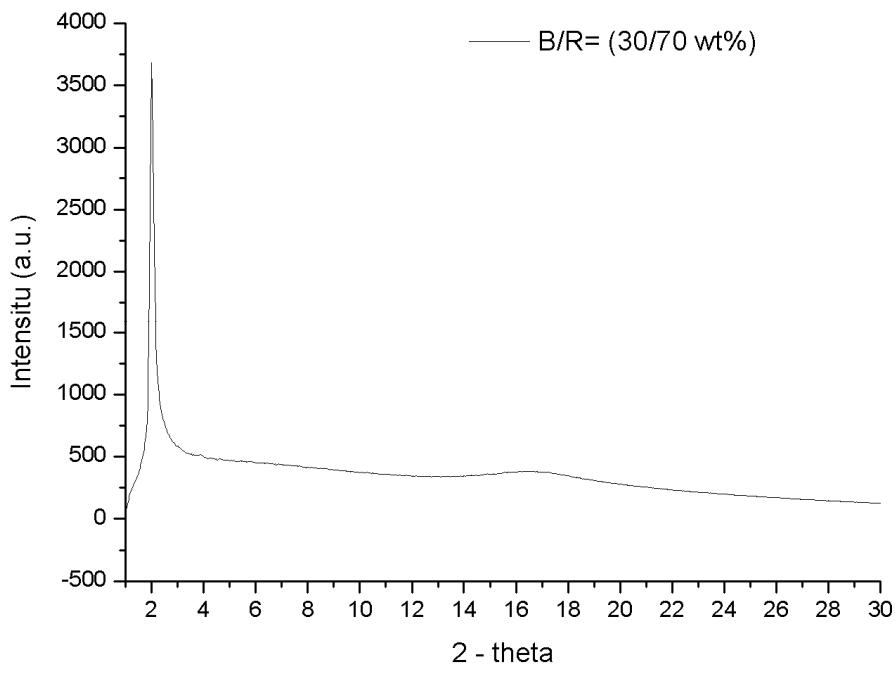


Fig.3-3-3.2 B/R = (30/70 wt%) XRD 圖

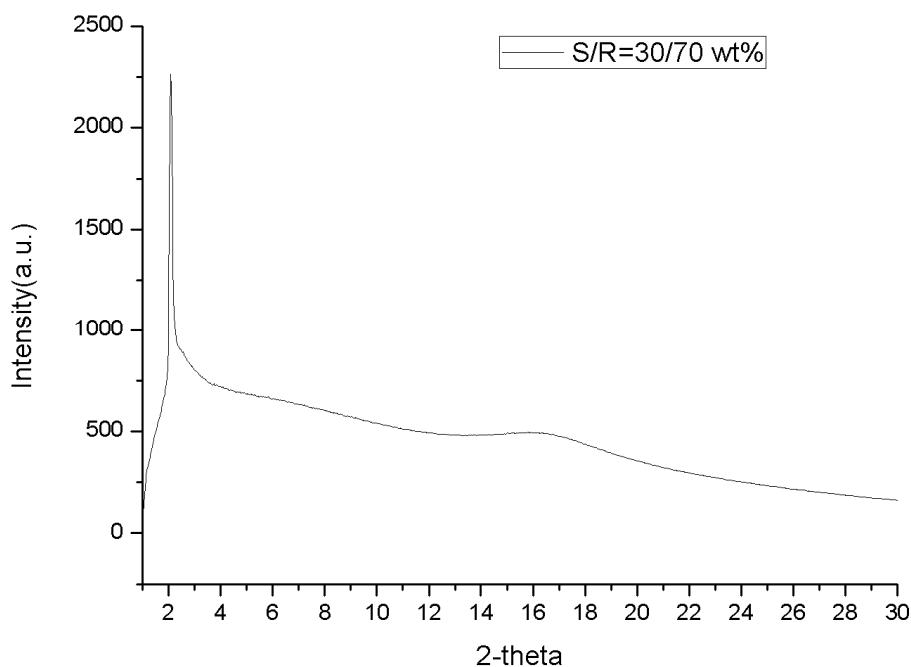


Fig.3-3-3.3 S/R = (30/70 wt%) 之 XRD 圖

Table 3-3-3.1 B/R 系列之 d-spacing 列表

Compound	Phase	Miller index	d-spacing/Å	Molecular length/Å	Tilt angle /°
B	Cr				
R	SmAP	100	34.9	33.8	
S	SmCP	100	35.7	57.6	51.7
B/R=(50/50 wt%)	SmX ₂	100	38.7		
		200	19.4		
B/R=(47/53 wt%)	SmX ₃	100	38.6		
		200	19.8		
B/R=(30/70 wt%)	SmX ₄	100	38.1		
S/R=(30/70 wt%)	SmCP	100	36.6		

3-3-4 光電量測

本節的實驗方法如 3-2-5 所述，採用三角波法進行量測，其中 $B/R = (50/50 \text{ wt\%})$ 量測到 Ps 值為零，故以下針對 $B/R = (70/30 \text{ wt\%})$ 及 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 進行討論。

首先對 $B/R = (70/30 \text{ wt\%})$ 來討論，在其液晶相 SmX_1 相的溫度範圍內施加一三角波可以得到一根電流回應峰（見 Fig.3-3-4.1），將其面積積分可得到 Ps 值約為 80 nC/cm^2 ，而將其溫度對 Ps 值作圖（見 Fig.3-3-4.2）可以發現，開始進入液晶溫度後 Ps 值逐漸上升到 183°C 時穩定接近 isotropic 溫度又稍微下降，這是因為此混摻物的黏度較大，因此在電場下切換時的速度較慢，而無法像一般鐵電型液晶很快達到穩定持平的狀態。

而對於 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 來說，在降溫過程中三個液晶相都能夠測到 Ps 值，但升溫過程無法測量到 SmX_4 及 N_2 相的 Ps 值，可見這兩個相都是單向 (monotropic) 的液晶相。由 Fig.3-3-4.3 可以看到施加一三角波後僅能得到一根電流回應峰，但由於本實驗樣品黏度較高，因此為了確定所得到的一根電流回應峰不是因為液晶分子本身在鐵電及反鐵電間切換來不及而使的兩根回應峰重疊，故施加一修飾三角波，此修飾三角波的特徵是在零電場處持平一段時間，因此若該處的電流回應峰分裂成兩根的話代表本實驗的樣品事實上是反鐵電液晶，如 Fig.3-3-4.4 所示，在電場持平處出現了兩根電流回應峰，且將

這兩根回應峰的面積積分後與正電場處得到的電流回應峰面積相比發現幾乎相等，最後為了確定由零電場開始持平處出現的電流回應峰的確是反鐵電造成的，故同樣在 50Hz 的頻率下，在結晶相溫度時也施加此一修飾三角波並沒有看到任何的電流回應峰，因此推論本實驗樣品 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 為反鐵電液晶，自發極化值約為 132 nC/cm^2 。而在向列相溫度時同樣施加三角波進行量測，如 Fig.3-3-4.6 所示，所得到的電流回應峰較為寬廣，自發極化值也較小約為 96 nC/cm^2 ，將降溫過程中的 P_s 值對溫度作圖如 Fig.3-3-4.7 所示，可發現由結晶相進入 SmX_4 相開始有自發極化值，且慢慢的增加，但從 SmX_4 相要進入 N_2 相時則銳減，進入 N_1 相後則持平。

而對 S/R 系列唯一具有液晶層列相的 $S/R = (30/70 \text{ wt\%})$ ，施加三角波後也可以得到一根電流回應峰見 Fig.3-3-4.8，估算其 P_s 值為 103 nC/cm^2 ，同時觀察其通電前後的紋理如 Fig.3-3-4.9 所示，在加電場的情形下黑色十字刷痕為“+”，代表通電時分子平均長軸與偏光片檢光片同向，故判斷其為 SmC_8P_A 。

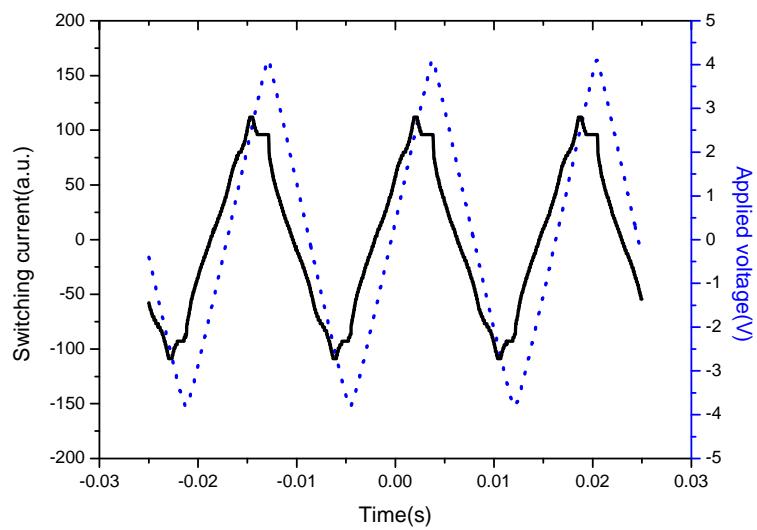


Fig.3-3-4.1 B/R = (70/30 wt%) 於 SmX₁ 相溫度時施加三角波的電流回應圖，300Vpp，60Hz

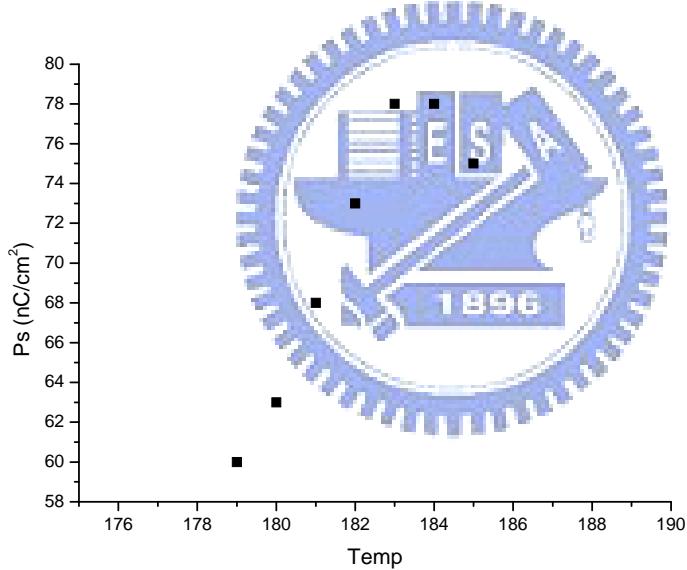


Fig.3-3-4.2 B/R = (70/30 wt%) 的 Ps 值對溫度關係圖

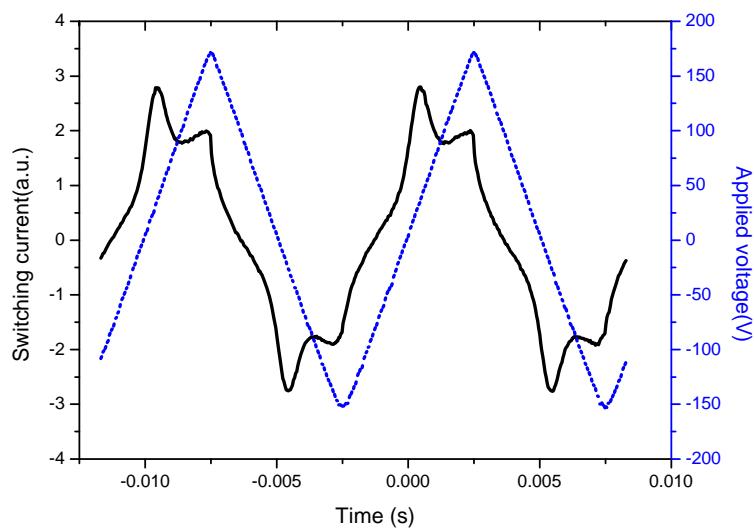


Fig. 3-3-4.3 B/R = (30/70 wt%) 於 SmX₄相溫度時施加一三角波的電流回應圖，V_{pp} = 300V，f = 60 Hz

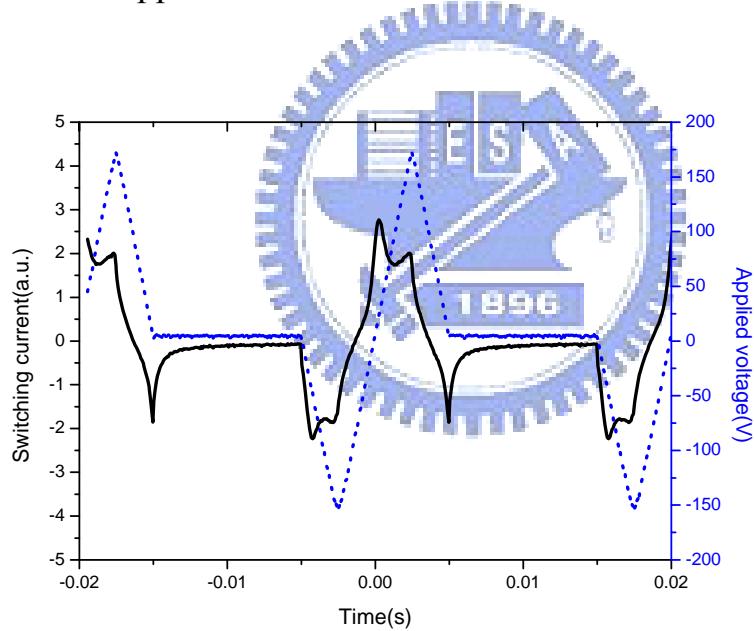


Fig. 3-3-4.4 B/R = (30/70 wt%) 於 SmX₄相溫度時施加一修飾三角波的電流回應圖，V_{pp} = 300V，f = 50 Hz

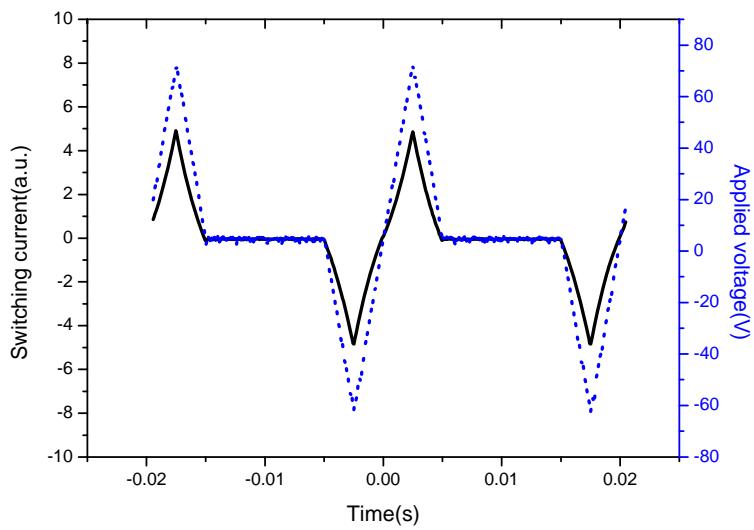


Fig.3-3-4.5 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 於結晶相溫度時施加一修飾三角波的電流回應圖， $V_{pp} = 150\text{V}$ ， $f = 50\text{Hz}$

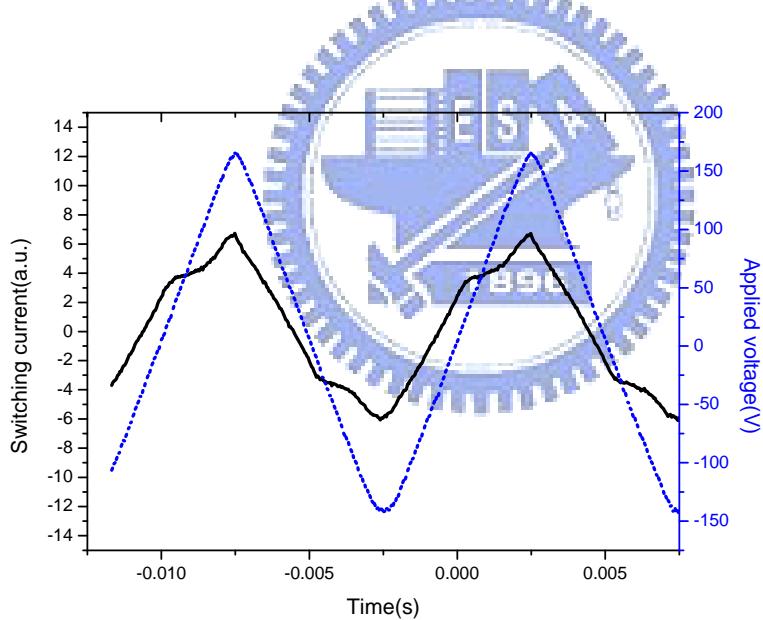


Fig.3-3-4.6 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 於 N_1 相時施加三角波之電流回應圖， $V_{pp} = 150\text{V}$ ， $f = 100\text{Hz}$

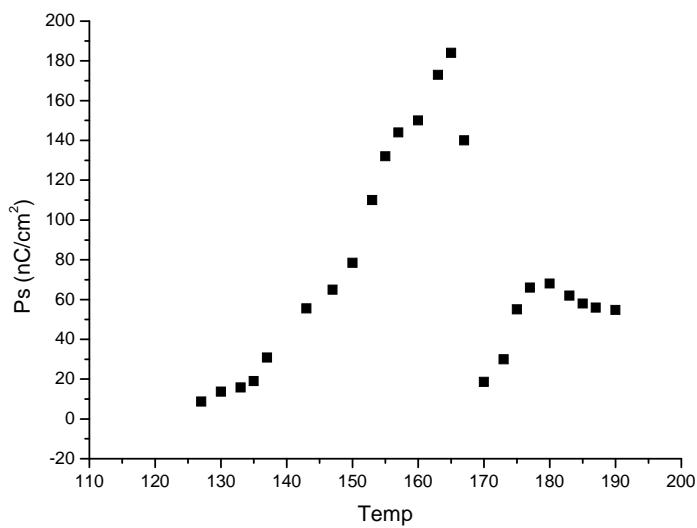


Fig.3-3-4.7 $B/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 之 Ps 值對溫度關係圖

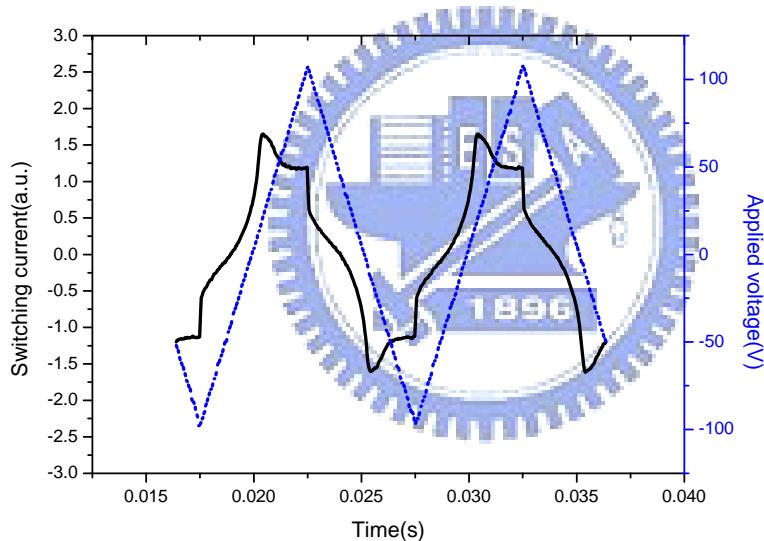


Fig.3-3-4.8 $S/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 之電流回應圖， 185°C ， 200Vpp ， 100Hz

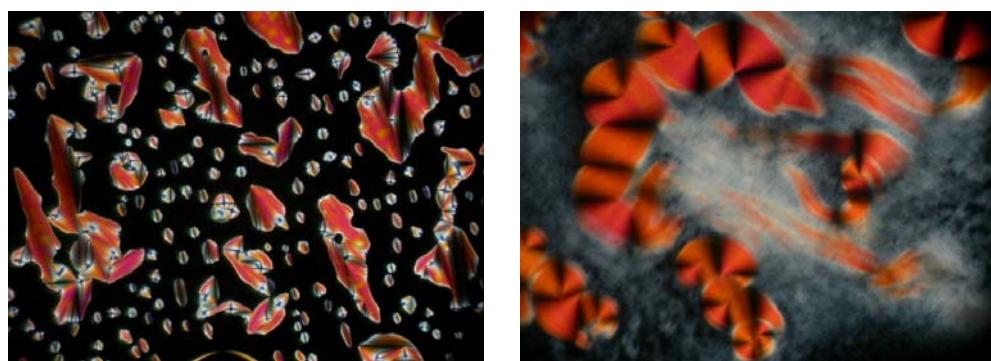


Fig.3-3-4.9 $S/R = (30/70 \text{ wt\%})$ 於 190°C 之 POM 紋理圖 (a) 0V ，(b) 200V

3-4 彎曲型分子與含矽二聚體分子混摻之探討

由於實驗室學長曾經研究過以矽氧基為連接基的二聚體分子與其他分子以氫鍵形成香蕉型分子，該分子具有鐵電的性質，且可利用控制矽氧基的個數來控制鐵電或反鐵電的行為，因此為延伸探討以矽氧基為連接基之含醯胺鍵的二聚體分子是否同樣具有鐵電的性質，本系列中成功合成出以矽氧基團作為連接基（spacer）的二聚體棒狀分子，再將之與同樣含醯胺鍵的彎曲型分子進行混摻觀察其液晶行為。

3-4-1 氢鍵判定

為瞭解此系列混摻的液晶當中是否有氫鍵的存在，透過變溫 FT-IR 的量測可發現，混摻後在 B/DI 系列中，以 $B/DI = (50/50 \text{ wt\%})$ 為例，如 Fig. 3-4-1.1(a) 所示，在 3329 cm^{-1} 處有 N-H 的特徵吸收峰，當溫度逐漸升高到液晶溫度時，分子振動加劇使得此特徵峰減弱，但仍可看出在液晶溫度時氫鍵作用力仍然存在。

而對 S/DI 系列而言，以 $S/DI = (50/50 \text{ wt\%})$ 為例，如 Fig. 3-4-1.1(b) 所示，室溫時在 3334 cm^{-1} 處有 N-H 的特徵吸收峰，當溫度逐漸升高到液晶溫度時此特徵峰雖減弱但仍然存在，證明氫鍵的確存在。

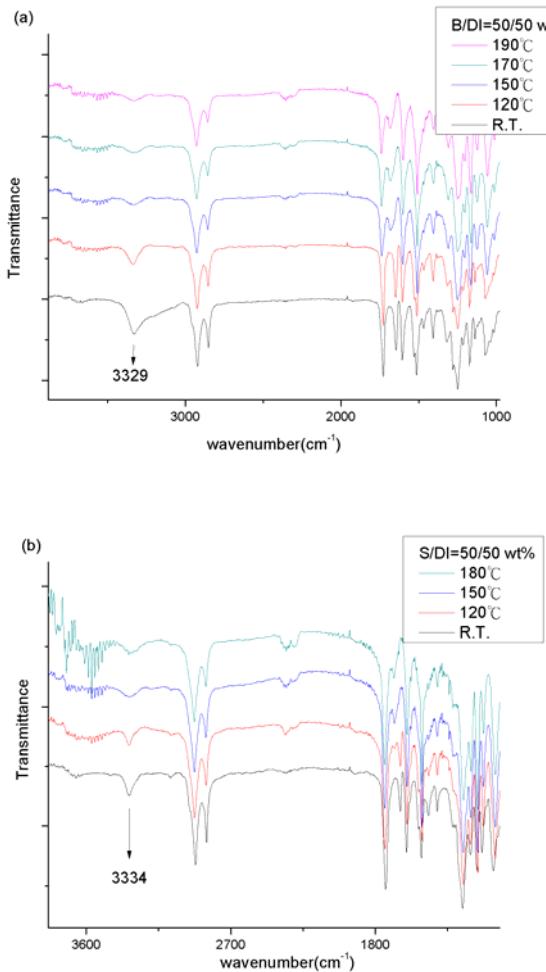


Fig. 3-4-1.1 (a) $B/DI = (50/50 \text{ wt}\%)$ 於不同溫下的 IR 疊圖 (b) $S/DI = (50/50 \text{ wt}\%)$ 於不同溫下的 IR 疊圖

3-4-2 液晶熱性質探討

將 DI、DII 與化合物 B 進行不同比例的混摻後，對含 DI 比例 50% 以下的混摻物來說有相似的性質，以 $B/DI = (70/30 \text{ wt}\%)$ 為例，其相變化序列为 $\text{Iso} - \text{X} - \text{Cr}$ ，由 isotropic 溫度緩慢降溫會先生成 chiral domain，在正交偏光片下可以看到有兩個 domain，而將偏光片旋轉 $+10^\circ$ 後兩個 domain 會一亮一暗，而旋轉 -10° 時兩個 domain 的亮暗

則會對調，可見此兩個 domain 具有相反的對掌性，見 (Fig.3-4-2.1(b)(c)(d))，而將樣品做平行配向之後可看見十字紋的紋理生成 (Fig.3-4-2.1(e))，再繼續降溫則會進入結晶相。而當 DI 分子的比例逐漸增加到 56%以上時，相變化序列變為 Iso – SmA – Cr，混摻物不再有 chiral domain 的生成，而出現扇狀的紋理圖 (Fig.3-4-2.1(f))，透過 DSC 及 XRD 的量測判斷其為層列 A 相 (SmA)，可見當混摻物中化合物 B 的比例較多時容易使混摻物排列產生對掌性的 domain，對 $B/DI = (1/1 \text{ mol ratio})$ 而言，從 isotropic state 降溫到液晶溫度時，由 POM 同樣可以觀察到扇狀的紋理的生成，判斷其為層列 A 相，如 Fig.3-4-2.1(g) 所示，可見不同矽氧基的數目並不影響所形成的液晶相種類。



對 S/DI 系列來說，混摻物 $S/DI = (70/30 \text{ wt\%})$ 沒有液晶相，但當混摻物所含 DI 的比例大於 50%之後都有層列相的出現，這個結果跟 B/DI 系列是類似的，亦即含化合物 DI 的比例越多，液晶相越顯著，但混摻比例改變時，例如當 DI 比例由 50 wt%增加到 70 wt%時，液晶溫度並沒有太大的改變僅由 $175.9 \sim 248.5^\circ\text{C}$ 變為 $174.6 \sim 248.3^\circ\text{C}$ ，可見當混摻物的層列相出現後，混摻比例已經不影響整體分子的排列。B/DI 系列及 S/DI 系列之熱性質整理於 Table. 3-4-2.1 及 3-4-2.2。

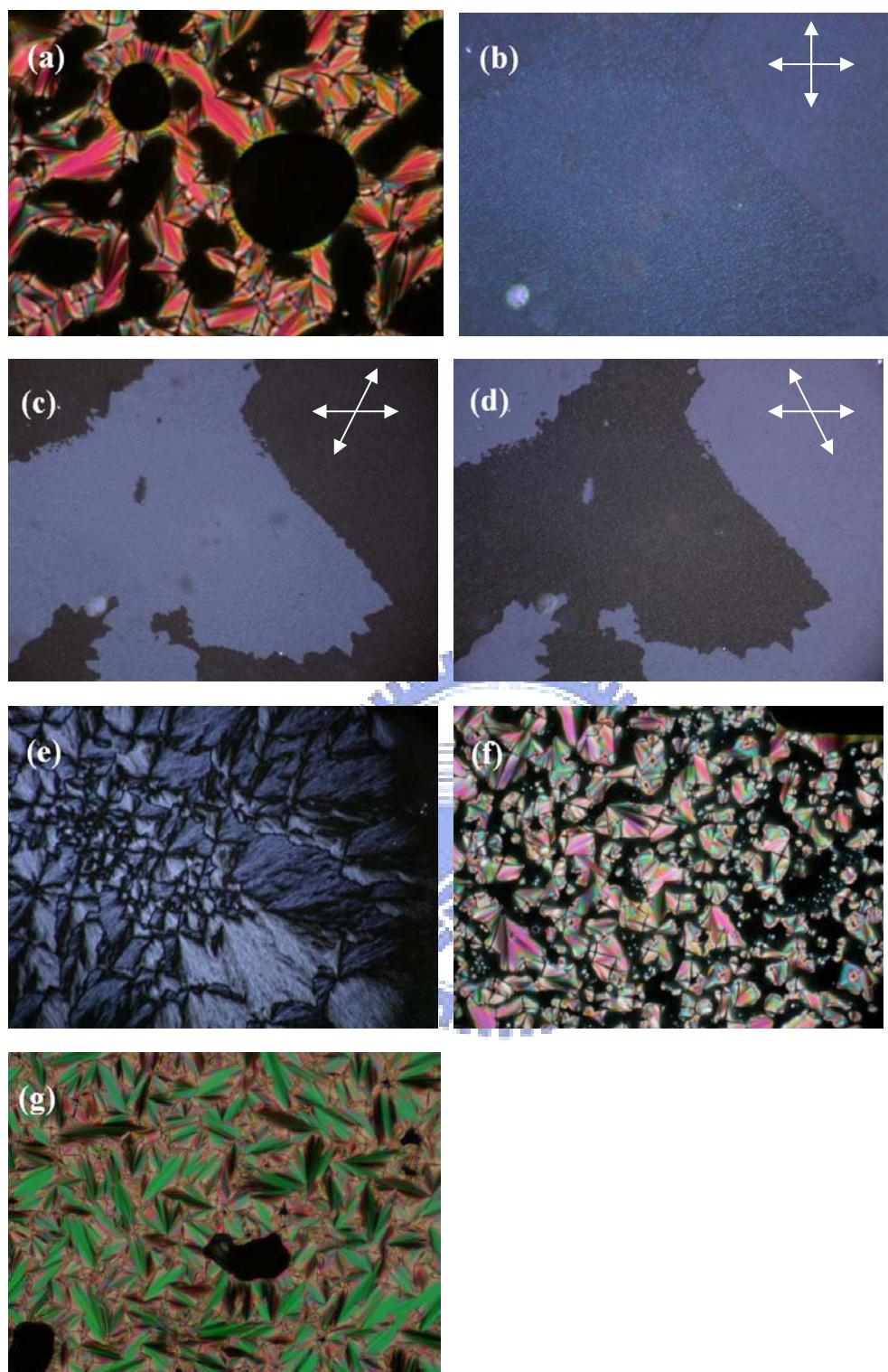


Fig. 3-4-2.1(a) 化合物 DI 的扇狀紋理 (240°C)，(b)(c)(d) $\text{B/DI} = (70/30 \text{ wt}\%)$ 於 X 相時的 chiral domain，偏光片分別為為正交、旋轉 $+10^{\circ}$ 、旋轉 -10° (190°C)，(e) $\text{B/DI} = (70/30 \text{ wt}\%)$ 於 X 相時的紋理圖 (191°C)，(f) $\text{B/DI} = (30/70 \text{ wt}\%)$ 的扇狀紋理圖 (175°C)，(g) 化合物 DII 於 250°C

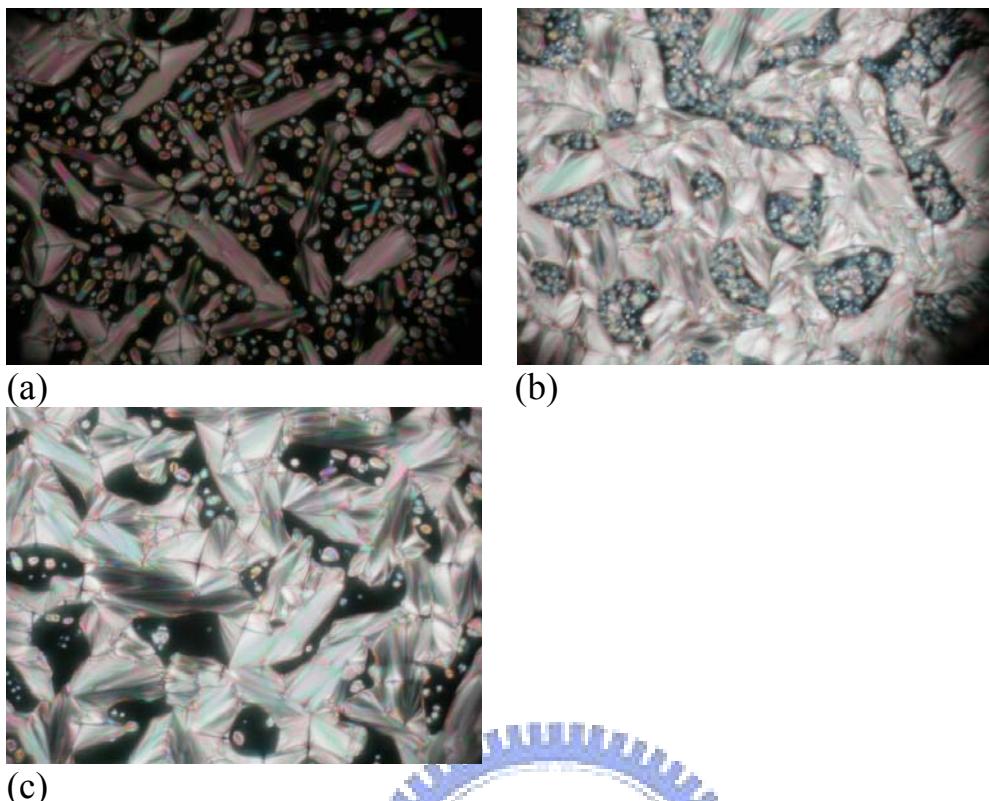


Fig.3-4-2.2 S/DI 系列混摻物 POM 紋理圖 (a)S/DI = (50/50 wt%) , 220 °C , (b) S/DI = (1/1 mol ratio) , 200°C , (c) S/DI = (30/70 wt%) , 220°C

Table 3-4-2.1 B/DI 系列相轉移溫度及熱焓值

Compound	Phase sequence (°C, [Jg ⁻¹]) ^a
B/DI = (70/30 wt%)	Cr₁ 103.5[5.5] Cr₂ 162.9[4.9] Cr₃ 182.5 X 193.2[34.9] ^b Iso Iso 186.0[-34.8] ^b X 179.9 Cr₃ 151.3[-6.8] Cr₂ 102.0[-5.4] Cr₁
B/DI = (50/50 wt%)	Cr₁ 103.7[4.2] Cr₂ 162.1[9.4] X 184.3[23.9] Iso 177.9[-27.2] X 153.8[-9.5] Cr₂ 102.3[-3.4] Cr₁ Cr₁ 103.0[1.0] Cr₂ 160.9[6.3] Cr₃ 184.4[18.7] SmA 220.1 ^c Iso
B/DI = (44/56 wt%) (1/1 mol ratio)	Iso 209.6 ^c SmA 176.6[-18.5] Cr₃ 153.5[-8.1] Cr₂ 101.5[-2.1] Cr₁ Cr₁ 103.7[1.8] Cr₂ 167.2[21.2] Cr₃ 181.1[13.0] SmA 240.2 ^d
B/DI = (30/70 wt%)	Iso 235.0 ^d SmA 169.7[-12.9] ^c Cr₃ 159.7[-14.6] Cr₂ 102.6[-1.6] Cr₁

DI	Cr 170.6[59.4] SmA 247.5[9.1] Iso Iso 228.2[-10.7] SmA 144.9[-16.8] Cr Cr 174.3[39.5] SmA 273.8 ^d Iso
DII	Iso 263.8 ^d SmA 166.1[-34.1] Cr Cr 183.3[40.1] ^c SmA 246.7 ^d Iso
B/DII =(1/1 mol ratio)	Iso 215.0 ^d SmA 175.4[-31.9] Cr

^a 相轉移溫度 (°C) 及熱焓值 (Jg⁻¹ , 示於[]中) 由 DSC 以 5°C/min 的速率測量 , X = undefined LC phase ; Cr = crystal state ; Iso=isotropic phase ; SmC = smectic C phase

^b 热焓值為 Cr₃ → X 及 X → Iso 之總和

^c overlapping peaks

^d phase transition observed by pom only

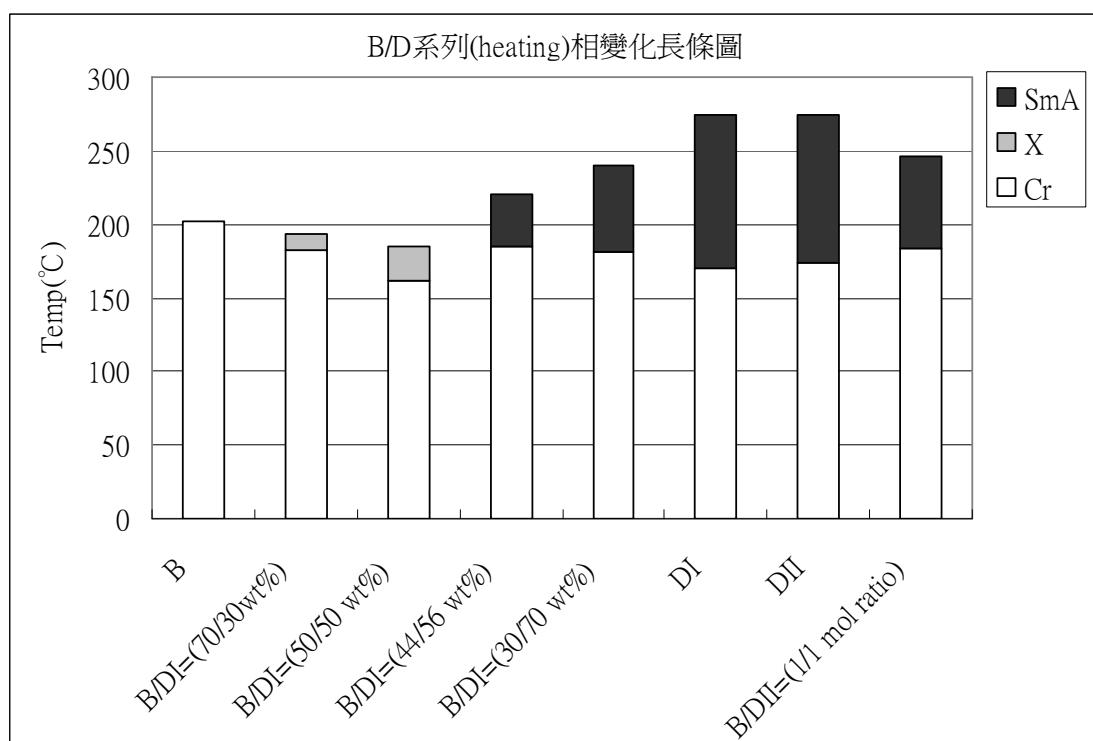


Fig. 3-4-2.2 B/D 系列升溫相變化長條圖 , Cr 表結晶態 , X 表無法確定相 , SmA 表層列 A 相

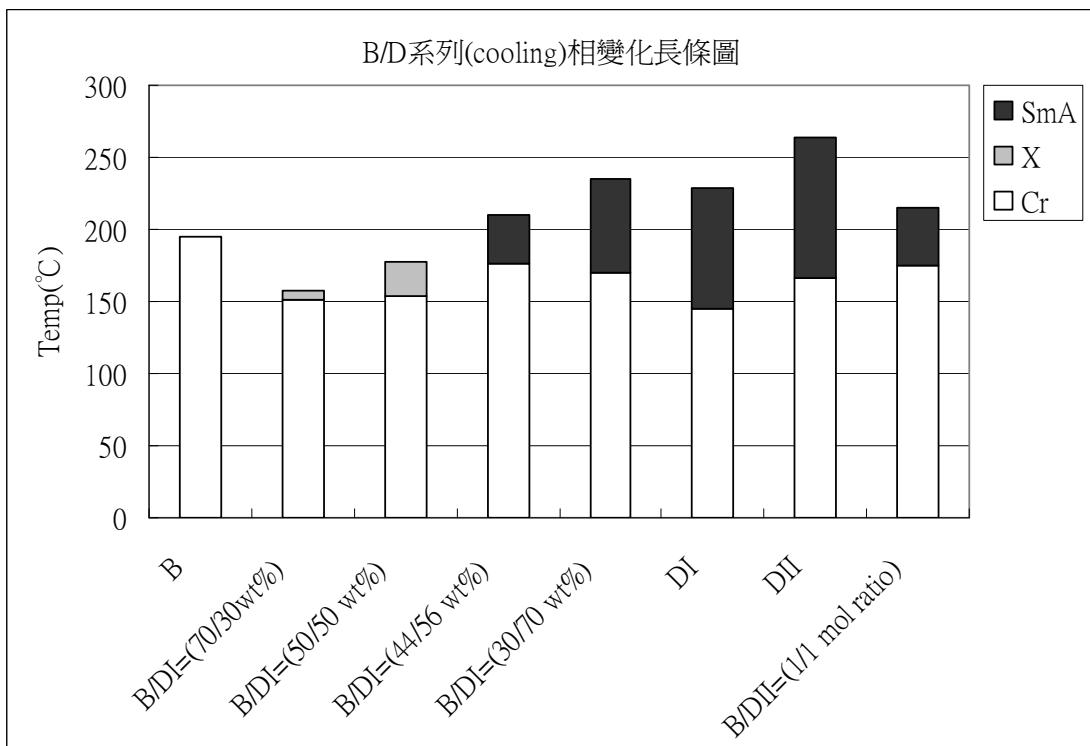


Fig. 3-4-2.3 B/D 系列降溫相變化長條圖，Cr 表結晶態，X 表無法確定相，SmA 表層列 A 相

Table 3-5-2.2 S/DI 系列相轉移溫度及熱焓值

Compound	Phase sequence (°C, [Jg ⁻¹]) ^a
S	Cr 104.4[40.5] SmCP 114.9[21.5] Iso Iso 109.5[-21.2] SmCP 79.6[-38.3] Cr Cr₁ 101.7[42.6] Cr₂ 167.9[9.8] Iso
S/DI = (70/30 wt%)	Iso 154.8[-7.9] Cr₃ 107.1[-12.2] Cr₂ 76.4[-14.7] Cr₁ Cr₁ 100.6[19.1] ^b Cr₂ 166.0[17.7] Cr₃ 175.9[1.9] SmA 248.5 ^c Iso Iso 238.1 ^c SmA 155.9[-23.5] ^b Cr₃ 103.4[-5.4] Cr₂ 73.8[-6.8] Cr₁
S/DI = (50/50 wt%)	Cr₁ 107.6[17.4] ^b Cr₂ 173.5[25.8] SmA 222.8 ^c Iso Iso 212.3 ^c SmA 138.8[-8.0] Cr₂ 99.7[-3.7] Cr₁
S/DI = (44/56 wt%)	Cr₁ 95.4[9.8] ^b Cr₂ 127.6[1.0] Cr₃ 163.9[19.7] Cr₄ 174.6[5.3] SmA 248.3 ^c Iso
(1/1 mol ratio)	

Iso 223.1^c **SmA** 154.3[-11.7] **Cr₃** 96.3[-0.9]

Cr₂ 69.5[-2.0] **Cr₁**

DI **Cr** 170.6[59.4] **SmA** 247.5[9.1] **Iso**

Iso 228.2[-10.7] **SmA** 144.9[-16.8] **Cr**

^a 相轉移溫度 (°C) 及熱焓值 (Jg⁻¹，示於[]中) 由 DSC 以 5°C/min 的速率測量，X = undefined LC phase；Cr = crystal state；SmCP = polar smectic phase；Iso = isotropic phase

^b overlapping peaks

^c phase transition observed by pom only

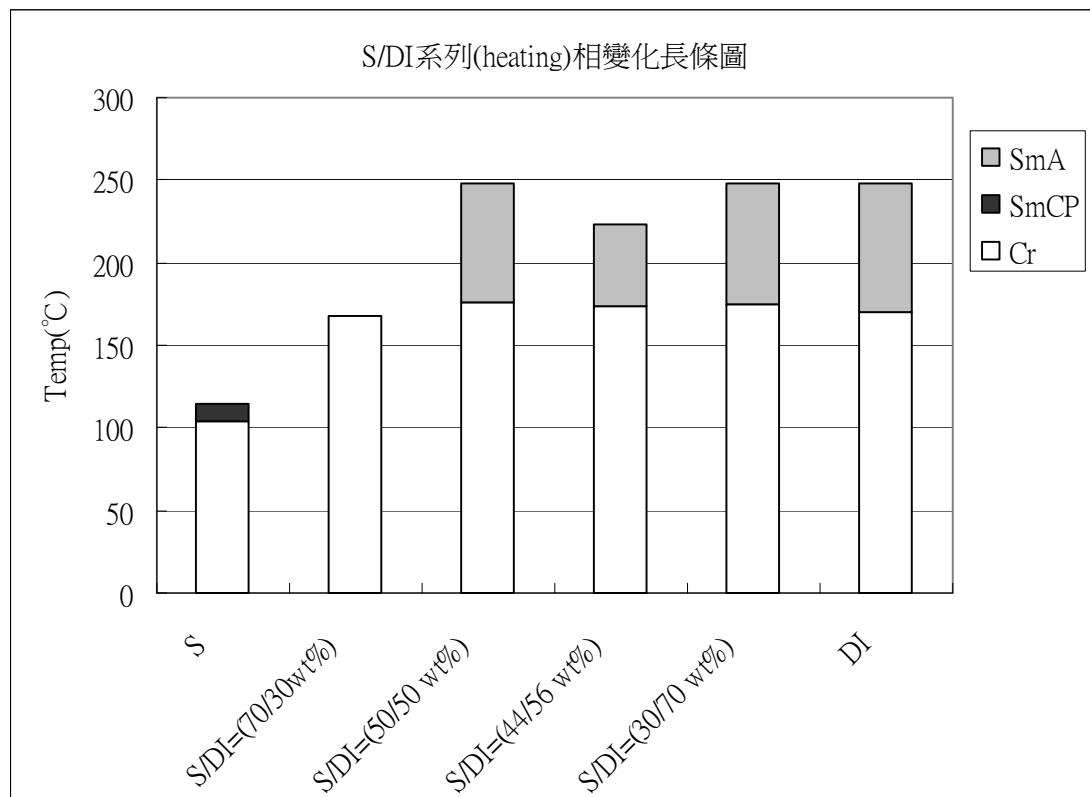


Fig. 3-4-2.4 S/DI 系列降溫相變化長條圖，Cr 表結晶態，SmCP 表極性層列 C 相，SmA 表層列 A 相

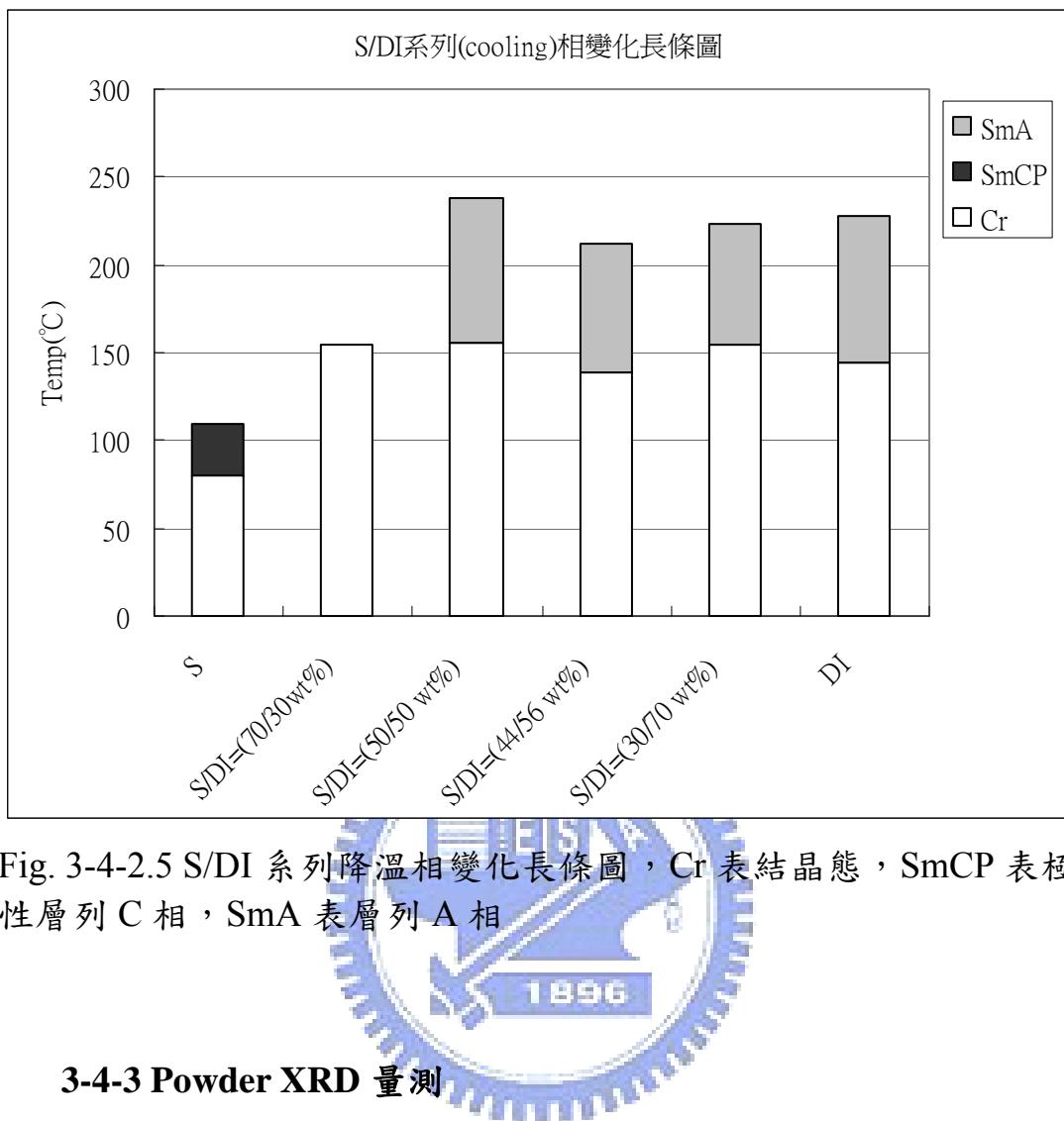


Fig. 3-4-2.5 S/DI 系列降溫相變化長條圖，Cr 表結晶態，SmCP 表極性層列 C 相，SmA 表層列 A 相

3-4-3 Powder XRD 量測

將 B/D 及 S/D 系列之混摻物進行 XRD 量測之結果整理於 Table 3-4-3.1 及 3-4-3.2。由結果可看出，對 B/DI 系列而言，混摻物 $B/DI = (70/30 \text{ wt}\%)$ 及 $B/DI = (50/50 \text{ wt}\%)$ 沒有層列相，在 X 相溫度得到的 XRD 圖譜在小角處除了一根主要的繞射峰之外還可以看到(200)及(300)的繞射峰，同時在廣角處有一強度較弱的繞射峰出現，如 Fig.3-5-3.1 所示，代表這個相具有高度的規律性。而當化合物 DI 所含的比例上升到 56 wt%以上時，亦即以 B 與 DI 的混摻比例為 1:2

莫耳比為一分界點，開始出現層列 A 相，以 $B/DI = (30/70 \text{ wt\%})$ 為例，如 Fig.3-5-3.2 所示，小角處有一主要的繞射峰，廣角處則是寬廣的繞射峰，將 2-theta 值進行計算可得到 $d\text{-spacing}$ 值為 39.9\AA ，而對於不同混摻比例的混摻物來說，當所含的 DI 比例上升可使液晶相溫度範圍變廣，但 $d\text{-spacing}$ 却幾乎沒有改變皆為 40\AA 左右，幾乎等於化合物 DI 自身的 $d\text{-spacing}$ (40.8\AA)，可見化合物 DI 影響此系列的分子排列較化合物 B 來的大。而對於混摻物 $B/DII = (1/2 \text{ mol ratio})$ 來說也是同樣的具有層列 A 相如 Fig.3-4-3.3 所示，計算得其 $d\text{-spacing}$ 為 40.2\AA 。

對於 S/DI 系列來說，含 DI 比例在 50wt\% 以上的混摻物都具有層列 A 相，以 $S/DI = (30/70 \text{ wt\%})$ 為例見 Fig.3-4-3.4 所示，小角處(100 2-theta 值為 1.97°)計算得其 $d\text{-spacing}$ 為 38.9\AA ，比較不同比例的混摻物可發現此系列混摻物的 $d\text{-spacing}$ 與 B/DI 系列相同皆不受混摻比例的影響，都是 38.9\AA 左右。

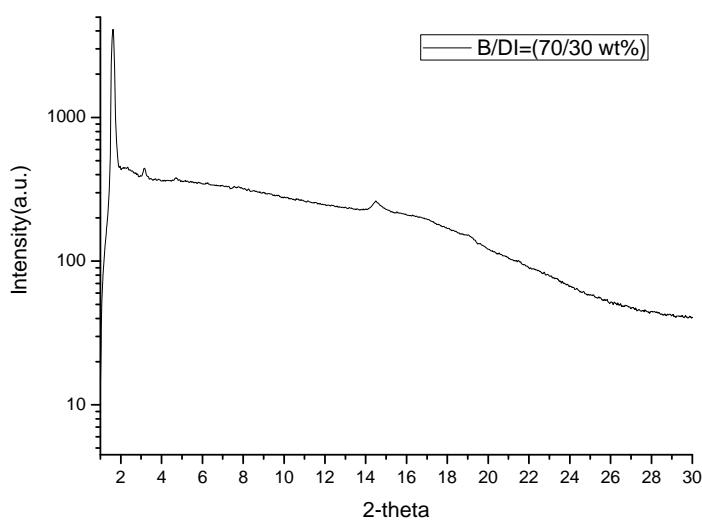


Fig. 3-4-3.1 B/DI = (70/30 wt%) 之 XRD 圖

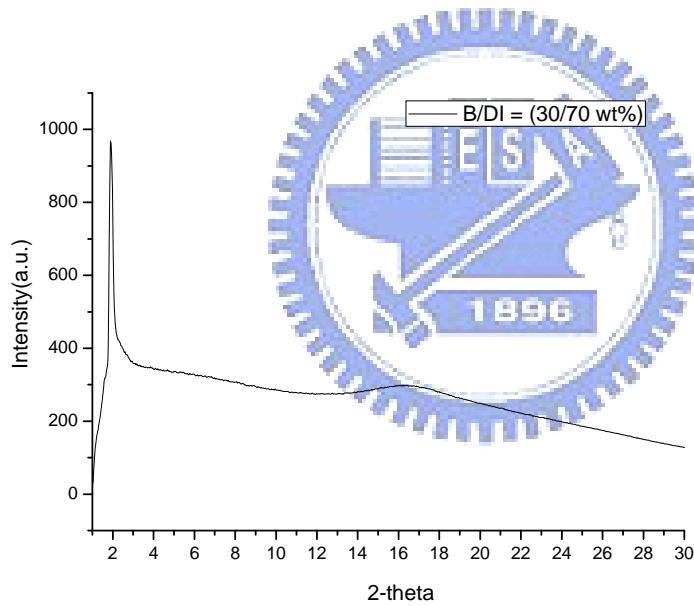


Fig. 3-4-3.2 B/DI = (30/70 wt%) 之 XRD 圖

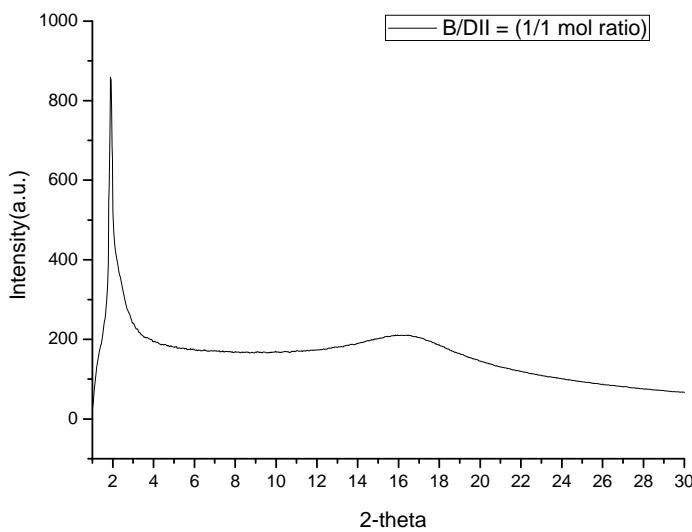


Fig. 3-4-3.3 B/DII = (1/1 mol ratio) 之 XRD 圖

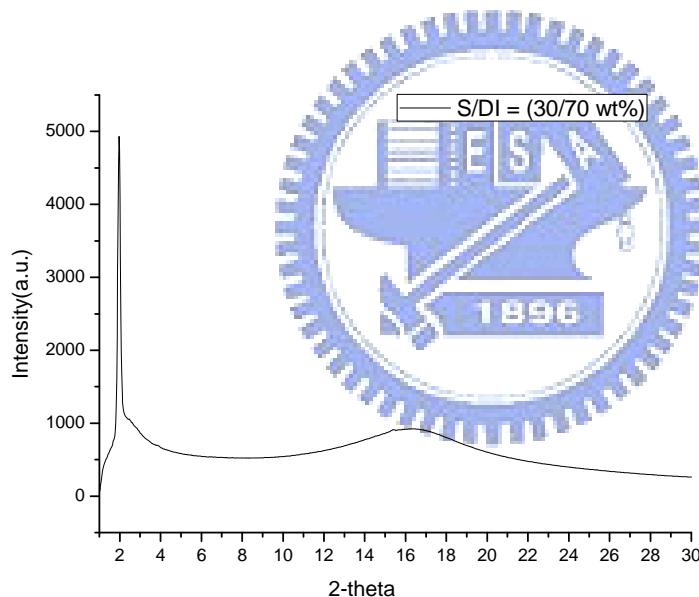


Fig. 3-4-3.4 S/DI = (30/70 wt%) 之 XRD 圖

Table 3-4-3.1 B/D 系列 d-spacing 列表

Compound	Phase	Miller index	d-spacing/Å	Molecular length/Å
B	B_x	100	49.0	60.5
DI	SmA	100	40.1	69.2
DII	SmA	100	40.8	72.2
		200	20.3	

B/DI = (70/30 wt%)	—	—	—
B/DI = (50/50 wt%)	—	—	—
B/DI = (44/56 wt%) (1/1 mol ratio)	SmA	100	40.2
B/DI = (30/70 wt%)	SmA	100	39.9
B/DI = (1/1 mol ratio)	SmA	100	40.2

Table 3-4-3.2 S/DI 系列 d-spacing 列表

Compound	Phase	Miller index	d-spacing/Å	Molecular length/Å
S	SmCP	100	35.7	57.6
DI	SmA	100	40.1	69.2
S/DI = (70/30 wt%)	—	—	—	—
S/DI = (50/50 wt%)	SmA	100	38.9	
S/DI = (44/56 wt%) (1/1 mol ratio)	SmA	100	38.8	
S/DI = (30/70 wt%)	SmA	100	38.9	

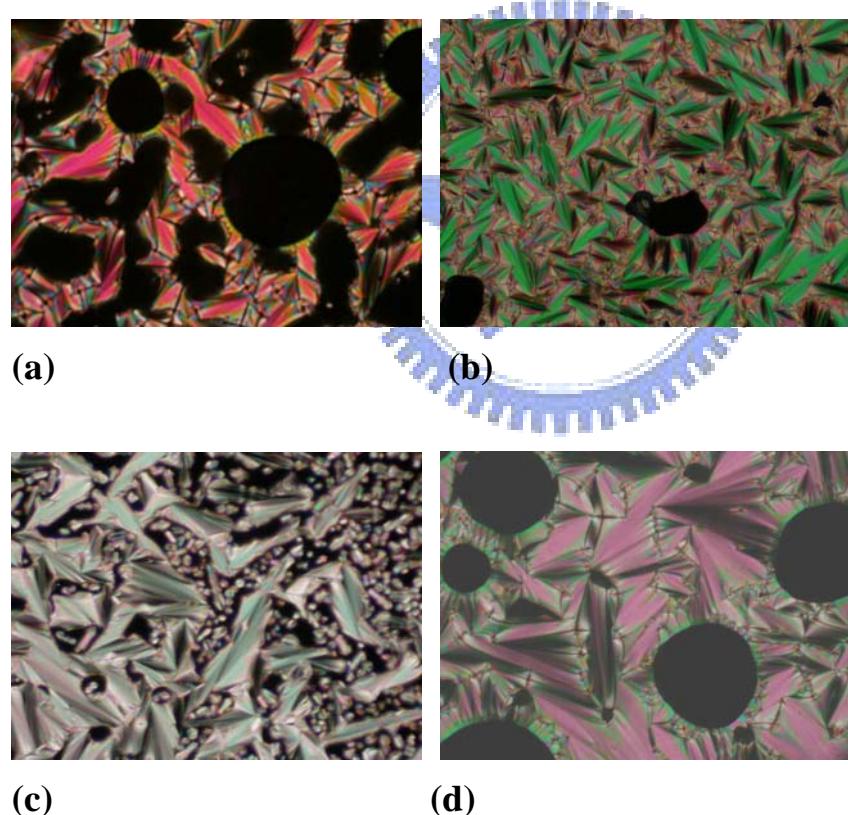
3-4-5 光電量測

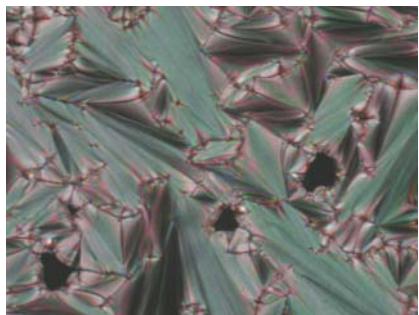
將 B/DI 系列及 S/DI 系列之混摻物灌入 $4.25 \mu\text{m}$ 之反平行配向的液晶空盒中，施加三角波進行光電量測的結果發現此兩系列皆沒有回

應電流產生，而三個進行混摻的化合物中，化合物 B、DI 皆不具有自發極化值，而化合物 S 雖然具有極性層列 C 相 (SmCP)，但經混摻後卻只是一般的層列相，而沒有鐵電或反鐵電的性質，從 XRD 結果可看出此系列的分子排列是以 DI 為主體，因此對 S/DI 系列而言亦沒有鐵電或反鐵電的性質。

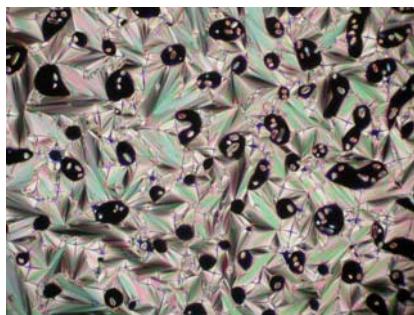
3-5 棒狀分子與含矽二聚體分子混摻之探討

3-5-1 液晶熱性質探討





(e)



(f)



(g)

Fig. 3-5-1.1 D/R 系列於液晶相時 POM 圖 (a)DI, 220°C, (b)DII, 230°C, (c)DI/R = (70/30 wt%), 230°C, (d) DI/R = (50/50 wt%), 220°C, (e) DI/R = (30/70 wt%), 220°C, (f)DII/R = (1/2 mol ratio), 220°C, (g)R, 200°C

透過 POM 的觀察可以發現，純物質 DI 及 DII 結構上只差在矽基的長度不同，皆可觀測到扇狀紋理（見 Fig. 3-5-1.1(a)(b)）及 homeotropic，代表此液晶相層列 A 相，以溫度來說，DI 的澄清點為 247.5°C 較 DII 的 273.8°C 來的低，而棒狀分子 R 同樣也可觀測到扇狀的紋理，其澄清點則較 DI 及 DII 都要低，為 224.0°C。

混摻後的混合物由 isotropic state 緩慢冷卻進入液晶相之後也都可以觀察到扇狀的紋理，如 Fig.3-5-1.1 所示，再搭配 XRD 鑑定確認其為 SmA 相。

D/R 系列熱性質整理如 Table 3-5-1.1，液晶相變化長條圖見 Fig.

3-5-1.2 及 3-5-1.3，由相變化長條圖可清楚的看見，混摻物的液晶相溫度及溫寬都介於兩純物質的中間，以 $DI/R = (70/30 \text{ wt\%})$ 為例，DI 的液晶相範圍是 $170.6 \sim 247.5^\circ\text{C}$ ，R 則是 $185.4^\circ\text{C} \sim 224.0^\circ\text{C}$ ，而混摻後則變成 $178.4 \sim 235.1^\circ\text{C}$ ，溫寬則是由混摻前的 76.9°C 及 38.6°C 變為 56.7°C ，對不同比例的混摻物來說，當 R 的比例從 30 wt\% 增加到 70 wt\% 時，澄清點從 235.1 下降到 228.3 ，而液晶溫寬則是由 56.7°C 變成 47.9 ，可見混入化合物 R 雖然有助於降低液晶溫度，但同時也使的液晶溫度寬度變的比較窄。

Table 3-5-1.1 D/R 系列相轉移溫度及熱焓值

Compound	Phase sequence ($^\circ\text{C}$, $[\text{Jg}^{-1}]$) ^a
DI	Cr $170.6[59.4]$ SmA $247.5[9.1]$ Iso Iso $228.2[-10.7]$ SmA $144.9[-16.8]$ Cr Cr $178.4[32.1]^b$ SmA $235.1[7.8]$ Iso
$DI/R = (70/30 \text{ wt\%})$	Iso $227.0[-4.6]$ SmA $156.5[-17.8]$ Cr Cr $179.5[39.8]^b$ SmA $231.2[10.1]$ Iso
$DI/R = (50/50 \text{ wt\%})$	Iso $224.6[-10.7]$ SmA $159.0[-24.2]$ Cr Cr $180.4[47.4]^b$ SmA $228.3[11.4]$ Iso
$DI/R = (30/70 \text{ wt\%})$	Iso $226.8[-10.7]$ SmA $161.2[-37.8]$ Cr
$DII/R = (54/46 \text{ wt\%})$ (1/2 mol ratio)	Cr₁ $122.1[4.1]$ Cr₂ $180.2[38.4]^b$ SmA $239.9[7.4]$ Iso Iso $232.2[-10.0]$ SmA $156.8[-31.7]$ Cr

DII	Cr 174.3[39.5] SmA 273.8^d Iso Iso 263.8^d SmA 166.1[-34.1] Cr Cr 185.4[75.8]^b SmAP 224.0[10.7] Iso
R	Iso 223.2[-10.0] SmAP 166.3[-45.2]^b Cr

^a 相轉移溫度 (°C) 及熱焓值 (Jg⁻¹，示於[]中) 由 DSC 以 5°C/min 的速率測量，Cr = crystal state；SmAP = polar smectic A phase；Iso = isotropic phase

^b overlapping peaks

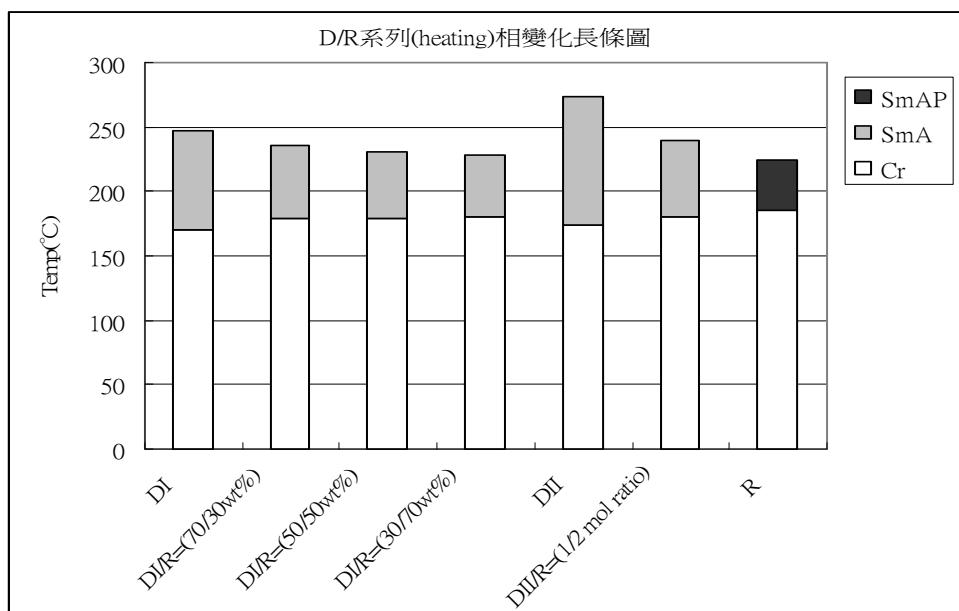


Fig. 3-5-1.2 D/R 系列升溫相轉移溫度

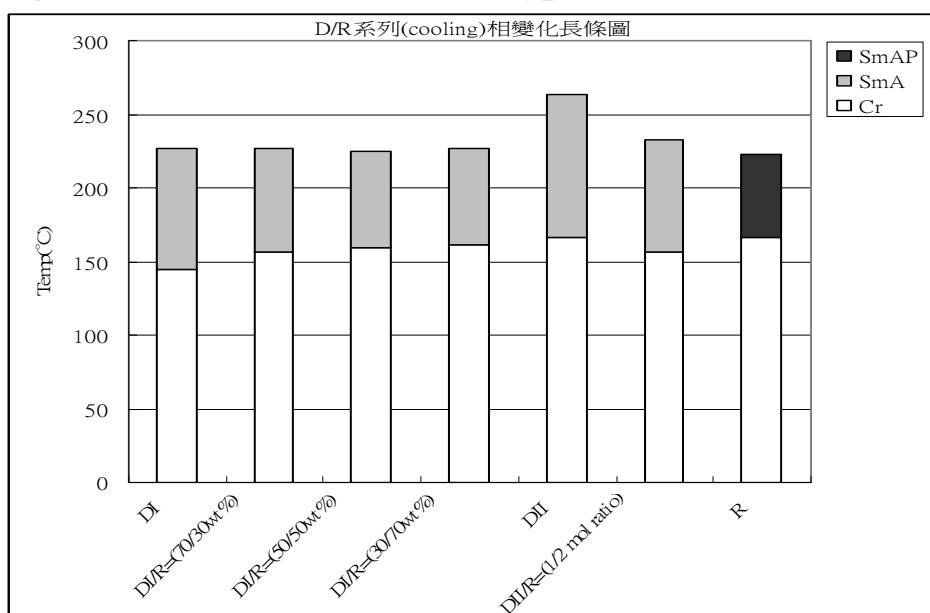


Fig. 3-5-1.3 D/R 系列降溫相轉移溫度

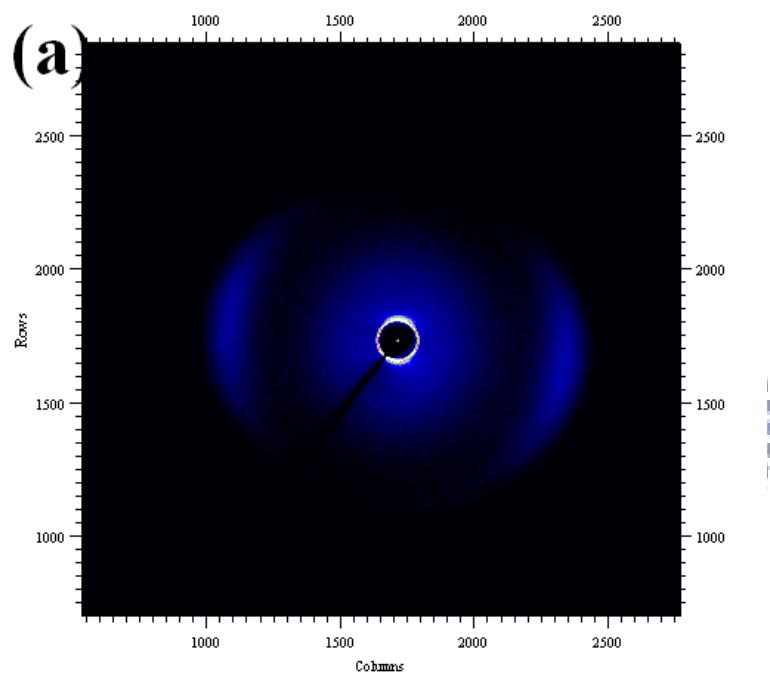
3-5-2 Powder XRD 量測

D/R 系列之 d-spacing 整理如 Table 3-5-2.1，本系列的混摻物都具有液晶層列相，雖然由 XRD 所得到的 d-spacing 值小於兩純物質的分子長度，但由 POM 所觀測到的紋理圖為 SmA 的扇狀紋理，再加上 d-spacing 相當接近分子模擬所得的半分子長度，因此推測此系列混摻物的排列是分子長軸垂直層平面的層列 A 相 (SmA)。再觀察不同比例的混摻物可以發現，混摻比例對 d-spacing 的影響並不大，隨著棒狀分子 R 的比例增加，由 30 wt% 增加到 70 wt% 時，d-spacing 僅略為下降由 37.8\AA 變為 36.2\AA ，這是因為此系列分子的排列是主要是以 DI 為主體的層列相，因此加入棒狀分子不會造成層的排列上有很大的改變。以 $\text{DI/R} = (50/50 \text{ wt\%})$ 為例，由 XRD 圖 (Fig. 3-5-2.1) 可看出在小角處有一個尖銳的訊號峰，而廣角處則有一寬廣的訊號峰，這是典型的層列相的特徵，再者由廣角處繞射峰弧 (arc) 的方向與小角繞射峰弧的方向幾乎正交可看出層內分子長軸的排列是垂直層的平面，故其為層列 A 相。同時在小角範圍內只有一根主要的繞射峰，沒有其他的訊號出現也代表此系列混摻物皆為均勻混合。對混摻物 $\text{DII/R} = (1/2 \text{ mol ratio})$ 來說，由於 DII 的分子長度較 DI 來的長，因此與 R 進行混摻後所得到的 d-spacing 也較 DI/R 系列來的大一些。

Table 3-5-2 D/R 系列 d-spacing 列表

Compound	Phase	Miller	d-spacing/ \AA	Molecular
----------	-------	--------	-------------------------	-----------

		index		length/Å
DI	SmA	100	40.1	69.2
R	SmA	100	35.6	33.7
DII	SmA	100	40.7	72.2
DI/R = (70/30 wt%)	SmA	100	37.8	
DI/R = (50/50 wt%)	SmA	100	36.8	
DI/R = (30/70 wt%)	SmA	100	36.2	
DIII/R = (1/2 mol ratio)	SmA	100	38.2	



(b)

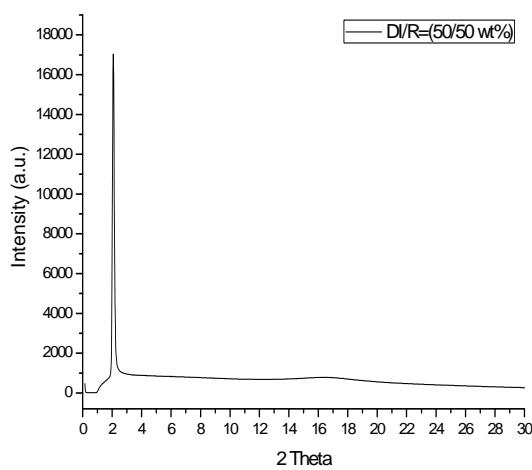


Fig. 3-5-2.1 $DI/R = (50/50 \text{ wt\%})$ 於 190°C 時的 XRD 圖 (a) 2-D pattern
(b) 1-D pattern

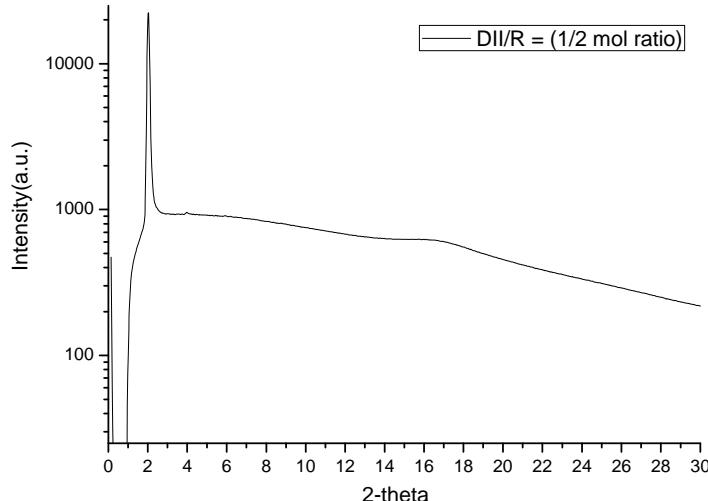


Fig.3-5-2.2 $DII/R = (1/2 \text{ mol ratio})$ 之 XRD 圖

3-5-3 光電量測

將 DI/R 系列之混摻物灌入 $4.25 \mu\text{m}$ 之反平行配向的液晶空盒中，施加三角波進行光電量測的結果發現沒有回應電流產生，雖然棒狀分子 R 本身具有極性層列 A 相 (SmAP)，但推測是因為此系列混摻物的分子排列使分子的偶極被抵銷掉因此不存在巨觀的偶極，故無法量測到自發極化值。

3-6 結論

本實驗成功合成出具有醯胺鍵的彎曲型及棒狀分子，其中彎曲型分子 B 具有高度規律且有對掌性的相，推測是因為自身醯胺鍵使的分

子間有氫鍵的鍵結因此堆疊非常規則，而棒狀分子 R 由 XRD 及光電量測的結果認為它是極性層列 A 相，具有自發極化值，而二聚體分子 DI 及 DII 可視為兩個棒狀分子 R 以矽氧基做連接，其液晶相為單純的層列 A 相，並沒有鐵電的性質。最後再將這些分子進行混摻探討可以分成幾個部分，彎曲型分子混摻棒狀分子、彎曲型分子混摻二聚體分子及棒狀分子混摻二聚體分子，將其以不同比例做混摻並進行了 POM、DSC、XRD 及光電量測。對 B/R 及 S/R 系列來說可能是因為醯胺鍵的氫鍵使得分子堆疊緊密，因此混摻後當 R 的比例達到 70 wt% 才能得到液晶相，對 B/DI 系列來說，含彎曲型分子 50wt% 以上混摻物無法得到層列相，其餘比例混摻後皆得到 SmA 相，且 d-spacing 幾乎與混摻比例無關，約等於純 DI 分子的 d-spacing，而此系列混摻物的液晶溫度寬度則隨著化合物 DI 的增加而增加，顯示化合物 DI 對此系列混摻物的影響較大，而 S/DI 系列所得到的結果與 B/DI 系列類似，都是 DI 影響混摻物較大，最後對於 DI/R 系列來說，兩純物質都具有 SmA 相，混摻後全系列的混摻物也都得到 SmA 相，d-spacing 與混摻比例的關係則是隨著 R 的增加而減少，但此一關係並非線性關係，同時此一系列也無法得到鐵電或反鐵電的性質。

参考文献

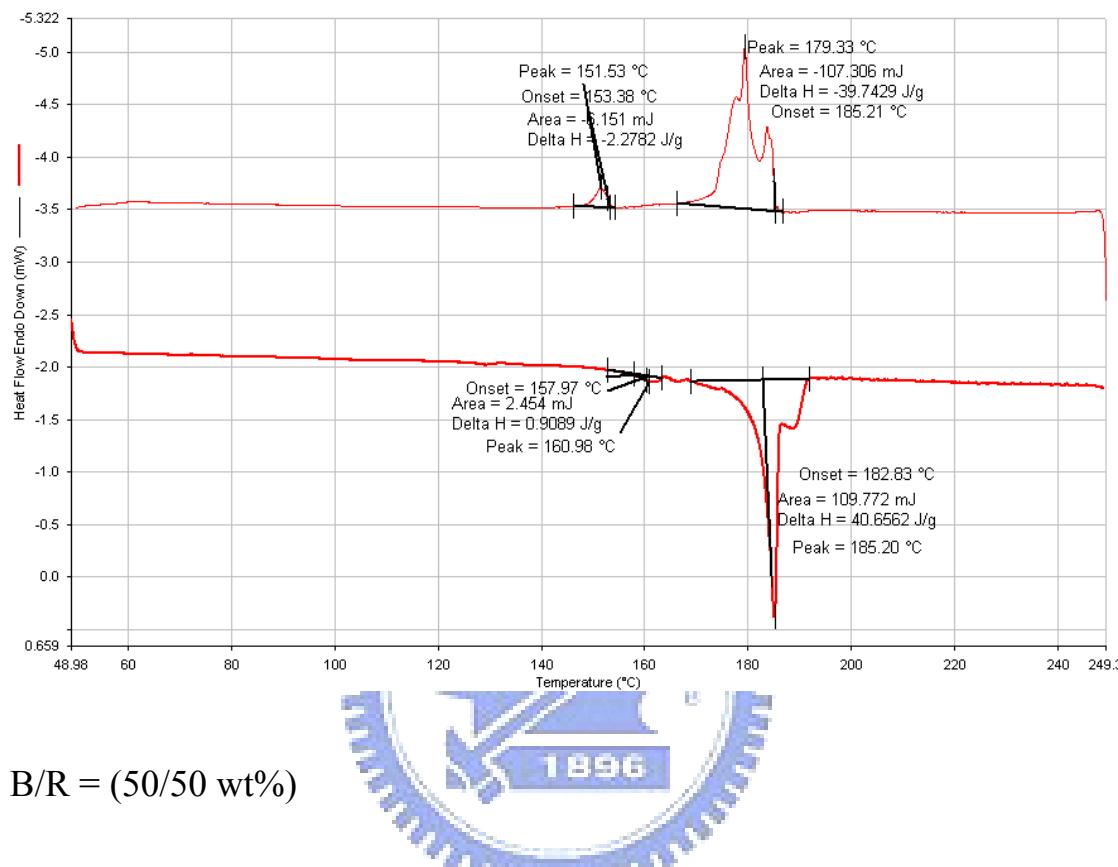
- [1] R. B. Meyer, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. (Fr.) Lett.*, 1975, **36**, L 69.
- [2] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**, L 729.
- [3] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* 1980, **36**, 899.
- [4] S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics*, 2004, **301**, 15.
- [5] 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.
- [6] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J.E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, D.M. Walba, *Science*, 1997, **278**, 1924.
- [7] R. Amaranathe Reddy, M. W. Schroder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl and W. Weissflog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 774.
- [8] R. Amaranathe Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907.
- [9] G. Pelzl, M. G. Tamba, S. Findeisen-Tandl, M. W. Schroder, U. Baumeister, S. Diele and W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3017
- [10] J. Thisayukta, Y. Nakayama and J. Watanabe, *Liq. Cryst.*, 2000, **27**, 1129.
- [11] (a) M. W. Schröder, S. Diele, G. Pelzl, U. Dunemann, H. Kresse and W. Weissflog, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 1877; (b) M. W. Schröder, G. Pelzl, U. Dunemann and W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 2004, **31**, 633; (c) U. Dunemann, M. W. Schröder, G. Pelzl, S. Diele and W. Weissflog, *Liq. Cryst.*, 2005, **32**, 151.
- [12] Y. Takanishi, M. Toshimitsu, M. Nakata, N. Takada, T. Izumi, K. Ishikawa, H. Takezoe, J. Watanabe, Y. Takahashi and A. Iida, *Phys. Rev. E*, 2006, **74**, 051703.
- [13] W. Weissflog, C. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth, *Proc. SPIE: Int. Soc. Opt. Eng.* 1998, **14**, 3319
- [14] (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.

- [15] Nélida Gimeno, M. Blanca Ros, and José Luís Serrano., *Chem. Mater.* 2008, **20**, 1262.
- [16] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kruth, G. Pelzl and C. Tschiershiva, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2408.
- [17] C. Keith, R. Amaranathe Reddy, H. Hahn, H. Lang, and C. Tschiershiva, *Chem. Commun.*, 2004, 1898.
- [18] G. Dantlgraber, S. Diele, and C. Tschiershiva, *Angew. Chem. Commun.*, 2002, 2768.
- [19] T. Kato, J M J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8533.
- [20] T. Kato, *Structure & Bonding*, **96** ; Berlin :Springer2 Verlag, 2000, 85.
- [21] A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, *Macromolecules*, 1989, **11**, 243.
- [22] T. Kato and J. Frechet, *Macromolecules* ,1989, **22**, 3818.
- [23] C. Fouqueny, J. M. Lehn and A. M. Levelut, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 254.
- [24] H. Bernhardt, W. Weissflog, and H. Kresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 874.
- [25] T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto and K. Kishikawa, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3449.
- [26] T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto and K. Kishikawa, *Chem., Matter.*, 2004, **16**, 2330.
- [27] (a) Mitsunobu. *O. Synthesis* 1981, **1**. (b) Castro, B. R. *Org. React.* 1983, **29**, 1. (c) Ahn, C.; Correia, R.; DeShong, P. *J. Org. Chem.* 2002, **67**, 1751.
- [28] (a) Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, **108**, 7228. (b) Lewis, L. N. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 5998. (c) Britcher, L. G.; Kehoe, D. C.; Matisons, J. G.; Swincer, A. G. *Macromolecules* 1995, **28**, 3110.
- [29] L. C. Chan, and B. G. Cox, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 8863.
- [30] K. Kishikawa, N. Muramatsu, S. Kohmoto, K. Yamaguchi, and M. Yamamoto, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3443.
- [31] G. G. Nair, C. A. Bailey, S. Taushanoff, K. Fodor-Csorba, A. Vadja, Z. Varga, A. Bo'ta, and A. Ja'kli, *Adv., Mater.*, 2008, **20**, 3138.
- [32] K. Kishikawa, S. Nakahara, Y. Nishikawa, S. Kohmoto, and M. Yamamoto, *J. AM. CHEM. SOC.*, 2005, **127**, 2565.
- [33] J. Thisayukta, H. Takezoe, and J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 3277.

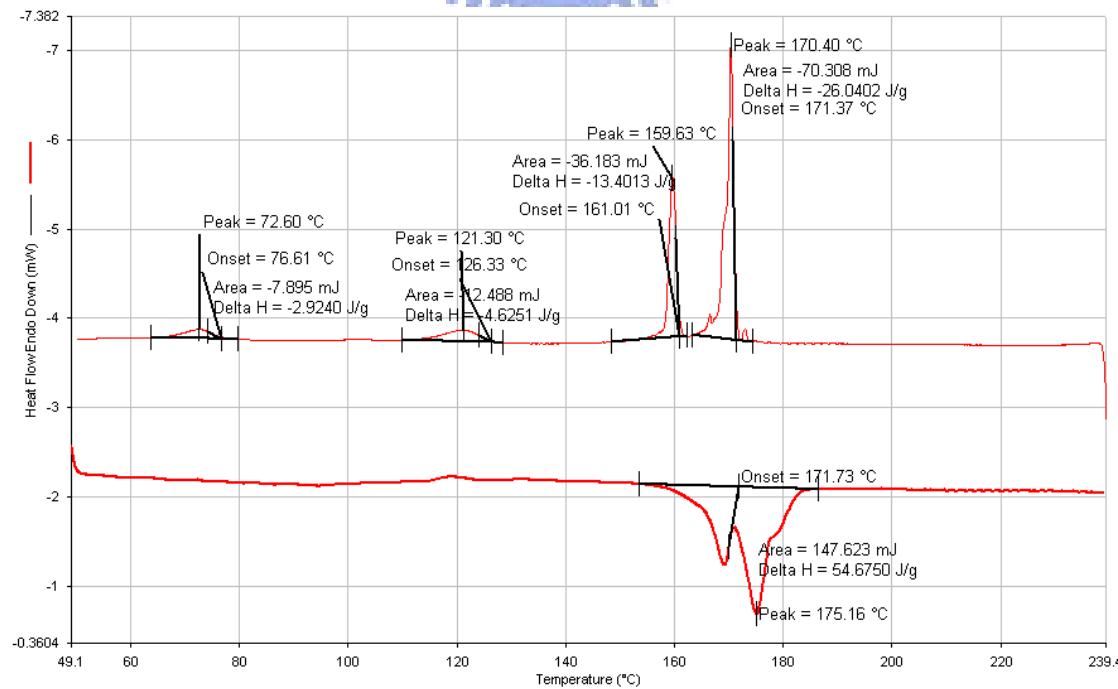
- [34] S. K. Lee, L. Shi, R. Ishige, S. Kang, M. Tokita, and J. Watanabe, *Chem. Lett.*, 2008, **37**, 1230.

附錄 A

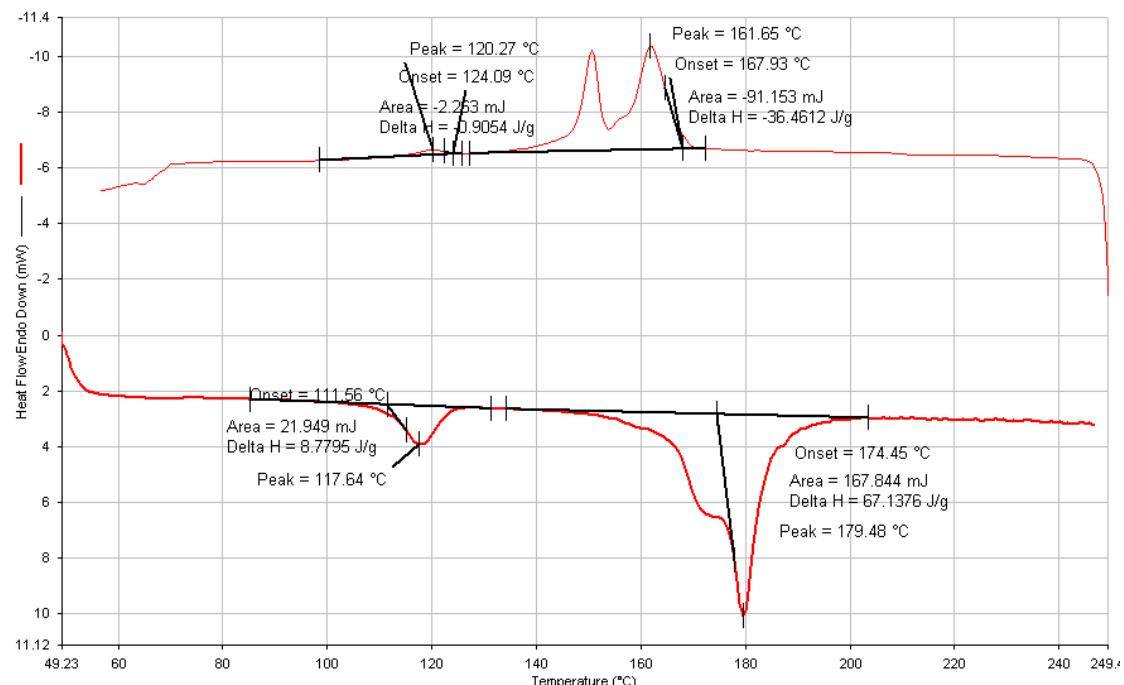
B/R = (70/30 wt%)



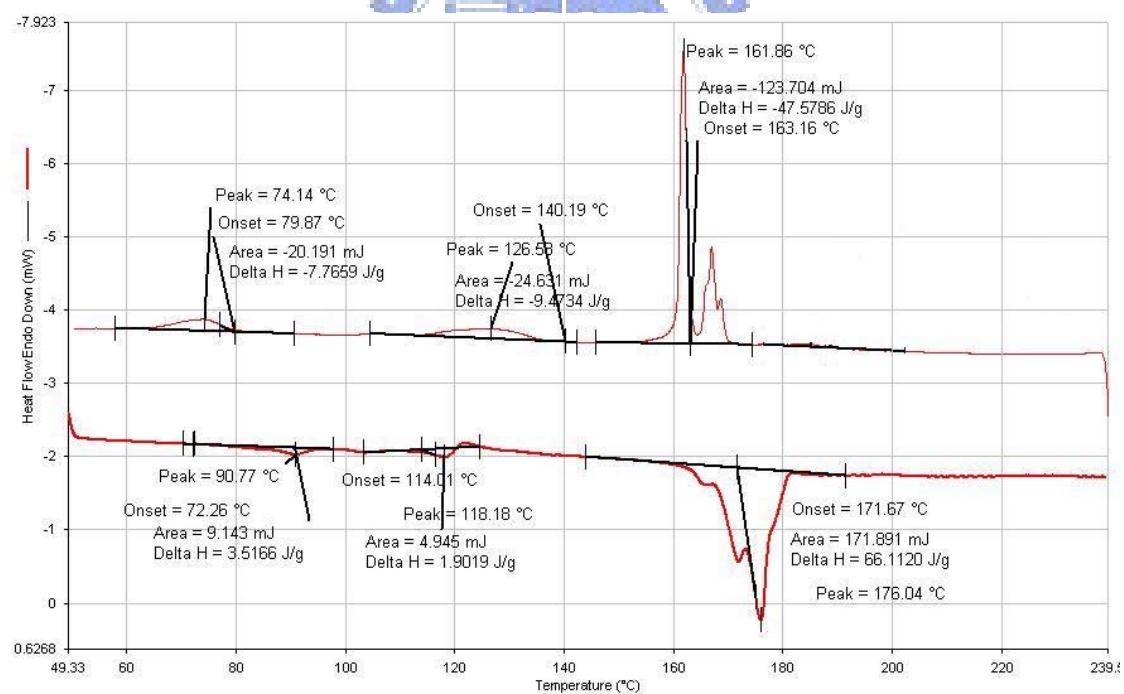
B/R = (50/50 wt%)



B/R = (1/2 mol ratio)

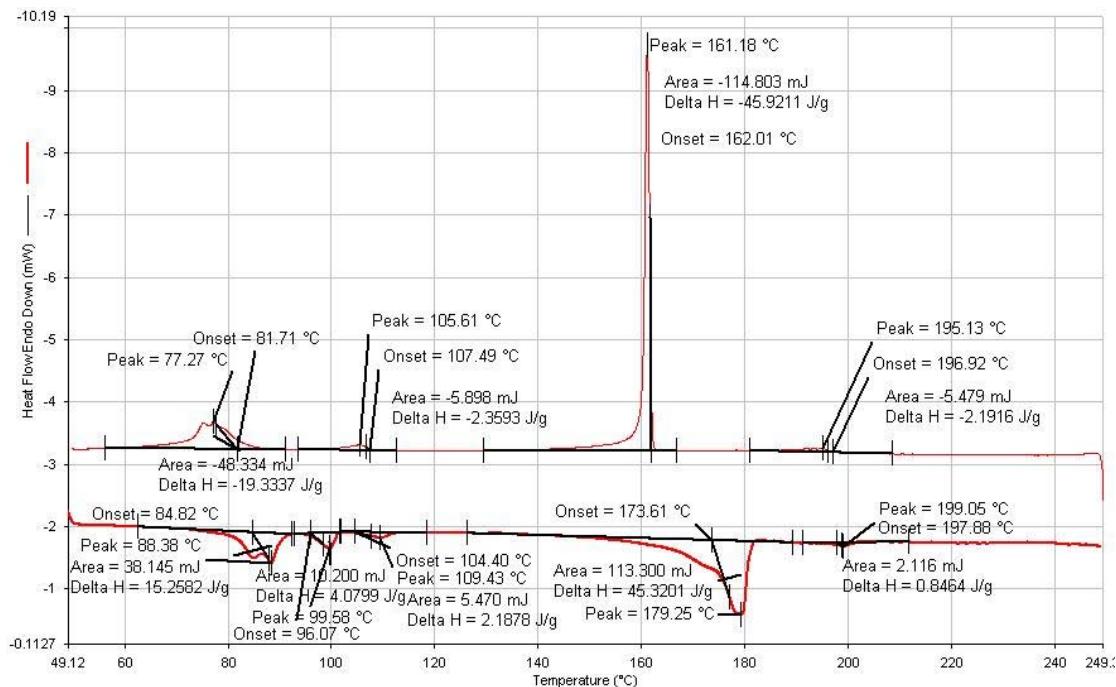


B/R = (30/70 wt%)

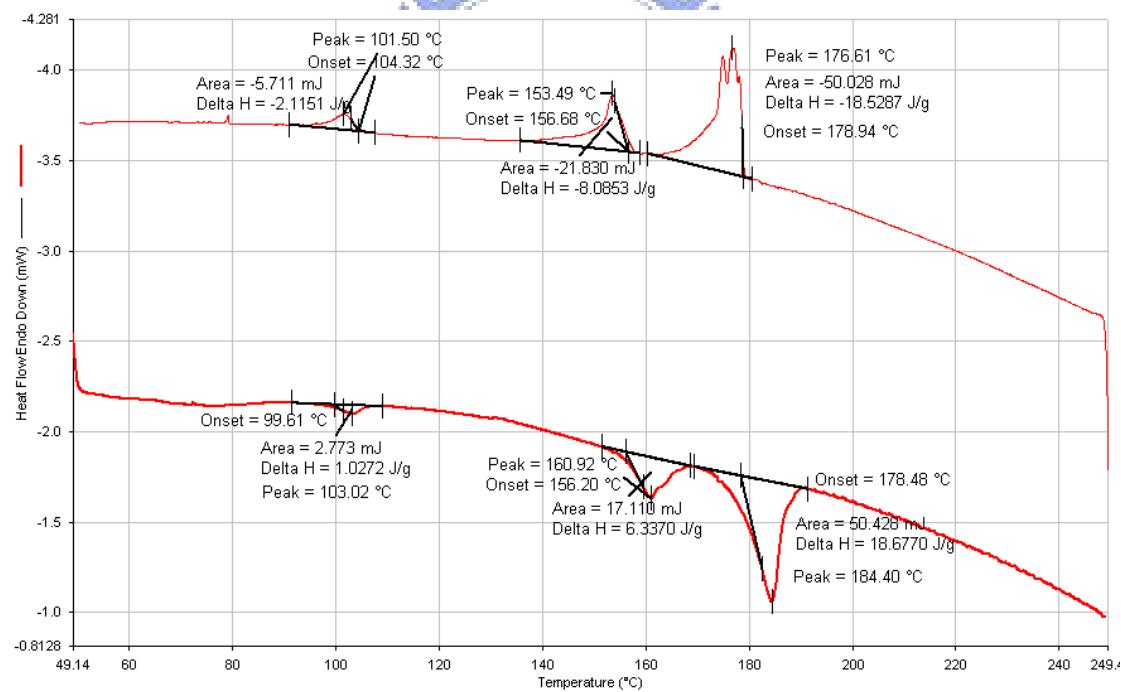


S/R = (30/70 wt%)

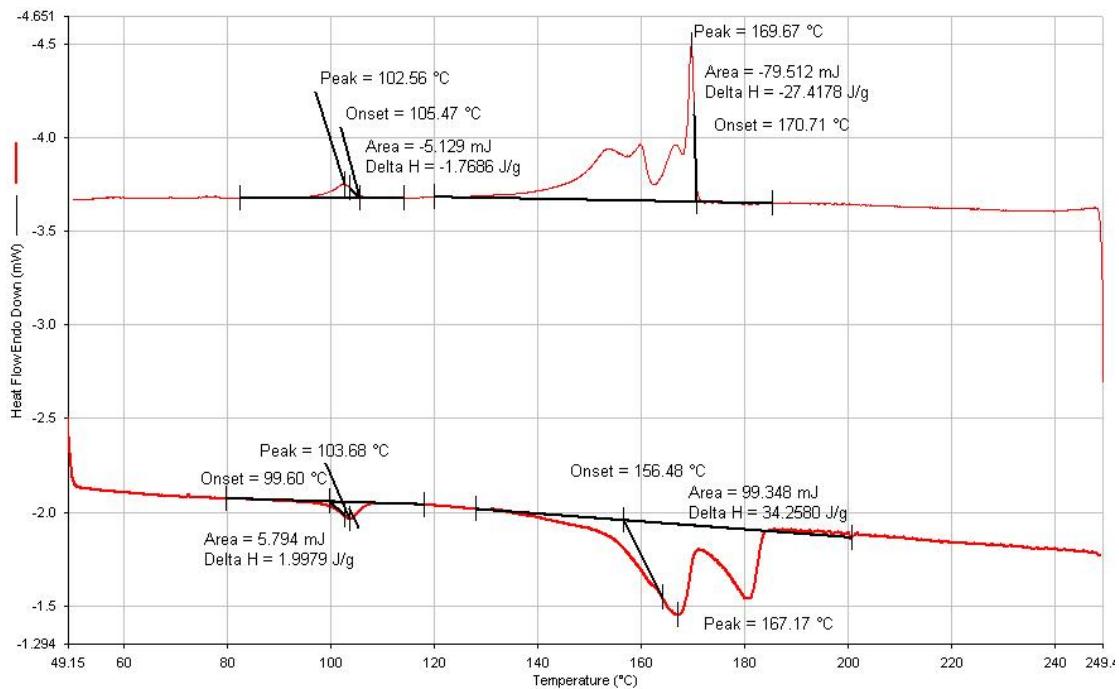
(S/R 系列僅 S/R = (30/70 wt%) 有液晶相)



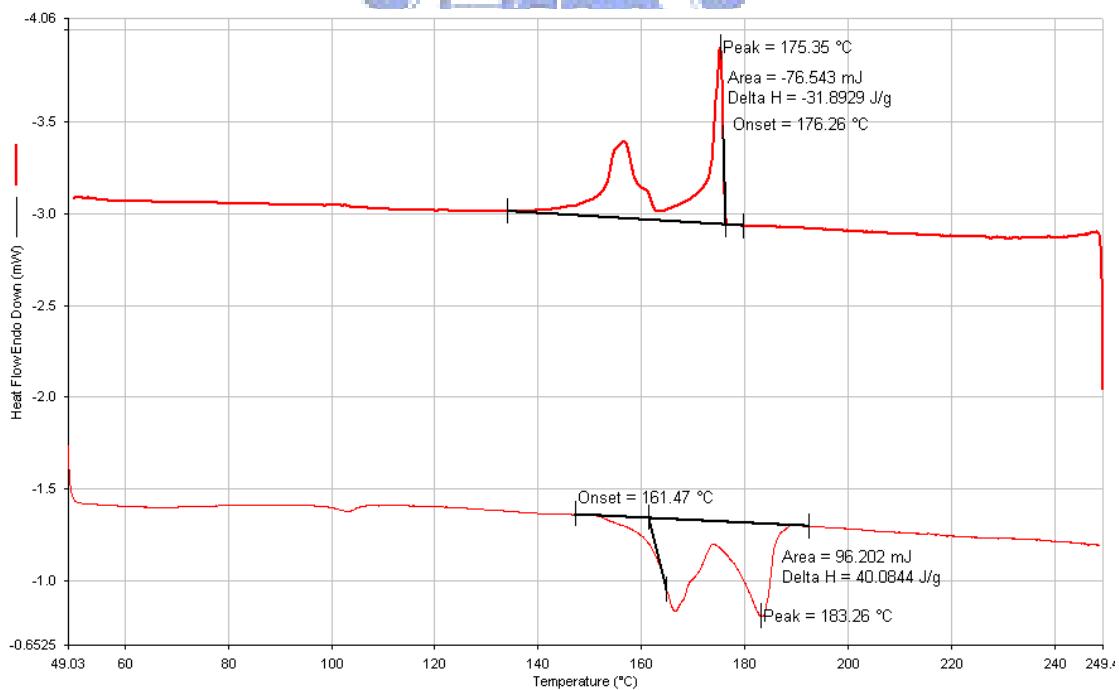
B/DI = (1/1 mol ratio)



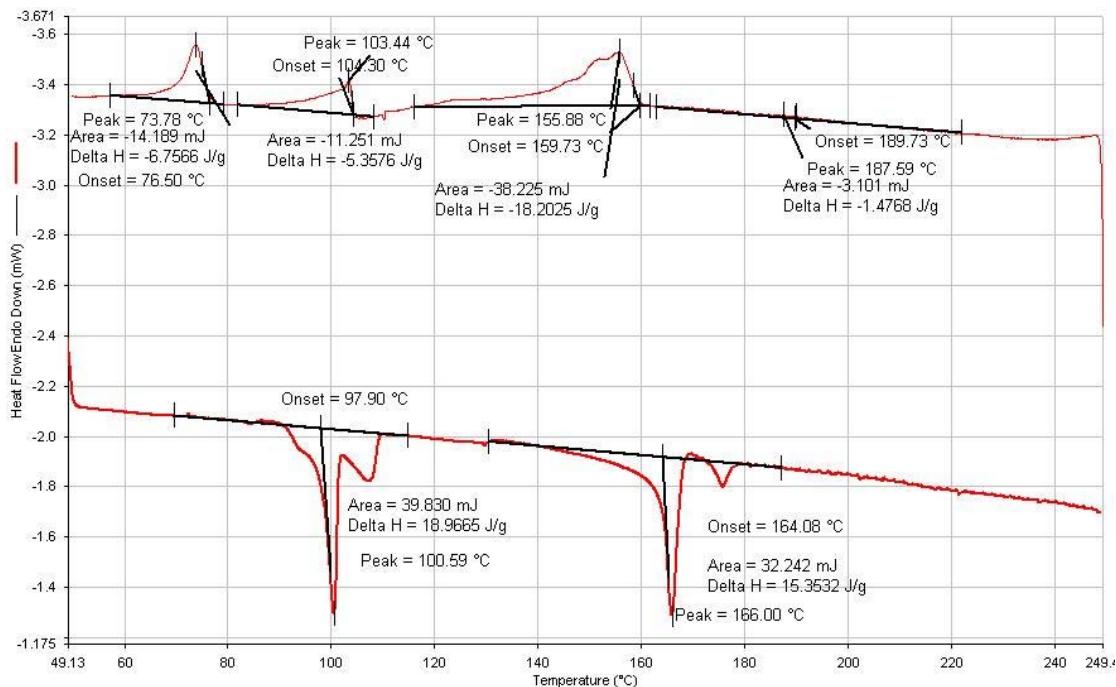
B/DI = (30/70 wt%)



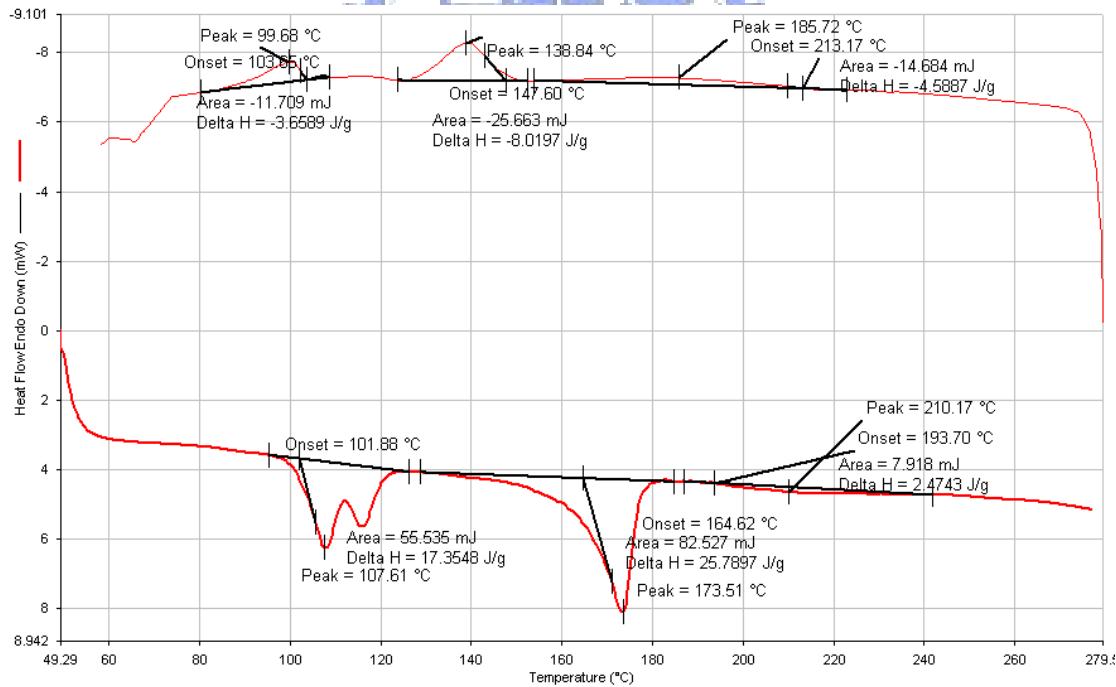
B/DII = (1/1 mol ratio)



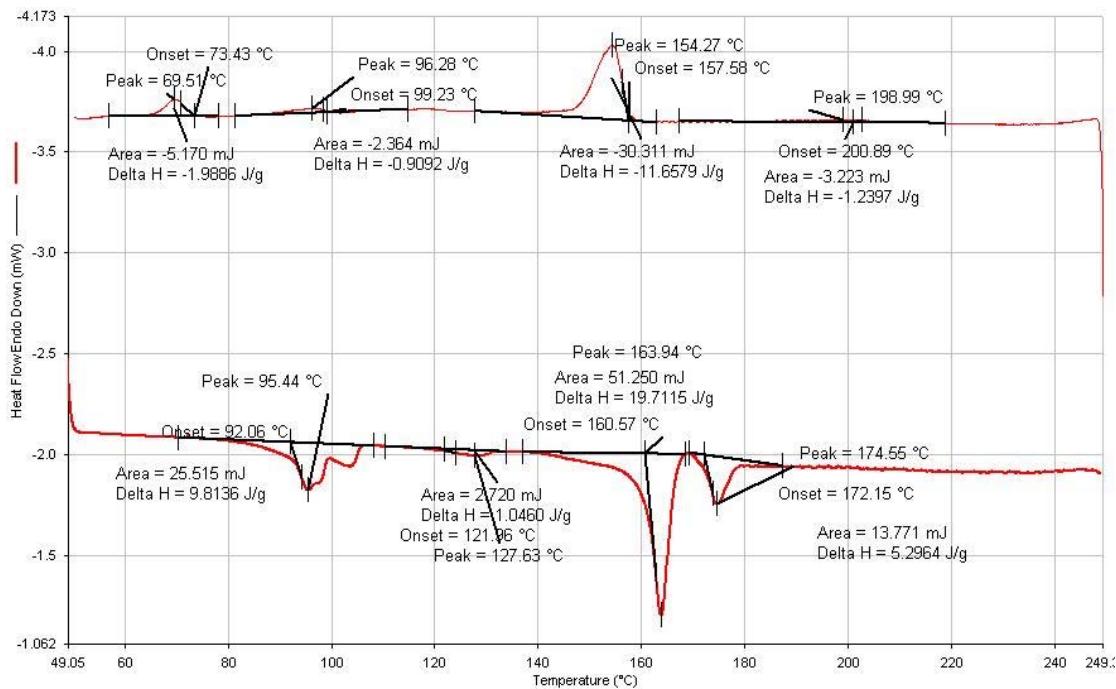
S/DI = (50/50 wt%)



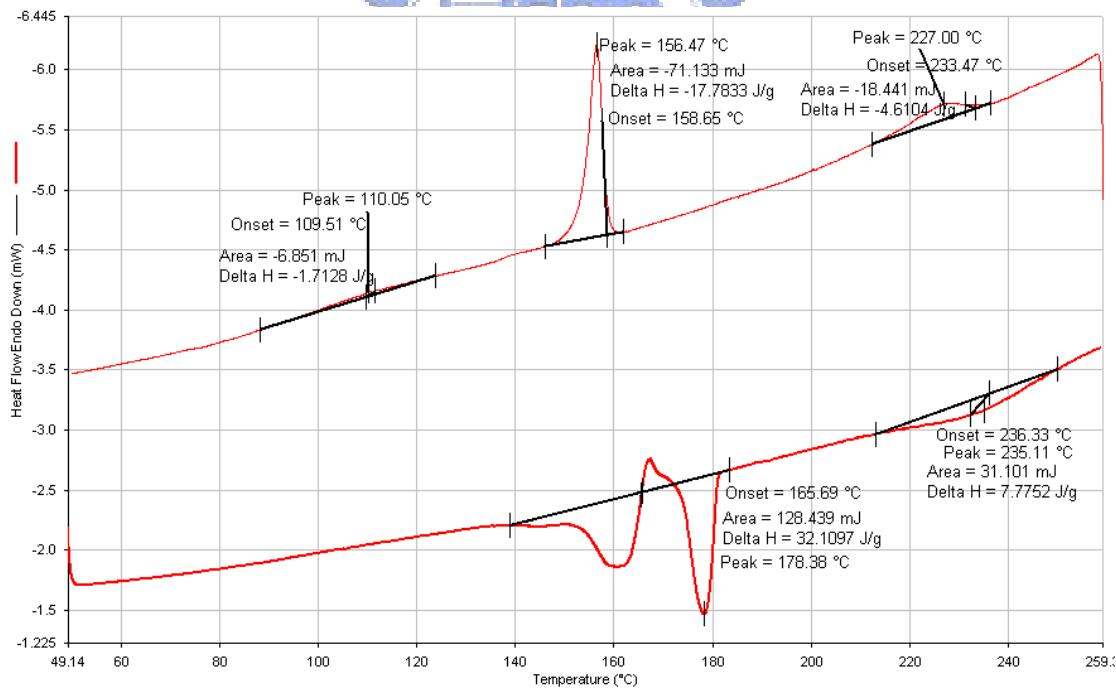
S/DI = (1/1 mol ratio)



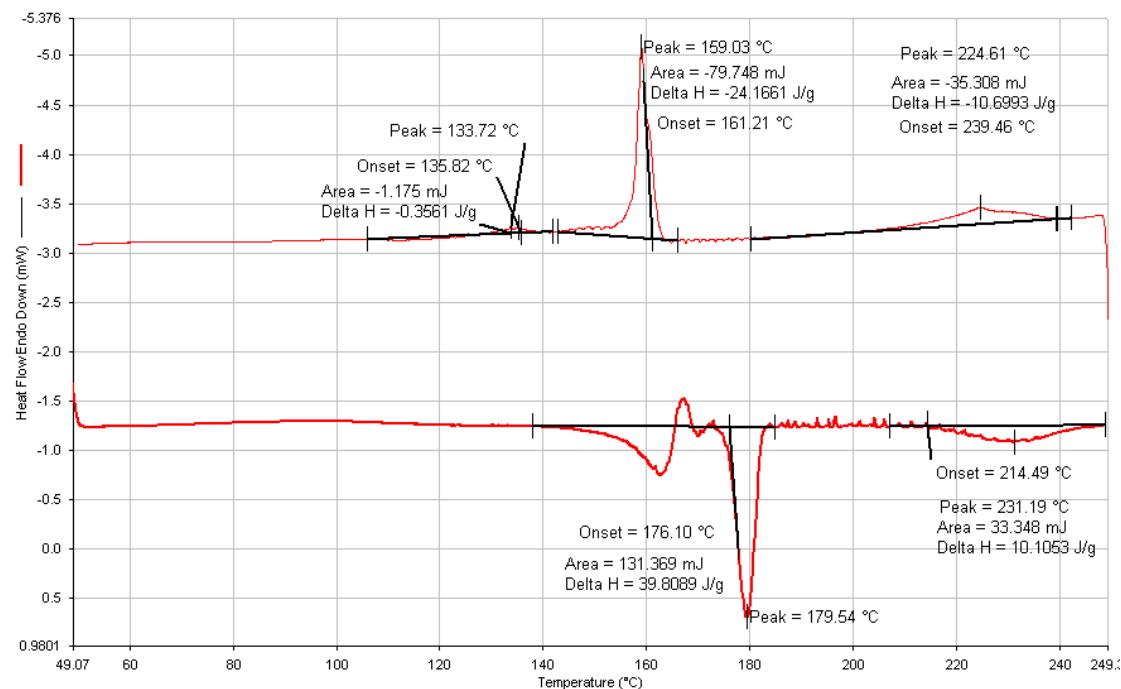
S/DI = (30/70 wt%)



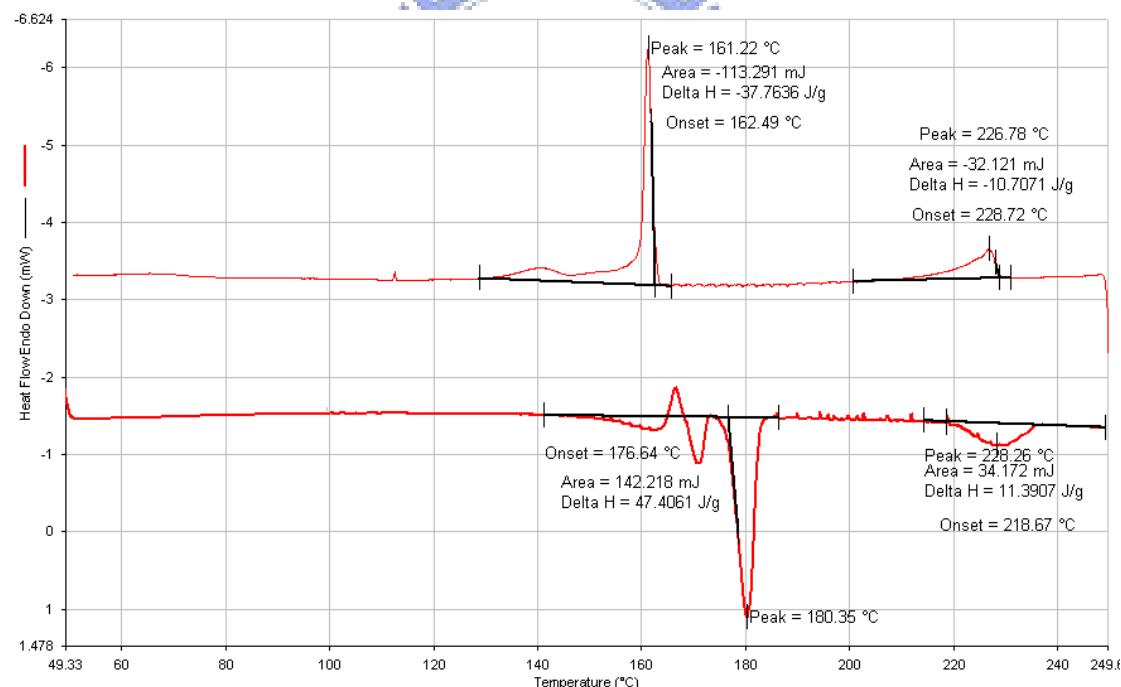
DI/R = (70/30 wt%)



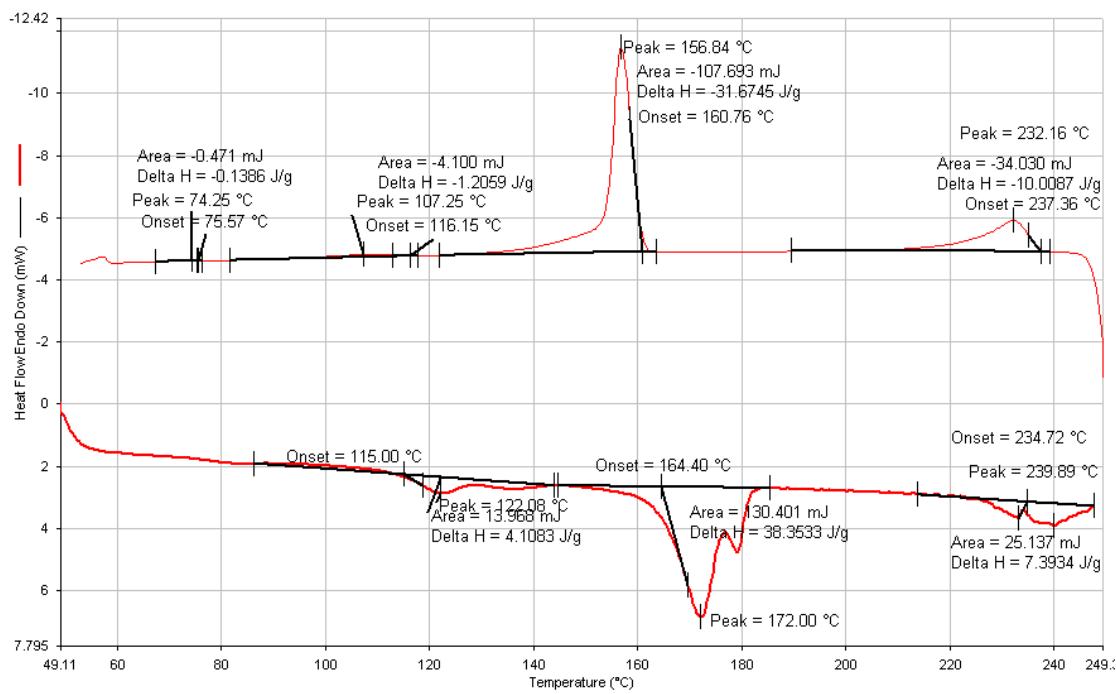
DI/R = (50/50 wt%)



DI/R = (30/70 wt%)

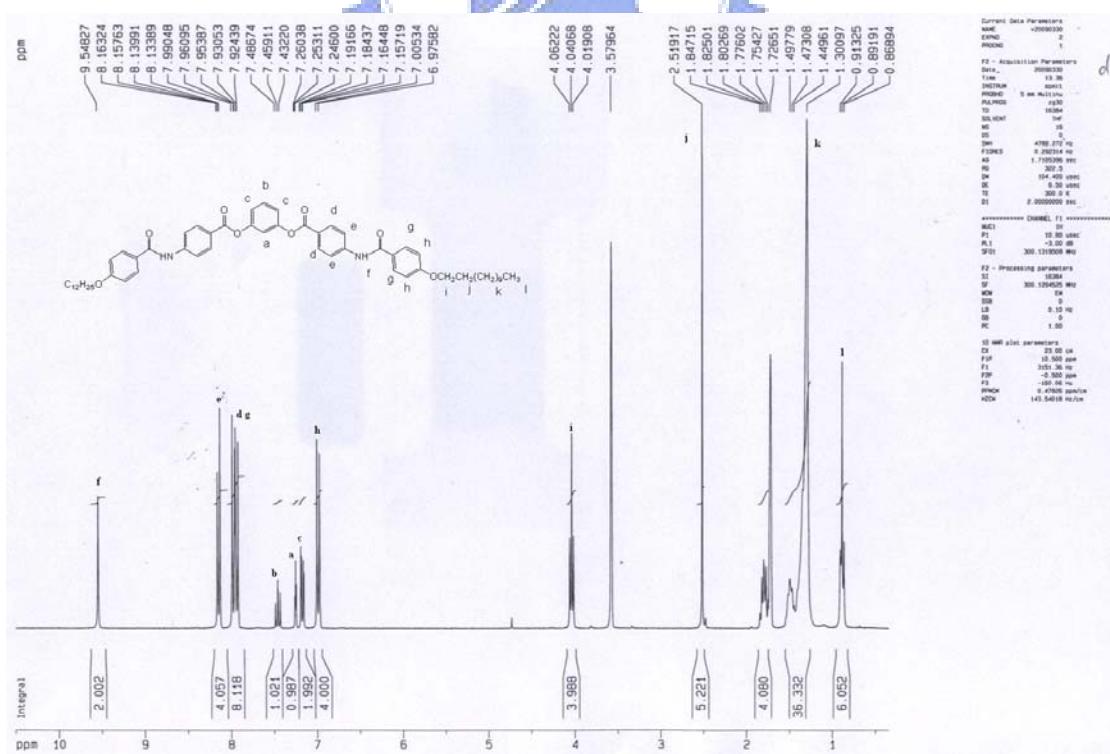


DII/R = (1/2 mol ratio)

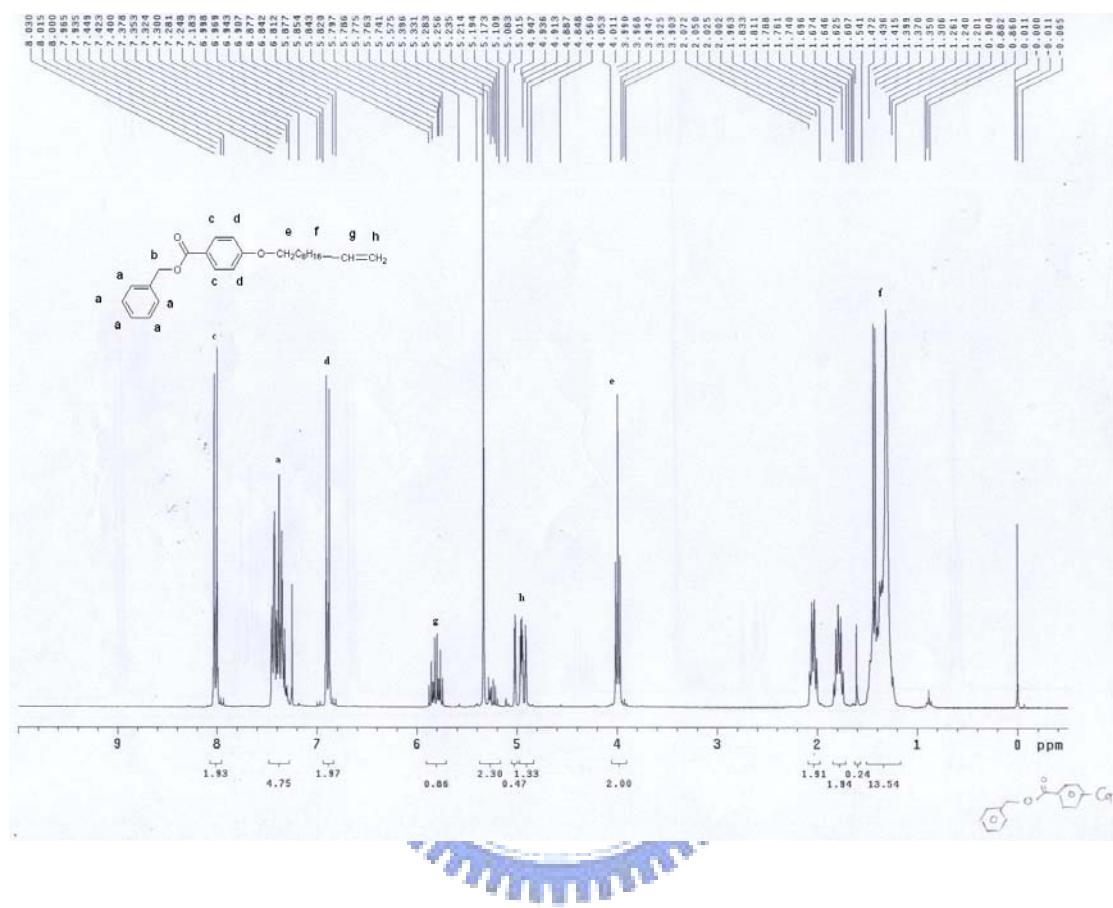


附錄 B

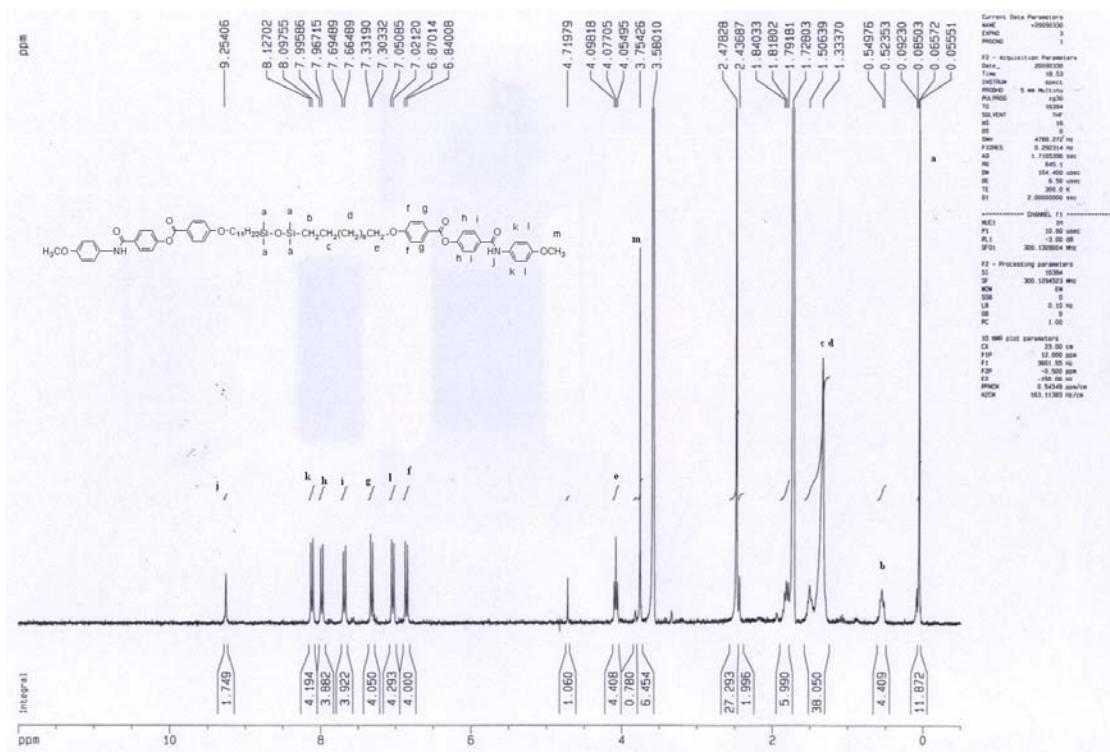
化合物 B



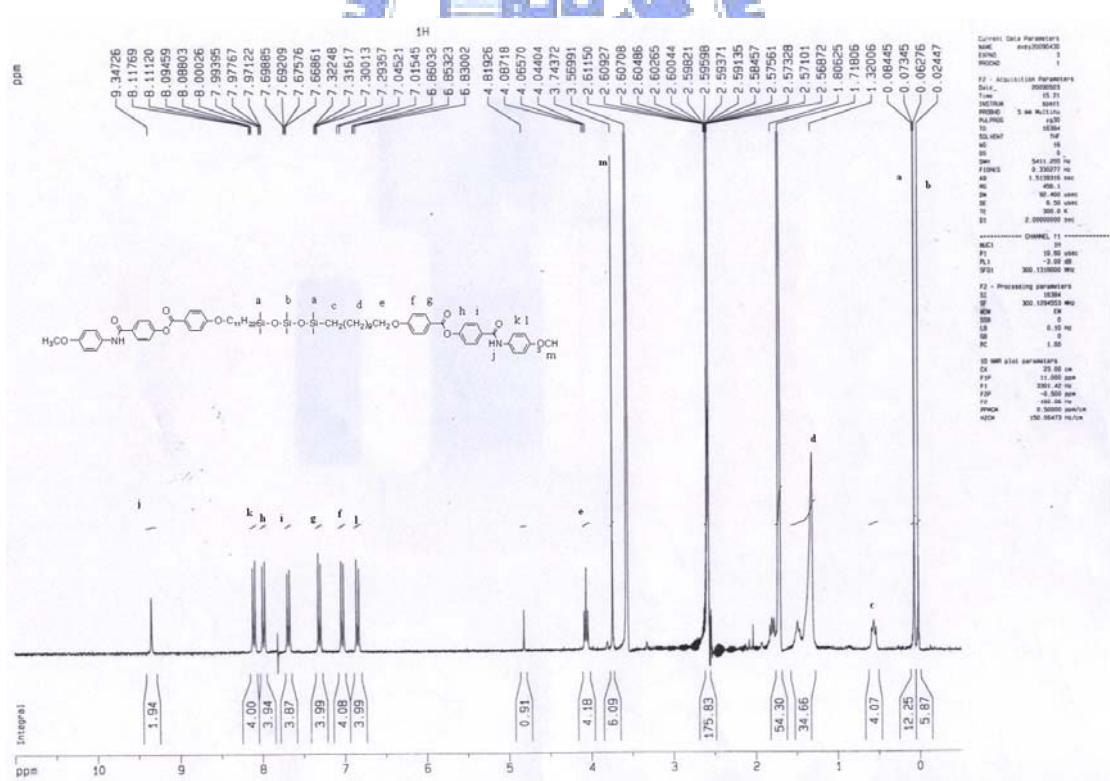
化合物 3-1



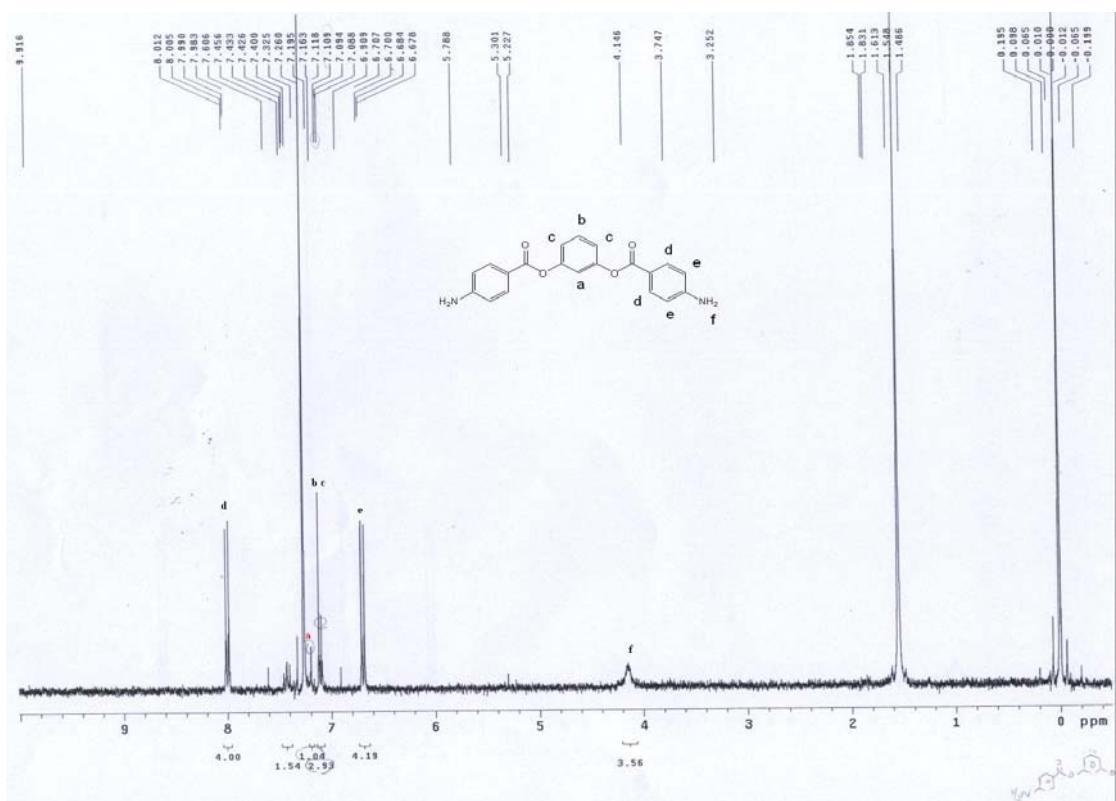
化合物 DI



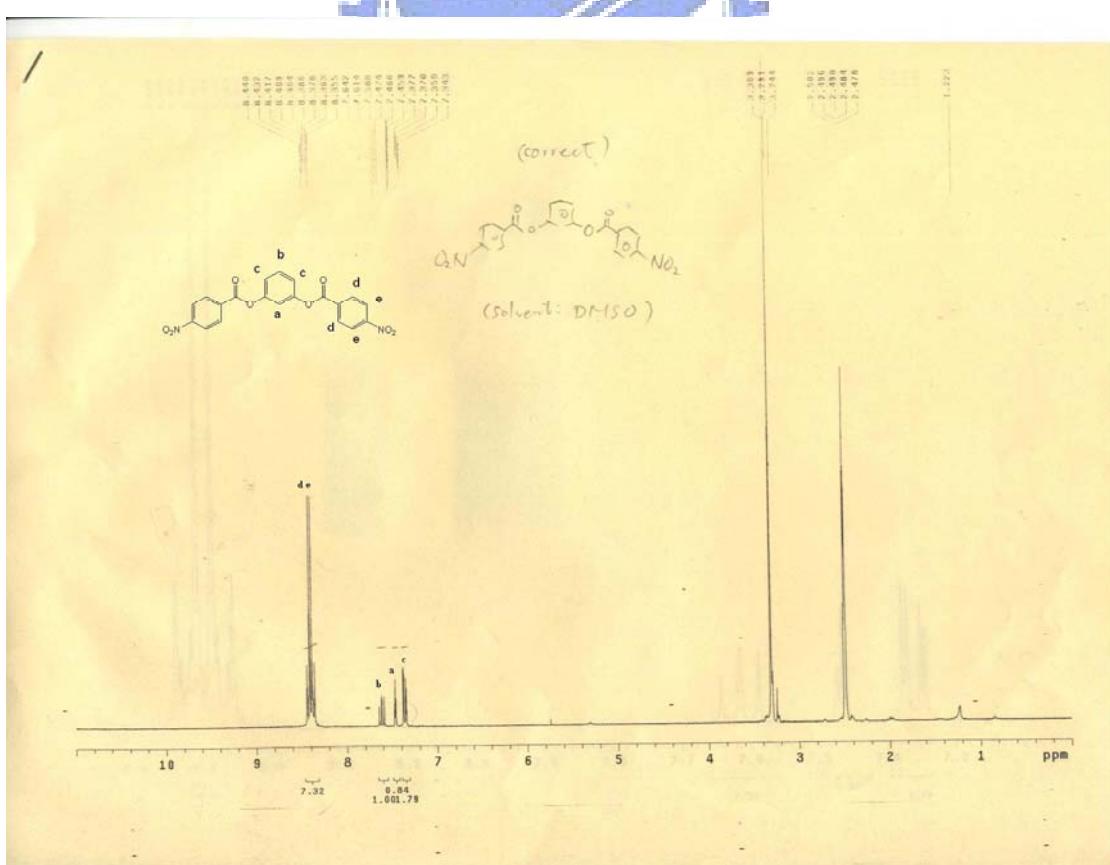
化合物 DII



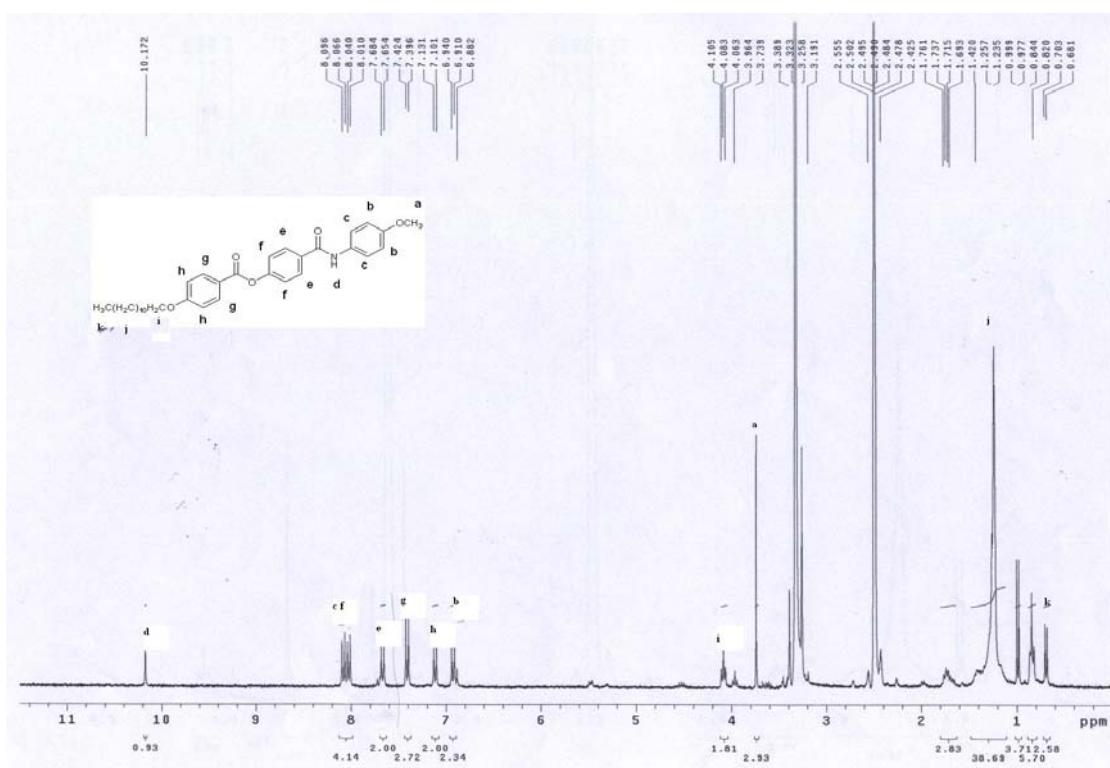
化合物 2-2



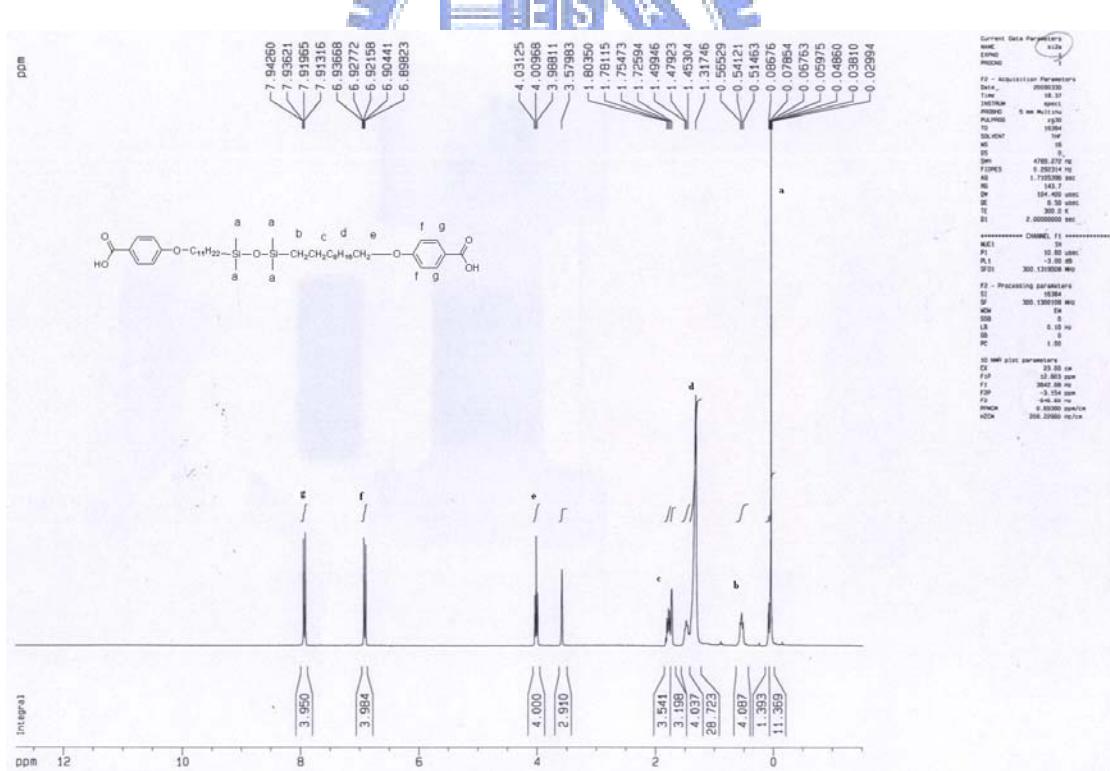
化合物 2-1



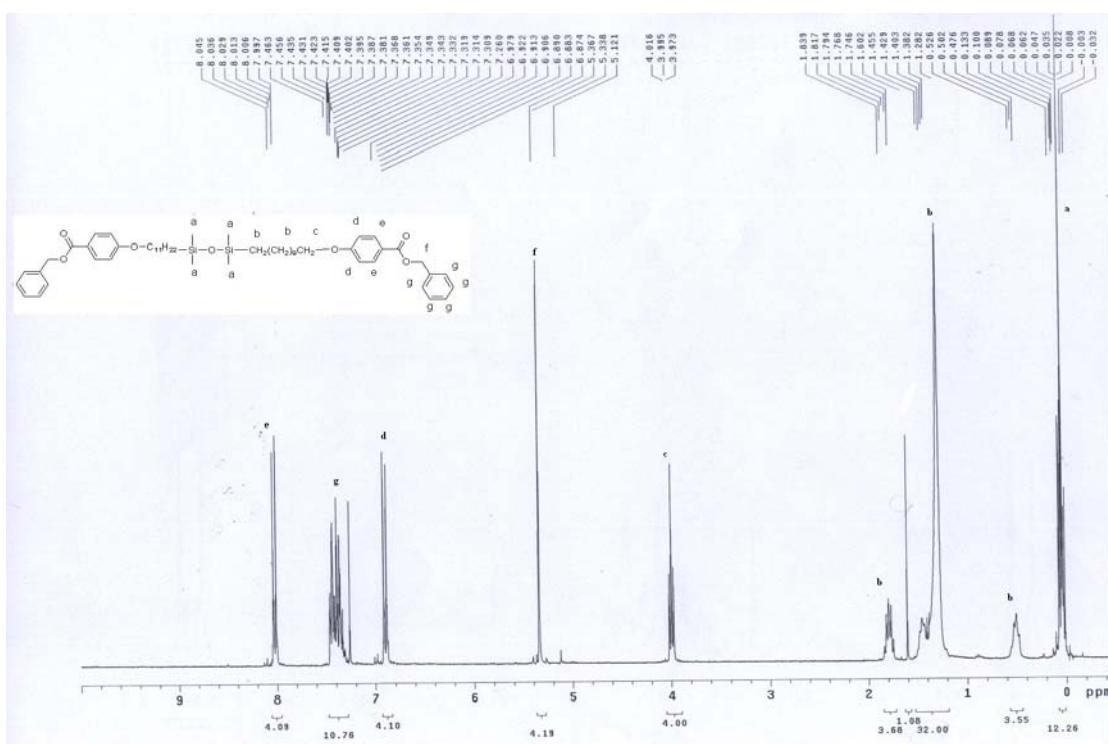
化合物 R



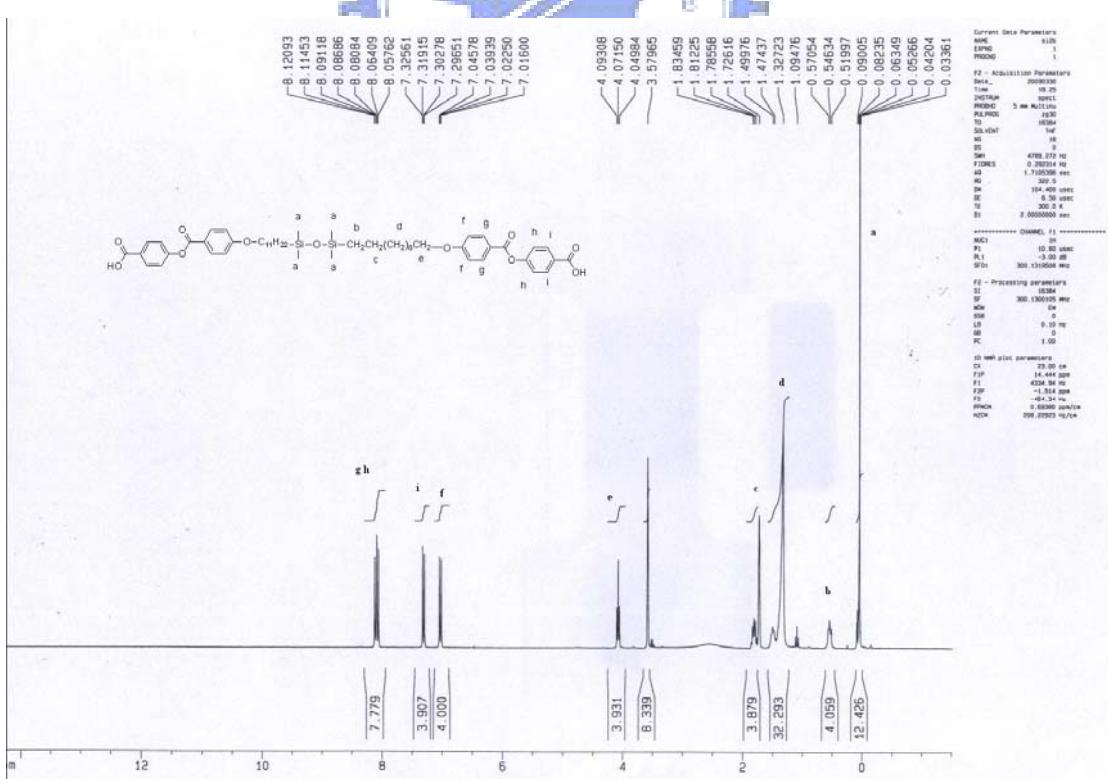
化合物 3-3



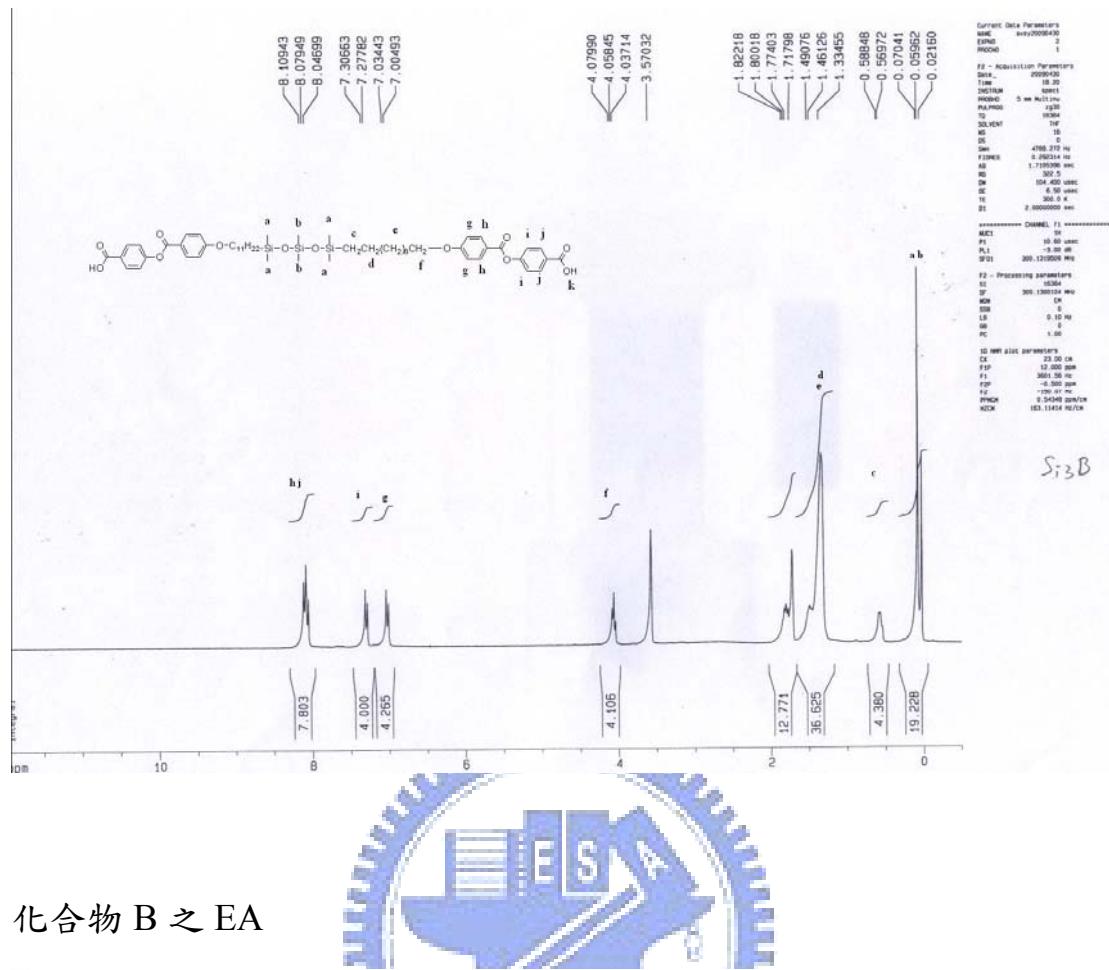
化合物 3-4



化合物 3-5



化合物 4-5



化合物 B 之 EA



Eager 300 Report

Method Name : CHNS
 Method File : C:\Documents and Settings\FlashEA1112\My Documents\NCH-980505\NCH-980505.mth
 Chromatogram : File980505-sample011
 Operator ID : Aileen Chuang Company Name : IOC, A. Sinica
 Analysed : 2009/05/05 15:40 Printed : 2009/5/6 15:44
 Sample ID : Name980505-B (# 34) Instrument N. : Instrument #1
 Analysis Type : UnkNowN (Area) Sample weight : 1.294

Element Name	%
Nitrogen	2.9282
Carbon	75.2294
Hydrogen	7.7824
Sulphur	0.
Totals	85.9400

化合物 DI 之 EA

Eager 300 Report

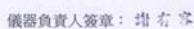
Method Name : CHNS
Method File : C:\Documents and Settings\FlashEA1112\My Documents\NCH-980505\NCH-980505.mth
Chromatogram : File980505-sample010
Operator ID : Aileen Chuang Company Name : IOC, A. Sinica
Analysed : 2009/05/05 15:34 Printed : 2009/5/6 15:44
Sample ID : Name980505-D1 (# 33) Instrument N. : Instrument #1
Analysis Type : Unknown (Area) Sample weight : .734

Element Name	%
Nitrogen	2.3482
Carbon	69.6346
Hydrogen	7.4008
Sulphur	0.
Totals	79.3836

國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：王秀帆	中心編號：980235		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：R		
收件日期：98 年 2 月 24 日	完成日期：98 年 2 月 26 日		
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	2.59	74.38	7.71
2.	2.56	74.57	7.48
3.			
4.			
推測值：	2.63	74.55	7.77
本日所使用之 Standard : A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
N%	C%	H%	
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.30	71.20	6.64
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：98 年 3 月 2 日			

儀器負責人簽章： 技術員簽章：

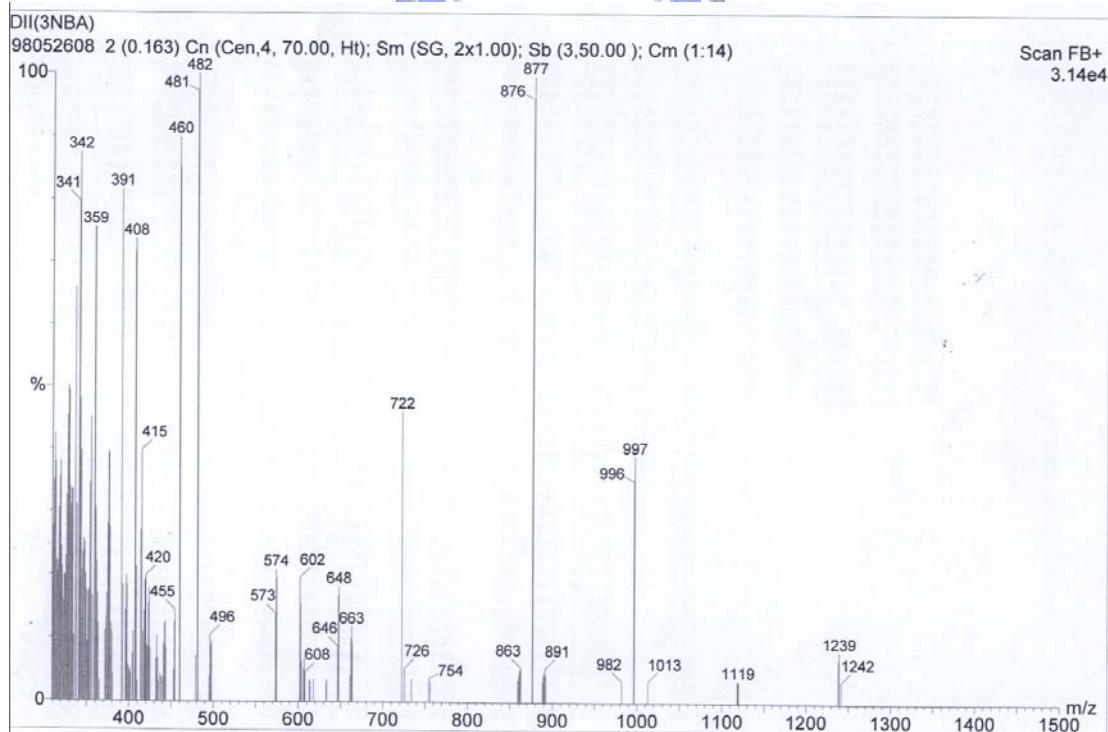
國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

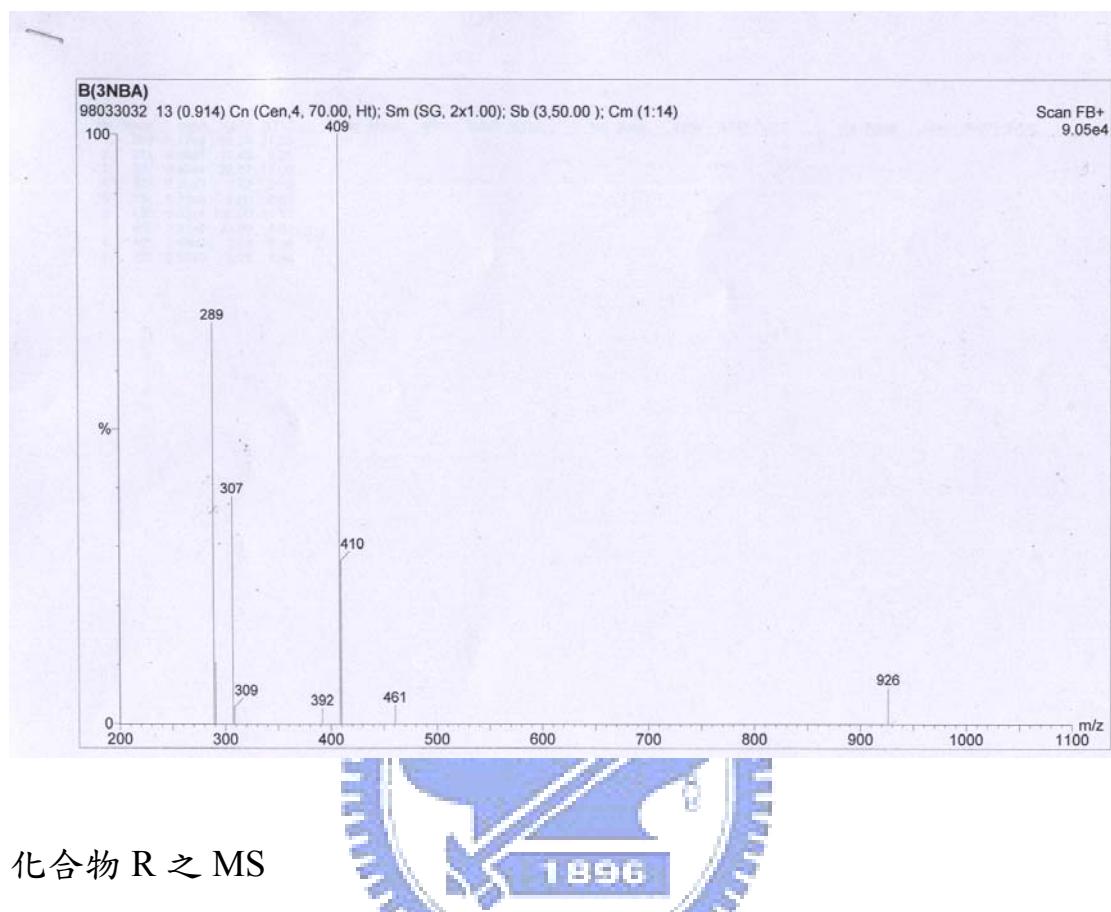
使用者姓名：方曉萍	中心編號：980552		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：D II		
收件日期：98 年 5 月 15 日 完成日期：98 年 5 月 20 日			
分析結果：			
實驗值：	N% C% H%		
1.	2.10 67.41 7.45		
2.	2.09 67.77 7.54		
3.			
4.			
推測值：	2.26 67.82 7.64		
本日所使用之 Standard : A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
N%	C%	H%	
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.28	70.90	6.57
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：98 年 5 月 20 日			

儀器負責人簽章： 諸有家 技術員簽章： 

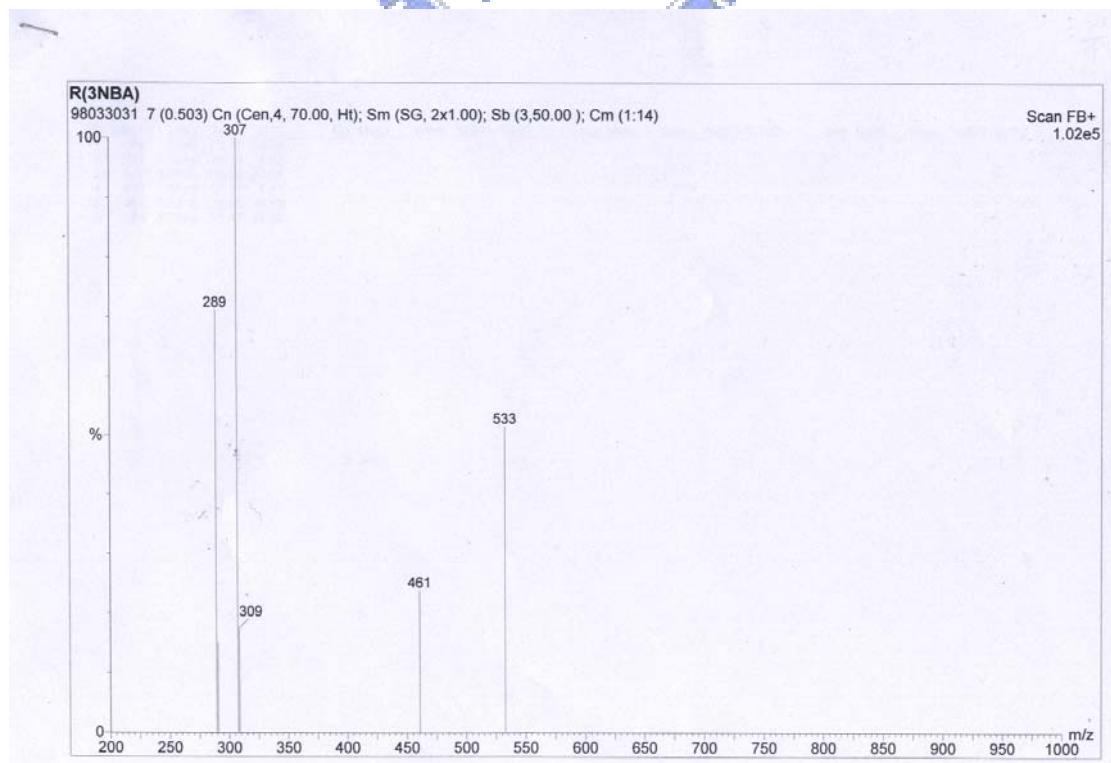
化合物 DII 之 MS



化合物 B 之 MS



化合物 R 之 MS



化合物 DI 之 MS

