



## 1-1 前言

進入二十一世紀，科技產品層出不窮，隨著數位影像的發展，顯示器將成為了數位時代的視窗，從手持式電子產品、電子看板到大型顯示器，液晶顯示器將會是扮演最重要的零件，傳統的陰極射線管 (CRT) 顯示器因具有耗電、高輻射量、體積龐大、笨重等缺點，逐漸的被機動性高、省電、體積輕薄 (體積只有CRT 15~20%)、高畫質、趨於零輻射、零污染與使用壽命高的液晶顯示器 (LCDs) 取代。而液晶顯示器產品之技術發展趨勢為一大型化、輕型化、高畫質，因此液晶顯示器的核心材料—新穎液晶分子的開發是為必然的趨勢，同時朝高性能化邁進、新製造方法以實現低成本與高性能之需求。未來新穎液晶材料的研究和開發應包括應答速度更快的鐵電性、反鐵電性液晶，並提升目前液晶材料之彈性係數、電壓驅動與雙折射率 ( $\Delta n$ ) 等特性，且需開發可同時適用於不同驅動模式所用的液晶材料，才能配合整體顯示器產業之未來需求。

## 1-2 液晶簡介

### 1-2-1 液晶的發現

回顧液晶材料歷史，熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal) 的發現導源於 1888 年時，奧地利的植物學者 Reinitzer<sup>[1]</sup>在觀察安息香酸膽固醇酯 (cholesteryl benzoate) 酯類化合物時 (Fig. 1-2-1.1) 的熔解

行為時，發現此物質在 145.5°C 時熔解為白濁狀的液體，加熱到 178.5°C 時，才變成完全透明的液體，於是他宣稱此物質具有兩個熔點。

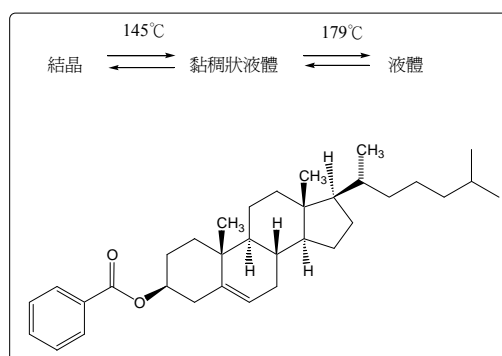


Fig. 1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯

但是隔年 Reintizer 將此樣品送至德國物理學家 O. Lehmann 做進一步的光學特性研究。O. Lehmann 以可加熱的偏光顯微鏡確認此黏濁狀態是具有組織方向性的液體，是勻態的 (homogeneous)，並非不純物造成，而且重要的是具有光學雙折射 (birefringence) 現象<sup>[2]</sup>，乃稱此狀態為 flussige kristalle (德文：流動的液體)，亦即今日的 liquid crystals<sup>[3]</sup>。

### 1-2-2 液晶的分類

液晶可依形成方式、分子排列形態、分子量大小等給予分門別類。其液晶分類歸納整理如 Table 1-2-2.1：

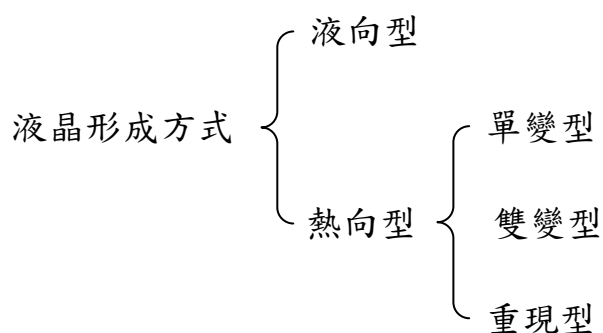
Table 1-2-2.1 液晶的分類

●形成方式區分	熱向型液晶 (Thermotropic Liquid Crystal)	
	液向型液晶 (Lyotropic Liquid Crystal)	
●分子排列形態區分	向列型 (Nematic) 液晶	
	層列型 (Smectic) 液晶	
	膽固醇型 (Cholesteric) 液晶	
	圓盤狀 (Discotic) 液晶	
●分子量大小區分	高分子液晶	主鏈型高分子液晶
		側鏈型高分子液晶
	低分子液晶	
●其他	香蕉型液晶 (Banana-shaped Liquid Crystal)	
	鐵電性液晶 (Ferroelectric Liquid Crystal)	
	反鐵電性液晶 (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)	
	亞鐵電性液晶 (Ferrielectric Liquid Crystal)	

以下依照不同的分類方式做詳細的介紹:

液晶因形成方式的不同而分為熱向型液晶(thermotropic liquid crystal)、液向型液晶(lyotropic liquid crystal) 二大類。而基於形成方式有更精確的分類如Table 1-2-2.2

Table 1-2-2.2 液晶形成方式分類圖



### (一) 液向型液晶(Lyotropic liquid crystals)

將化合物溶於適當溶劑中，當濃度低時，分子便無秩序性地分佈

於溶劑中而形成等方性液體，但在達到一定濃度時，溶質分子之間的作用力克服雜亂的分佈情形，以較規則的方式聚集排列在一起，此種因濃度改變而呈現液晶相者稱為液向型液晶，如 Fig. 1-2-2.1。

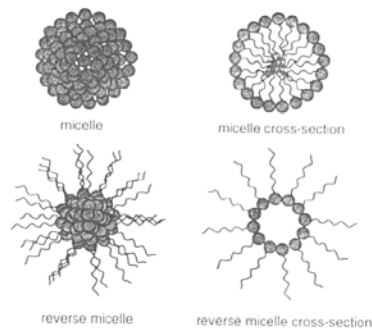


Fig. 1-2-2.1 液向型液晶

## (二) 熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystals)

從固相到液相或從液相到固相，可能會出現一個或多個熱力學穩定的中間相，規則度由高到低，再由低到高，以此種方式形成液晶相者稱為熱向型液晶，為大部分液晶的類別，可分為下列三種：

### (1) 單變型 (Monotropic) 液晶

此種液晶之液晶相只在降溫過程中出現；升溫過程中則不出現。

如 Fig. 1-2-2.2 所示：

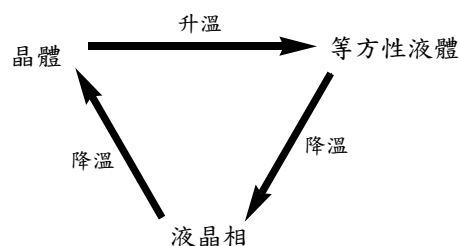


Fig. 1-2-2.2 單變型液晶

## (2) 雙變型( Enantiotropic )液晶

此種液晶的液晶相不論在升溫或降溫的過程皆會出現。如 Fig.

1-2-2.3 所示：

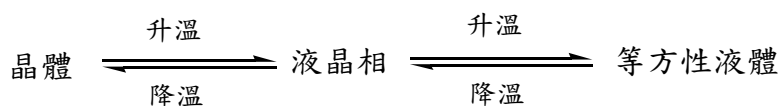


Fig. 1-2-2.3 雙變型液晶

## (3) 重現型( Reentrant )液晶

一般來說，由於溫度改變造成分子秩序性改變所產生的液晶相有著規則性的變化，在單一升(降)溫過程中並不會在不同的溫度出現相同的液晶相，但是到 1975 年後，O. Cladis 與 F. Hardouin 等人發現重現型的液晶而推翻了先前的概念<sup>[4]</sup>。例如下列液晶分子所示，其層列相(SmA)重覆出現在不同溫度。

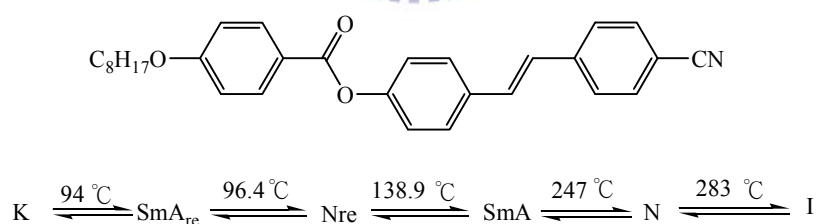


Fig. 1-2-2.4 重現型液晶

液晶因分子排列形態的不同而分為：向列型、層列型與膽固醇型液晶這三大類。依據法國物理學家G. Friedel的著名著作「Les états mesomorphes de la matière」<sup>[5]</sup>所歸納出的研究結論而加以改良沿用至今。Friedel是首位利用偏光顯微鏡來觀察紋理圖並結合液晶結構作為

分類的學者。他將液晶相分成向列相 (nematic; N)、層列相 (smectic; S) 以及膽固醇相 (cholesteric; Ch) 三種。事實上，經過後來的研究發現，Friedel 所謂的膽固醇相就是含掌性結構分子所形成的向列相，現今以  $N^*$  表示。以此類推，若含掌性結構分子所形成的層列相則以  $S^*$  表示。下面就依各種不同的相分別簡略介紹。

### (一) 向列相 (Nematic; N)

為等方性液體開始降溫後出現的第一個熱力學安定相，分子排列的秩序度最低，僅具有一維空間 (one dimensional) 的規則性排列，一般簡稱 N 相。分子長軸大致都指向同一方向，如下圖所示：

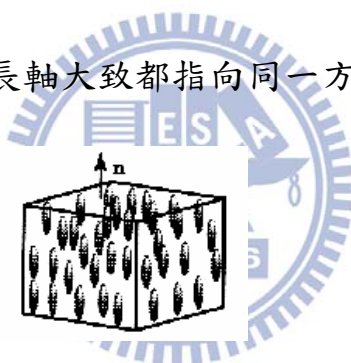


Fig. 1-2-2.5 向列相分子排列圖

由等方性液體降溫出現向列相的過程中，在溫度稍低於澄清點溫度時，其紋理圖會先形成小球狀 (droplet)，之後會因液晶分子排列於玻璃基板的方式不同聚集形成不同的紋理，例如 schlieren 狀，如 Fig. 1-2-2.6 所示：

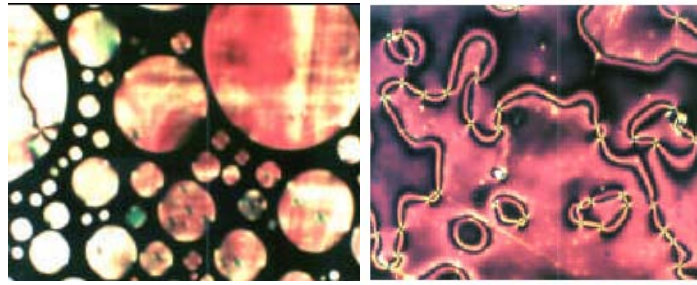


Fig. 1-2-2.6 droplet 紋理圖與 schlieren 狀紋理圖

## (二) 層列相 (Smectic ; S)

具二維的分子排列秩序，分子間呈現層狀的排列，分子排列的秩序度大於N相，排列規則性更為明顯，具有二維空間(two dimensional)的排列規則性，如Fig. 1-2-2.7所示，除了分子長軸方向相同外，各層間則有一維的順向排列。因此，此類分子的流動自由度受到較大的限制，其黏度也比向列型液晶高。層列型液晶又因各層間分子排列或傾斜方式的不同可再細分為SmA、SmB.....SmK等十一種，除SmA、SmB和SmE三種液晶相的分子垂直層面外，其餘八種液晶相的分子軸均傾斜於分子層面，在所有層列相中以SmA 相與SmC 相最為常見，應用性最高。

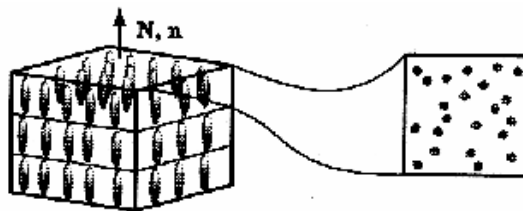


Fig. 1-2-2.7 層列相分子排列圖

以下將幾種常見的層列型液晶相略述於下：

### (1) 層列 A 相 (Smectic A ; SmA) :



是層規則度最低的層列型液晶，較近於向列型液晶，每一層的主軸均是朝同一方向排列，且垂直於分子層面，但其層內分子質量中心並無一定的規律性，各分子在層內皆可繞其軸自由旋轉，而層與層之間也無一定的相依性，分子排列如 Fig. 1-2-2.8 所示。

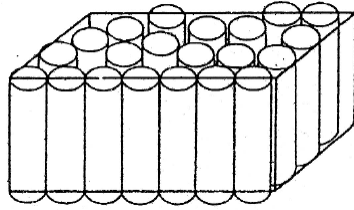


Fig. 1-2-2.8 SmA 相分子排列圖

SmA 相在偏光顯微鏡正交的情況下，主要可分成二種紋理圖，一種是全暗的狀態 (homeotropic)，另一種為扇狀的紋理圖。若由等方性液體直接形成扇狀紋理，通常會先形成短棒狀而後再聚結成扇狀，如 Fig. 1-2-2.9 所示。

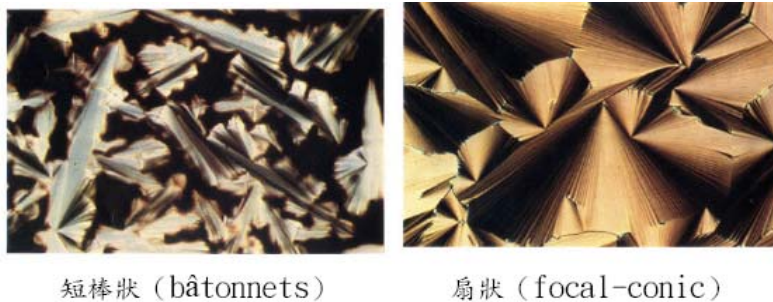


Fig. 1-2-2.9 SmA 相紋理圖

## (2) 層列 C 相 (Smectic C ; SmC) :

此類液晶如 Fig. 1-2-2.10 所示，液晶分子排列與 SmA 相相似，兩者間的相轉移熱焓變化 (enthalpy change) 很小，有時儀器不易偵

測到，然而，不同的是，SmC 相分子軸並未垂直分子層面，而是與分子層面的法線方向呈一傾斜角度，此傾斜角會隨溫度的降低而漸漸變大，層的厚度亦會漸漸變小。

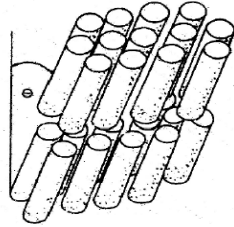


Fig. 1-2-2.10 SmC相分子排列圖

SmC 相的紋理圖若由 SmA 相降溫產生時會有二種情形：一種是由 homeotropic 全黑的 SmA 相中長出四瓣的 schlieren 紋理圖；另一種則是 SmA 中扇形紋理圖的扇面會破裂形成 broken focal conic fan 紋理圖。除此之外，SmC 相也可由 I (等方性液體)、N 等其他相轉變而來，其紋理圖大致呈現的亦是 schlieren 或是 broken fan 的紋理圖，如 Fig. 1-2-2.11 所示。

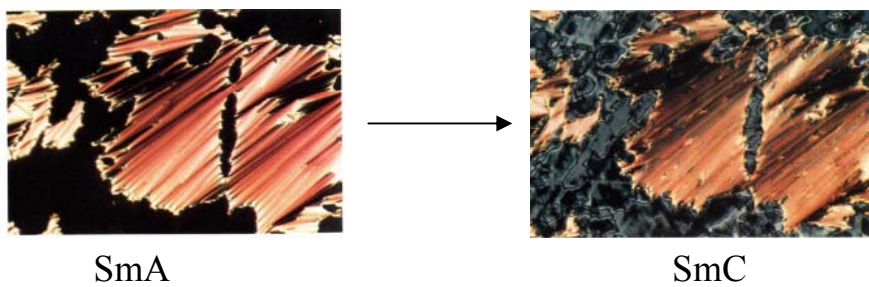


Fig. 1-2-2.11 SmA 相轉變成 SmC 相的紋理圖

從我們列舉的N相、層列A相與層列C相可以得知，液晶相的種類除了與排列方式有關之外，液晶分子長軸與層法線是否傾斜也是另一個決定因素。

各層列相之間的關係可用層內規律性及各結構間的關聯性來說

明，如Table 1-2-2.3所示：

Table 3-2-3.1 各層列相之間關係

規則性	分子平均方向	分子長軸	分子長軸
	層內排列	垂直層面	傾斜層面
短程有序	層內分子重心 呈無方向性	SmA	SmC
	層內分子呈 六方晶體排列	SmB <sup>H</sup> (hexatic)	SmF (朝角傾斜) SmI (朝邊傾斜)
長程有序 (軟晶)	層內與層間分子 呈規則排列	SmB	SmG (朝角傾斜) SmJ (朝邊傾斜)
	斜方晶或單斜晶 的規則排列	SmE	SmH (朝角傾斜) SmK (朝邊傾斜)

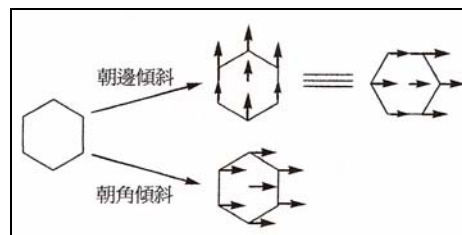


Fig. 1-2-2.12 分子長軸傾斜示意圖

若假設一液晶分子能出現所有的中間相，則在溫度升高的過程中，其出現的順序為 K(結晶)，SmH，SmK，SmE，SmG，SmJ，SmF，SmB，SmI，SmB<sup>H</sup>，SmC，SmA，N，I(等方性液體)，我們可由此排

序知道各種中間相在秩序度上的高低。

### 1-2-3 液晶相的鑑定方法

向列型和掌性向列型液晶黏度較低且較易顯現其特性，在鑑定上較容易觀察，而層列型液晶因層與層之間分子排列分布不同會有不同的液晶相，且有些排列的差別只有些許的不同，因此較難鑑定。一般鑑定液晶相的方法大致有以下四種<sup>[10]</sup>。

#### (一) 微差掃描熱分析 (Differential scanning calorimetry ; DSC) :

熱向型液晶受溫度的改變會產生相變化，因此測量熱焓的變化即可得知相轉移發生的溫度。微差掃描熱分析是將試樣與參考物一同放置於加熱平台上，供以相同的熱源，測量輸入到試樣和參考物的功率差與溫度的關係。當樣品產生變化時，儀器可偵測其與參考物有不同的熱焓值變化。這個方法可偵測出液晶的相變化溫度與溫寬，但若判斷該液晶相的種類則須配合偏光顯微鏡(POM)的鑑定才能得知。

(二) 偏光顯微鏡 (Polarizing optical microscope ; POM) : 將液晶樣品置於兩玻璃片間，經由控溫裝置加熱或冷卻玻璃基板，放置於搭載偏光片的光學顯微鏡下，兩片偏光片(一稱為 polarizer，一稱為 analyzer)的偏光角度差通常調為 90 度，由 Fig. 1-2-4.1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理：

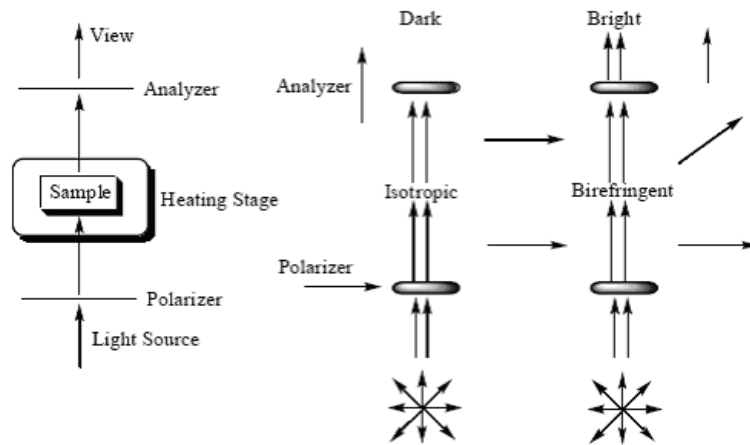


Fig. 1-2-4.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

由上圖可得知在交叉偏光的兩片偏光片中，試樣若是處於等向性的澄清相時，此時光無法透過，這是因為光源向量的方向是垂直於光行進的方向且是各方向皆有，光通過polarizer後，將會使光的向量偏向（光僅能讓左右方向的分量通過）。此道偏光通過等向性液體後，光的向量仍維持原來的方向，再通過analyzer時，因兩片偏光片相差90度（光僅能讓上下方向的分量通過），故此道偏光無法透過analyzer到達目鏡，所以看到的是一片黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過而呈現某種光學紋理。

### (三) 互溶性測試 (Mutual miscibility tests) :

當無法判定液晶相的種類時，可將此未知試樣與臆測含此種相的參考物同時置於玻片上加熱進行互溶性測試，以 POM 觀察當達到適當溫度時未知試樣與參考物的相是否相溶，即可得知是否為同一種相。此法對於分辨小分子液晶的中間相是非常有效的方法，且對低規

則性液晶高分子，如：向列型、SmA 與 SmC 較為有效。

#### (四) PXRD ( Powder X-ray diffractometer ) :

可以對液晶相分子 3-D 排列的進一步資料，粉末 X-ray 繞射儀是必備的工具，尤其對層列型液晶而言，如 SmA 相為所有層列液晶相中最不規則者，因其層內分子結構並不具有規則性排列，故其 X-ray 繞射圖只在小角度區域顯現層列結構的繞射峰，而大角度的區域則為分散的繞射峰。除此之外，因 SmC 是 SmA 的傾斜液晶相，因此可利用變溫 X-ray 繞射儀測量其液晶層厚度(d-spacing)與溫度是否有相依性，而決定是否為 SmC 相；若為 SmC 相，配合液晶分子的理論長度，就可約略計算出該 SmC 相其傾斜角度。如 Fig. 1-2-4.2<sup>[11]</sup>

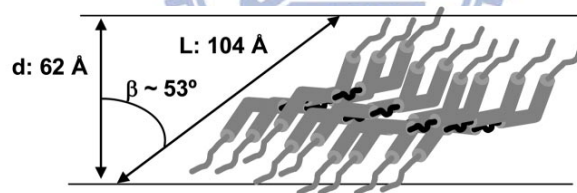


Fig. 1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

### 1-3 香蕉型液晶

#### 1-3-1 香蕉型液晶簡介

『香蕉型液晶』是一種具有彎曲型硬段的液晶結構，因為外型狀似香蕉而命名之，又可稱為彎曲型液晶 (banana-shaped or bent-core LC)，其液晶相之命名則取首字母 B，分別為 B1、B2.....B8，包含了如盤狀堆疊 (column arrangement)、層狀堆疊 (smectic arrangement)

與三維結構螺旋堆疊 (3D dimension arrangement) 等分子堆疊形式 (如 Fig. 1-3-1.1 所示), 各相之間區別乃依光學紋理及 X 光繞射為基礎 [12] [13]: 其各相結構模擬如 Fig. 1-3-1.2 所示,  $B_1$  相為管柱狀堆疊 (column stacking),  $B_4$  相層與層間為扭轉結構, 故稱 TGB (twist grain boundary) (grain boundary), 其餘液晶相為薄層狀 (lamellar) 結構。

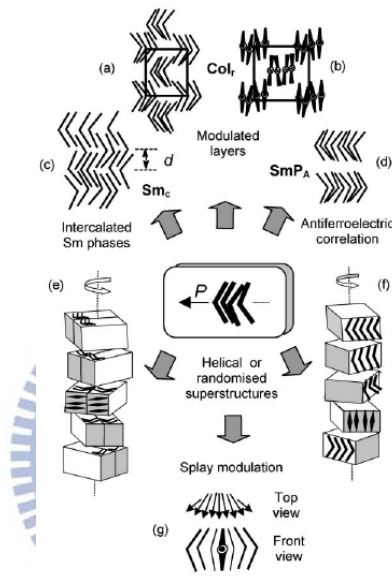


Fig. 1-3-1.1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式

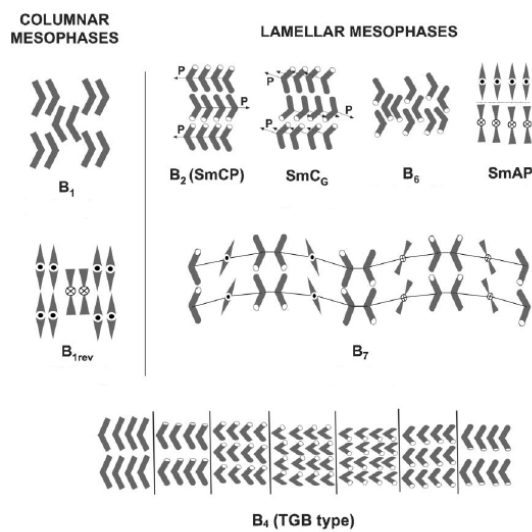


Fig. 1-3-1.2 彎曲型液晶分子基本結構

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<sup>[14]</sup>報導一具有鐵電行為但不具旋光性的彎曲型分子，卻有對掌性質 (chirality) 或自發極化性質 (spontaneous polarization) 的鐵電液晶材料，此偉大的發現打破了過去鐵電性質必須具有對掌中心的舊有觀念。

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

不含旋光中心的彎曲型鐵電液晶，那其對掌特性與鐵電性質的原因在於此類的液晶結構除了擁有彎曲硬端外，連接分子苯環的連接基為極性的官能基，以單一分子而言，含酯基連結彎曲型的液晶分子具有朝分子中心方向的總和偶極極性向量 (如 Fig. 1-3-1.3 所示)，因分子彎曲構型與特殊的偶極距，宏觀來看，彎曲分子會以相同方向的方式做分子堆疊排列 (如 Fig. 1-3-1.4 所示)，進而產生層與層之間引導出的極化秩序 (polar order)，這樣的極化秩序在層與層間可能相同或者相反，因此產生了鐵電或反鐵電的性質差異。



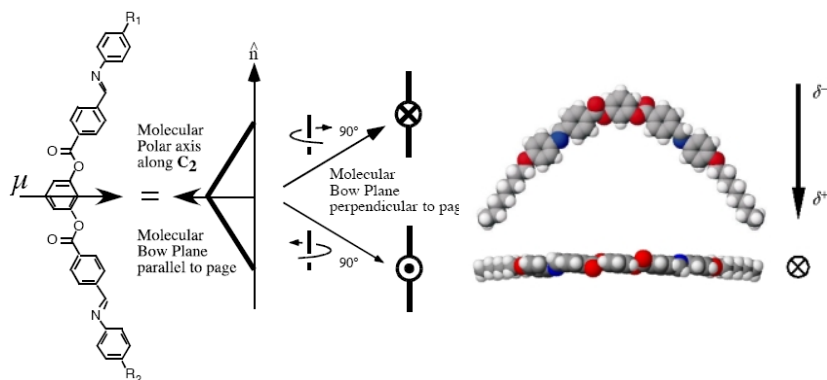


Fig. 1-3-1.3 香蕉型液晶分子之構型與其示意圖

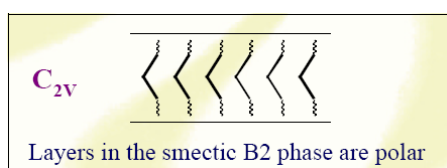


Fig. 1-3-1.4 香蕉型分子堆疊基本行為

同時再搭配上分子傾斜方向不同 (如 Fig. 1-3-1.5<sup>[15]</sup>所示), 藉由分子極性方向差異 (dipole direction) 與分子傾斜方向的差異 (tilted direction) 造成了對掌性質 (chirality), 因此, 含極性官能基的彎曲型液晶分子即使不具備旋光中心官能基還是可以誘導出對掌性質的特性<sup>[16]</sup>。

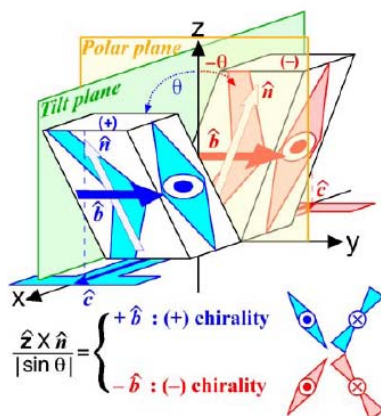


Fig. 1-3-1.5 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向

### 1-3-2 香蕉型液晶分子設計

香蕉型液晶分子偶極與旋光性，主要取決於分子化學結構與分子間互相作用力。然而構成彎曲型分子基本架構如 Fig. 1-3-2.1 所示：

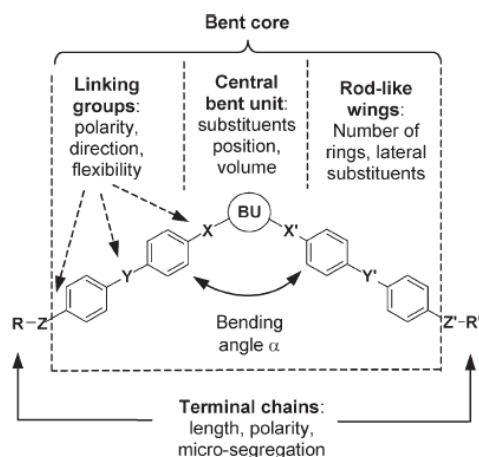


Fig. 1-3-2.1 彎曲分子的基本架構

- (1) Central bent unit (BU)：液晶硬段所在，典型 1,3 取代苯環、2,6 取代吡啶、2,7 取代萘環及 1,3 取代雙苯環等。
- (2) Rod-like wings：液晶硬端總環數多寡，及硬端側邊取代基。
- (3) Linking group：為連接中心硬端(BU)與二邊 rod-like wings 連接基，則形成液晶分子彎曲角度(bending angle)為  $120^\circ$ 。一般常見連接基有酯基、Schiff 鹼基、雙鍵、單鍵、 $\text{CH}_2\text{O}$ 、 $\text{COS}$  或  $\text{N}=\text{N}$  等。
- (4) Terminal chains：末端軟鏈段所在，其長度決定液晶相結構。

### 1-3-3 鐵電與反鐵電光電特性

彎曲型分子所引發出來的性質除了液晶相的探討外，最讓人感興趣的在於其光電性質，意及其自發極化能力與對掌特性。自發極化能

力起因於分子群規則排列後再同一層的分層排列中產生微觀的偶極距，倘若分子層的偶極方向相同，則視為同向偶極，稱之為鐵電行為 (ferroelectric) ，倘若分子層的偶極方向不同，則視為異向偶極，則稱之為反鐵電行為 (anti-ferroelectric) ，鐵電與反鐵電的差異可以在 Fig. 1-3-3.1 可以得知<sup>[19]</sup>，紅色箭頭代表分子群偶極的總合方向，當分子群處於基本態的時候，有可能是偶極同向或異向，而當分子群受電壓激發後會作旋轉成同向，從偶極異向到同向則是反鐵電行為，從偶極同向到另一邊的偶極同向則是鐵電行為。

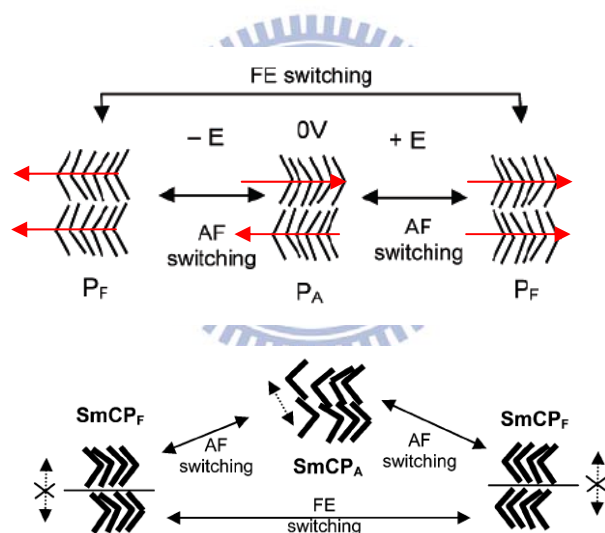


Fig. 1-3-3.1 鐵電與反鐵電行為的示意圖

以下對鐵電和反鐵電的光電性質作詳細的介紹：

(一) 極性切換 (Polar switching) 機制：鐵電與反鐵電轉換通常為分子沿傾斜圓錐體快速整體旋轉，這過程中偶極方向 (polar direction) 傾斜方向 (tilt direction) 同時發生反轉，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。這也代表鐵電與反鐵電轉換發生在  $\text{SmC}_A\text{P}_A \rightarrow \text{SmC}_S\text{P}_F$  或  $\text{SmC}_S\text{P}_A \rightarrow \text{SmC}_A\text{P}_F$ ，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<sup>[20]</sup>。

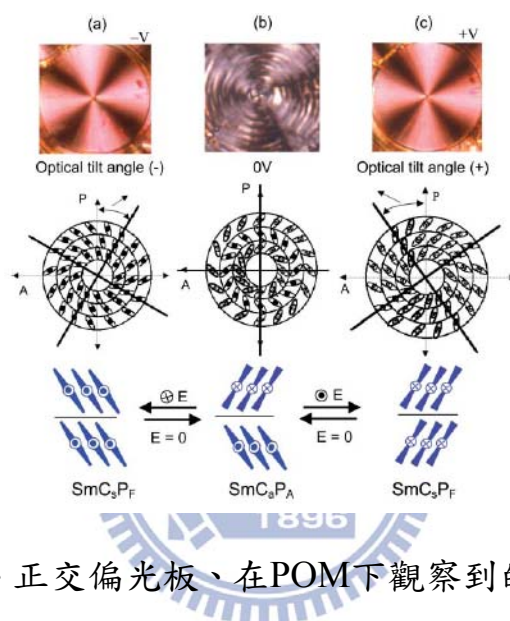


Fig. 1-3-3.2 方波、正交偏光板、在POM下觀察到的十字刻痕，(a) 負電場下鐵電狀態 ( $\text{SmC}_S\text{P}_F$ ); (b) 去除電場反鐵電狀態 ( $\text{SmC}_A\text{P}_A$ ) and (c) 正電場下鐵電狀態 ( $\text{SmC}_S\text{P}_F$ ) 圖解分子在圓的區域擁有等距的層列層，就如同圖中的排列

(二) 鐵電與反鐵電於三角波下特徵：要證明鐵電或反鐵電行為可以靠三角波與修飾過的三角波來鑑定，其中，修飾三角波意指在零電位的地方有持平的設計。鐵電行為在三角波量測下會產生一個電流的回應值 (如 Fig. 1-3-3.3)，並且在修飾三角波下只會在持平電位的

兩端出現一個回應峰，而這個回應峰的面積積分值是同等於正常三角波下回應峰的面積積分值，而這回應峰的兩側代表著對正掌性 ((+) chiral) 鐵電的排列與負對掌性 ((-) chiral) 鐵電的排列。反鐵電行為在正常三角波下會出現兩個電流回應峰，而在修飾三角波下這兩個回應峰會分別在持平電位下分裂成兩根電流訊號，而這兩個回應峰代表著三個穩定態：正掌性 ((+) chiral) 鐵電態、反鐵電基態、負對掌性 ((-) chiral) 鐵電態<sup>[21]</sup>。

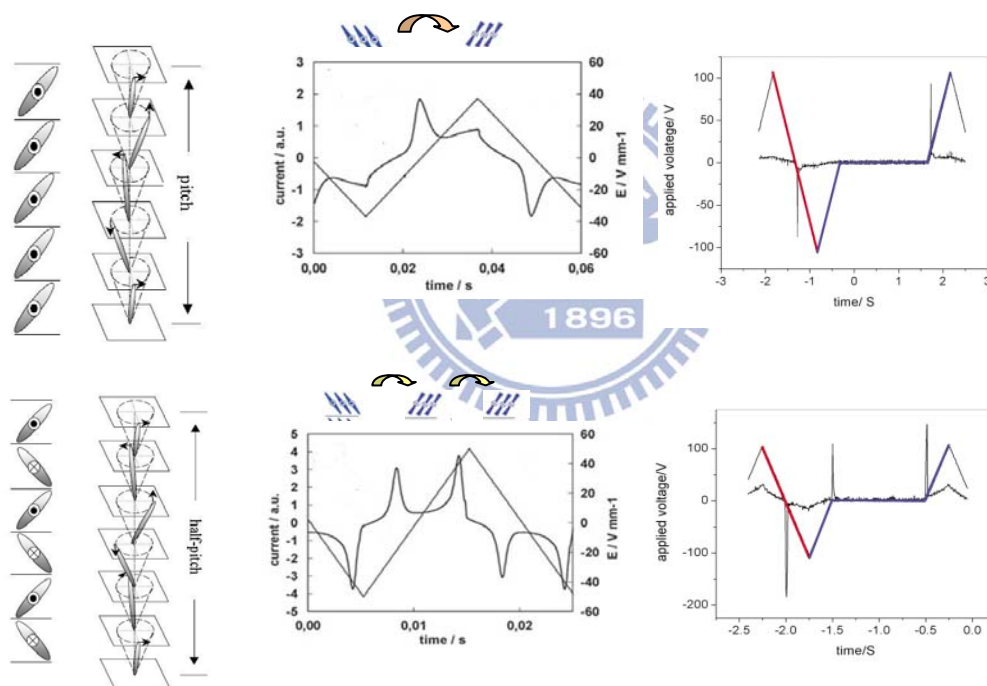


Fig. 1-3-3.3 鐵電與反鐵電在一般三角波與修飾三角波下的回應電流表現

#### 1-3-4 對掌性特徵與鑑定方式

以香蕉型分子結構而言，不具備旋光中心卻會有掌性特徵原因則來自於偶極方向差異 (dipole direction) 與分子傾斜方向的差異

(tilted direction) ，這些現象可以從通電時圓形紋理圖裡面的十字刻紋轉動的變異來判別，這方式最早是由 Link et al 所建立的<sup>[22]</sup>。可分為下面四種狀態：

(一)  $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{A}}$  基本態轉  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態： $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{A}}$  基本態轉  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態時，分子在基態的時候不受電場影響是為  $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{A}}$  基本態，偶極反向、傾斜反向。當分子受到電場驅動後，此時會變成  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態，偶極同向、傾斜同向，分子會繞著法線旋轉。上述此類的十字刻痕暗紋會從十字狀變成叉叉狀 (如 Fig. 1-3-4.1<sup>[23]</sup>)。

(二)  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{F}}$  基本態轉反向  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態：其十字刻痕原本是叉叉形狀，在通電後十字刻痕會作順時針或逆時針旋轉變成相對角度的叉叉狀，十字刻痕都不會平行於偏光板，不論基本態或者激發態都是偶極同向、傾斜方向同向 (如 Fig. 1-3-4.2<sup>[24]</sup>)。

(三).  $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{F}}$  基本態轉反向  $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態：此類型的基本態十字刻痕原本是十字形狀平行於偏光板，當通與電壓後，十字刻痕的轉角不會移動，分子傾斜方向相反，且偶極方向相同，只是在電場誘導下，分子偶極會因電場的方向轉向而轉變相位 (如 Fig. 1-3-4.3<sup>[25]</sup>)。

(四)  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{A}}$  基本態轉反向  $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態：在  $\text{SmC}_{\text{S}}\text{P}_{\text{A}}$  基本態因為分子消旋的關係，十字刻痕是不太明顯的，再給予電壓時平行於偏光板的十字刻痕會顯示出來，表示為  $\text{SmC}_{\text{A}}\text{P}_{\text{F}}$  激發態，少部分的分

子層會因為通電壓後，由反鐵電變成鐵電，偶極方向改變，傾斜方向不變 (如 Fig. 1-3-4.4<sup>[25]</sup>)。

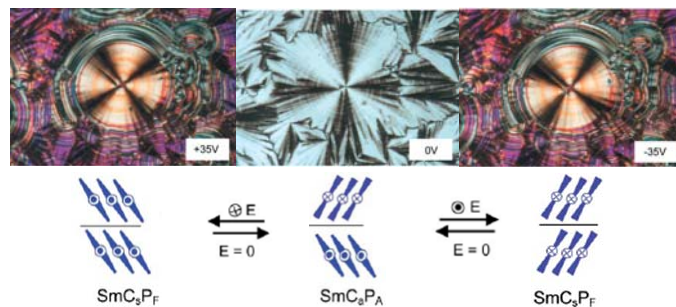


Fig. 1-3-4.1  $\text{SmC}_A\text{P}_A$  基本態轉  $\text{SmC}_S\text{P}_F$  激發態

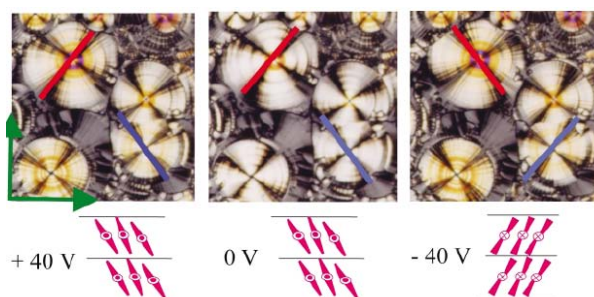


Fig. 1-3-4.2  $\text{SmC}_S\text{P}_F$  基本態轉反向  $\text{SmC}_S\text{P}_F$  激發態

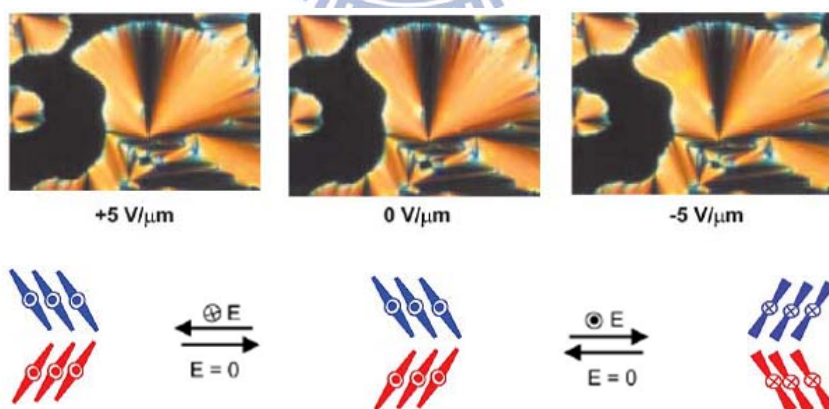


Fig. 1-3-4.3  $\text{SmC}_A\text{P}_F$  基本態轉反向  $\text{SmC}_A\text{P}_F$  激發態

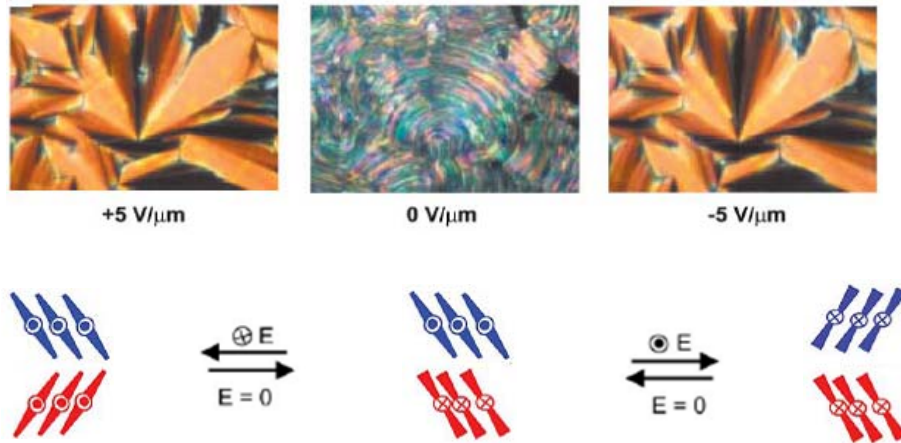


Fig. 1-3-4.4 SmC<sub>S</sub>P<sub>A</sub> 基本態轉反向 SmC<sub>A</sub>P<sub>F</sub> 激發態

#### (五) 旋轉偏光板鑑定法

欲判定是否有對掌性質除了用圓形紋理圖裡面十字刻紋的轉動方式來判別外，還可以靠轉動偏光板作判斷。假若有對掌性，則再稍微逆時針或順時針轉動單一偏光板時，原本無色差的液晶相紋理圖會產生兩個不同區塊的明暗色差，此乃是正旋光與負旋光的區域，當把偏光板轉向另一方位時，亮的區塊會轉暗色，反之，暗的區塊會轉亮色，如 Fig. 1-3-4.5 所示<sup>[26]</sup>。若對掌性因消旋而抵消，那這現象在轉動偏光板是無法看到的。

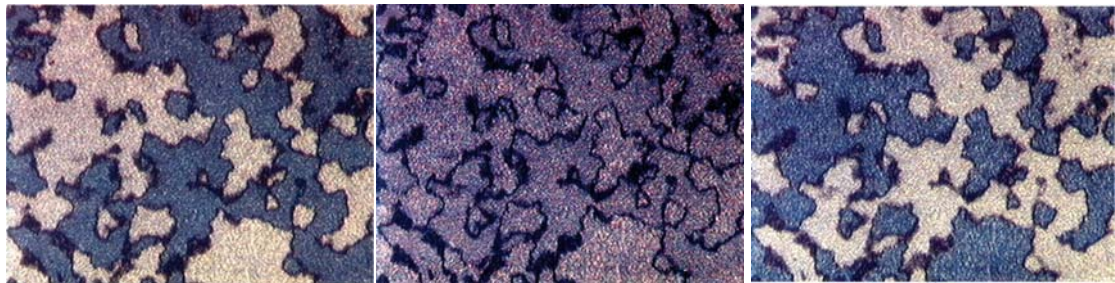


Fig. 1-3-4.5 藉由旋轉偏光板而得知有不同對掌區域的紋理圖



### 1-3-5 自發極化值的測量

鐵電性所產生的自發極化值在物理上是一個向量，由下面公式可以得知，為單位體積內偶極矩的淨值。

$$\text{spontaneous polarization} = \frac{\text{net dipole moment}}{V(\text{體積})}$$

在測量  $P_S$  值時，通常是使用方波法或者是三角波法，觀察測量樣品是否有鐵電性或是反鐵電性的現象產生，如果待測液晶分子具有鐵電性或反鐵電性，我們可以從反轉電流的圖上看到有一突起 (peak) 產生，這是因為自發分極會隨著電場方向的改變而呈現出雙穩定性。如果樣品具反鐵電性，則可以看到兩個突起(三穩定態)，由此測量方式我們可以求出自發極化值的大小及反應時間(應答時間)，因為方波法在積分時較不方便，所以現在大都使用三角波法。

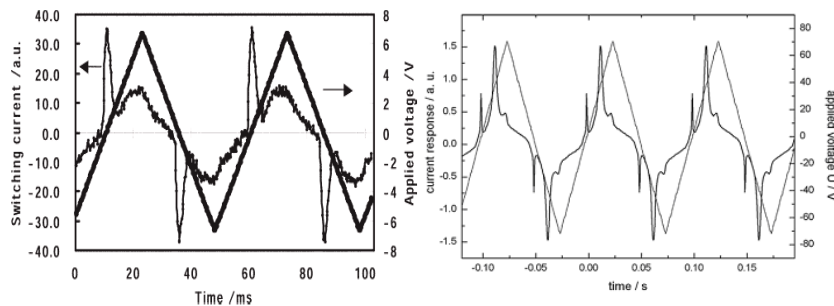


Fig. 1-3-5.1 FLC 與 AFLC 在三角波法下所測得的不同圖形

在 1997 年，Weissflog and Heppke 等人<sup>[27]</sup>外加三角波電壓下找到半週期時兩個電流回應峰，是最早以此方法來顯示  $B_2$  相有反鐵電性的切換行為。而在某些特殊情況，如對於含氟原子取代較多的化合物

[28], 在半週期找到三個電流回應峰，可能是因為反鐵電性和鐵電性之 SmCP 相共存，如 Fig. 1-3-5.2 所示。

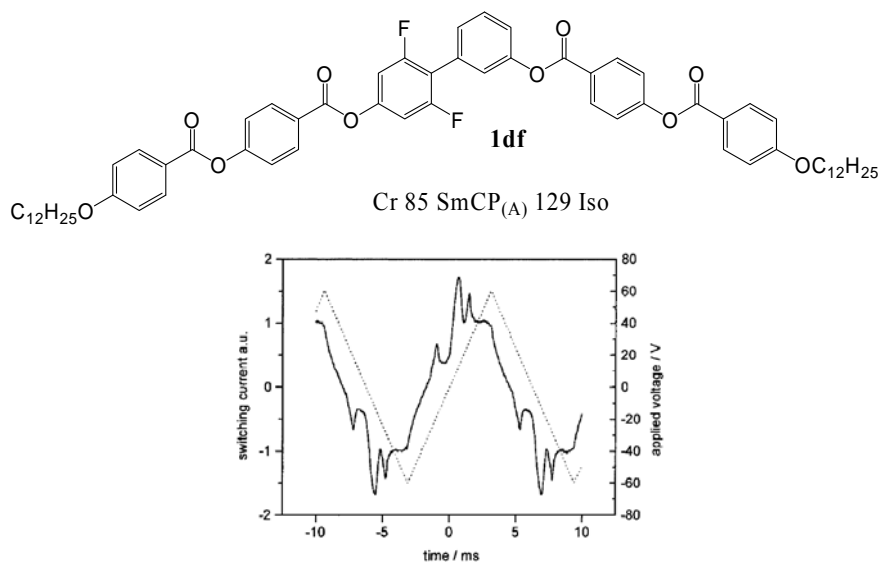


Fig. 1-3-5.2 化合物1df 的三角波電流回應峰圖

( $V_{pp} = 120V$ ,  $f = 9Hz$ ,  $T = 116^{\circ}C$ )

#### 1-4 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶

超級複合分子化學<sup>[29]</sup> (supramolecular chemistry) 的分子設計概念—使用非共價鍵結(而非僅使用傳統化學合成)方式去改變材料的物理性質。氫鍵較共價鍵具有更高的組合柔軟度與彈性，同時也因氫鍵分子複合物可以選擇的組合變化較大，又可省卻部份繁複的共價鍵合成，只要經過簡易的熱融熔摻合或溶解於共同溶劑中便可製備氫鍵液晶材料。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。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<sup>[30]</sup>。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<sup>[31]</sup> 等，即利用 Poly(acryloyloxybenzoic acid) and Poly(methacryloyloxybenzoic acid) 羧基官能基，形成氫鍵二聚體(Dimer)而得到的有序(Ordered)液晶體系，但當時未引起太大關注。直到 1989 年 Frechet 和 Kato<sup>[32]</sup>，報導了吡啶基與羧基這類不同官能基團分子間，透過氫鍵作用形成擴展液晶基(extended mesogen)得到了液晶溫度範圍加寬的超分子液晶複合體系及側鏈超分子液晶聚合物。如 Fig. 1-4.1：

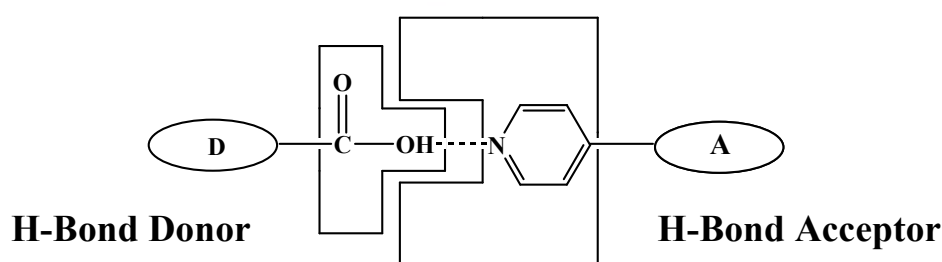


Fig. 1-4.1 超級複合分子液晶基之結構圖

### 1-5 含矽之寡分子香蕉型液晶

含矽元素或矽氧元素之彎曲型液晶分子的研究目前已被廣泛的探討，原因在於將矽元素或矽氧元素引入後可使液晶相發生溫度降

低，增寬液晶相溫度範圍，並可調控矽(氧)元素的數量來達到鐵電或反鐵電的自發極化能力行為(如 Fig. 1-5.1)

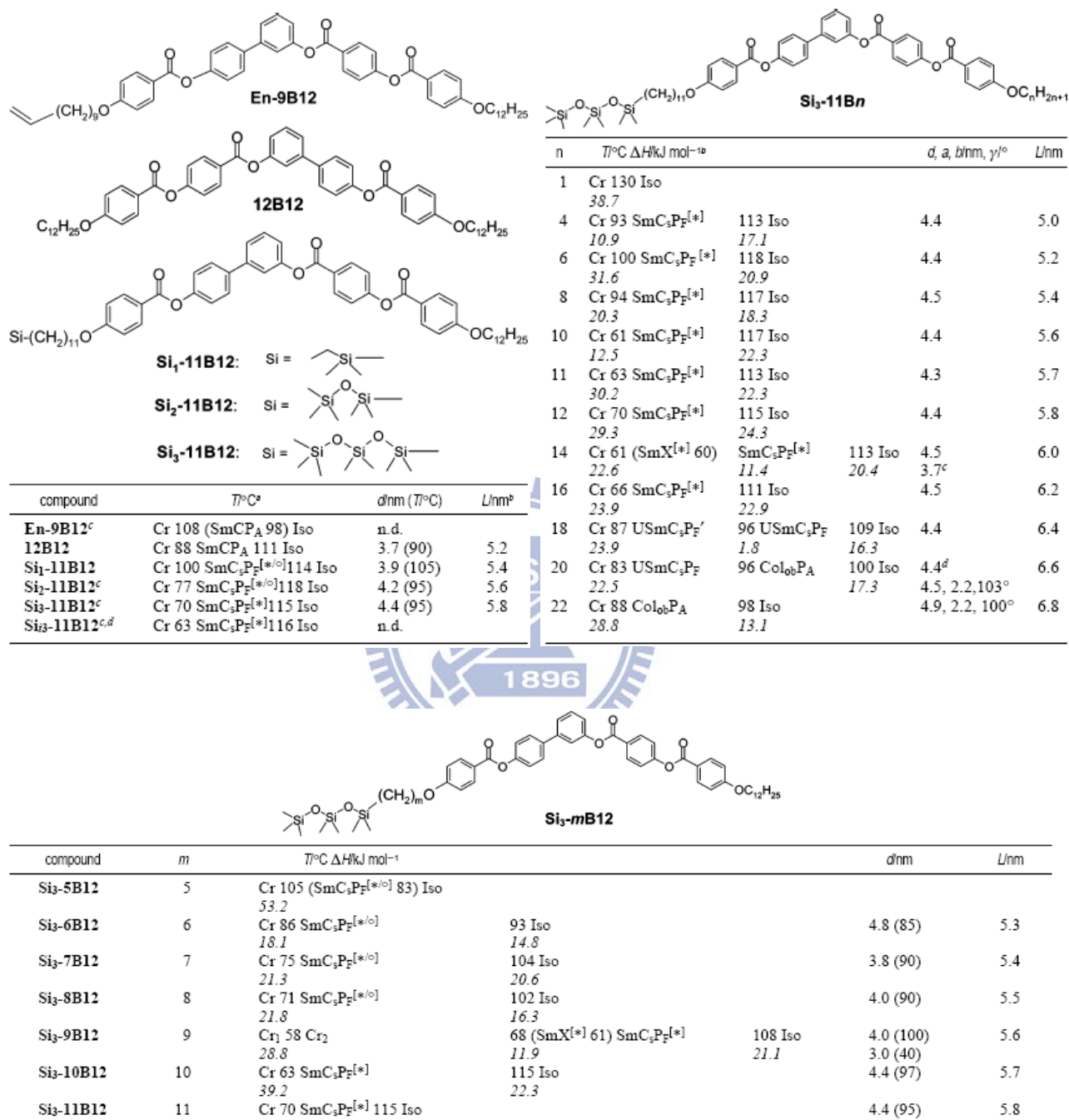
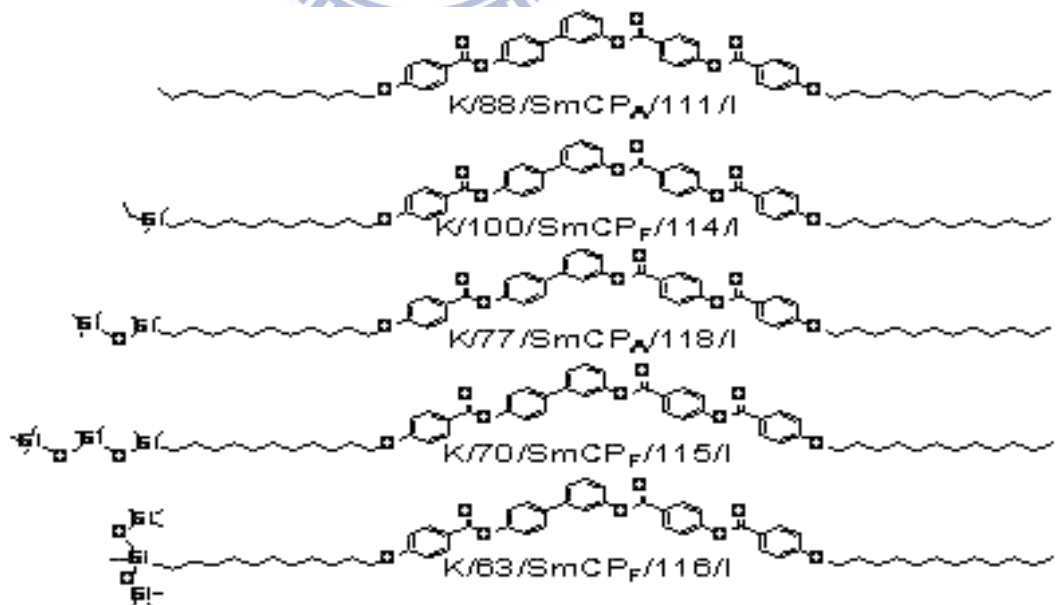


Fig. 1-5.1 含矽(氧)元素之彎曲型液晶分子

近年由 Carsten Tschierske 團隊，陸續優先發表許多篇含矽之寡分子香蕉型液晶研究，在單個彎曲型分子軟鏈末端引入矽氧基團

(siloxane)或碳矽基團(carbon silane)<sup>[33]</sup> (如 Fig. 1-5.2 所示)，由於結構與物理特性的效應，化學家期望能達到更高極化的結構陸續出現：二聚合物<sup>[34]</sup> (dimers)、側鏈高分子<sup>[35]</sup> (side chain polymer)、樹枝狀聚合物<sup>[36]</sup> (dendrimer)和其他特殊結構(環狀，立方體)<sup>[37]</sup> (如 Fig. 1-5.3 所示)；由於矽氧基團(siloxane)或碳矽基團(carbon silane)形成次層(sublayer)與軟鏈段(aliphatic chain)和彎曲硬核(aromatic bent core)微分隔(micro-segregation)，而抑制分子層界面波動(fluctuation)，並由於層與層間的去耦合(decoupling)作用，穩定鐵電態存在，使材料顯現界面穩定化鐵電控制(surface-stabilized FE switching)，而控制矽氧基團(siloxane)或碳矽基團(carbon silane)的數目可使材料獲得反鐵電或鐵電極化層列相(polar smectic C)。

(a)



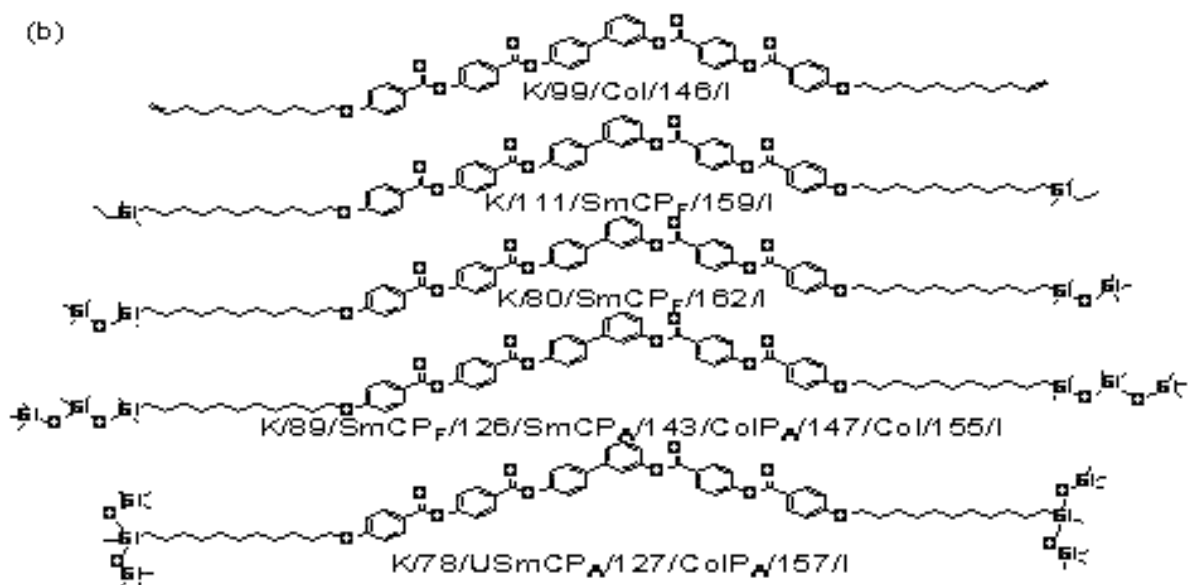
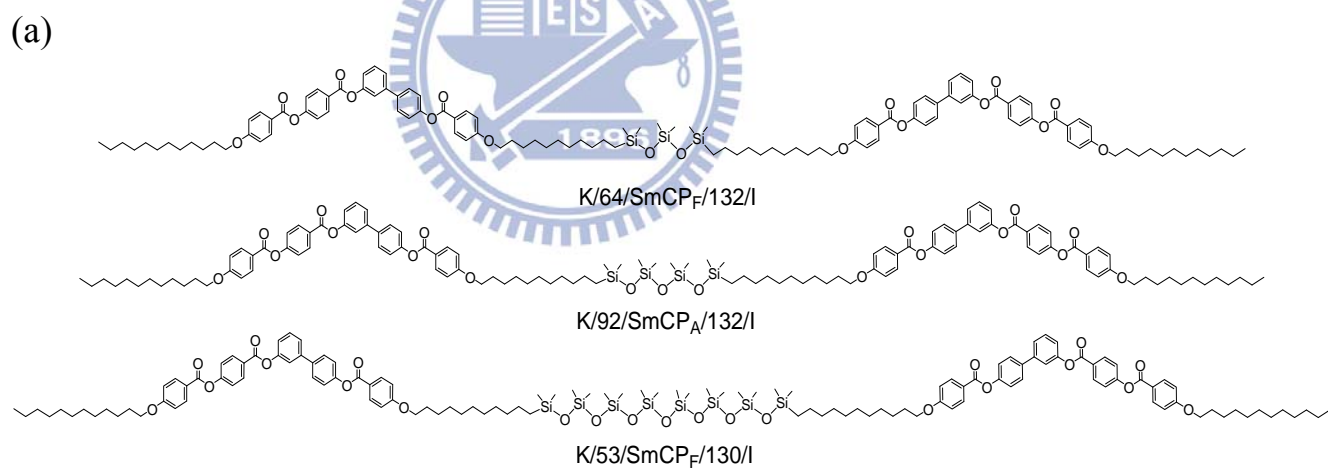


Fig. 1-5.2 (a)單邊引入矽氧基團之對稱彎曲型分子<sup>[33]</sup>；(b)雙邊引入矽氧基團之不對稱彎曲型分子<sup>[33]</sup>。



(b)

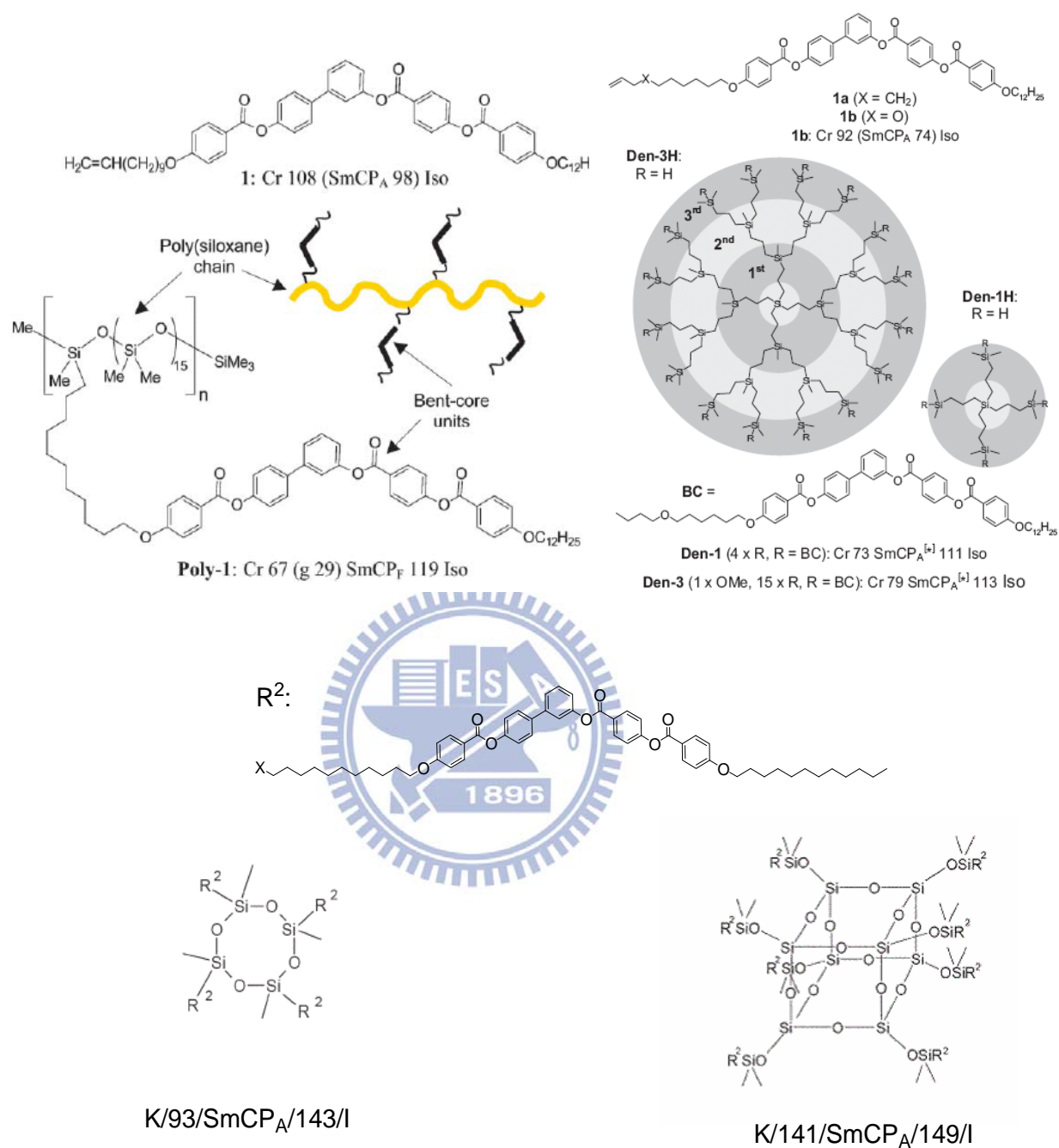
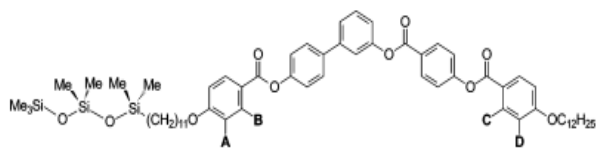


Fig. 1-5.3 (a)中間引入矽氧基之彎曲型雙分子結構<sup>[34]</sup>；(b)彎曲型分子引入於含矽氧基之特殊分子結構中的設計<sup>[35]·[36]·[37]</sup>

而 2007 年 Carsten Tschierske 團隊發表一系列探討側邊硬段側邊取代基<sup>[33]</sup>的影響，發現側邊用 F 取代基之後，可以成功降低液晶相溫

度，並提高 SmCP phase 的溫寬，如 Fig. 1-5.4 所示：



compd	A	B	C	D	$T/^\circ\text{C}$ [ $\Delta H/\text{kJ mol}^{-1}$ ]			lattice parameters/nm		
					Cr	SmCP <sub>FE</sub> <sup>[*]</sup>	iso			
<b>1</b>	H	H	H	H	Cr	70 [29.3]	SmCP <sub>FE</sub> <sup>[*]</sup>	115 [24.3]	iso	
<b>7a</b>	F	H	H	H	Cr	69 [23.7]	SmCP <sub>FE</sub> <sup>[*o]</sup>	121 [22.7]	iso	
<b>7d</b>	H	H	H	F	Cr	75 [17.0]	SmCP <sub>A'</sub> <sup>[*o]</sup>	121 [23.8]	iso	
<b>7ad</b>	F	H	H	F	Cr	85 [10.1]	Col <sub>ob</sub> PA	121 [19.5]	iso	$a = 5.12, b = 5.35, \gamma = 108.5^\circ$ (100 °C)
<b>7ab</b>	F	F	H	H	Cr	50, 76 [12.1, 17.0]	SmCP <sub>FE</sub> <sup>[*]</sup>	114 [21.5]	iso	$d = 4.57$ (105 °C)
<b>7cd</b>	H	H	F	F	Cr	41 [9.4]	SmCP <sub>FE</sub> <sup>[*]</sup>	125 [22.9]	iso	$d = 4.71$ (110 °C)
<b>7abcd</b>	F	F	F	F	Cr	92 [17.1]	SmCP <sub>A'</sub> <sup>[*]</sup>	125 [17.6]	iso	$d = 4.77$ (110 °C)

Fig. 1-5.4 彎曲型分子側邊硬段取代基的影響





## 1-6 奈米材料

### 1-6-1 奈米金屬材料簡介

奈米顆粒 (nanoparticle) 泛指粒徑大小介於 1-100 nm 之間的微小顆粒，大約由數個到數十萬個的原子所組成，其粒子尺寸與分子大小相近，涵蓋的範圍包括金屬、半導體、陶瓷、高分子等。當粒子的尺寸進入奈米等級時，將具有小尺寸效應、表面效應與量子化效應等，其物理與化學性質有別於一般的巨觀材料範疇。例如較低的熔點、較高的延展性、硬度，以及特殊的導電、導熱、光學等性質<sup>[38]</sup>。

### 1-6-2 奈米金粒子的製備方法

奈米科學中，由化學的觀點來看，奈米粒子之製備並非只是將一堆粒子大小控制在 1-100 nm 之範圍，還需使其具有明確的 (well-defined) 及勻態的 (homogenous) 物理及化學性質，如此方為化學家所定義之新時代奈米材料之範疇。而奈米粒子的製備方法大致可粗分為物理方法與化學方法。物理法製程前後的化學組成沒有變化，是利用機械的力量將固體微細化，藉由固相經氣相再從重新析出的過程中控制粒徑與晶態而獲得；化學法主要是控制化學反應生成固相成品過程中的析出條件，以產生奈米粒子，並可藉由界面活性劑 (surfactant)、高分子及偶合劑等保護劑的添加，控制粒子的成長及防止凝聚現象的發生。各種製造方式均有其優缺點、適用的材質及產品

粒徑或品質的極限<sup>[39]</sup>。目前以化學還原法在溶液中製備奈米金的方式大致可分為下列四種：

(一) 檸檬酸鹽還原金鹽<sup>[40]</sup>：

長久以來，在眾多合成奈米金的方法裡最普遍的就是在金鹽  $\text{HAuCl}_4$  水溶液中添加檸檬酸鹽 (citrate) 為還原劑。此一方法於 1951 年由 Turkevitch 提出，大約可得到 20 nm 左右的奈米金粒子。並可於反應中加入不同比例的保護劑，如硫醇基丙酸鹽 (mercaptopropionate)。檸檬酸鹽與穩定劑對金的比例可控制所形成奈米金的大小，如 Fig. 1-6-2.1 所示。

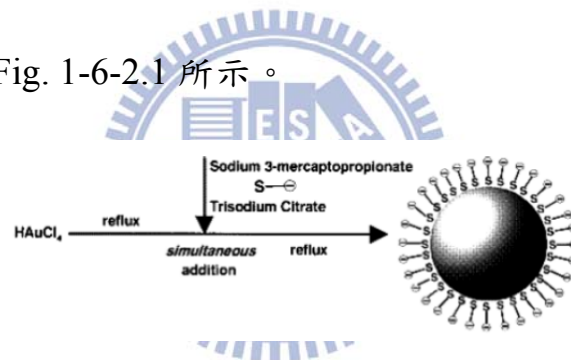


Fig. 1-6-2.1 以硫醇基丙酸鹽 (mercaptopropionate) 為穩定劑製備奈米金之步驟

(二) 兩相法 (Two-phase method)<sup>[41]</sup>：

兩相法是藉由相轉移劑 (phase-transfer reagent) 將金鹽  $\text{HAuCl}_4$  由水相轉入有機相中，並以穩定劑烷烴硫醇 (alkanethiol) 及還原劑  $\text{NaBH}_4$  還原成親油性的烷烴硫醇包覆奈米金。反應進行的同時在顏色上會有相當明顯的變化，加入還原劑後數秒內，可由肉眼觀察到有機相由橘黃色快速的轉變為深咖啡色或紅棕色。所得到的奈米金粒子

粒徑小 (1-5 nm)，並可在有機相中穩定保存，烷烴硫醇對金鹽的比例與烷烴鏈長可控制奈米金的大小。所形成的奈米金可藉由取代交換反應 (place exchange reaction) 將含不同反應官能基的硫醇取代部分烷烴硫醇，使奈米金外層含有這些反應官能基，如醇基 OH、羧基 COOH、胺基 NH<sub>2</sub> 等，Fig. 1-6-2.2 即為取代交換反應。

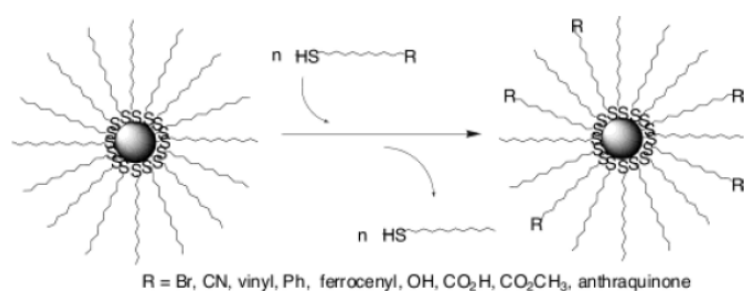


Fig. 1-6-2.2 硫醇包覆奈米金之取代反應示意圖

(三) 使用其他種類的還原劑與穩定劑<sup>[42]</sup>：

如以硫酚(mercaptophenol)或三辛基氧磷(tri-n-octylphosphineoxide, TOPO)，將金鹽 H<sub>Au</sub>Cl<sub>4</sub> 直接在水相或有機相中還原成穩定劑包覆的奈米金，其粒徑小 (1-5 nm) 並可在水相或有機相中穩定保存。穩定劑與金鹽的比例可控制奈米金的大小，同時依穩定劑的分子結構，形成的奈米金外層可為親水或疏水性，或具備各種反應類型的官能基，如醇基 OH、羧基 COOH、胺基 NH<sub>2</sub>、矽烷氧基 Si(OR)<sub>3</sub> 等。

(四) 利用高分子做為奈米金合成時的還原劑或穩定劑<sup>[43]</sup>：

如聚乙烷基咯烷酮 (polyvinyl pyrrolidone, PVP)、聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG)，以及含硫醇或硫醚的聚苯類或聚乙二

醇，或其他穩定機構的高分子做為奈米金合成時的還原劑或穩定劑。目前最熱門的研究項目是利用陰離子聚合法或原子轉移自由基聚合法 (atom transfer radical polymerization, ATRP) 製備親疏水雙性的嵌段共聚高分子，或製備含官能基的樹枝狀高分子 (dendrimer)，以提供製備奈米金的機構與環境。利用不同的高分子結構或親疏水性嵌段長度來控制奈米金的形態及大小，製備粒徑均勻的奈米金並包覆於高分子結構中。

### 1-6-3 奈米金表面電漿共振(Surface Plasmon Resonance)原理

表面電漿波是一種沿著金屬與介電物質界面傳遞的電荷密度震盪，如 Fig. 1-6-3.1 所示，其原理為：金屬表層界面上之自由電子受到電子或外來光源激發後，自由電子有脫離金屬而往介電物質移動的趨勢，在此同時，電子的脫離使金屬晶格內之電荷分布有所改變，驅使脫離電子拉回金屬晶格，這種電子脫離、拉回的震盪行為是一種簡諧運動，會沿著金屬表層傳遞，其傳遞方向與震盪方向垂直，因為此現象為一種波形式，且發生在金屬表層自由電子之移動，故稱之為表面電漿波<sup>[44]</sup>。

射入金屬面的入射光除了可激發金屬表面自由電子形成表面電漿波外，光本身也是一種波，當表面電漿波之波向量與光波之波向量相等時產生共振，此即為表面電漿共振。

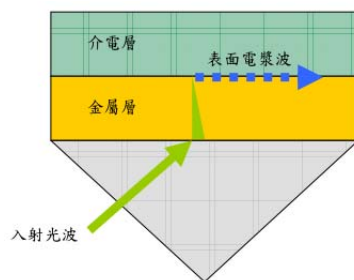


Fig. 1-6-3.1 表面電漿波示意圖

奈米結構就如同於原子的微觀世界般其行為是由量子力學及電動力學所掌控的。由於其延展性電子能階 (extended electronic states) 有著相互的協調性 (coherence)，故奈米結構一端的電子能感受到其另一端結構上的變化，這種奈米結構材料中之電子行為的協調性現象可以由自由電子來產生，進而形成所謂的電漿子 (plasmon)。所謂的電漿子是因電漿存在於具規則且有次序的特殊環境。而於固體物質中的電漿子則是指自由電子呈現有次序的運動行為。然而表面電漿子 (surface plasmon) 的存在則是 Ritchie 於 1957 年利用理論推導的方式所提出的，其後利用電子能量衰減技術 (electron energy loss spectroscopy) 加以證明它的存在<sup>[45]</sup>。

由於奈米科技的發展使得表面電漿子的現象再度引起科學家的注意。由文獻中得知，當入射光(電磁波)的頻率接近金屬粒子之表面電漿子的頻率 (surface plasmon frequency)時，則會產生共振吸收。若以能階的角度來看，即為金屬粒子中分佈於最外層之能階的電子因吸收入射光而被激發至鄰近未填滿之電子能階，故又稱之為外層電子躍

遷 (intraband transition)。如：13 nm 之金奈米粒子溶液的表面電漿共振吸收於 520 nm，而銅奈米粒子溶液的表面電漿共振吸收則位於 570~580 nm。

在 1904 年 J. C. Maxwell-Garnett 就嘗試對這些金屬奈米粒子的顏色進行理論研究，他藉由有效組成之光學常數 (effective composite optical constants) 對其圓形且大小均一的金屬膠體粒子推導其光吸收的公式。然而 Maxwell-Garnett 的理論只能應用於粒徑小於 20 nm 的粒子，對於粒徑大於 20 nm 的粒子則不適用。直至 1908 年, G. Mie 利用電磁理論推導出電磁波與球形粒子作用的散射效應。由於球形粒子物質對於入射電場會誘發出一個誘發偏極量 (induced polarization)，而此一誘發偏極量會與入射電場的震盪頻率所發射出的電磁波 (即誘發電場) 相同<sup>[46]</sup>。故球形粒子外的總電場會等於入射電場與誘發電場的總和，如方程式：

$$\vec{E}_{out}(z, r, \theta) = E_0 \vec{e}_z + \frac{\sum_2 - \sum_1}{\sum_2 + 2\sum_1} \cdot \frac{r_1^3}{r^3} E_0 (2 \cos \theta \vec{e}_r + \sin \theta \vec{e}_\theta)$$

其中  $\sum_2$  及  $\sum_1$  分別為球形粒子內外的介電常數， $e_z$ 、 $e_r$  及  $e_\theta$  則分別為園柱座標之座標向量，而  $r_1$  則是球形粒子的半徑。於方程式的右邊第二項為誘發電場，因此當  $\sum_2 = -2\sum_1$  的時候，則誘發電場將趨近於無限大，而此一條件亦是球形粒子之電磁共振條件，也就是粒子之電漿子存在的條件。因此當入射光的頻率使其  $\sum_2 = -2\sum_1$  的條

件成立時，則入射光將會大量地被球形粒子所吸收。故要偵測粒子之電漿子的存在，可以藉由觀察入射光的吸收或觀察其散射量而得知 [47]。

其後 Drude 將金屬表層的電子視為近似自由電子的條件為基礎，預測其微小金屬粒子的光學性質。經由一系列的假設與推導，可以得到的最大吸收波長  $\lambda_m$  如下所示：

$$\lambda_m = \frac{2\pi c}{\omega_p} (\epsilon_0 + 2m_0^2)^{1/2}$$

其中， $\omega_p$  為巨相金屬的電漿頻率 (bulk plasmon frequency)，而  $\epsilon_0$  為由內層電子躍遷 (interband transition) 之高頻率介電常數。除此之外，最大吸收峰之半高寬  $\Delta\lambda$  (half-bandwidth) 為：

$$\Delta\lambda = \lambda_m \left( \frac{\Delta\omega}{\omega} \right) = \frac{2\pi c \omega_0}{\omega_p^2} (\epsilon_0 + 2m_0^2)$$

然而若金屬粒子的尺寸 (R) 比表面傳導電子之平均自由徑小時，其傳導電子與金屬粒子表面之間的碰撞就顯的相當重要，因電子之平均有效自由徑減少，其碰撞頻率則修正如方程式所示。

$$\omega_0(R) = \omega_0(\infty) + \frac{V_F}{R}$$

故由以上方程式可以瞭解當粒子的尺寸變大時，其粒子表面之電漿吸收峰的半高寬會變小，而由半高寬的變化即可大略得知粒子尺寸的變化。以金奈米粒子為例，從 Fig. 1-6-3.2 可以清楚地看出粒徑與

吸收峰之間的變化<sup>[48]</sup>。由圖我們可以發現，當金奈米粒子尺寸較小時，其特徵吸收峰約在 520 nm。而當粒徑增加時，其特徵吸收峰會有紅位移 (red shift) 的現象。

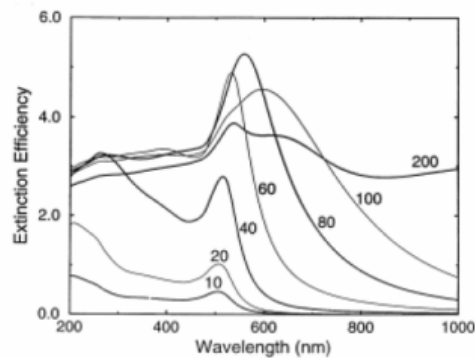
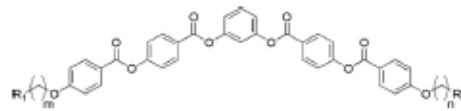
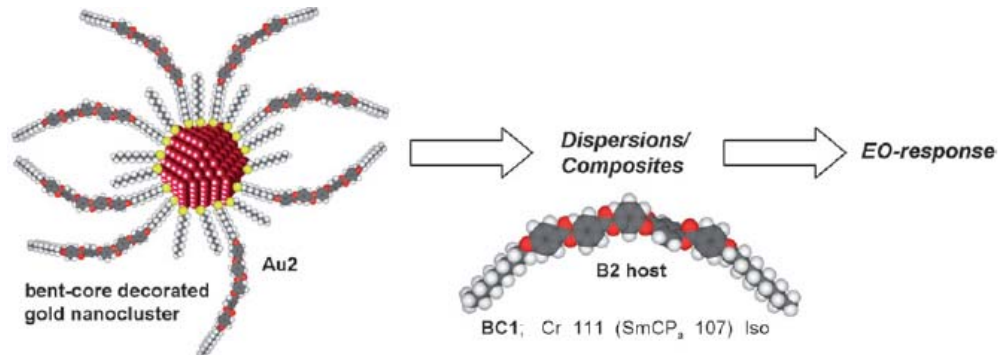


Fig. 1-6-3.2 金奈米粒子之粒徑與表面之電漿吸收峰的關係圖

#### 1-6-4 含奈米金粒子之彎曲型液晶分子

把彎曲分子與奈米粒子做結合目前最直接的文獻報導僅有少篇文章，而且是把這樣的超分子設計用摻雜的形式去探討混合物的液晶相，藉由彎曲型小分子液晶誘導出自發極化能力，意指單純含奈米粒子之彎曲型液晶分子目前還未有自發極化能力的行為被報導出來，這篇文獻的研究最主要還是放在其表面結構於墊子顯微鏡下的探討 (Fig. 1-6-5.1<sup>[49]</sup>)。





Compd.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	m	n	Transition temperatures <i>T</i> <sub>PC</sub> ; transition enthalpies $\Delta H/kJ mol^{-1}$							
BC1 <sup>1A</sup> /12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	9	9	Cr <sub>1</sub>	88	Cr <sub>2</sub>	103	Cr <sub>3</sub>	111	(SmCP <sub>A</sub> , 107)	Iso
						4.9				40.3		
						8.4						
BC2 <sup>1A</sup> /12	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	11	11	Cr	106	SmCP <sub>A</sub>	116	Iso			
						41.8						
						23.1						
BC3 <sup>1A</sup> /11	CH=CH <sub>2</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	9	9	Cr	101	(M <sub>1</sub> <sup>n</sup> )	82	SmCP <sub>A</sub>	93	Iso	
						48.2				(16.6)		
						3.8						
BC4	SCOCH <sub>3</sub>	SCOCH <sub>3</sub>	11	11	Cr <sub>1</sub>	74	Cr <sub>2</sub>	76	Iso			
						31.8						
						70.9						
BC5	SH	SH	11	11	Cr	95	Iso					
						10.5						
BC6	Br	Br	12	12	Cr <sub>1</sub>	74	Cr <sub>2</sub>	90	Cr <sub>3</sub>	103	Iso	
						13.0				71.5		
BC7	SCSOEt	SCSOEt	12	12	Cr <sub>1</sub>	69	Cr <sub>2</sub>	76	Iso			
						1.3						
						23.3						
BC8 <sup>1A</sup>	CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	9	8	Cr	107	(Col <sub>h</sub> )	99	Iso			
						57.0						
						17.0						
BC9	CH <sub>3</sub>	SCOCH <sub>3</sub>	9	10	Cr <sub>1, lam</sub>	84	Iso					
						43.8						
BC10	CH <sub>3</sub>	SH	9	10	Cr	98	(M <sub>2</sub> )	86	Iso			
						37.7						
						20.4						
BC11	Br	CH <sub>3</sub>	12	11	Cr <sub>1</sub>	78	Cr <sub>2</sub>	94	Iso			
						11.8						
						25.6						
BC12	Br	SCSOEt	12	12	Cr <sub>1</sub>	68	Cr <sub>2</sub>	80	(Col <sub>h</sub> )	75	Iso	
						74.3				(16.9)		
						32.8						
BC13 <sup>1A</sup>	CH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	11	9	Cr	94	Col <sub>h</sub>	107	Iso			
						28.1						
						16.8						
BC14	CH <sub>3</sub>	SCOCH <sub>3</sub>	11	11	Cr <sub>1</sub>	79	Cr <sub>2</sub>	91	Iso			
						13.0						
						35.2						
BC15	CH <sub>3</sub>	SH	11	11	Cr <sub>1</sub>	59	Cr <sub>2</sub>	88	Cr <sub>3</sub>	95	Iso	
						3.7				30.0		
						2.4						
BC16	CH <sub>3</sub>	SCSOEt	11	10	Cr <sub>1</sub>	83	Cr <sub>2</sub>	86	(Col <sub>h</sub> )	79	Iso	
						2.7				(15.4)		
						29.4						

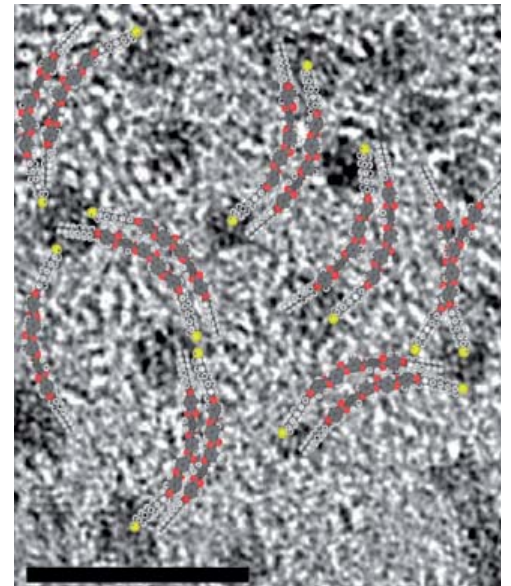


Fig. 1-6-4.1 表面含奈米粒子的彎曲型液晶分子

## 1-7 文獻回顧與研究動機

本論文歸劃的目標分子整理如下：

<p><b>系列一</b></p> <p><b>CVIISI</b></p> <p><b>PyVSi-B<sub>16</sub></b></p>	
<p><b>系列二</b></p> <p><b>PyVI<sub>12</sub>-A<sub>16</sub></b></p>	
<p><b>系列三</b></p> <p><b>PyBIVSi-FA<sub>12</sub></b></p>	
<p><b>系列四</b></p> <p><b>SiA-PyBVF<sub>14</sub></b></p> <p><b>A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub></b></p> <p><b>SBVIF<sub>14</sub></b> (surfactant)</p>	

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，氫鍵彎曲型分子與共價鍵彎曲型分子混摻的研究，其中秀帆學姊合成出具有醯胺鍵的液晶分子及矽氧二聚體分子，進行混摻來探討形成氫鍵及矽氧作為連接 spacer 對分子排列的影響，對於矽氧基的探討僅僅限於決定連接 spacer 之個數來探討光電行為的影響。

在 2008 年，Lemieux 團隊<sup>[50]</sup>發表了末端為 oligomeric siloxane 之棒狀鐵電性液晶分子，其研究結果發現 oligomeric siloxane 末端基的加入可以提升層狀排列，其可能原因是 siloxane 與軟鏈段的疏離，於是有利於各自的次層面的形成，更有利於層列相的生成。而末端為 oligomeric siloxane 的末端基所形成次層(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，有顯著的光電性質提升。因此本研究則是將 trisiloxane end-group 應用於本實驗室王伶詠學長先前設計的氫鍵及共價鍵之彎曲型液晶分子上，此分子具有相當寬的 SmCP 相之溫寬，如 Fig. 1-7.1<sup>[51]</sup>。

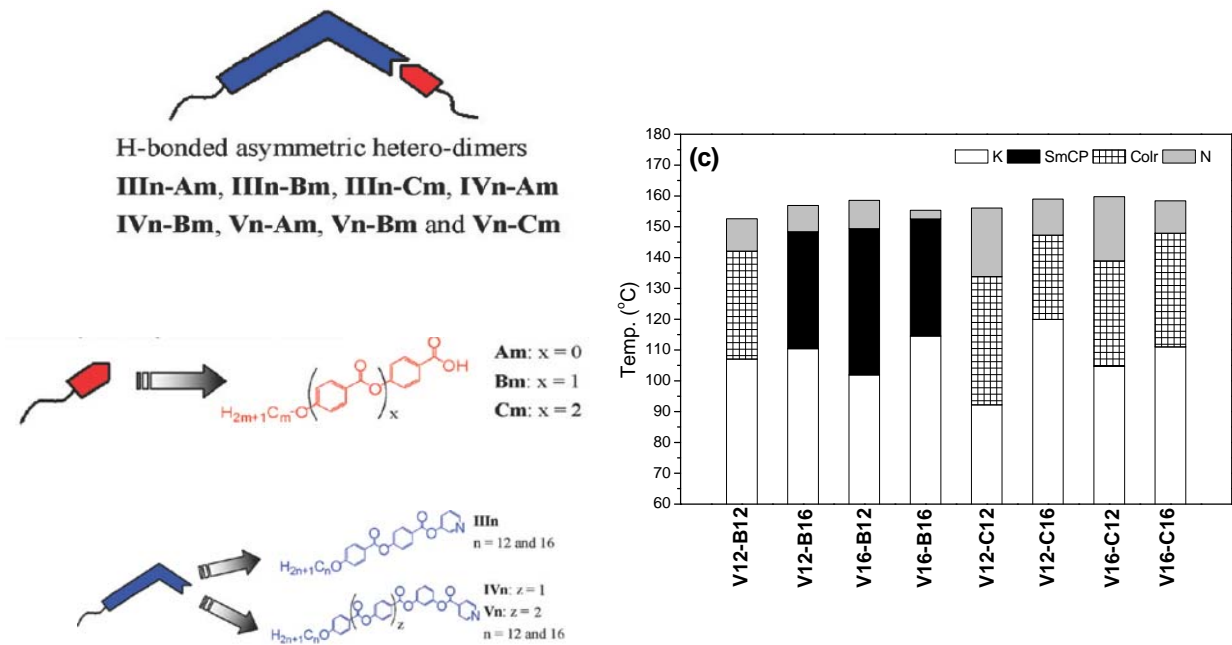


Fig. 1-7.1<sup>[51]</sup> 具有不對稱氫鍵位置的 SmCP phase 溫寬探討

並參考 Carsten Tschierske<sup>[51]</sup> 團隊以彎曲核中心為聯苯 (biphenyl) 的概念去設計氫鍵型液晶，並且在彎曲型分子的側邊硬核換作含 F 取代基<sup>[33]</sup>，期待可以降低液晶相溫度提升 SmCP phase 溫寬。另外，由 Torsten Hegmann 團隊研究奈米金表面受過具有掌性液晶分子改值<sup>[52]</sup> 的概念，本實驗就計劃要利用 Au 奈米粒子，期待表面受到彎曲型液晶分子改值的奈米粒子去與末端具有 oligomeric siloxane 與一般長碳氫鏈的彎曲型液晶作混摻，希望不破壞此鐵電相溫寬，並可成功地由電性量測直接證實鐵電或反鐵電的特殊行為，並對其光電性質：自發極化值有所提升。



## 第二章 實驗部份

## 2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate ( $K_2CO_3$ )	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide (KOH)	500 g	SHOWA
Potassium iodide (KI)	500 g	SHOWA
Potassium thioacetate, 98%	100 g	ACROS
1-Bromododecane	100 g	ACROS
Hydrochloric acid (HCl)	2.5 L	Fisher Scientific
Benzyl 4-hydroxybenzoate	100 g	Aldrich
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	100 g	Fluka
Palladium (10%)/activated carbon (10% Pd-C)	10 g	J&J Materials Incorporated
12-Bromododecan-1-ol	100 g	Alfa Aesar
1,12-Dibromododecane, 98%	25 g	Alfa Aesar
Methyl-4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
Resorcinol	250 g	Lancaster
Benzyl bromide	50 g	Alfa Aesar
Magnesium sulfate anhydrous ( $MgSO_4$ )	1 Kg	SHOWA
Isonicotinoyl chloride	50 g	ACROS
Imidozal	250 g	ACROS
<i>tert-n</i> -Butylammonium fluoride (TBAF)	100 g	Alfa Aesar
Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD)	100 g	ACROS
10-Undecen-1-ol	100 g	Alfa Aesar
4-Hydroxybenzaldehyde, 99%	250 g	ACROS
<i>N,N,N',N',N''</i> -pentamethyldiethylenetriamine (PMDTA)	100 g	Alfa Aesar
Thiolacetic acid, 98%	100 g	ACROS
Celite 545	500 g	SHOWA
<i>p</i> -Toluenesulfonic acid monohydrate (PTSA)	1 Kg	SHOWA
3,4-Dihydro-2 <i>H</i> -pyran, 99% (DHP)	500 mL	Alfa Aesar
<i>tert</i> -Butanol, synthesis grade ( <i>t</i> -BuOH)	1 L	Scharlau
1-Bromododecane, 98%	100 g	Alfa Aesar
1-Bromotetradecane, 98%	100 g	Alfa Aesar

1,2-Difluorobenzene, 98 <sup>+</sup> %	50 g	Alfa Aesar
Sodium chlorite, technical grade (NaClO <sub>2</sub> )	500 g	Alfa Aesar
Sodium phosphate monobasic H <sub>2</sub> O ACS (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> •H <sub>2</sub> O)	1 Kg	Seedchem Company PTY.LTD
4-(1-Pyrrolldinyl)pyridine, 98%	5 g	Alfa Aesar
4-(Dimethylamino)pyridine, 99% (DMAP)	100 g	Alfa Aesar
1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxane, 99%	25 mL	TCI
Triphenyl phosphine, 99%	1 Kg	ACROS
Pyridinium <i>p</i> -toluenesulfonate, 98 <sup>+</sup> % (PPTS)	25 g	Alfa Aesar
Tetrakis(tripheny phosphine) palladium(0), Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	5 g	Ultra Fine Chemical Technology Corp.
Hydrogen Peroxide, 30% (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1 L	SHOWA
Acetic anhydride (Ac <sub>2</sub> O)	1 L	ECHO
3-Bromophenol	50 g	Alfa Aesar
4-Bromophenol	50 g	Alfa Aesar
Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex, Solution in xylenes, Pt(0) cat. (~2% Pt)	5 g	Aldrich
Dodecanethiol	100 g	Fluka
Sodium borohydride (NaBH <sub>4</sub> )	100 g	SIGMA-ALDRICH
Hydrogen tetrachloro aurate(III) trihydrate (HAuCl <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O)		SIGMA-ALDRICH
Triisopropyl borate	500 mL	Alfa Aesar
<i>n</i> -Butyllithium (2.5 M solution in hexanes) ( <i>n</i> -BuLi)	100 mL	CHEMETALL

實驗所需溶劑種類如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Dichloromethane★ (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	4 L	TEDIA
1,4-Dioxane	4 L	TEDIA
Ethyl acetate (EtOAc)	4 L	GRAND
Ethyl alcohol (EtOH)	4 L	TEDIA
Ether	4 L	J.T. Baker
<i>n</i> -Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran★ (THF)	4 L	Mallinckrodt Chemicals
Toluene	4 L	GRAND

Triethylamine (Et <sub>3</sub> N)	4 L	ACROS
-----------------------------------	-----	-------

★無水之 THF 以金屬鈉乾燥；無水之 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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, NMR)

型號：Burker AC-300 型

檢驗方法：將 sample 溶於 *d*-solvent 中，利用所測得 <sup>1</sup>H 與 <sup>13</sup>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 (CDCl<sub>3</sub>, <sup>1</sup>H: δ = 7.24 ppm, <sup>13</sup>C: δ = 77 ppm)。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

3、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

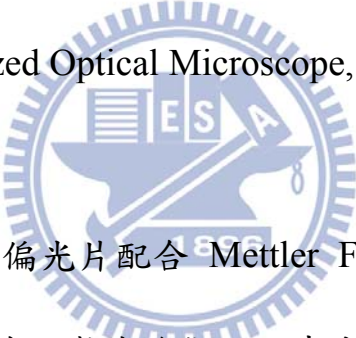
DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品，秤重在 1.5~5.0 mg 之間，將其



裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。Krigbaum 根據液晶聚合物的焓值 (enthalpy) 而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在 0.35~0.85 kcal/mol，而層列型液晶焓值在 1.5~5.0 kcal/mol 間，但這些數值也只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移 (可能有結晶相-結晶相轉換)，因此液晶相之確定須輔以其他儀器，例如：偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射等。

#### 5、偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM)

型號：LEICA DMLP



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

#### 6、紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

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 100 mg 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， $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  降溫至液晶相進行變溫量測。

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

X-ray 繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-ray 皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-ray 繞射情形可用 Bragg's 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，以直徑 1 mm 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 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、任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG)

型號：Tektronix AFG 3021

9、數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

10、光檢測計 (Silicon Photodiode)

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

11、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

12、直流電源供應器 (DC Power Supply)

型號：Keithley 2400

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

型號：固緯電子公司-自組裝

14、高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

15、超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

16、加熱台 (Hot Plate)

型號：Corning PC-420D

17、ITO 液晶空盒 (Cell)

型號：美相液晶，anti-parallel rubbing cell， $4\ \mu\text{m}$ ， $1\ \text{cm}^2$

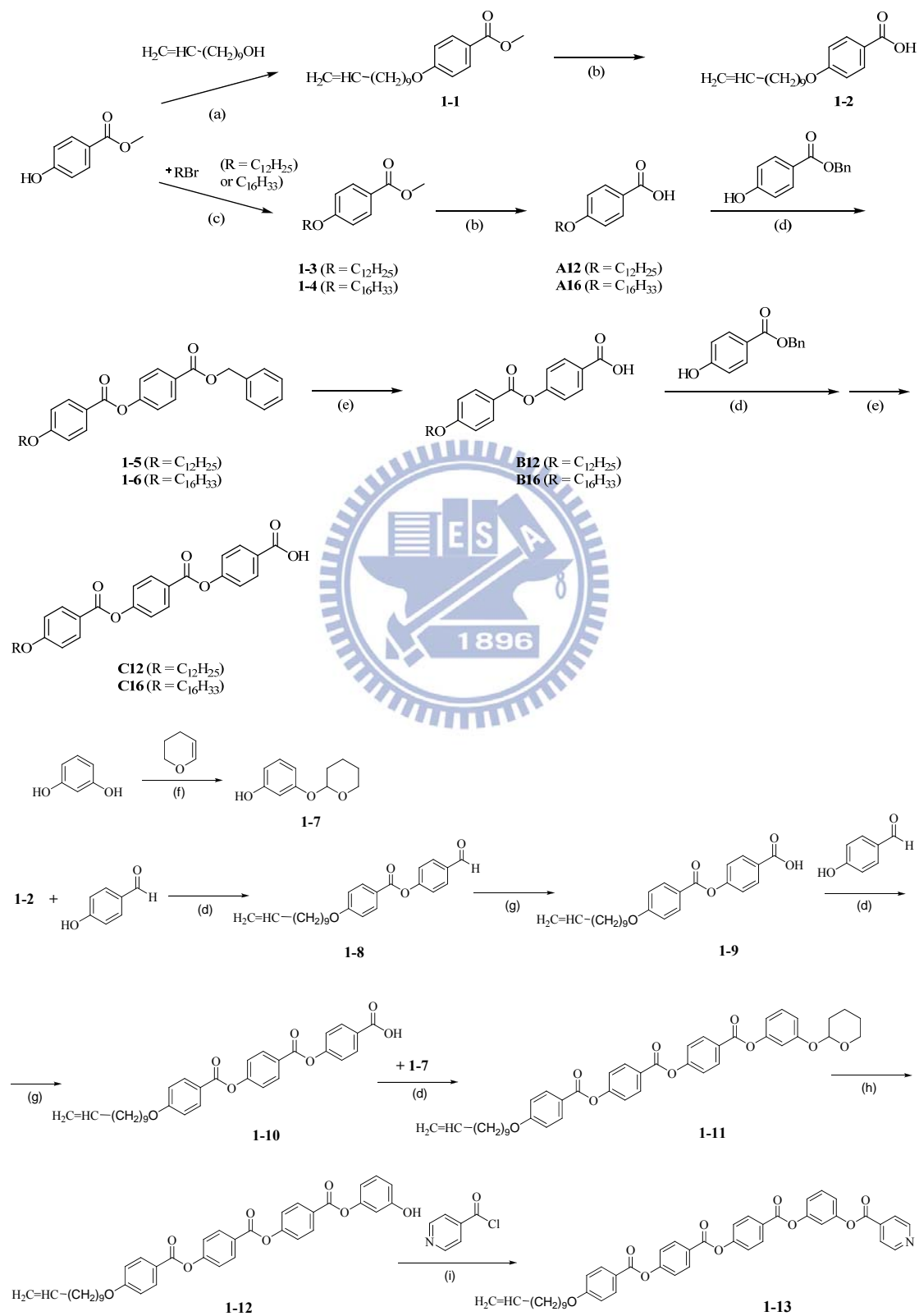
18、真空烘箱

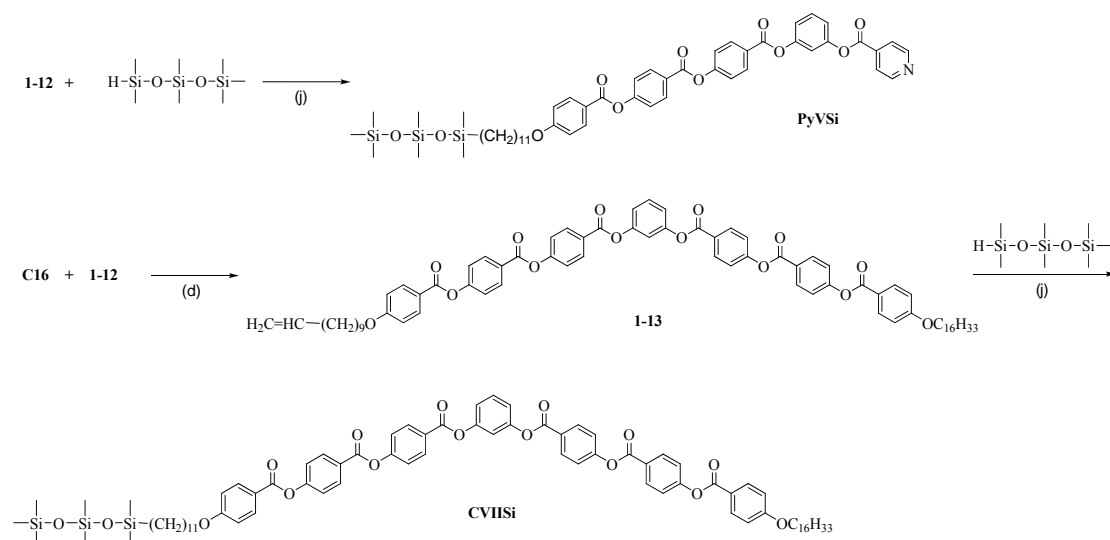
型號：DENG YNG DOV-60



## 2-3 合成流程

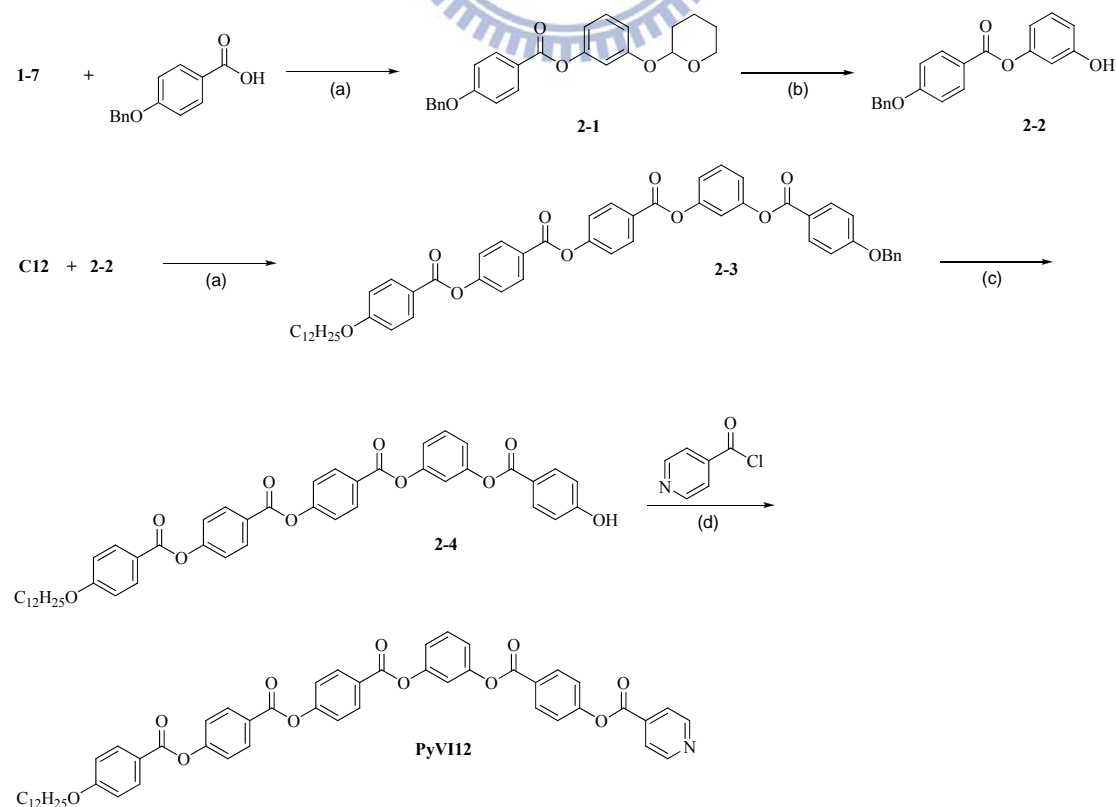
### Scheme I





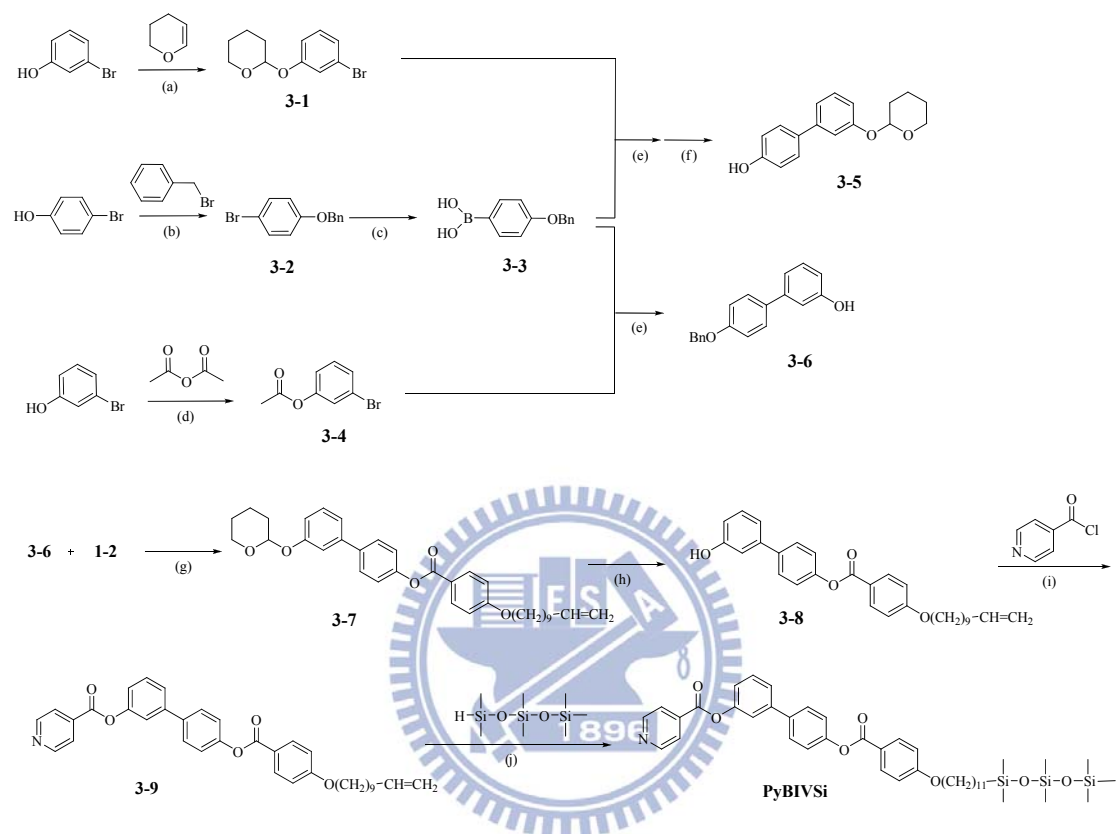
Reagents and conditions: (a) DIAD, PPh<sub>3</sub>, THF, 0 °C, 1 h, then r.t., 24 h; (b) KOH, EtOH/H<sub>2</sub>O (9:1, v/v), reflux, overnight, then 6 N HCl; (c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, acetone, reflux, 48 h; (d) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 16 h; (e) H<sub>2</sub>, 10% Pd-C, THF, reflux; (f) PPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., overnight; (g) NaClO<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, resorcinol, *t*-BuOH/H<sub>2</sub>O (3:2, v/v), r.t., overnight; (h) PTSA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (3:1, v/v), 50 °C, overnight; (i) Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 5 h; (j) Pt(0) cat., toluene, 70 °C, overnight.

### Scheme II



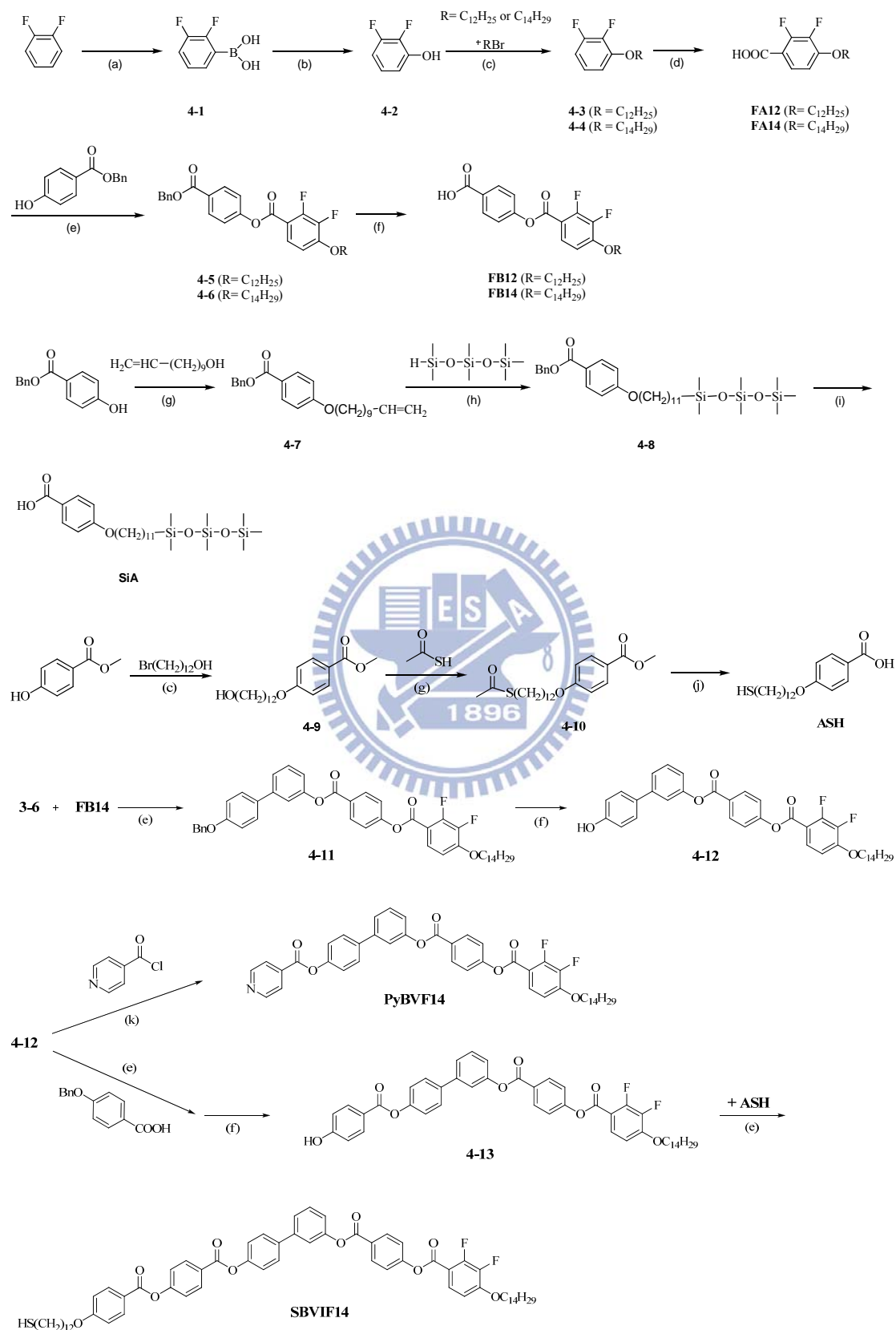
Reagents and conditions: (a) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 16 h; (b) PTSA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (3:1, v/v), 50 °C, overnight; (c) H<sub>2</sub>, 10% Pd-C, THF, reflux; (d) Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 5 h.

### Scheme III



Reagents and conditions: (a) PPTS, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., overnight; (b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, acetone, reflux, 48 h; (c) (i) *n*-BuLi, THF, -78 °C, (ii) triisopropyl borate, (iii) 10% HCl; (d) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., overnight; (e) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH/toluene (1:3, v/v), 90 °C, 5 h; (f) H<sub>2</sub>, 10% Pd-C, THF; (g) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 16 h; (h) PTSA, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (3:1, v/v), 50 °C, overnight; (i) Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 5 h; (j) Pt(0) cat., toluene, 70 °C, overnight.

# Scheme IV

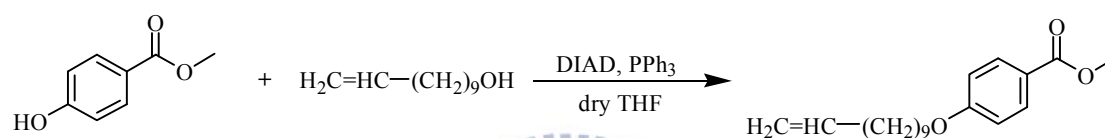




Reagents and conditions: (a) (i) *n*-BuLi, THF, -78 °C, (ii) triisopropyl borate, (iii) 10% HCl; (b) 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ether, reflux, 2 h; (c) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI, acetone, reflux, 48 h; (d) (i) *n*-BuLi, PMDTA, THF, -78 °C, (ii) CO<sub>2(s)</sub>, (iii) 10% HCl; (e) DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 16 h; (f) H<sub>2</sub>, 10% Pd-C, THF.; (g) DIAD, PPh<sub>3</sub>, THF, 0 °C, 1 h, then r.t., 24 h; (h) Pt(0) cat., toluene, 70 °C, overnight; (i) H<sub>2</sub>, 10% Pd-C, EA/ethonal (3:4, v/v); (j) NaOH, MeOH, r.t., 2 h; (k) Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, r.t., 5 h.

## 2-4 合成步驟

### Methyl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, 1-1

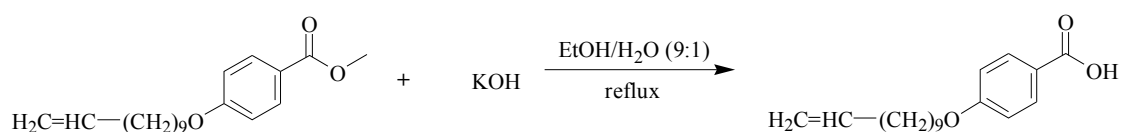


取化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (15.00 g, 100.0 mmol) 及 triphenyl phosphine (31.47 g, 120.0 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；先加入 150 mL dry THF 混合攪拌溶解，隨後在冰浴下打入 DIAD (30.32 g, 149.9 mmol) 攪拌均勻並接著打入液狀化合物 10-undecen-1-ol (20.44 g, 120.2 mmol)，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 當沖提液，得到黃色油狀液體產物，產率 92%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 6.82 (d,

$J = 9.0$  Hz, 2H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06–4.28 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 2.28–2.19 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 10H).

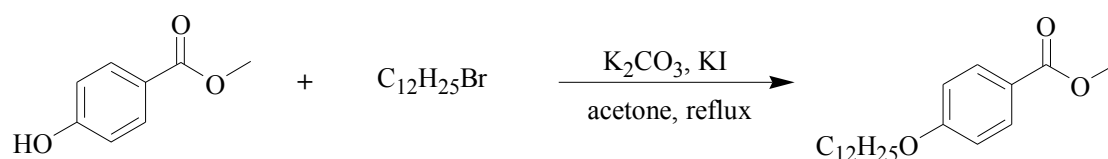
#### 4-(Undec-10-enyloxy)benzoic acid, 1-2



將化合物 **1-1** (14.50 g, 75.4 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的 EtOH 攪拌溶解，再加入 20 mL 的 KOH (8.44 g, 150.8 mmol) 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H<sub>2</sub>O 溶解，並慢慢加入 6 N HCl 水溶液，此時會有白色固體析出，直到溶液 pH 值等於 2~3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 95%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 12.59 (s, 1H), 7.85 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.10 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.15 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.27–1.23 (m, 10H).

### Methyl 4-(dodecyloxy)benzoate, 1-3



將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5.00 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 200 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (13.60 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromododecane (12.20 g, 49.3 mmol) 加熱迴流 48 小時，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<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液，得到純白色固體，產率 94%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.98 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.86 (s, 3H), 1.77 (m, 2H), 1.29–1.31 (m, 18H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H).

化合物 1-4 的實驗步驟與化合物 1-3 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

#### 4-(Dodecyloxy)benzoic acid, A12

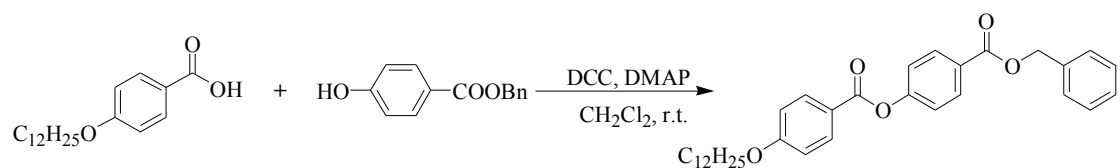


合成方法與 **1-2** 相似。Quantities: **1-3** (5.00 g, 15.6 mmol)、EtOH (180 mL)、KOH (1.75 g, 31.2 mmol)、H<sub>2</sub>O (20 mL)，純化後得到白色固體，產率 95%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 12.59 (s, 1H), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 4.01 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.74–1.66 (m, 2H), 1.34–1.16 (m, 18H), 0.84 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H). Anal. Calcd for C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>: C, 74.47; H, 9.87. Found: C, 74.44; H, 9.52. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: 306.44 (M<sup>+</sup>); found, 306 (M<sup>+</sup>).

化合物 A16 的實驗步驟與化合物 A12 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

#### Benzyl 4-(4-(dodecyloxy)benzoyloxy)benzoate, 1-5



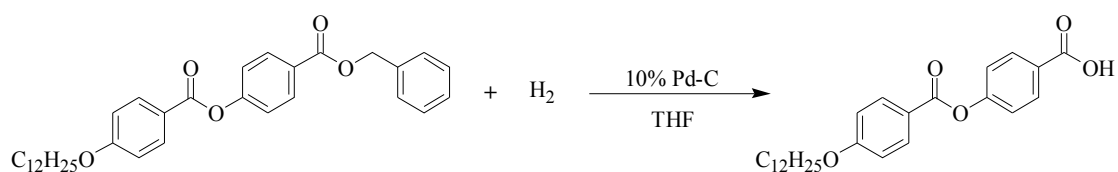
取化合物 **A12** (10.00 g, 32.6 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8.94 g, 39.2 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.19 g, 1.6 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌

動作至少三次；再加入 250 mL dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (16.80 g, 81.6 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<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 當沖提液，得到純白色固體，產率 80%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.20–8.15 (m, 4H), 7.51 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.46–7.37 (m, 5H), 7.04 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 5.07 (s, 2H), 4.10 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.80–1.76 (m, 2H), 1.28 (m, 18H), 0.88 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H).

化合物 **1-6** 的實驗步驟與化合物 **1-5** 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

#### 4-(4-(Dodecyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, **B<sub>12</sub>**



將化合物 **1-5** (10.00 g, 19.4 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 200 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd-C (1.0 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌趁熱過濾，濃縮乾燥；隨後運用 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 溶解度差異再結晶，過濾取白色

固體，產率 95%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 13.05 (s, 1H), 8.17 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.12 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.31 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.96 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 4.07 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.78–1.68 (m, 2H), 1.38–1.26 (m, 18H), 0.85 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H).

化合物 **B<sub>16</sub>**、**C<sub>12</sub>**、**C<sub>16</sub>** 的實驗步驟與化合物 **B<sub>12</sub>** 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

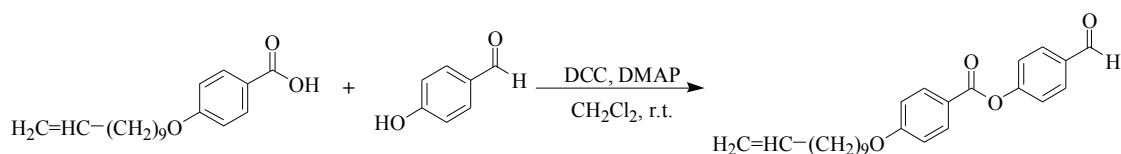
### 3-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenol, **1-7**



取化合物 resorcinol (10.00 g, 32.6 mmol)、催化劑 PPTS (0.19 g, 1.6 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 200 mL dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  混合攪拌溶解，隨後加入 DHP (16.8 g, 81.6 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。過濾並以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  當沖提液，得到純白色固體，產率 72%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.21 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 6.62–6.59 (m, 3H), 5.80 (t,  $J = 6.6$  Hz, 1H), 5.35 (s, 1H), 3.65–3.55 (m, 2H), 2.05–1.98 (m, 2H), 1.65–1.55 (m, 4H).

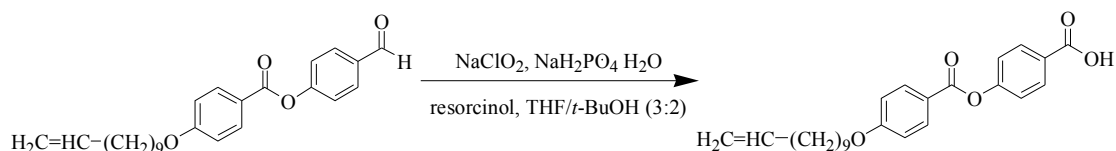
#### 4-Formylphenyl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, 1-8



合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **1-2** (20.00 g, 68.9 mmol)、4-hydroxybenzaldehyde (10.09 g, 82.6 mmol)、DCC (28.42 g, 13.8 mmol)、DMAP (0.17 g, 1.4 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL)，純化後得到純白色固體，產率 80%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 10.10 (s, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.11–8.06 (m, 4H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.08 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.27–1.23 (m, 10H).

#### 4-(4-(Udec-10-enyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, 1-9



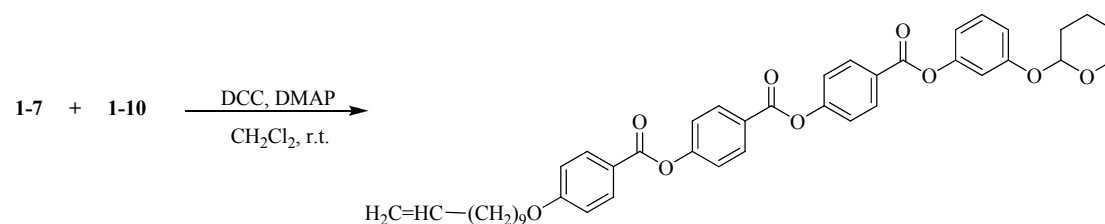
將化合物 **1-8** (16.00 g, 40.6 mmol) 與 resorcinol (5.36 g, 19.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 300 mL 的 THF/*t*-BuOH (3:2, v/v) 混合攪拌溶解，取 NaClO<sub>2</sub> (22.02 g, 24.4 mmol) 與

NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (16.8 g, 12.2 mmol) 配成水溶液，用加料漏斗慢慢滴入反應瓶之中，攪拌打散，在室溫下攪拌 overnight。運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。真空旋轉濃縮移除易揮發溶劑，倒入 H<sub>2</sub>O 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 2~3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 98%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 11.59 (s, 1H), 8.28–8.15 (m, 4H), 7.60 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.29–1.23 (m, 10H).

化合物 **1-10** 的合成方式同化合物 **1-8** 與 **1-9** 的實驗步驟，在此不再贅述。

#### 4-((4-((3-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenoxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, **1-11**



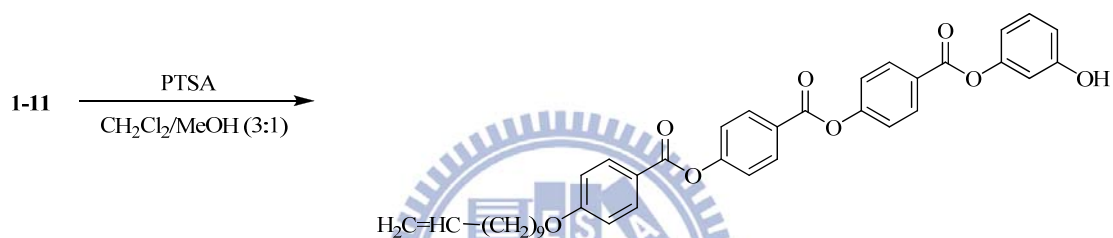
合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **1-7** (4.00 g, 20.6 mmol)、**1-10** (13.11 g, 24.7 mmol)、DCC (6.37 g, 30.9 mmol)、DMAP (0.13 g, 1.0 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL)，純化後得到純白色固體，產率 75%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.28–8.15 (m, 4H), 8.11 (d, *J* =



8.4 Hz, 2H), 7.52–7.48 (m, 4H), 7.41 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 7.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.96–6.89 (m, 3H), 5.89–5.80 (m, 1H), 5.75 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 3.65–3.55 (m, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 2.11–1.95 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.65–1.59 (m, 4H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.29–1.23 (m, 10H).

**4-((4-((3-Hydroxyphenoxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl (undec-10-enyloxy) benzoate, 1-12**

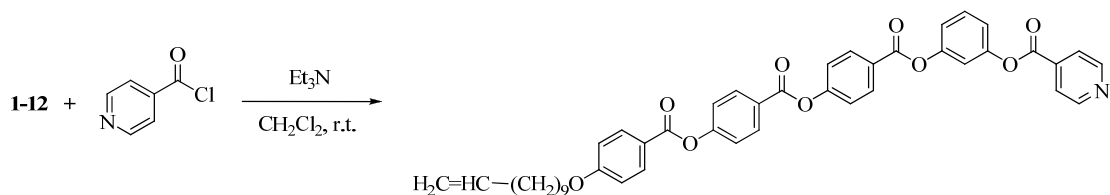


將化合物 **1-11** (5.00 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 150 mL 的 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (3:1, v/v) 混合攪拌溶解，再加入 PTSA (13.60 g, 98.6 mmol) 於 50 °C 加熱反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 當沖提液，得到純白色固體，產率 93%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.29–8.20 (m, 4H), 8.11 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.52–7.48 (m, 4H), 7.35 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 7.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.93–6.85 (m, 3H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H),

1.47–1.43 (m, 2H), 1.29–1.23 (m, 10H).

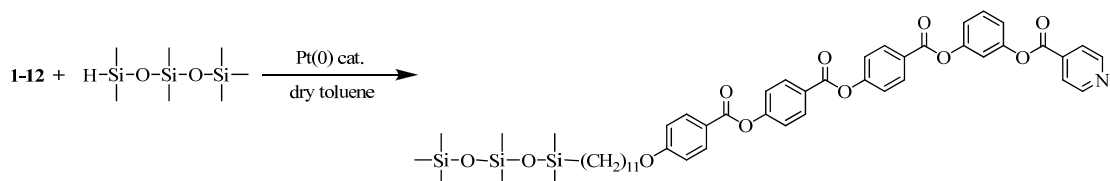
**3-(4-(4-(4-(Undec-10-enyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)phenylisonicotinate, 1-13**



取化合物 **1-12** (3.00 g, 5.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 150 mL dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 混合攪拌溶解，在氮氣系統下，快速加入 isonicotinoyl chloride (0.98 g, 6.9 mmol) 後，再打入 8.68 mL dry Et<sub>3</sub>N，在室溫下反應約 5 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。利用 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 當沖提液，得到純白色固體，產率 93%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.89 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.29 (m, 4H), 8.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.52–7.48 (m, 4H), 7.49 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.19–7.14 (m, 4H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.29–1.23 (m, 10H).

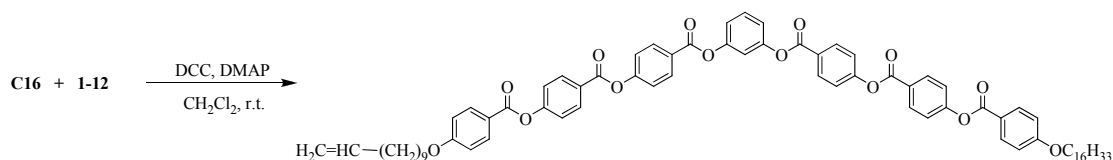
**3-(4-(4-(4-(Heptamethyltrisiloxy)undecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)phenylisonicotinate, PyVSi**



取化合物 **1-12** (1.2 g, 3.2 mmol) 置於 250 mL 單頸瓶內，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後加入 15 mL dry toluene 溶解，隨後在密閉系統下用針頭注入 1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (1.75 g, 7.9 mmol)，等攪拌均勻後，在無光環境下加入少量 (< 0.1 mL) 催化劑 Pt(0) cat.，在氮氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane /CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 當沖提液，得到無色黏稠液體產物，產率 70%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.89 (d, 2H), 8.29 (m, 4H), 8.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.52–7.48 (m, 4H), 7.49 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.19–7.14 (m, 4H), 4.06 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.43–1.29 (m, 16H), 1.02 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 0.65–0.00 (m, 21H). Anal. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>: C, 64.46; H, 6.68; N, 1.47. Found: C, 64.44; H, 6.80; N, 1.46. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: calcd, 949.4; found, 950 (M<sup>+</sup>).

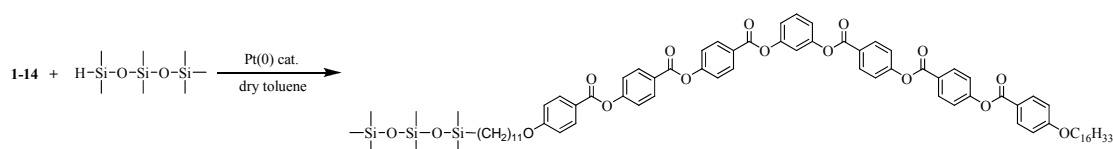
**4-((4-((3-(4-(4-(4-(Hexadecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)phenoxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, 1-14**



合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **C16** (2.00 g, 3.2 mmol)、**1-12** (1.77 g, 2.9 mmol)、DCC (0.91 g, 4.4 mmol)、DMAP (0.02 g, 0.2 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL)，純化後得到純白色固體，產率 80%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.29 (m, 8H), 8.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.59 (t, *J* = 6.2 Hz, 1H), 7.52–7.48 (m, 8H), 7.46 (s, 1H), 7.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.19–7.14 (m, 4H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 4H), 1.47–1.29 (m, 38H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H).

**4-((4-((3-(4-(4-(4-(Hexadecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)phenoxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl 4-(heptamethyltrisiloxyl)undecyloxy benzoate, CVIISi**



合成方法與 **PyVSi** 相似。Quantities: **1-14** (1.00 g, 0.8 mmol)、1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (0.46 g, 2.1 mmol)、Pt(0) cat. (< 0.1

mL)、dry toluene (15 mL)，純化後得到白色固體，產率 89%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (ppm): 8.29 (m, 8H), 8.11 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 4H), 7.59 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 1H), 7.52–7.48 (m, 8H), 7.46 (s, 1H), 7.27 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.19–7.14 (m, 4H), 4.06 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4H), 1.76–1.71 (m, 4H), 1.43–1.29 (m, 42H), 1.02 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 2H), 0.86 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 3H), 0.50–0.00 (m, 21H). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3$ : C, 68.87; H, 7.33. Found: C, 69.55; H, 7.29. MS (FAB $^+$ )  $m/z$ : calcd, 1428.26; found, 1428 ( $\text{M}^+$ ).

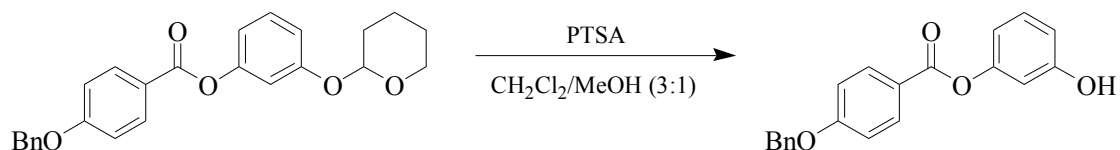
### 3-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)phenyl 4-(benzyloxy)benzoate, 2-1



合成方法與 1-5 相似。Quantities: 1-7 (10.00 g, 51.5mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (14.10 g, 61.8 mmol)、DCC (26.56 g, 12.9 mmol)、DMAP (0.31 g, 2.6 mmol)、dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 mL)，純化後得到純白色固體，產率 88%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.11 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 7.46–7.37 (m, 5H), 7.41 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 1H), 7.14 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 2H), 6.96–6.89 (m, 3H), 5.80 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 1H), 5.16 (s, 2H), 3.65–3.55 (m, 2H), 2.11–1.95 (m, 2H), 1.65–1.59 (m, 4H).

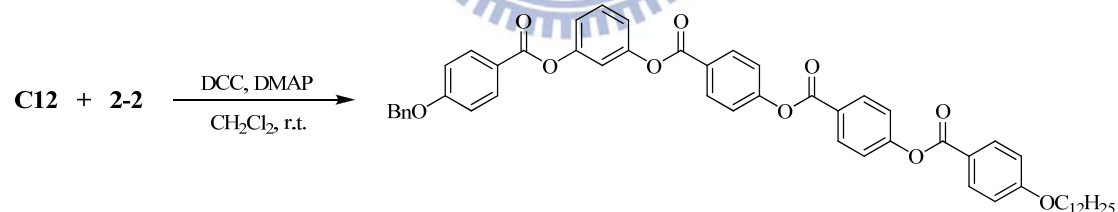
### 3-Hydroxyphenyl 4-(benzyloxy)benzoate, 2-2



合成方法與 **1-12** 相似。Quantities: **2-1** (5.00 g, 12.4 mmol)、PTSA (1.18 g, 6.18 mmol)、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH (150 mL, 3:1, v/v)，純化後得到純白色固體，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.47–7.38 (m, 5H), 7.36 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.96–6.89 (m, 3H), 5.35 (s, 1H), 5.16 (s, 2H).

### 4-((4-((3-(4-(Benzyloxy)benzoyloxy)phenoxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl 4-(dodecyloxy)benzoate, 2-3

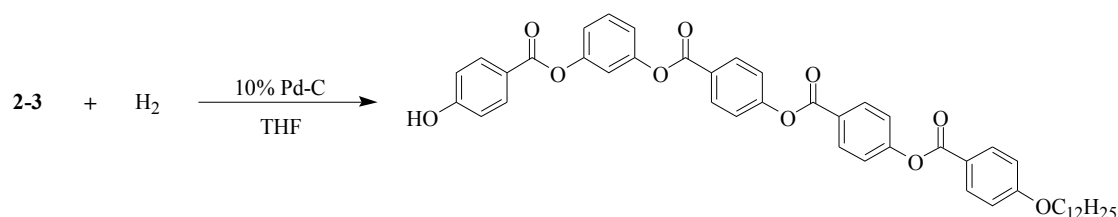


合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **2-2** (5.00 g, 15.6 mmol)、C<sub>12</sub> (10.23 g, 18.7 mmol)、DCC (8.05 g, 39.0 mmol)、DMAP (0.1 g, 0.8 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL)，純化後得到純白色固體，產率 88%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.29 (m, 4H), 8.11 (m, 4H), 7.59 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 7.52–7.46 (m, 6H), 7.46 (s, 1H), 7.47–7.38 (m, 5H), 7.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.14 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 5.16 (s, 2H), 4.06 (t, *J*

= 6.3 Hz, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.44–1.29 (m, 18H), 0.86 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H).

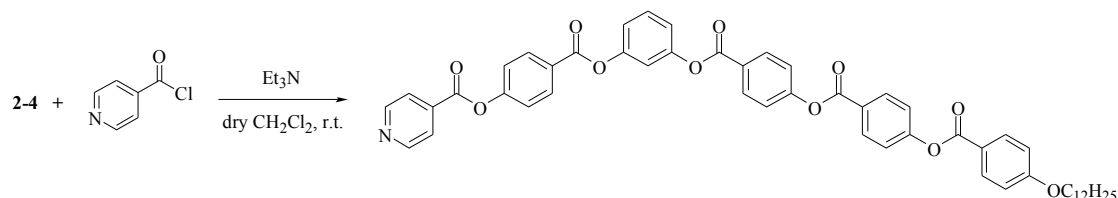
**3-(4-(4-(4-(Dodecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)phenyl  
4-hydroxybenzoate, 2-4**



合成方法與 **B<sub>12</sub>** 相似。Quantities: **2-3** (10.00 g, 19.4 mmol)、10% Pd-C (1.0 g)、H<sub>2</sub>、THF (250 mL)，純化後得到純白色固體，產率 95%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.29 (m, 4H), 8.11 (m, 4H), 7.59 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1H), 7.52–7.46 (m, 6H), 7.46 (s, 1H), 7.27 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 5.35 (s, 1H), 4.06 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.44–1.29 (m, 18H), 0.86 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H).

**4-((3-(4-(4-(4-(Dodecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)phenoxy)carbonyl)phenyl isonicotinate, PyVI12**



合成方法與 **1-13** 相似。Quantities: **2-4** (3.00 g, 4.0 mmol)、isonicotinoyl chloride (1.04 g, 5.8 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL)，純化後

得到純白色固體，產率 93%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.89 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.29 (m, 4H), 8.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 8.11 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.59 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 7.52-7.44 (m, 6H), 7.45 (s, 1H), 7.27 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.06 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.76-1.71 (m, 2H), 1.44-1.29 (m, 18H), 0.86 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3$ : C, 72.29; H, 5.72.; N, 1.62.; Found: C, 72.27; H, 5.92.; N, 1.54; MS (FAB $^+$ )  $m/z$ : calcd, 863.33; found, 865 ( $\text{M}^+$ ).

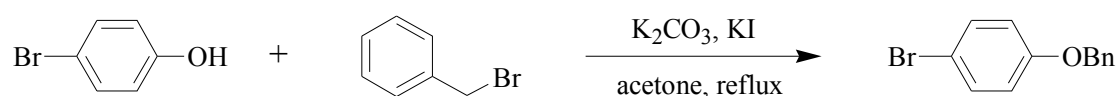
### 2-(3-Bromophenoxy)tetrahydro-2H-pyran, 3-1



合成方法與 **1-13** 相似。Quantities: 3-bromophenol (10.00 g, 32.6 mmol)、DHP (16.80 g, 81.6 mmol)、PPTS (0.19g, 1.6 mmol)、dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (250 mL)，純化後得純白色黏稠固體，產率 72%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.24-7.16 (m, 3H), 6.95 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 5.80 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 3.65-3.55 (m, 2H), 2.05-1.98 (m, 2H), 1.65-1.55 (m, 4H).

### 1-(Benzyloxy)-4-bromobenzene, 3-2



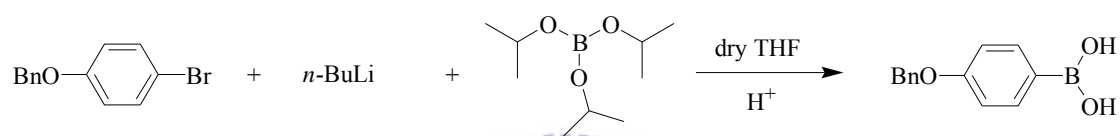
合成方法與 **1-3** 相似。Quantities: 4-bromophenol (10.00 g, 57.8



mmol)、benzyl bromide (11.86 g, 69.4 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.59 g, 69.3 mmol)、KI (0.5 g, 3.0 mmol)、acetone (300 mL)，純化後得到純白色固體，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.52 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.46–7.38 (m, 5H), 6.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 5.16 (s, 2H).

#### 4-(Benzyloxy)phenylboronic acid, 3-3

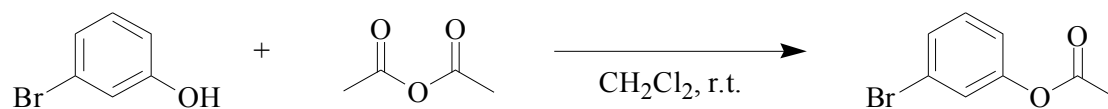


將化合物 **3-2** (3.00 g, 11.4 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，真空系統下抽真空至少一小時，低溫冰浴冷卻機同時開始，在氮氣系統下進行抽灌氮氣三次，然後在氮氣下，加入 50 mL 的 dry THF，再放入冰浴中。當溫度達 -78 °C，用針頭打入 2.5 M 的 *n*-BuLi (6.80 mL, 17.1 mmol) 於反應瓶內。將溫度保持 -78 °C，持續至少一小時，再以針頭打入 triisopropyl borate (7.90 mL, 34.2 mmol)，約半小時後移除冰浴，在室溫底下反應 overnight。再滴入 10% HCl 水溶液 50 mL，拌攪 2~3 小時，此時有白色固體析出。利用 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥。隨後用 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 再結晶，過濾取白色固體，產率 77%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.15 (d, 2H), 7.55–7.33 (m, 5H),

7.07 (d, 2H), 5.14 (s, 2H).

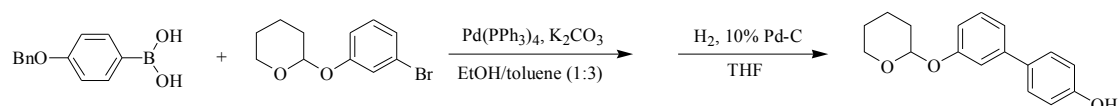
### 3-Bromophenyl acetate, 3-4



將化合物 3-bromophenol (10.00 g, 57.8 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  混合攪拌溶解，再加入  $\text{Ac}_2\text{O}$  (11.80 g, 115.6 mmol)，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液，得到無色液體，產率 93%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.45 (s, 1H), 7.41 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.32 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 7.23 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 2.41 (s, 3H).

### 3'-(Tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)biphenyl-4-ol, 3-5



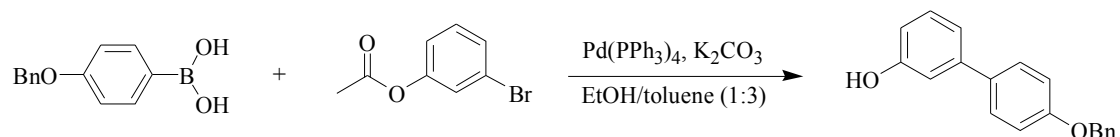
稱取 **3-1** (3.11 g, 14.5 mmol)、**3-3** (3.00 g, 13.2 mmol) 以及  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.37 g, 17.2 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，加入 280 mL 的 EtOH/toluene (1:3, v/v)，在氮氣系統下，用針頭 degassed 至少 5 分

鐘。同時，用丙酮沖洗催化劑  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.17 g, 0.2 mmol)，沖洗過催化劑呈現金黃色。在氮氣底下快速加入催化劑於反應瓶內，再用針頭 degassed 5 分鐘。控制溫  $90\text{ }^\circ\text{C}$  加熱迴流，反應 3~5 小時。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  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液，得到純白色固體，產率 60%。

隨後進一步氫化反應與 **B12** 相似。Quantities: 純白色固體 (10.00 g, 19.4 mmol)、10% Pd-C (1.0 g)、 $\text{H}_2$ 、THF (200 mL)，純化後得到純白色固體，產率 95%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.52 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.40 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.08 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 6.95–6.86 (m, 3H), 5.80 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 4.95 (s, 1H), 3.65–3.55 (m, 2H), 2.05–1.98 (m, 2H), 1.65–1.55 (m, 4H).

#### 4'-(Benzyloxy)biphenyl-3-ol, 3-6

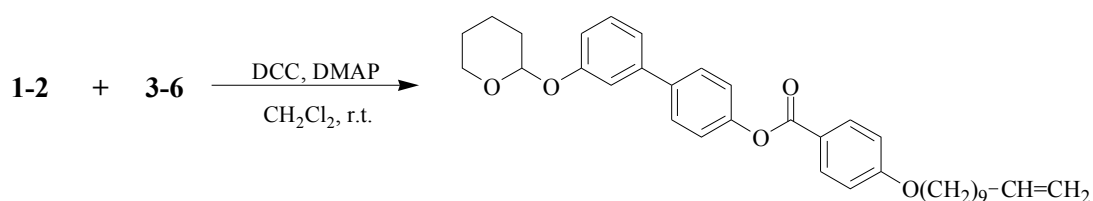


取 **3-3** (3.00 g, 13.2 mmol)、**3-4** (3.11 g, 14.5 mmol) 以及  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2.37 g, 17.2 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，加入 280 mL 的

EtOH/toluene (1:3, v/v)，在氮氣系統下，用針頭 degassed 至少 5 分鐘。同時，用丙酮沖洗催化劑 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.17 g, 0.2 mmol)，沖洗過催化劑呈現金黃色。在氮氣底下快速加入催化劑於反應瓶內，再用針頭 degassed 5 分鐘。控制溫 90 °C 加熱迴流，反應 3~5 小時。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<sub>2</sub>O 和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液，得到純白色固體，產率 60%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.52 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.49 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 7.47–7.27 (m, 5H), 7.12 (s, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 5.14 (s, 2H).

**3'-(Tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)biphenyl-4-yl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, 3-7**

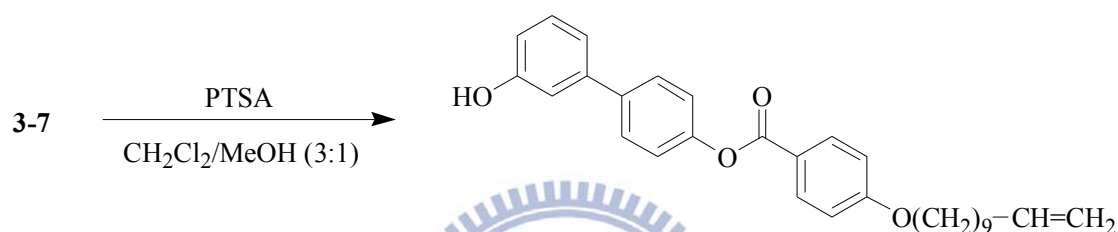


合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **1-2** (10.00 g, 37.0 mmol)、**3-6** (18.22 g, 44.4 mmol)、DCC (19.08 g, 92.5 mmol)、DMAP (0.23 g, 1.9 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL)，純化後得到純白色固體，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.86 (d,

$J = 8.7$  Hz, 2H), 7.40 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.23 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.18–7.05 (m, 3H), 6.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 5.89–5.82 (m, 1H), 5.80 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.15 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 3.65–3.55 (m, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.27–1.23 (m, 10H).

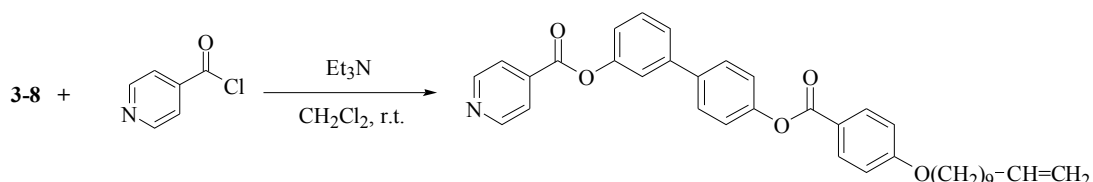
### 3'-Hydroxybiphenyl-4-yl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, 3-8



合成方法與 1-12 相似。Quantities: 3-7 (5.00 g, 9.2 mmol)、PTSA (0.88 g, 4.6 mmol)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  (150 mL, 3:1, v/v), 純化後得到純白色固體, 產率 90%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.11 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.40 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 7.36 (s, 1H), 7.23 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.18–7.08 (m, 3H), 6.90 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 5.87–5.82 (m, 1H), 5.45 (s, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.15 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.27–1.23 (m, 10H).

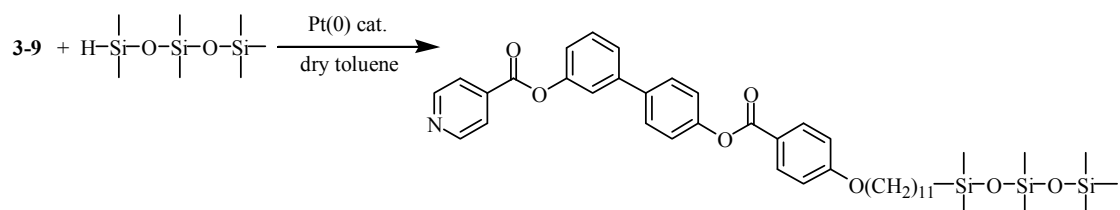
### 4'-(4-(Undec-10-enyloxy)benzoyloxy) biphenyl-3-yl isonicotinate, 3-9



合成方法與 **1-13** 相似。Quantities: **3-8** (3.00 g, 6.6 mmol)、isonicotinoyl chloride (1.75 g, 9.8 mmol)、dry Et<sub>3</sub>N (8.73 mL)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (150 mL)，純化後得到純白色固體，產率 93%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.92–7.86 (m, 4H), 7.66 (s, 1H), 7.48 (t, *J* = 6.7 Hz, 1H), 7.33–7.23 (m, 4H), 7.14 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 5.87–5.82 (m, 1H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.12 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 2.19–2.10 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.27–1.23 (m, 10H).

**4'-((4-(Heptamethyltrisiloxy)undecyloxy)benzoyloxy)biphenyl-3-yl isonicotinate, PyBIVSi**

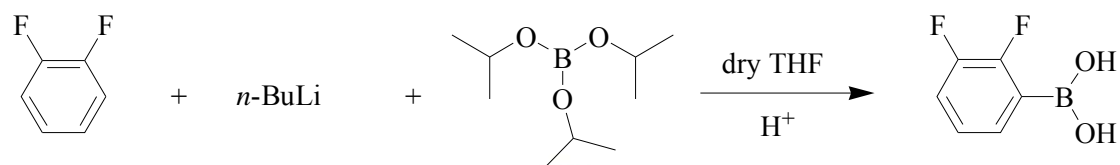


合成方法與 **PyVSi** 相似。Quantities: **3-9** (1.00 g, 1.8 mmol)、1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (1.19 g, 5.3 mmol)、Pt(0) cat. (< 0.1 mL)、dry toluene (15 mL)，純化後得到白色固體，產率 92%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.92–7.86 (m, 4H), 7.66 (s, 1H), 7.48 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H),

7.33–7.23 (m, 4H), 7.14 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 4.12 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.51–1.30 (m, 16H), 1.02 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 0.65–0.00 (m, 21H). Anal. Calcd for  $C_{26}H_{34}O_3$ : C, 65.69; H, 7.56.; N, 1.78. Found: C, 66.05; H, 7.24.; N, 2.18. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$ : calcd, 785.36; found, 786 ( $M^+$ ).

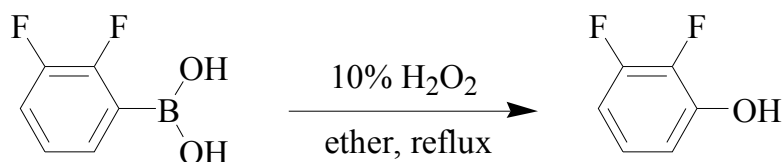
### 2,3-Difluorophenylboronic acid, 4-1



合成方法與 **3-3** 相似。Quantities: 1,2-difluorobenzene (3.00 g, 11.4 mmol)、 $n\text{-BuLi}$  (2.5M, 6.8 mL, 17.1 mmol)、triisopropyl borate (7.9 mL, 34.2 mmol)、dry THF (50 mL)，純化後得到白色固體，產率 77%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.15 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.22 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.12 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H).

### 2,3-Difluorophenol, 4-2



將化合物 **4-1** (47.00 g, 300.0 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 100 mL 的 ether 混合攪拌溶解，然後慢慢滴入 10%  $\text{H}_2\text{O}_2$

(340.0 mL, 100.0 mmol) 加熱迴流 2 小時，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，先利用 3 N 的 NaOH 水溶液和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取水層隨後用 6 N 的 HCl 水溶液和 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥，得到純白色固體，產率 94%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.15 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H).

#### 1-(Dodecyloxy)-2,3-difluorobenzene, 4-3



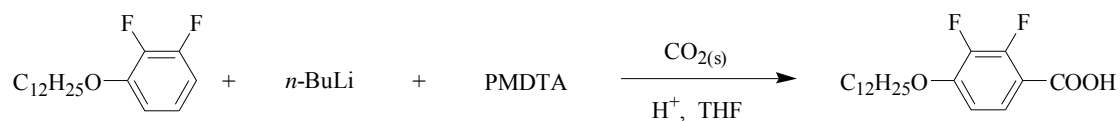
合成方法與 1-3 相似。Quantities: 4-2 (5.00 g, 38.4 mmol)、1-bromododecane (15.10 g, 46.1 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10.62 g, 76.9 mmol)、KI (0.5 g, 3 mmol)、acetone (300 mL)，純化後得到純白色固體，產率 94%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.15 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 3.98 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.77 (m, 2H), 1.29–1.31 (m, 18H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H).

化合物 4-4 的實驗步驟與化合物 4-3 的實驗步驟相同，在此不再贅述。



#### 4-(Dodecyloxy)-2,3-difluorobenzoic acid, **FA<sub>12</sub>**



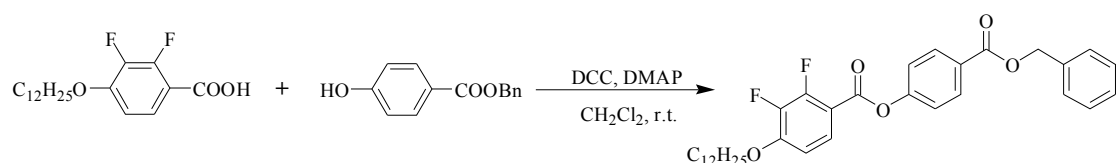
將化合物 **4-3** (15.00 g, 50.0 mmol)、PMDTA (8.67 g, 50.0 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，真空系統下抽真空至少一小時，低溫冰浴冷凝機同時開始，在氮氣系統下進行抽灌氮氣三次，然後在氮氣下，加入 150 mL 的 dry THF，再放入冰浴中。當溫度達  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ，用針頭打入 2.5 M *n*-BuLi (21.0 mL, 210.0 mmol) 於反應瓶內，約一小時後再放入  $\text{CO}_2(\text{s})$  反應 20 分鐘後移除冰浴，在室溫底下反應，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止，再加入 10% HCl 水溶液和  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥。隨後運用 *n*-hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  再結晶，過濾取白色固體，產率 77%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 12.59 (s, 1H), 7.85 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 4.01 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.74–1.66 (m, 2H), 1.34–1.16 (m, 18H), 0.84 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H). Anal. Calcd for  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3$ : C, 66.64; H, 8.24. Found: C, 66.65; H, 8.23. MS (FAB<sup>+</sup>)  $m/z$ : calcd, 342.20; found, 343 ( $\text{M}^+$ ).

化合物 **FA<sub>14</sub>** 的實驗步驟與化合物 **FA<sub>12</sub>** 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

## 4-(Benzyloxycarbonyl)phenyl

### 4-(dodecyloxy)-2,3-difluorobenzoate, 4-5

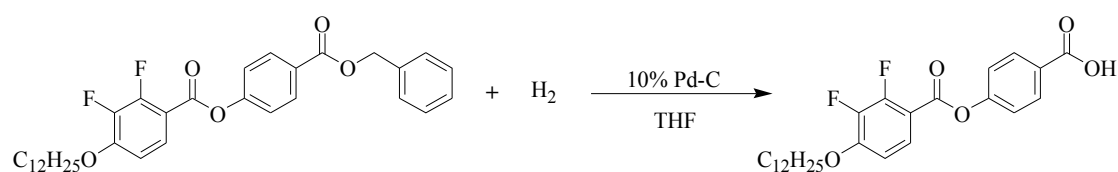


合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **FA**<sub>12</sub> (10.00 g, 29.2 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (5.55 g, 24.3 mmol)、DCC (13.4 g, 65.0 mmol)、DMAP (0.06 g, 0.5 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (250 mL)，純化後得到純白色固體，產率 85%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.15 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.46–7.37 (m, 5H), 6.89 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 5.28 (s, 2H), 4.10 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.80 (m, 2H), 1.28 (m, 18H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H).

化合物 **4-6** 的實驗步驟與化合物 **4-5** 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

### 4-(4-(Dodecyloxy)-2,3-difluorobenzoyloxy)benzoic acid, FB<sub>12</sub>



合成方法與 **B**<sub>12</sub> 相似。Quantities: **4-5** (10.00 g, 19.4 mmol)、10% Pd-C (1.0 g)、H<sub>2</sub>、THF (250 mL)，純化後得到白色固體，產率 95%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 12.05 (s, 1H), 8.17 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.92 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.65 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.96 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 4.07 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.78–1.68 (m, 2H), 1.38–1.26 (m, 18H), 0.88 (t,  $J = 6.6$  Hz, 3H).

化合物 **FB<sub>14</sub>** 的實驗步驟與化合物 **FB<sub>12</sub>** 的實驗步驟相同，在此不再贅述。

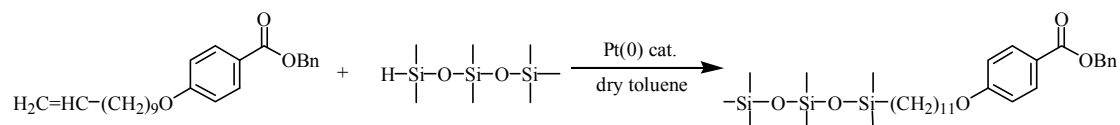
### Benzyl 4-(undec-10-enyloxy)benzoate, **4-7**



合成方法與 **1-1** 相似。Quantities: benzyl 4-hydroxybenzoate (10.00 g, 43.8 mmol)、10-Undecen-1-ol (8.95 g, 52.6 mmole)、triphenyl phosphine (13.78 g, 52.6 mmol)、DIAD (13.28 g, 65.7 mmol)、dry THF (120 mL)，純化後得到黃色油狀液體產物，產率 92%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.46–7.37 (m, 5H), 7.14 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 6.82 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 5.82–5.74 (m, 1H), 5.27 (s, 2H), 5.07–5.02 (m, 2H), 4.06–4.28 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 2.28–2.19 (m, 2H), 1.76–1.71 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 2H), 1.47–1.43 (m, 10H).

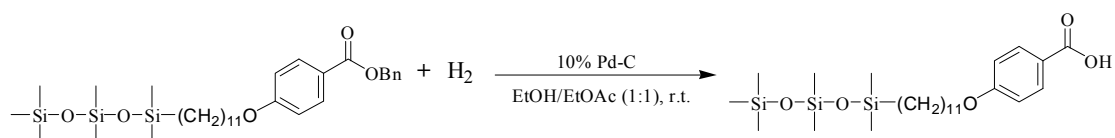
### Benzyl 4-(heptamethyltrisiloxy) undecyloxybenzoate, 4-8



合成方法與 **PyVSi** 相似。Quantities: **4-7** (1.2 g, 3.2 mmol)、1,1,1,3,5,5,5-heptamethyltrisiloxane (1.75 g, 7.9 mmol)、Pt(0) cat. (< 0.1 mL)、dry toluene (15 mL)，純化後得到白色固體，純化後得到無色黏稠液體產物，產率 70%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.05 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 7.4 (m, 5H), 6.95 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 5.3 (s, 2H), 3.95 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.52–1.32 (m, 16H), 1.02 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 0.65–0.00 (m, 21H).

### 4-(Heptamethyltrisiloxy) undecyloxybenzoic acid, SiA

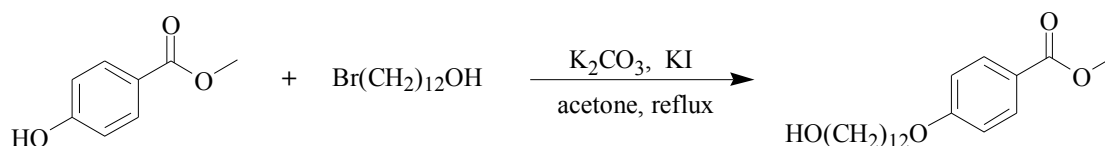


合成方法與 **B<sub>12</sub>** 相似。Quantities: **4-12** (1.00 g, 1.7 mmol)、10% Pd-C (0.1 g)、EtOH/EtOAc (50 mL, 1:1, v/v)，隨後運用 MeOH/H<sub>2</sub>O 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 75%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.05 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 6.95 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 4.05 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.52–1.32 (m, 16H), 1.02 (t,  $J = 6.2$  Hz, 2H), 0.65–0.00 (m, 21H). Anal. Calcd for

C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>: C, 58.54; H, 9.43. Found: C, 58.59; H, 9.41. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: calcd, 512.28; found, 512 (M<sup>+</sup>).

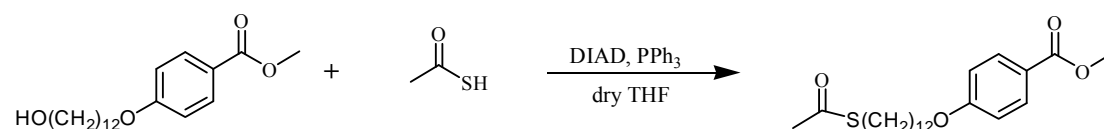
### Methyl 4-(12-hydroxydodecyloxy) benzoate, 4-9



合成方法與 **1-3** 相似。Quantities: 4-hydroxybenzaldehyde (5.00 g, 40.9 mmol)、12-bromododecan-1-ol (10.46 g, 39.4 mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (9.08 g, 65.7 mmol)、KI (0.5 g, 3 mmol)、acetone (200 mL)，純化後得到純白色固體，產率 94%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 4.10 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.52 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.82–1.76 (m, 2H), 1.50–1.32 (m, 18H).

### Methyl 4-(12-(acetylthio)dodecyloxy) benzoate, 4-10

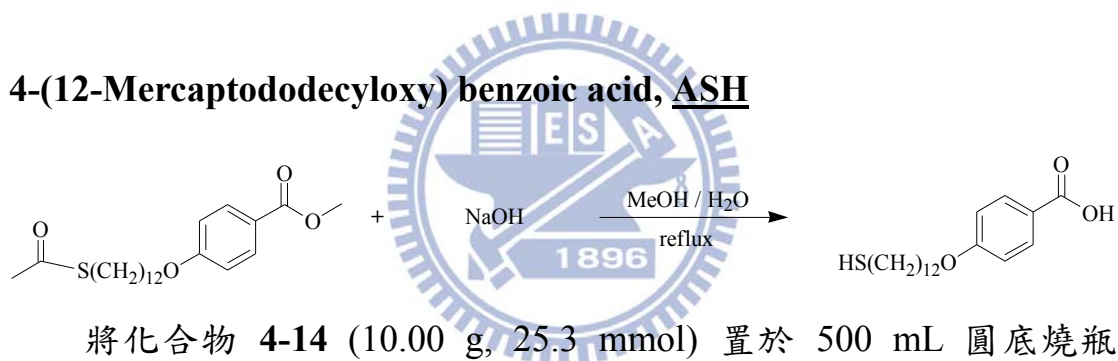


取化合物 **4-9** (15.00 g, 44.6 mmol) 及 triphenyl phosphine (14.03 g, 53.5 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；先加入 150 mL 的 dry THF 混合攪拌溶解，隨後在冰浴下打入 DIAD (13.52 g, 66.9 mmol) 攪拌均

勻並接著打入液狀化合物 thiolacetic acid (4.07 g, 53.5 mmol)，於室溫下反應一天；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  當沖提液，得到白色固體產物，產率 92%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.12 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 6.90 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.10 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.25 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.36 (s, 3H), 1.90–1.76 (m, 4H), 1.43–1.30 (m, 16H).

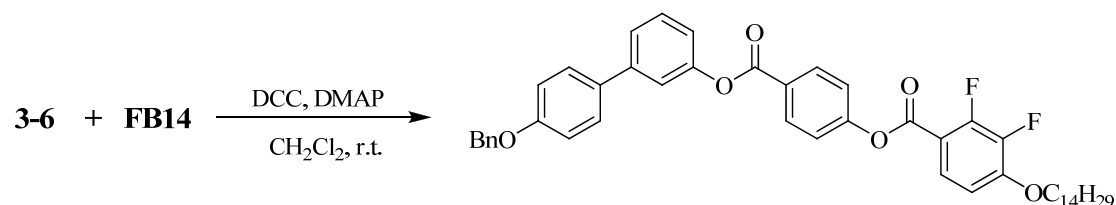
#### 4-(12-Mercaptododecyloxy) benzoic acid, ASH



將化合物 **4-14** (10.00 g, 25.3 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的 MeOH 攪拌溶解，再加入 60 mL 的 NaOH 水溶液，室溫下反應，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮移除溶劑；並慢慢加入 6 N HCl 水溶液直到中性，再以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌並萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥，隨後運用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 75%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 12.05 (s, 1H), 8.12 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.25 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 4.10 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.56 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.52 (t,  $J = 6.3$  Hz, 1H), 1.49–1.30 (m, 18H).

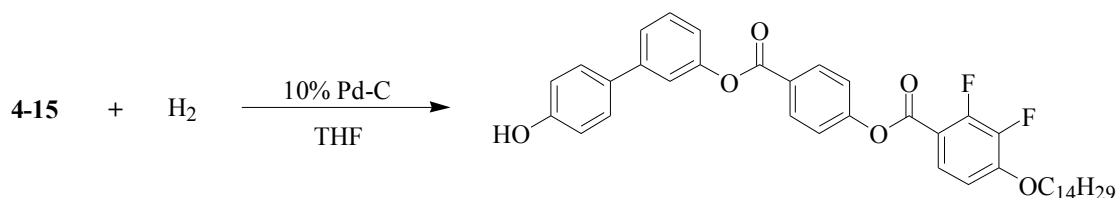
**4-((4'-(Benzyloxy)biphenyl-3-yloxy)carbonyl) phenyl 2,3-difluoro-4-(tetradecyloxy)benzoate, 4-11**



合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **3-6** (10.00 g, 36.2 mmol)、**FB14** (14.79 g, 30.2 mmol)、DCC (15.56 g, 75.4 mmol)、DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)、dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (300 mL)，純化後得到純白色固體，產率 90%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.29 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.74 (s, 1H), 7.67 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 7.55–7.33 (m, 10H), 7.05 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 6.89 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 5.20 (s, 2H), 4.10 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.80–1.76 (m, 2H), 1.43–1.28 (m, 22H), 0.86 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H).

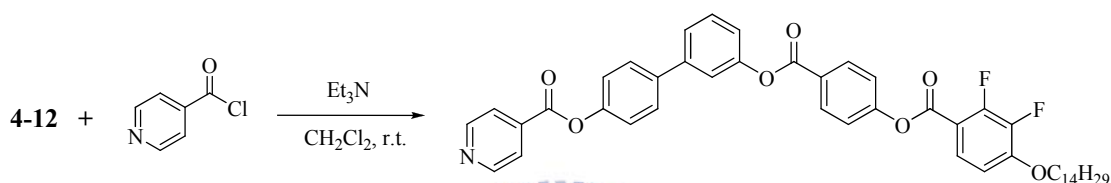
**4-((4'-Hydroxybiphenyl-3-yloxy)carbonyl) phenyl 2,3-difluoro-4-(tetradecyloxy) benzoate, 4-12**



合成方法與 **B12** 相似。Quantities: **4-11** (10.00 g, 19.4 mmol)、10% Pd-C (1.0 g)、 $\text{H}_2$ 、THF (250 mL)，純化後得到白色固體，產率 95%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.29 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.62–7.52 (m, 5H), 7.42 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 6.89–6.85 (m, 3H), 5.35 (s, 1H), 4.10 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.80–1.76 (m, 2H), 1.43–1.28 (m, 22H), 0.86 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H).

**3'-(4-(2,3-Difluoro-4-(tetradecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)biphenyl-4-yl isonicotinate, PyBVF<sub>14</sub>**

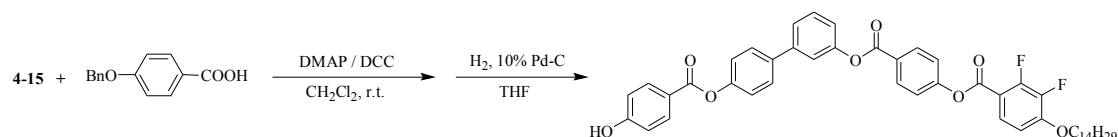


合成方法與 **1-13** 相似。Quantities: **4-12** (1.50 g, 2.3 mmol)、isonicotinoyl chloride (0.60 g, 3.4 mmol)、dry  $\text{Et}_3\text{N}$  (3.20 mL)、dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL)，純化後得到純白色固體，產率 93%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.89 (d, 2H), 8.29 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 7.92 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.86 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 7.76–7.74 (m, 3H), 7.58–7.52 (m, 3H), 7.42–7.33 (m, 2H), 7.15 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 6.89 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 4.10 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 1.80–1.76 (m, 2H), 1.43–1.28 (m, 22H), 0.86 (t,  $J = 6.3$  Hz, 3H).

**4-((4'-(4-Hydroxybenzoyloxy)biphenyl-3-yloxy)carbonyl)phenyl 2,3-difluoro-4-(tetradecyloxy)benzoate, 4-13**



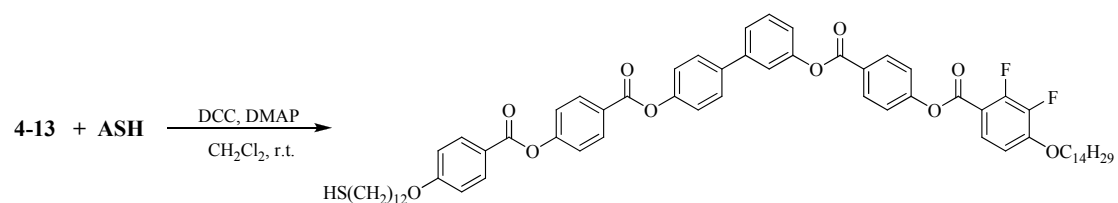


合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **4-16** (10.00 g, 15.2 mmol)、4-(benzyloxy)benzoic acid (3.81 g, 16.7 mmol)、DCC (6.26 g, 30.3 mmol)、DMAP (0.01 g, 0.8mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (300 mL)，純化後得到純白色固體，產率 90%。

隨後進一步氫化反應與 **B<sub>12</sub>** 相似。Quantities: 純白色固體 (10.00 g, 19.4 mmol)、10% Pd-C (1.0 g)、H<sub>2</sub>、THF (200 mL)，純化後得到純白色固體，產率 95%。

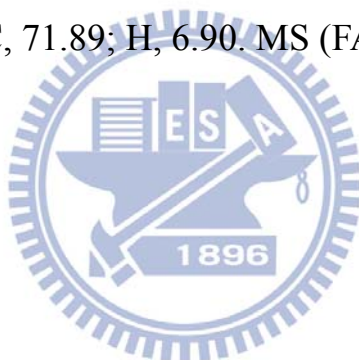
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.29 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.86 (m, 3H), 7.75 (s, 1H), 7.58–7.52 (m, 3H), 7.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.89–6.85 (m, 3H), 5.35 (s, 1H), 4.10 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.80–1.76 (m, 2H), 1.43–1.29 (m, 22H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H).

**4-((4'-(4-(4-(12-Mercaptododecyloxy)benzoyloxy)benzoyloxy)biphenyl-3-yl)oxy)carbonyl)phenyl 2,3-difluoro-4-(tetradecyloxy)benzoate, SBVIF<sub>14</sub>**



合成方法與 **1-5** 相似。Quantities: **4-13** (5.00 g, 6.4 mmol)、**ASH** (2.39 g, 7.1 mmol)、DCC (2.64 g, 12.8 mmol)、DMAP (0.02 g, 0.1 mmol)、dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL)，純化後得到純白色固體，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.29 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 8.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.80 (m, 3H), 7.72 (s, 1H), 7.58–7.52 (m, 5H), 7.42 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.10 (t, *J* = 6.3 Hz, 4H), 2.56 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H), 1.82–1.76 (m, 4H), 1.52 (t, *J* = 6.3 Hz, 1H), 1.43–1.28 (m, 40H), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H). Anal. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>: C, 72.11; H, 6.97. Found: C, 71.89; H, 6.90. MS (FAB<sup>+</sup>) *m/z*: calcd, 1098.51; found, 1098 (M<sup>+</sup>).



## 2-5 奈米金粒子的製備<sup>[49]</sup>

將合成出的 **SBVIF<sub>14</sub>** 與 dodecanethiol、四氯化金酸 ( $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )，分別以莫耳比 1:1:1，溶於 1 mL 的無水 THF 配製，並通氮氣在室溫下先攪拌約十分鐘；之後迅速加入 10 當量的硼氫化鈉 ( $\text{NaBH}_4$ )，等待顏色由亮黃色轉變成為有沉澱的黑褐色，持續在室溫下攪拌三小時後減壓濃縮移除溶劑，用 EtOAc、 $\text{CH}_3\text{CN}$  與 ether 多次離心，取出有機層，以 NMR 做分析，如 Fig. 2-5.1 所示。

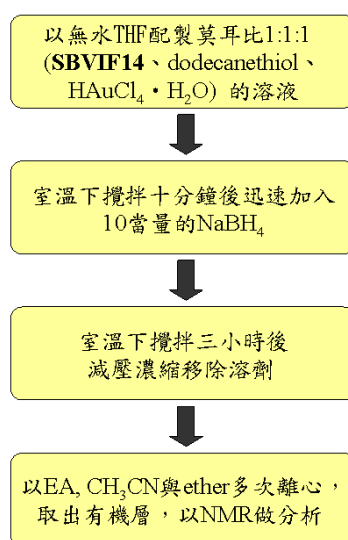


Fig. 2-5.1 合成奈米金粒子流程圖

## 2-6 摻雜流程

1. 利用高精度天平 (誤差 0.1 mg) 取四種不同系列的單頭吡啶與單頭酸以 1:1 當量比例，配成氫鍵型液晶，使各配方總重量約 50 mg 即可。另外秤取 **PyBVF<sub>14</sub>** 和 **HASi**，先以 1:1 當量比例混合，再

秤取 3 wt% 表面受到  $\text{SPyBVF}_{14}$  修飾的奈米金粒子，使各配方總重量約 100 mg 即可。

2. 將各混摻物以 THF 與  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  溶解，並置於超音波洗淨器中震動約 10 分鐘，使樣品完全溶於溶劑中，溶液呈澄清透明。
3. 將各混合好之混摻物溶液置於加熱台上，以  $75\text{ }^\circ\text{C}$  控溫，靜置 1~3 天等溶劑揮發完畢，即可作為性質量測之樣品。

## 2-7 液晶元件製作流程

1. 取 4~5 mg 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 =  $7.5\text{ }\mu\text{m}$ ，電極面積 =  $1\text{ cm}^2$ ，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：

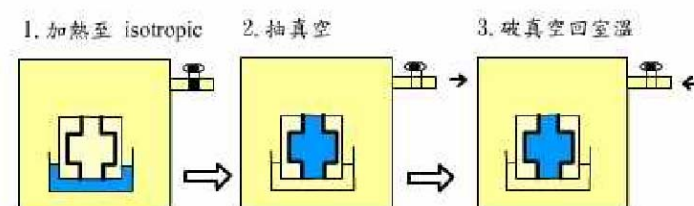


Fig. 2-6.1 將液晶材料灌進試片流程：(a) 加熱至 isotropic (b) 抽真空 (c) 破真空回室溫

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。

## 2-8 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。

$$P_s = \frac{1}{2} \frac{\int \frac{V}{R} dt}{A} \quad (\text{式 2-7.1})$$

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

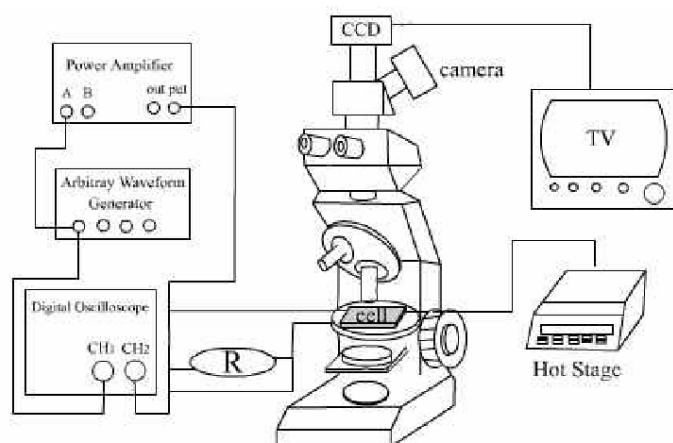


Fig. 2-7.1 測量自發極化值實驗裝置

### 第三章 結果與討論



### 3-1 硬核中心為單苯環、雙苯環結構的彎曲氫鍵液晶

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

#### 3-1-1 紅外線光譜(IR)分析

紅外線光譜儀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去鑑定氫鍵是否存在。

本論文中所合成的化合物主要分作兩大類：一大類是由末端具有吡啶基當作 H-Bond acceptor 與末端具有羧酸基當作 H-Bond donor 的小分子來形成氫鍵型液晶。

由 Fig.3-1-1.1 可以說明苯酸基與吡啶基之間氫鍵的形成。首先含有苯酸之小分子的圖譜可看到在  $2539\text{cm}^{-1}$  及  $2660\text{cm}^{-1}$  具有 O-H 的費米共振 (Fermi Resonance) 譜峰，其來自於兩個苯酸之間形成二聚體 (dimer) 所致，但此費米共振的譜峰會因為苯酸與吡啶之間形成氫鍵之後而消失。另外原本羧酸基中 C=O 的 stretching 在  $1689\text{cm}^{-1}$  會因為氫鍵形成之後而位移到較大的波數(wavenumber)，在

圖中可看見其已經合併至酯基中 C=O 的 stretching 的位置。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。

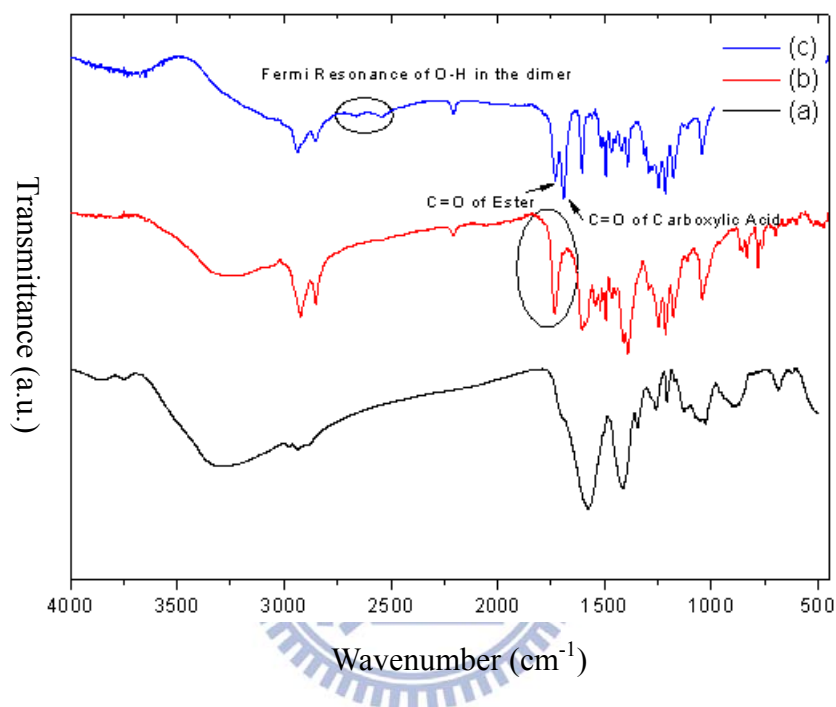


Figure 3-1-1.1 FTIR spectra of (a) pyridyl tail of bent core liquid crystal **PyBVF<sub>14</sub>**, (b) hydrogen-bonded complex **SiA-PyBVF<sub>14</sub>**, (c) small benzoic acid, **SiA**.



### 3-1-2 POM 觀察

利用偏光顯微鏡觀察化合物 **PyBIVSi-FA<sub>12</sub>** 紋理，從 Isotropic liquid 緩慢冷卻，如 Fig. 3-1-2.1 所示，產生指紋區域(finger-print domain) 與環形區域 (circular domain)，為典型層列 C 相(SmC)；反之，對化合物 **CVIISi** 及 **PyVSi-B<sub>16</sub>** 而言，在偏光顯鏡下施予一剪應力，其紋理不具流動性，亦發現稍具規律排列十字條紋歸類為結晶相。

系列二分子從偏光顯微鏡觀察，若出現相分離現象，代表配氫鍵的效果不佳。**SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 降溫過程在偏光顯微鏡下觀察到的紋理圖如 Fig.3-1-2.1(a)與 Fig.3-1-2.1(b)，分別為 127 °C 與 100 °C 下所拍攝影象，由圖可知為典型極性層列 C 相 (SmCP)的紋理圖。所有系列三與系列四的分子，在熔融狀態下顯現雙折射，並具有流動性。



Fig. 3-1-2.1 POM textures at the cooling process: (a) the polar smectic phase of complex **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** at 127 °C; (b) at 100 °C

**SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 分子在通有電場( $V_{pp} = 300$  V)下，也可以長出破碎樣的十字刻痕圖(如 Fig. 3-1-2.2)。由於所合成的分子中尾端具有 linear

carbosilane unit, siloxane 與軟鏈段的疏離，於是有利於各自的次層面的形成，更有利於層列相的生成。



Fig. 3-1-2.2 POM textures of **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** by applying electric fields ( $V_{pp} = 300 \text{ V}$ )

在通電場( $V_{pp} = 300 \text{ V}$ )下，搭配三角波法量測，我們可以發現 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 分子不管在升溫或降溫過程中，電流回應峰都有消長的情況出現，於是本論文參照文獻<sup>[54]</sup>，在通電場與否下去誘導出降溫過程中，會由一根電流回應峰慢慢長出另一根電流回應峰並且穩定共存，最後再消長變作一根單純電流回應峰的鐵電行為。這電流回應峰的變化與文獻中分子 **Si<sub>3i</sub>B<sub>6</sub>**<sup>[54]</sup> 分子在電場下 **[SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>]<sub>a</sub>P<sub>S</sub>** ( $s$ =synclitic,  $a$ =anticlitic,  $S$ =synpolar)→ **SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>** 鐵電性質類似，中括號描述著層間的排列，而後來的描述 synpolar，則代表層間偶極矩的貢獻是否相同。於是本論文搭配三角波法與 POM 去觀察電流回應峰隨著時間/溫度的消長情形，描述如 Fig. 3-1-2.3，其層間分子排列圖示描述如 Fig. 3-1-2.4<sup>[55]</sup>。

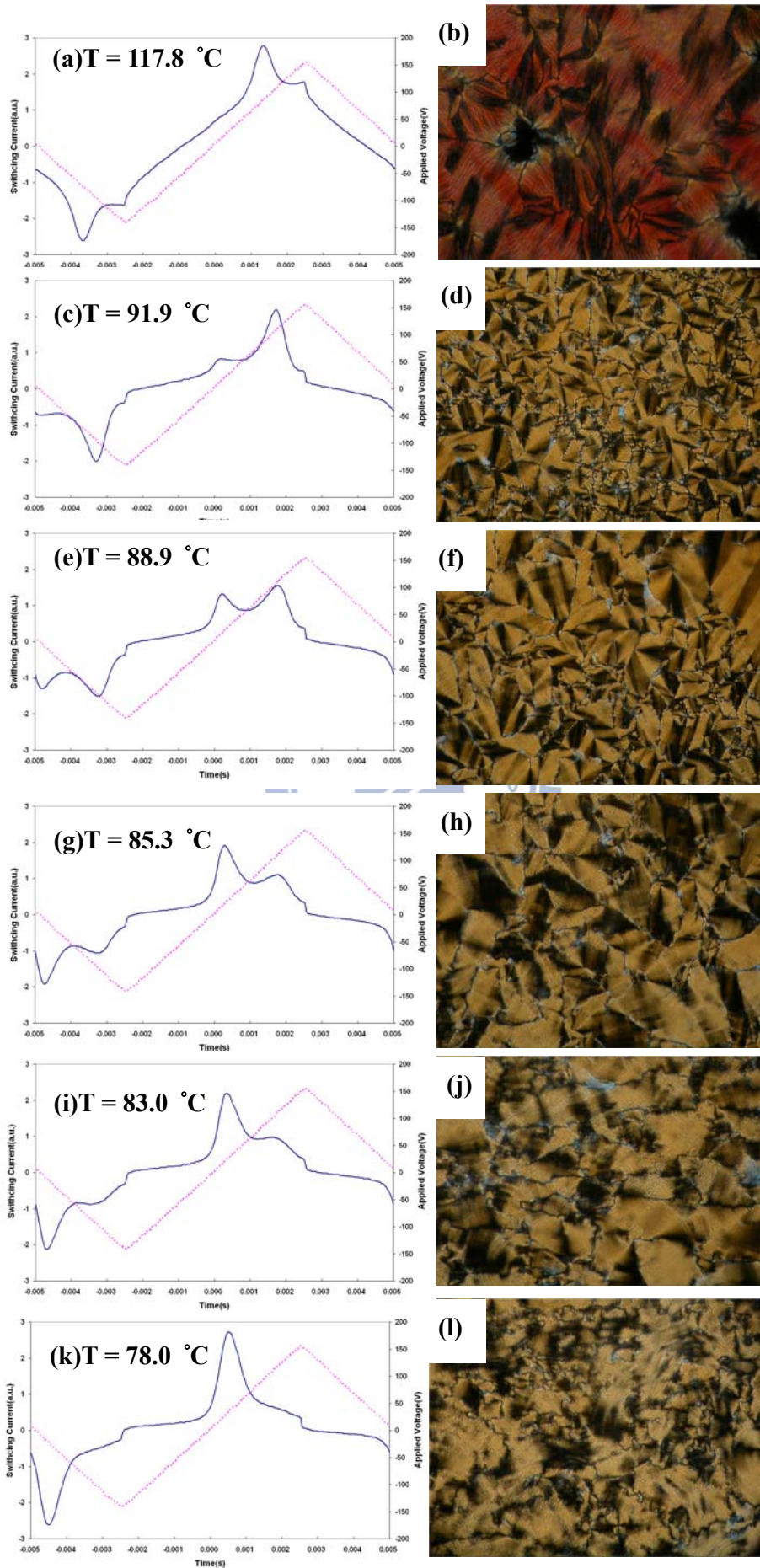
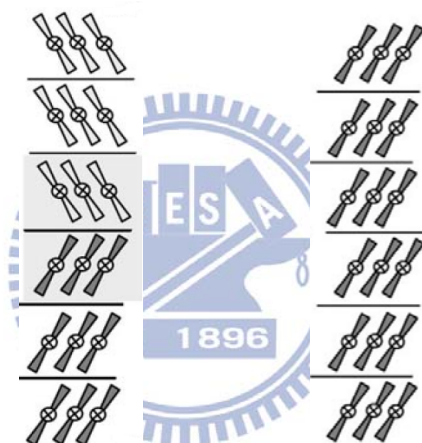


Fig. 3-1-2.3 Sequential structural transformations of compound **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  observed by switching current responses and texture changes with temperature and time in a 7.5  $\mu\text{m}$  ITO-coated cell (300 V, 100 Hz): (a, b) only  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  at 117.8  $^\circ\text{C}$ ; (c, d) transformation from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  at 91.9  $^\circ\text{C}$ ; (e, f) at 88.9  $^\circ\text{C}$ ; (i, j) transformation from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  at 83.0  $^\circ\text{C}$ ; (k, l) incomplete transformation from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  at 78.0  $^\circ\text{C}$ . The brightness in pictures is not scaled, because of different exposure times.



(a)  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$       (b)  $\text{SmC}_s\text{P}_F$

Fig. 3-1-2.4 Proposed modes of organization of compound **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** depending on the conditions., (a) Apparently anticlinic and synpolar  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  structure as obtained by cooling under an applied AC-voltage, (b) Uniform synclinic and synpolar  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  structure as obtained upon cooling under an applied AC-voltage with sufficient time.

### 3-1-3 DSC 量測

液晶熱性質藉由示差掃描熱量計 (DSC) 來量測其相變溫度與

熱焓值變化 (詳見附錄 A)，由於 DSC 僅能獲得相轉移溫度及其熱焓值，故以偏光顯微鏡觀察溫度範圍為基礎，再利用 DSC 進一步確定氫鍵型液晶分子液晶溫度。從 Table 3-1-3.1 可以看出，系列一分子 **PyVSi-B<sub>16</sub>** 在偏光顯鏡下施予一剪應力，其紋理不具流動性，亦發現稍具規律排列十字條紋，並利用三角波回應電流量測可知不具有電流回應峰，歸類為結晶相；系列二分子 **PyVI<sub>12</sub>-A<sub>16</sub>** 因為砒啶基與羧酸基分子性質差異懸殊，所以造成相分離，所以不予以討論；系列三分子 **PyBIVSi-FA<sub>12</sub>** 搭配偏光下可以觀察到 broken fan-liked，因此推測為層列相，SmCP phase 溫寬約為 13.2 °C；系列四分子 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>**、**A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub>** 搭配偏光下也可以觀察到 broken fan-liked 及 circular domain 紋理圖，因此推測為層列相，**SiA-PyBVF<sub>12</sub>** 再透過 XRD 及三角波回應電流量測確認其為 SmCP<sub>F</sub> phase，對應的溫寬約為 56.23 °C，**A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub>** 的 SmCP phase 溫寬約為 32.10 °C，所以接下來與奈米金粒子摻雜的討論就以 SmCP<sub>F</sub> phase 溫寬最寬廣的 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>** 為主，期望奈米金粒子摻雜後不會去完全破壞 SmCP<sub>F</sub> phase。本論文也將合成出的 surfactant 去作 DSC 量測，在偏光顯鏡下施予一剪應力，其紋理具流動性，也可以觀察到 broken fan-liked，因此推測為 SmCP phase，溫寬約為 75.2 °C，將系列三與四的降溫相變化圖整理如 Fig.3-1-3.1

**Table 3-1-3.1 Phase transition temperatures and enthalpies of hydrogen-bonded complex**

Compound	phase transition temperature/°C [enthalpy/J/g] <sup>a</sup> heating (top)/ cooling (bottom)
<b>CVIISI</b>	<b>Cr 226.0[nd]<sup>b</sup> Iso</b> <b>Iso 172[nd] Cr</b>
<b>PyVSi-B<sub>16</sub></b>	<b>Cr 129.5[23.5] Cr<sub>2</sub> 150.1[16.9] Iso</b> <b>Iso 149.5[-17.5] Cr<sub>2</sub> 125.5[-20.9] Cr</b>
<b>PyVI<sub>12</sub>-A<sub>16</sub></b>	Phase separation
<b>PyBIVSi-FA<sub>12</sub></b>	<b>Cr 85.2[49.9] SmCP 90.41[3.1] Iso</b> <b>Iso 87.0[-15.8] SmCP 73.7[-22.8] Cr</b>
<b>SiA-PyBVF<sub>14</sub></b>	<b>Cr 102.0<sup>c</sup> [17.2] SmCP<sub>F</sub> 136.2 [22.7] Iso</b> <b>Iso 132.1[-22.4] SmCP<sub>F</sub> 75.9[-14.4] Cr</b>
<b>A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub></b>	<b>Cr 112.9[20.1] SmCP 131.8[30.4] Iso</b> <b>Iso 128.5[-30.2] SmCP 96.4[-18.1] Cr</b>
<b>SBVIF<sub>14</sub></b>	<b>Cr 100.9<sup>c</sup> [14.7] SmCP 144.6[20.9] Iso</b> <b>Iso 142.7[-22.0] SmCP 67.5[-23.4] Cr</b>

<sup>a</sup> The phase transitions were measured by DSC at the 1<sup>st</sup> cooling scan with a cooling rate of 10 °C/min., Cr = crystal solid ; SmCP = polar smectic C phase ; SmCP<sub>F</sub> = ferroelectric smectic C phase ; Iso = isotropic phase.

<sup>b</sup> nd = no data

<sup>c</sup> overlapping peaks.

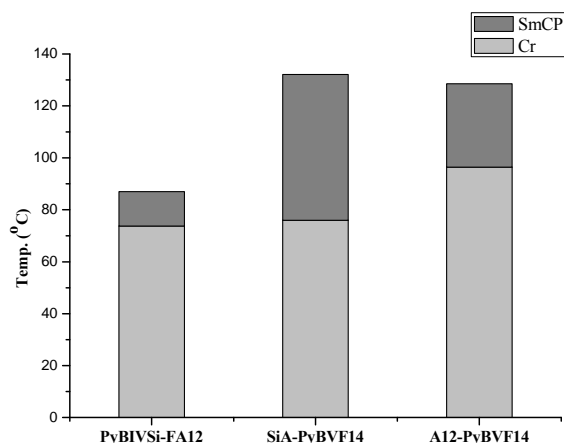


Fig. 3-1-3.1 Phase diagram upon 2<sup>nd</sup> cooling of PyBIVSi-FA<sub>12</sub>, SiA-PyBVF<sub>14</sub> and A<sub>12</sub>-SiA-PyBVF<sub>14</sub>

### 3-1-4 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，PXRD 也是重要的用來判定分子排列的工具。結晶相得到的 PXRD 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。

本論文中所合成的化合物主要分作兩大類：一大類是由末端具有吡啶基當作 H-bond acceptor 與末端具有羧酸基當作 H-bond donor 的小分子來形成氫鍵型液晶，對於配成氫鍵後都有作 PXRD 的量測，詳見 Table 3-1-4.1。而本論文中所合成出的四個系列中，系列一為典型的結晶相(排列次序高)；系列二由於吡啶基與羧酸基分子性質差異懸殊，所以造成相分離，所以不予以討論；而系列三與系列四，由於

系列四具有較寬廣的  $\text{SmCP}_F$  phase，所以整個 PXRD 討論主要是以系列四為主，系列三則是當做對照組。

系列三與系列四液晶分子都具有典型的層列相，即是在小角度的地方有一根主要而尖銳的繞射峰，代表層間的秩序。而廣角的地方有一寬廣而平緩的繞射峰，代表同層液晶分子之間的秩序。將 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 在不同溫度的圖譜互相比較後，可發現在同一相的溫度範圍內，2-theta 值並沒有改變皆為  $1.25^\circ$ ，因此可計算得到 *d*-spacing 為  $61.2 \text{ \AA}$ ，而 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 的分子長度透過模擬使分子為共平面時為  $65.8 \text{ \AA}$ ，因此可得知化合物 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 的分子在層間是傾斜的，而其傾斜角為  $22.6^\circ$ ，由 *d*-spacing 均小於任一純物質的分子長度，故知 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 分子排列傾斜，為層列 C 相，詳見 table 3-1-4.1。

而尾端含有 carbosilane units 分子在文獻<sup>[53]</sup>中廣角處也有兩根寬廣的繞射峰，將所得到的 2-theta 值轉換成 *d*-spacing 分別為  $4.7 \text{ \AA}$  與  $6.2 \text{ \AA}$ 。 $4.7 \text{ \AA}$  是與彎曲型分子本身 alkyl chain 本身自由擺動所造成層間間距； $6.2 \text{ \AA}$  則是 carbosilane units 間分子擺動的平均間距。



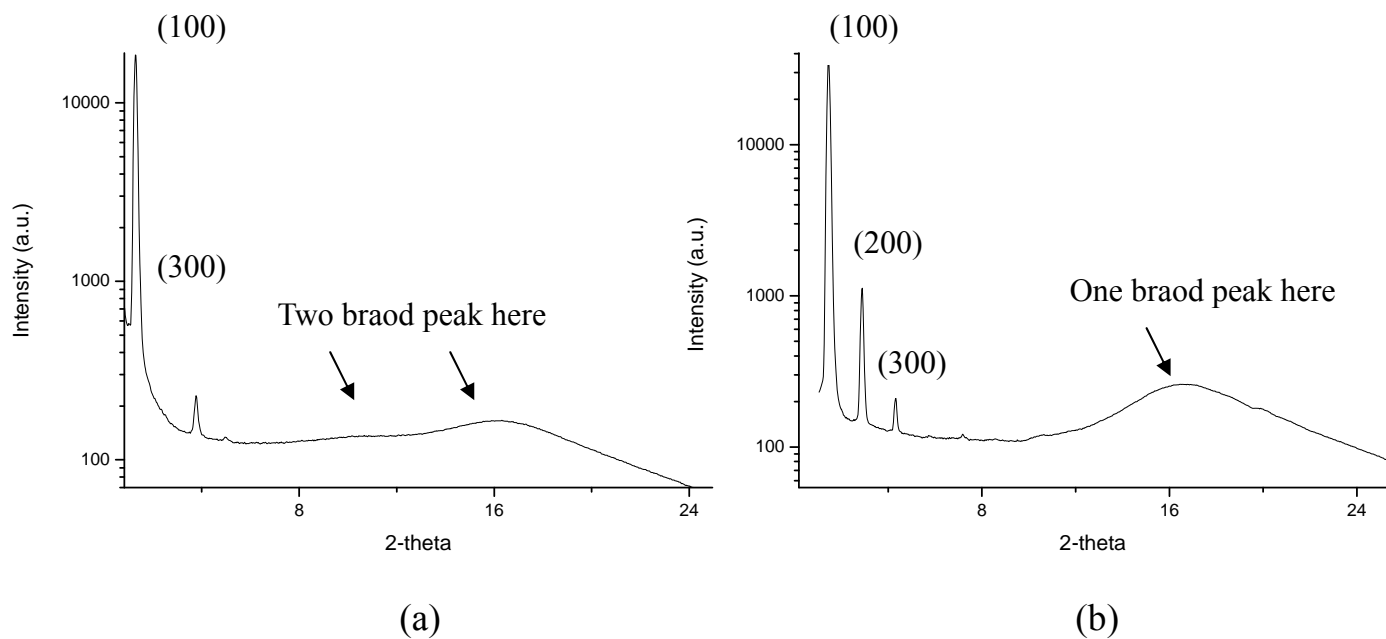


Fig.3-1-4.1 XRD patterns of (a) **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** at 130 °C, cooling, (b) **A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub>** at 100 °C, cooling

**Table 3-1-4.1 XRD data of hydrogen-bonded bent core liquid crystal**

Compound	Phase	Miller index	<i>d</i> -spacing /Å	ODS <sup>a</sup> <i>d</i> /Å	Molecular length <sup>c</sup> /Å	Tilt angle/ <sup>o</sup>
<b>CVIISi</b>	Cr	-	-	-	-	-
<b>PyVSi-B<sub>16</sub></b>	Cr	-	-	-	-	-
<b>PyVI<sub>12</sub>-A<sub>16</sub></b>	Phase separation					
<b>PyBIVSi-FA<sub>12</sub></b>	SmCP	100	38.7 (100) <sup>b</sup>	4.9 (100)	60.8	50.5
<b>SiA-PyBVF<sub>14</sub></b>	SmCP <sub>F</sub>	100	61.2 (130)	4.7, 6.2 (130)	65.8	22.6
<b>A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub></b>	SmCP	100	52.5 (100)	4.6 (100)	60.2	29.3
		200	26.4			
		300	17.7			
<b>SBVIF<sub>14</sub></b>	SmCP	100	42.6 (100)	4.6 (100)	62.3	46.8
		200	21.4			
		300	14.2			

<sup>a</sup> A tilt angle was derived from the distribution of the wide-angle outer diffuse

scattering (ODS).<sup>b</sup> Values given in parentheses are temperature, expressed in units of degrees Celsius. <sup>c</sup> Molecular length is the calculated molecular length via molecular modeling.

由於彎曲型液晶分子本身含酯基連結，所以使整個分子具有朝分子中心方向的總和偶極極性向量，因分子彎曲構型與特殊的偶極距，宏觀來看，彎曲分子會以相同方向的方式做分子堆疊排列，進而產生層與層之間引導出的極化秩序 (polar order)，而本實驗就利用彎曲型液晶分子本身分子偶極極性向量之故，施加一電場如 Fig.3-1-4.1 所示，並由 PXRD 來觀察其小角度、廣角排列規則度的變化，由 Fig.3-1-4.2 可知，當未通電場之前，分子排列未受電場配向，所以規則度較低，在小角度處無法觀察到層列相的秩序存在，當施加正、負電場後，可以明顯感受到小角度分子依分子偶極極性向量方向排列的層相規則秩序，而廣角處也可以由對稱的四個圓弧隱約看出同層液晶分子之間的秩序。所以證明此類型的氫鍵型液晶分子是可以受到電場來配向排列的。

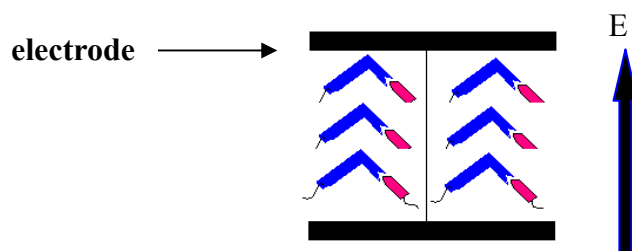


Fig.3-1-4.2 以電場誘導 SiA-PyBVF<sub>14</sub> 分子排列示意圖

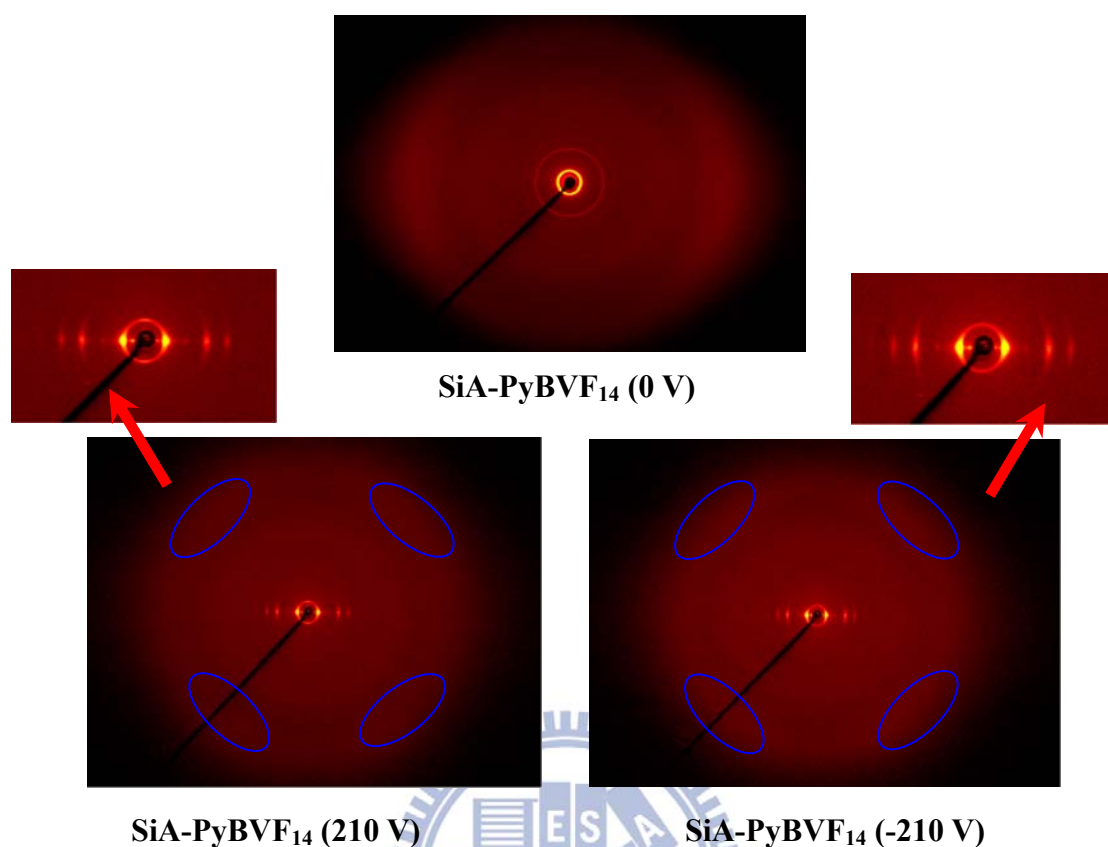


Fig.3-1-4.3 Powder X-ray 2D pattern of complex  $\text{SiA-PyBVF}_{14}$  at small and wide angle by applying DC electric field.

### 3-2 香蕉型氫鍵液晶與奈米金粒子摻雜研究

#### 3-2-1 穿透式電子顯微鏡分析

Fig.3-2-1.1 為奈米金粒子表面受到  $\text{SPyBVF}_{14}$  修飾過後的 TEM 影像，Fig.3-2-1.1(a) 為放大倍率 200K 倍時奈米粒子之分佈情形；Fig.3-2-1.1(b) 為放大倍率 400K 倍時奈米粒子之分佈情形，由圖中比例尺為 10 nm，由影像中比例尺與奈米金粒子粒徑大小互相比較後計算奈米金粒子粒徑大小約為 1.5~2 nm，Fig.3-2-1.1(b) 可看出奈米金

粒子均勻分散。

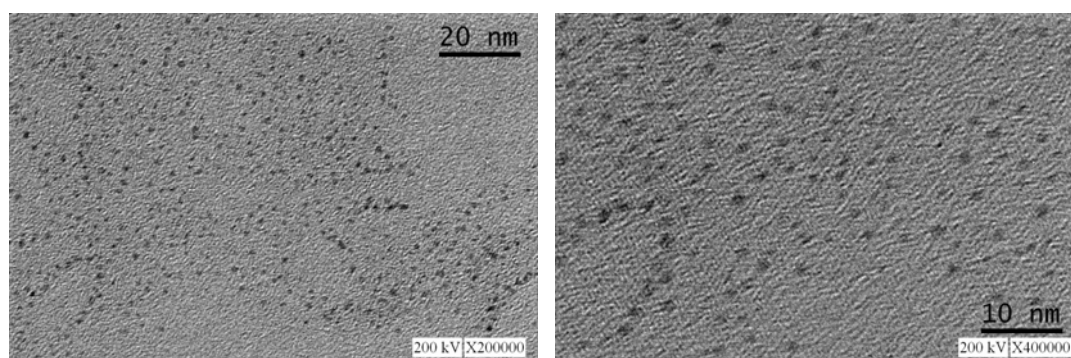


Fig.3-2-1.1 TEM images of gold nanoparticles with (a) scale bar is 20 nm and (b) 10 nm.

### 3-2-2 POM 觀察

當彎曲型氫鍵液晶混雜奈米金粒子後，在 POM 觀察下，也可以觀察到奈米粒子均分分散在其中，代表混雜的效果不錯，奈米金粒子沒有自身聚集，破壞彎曲型液晶分子本身的  $\text{SmCP}_F$  phase，於是在偏光顯微鏡下施予一剪應力，其紋理仍具流動性。 $\text{Au-SiA-PyBVF}_{14}$  降溫過程在偏光顯微鏡下觀察到的紋理圖如 Fig.3-2-2.1(a) 與 Fig.3-2-2.1(b)，分別為  $129^\circ\text{C}$  與  $97^\circ\text{C}$  下所拍攝影象，由圖可知為典型極性層列 C 相 ( $\text{SmCP}$ ) 的紋理圖。然而在通電場 ( $V_{pp} = 300\text{ V}$ ) 下，搭配三角波法量測，我們可以發現摻雜 3 wt% 奈米金粒子的  $\text{Au-SiA-PyBVF}_{14}$  分子不管在升溫或降溫過程中，電流回應峰都有消長的情況出現，行為與  $\text{SiA-PyBVF}_{14}$  相似，於是參照 3-1-2 節也搭配三角波法與 POM 去觀察電流回應峰隨著時間/溫度的消長情形。描述

如 Fig. 3-2-2.2 :

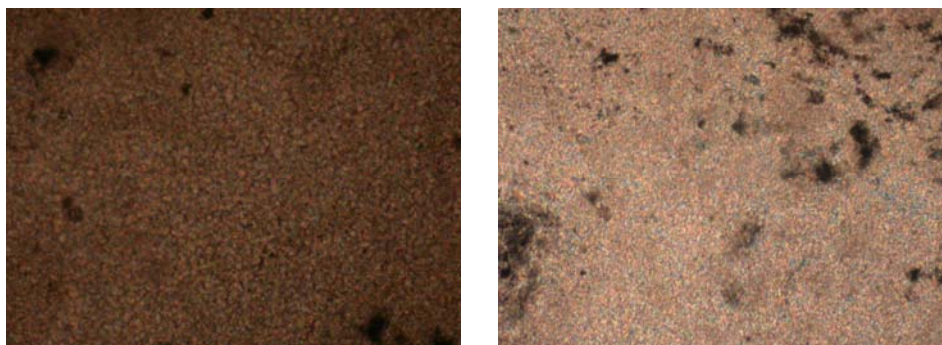


Fig. 3-2-2.1 POM textures at the cooling process: (a) the polar smectic phase of complex **Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>** at 129 °C; (b) at 97 °C



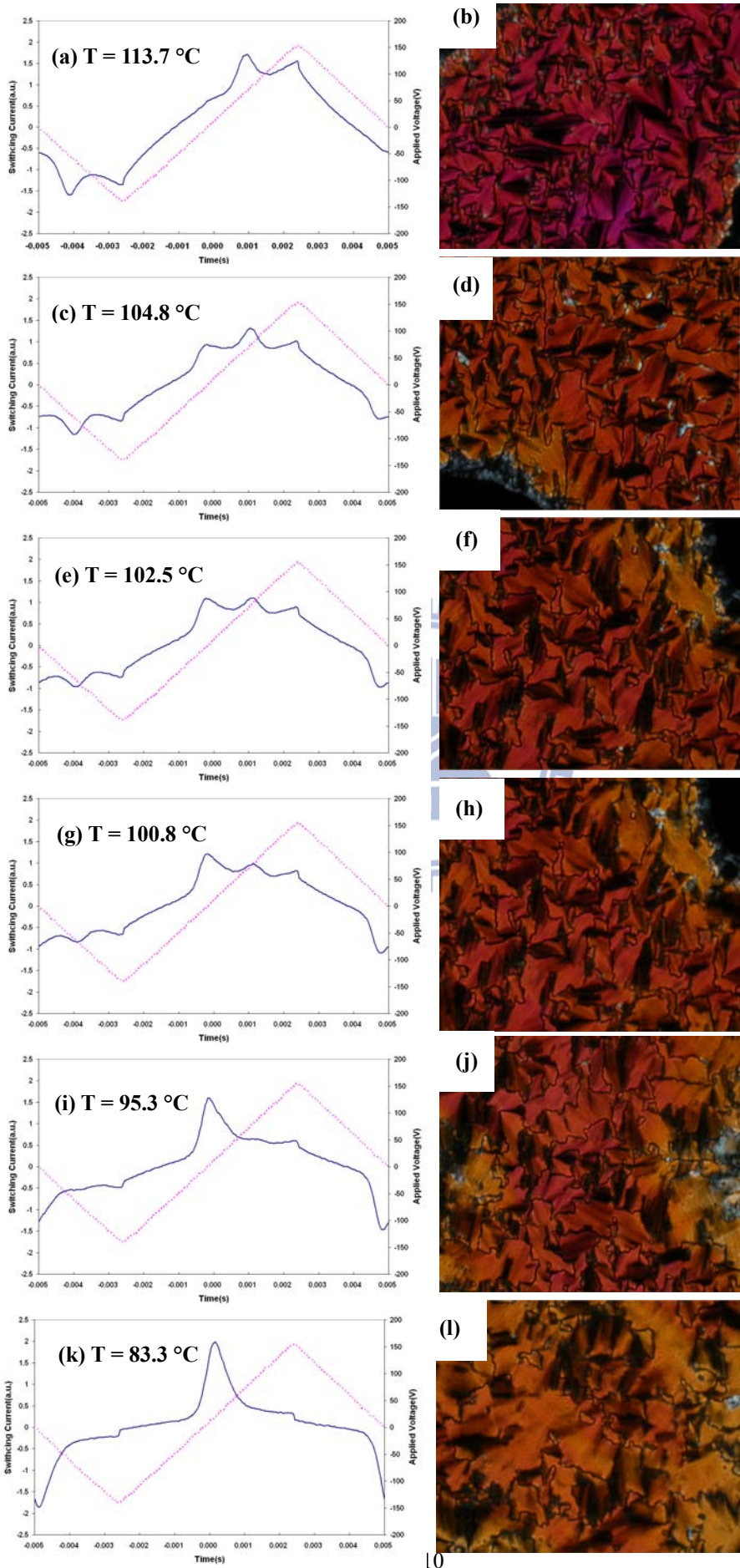


Fig. 3-2-2.2 Sequential structural transformations of compound 3 wt% **Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>** from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  observed by switching current responses and texture changes with temperature and time in a 7.5  $\mu\text{m}$  ITO-coated cell (300 V, 100 Hz): (a, b) only  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  at 113.7 °C ;(c, d) transformation from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  at 104.8 °C; (e, f) at 102.5 °C; (i, j) transformation from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  at 95.3 °C; (k, l) incomplete transformation from  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  to  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  at 83.3 °C. The brightness in pictures is not scaled, because of different exposure times.

### 3-2-3 DSC 量測

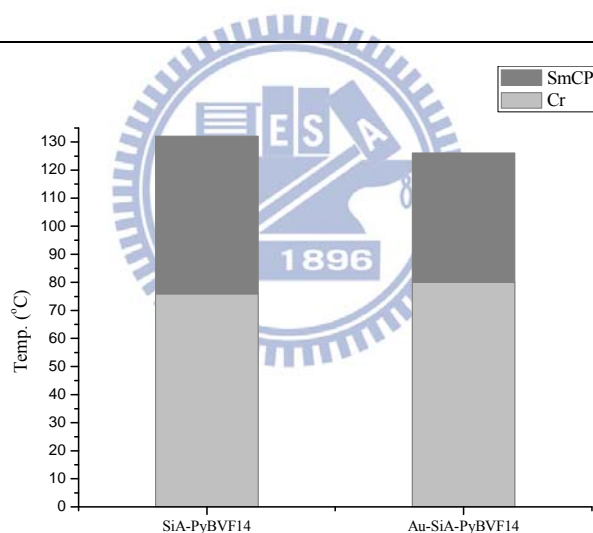
系列四分子摻雜奈米金粒子後，搭配偏光下也可以觀察到 broken fan-like 及 circular domain 紋理圖，因此推測為層列相，再透過 XRD 及三角波回應電流量測確認其為  $\text{SmCP}$  phase，而摻雜 3 wt% 奈米金粒子的 **Au-SiA-PyBVF<sub>12</sub>** 的  $\text{SmCP}$  phase 溫寬約為 46.06 °C，跟原本未摻雜奈米金粒子前 (**SiA-PyBVF<sub>12</sub>**) 的  $\text{SmCP}$  phase 溫寬 56.23 °C 比較起來減少了約 10 °C，整理在 Table 3-2-3.1 所示，代表奈米金粒子的確有些微破壞  $\text{SmCP}$  phase，所以選擇系列四中的 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>** 分子去作接下來與奈米金粒子摻雜的研究是合理的，其降溫相變化長條圖如 Fig. 3-2-3.1 所示：

**Table 3-2-3.1 Phase transition temperatures and enthalpies of SiA-PyBVF<sub>14</sub> and Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>**

Compound	phase transition temperature/°C [enthalpy/J/g] <sup>a</sup> heating (top)/ cooling (bottom)
<b>SiA-PyBVF<sub>14</sub></b>	<b>Cr</b> 102.0 <sup>b</sup> [17.2] <b>SmCP<sub>F</sub></b> 136.2 [22.7] <b>Iso</b>  <b>Iso</b> 132.1[-22.4] <b>SmCP<sub>F</sub></b> 75.9[-14.4] <b>Cr</b>
<b>Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub></b> <b>( 3 wt%)</b>	<b>Cr</b> 102.9[20.1] <b>SmCP<sub>F</sub></b> 136.2[30.4] <b>Iso</b>  <b>Iso</b> 126.1[-19.6] <b>SmCP<sub>F</sub></b> 80.0[-3.0] <b>Cr</b>

<sup>a</sup> The phase transitions were measured by DSC at the 1<sup>st</sup> cooling scan with a cooling rate of 10 °C/min., Cr = crystal solid ; SmCP = polar smectic C phase ; SmCP<sub>F</sub> = ferroelectric smectic C phase ; Iso= isotropic phase.

<sup>b</sup> overlapping peaks.



**Fig. 3-2-3.1 Phase diagram upon 2<sup>nd</sup> cooling of SiA-PyBVF<sub>14</sub> and Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>**



### 3-2-4 Powder XRD 量測

將挑選較寬廣 SmCP<sub>F</sub> phase 的 SiA-PyBVF<sub>12</sub>，去與表面受到相同構型的彎曲型液晶分子修飾後的奈米金粒子去作混雜的研究，並藉由 PXRD 的鑑定，去判斷層間的排列規則度，可以發現混雜奈米金粒子後，彎曲型氫鍵液晶可以多少受到表面修飾的奈米金粒子來規則排列，由小角度的一根尖銳的繞射峰就可以證明層與層間的秩序，在廣角處依然有兩個寬廣的繞射峰，其分別為 4.7 Å 與 6.3 Å。4.7 Å 是與彎曲型分子本身 alkyl chain 本身自由擺動所造成層間間距；6.3 Å 則是 carbosilane units 間分子擺動的平均間距，另外廣角處會多出一個強烈的繞射峰，來自於奈米金粒子的 (111) 晶面繞射峰。如 Table 3-2-4.1 所示：

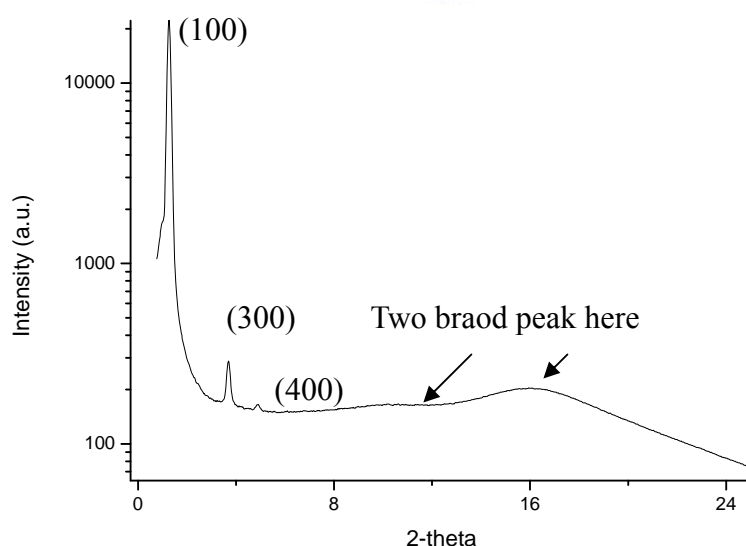


Fig.3-2-4.1 XRD patterns of Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub> at 100 °C, cooling

**Table 3-2-4.1 XRD data of SiA-PyBVF<sub>14</sub> and Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>**

Compound	Phase	Miller index	d-spacing /Å	ODS <sup>a</sup> d/Å	Molecular length <sup>c</sup> /Å	Tilt angle/°
SiA-PyBVF <sub>14</sub>	SmCP <sub>F</sub>	100	61.2	4.7, 6.2	65.8	22.6
		300	20.4	(130) <sup>b</sup>		
Au-SiA-PyBVF <sub>14</sub> (3 wt%)	SmCP <sub>F</sub>	100	60.0	4.7, 6.3	65.8	24.2
		300	20.0	(100)		
		400	15.0			

<sup>a</sup> A tilt angle was derived from the distribution of the wide-angle outer diffuse scattering (ODS). <sup>b</sup> Values given in parentheses are temperature, expressed in units of degrees Celsius. <sup>c</sup> Molecular length is the calculated molecular length via molecular modeling

如同 3-1-4 中用電場來使彎曲型液晶分子配向的觀察，本論文將香蕉型氫鍵液晶與奈米金粒子摻雜 3 wt% 後也來作相同的實驗，由 Fig.3-2-4.1 可知，當未通電場之前，分子排列未受電場配向，所以規則度較低，在小角度處無法觀察到層列相的秩序存在，但在廣角處可以很明顯看出奈米金 (111) 的晶面繞射，由此也可以佐證奈米金的存在。當施加正、負電場 (200 V、-200 V) 後，可以明顯感受到小角度分子依分子偶極極性向量方向排列的層相規則秩序，當施加正、負電場 (400 V、-400 V) 後，在廣角處才可以看到對稱的四個圓弧，廣角處的繞射圖代表著同層液晶分子之間的秩序。所以證明摻雜奈米金後的氫鍵型液晶分子也是可以受到電場配向來做規則排列。

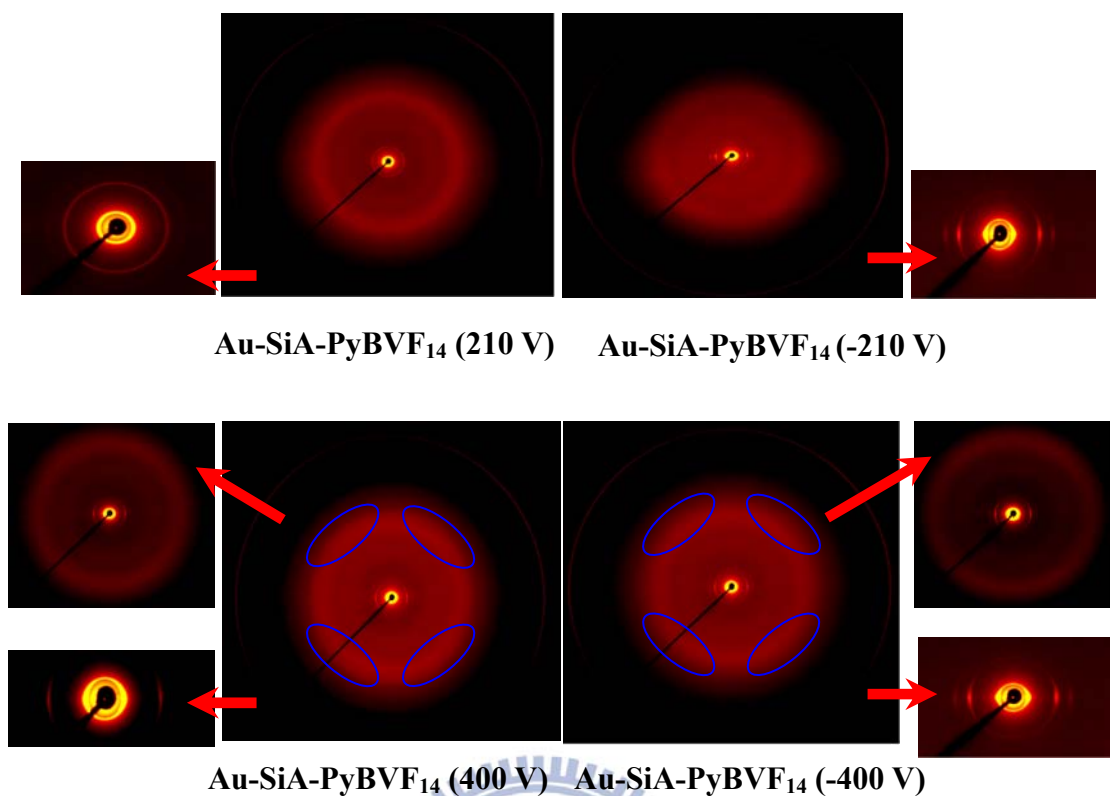


Fig.3-2-4.2 Powder X-ray 2D pattern of complex ( 3 wt%) Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub> at small and wide angle by applying DC electric field.

### 3-2-5 光電量測

將 SiA-PyBVF<sub>14</sub> 與 3 wt% Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub> 分子灌入 7.5 μm 反平行配向液晶空盒，進行三角波法自發值化極量測。

首先對 SiA-PyBVF<sub>14</sub> 來討論，在其液晶相 SmCP 相的降溫溫度範圍內， $T = 95^{\circ}\text{C}$ 、100 Hz 的條件下施加不同電壓的三角波去求飽和電壓，如 Fig.3-2-5.1 所示，可以發現  $V_{pp} = 250\text{ V}$  後就會趨於飽和狀態， $P_s$  值約為  $686.2\text{ nC/cm}^2$ 。至於 3 wt% Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub> 分子則在  $V_{pp}$

= 240 V 就會趨於飽和狀態，Ps 值約為 356.7 nC/cm<sup>2</sup>。

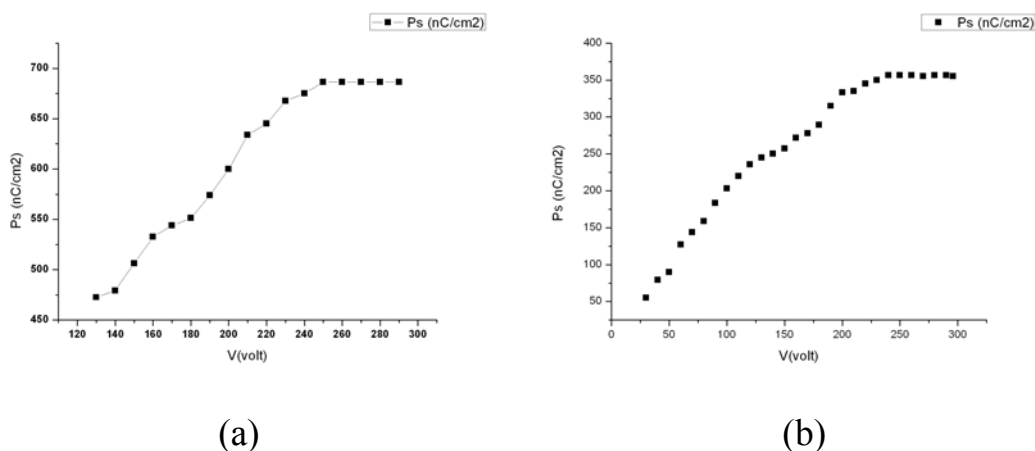


Fig.3-2-5.1 Ps values as a function of applied voltages (a) **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** as T = 95°C、f = 100 Hz; (b) **Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>** as T = 108°C、f = 100 Hz.

而 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 在  $V_{pp} = 300\text{ V}$ 、 $f = 100\text{ Hz}$ 、 $R = 3\text{ K}\Omega$ 、 $T = 89\text{ }^\circ\text{C}$  時，降溫條件下，可在半週期內找到二個明顯電流回應峰（見 Fig.3-3-5.2），顯示分子在電場下  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  ( $s = \text{synclinic}$ ,  $a = \text{antclinic}$ ,  $S = \text{synpolar}$ ) →  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  鐵電性質（switching）行為，但此鐵電行為不是一般所描述僅有一根明顯電流回應峰而已，由 3-1-2、3-2-2 節所描述的電流回應峰消長情形，我們將之定為  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  相，在通電場與否下去誘導出降溫過程中，會由一根電流回應峰慢慢長出另一根電流回應峰並且穩定共存，最後再消長變作一根單純電流回應峰的鐵電行為。這電流回應峰的變化與文獻中分子  $\text{Si}_3\text{B}_6$  <sup>[54]</sup> 分子在電場下  $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$  ( $s = \text{synclinic}$ ,  $a = \text{antclinic}$ ,  $S = \text{synpolar}$ ) →  $\text{SmC}_s\text{P}_F$  反鐵電性質類似，中括號中描述著層間的排列，而後來的描

述 synpolar，則代表層間偶極矩的貢獻是否相同。此二個電流回應峰將其面積積分可得到 Ps 值約為  $387.5 \text{ nC/cm}^2$ 。

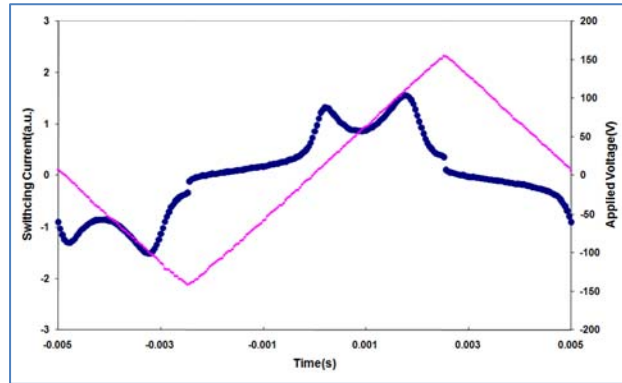


Fig.3-2-5.2 Switching current responses of **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** by applying a triangular wave (in antiparallel rubbing cells with  $7.5 \mu\text{m}$  thickness. ( $V_{pp} = 300 \text{ V}$ 、 $f = 100 \text{ Hz}$ 、 $R = 3 \text{ K}\Omega$ 、 $T = 89 \text{ }^\circ\text{C}$ )

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得的兩根回應峰重疊，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 $[\text{SmC}_s\text{P}_F]_a\text{P}_S$ 表現的鐵電液晶，如 Fig.3-2-5.3 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兩根電流回應峰造成的，故同樣在  $50 \text{ Hz}$  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，因此可以確定的確為兩根電流回應峰。

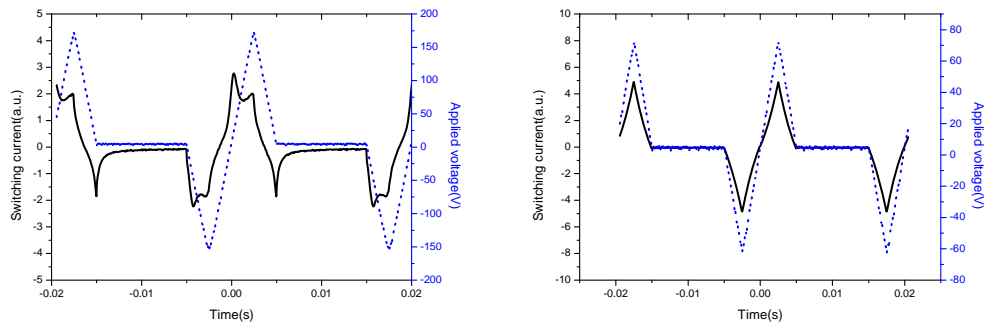


Fig.3-2-5.2 Switching current responses of complex **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** under the modified triangular wave method at  $V_{pp} = 300 \text{ V}$ 、 $f = 50 \text{ Hz}$ 、 $R = 3\text{K}\Omega$ , (a)  $T = 89 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{SmCP}_F$  phase); (b)  $T = 65^\circ\text{C}$  (crystal solid state).

至於 **Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 在  $V_{pp} = 300 \text{ V}$ 、 $f = 50 \text{ Hz}$ 、 $R = 3\text{K}\Omega$ 、 $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  時，降溫條件下，也可在半週期找到與 **SiA-PyBVF<sub>14</sub>** 同樣的行為。二個明顯電流回應峰（見 Fig.3-2-5.4）此二個電流回應峰將其面積積分可得到  $P_s$  值約為  $270.0 \text{ nC/cm}^2$ 。

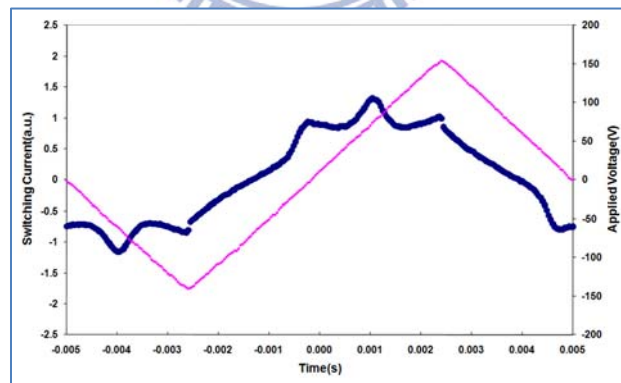


Fig.3-2-5.3 Switching current responses of **Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub>** by applying a triangular wave (in antiparallel rubbing cells with  $7.5 \text{ }\mu\text{m}$  thickness. ( $V_{pp} = 300 \text{ V}$ 、 $f = 100 \text{ Hz}$ 、 $R = 3 \text{ K}\Omega$ 、 $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$ ))

### 3-2-6 以彎曲核液晶分子修飾的奈米金粒子作為玻璃表面配向研究

本實驗是將一片玻璃上鍍上奈米金粒子，再以尾端具有 SH 的彎曲型分子配成溶液與玻璃界面反應，隨後用溶液洗掉未反應的 SH 化合物，最近再將氫鍵型彎曲型分子以溶液形式去反應，其反應機制如 Fig.3-2-6.1 (a) 所示，由於玻璃表面已受彎曲核液晶分子修飾的奈米金粒子配向，所以當氫鍵型液晶要排列時，就會依照配向的方向來規則排列，可以由通電後的 PXRD 的繞射圖 Fig.3-2-6.1 (b) 佐證，可以看到小角度處觀察到層列相的秩序存在，廣角處也隱約可以看到圓弧繞射圖代表著同層液晶分子之間的秩序繞射圖代表著同層液晶分子之間的秩序。

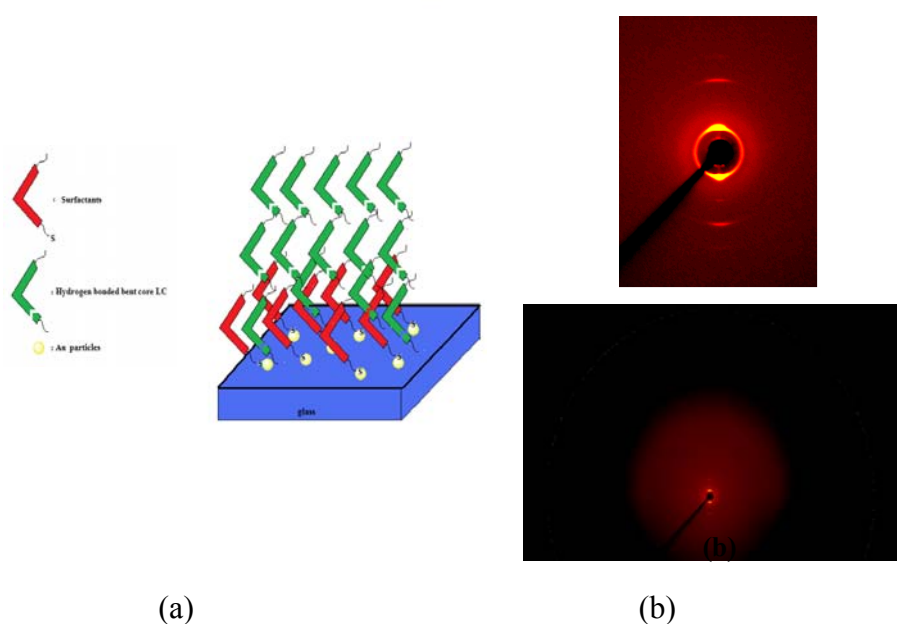


Fig.3-2-6.1 (a) surface alignment by gold nanoparticles decorated with

bent core liquid crystal surfactants; (b) powder x-ray 2D pattern at small and wide angle.

為了證明在玻璃表面奈米金與末端具有 SH 的彎曲型液晶分子的存在，我們做了 ESCA 分析，如 Fig.3-2-6.2 (a) 所示為全區域的 ESCA 分析圖，可以發現 Au 1s 與 S 2s 元素存在，Fig.3-2-6.2 (b) (c) 為微區 ESCA 分析圖，S 2s 元素含量比例上較為少量，所以 ESCA 分析圖才會較為不明顯。

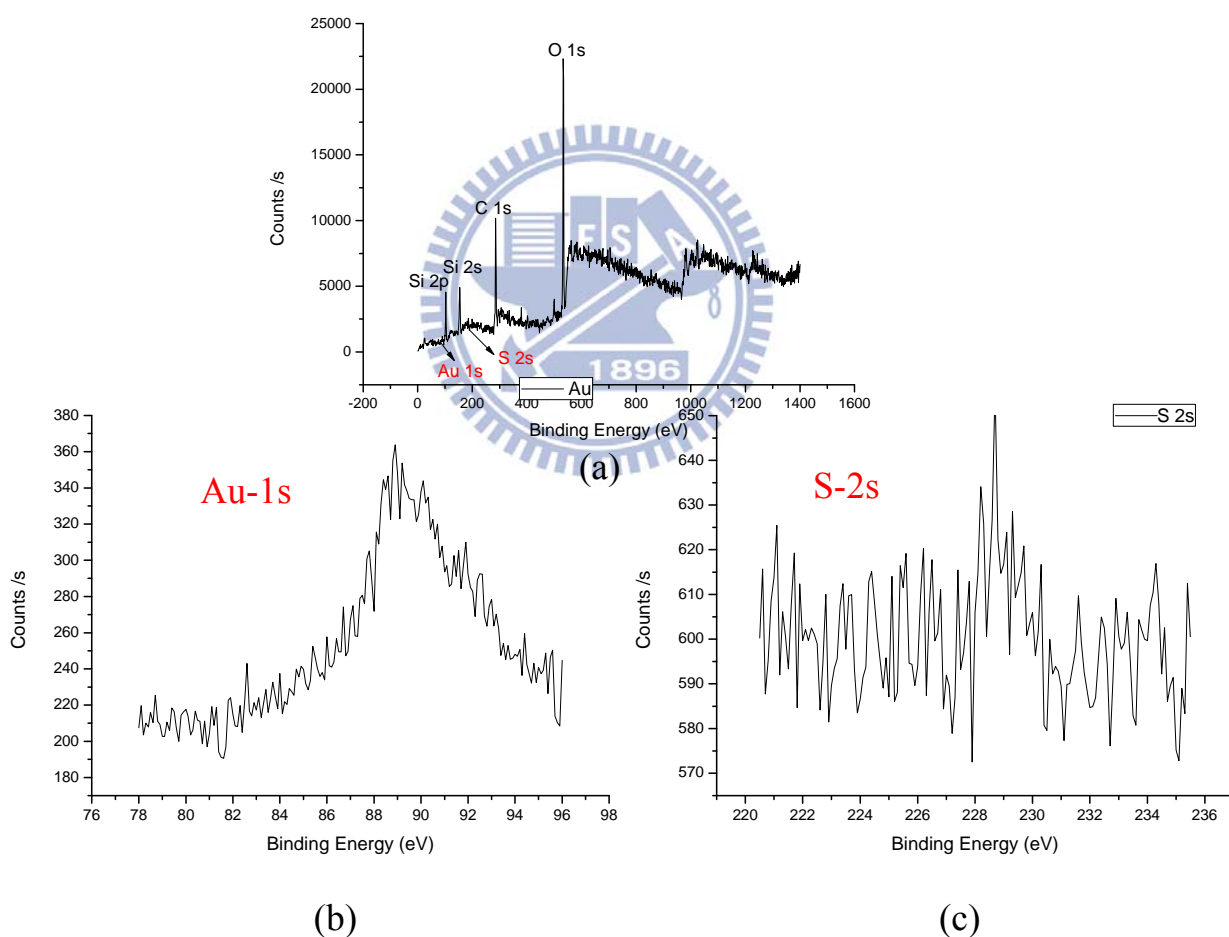


Fig.3-2-6.1 (a) (b) (c) ESCA analysis for bent core LC on glass



### 3-3 結論

1. 本實驗成功合成出硬核中心為單苯環、雙苯環結構的香蕉型氫鍵液晶，系列一分子 **PyVSi-B<sub>16</sub>** 為結晶相，系列二分子因為砒啶基與羧酸基分子性質差異懸殊，所以造成相分離，系列三分子 SmCP phase 溫寬約為 13.2 °C，而系列四分子 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>** 的 SmCP<sub>F</sub> phase 溫寬約為 56.23 °C，**A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub>** 的 SmCP phase 溫寬約為 32.10 °C。
2. 選SmCP phase 溫寬最廣的系列四分子 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>**來進行摻雜表面受到香蕉型氫鍵液晶修飾的奈米金粒子，也可以觀察到SmCP<sub>F</sub> phase 溫寬約為46.06 °C，比較 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>**分子減少了約10 °C，代表奈米金粒子的確有些微破壞 SmCP phase，所以選擇系列四中的 **SiA-PyBVF<sub>12</sub>**分子去作接下來與奈米金粒子摻雜的研究是合理的。
3. 通電場與否下去誘導出降溫過程中，電流回應峰的消長情形可以用[SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub>]<sub>a</sub>P<sub>S</sub> (s = synclinic, a = anticlinic, S = synpolar)→ SmC<sub>s</sub>P<sub>F</sub> 鐵電性質來描述，推測是因為合成的分子尾端具有 linear carbosilane unit，siloxane 與軟鏈段的疏離，於是有利於各自的次層面的形成，才會有這樣鐵電性質的轉換現象。
4. 利用 PXRD 去觀察小角與廣角處的繞射情形，可以發現小角度的一根尖銳的繞射峰就可以證明層與層間的秩序，在廣角處依然有兩個寬廣的繞射峰，其分別為彎曲型分子本身 alkyl chain 本身自由擺動所

造成層間間距與 carboxilane units 間分子擺動的平均間距。

5. In-situ 通電的 XRD 觀察 SiA-PyBVF<sub>14</sub> 與 3 wt% Au-SiA-PyBVF<sub>14</sub> 排列，也更可以在小角度處觀察到電場誘導香蕉型氫鍵液晶單方向的規則排列，有明顯的配向存在。

### 3-4 未來展望

1. 摻雜不同比例的奈米金粒子去互相比較，找出其中的規則排序，並可以選擇最佳化的條件去做後續的物性研究。
2. 未來更希望搭配 SAXS (small angle x-ray scattering) 的量測，進而觀察到更小角度下奈米金粒子的排列情形。



## 參考文獻

- [1] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, 1888, **9**, 421; *Ann. Physik.*, 1908, **27**, 213.
- [2] O. Lehmann, *Z. physik. Chem.*, 1889, **4**, 462 ; *Ann. Physik.*, 1908, **25**, 852.
- [3] D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1924.
- [4] F. Hardouin, G. Sigaud, M. F. Achard, H. Gasparous, *Solid State Commun.*, 1979, **30**, 265.
- [5] G. Friedel, *Ann. Physique*, 1922, **18**, 273.
- [6] J. W. Goodby, "Ferroelectric Liquid Crystals: Principles, Properties and Applications"; Gordon & Breach: Philadelphia, 1991.
- [7] H. Stegemeyer, *Liquid Crystals*, Steinkopff Darmstadt Springer, New York. 1994.
- [8] P. J. Collings, J. S. Patel, "Handbook of Liquid Crystal Research", Oxford university press, New York, 1997.
- [9] 許千樹, "化學", 第五十六卷第一期中華民國 87 年 3 月, 第 57 到 64 頁
- [10] S. Kumar, *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, New York, 2001, p.49.
- [11] Gimeno, N.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1262.
- [12] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231; T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T.

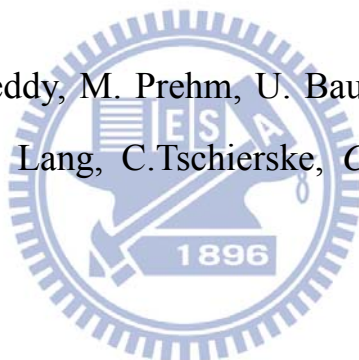
- Furukawa and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **301**, 337; F. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, L1201.
- [13] R. A.Reddy, C. Tschierske. *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907.
- [14] D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, 2000, 288, 2181.; M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. Fuente and C. L. Foicia, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 5093.
- [15] H. Takezoe.; Y. Takanishi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2006, **45**, 597.
- [16] M. W.Schroder, S. Diele, G.Pelzl, W. Weissflog. *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5**, 99.; G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog. *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 707.
- [17] W. Weissflog, C. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth, *Proc. SPIE: Int. Soc. Opt. Eng.*, 1998, **14**, 3319.
- [18] R. Amaranatha Reddy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1031; R. Amaranatha Reddy, V. A. Raghunathan and B. K. Sadashiva, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 274.
- [19] C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3051.
- [20] R. Amaranathe Reddy, M. W. Schroder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl and W. Weissflog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 774.
- [21] I. C. Pintre, J. L. Serrano, M. B. Ros, J. Ortega, I. Alonso, J. M. Perdiguero, C. L. Folcia, J. Etxebarria, F. Goc, D. B. Amabilino, P. L. Josep G. N. Elba. *Chem. Commun.*, 2008, 2523.
- [22] D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E.

- Korblova, D. M. Walba. *Science*, 1997, **278**, 1924.
- [23] G. Dantlgraber, D. Shen, S. Diele, C. Tschierske. *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1149.
- [24] C. Keith, R. A. Reddy, H. Hahn, H. Lang, Carsten Tschierske. *Chem. Commun.*, 2004, 1898.
- [25] K. Kumazawa, M. Nakata, F. Araoka, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe, H. Takezoe. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 157 .
- [26] G. Pelzl, M. W. Schroder, U. Dunemann, S. Diele, W. Weissflog, C. Jones, D. Coleman, N. A. Clark, R. Stannarius, J. Li, B. Das, S. Grande. *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 2492.
- [27] G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Löttsch, S. Rauch, N. K. Sharma, *Freiburger Arbeitstagung Flüssige Kristalle*, 1997, Freiburg (Poster P 70)
- [28] Gert Dantlgraber, Dong Shen, Siegmur Diele, and Carsten Tschierske, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1149.
- [29] T. Kato, J M J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8533.
- [30] T. Kato, *Structure & Bonding*, **96**; Berlin :Springer2 Verlag, 2000, **85**
- [31] A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, *Macromolecules*, 1989, **111**, 243.
- [32] T. Kato and J. Frechet, *Macromolecules*, 1989, **22**, 3818.
- [33] G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl, C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 13.; C. Keith, R. R. Amaranatha, H. Hahn, L. Lang, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2004, 1898.; C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, U. Baumeister, C. Tschierske. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 3051.; R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske. *Chem. Commun.*, 2009, 4236.; *Chem.*

- Mater.*, 2007, **19**, 694 .
- [34] G. Dantlgraber, S. Diele, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2002, 2768.
- [35] C. Keith,; R. R. Amaranatha, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2005, 871.
- [36] G. Dantlgraber, U. Baumeister, S. Diele, H. Kresse, B. Luhmann, H. Lang, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 14852.; H. Hahn, C. Keith, H. Lang, R. R. Amaranatha, C. Tschierske, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2629.
- [37] C. Keith, G. Dantlgraber, R. R. Amaranatha, U. Baumeister, M. Prehm, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 3796.
- [38] U. Kreibig, *J. Phys. F: Met. Phys.*, 1974, 4, 999.; U. Kreibig, *Z. Phys.*, 1978, **31**, 39.; U. Kreibig, *Handbook Opt. Properties.*, 1997, **2**, 145.; M. Haruta, *Journal of Catalysis* , 1993, **144**, 175.
- [39] G. Chumanov, K. Sokolov, B. Gregory, T. M. Cotton, *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 9466.; H. Feilchenfeld, G. Chumanov, T. M. Cotton, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 4937.; M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.*, 1985, **57**, 783.; J. J. Shiang, J. R. Heath, C. P. Collier, R. J. J. Saykally, *Phys. Chem B*, 1998, **102**, 3425.
- [40] M. Rosoff, *Nano-Surface Chemistry*, 2001.; H. S. Nalwa, "Handbook of Nanostructured Material and Nanotechnology, Academic Press", 2000.
- [41] P. Yang, *The Chemistry of Nanostructured Materials*, 2003.; M. I.

- Baraton, S. Ranch, *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*, 2003.; D. L. Feldheim, C. A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, 2002.; H. Arnim, *Chem. Rev.*, 1989, **89**, 1861.
- [42] D. A. Goia, E. Matijevi, *New J. Chem.*, 1998, **22**, 1203.; A. K. Kakkar, *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 3579.; M. Brust, C. J. Kiely, *Colloid Surface A*, 2002, **104**, 293.; M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293.
- [43] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1103.; M. Giersig, P. Mulvaney, *Langmuir*, 1993, **9**, 3408.; L. Sun, R. M. Crooks, V. Chechik, *Chem. Commun.*, 2001, **359**.; J. B. Carroll, B. L. Frankamp, V. M. Rotello, *Chem. Commun.*, 2002, 1892.
- [44] R. H. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 1957, **106**, 874.
- [45] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 874.
- [46] E.D. Palik (Ed.), “*Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando”, 1985.
- [47] R. Ruppin, *J. Opt. Soc. Am.*, 1989, **B6**, 1559.; R. Ruppin, *J. Phys. D.*, 1990, **23**, 757.
- [48] C. F. Borhren, D. R. Huffman, “*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*”, Wiley-Interscience, 1988.
- [49] V. M. Marx, H. Girgis, P. A. Heiney, T. Hegmann., *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 2983.

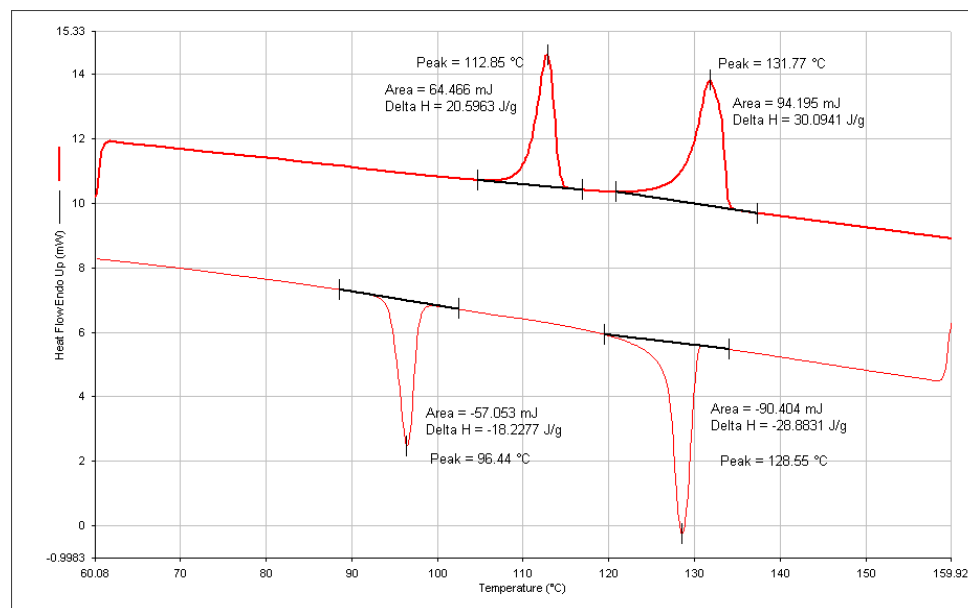
- [50] C. R. Jeffrey, K. Nadia, G. Frank, D. W. Michael, R. P. Lemieux, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 5301.
- [51] C. Keith, G. Dantlgraber, R. A. Reddy, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2007, **19**, 694.; L. Y. Wang, I. H. Chiang, P. J. Yang, W. S. Li, I. T. Chao, H. C. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 14648.
- [52] H. Qi, J. O'Neil, T. Hegmann, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 374.
- [53] Y. Zhang, M. J. O'Callaghan, U. Baumeister, C. Tschierske, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 6998.; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 6892.
- [54] Y. Zhang, U. Baumeister, C. Tschierske, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 2869.
- [55] C. Keith, R. A. Reddy, M. Prehm, U. Baumeister, H. Kresse, J. L. Chao, H. Hahn, H. Lang, C. Tschierske, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 2556.



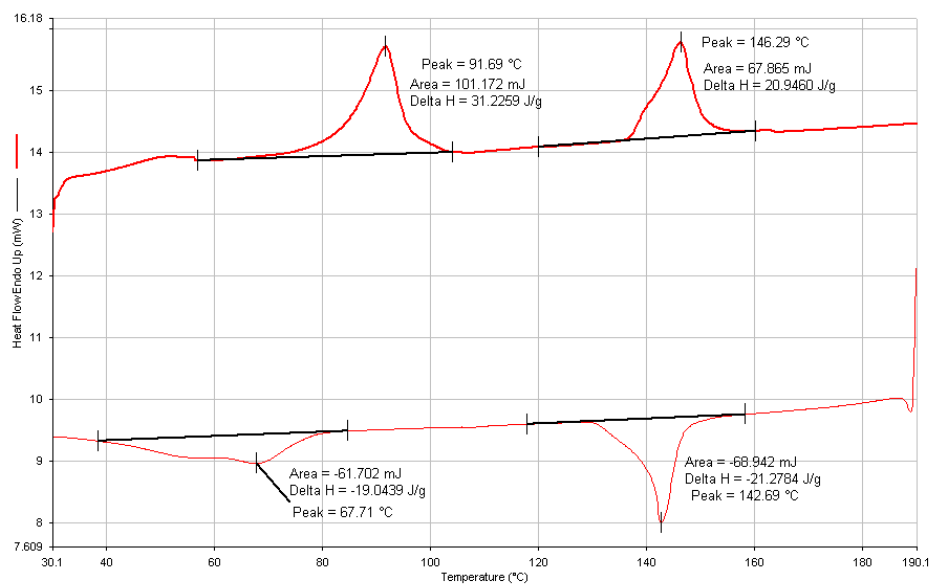


# 附錄 A 系列四彎曲型氫鍵液晶的 DSC 掃描圖

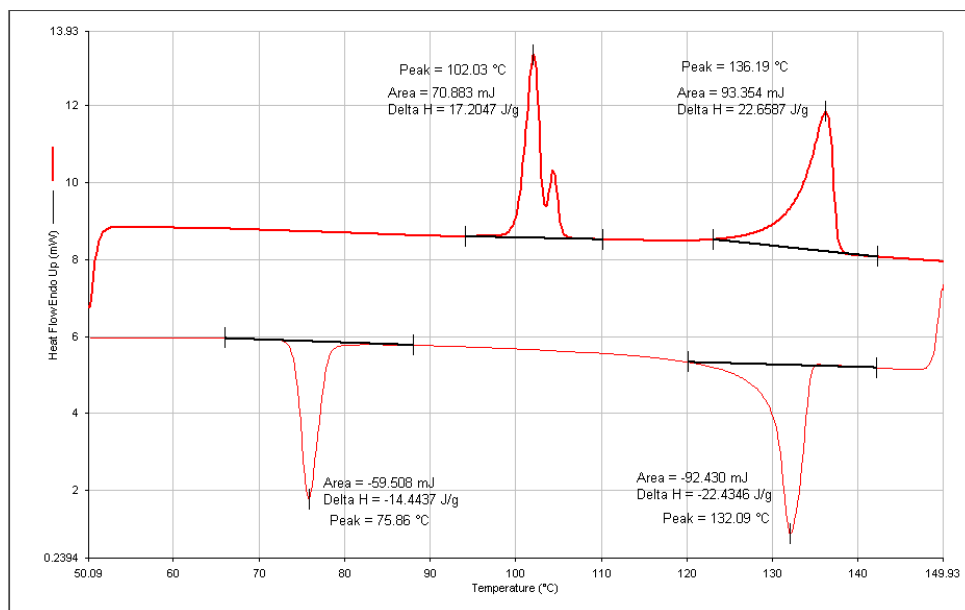
## A<sub>12</sub>-PyBVF<sub>14</sub>



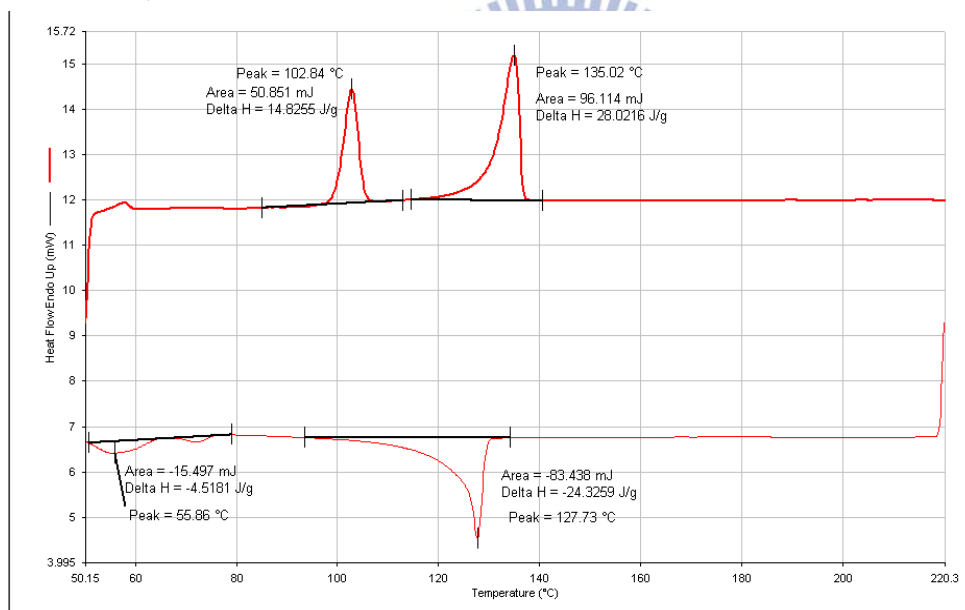
## SBVF<sub>14</sub>



## Si-PyBVF<sub>14</sub>

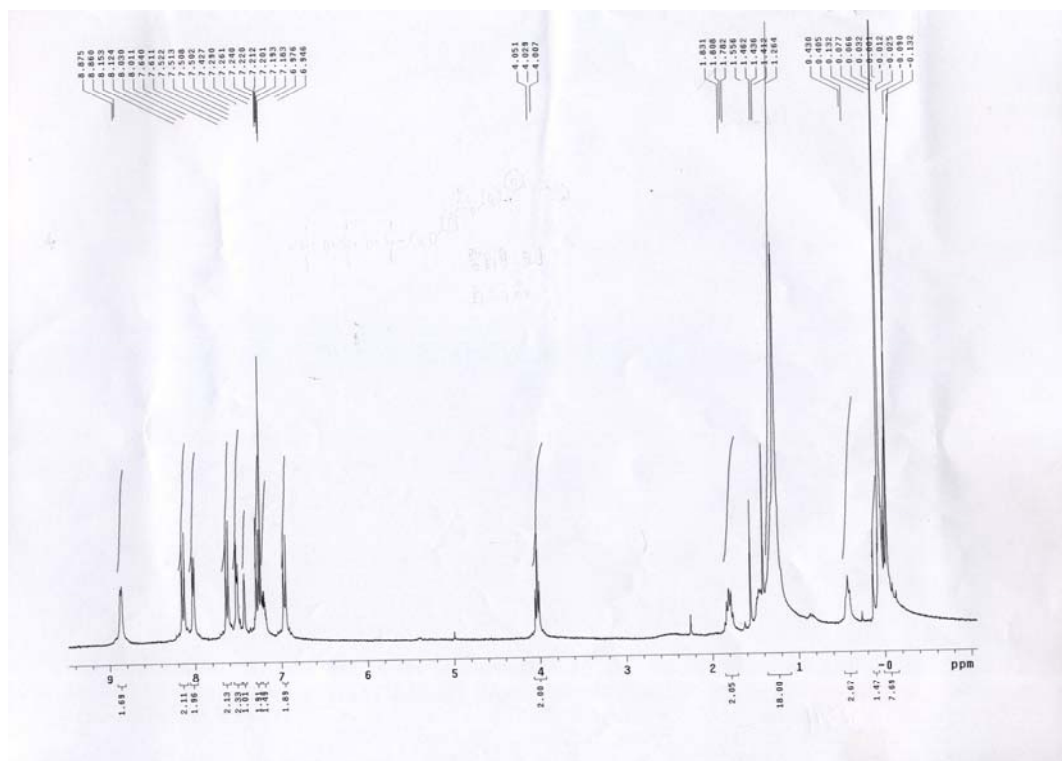


## Au-Si- PyBVF<sub>14</sub>

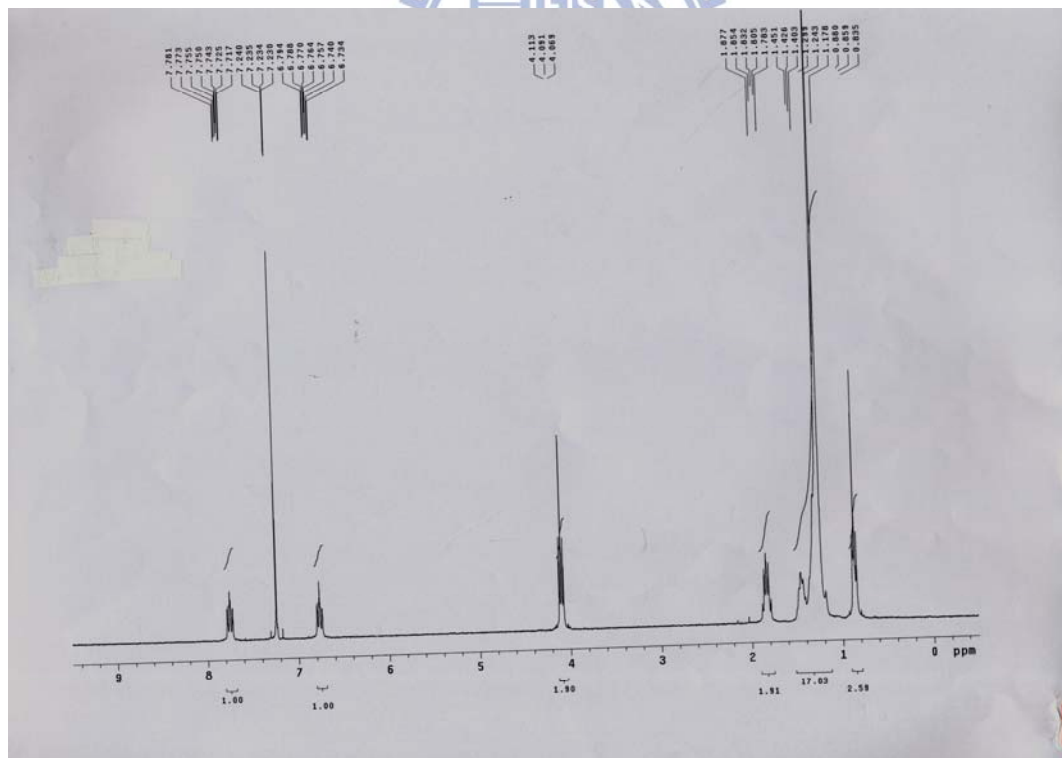




**PyBIVF<sub>14</sub>**

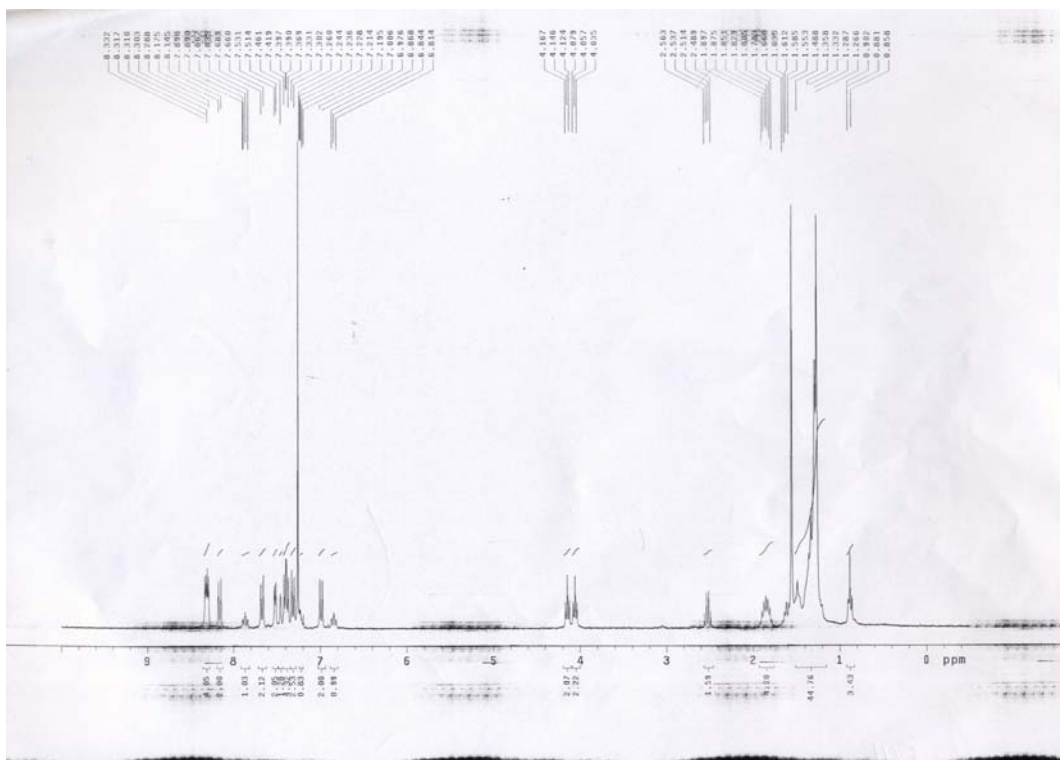


**FA<sub>12</sub>**





# SBVIF<sub>14</sub>



## 附錄 C 砒啶基與羧酸基分子 EA、MS 圖譜 CVIISI HVSi

### 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: 張怡婷	中心編號: 990436		
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號: CVIISI		
收件日期: 99 年 4 月 14 日	完成日期: 99 年 4 月 21 日		
分析結果:			
實驗值:	N%	C%	H%
1.	—	69.80	7.29
2.	—	69.55	6.93
3.			
4.			
推測值:	—	68.87	7.33
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	CN-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.33	70.94	6.62
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 4 月 26 日			

儀器負責人簽章: 謝育空 技術員簽章: 趙士李庭明

### 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: 張怡婷	中心編號: 990433		
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號: HVSi		
收件日期: 99 年 4 月 14 日	完成日期: 99 年 4 月 21 日		
分析結果:			
實驗值:	N%	C%	H%
1.	1.46	64.44	6.99
2.	1.45	64.85	6.80
3.			
4.			
推測值:	1.47	64.46	6.68
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	CN-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.33	70.94	6.62
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 4 月 26 日			

儀器負責人簽章: 謝育空 技術員簽章: 趙士李庭明

HVI<sub>12</sub>

PyBIVF<sub>14</sub>

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: 張怡婷		中心編號: 990433	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: HVI51			
收件日期: 99 年 4 月 14 日 完成日期: 99 年 4 月 21 日			
分析結果:			
實驗值:	N%	C%	H%
1.	1.46	64.44	6.99
2.	1.45	64.85	6.80
3.			
4.			
推測值:	1.47	64.46	6.68
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	CN-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.33	70.94	6.62
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 4 月 26 日			

儀器負責人簽章: 謝育宏 技術員簽章: 進士李庭明

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: 黃煜澄		中心編號: 990572	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: HBIVSI			
收件日期: 99 年 5 月 10 日 完成日期: 99 年 5 月 13 日			
分析結果:			
實驗值:	N%	C%	H%
1.	2.48	66.08	7.24
2.	2.50	66.05	6.97
3.			
4.			
推測值:	1.78	65.69	7.56
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	CN-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.48	70.90	6.68
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 5 月 17 日			

儀器負責人簽章: 謝育宏 技術員簽章: 進士李庭明

FA<sub>12</sub>

PyBVF<sub>14</sub>

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: 張怡婷		中心編號: 990411	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: FA12			
收件日期: 99 年 4 月 14 日 完成日期: 99 年 4 月 20 日			
分析結果:			
實驗值:	N%	C%	H%
1.	—	66.65	7.88
2.	—	66.34	8.23
3.			
4.			
推測值:	—	66.64	8.24
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	CN-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.53	71.13	6.64
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 4 月 26 日			

儀器負責人簽章: 謝育宏 技術員簽章: 進士李庭明

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: 怡婷		中心編號: 990614	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: FA12 PyBVF <sub>14</sub>			
收件日期: 99 年 6 月 2 日 完成日期: 99 年 6 月 8 日			
分析結果:			
實驗值:	N%	C%	H%
1.	1.79	71.29	6.27
2.	1.90	71.51	6.09
3.			
4.			
推測值:	1.81%	71.33%	6.10%
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	CN-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.38	70.96	6.70
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 6 月 11 日			

儀器負責人簽章: 謝育宏 技術員簽章: 進士李庭明

SiA

SBVIF<sub>14</sub>

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: 張怡婷	中心編號: 990457
服務單位: 文大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: HASi	
收件日期: 99 年 4 月 14 日 完成日期: 99 年 4 月 22 日	
分析結果:	
實驗值:	N%            C%            H%
1.	—            58.59        9.41
2.	—            58.34        9.36
3.	
4.	
推測值:	—            58.54        9.43
本日所使用之 Standard: A	
(A)Acetanilide (B)Atropin    CN-Anilin	
	N%            C%            H%
理論值:	10.36        71.09        6.71
測出值:	10.26        71.14        6.79
建議:	
費用核算: NCH: 800 元	
報告日期: 99 年 4 月 26 日	

儀器負責人簽章: 湯有容 技術員簽章: 張士季 張明

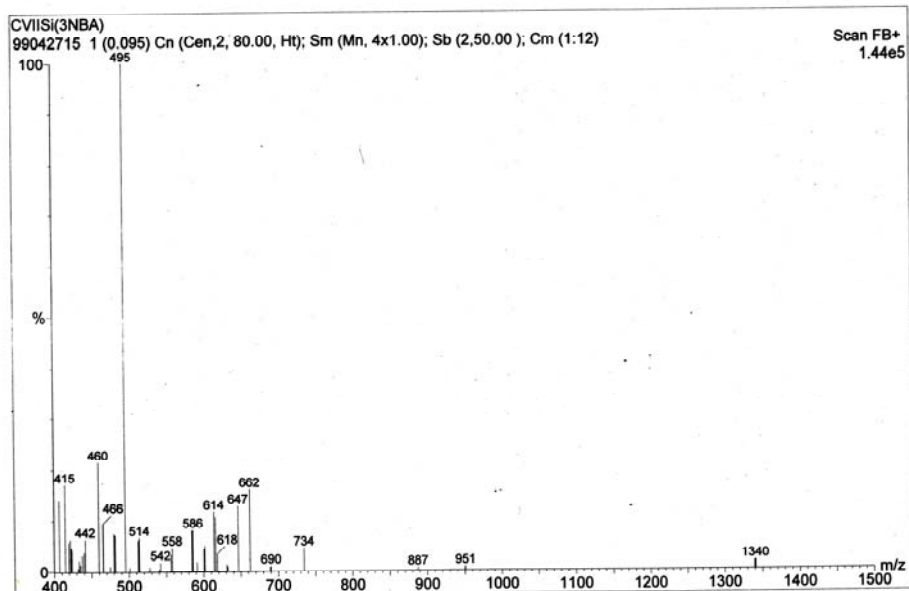
國立交通大學應用化學系

元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名: 黃亞澄	中心編號: 9905162
服務單位: 文大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: surfactant	
收件日期: 99 年 5 月 31 日 完成日期: 99 年 5 月 31 日	
分析結果:	
實驗值:	N%            C%            H%
1.	—            71.89        6.78
2.	—            71.69        6.90
3.	
4.	
推測值:	—            72.11        6.97
本日所使用之 Standard: A	
(A)Acetanilide (B)Atropin    CN-Anilin	
	N%            C%            H%
理論值:	10.36        71.09        6.71
測出值:	10.37        71.27        6.74
建議:	
費用核算: NCH: 800 元	
報告日期: 99 年 5 月 31 日	

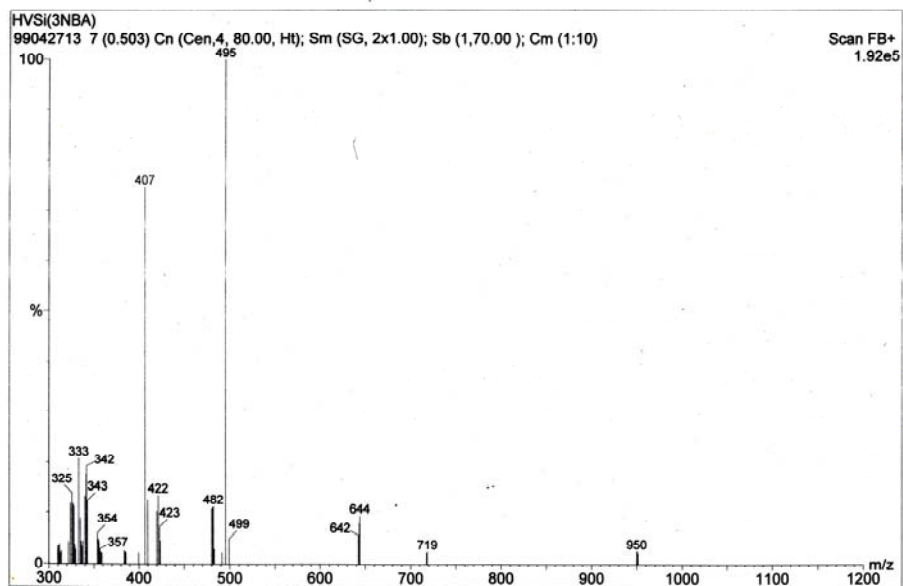
儀器負責人簽章: 湯有容 技術員簽章: 張士季 張明

CVIISI

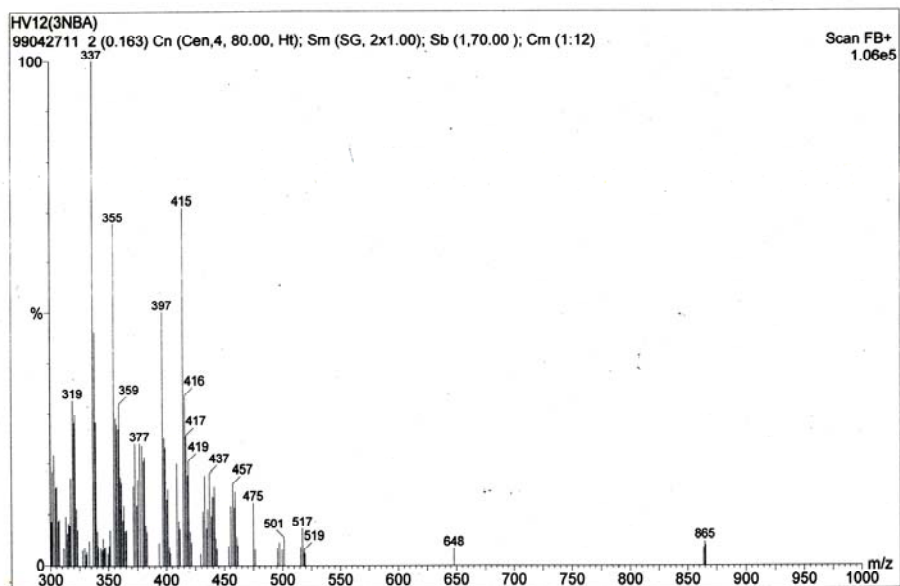




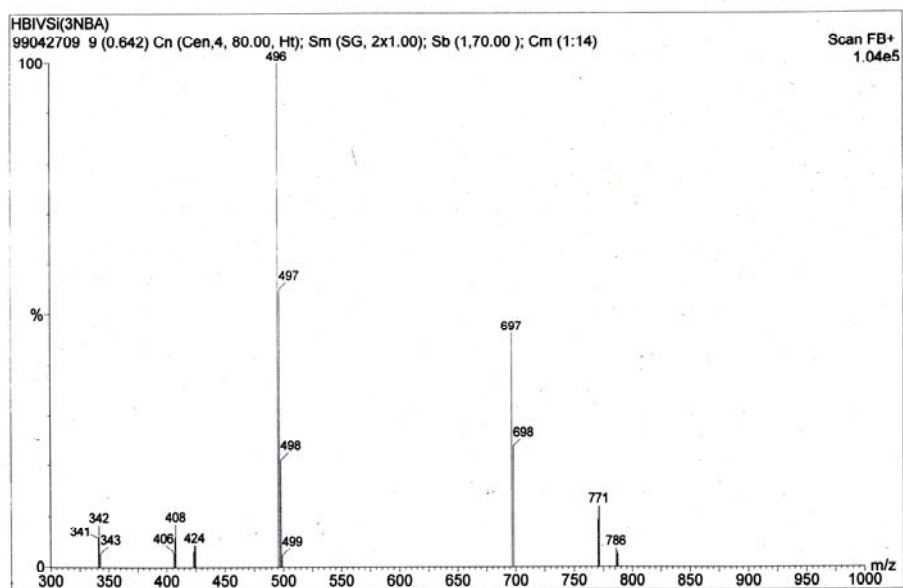
# HVSi



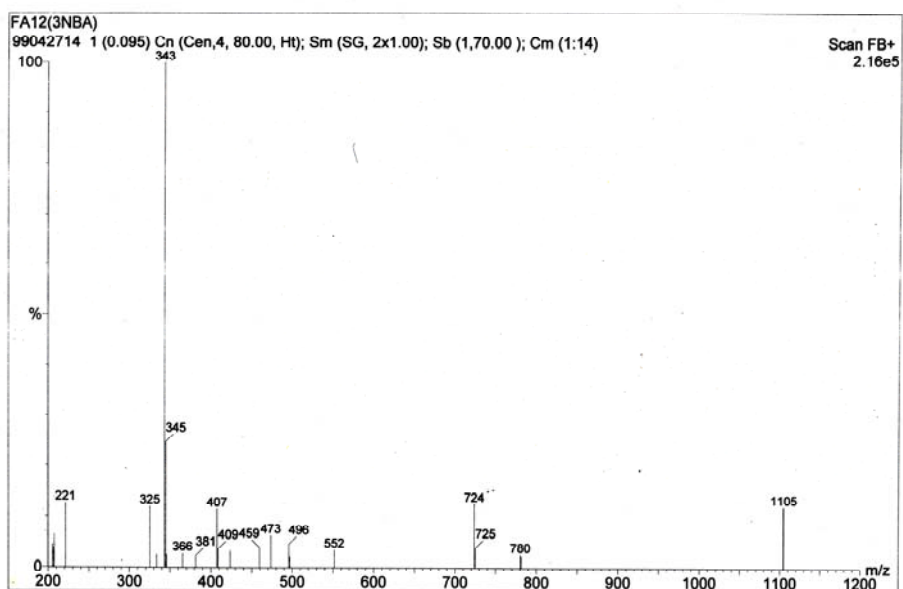
# HVI<sub>12</sub>



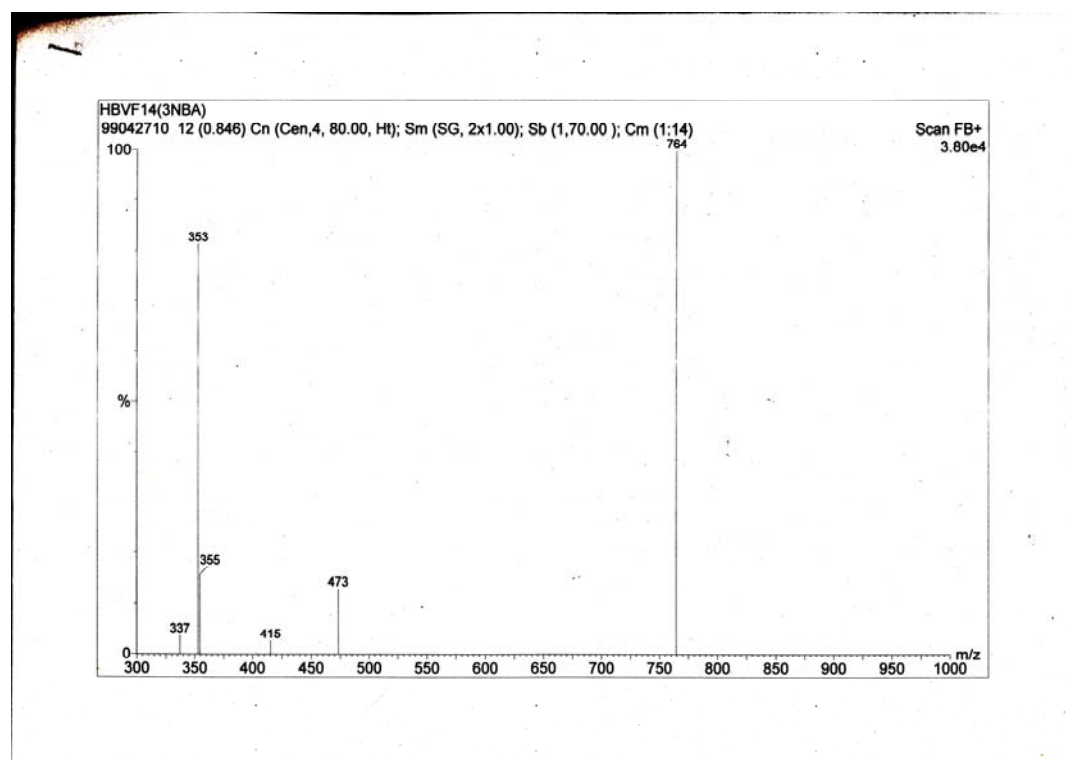
# PyBIVF<sub>14</sub>



# FA<sub>12</sub>



# PyBVF<sub>14</sub>



# SiA

