

國 立 交 通 大 學

材 料 科 學 與 工 程 系 所

碩士論文

藍相(Blue Phase)液晶材料之掌性摻雜體
的合成與應用

Synthesis and Applications of Chiral
Dopants for Blue Phase Liquid Crystals

研 究 生：鍾沛霖

指導教授：林宏洲 教授

中 華 民 國 九 十 九 年 六 月

誌謝

首先，要感謝指導教授 林宏洲博士，不論是在實驗上、儀器上、待人處世方面，都給予正面的支持，更是啟蒙本人鑽研液晶方面的老師，這兩年的細心指導，才成就了今日碩士學位的完成。除此之外，也要感謝友達處長 杉浦規生博士、友達副理 黃泰翔博士審閱全文，並給予寶貴意見，使這篇論文更為完善。

當然，身邊的夥伴更是幫助我許多，首先要謝謝博仁學長在實驗上給予莫大的幫助，幫我開啟了每一步的合成，當時時常熬夜到凌晨，現在想起來雖然辛苦卻是珍貴的回憶，還要謝謝威宏、守仁、怜詠學長都在實驗上幫助我許多，各個儀器的學習都是一點一滴他們不厭其煩的累積。時常想起那段熬夜跟學長們一起努力的日子，假日大家一起吃火鍋唱歌，在交大的這兩年我過得很開心，有阿之、怡婷、煜證、老魏、龍哥、鈞傑、士傑、明修的陪伴，有太多現在想起來都覺得很懷念的事情，這些歡笑淚水都為我的碩士生涯寫下了燦爛的一頁。

我要感謝我的父母，對我的支持跟栽培，始終在我身邊，讓我安心的完成我的碩士學位。最後我要感謝我的男友威宏及威宏的家人，謝謝他們一路的陪伴跟鼓勵，謝謝威宏的耐心陪伴跟好脾氣，這段辛苦的時間他的體諒跟包容。

具有高克爾常數(Kerr constant)藍相(Blue Phase)液晶材料之合成與開發及其應用於前瞻液晶技術之研究

學生：鍾沛霖

指導教授：林宏洲 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本實驗合成出具有掌性中心的液晶分子，單一小分子、棒狀及二聚體分子，除探討單獨分子的性質之外，還將液晶分子進行混摻，主要分為四部分分別是四大系列的掌性分子混摻液晶及單體，並且進行照光聚合，透過 POM、DSC、XRD 及光電量測來探討其液晶行為並觀察其藍相性質及溫度範圍。在所有系列當中僅兩大系列分子混摻具有藍相的性質，分別為將掌性中心放在結構中間的雙五環結構，我們將其作為兩大類，一類是單一分子一類是二聚體分子，混摻並照光聚合後的液晶藍相溫度範圍也變大。而其餘結構上之掌性中心在結構兩側的分子系列混摻物則不具有藍相，故無法在藍相之溫寬範圍進行照光聚合，無法進一步探討其藍相性質。

**Synthesis and Development of High Kerr Constant Blue Phase
Liquid Crystalline Materials and the Application in Novel
Liquid Crystal Techniques Thereof**

Student: Pe-lin Chung

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

In this research, we synthesized several mesogens containing chiral centers such as single units, rod-like molecules and dimers. Except for examining the liquid crystalline behavior of these compounds, we also mixed them with a liquid crystalline molecule and a photocurable monomer, and then were photopolymerized under UV radiation. In order to investigate the liquid crystalline behavior of these mixtures, POM, DSC, powder XRD, electric-optical measurements in temperature range of blue phase were carried out. Of all this series of mixtures, only two mixtures in which the chiral dopants have isosorbide moiety situated at the center of the molecules show blue phase behavior, namely, mixtures of single units and dimers. Furthermore, the temperature ranges are expanded after photopolymerization. However, other mixtures have no obvious blue phase, so we did not perform the photopolymerization to investigate their blue phase behavior further.

摘要-----	I
目錄-----	III
圖目錄-----	VI
表目錄-----	IX
第一章序論-----	1
1-1 液晶簡介-----	2
1-1-1 何謂液晶-----	2
1-1-2 液晶分類-----	2
1-1-3 液晶性質-----	4
1-2 鐵電型液晶-----	5
1-2-1 鐵電性-----	5
1-2-2 鐵電型液晶-----	6
1-3 反鐵電型液晶-----	7
1-4 藍相液晶分子-----	9
1-4-1 藍相液晶簡介-----	9
1-4-2 藍相液晶分子設計-----	14
1-4-3 T 型藍相液晶分子設計-----	14
1-4-4 超分子藍相液晶之分子設計-----	15
1-4-5 雙分子藍相液晶分子設計-----	16

1-5 研究動機與方向-----	17
第二章實驗部分-----	22
2-1 實驗藥品-----	23
2-2 實驗儀器-----	24
2-3 合成流程-----	29
2-4 合成步驟-----	35
2-5 混摻-----	57
2-6 液晶元件製作流程-----	62
2-7 光電量測-----	63
第三章結果與討論-----	66
3-1 合成機制探討-----	67
3-1-1 Williamson 醚化反應-----	67
3-1-2 脫水反應-----	67
3-1-3 Mitsunobu Coupling-----	68
3-1-4 Hydrosilylation-----	69
3-1-5 Amidation -----	70
3-1-6 Friedel-Crafts acylation-----	71
3-2 棒狀分子 R-I、R-II、二聚體分子 D-I、D-II、I-D-1、I-D-2 以及分 子 I-1、I-2-----	72

3-2-1	POM 觀察-----	72
3-2-2	DSC 量測-----	75
3-2-3	Powder XRD 量測-----	77
3-3	棒狀分子 R-I 及 R-II 混摻並照光聚合之探討-----	79
3-3-1	混摻比例探討-----	79
3-3-2	混摻後 POM 觀察以及熱性質探討-----	80
3-4D-I、D-II	二聚體分子混摻並照光聚合之探討-----	81
3-4-1	混摻比例探討-----	81
3-4-2	混摻後 POM 觀察以及熱性質探討-----	82
3-5	分子 I-1 與 I-2 混摻並照光聚合之探討-----	83
3-5-1	混摻比例探討-----	83
3-5-2	混摻後 POM 觀察以及熱性質探討-----	84
3-5-3	光電量測-----	88
3-6	二聚體分子 I-D-1 與 I-D-2 混摻並照光聚合之探討-----	91
3-5-1	混摻比例探討-----	92
3-5-2	混摻後 POM 觀察以及熱性質探討-----	92
3-5-3	光電量測-----	96
3-7	自行開發藍相液晶材料與文獻藍相液晶材料之比較-----	97
3-8	結論-----	98

3-9 Future week-----	99
參考文獻-----	100
附錄 A 所有系列的 DSC 掃描圖-----	101
附錄 B ^1H -NMR 圖譜-----	103
附錄 C EA 圖譜-----	108
附錄 D MS 圖譜-----	116
圖目錄	
圖 1-2-1.1 鐵電材料的電滯曲線-----	6
圖 1-2-2.1 鐵電型液晶排列示意圖-----	7
圖 1-3.1 反鐵電型液晶排列示意圖-----	9
圖 1-3.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖-----	9
圖 1-4-1.1 在 2008 年 SID Conference 由三星公司所開發的 15 吋藍相 液晶顯示器-----	10
圖 1-4-1.2 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間 -----	10
圖 1-4-1.3 (a) 藍相液晶分子於同一層中的排列方式(圓柱之上視 圖)；(b) 藍相液晶分子層與層之間的排列方式(圓柱之側視圖)-----	11
圖 1-4-1.4 (a)藍相液晶分子層與層之間堆疊成柱狀排列；(b) body center cubic的BPI 藍相；(c) simple cubic的BPII藍相-----	12
圖 1-4-3.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子-----	15

圖 1-4-3.2 T 型藍相液晶分子之 LCD 模組顯示器光電量測-----	15
圖 1-4-4.1 具有藍相液晶相的超分子結構-----	16
圖 1-4-5.1 對稱雙分子 (symmetric dimer) 結構添加 BDH1281 旋光摻 雜體 (chiral dopant) 後具有極寬廣(40°C)的藍相液晶相-----	17
圖 1-4-5.2 不對稱雙分子 (asymmetric dimer) 結構(單一成份)具有藍 相液晶相-----	17
圖 1-4-5.3 在藍相溫度範圍內照光聚合，可擴大藍相液晶溫度的範圍 -----	17
圖 1-5.1 反應型單體-----	20
圖 2-6-1 將液晶材料灌進試片流程 1. 加熱至 isotropic 2. 抽真空 3. 破真空回室溫-----	63
圖 2-7.1 應答時間定義-----	64
圖 2-7.2 應答時間定義-----	64
圖 2-7.3 量測儀器裝置-----	65
圖 3-1-1.1 Williamson 醚化反應-----	67
圖 3-1.2.1 脫水反應機制，1.酸基與 DCC 先行酯化產生一個離去基； 2. 羥基再以氧原子上的孤對電子作親和攻擊，生成 DCU -----	68
圖 3-1-3.1 Mitsunobu Coupling 反應機構圖-----	69
圖 3-1-4.1 Hydrosilylation 反應機構圖-----	70
圖 3-1-5.1 醯胺化反應機制-----	71

圖 3-1-6.1 acylation 反應機制-----	72
圖 3-2-1.1 化合物 R-II 之 POM 紋理圖-----	74
圖 3-2-1.3 化合物 D-II 的 POM 紋理圖-----	72
圖 3-2-1.4 化合物 D-I 的 POM 紋理圖(a)N*(b)SmC-----	72
圖 3-2-1.2 化合物 D-I 及 D-II 的結構式-----	75
圖 3-2-4.1 XRD 圖(a)化合物 D-I, (b) 化合物 D-II-----	78
圖 3-3-2.1 R 系列照光聚合前 POM 圖(a)R-I/EHA 照光聚合前 (b)R-I/TMPTA 照光聚合前(c)R-II/EHA 照光聚合前(d)R-II/TMPTA 照 光聚合前，皆僅觀察到膽固醇相-----	81
圖 3-5-2.1 I-1 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-1/EHA，尚未照光聚合 前，(b)I-1/TMPTA，尚未照光聚合前，皆於室溫所觀察到的藍相-----	85
圖 3-5-2.2 I-2 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-2/EHA，32℃，尚未照光聚 合前，(b)I-2/TMPTA，29℃，尚未照光聚合前，(c) I-2/EHA，尚未 照光聚合前，室溫，(d) I-2/TMPTA，尚未照光聚合前，室溫-----	85
圖 3-5-2.3 I 系列照光聚合前降溫相轉移溫度-----	87
圖 3-5-2.4 I 系列照光聚合後降溫相轉移溫度-----	87
圖 3-5-2.5 (a)室溫下，I-1/EHA 照光聚合後之藍相(b)室溫下， I-1/TMPTA 照光聚合後之藍相-----	87
圖 3-5-2.6 (a)室溫下，I-2/EHA 照光聚合後之藍相(b)室溫下， I-2/TMPTA 照光聚合後之藍相-----	88

圖 3-5-3.1 I-1/EHA V-T curve-----	89
圖 3-5-3.2 I-1/TMPTA V-T curve-----	89
圖 3-5-3.3 I-1 系列對於不同單體之 V-T curve-----	86
圖 3-5-3.4 I-2/EHA V-T curve-----	90
圖 3-5-3.5 I-2/TMPTA V-T curve-----	90
圖 3-5-3.6 I-2 系列對於不同單體之 V-T curve -----	90
圖 3-5-3.7 I 系列之 V-T curve -----	91
圖 3-6-2.1 I-D-1 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-D-1/EHA，40℃，尚未 照光聚合前，(b)I-D-1/TMPTA，39℃，尚未照光聚合前。-----	93
圖 3-6-2.2 I-D-2 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-D-2/EHA，41℃，尚未 照光聚合前，(b)I-D-2/TMPTA，38℃尚未照光聚合前-----	94
圖 3-6-2.3 I-D 系列照光聚合前降溫相轉移溫度-----	95
圖 3-6-2.4 I-D 系列照光聚合後降溫相轉移溫度-----	96
圖 3-6-2.5 (a)I-D-1/TMPTA 照光聚合後之藍相(b)I-D-2/TMPTA 照光聚 合後之藍相(c)I-D-2/EHA 照光聚合後之藍相-----	96
圖 3-6-3.1 I-D-2/TMPTA 之 V-T curve-----	97
表目錄	
表 3-2-2 相轉移溫度及熱焓值列表-----	76
表 3-2-4.1 d-spacing 列表-----	78
表 3-3-2.1 R 系列相轉移溫度-----	80
表 3-5-2.1 I 系列相轉移溫度-----	85





1-1 液晶簡介

1-1-1 何謂液晶

一般物質在三態(固態、液態、氣態)間的變化都是單一過程的相變化，而液晶是一種在結晶性固體相變至等向性液體過程中有一個或多個相變(Mesopases)過程的物質。這種狀態的分子具有異方性結晶所特有的雙折射率 (birefringence) 之光學性質，即光學異向性 (optical anisotropic)，故將這種似晶體的液體命名為液晶。這種狀態的分子有一定的排列方式以及運動規則，近幾年液晶被廣泛的利用之外，開發有更快應答速度，並且利用液晶的特性，開發新材料已成為目前最重要的課題。

1-1-2 液晶分類

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

(1) 熱向形液晶：藉由加熱液晶物質至某一溫度，形成液晶相，而此液晶相可存在於某個溫度範圍內。

(2) 液向性液晶：將液晶物質加入某一溶劑中，當濃度增加至某一範圍時，溶液的黏度會驟降，形成液晶相，而此液晶相可存於某個濃度範圍內。

由液晶基 (mesogen) 分類：棒狀 (Calamitic)、盤狀 (Discotic)、

高分子液晶 (polymeric)、超分子 (supramolecular) 液晶。

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

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

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

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

(4) 藍相液晶：在由 Isotropic phase 進入 Cholesteric phase 時，藉由緩慢降溫可以發現 Blue Phase 的存在，此項的光學紋理圖類似於彩色的血小板。Blue Phase 又可依照液晶像溫度高低而有三種類型，分別是 BP III、BP II、BPI。以光學紋理圖區分的話，BP III 類似於“fog phase”或“fog blue”，這是因為她比較接近 Isotropic phase 的 amorphous。而 BPI、BP II 則比較接近於像是血小板的結構，只是差別在於分子排列的不同。BPI 是屬於“body centered cubic”的排列，

而 BP II 則是屬於”simple cubic” 的排列。那麼 BPI 持續降溫的話，它的結構會由原本的 double twist 轉變成 single twist，也就是我們熟悉的 Chiral Nematic 或是 Cholesteric。

1-1-3 液晶性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有基本現象，液晶具有以下數種性質。

(1) 介電異向性(Dielectric anisotropy)：液晶分子在外加電場影響下，使分子中極性較大之部分會受誘導而產生一種感應偶極矩，此時分子主軸方向與感應偶極矩方向有很大之關係，分子一般含有極性較大之末端基，加上其電子結構上，都是 σ 鍵或 π 鍵互相鍵結，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下易受誘導而產生感應偶極矩 (Induced dipole)。液晶分子介電異向性定義為平行與垂直方向的介電常數之差，表示方法為： $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。 $\Delta \epsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta \epsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta \epsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

(2) 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。當外加電場或磁場除去之後分子會漸漸恢復原本的排列，所需的時間就稱為應答時間 (Response time)。此時間之長短與液晶分子結構及液晶之厚度有關。

(3) 黏滯性：這是一種能量的擴散，影響液晶分子之轉動速度與應答時間，黏性小者反應快，黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力，分子結構或分子量越大黏性越高。

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

(5) 雙折射 (Birefringence)：當一束非極化光通過一異向性介質時，會形成二束折射光，其中一束折射光遵守基本折射定律 (Snell's Law) 稱為 ordinary light 簡稱 o-ray，另一束光則稱為 extraordinary light 簡稱 e-ray，此種現象即稱為雙折射，以 Δn 表示。當光進入液晶材料中時，光的偏振方向與液晶光軸垂直者，為 o-ray 其折射率為 n_o ；與液晶光軸平行者稱為 e-ray，其折射率為 n_e 。因此液晶之雙折射率可以 $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$ 來表示之。 $\Delta n > 0$ 者稱為光學正性； $\Delta n < 0$ 稱為光學負性。

1-2 鐵電型液晶

1-2-1 鐵電性 (Ferroelectricity)

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

化的方向能夠被外加電場所反轉或重新定向。

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

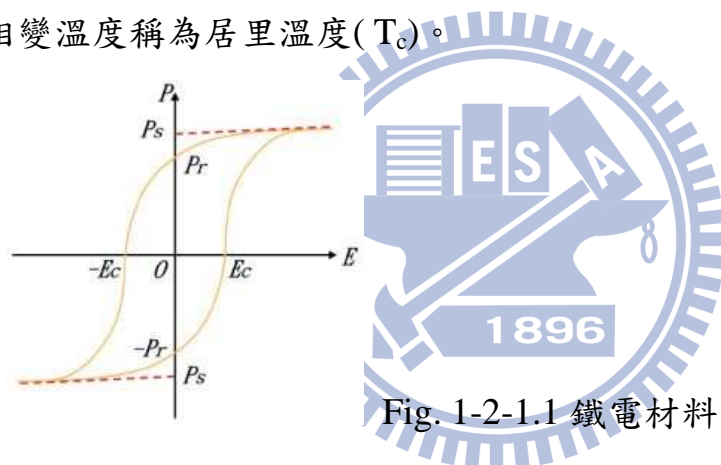


Fig. 1-2-1.1 鐵電材料的電滯曲線

1-2-2 鐵電型液晶

鐵電型液晶首次發表是在 1975 年由物理學家 Meyer 與化學家 Liebert、Strzelecki、Keller 等人所提出^[1]的一個具自發極化值的非固態鐵電性物質 DOBAMBC (decyloxy-benzylidene-p'-amino-2-methyl-butyl cinnamate)，此種材料具有 SmA^* 、 SmC^* 、 SmG^* 相以及鐵電性，他們認為當分子形成傾斜的旋光 smectic C 相(Sc^*)時，其單層內的分子排列是單斜的結構，因此液晶分子的偶極在這種對稱性較低的排列

之下，將會指向同一個方向產生自發極化的現象而具有鐵電性。當外加電場時液晶分子會隨電場改變極化方向而得到雙穩定態，也因此鐵電型液晶具有光電切換的效應 (switching effect)。

鐵電型液晶的分子排列具有旋光 (chiral) 的特性，每一層的液晶分子垂直於層面方向的方位角 (polar angle) 皆相同，但平行於層面方向的方位角 (azimuthal) 為一連續變化的關係，即液晶分子和鄰近層的分子在平行於層面的方向上差一角度而形成螺旋結構的排列，就自發性極化值 (P_s) 而言，當自發性極化強度又再度回到相同位置時，此一間距稱為一個螺距 (pitch)。

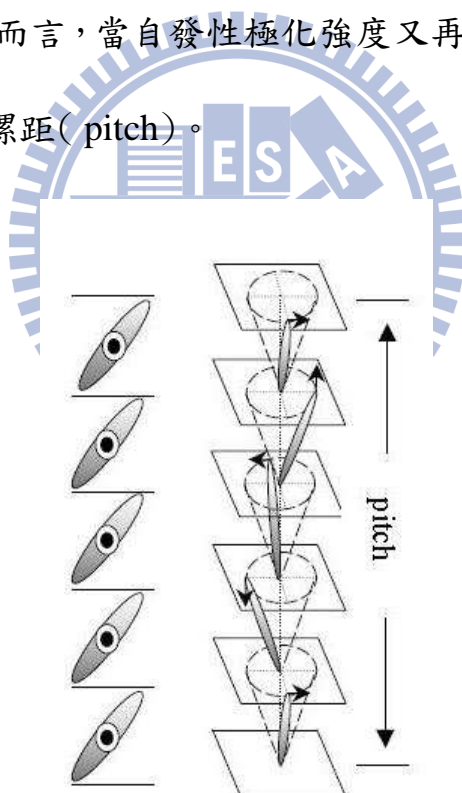


Fig. 1-2-2.1 鐵電型液晶排列示意圖

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

1980 年 Clark 與 Lagerwall^[3]發表具雙穩態 (bistable state) 的表面穩定型鐵電液晶 (surface-stabilized ferroelectric liquid crystal,

SSFLC) 顯示元件後許多相關的研究就不斷進行，直到 1988 年 Chandani 等人發表文章^[2]利用電場誘導發現第三穩定態的存在，提出 SmC_A^* 相，從而證實了反鐵電液晶的存在。

反鐵電型液晶的排列與鐵電型液晶類似都是螺旋結構，然而鐵電型液晶的分子層與層之間為同向排列，反鐵電液晶則是呈現交替 (alternating - tilt) 的排列如圖 Fig. 1-3.1 所示，因此在選擇性反射 (selective reflection) 光譜上呈現半螺旋節距的反射，有別於鐵電性液晶的全螺旋節距反射。當導電玻璃基板間隙 (cell gap) 極小時，介面與液晶間的作用力會使反鐵電液晶解旋產生類似鐵電液晶之表面穩定態 (surface stabilized)。一般的鐵電液晶在表面安定狀態下，液晶呈現沿同一方向之平行排列，分子的偶極在同一個方向，故整體上具有自發極化值；反鐵電性液晶為鋸齒雙層結構，交錯排列的分子偶極互相抵銷，因此整體上並無自發性極化值。此種狀態下的分子排列稱為反鐵電性液晶的第三穩定態，此狀態可以經由電場的外加而轉換為強誘電液晶的排列狀態，即場誘導反鐵電性至鐵電性 (field induced antiferroelectric to ferroelectric) 的轉換。

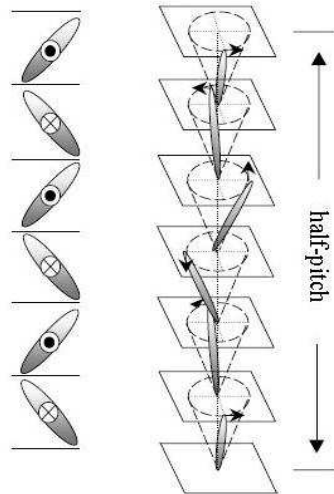


Fig. 1-3.1 反鐵電型液晶排列示意圖

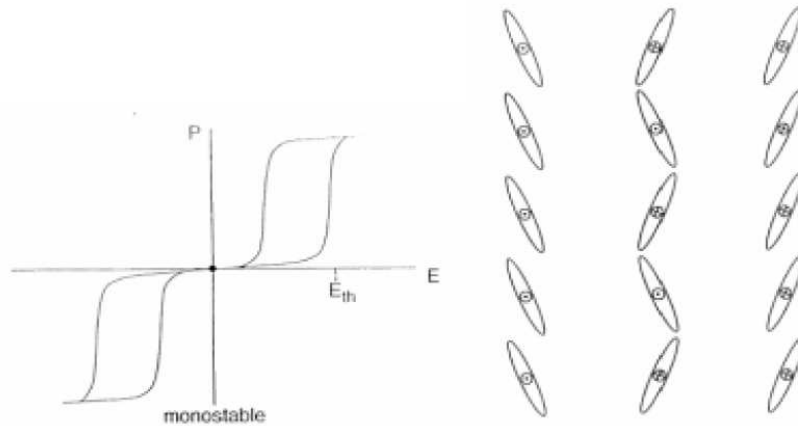


Fig. 1-3.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖^[4]

1-4 藍相液晶

1-4-1 藍相液晶簡介

在2008年SID研討會中，韓國的三星公司 (Samsung) 發展出第15吋的藍相的液晶顯示器，具有快速應答、廣視角、免配向等優點 (如圖Fig. 1-4-1.1所示)。是為第一個以藍相液晶相為主要驅動方式的液晶面板，同時開啟了藍相液晶顯示器與材料的研究，許多公司及研究單

位也爭相投入此領域的技術研究與發展。

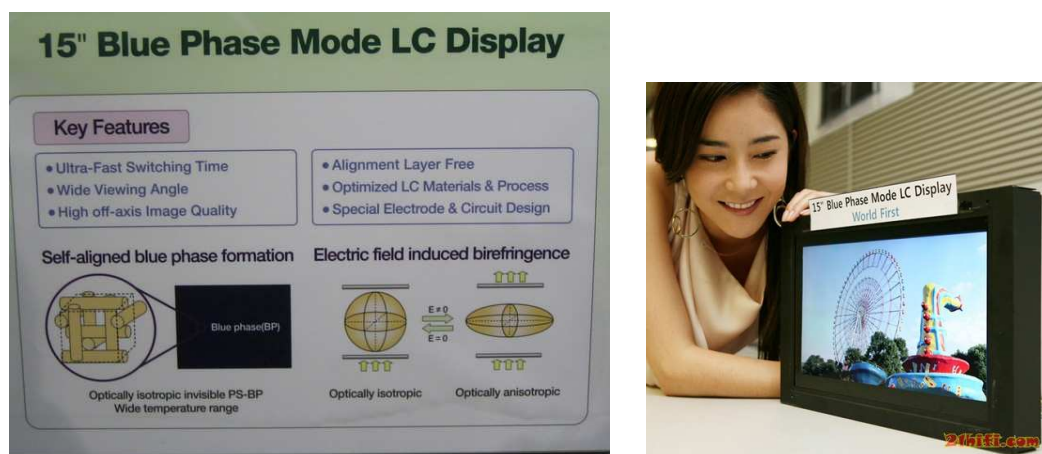


Fig. 1-4-1.1：在 2008 年 SID Conference 由三星公司所開發的 15 吋藍相液晶顯示器。

藍相的溫度區間大致上是介於等方向液體 (isotropic state) 與膽固醇相(chiral nematic phase) 之間 (如圖Fig. 1-4-1.2所示)，分子由於導入了含有旋光對掌中心 (chiral center) 的官能基，於膽固醇相堆疊中，從中心主軸分子垂直排列開始往外延伸其旋轉排列，而越往外延伸的分子會做螺旋扭轉直到最外圍的45度為止(再往外延伸旋轉便失去安定性)，從垂直中心向四週圍旋轉排列後形成一個圓柱形 (cylinder) 排列 (如圖Fig. 1-4-1.3a圓柱之上視圖及b圓柱之側視

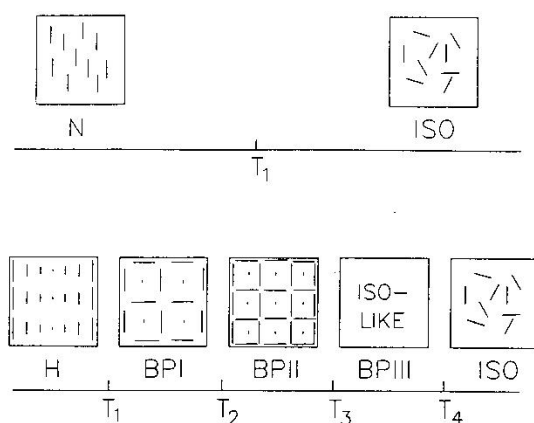


Fig. 1-4-1.2：藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間。

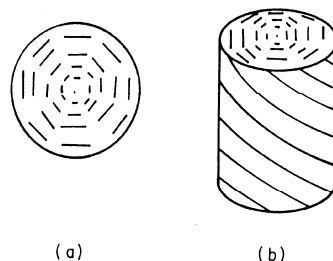


Fig. 10.9 Two views of a double twist cylinder. A cross sectional view (a) shows that in the center the director is parallel to the cylinder axis. The director twists in going away from the center in any direction. As shown in (b), the director has twisted by 45° between the center and outside of the cylinder.

圖Fig. 1-4-1.3：(a) 藍相液晶分子於同一層中的排列方式(圓柱之上視圖)；(b) 藍相液晶分子層與層之間的排列方式(圓柱之側視圖)。

圖)，其圓柱形直徑為 $1/4$ 個螺距 (pitch/4, or $P/4$)，而這樣的圓柱也會以不同方式堆疊，形成自我交錯的排列，於圓柱排列中的交錯銜接點產生晶格缺陷，這樣的晶格缺陷點會形成立方體 (cubic) 的堆疊排列，可分成三種方式排列：一為體心立方 (body center cubic) 排列，二為簡單立方 (simple cubic) 排列，三為近似等方向 (iso-like) 排列，分別被命名為BPI、BPII、BPIII三種藍相液晶 (如圖Fig. 1-4-1.4示)，但不論是哪種藍相液晶，因為都是等方向性排列，所以在任意方向之晶格軸向性是一致的，因此也可視為是一種近似於isotropic的液晶相。但因藍相的溫度範圍過於狹窄($1-2^\circ\text{C}$)，故藍相的研究一直未受到重視。

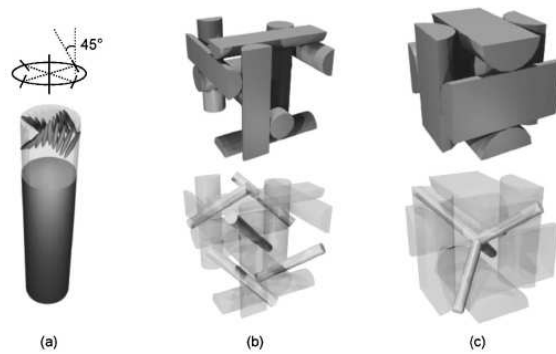


Fig. 1-4-1.4: (a)藍相液晶分子層與層之間堆疊成員柱狀排列；(b) body center cubic的BPI 藍相；(c) simple cubic的BP II藍相。

針對藍相模組的液晶顯示驅動方式而言，在無電場狀態下 (off state) 液晶是以無配向之藍相作為基本排列，不論是任何藍相(BPI、BP II、BP III 三種液晶) 均為 isotropic 狀態，所以在 cross-polarizers 下的液晶 cell 是為暗態；當施加電場 (on state) 時，由於藍相 isotropic 的排列狀態被電場破壞，變成膽固醇相的螺旋排列，此時是為類似 TN cell 內的螺旋向列相排列，所以在液晶 cell 內是為亮態。由此可知，在 IPS 模組的電壓驅動下，藍相液晶顯示器是種常態 (off state) 為暗態的液晶顯示器，而這類型的液晶顯示器具有超高快速應答的特點，最快可到達幾毫秒之等級。在早期，藍相的溫度範圍狹窄(1-2°C) 一直是藍相的重大缺點，可是近幾年來的研究，可以調配不同比例的反應型單體，在藍相的溫度範圍內透過照光聚合之方式^[5]，將藍相溫度寬拉大到幾十度(>60°C)，也因此暫時解決了溫度過窄的問題，可是

應用在顯示器上依然有需高驅動電壓的缺點存在，因此，如何降低藍相液晶顯示器之驅動電壓則變成是另一個急需被克服的重點。

藍相 (Blue phase) 液晶出現在液相 (Isotropic phase) 與膽固 (Cholesteric) 相之間。BPIII 為帶有局部立方晶格的結構、BPII 和 BPI 分別為簡單立方與體心立方結構。藍相的晶格週期大小約數百奈米，所以具有可見光 Bragg 反射的特性。在電場的影響下，會引至包括晶格或分子的指向改變、晶格的變形、相轉換等。除此之外，藉由電場引致出藍相雙折射性的效應也在最近被廣泛的討論。使用藍相模態的顯示器跟目前的液晶顯示器相比，具有不需要配向膜以及超高速的反應時間等優點。本實驗室在藍相液晶的研究方向包括其液晶分子的結構設計、混摻材料的比例、製作元件的條件以及光電性質的量測。針對開發藍相 (blue phase) 液晶材料主題為發展方向，將具有藍相液晶相之材料做為掌性摻雜體 (chiral dopant) 或主體液晶材料 (host LC material)，搭配友達提供的掌性摻雜體 (chiral dopant) 或主體液晶材料 (host LC material)，經由其組成成份之配方調控，預期發展出面板可應用之藍相液晶材料。藍相液晶掌性摻雜體 (chiral dopant) 或主體液晶材料 (host LC material)，可設計不同的液晶硬段 (rigid core)、軟段 (flexible chains) 與不同的側向極性官能基 (lateral polar substituents)，來提升其 $\Delta\epsilon$ 、 Δn 、 K_{33}/K_{11} 值，進而得到低驅動電壓之

藍相(blue phase)液晶材料。同時，可搭配照光聚合之反應型單體探討照光聚合前後藍相液晶溫度範圍及其LCD光電特性。預期達到低驅動電壓、寬廣液晶相溫度、及快速應答藍相 (blue phase) LCD之目標。

1-4-2 藍相液晶分子設計

在文獻的搜尋中我們可發現，要具有藍相的液晶分子大致上都具備幾個結構上的要素：(1) 有芳香環的硬端、(2) 旋光中心之軟端結構、(3) 側向極性等要素。在分子組成上，有單分子結構、雙分子(兩硬段中間以軟段相連)結構、或添加摻雜體 (chiral dopant)等多樣化結構產生。

1-4-3 T 型藍相液晶分子設計

近幾年來，由日本Yoshizawa團隊的研究中，開發出多種T型 (T-shaped) 的藍相液晶分子 (如圖Fig. 1-4-3.1所示)，這系列的T型分子中(單一成份中)最寬廣的藍相溫度範圍約13度^[4]，同時也對此材料做為顯示器的一些光電量測也做了些研究 (如圖Fig. 1-4-3.2所示)^[6]。

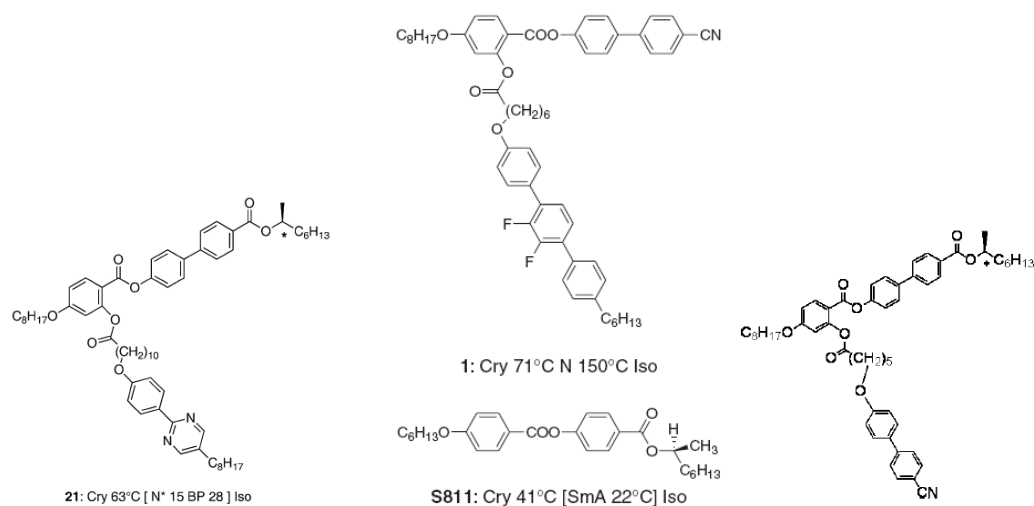


圖 Fig. 1-4-3.1：由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子。

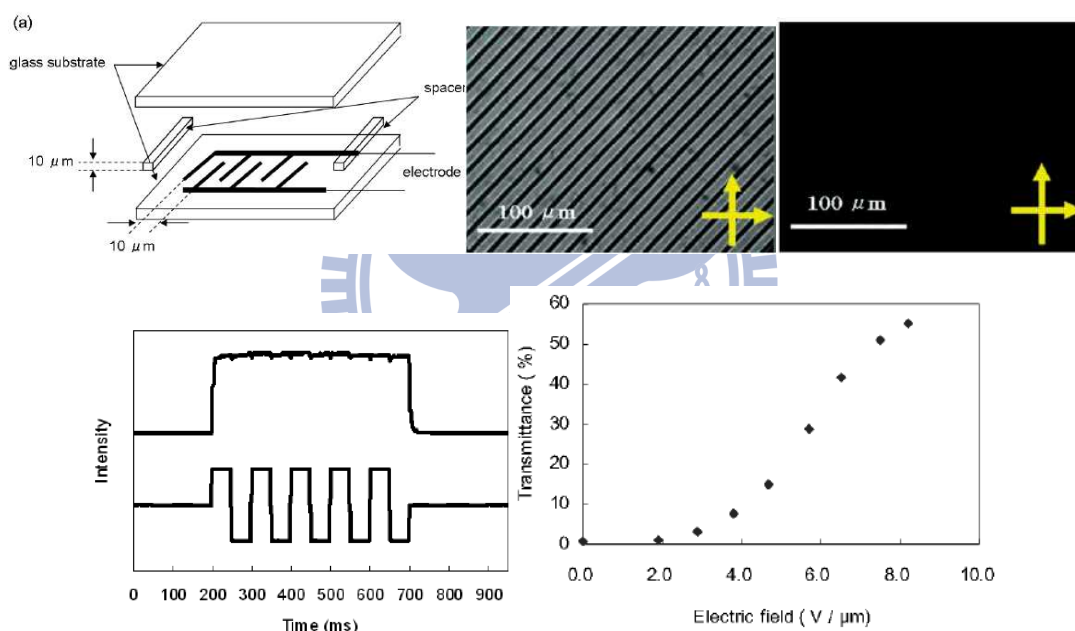
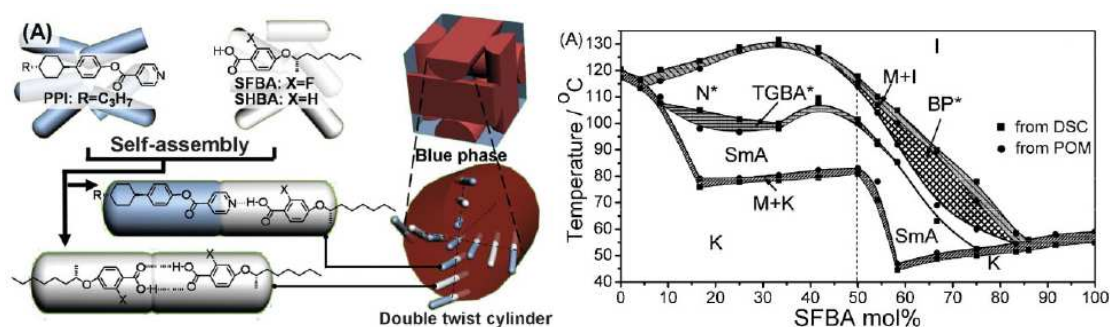


圖 Fig. 1-4-3.2：T 型藍相液晶分子之 LCD 模組顯示器光電量測。

1-4-4 超分子藍相液晶分子設計

對超分子而言，由 Huai Yang 團隊所開發出的含旋光中心及側向極性氟的苯環酸分子^[7]，因其可以自身之氫鍵產生雙分子 (dimer) 結構當作旋光摻雜體 (chiral dopant)，再與具有 pyridyl 官能基分子以氫鍵方式組成不對稱的超分子結構，而當其 chiral dopant 與不對稱的

超分子結構比例約2:1時，可以達到最寬廣的藍相液晶相溫度範圍，約為23度（如圖Fig. 1-4-4.1所示）。即使以添加S811旋光摻雜體（chiral dopant）於此不對稱的超分子結構中，亦僅能擁有15°C藍相的液晶相溫度範圍。



圖Fig. 1-4-4.1：具有藍相液晶相的超分子結構。

1-4-5 雙分子藍相液晶分子設計

針對雙分子（dimer）而言，一篇發表在nature的文章^[8]充分顯示對稱雙分子（symmetric dimer）結構在藍相液晶溫寬的潛力，其藍相溫度範圍在添加BDH1281旋光摻雜體（chiral dopant）後可達約40度的溫度範圍（如圖Fig. 1-4-5.1所示）。而具有藍相液晶的不對稱雙分子（asymmetric dimer）結構也發表在最近的文獻^[9]，其單一成份的藍相的溫度範圍可達約9.2度（如圖Fig. 1-4-5.2所示）。然而，對於利用添加不同比例的反應型單體在藍相溫度範圍內照光聚合，一篇發表在nature materials的論文^[8]中提到，藉由調配藍相液晶組成中適當比例的反應型單體、光起始劑、及旋光摻雜體（chiral dopant），利用照光聚合的

方式可以將原本約7度的藍相溫度範圍擴充到大於60度以上的溫寬(如圖Fig. 1-4-5.3所示)。以上幾個例子就可以充分的說明目前在拓寬藍相液晶溫度範圍的研究已逐步在改進中，也可顯見其在未來液晶顯示器上的應用潛力。

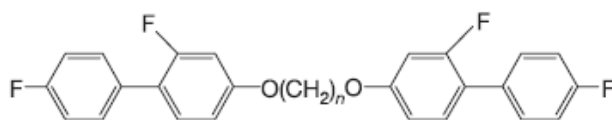


Fig. 1-4-5.1：對稱雙分子 (symmetric dimer) 結構添加BDH1281旋光摻雜體 (chiral dopant) 後具有極寬廣(40°C)的藍相液晶相。

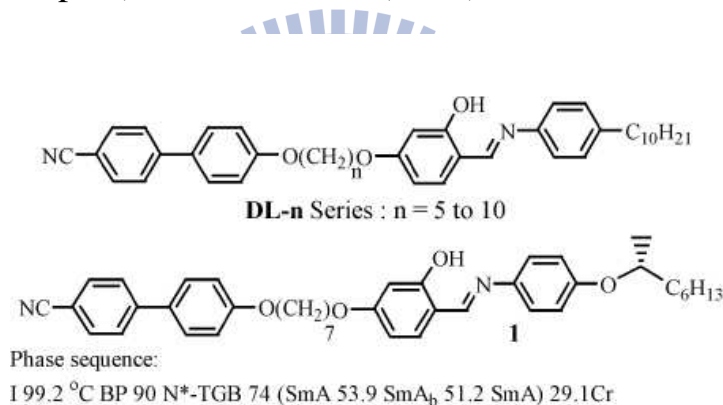


圖1-4-5.2：不對稱雙分子 (asymmetric dimer) 結構(單一成份)具有藍相液晶相。

Table 1 Chemical composition of samples and phase-transition temperatures of N*-BP and BP-isotropic liquid, and the temperature range of BP, determined by polarizing optical microscopic studies. See Methods for full names of chemicals.

Sample no.	Monomer (mol%)		Initiator (mol%)	Liquid crystal (mol%)		Chiral dopant (mol%)	Transition temperature (K)		ΔT^a (K)
	EHA	RM257		JC-1041XX	5CB		N*-BP	BP-Iso	
1	0	0	0	48.19	47.37	4.44	330.7	331.8	1.1
2	2.37	1.51	0.19	45.08	45.79	5.06	319.5	326.3	6.8
3	3.99	2.60	0.33	44.74	43.44	4.89	<260	326.4	>60
4	5.76	3.66	0.47	42.73	42.54	4.85	<260	326.4	>60
5	6.81	4.33	0.58	39.73	43.69	4.87	<260	327.0	>60
6	4.11 ^b	2.00	0.38	44.40	43.89	5.22	<260	326.2	>60
7	4.00 ^c	2.03	0.34	44.12	44.32	5.17	318.0	326.2	8.2
8	3.60 ^d	0.19	0.19	46.64	44.37	5.01	329.0	330.8	1.8
9	2.76 ^d	1.14	0.20	46.18	44.67	5.01	327.7	329.8	2.1
10	1.16 ^d	2.67	0.21	45.58	45.35	5.04	328.2	329.9	1.7

^a ΔT is the temperature range of BP. ^b TMHA used as monomer. ^c HA used as monomer. ^d 6CBA used as monomer.

圖1-4-5.3: 在藍相溫度範圍內照光聚合，可擴大藍相液晶溫度的範圍。

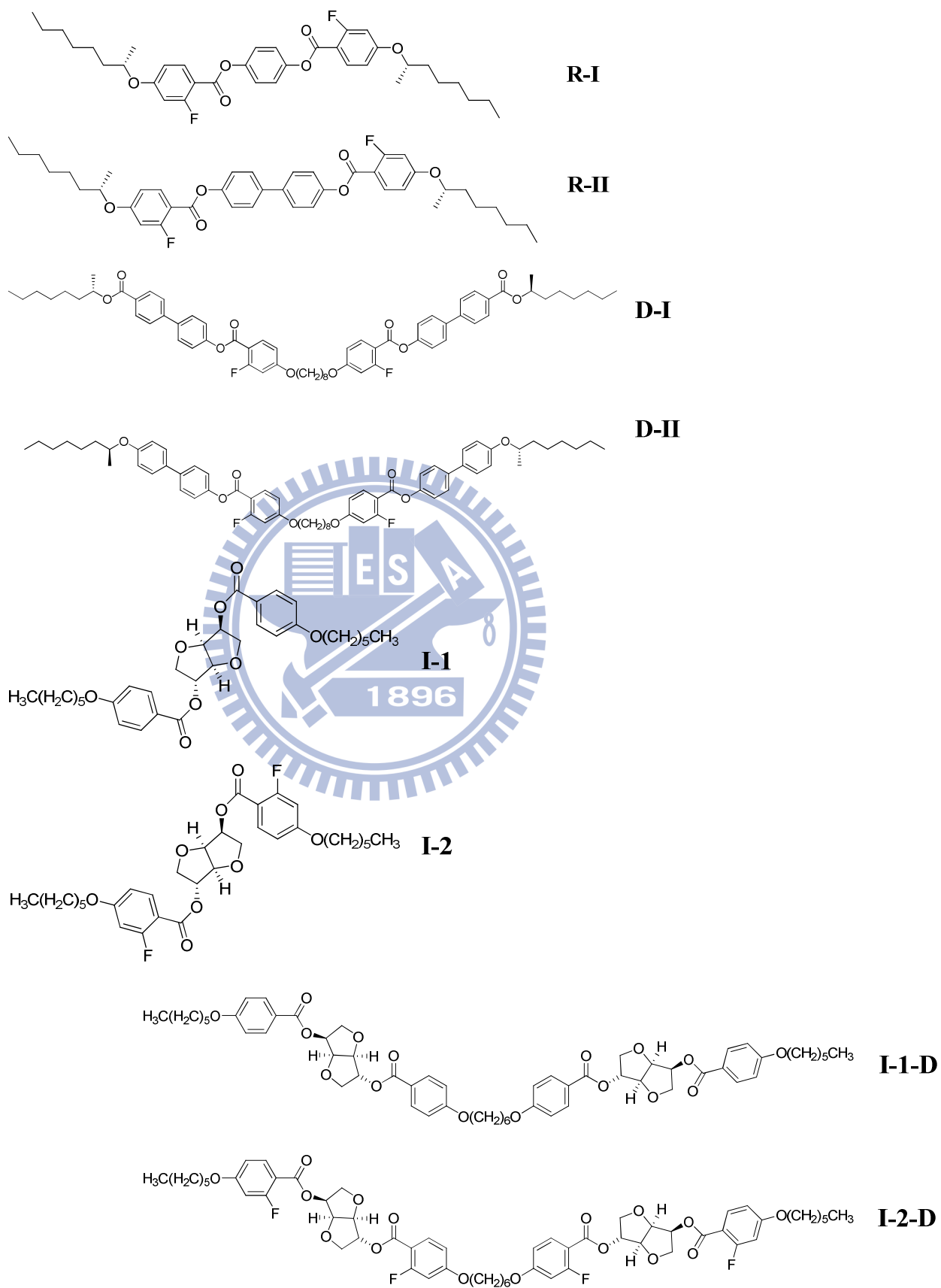
1-5 研究動機與方向

除了液晶相溫度範圍外，藍相液晶若要應用在液晶顯示器，則其高驅動電壓仍是有待克服的目標，根據 Suk-Won Choi 所發表的文獻可知^[10]，驅動電壓跟液晶的 kerr effect 有關。其公式如下：

$$\Delta n_{\text{induced}} = \lambda K' E^2 \text{ 或 } K' \propto E^{-2}。$$

由此可知，想得到低的驅動電壓，就必須把材料的 kerr constant 提高，而 kerr constant 又跟材料的 $\Delta\epsilon$ 、 Δn 、 K_{33}/K_{11} 有關，關係式如下： $K' = \Delta n \Delta\epsilon K_{33}/K_{11}$ ，表示，提高 $\Delta\epsilon$ 、 Δn 、 K_{33}/K_{11} 等參數可以提高 kerr constant，進而降低所提供的驅動電壓。本論文的目的即為設計出具前瞻性的藍相液晶材料，期望能達到開發出具寬廣溫度範圍及低驅動電壓的藍相液晶材料，因此在結構設計上可以朝向高(側向)極性(提高 $\Delta\epsilon$)、高共軛性芳香環(提高 Δn)、環烷基結構(提高 K_{33}/K_{11} 值)等設計來達到具有高克爾常數的藍相液晶材料。同時，亦可搭配照光聚合之反應型單體，藉由照光聚合技術擴展液晶相溫度範圍，做出可搭配 IPS 等液晶模組應用在液晶顯示器的藍相液晶材料。預期目標：(1)藍相溫度範圍延長至約10度的溫寬；(2)驅動電壓能降至約40~50V的操作電壓。在合成設計上我們規劃了二大方向，其中包含了(a)具側向極性以及旋光中心棒狀分子、(b)具側向極性以及旋

光中心對稱雙分子，其分子結構如圖所示。



這些結構皆可當作藍相液晶的摻雜體或液晶主體，再與友達公司所提供的旋光摻雜體 (chiral dopant)或液晶主體做混摻，進而得到新穎的配方材料。同時，我們也將運用前幾年與友達公司合作的反應型單體，其分子結構如圖Fig.1-5.1所示。(2)混摻配方材料規劃中：(a)針對具側向極性棒狀(rod-like)分子，可由含旋光中心的苯環酸分子為出發點，合成出對稱、不對稱、及含側向極性的棒狀型分子，探討結構變異時對液晶材料光電性質及 kerr effect 的影響，並且可設計出具有不同軟段長度之液晶材料，藉由不同比例的混摻得到新穎具高克爾常數之藍相液晶混合配方材料；(b)對於雙分子(dimmer)系列中，預期做出數種對稱的雙分子結構藉由不同比例的混摻得到新穎具高克爾常數之藍相液晶混合配方材料。

本篇論文中，亦會探討(1)不同單體(EHA、TMHA、TMPTA、LA)對照光聚合後 Blue Phase 之熱性質與光電性質影響。(2) 探討不同比例 LC host 對照光聚合後Blue Phase之熱性質與光電性質影響。(3) 探討UV照光時間對聚合之熱性質與光電性質影響。(4) 探討自行開發之 chiral dopant 混摻時對照光聚合後 Blue Phase 之熱性質與光電性質影響。(5)自行開發配方與文獻配方之照光聚合後Blue Phase光電特性比較。





2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
S(+) 2-octanol	5g	Alfa
2-Fluoro-4-methoxyacetophenone	100g	Alfa
BBr ₃	100g	ACROS
1,8-Dibromooctane	25g	ACROS
1,6-Dibromohexane	100g	Alfa
Isosorbide	100g	TCI
4-Dimethyl aminopyridine, 99%	100g	Lancaster
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	100g	Fluka
Diisopropyl azodicarboxylate	100g	ACROS
Hydrochloric acid	2.5L	Fisher Scientific
Potassium hydroxide	500g	SHOWA
Potassium iodide	500g	SHOWA
Potassium carbonate	500g	SHOWA
Methyl-4-hydroxybenzoate	500g	TCI
Benzyl bromide	100g	Alfa
1-Bromohexane	500g	Alfa
Hydroquinone	100g	ACROS
10% Pd-C	10g	TCI
4,4'-Biphenol	100g	ACROS
Bromine	100g	Alfa
Triphenyl phosphine, 99%	1000g	ACROS
Sodium hydroxide	500g	SHOWA
Sulfuric acid	1L	Fisher Scientific

實驗所使用溶劑如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4L	GRAND
Dichloromethane	4L	TEDIA

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

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

2-2 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)
2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Varian 300 型

測量方法：將 Sample 溶於 d-solvent 中，利用所測得之 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 d-solvent 值為內標（見 d-solvent 列表）。s 代表 singlet，d 代表 doublet，t 代表 triplet，m 代表 multiplet。

d-solvent	^1H	^{13}C
d- CHCl_3	7.24	77.36
d-DMSO	2.49, 3.32	39.52
d-THF	1.72, 3.57	25.26, 67.2

本實驗所用之 d-solvent 列表

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Heraeus CHN-OS RAPID elemental analyzer.

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

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

型號：Du Pont TGA 2920 型

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

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

測量方法：DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 2~5 mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。Krigbaum 根據液晶聚合物的焓值 (enthalpy) 而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在 $0.35 \sim 0.85 \text{ kcal/mole}$ ，而層列型液晶焓值在 $1.5 \sim 5.0 \text{ kcal/mole}$ 之間，但這些數值也只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移（可能有結晶相 - 結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器，例如：偏光顯微鏡 (POM)、X-ray 繞射等。

6. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

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

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

X-射線繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-射線皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-射線繞射情形可用 Braggs Law ($n\lambda = 2d \sin\theta$) 來描述。本實驗於同步輻射中心的 Bean line 17A1 進行，所用之光源 $\lambda = 1.333621\text{\AA}$ 。

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

$\sin\theta$)，計算得到 d-spacing，再由電腦模擬分子在共平面的長度 L，經計算可得到傾斜角(Tilt angle) $\theta = \cos^{-1}(d/L)$ 。

8. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

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

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

9. 加熱控溫系統 (Therm-control system)

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

10. 高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

11. 超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

12. 加熱台 (Hot plate)

型號：Corning PC-420D

13. ITO 液晶空盒 (cell)

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

14. 真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

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

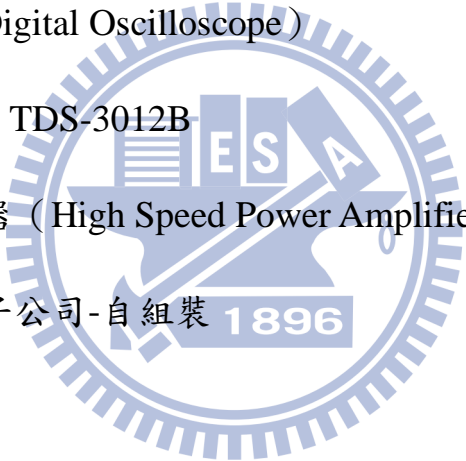
型號：Tektronix AFG 3021

16. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

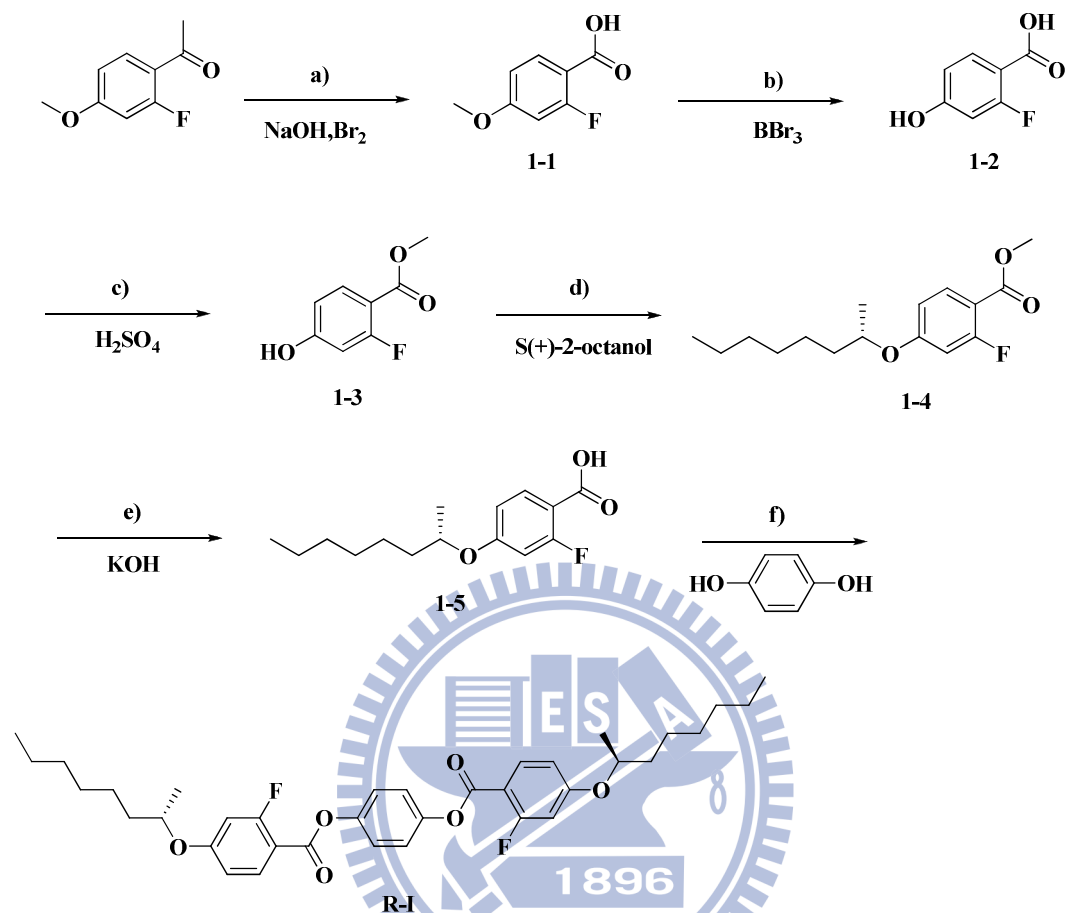
17. 高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自組裝

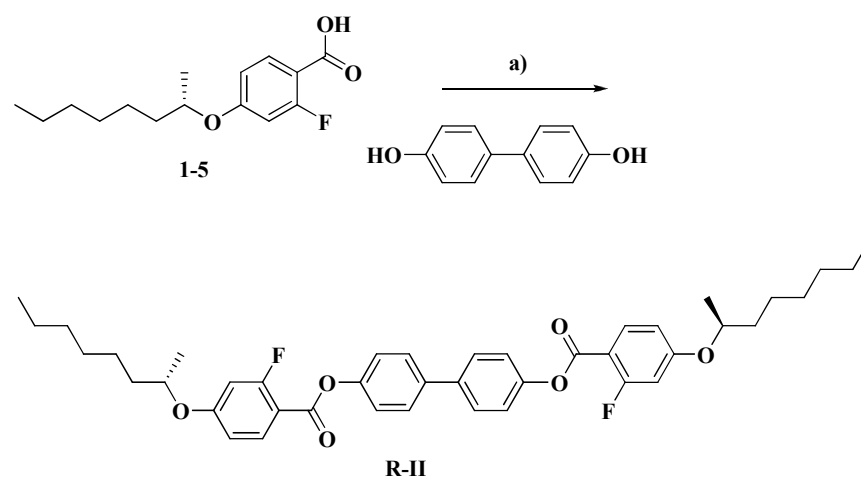


2-3 合成流程

Scheme I

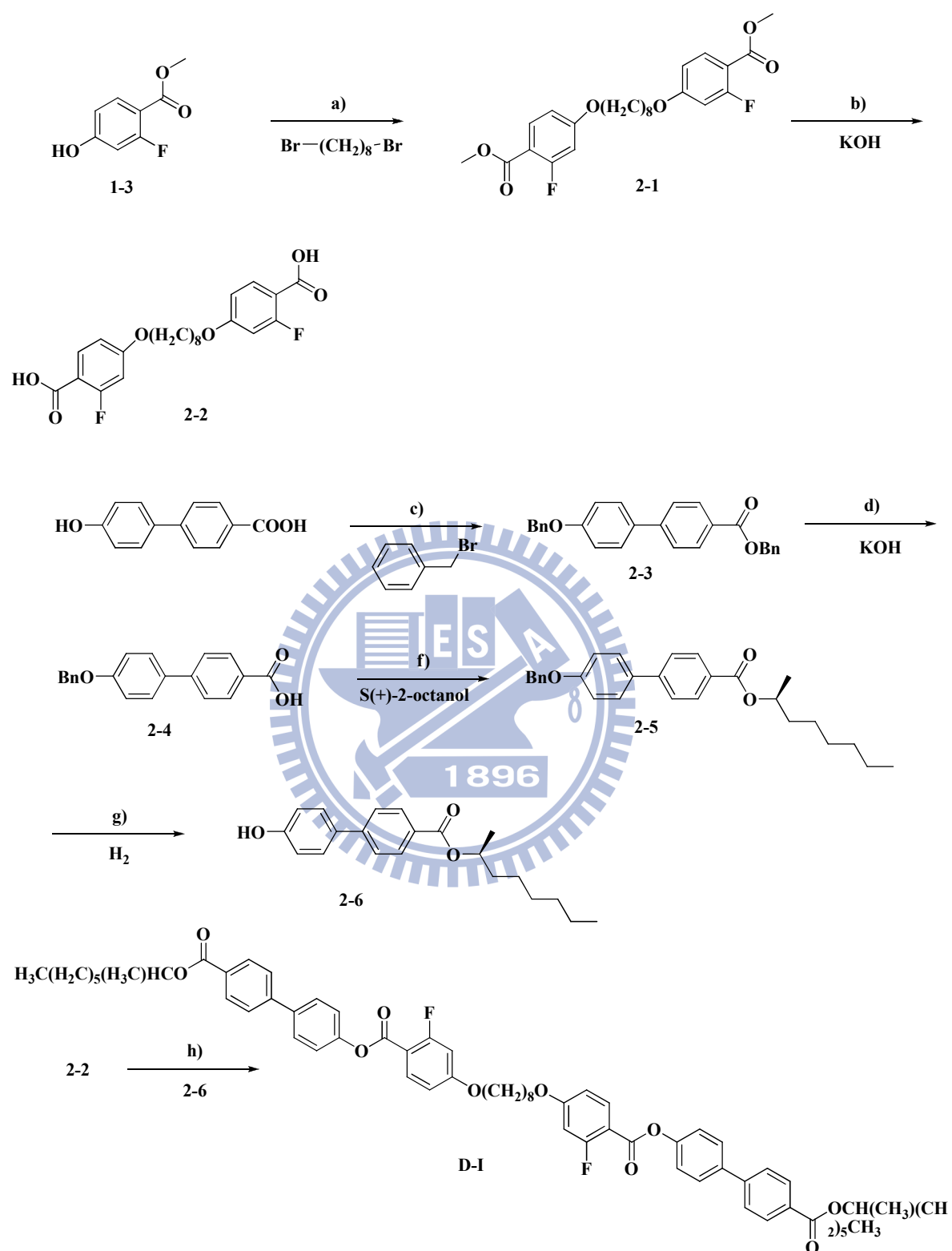


Reagent : a) H_2O , 1,4-Dioxane , r.t ; b) DCM , r.t ; c) methanol , reflux ; d) DIAD , PPh_3 , THF ; e) ethanol , reflux. ; f) DCC , DMAP , DCM , r.t



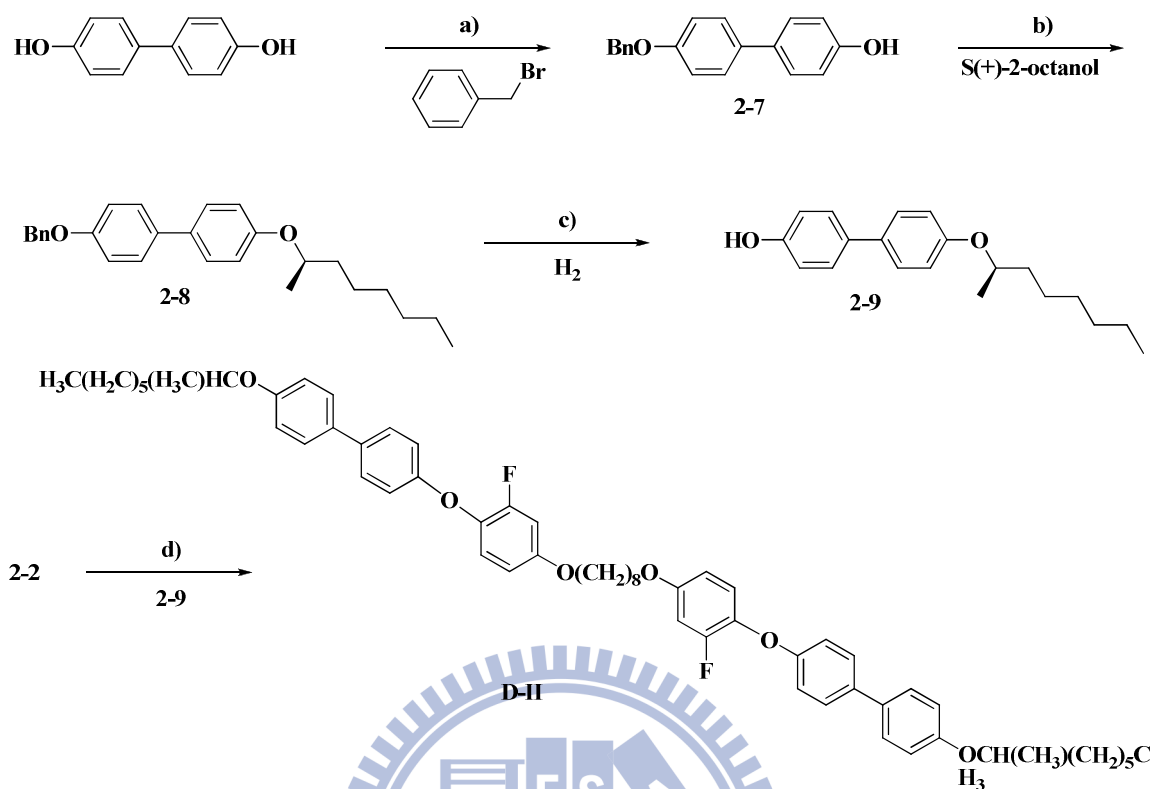
Reagent : a) DCC , DMAP , DCM , r.t

Scheme II



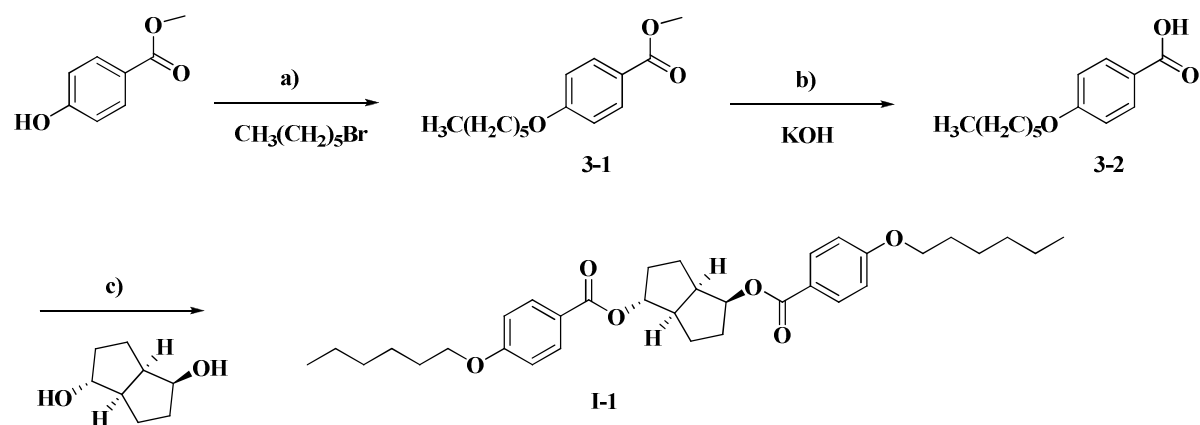
Reagent : a) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ; b) ethanol , reflux ;
 c) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ; d) ethanol , reflux ; f) DIAD , PPh_3 ,

THF , r.t ; g) 10% Pd-C , THF , r.t ; h)DCC , DMAP , DCM , r.t



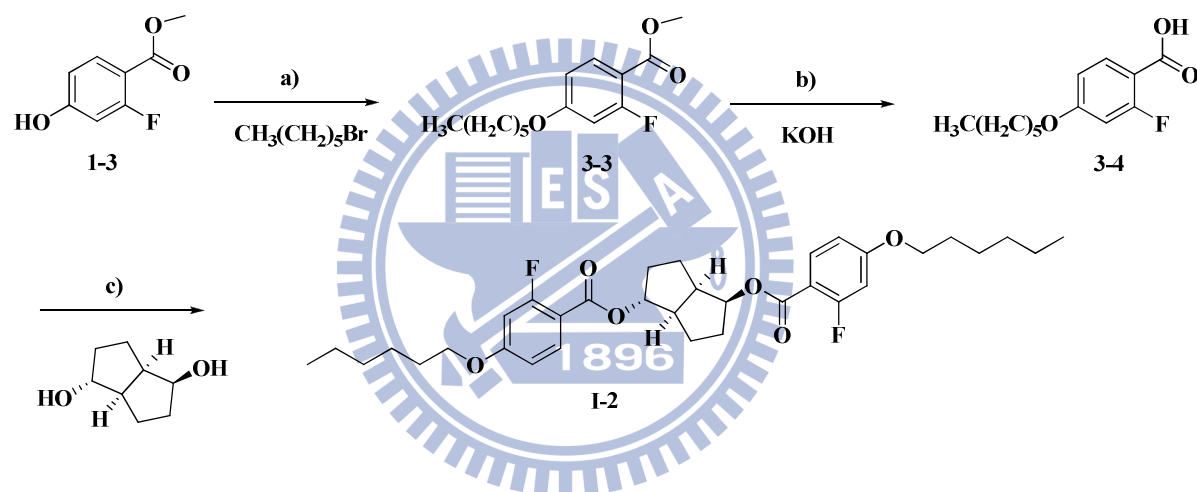
Reagent : a) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ; b) DIAD , PPh_3 , THF , r.t ;
c) 10% Pd-C , THF , r.t ; d) DCC , DMAP , DCM , r.t

Scheme III



Reagent : a) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ; b) ethanol , reflux ; c) DCC ,

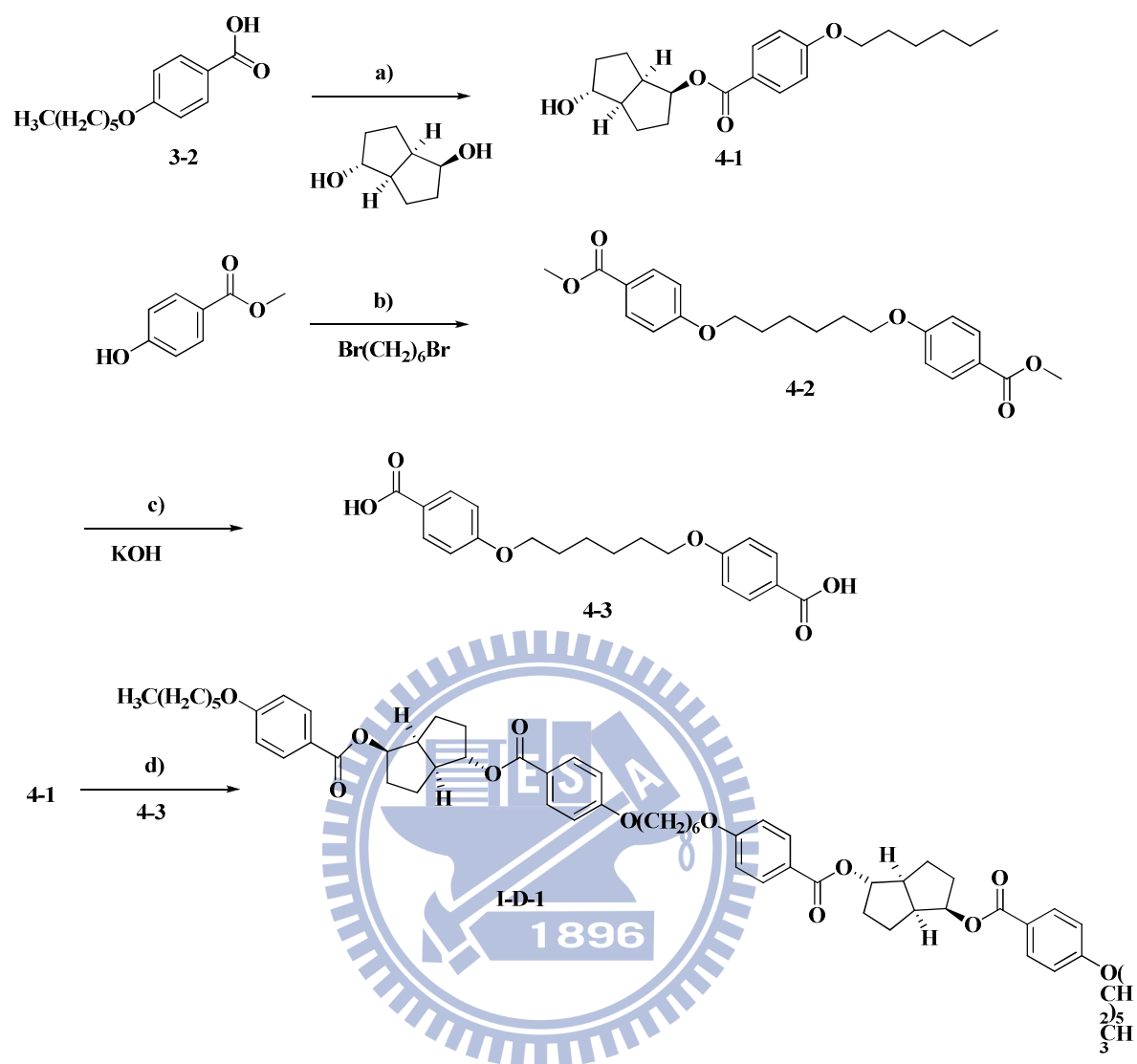
DMAP , DCM , r.t.



Reagent : a) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ; b) ethanol , reflux ; c) DCC ,

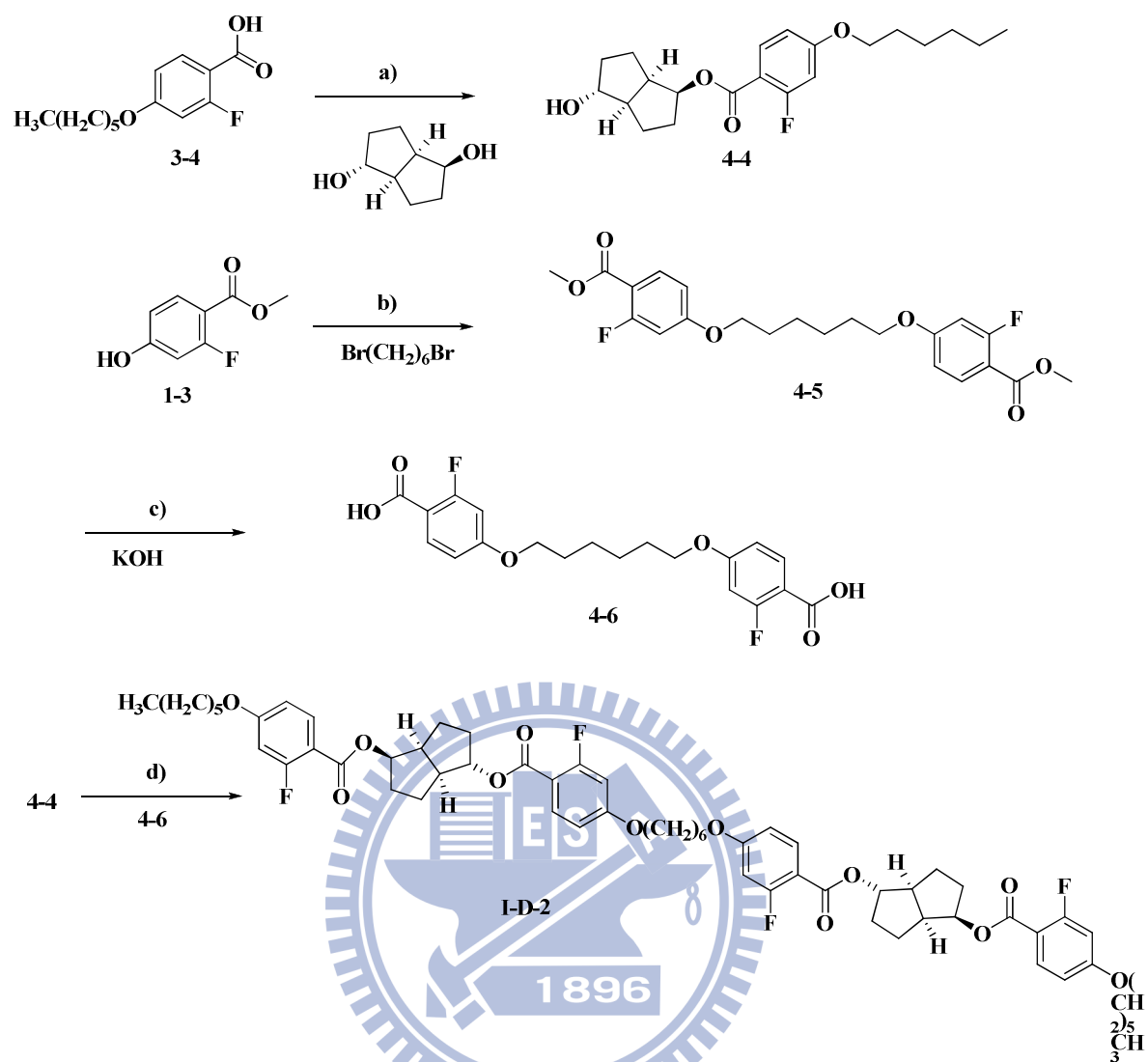
DMAP , DCM , r.t.

Scheme IV



Reagent : a) DCC , DMAP , DCM , r.t. ; b) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ;

c) ethanol , reflux ; d) DCC , DMAP , DCM , r.t.

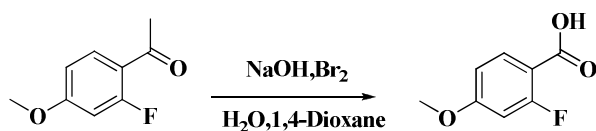


Reagent : a) DCC , DMAP , DCM , r.t. ; b) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux ;

c) ethanol , reflux ; d) DCC , DMAP , DCM , r.t.

2-4 合成步驟

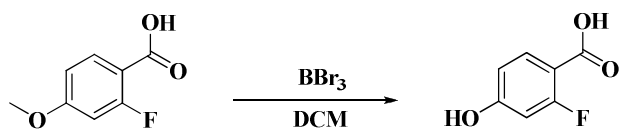
2-Fluoro-4-methoxybenzoic acid, 1-1



將化合物 2-fluoro-4-methoxyacetophenone (5 g, 29.8 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 1,4-Dioxane 混合攪拌溶解，再將 NaOH (3.57g, 89.3 mmol) 和適量 H₂O 溶解，然後慢慢滴入 Bromine (4.75g, 29.8 mmol) 之後一起緩慢在冰浴下加入圓底燒瓶內，在室溫下反應，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。利用 H₂O 和 DCM 萃取，取水層加入鹽酸水溶液直到 PH=3 為止，過濾後得到純白色固體，產率 90%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.9 (d, *J* = 9.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.83-7.78 (dd, *J*₁ = 11.4 Hz, *J*₂ = 2.1 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (t, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-H), 3.97(s, 3H, -OCH₃)

2-Fluoro-4-hydroxybenzoic acid, 1-2



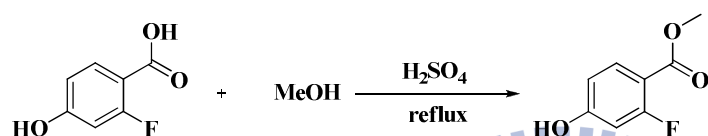
將化合物 1-1 (4.9 g, 28.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，在氮氣系統下，打入 DCM (30 ml)，於 -78 °C 下打入 BBr₃ (14.4g, 57.6 mmol)，反應回到室溫約 12 小時，用 2N NaOH 溶液終止反

應，直至溶液澄清，隨後加入鹽酸溶液直至中性為止，並用 EA 萃取，

取有機層用 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮得到白色固體，產率 99%。

^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 12.74 (s, 1H, COOH), 10.74(s, 1H, Ar-OH), 7.62-7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (t, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H)

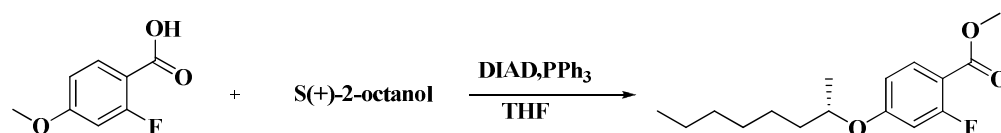
Methyl -2-fluoro-4-hydroxybenzoate, 1-3



取化合物 **1-2** (5 g, 32 mmol)、 H_2SO_4 (7 ml) 以及 MeOH (250 ml) 同置於 500 mL 圓底燒瓶內，於 90°C 下迴流；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮去除溶劑後，利用 EA 和水萃取；取有機層並用 MgSO_4 除水，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/EA 當沖提液，得到純白色固體，產率 80%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.76 (d, 1H, Ar-H), 7.74 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (d, 1H, Ar-H), 6.10 (s, 1H, Ar-OH), 3.91 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

(S)-methyl -2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 1-4

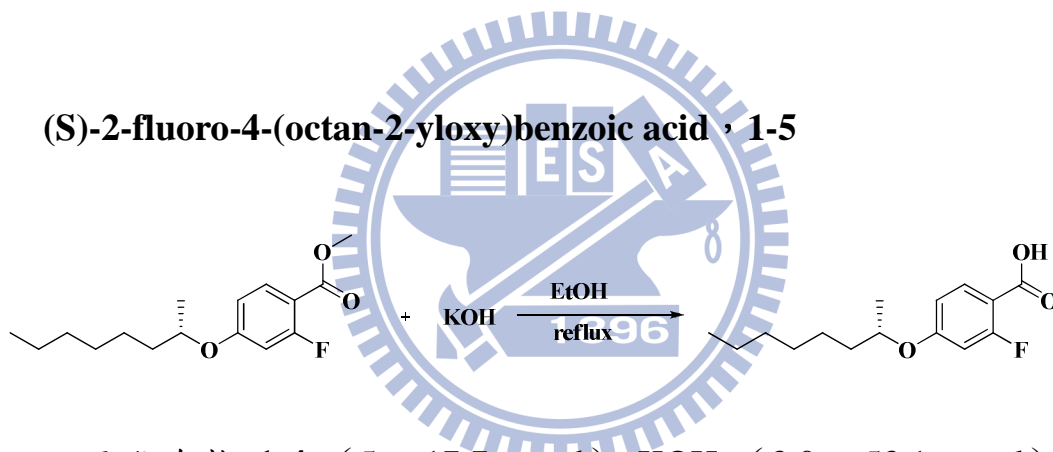


將化合物 **1-3** (5 g, 29.4 mmol)、 PPh_3 (8.89 g, 33.8 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行

抽灌動作至少三次；加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打入 (S)-2-octanol (4.6 g, 35.2 mmol)，攪拌 15 分鐘後打入 DIAD (8.9 g, 44 mmol)，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 85%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.92 (d, 1H, Ar-H), 7.25 (d, 1H, Ar-H), 6.87 (d, 1H, Ar-H), 3.89 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.86 (m, 1H, $-\text{OCH}$), 1.67 (q, 2H, OCHCH_2), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3)

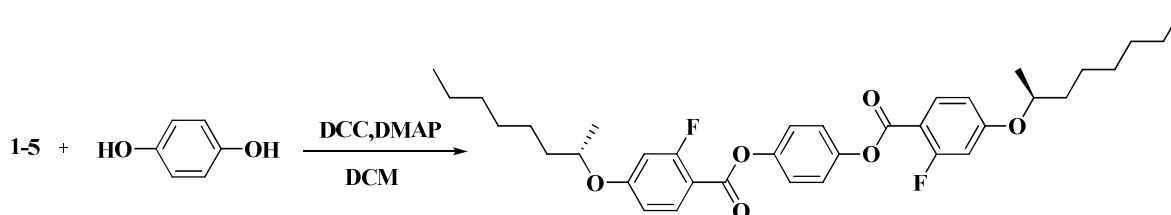
(S)-2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoic acid, 1-5



取化合物 **1-4** (5 g, 17.7 mmol)、KOH (3.0 g, 53.1 mmol) 以及適量溶劑 EtOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加熱迴流 90°C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 $\text{PH}=3$ 為止，得到淡黃色固體，產率 82%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.02 (d, 1H, Ar-H), 7.35 (d, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 1H, Ar-H), 3.94 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 3.86 (m, 1H, $-\text{OCH}$), 1.67 (q, 2H, OCHCH_2), 0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, CH_3)

(S)-1,4-phenylene bis(2-fluoro-4-((S)-octan-2-yloxy)benzoate)，代號
R-I



取化合物 **1-5** (2 g, 7.5 mmol)、hydroquinone (0.37 g, 3.4 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.009g, 0.068 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 82%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.16 (t, 2H, Ar-H), 6.55(s, 4H, Ar-H), 6.13 (d, 2H, Ar-H), 6.17 (d, 2H, Ar-H), 3.81 (m, 2H, $-\text{OCHCH}_3$), 2.49 (q, 4H, OCHCH_2), -0.002 (t, 6H, CH_3)

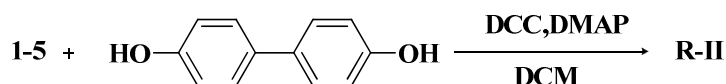
EA for $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{F}_2\text{O}_6$ (610.73) Calcd : C, 70.80 ; H, 7.27

Found : C, 70.99 ; H, 7.40

FBMS : m/e 610.31 ; $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{F}_2\text{O}_6$ requires m/e 611

(S)-biphenyl-4,4'-diyl bis(2-fluoro-4-((S)-octan-2-yloxy)benzoate)，代

號 R-II



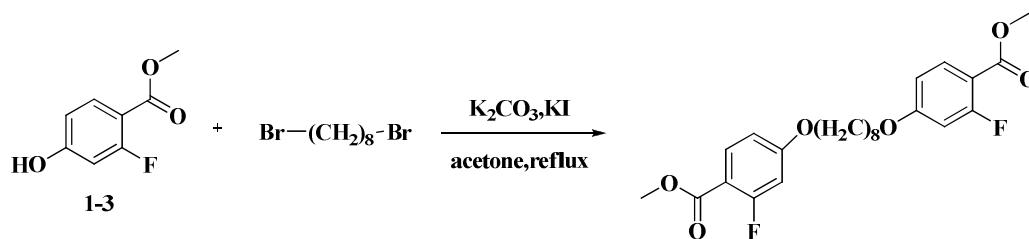
取化合物 **1-5** (2 g, 7.5 mmol)、4,4'-biphenol (0.63 g, 3.4 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.009g, 0.068 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 80%。

EA for $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{O}_6$ (686.82) Calcd: C, 73.63; H, 7.04

Found: C, 73.63; H, 6.99

FBMS: m/e 688.35; $\text{C}_{42}\text{H}_{48}\text{F}_2\text{O}_6$ requires m/e 688

2-1

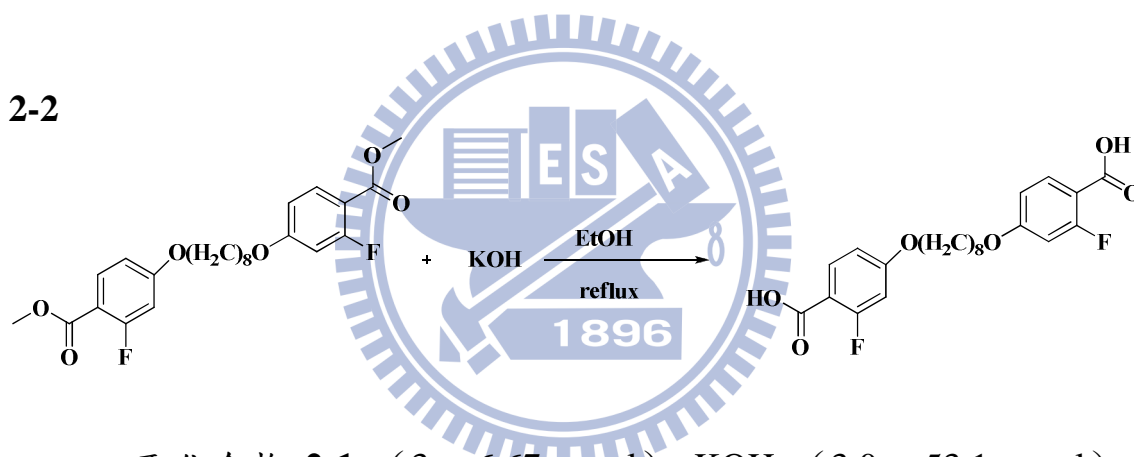


將化合物 **1-3** (5 g, 29.4 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (13.0 g,

88.2mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1,8-dibromooctane (4.07 g, 49.3 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.81 (d, 2H, Ar-H), 7.77 (2H, Ar-H), 7.19 (d, 2H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 3.89 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$)

2-2

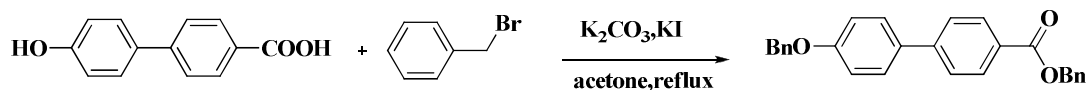


取化合物 **2-1** (3 g, 6.67 mmol)、KOH (3.0 g, 53.1 mmol)

以及適量溶劑 EtOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加熱迴流 90°C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 $\text{PH}=3$ 為止，過濾得到純白固體，產率 92%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.06 (s, 2H, Ar-COOH), 7.74(d, 2H, Ar-H), 7.71 (2H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 3.32 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$)

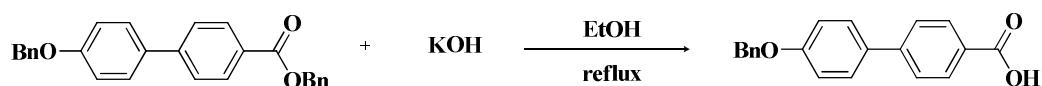
2-3



取化合物 4'-hydroxybiphenyl-4-carboxylic acid (5g, 23.3 mmole)、benzyl bromide (11.79g, 70.0 mmole) 及 K_2CO_3 (13.0 g, 88.2mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解並加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；以 CH_2Cl_2 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.98 (d, 2H, Ar-H), 7.43 (d, 2H, Ar-H), 7.40 (d, 2H, Ar-H), 7.39-7.32 (m, 10H, Ar-H), 5.33(s, 2H, $-\text{OCH}_2$), 5.08(s, 2H, $-\text{OCH}_2$)

2-4

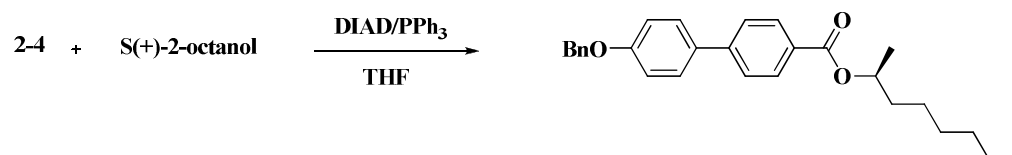


取化合物 2-3 (5 g, 12.76 mmol) 和 KOH (2.13g, 38.03 mmol) 同置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 EtOH 混合攪拌溶解，加熱迴流 90 °C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 PH=3 為止，過濾得到純白固體，產率 94%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.0 (s, 1H, Ar-COOH), 8.02

(d, 2H, Ar-H), 7.53 (d, 2H, Ar-H), 7.50 (d, 2H, Ar-H), 7.39-7.32 (m, 5H, Ar-H), 5.33(s, 2H, -OCH₂), 5.08(s, 2H, -OCH₂)

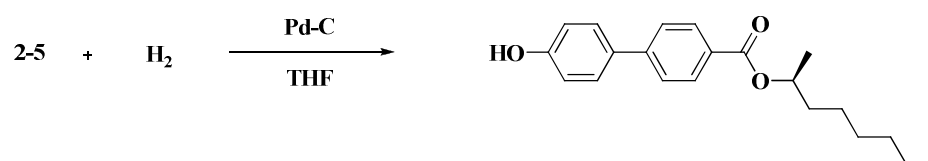
2-5



將化合物 **2-4** (8.9 g, 29.4 mmol)、PPh₃ (8.89 g, 33.8 mmol) 加入 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；加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打入 (S)-2-octanol (4.6 g, 35.2 mmol)，攪拌 15 分鐘後在冰浴下打入 DIAD (8.9 g, 44 mmol)，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 87%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.05 (d, 2H, Ar-H), 7.58 (d, 2H, Ar-H), 7.50 (d, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 2H, Ar-H), 7.38-7.47 (m, 5H, Ar-H), 5.01 (m, 1H, -OCH₂), 1.21 (t, 3H, -CH₃).

2-6

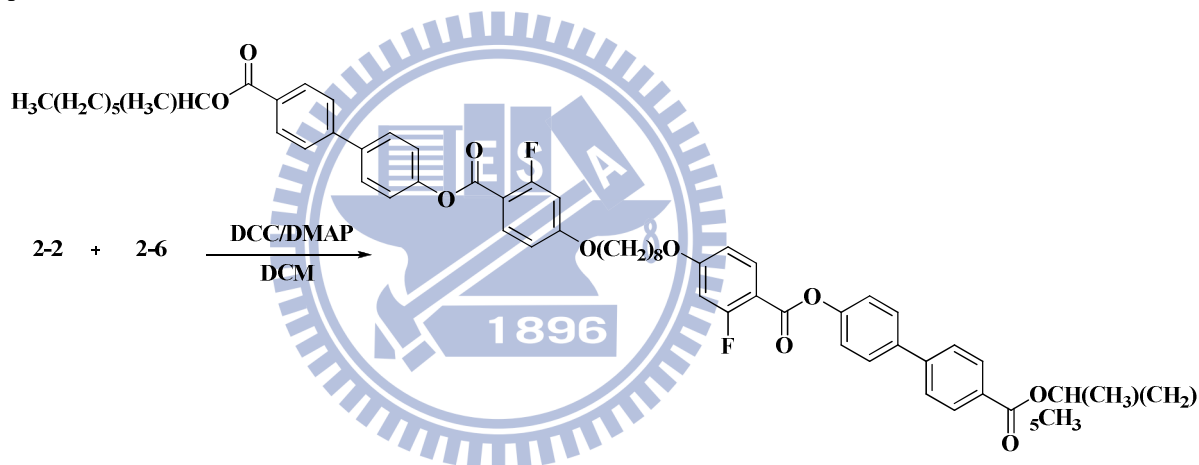


將化合物 **2-5** (5g, 12.01mmole) 與 10% Pd-C (0.5g, 10wt%)

溶於 THF 中，在氫氣下反應一天，點片追蹤確定反應完全。以矽藻土過濾掉 Pd-C，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.05 (d, 2H, Ar-H), 7.58 (d, 2H, Ar-H), 7.50 (d, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 2H, Ar-H), 5.21 (s, 1H, -OH), 5.01 (m, 1H, -OCH₂), 1.21 (t, 3H, -CH₃).

代號 D-I



取化合物 **2-2** (2.11 g, 5 mmol)、**2-6** (3.91 g, 12 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.014g, 0.12 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (9.9g, 48 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用

n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 87%。

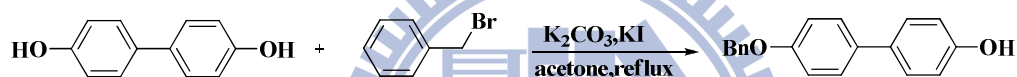
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.99 (2, 2H, Ar-H), 7.89 (d, 2H, Ar-H), 7.59 (d, 2H, Ar-H), 7.48 (d, 2H, Ar-H), 7.24 (d, 4H, Ar-H), 7.22 (t, 2H, Ar-H), 7.04 (d, 2H, Ar-H), 4.40 (m, 2H, OCH), 4.13 (4, 4H, OCH_2), 0.90 (t, 6H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{F}_2\text{O}_{10}$ (1039.25) Calcd : C, 73.97 ; H, 6.98

Found : C, 73.98 ; H, 7.04

FBMS : m/e 1038.51 ; $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{F}_2\text{O}_{10}$ requires m/e 1039

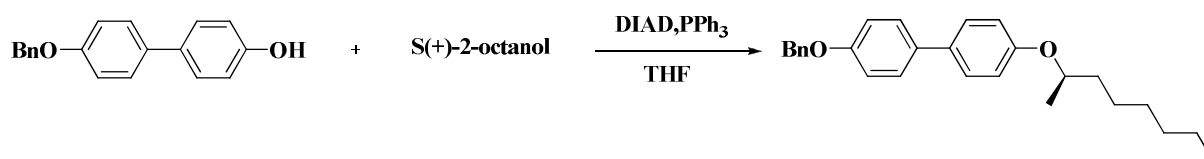
2-7



取化合物 4,4'-biphenol (4.35g, 23.3 mmole)、benzyl bromide (11.79g, 70.0 mmole) 及 K_2CO_3 (13.0 g, 88.2mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解並加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；以 CH_2Cl_2 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 93%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 9.41 (s, 1H, Ar-OH), 7.29-7.47 (m, 9H, Ar-H), 7.02 (d, 2H, Ar-H), 6.79 (d, 2H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, $-\text{OCH}_2$)

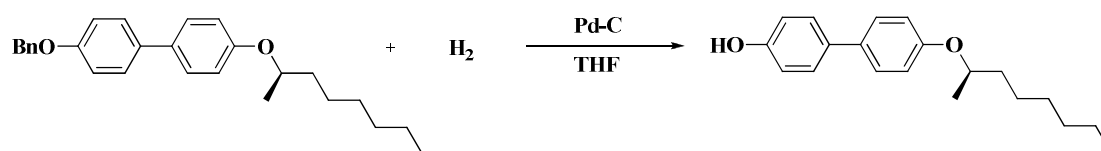
2-8



將化合物 **2-7** (8.11 g, 29.4 mmol)、PPh₃ (8.89 g, 33.8 mmol) 加入 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；加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打入 (S)-2-octanol (4.6 g, 35.2 mmol)，攪拌 15 分鐘後在冰浴下打入 DIAD (8.9 g, 44 mmol)，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 87%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.03 (d, 2H, Ar-H), 7.54 (d, 2H, Ar-H), 7.46 (d, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 2H, Ar-H), 7.38-7.47 (m, 5H, Ar-H), 5.01 (m, 1H, -OCH₂), 1.21 (t, 3H, -CH₃).

2-8



將化合物 **2-7** (5g, 12.87mmol) 與 10% Pd-C (0.5g, 10wt%) 溶於 THF 中，在氫氣下反應一天，點片追蹤確定反應完全。以矽藻土過濾掉 Pd-C，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.62-7.68 (m, 4H, Ar-H), 7.05 (d, 2H, Ar-H), 6.86 (d, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 1H, Ar-OH), 3.86 (m, 1H, -CH), 0.88 (t, 3H, -CH₃)

[illegible]

¹H NMR (300 MHz, d-DMSO) δ (ppm) : 8.45 (t, 2H, Ar-H), 7.86 (d, 4H, Ar-H), 7.59 (d, 4H, Ar-H), 7.34 (d, 4H, Ar-H), 6.90-7.06 (m, 8H,

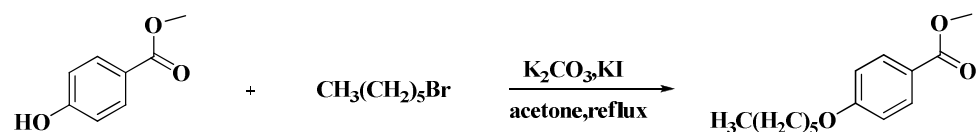
Ar-H), 4.45 (m, 2H, -OCH), 3.97 (t, 4H, -OCH₂), 0.80 (t, 6H, -CH₃)

EA for C₆₂H₇₂F₂O₈ (983.23) Calcd : C, 75.74 ; H, 7.98

Found : C, 75.56 ; H, 7.41

FBMS : m/e 982.52 ; C₆₄H₇₂F₂O₁₀ requires m/e 983

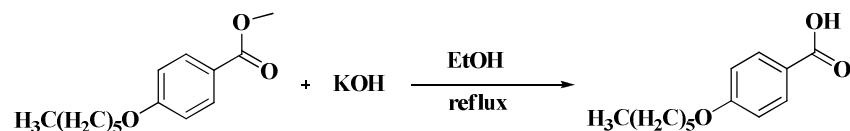
3-1



將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromohexane (8.13 g, 49.3 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.95 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.86 (s, 3H, -OCH₃), 1.77 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃)

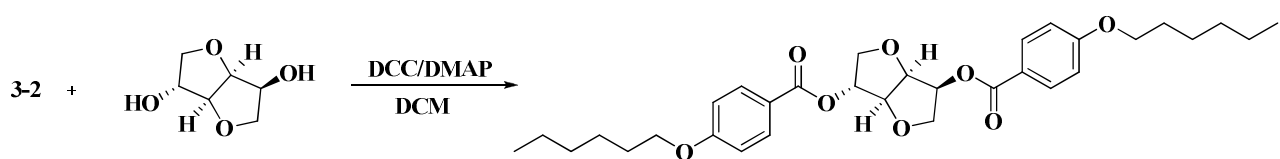
3-2



將化合物 **3-1** (3.68 g, 15.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的乙醇 (EtOH) 攪拌溶解，再加入 20 mL 的 KOH 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H₂O 溶解，並慢慢加入鹽酸，此時會有白色固體析出，直到溶液 PH 值等於 3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，然後以乙醇再結晶，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 12.59 (s, 1H, COOH), 7.85 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.01 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, OCH₂), 1.74-1.66 (m, 2H, OCH₂CH₂), 0.84 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, CH₃)

代號 I-1



取化合物 **3-2** (2.66 g, 12 mmol)、Isosorbide (0.71 g, 5 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.014g, 0.12 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (9.9g, 48 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反

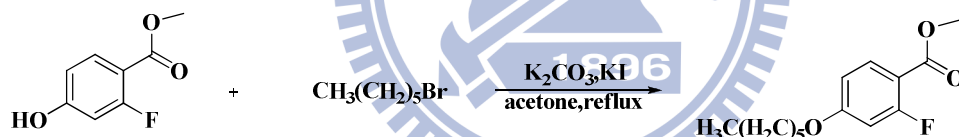
應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 72%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.04 (d, 2H, Ar-H), 7.94 (d, 2H, Ar-H), 6.94 (d, 2H, Ar-H), 6.87 (d, 2H, Ar-H), 5.36-5.45 (m, 2H, -OCH), 5.01 (t, 1H, -CH), 4.66 (d, 1H, -CH), 3.98-4.11 (m, 8H, OCH₂), 0.86 (t, 6H, -CH₃)

EA for $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_8$ (554.67) Calcd : C, 69.29 ; H, 7.63
Found : C, 69.30 ; H, 7.64

FBMS : m/e 554.29 ; $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{O}_8$ requires m/e 555

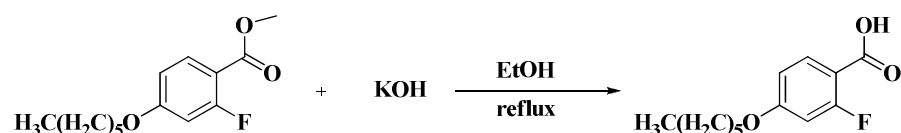
3-3



將化合物 **1-3** (5.59 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromohexane (8.13 g, 49.3 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.92 (d, 1H, Ar-H), 7.28 (s, 1H, Ar-H), 7.01 (d, 1H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.86 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

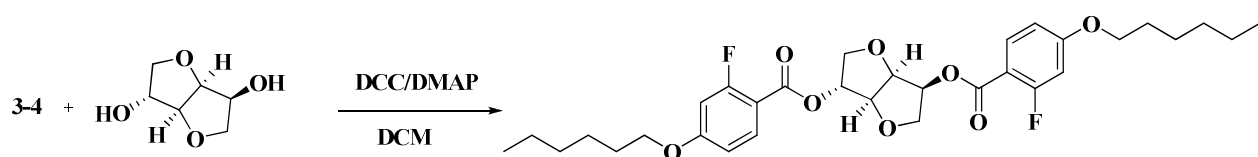
3-4



將化合物 **3-3** (3.74 g, 15.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的乙醇 (EtOH) 攪拌溶解，再加入 20 mL 的 KOH 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H_2O 溶解，並慢慢加入鹽酸，此時會有白色固體析出，直到溶液 PH 值等於 3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，然後以乙醇再結晶，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 12.59 (s, 1H, COOH), 7.89 (d, 1H, Ar-H), 7.26 (s, 1H, Ar-H), 7.01 (d, 1H, Ar-H), 3.98 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$)

代號 I-2



取化合物 **3-4** (2.88 g, 12 mmol)、Isosorbide (0.71 g, 5 mmol)

以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.014g, 0.12 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (9.9g, 48 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 72%。

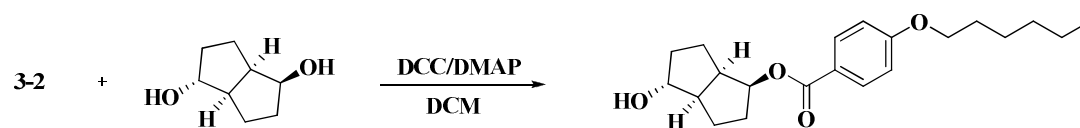
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.26 (m, 2H, Ar-H), 6.09 (m, 4H, Ar-H), 5.36 (m, 2H, $-\text{OCH}_2$), 5.02 (d, 1H, $-\text{CH}$), 4.67 (d, 1H, $-\text{CH}$), 4.04 (m, 8H, $-\text{OCH}_2$), 1.12 (t, 6H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{O}_8$ (590.65) Calcd: C, 65.07; H, 6.83

Found: C, 65.06; H, 6.94

FBMS: m/e 590.27; $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{F}_2\text{O}_8$ requires m/e 591

4-1



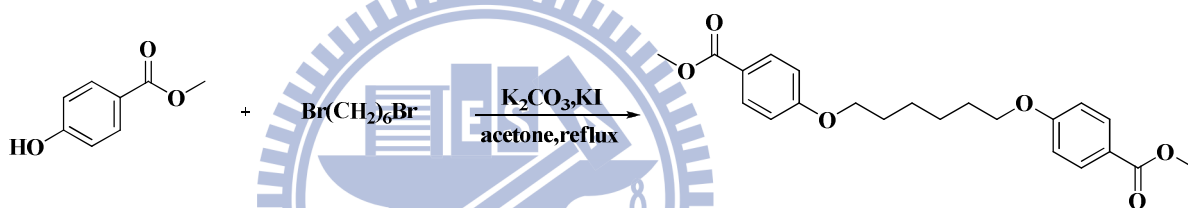
取化合物 **3-2** (5 g, 22.49 mmol)、Isosorbide (3.2 g, 22.49 mmol)

以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.027g, 0.22 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (8.35g, 40.48 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進

行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 62%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.14 (d, 2H, Ar-H), 6.89 (d, 2H, Ar-H), 5.39 (q, 1H, -OCH), 4.98 (t, 1H, -OCH), 4.42 (t, 1H, -OCH), 4.36 (s, 1H, -OH), 3.86-3.98 (m, 6H, -OCH₂), 0.92 (t, 3H, -CH₃)

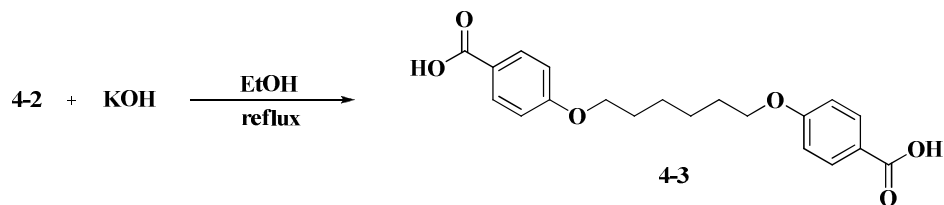
4-2



將化合物 Methyl-4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1,6-dibromohexane (3.64 g, 14.9 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.81 (d, 2H, Ar-H), 7.77 (2H, Ar-H), 7.19 (d, 2H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, -OCH₂), 3.89 (s, 6H, -OCH₃)

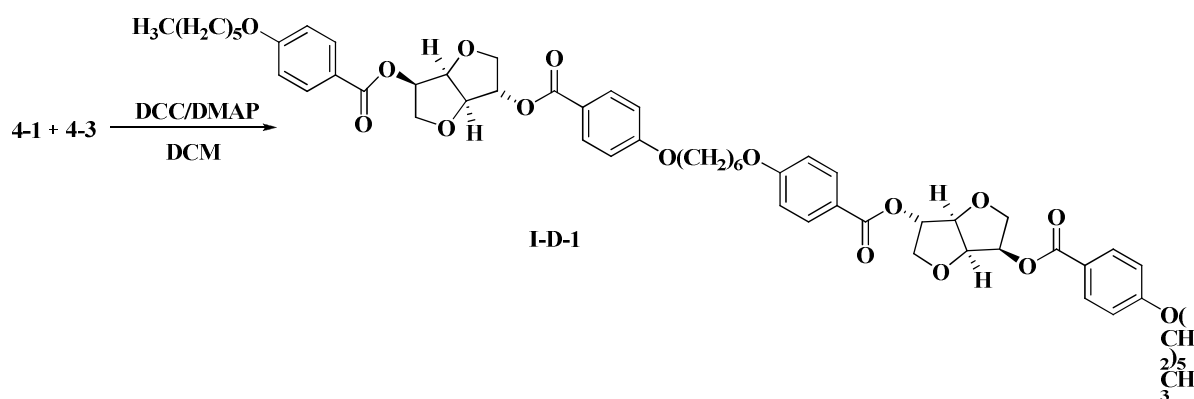
4-3



取化合物 **4-2** (3 g, 7.77 mmol)、KOH (3.0 g, 53.1 mmol) 以及適量溶劑 EtOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加熱迴流 90°C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 PH=3 為止，過濾得到純白固體，產率 92%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.06 (s, 2H, Ar-COOH), 7.74(d, 2H, Ar-H), 7.71 (2H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 3.32 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$)

代號 I-D-1



取化合物 **4-1** (6.92 g, 20 mmol)、**4-3** (3.25 g, 9.09 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.024g, 0.2

mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (8.25g, 40 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 78%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.03 (d, 4H, Ar-H), 7.94 (d, 4H, Ar-H), 6.90 (t, 8H, Ar-H), 5.36-5.45 (m, 4H, -OCH), 5.03 (t, 2H, -OCH), 4.66 (d, 2H, -OCH), 3.99-4.11 (m, 16H, -OCH₂), 0.82 (t, 6H, -CH₃)

EA for $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_{16}$ (1023.17) Calcd: C, 68.08; H, 6.90

Found: C, 68.13; H, 6.97

FBMS: m/e 1022.47; $\text{C}_{58}\text{H}_{70}\text{O}_{16}$ requires m/e 1024

4-4

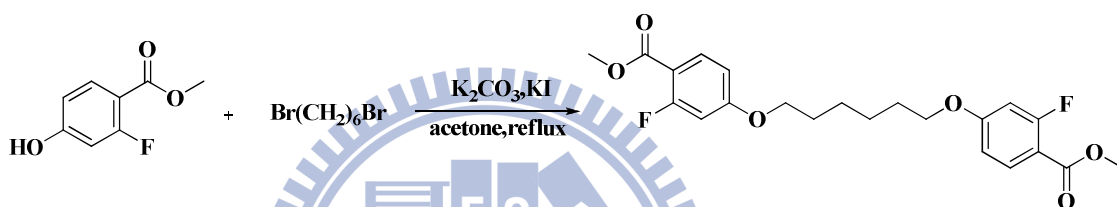


取化合物 **3-4** (5.40 g, 22.49 mmol)、Isosorbide (3.2 g, 22.49 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.027g, 0.22 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (8.35g, 40.48 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌

溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 62%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.92 (t, 1H, Ar-H), 6.59-6.73 (dd, 2H, Ar-H), 5.34 (q, 1H, -CH), 4.99 (t, 1H, -OCH), 4.00-4.45 (m, 2H, -OCH), 3.87-3.98 (m, 6H, -OCH₂), 0.89 (t, 3H, CH₃)

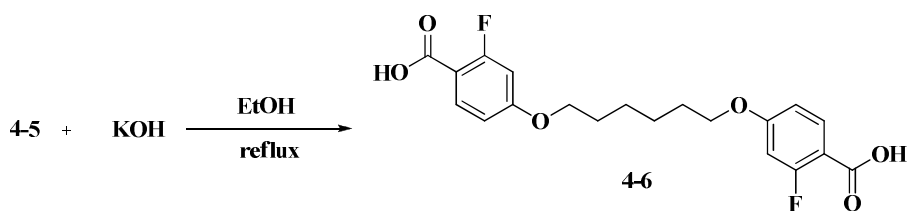
4-5



將化合物 **1-3** (5.59 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1,6-dibromohexane (3.64 g, 14.9 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.96 (d, 4H, Ar-H), 6.88 (4H, Ar-H), 4.02 (t, 4H, -OCH₂), 3.88 (s, 6H, -OCH₂), 1.82 (t, 4H, -OCH₂CH₂), 1.55 (m, 4H, -CH₂)

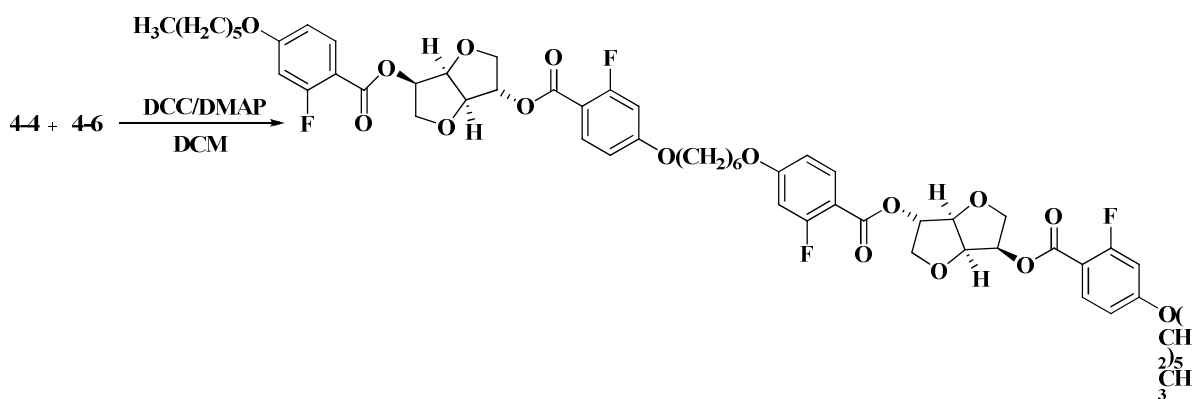
4-6



取化合物 **4-2** (3 g, 7.77 mmol)、KOH (3.0 g, 53.1 mmol) 以及適量溶劑 EtOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加熱迴流 90°C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 PH=3 為止，過濾得到純白固體，產率 92%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 13.05 (s, 2H, Ar-COOH), 7.74(d, 2H, Ar-H), 7.71 (2H, Ar-H), 7.66 (d, 2H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, -OCH₂)

代號 I-D-2



取化合物 **4-4** (7.28 g, 20 mmol)、**4-6** (3.58 g, 9.09 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.024g, 0.2 mmol) 與 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide(DCC) (8.25g, 40 mmol)

同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry DCM 混合攪拌溶解，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。過濾掉固體，旋轉濃縮將溶劑抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/DCM 當沖提液，得到純白色固體，產率 83%。

^1H NMR (300 MHz, d- CDCl_3) δ (ppm) : 7.94 (m, 4H, Ar-H), 6.62 (m, 8H, Ar-H), 5.38 (m, 4H, $-\text{OCH}_2$), 5.03 (t, 2H, OCH_2), 4.66 (d, 2H, $-\text{OCH}$), 1.31 (t, 6H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{F}_4\text{O}_{16}$ (1095.13) Calcd : C, 63.61 ; H, 6.94

Found : C, 63.60 ; H, 6.20

FBMS : m/e 1095.43 ; $\text{C}_{58}\text{H}_{66}\text{F}_4\text{O}_{16}$ requires m/e 1096

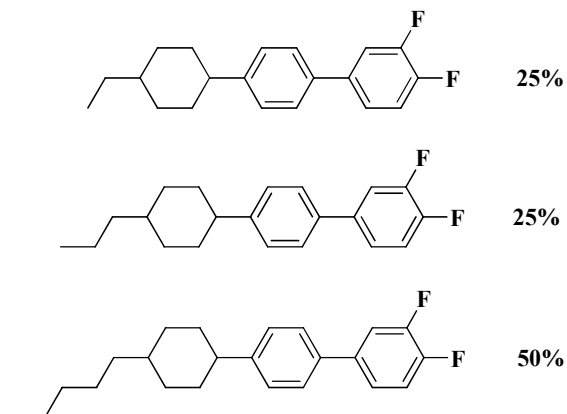
2-5 混摻

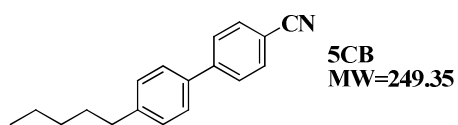
本實驗中用來進行混摻的分子及其代號如下：

市售液晶分子 (JC1041XX、5CB)：

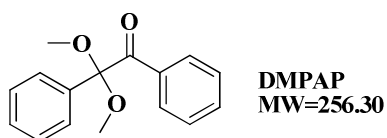
JC-1041XX

M=323.90

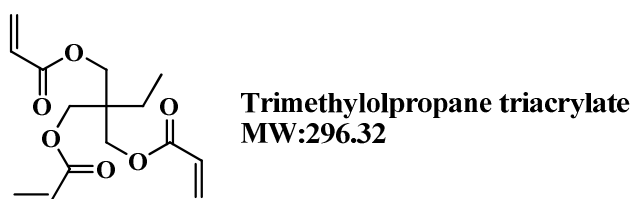
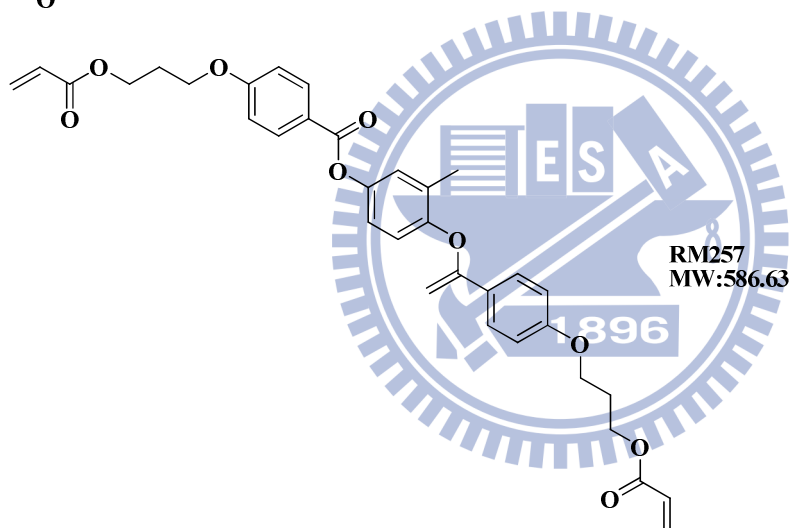
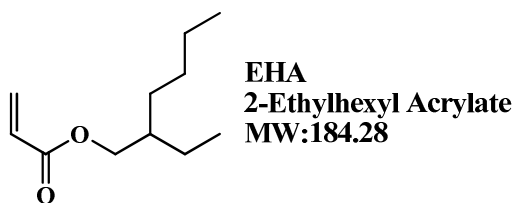




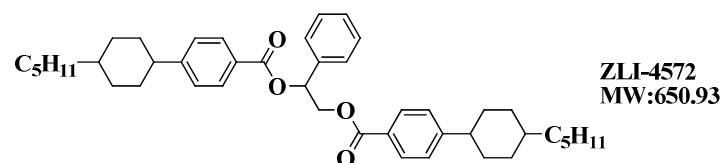
市售起始劑 (Initiator) (DMPAP) :



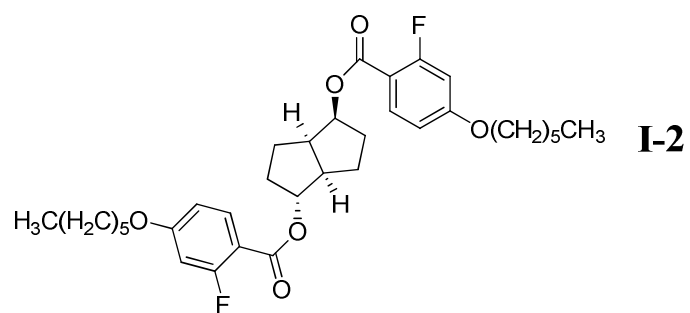
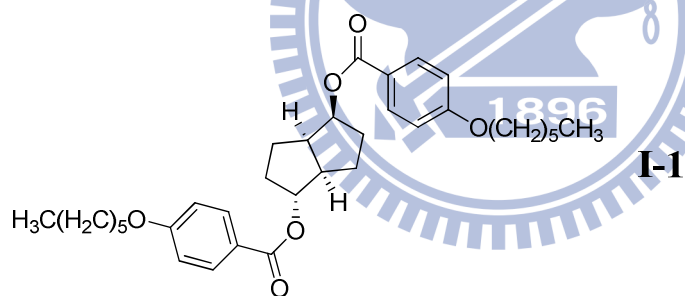
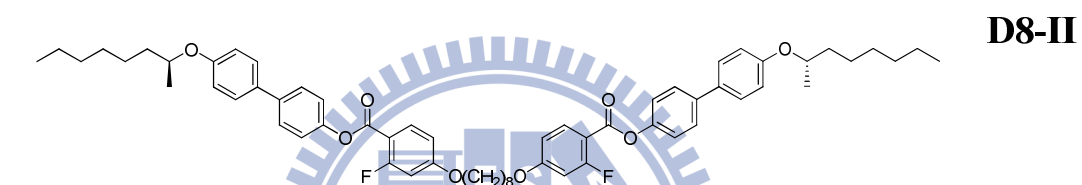
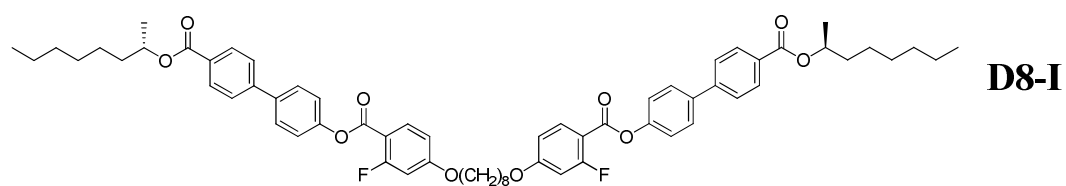
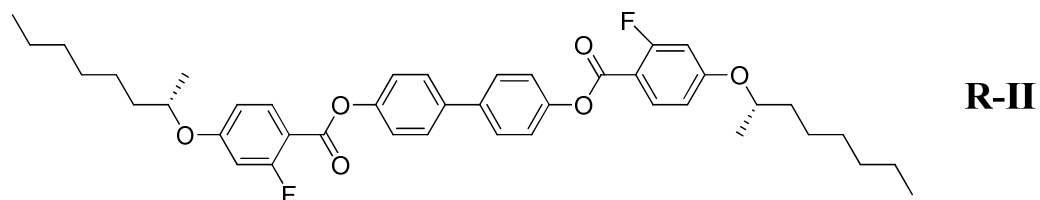
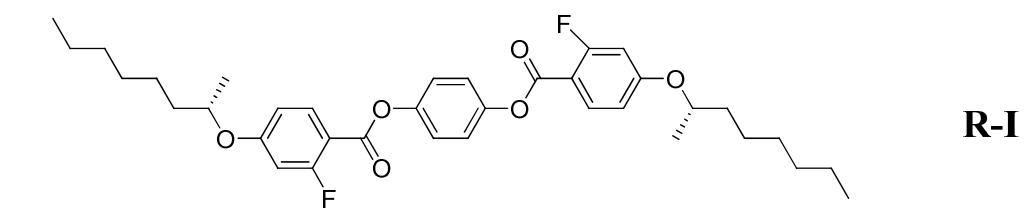
市售單體 (Monomer) (EHA、RM257、TMPTA) :

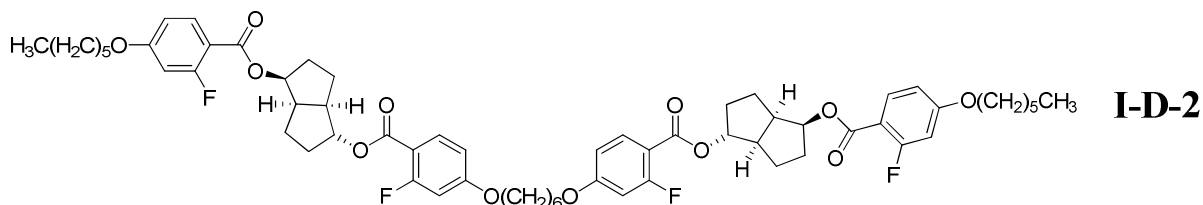
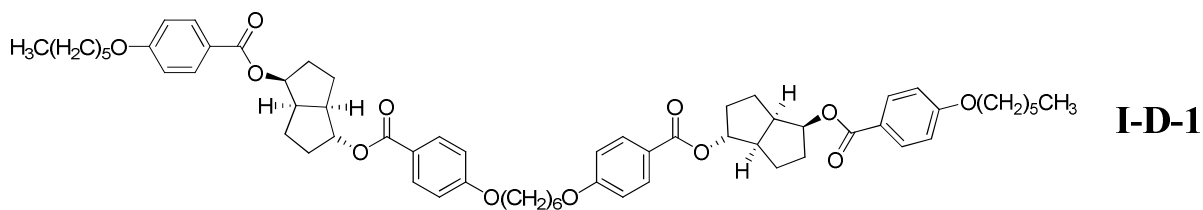


市售掌性分子 (Chiral dopant) (ZLI-4572) :



自行開發掌性分子 (Chiral dopant) :





I. R-I 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-I
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	610.73
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-I
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	610.73
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89

II. R-II 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-II
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	686.82
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-II
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	686.82
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89

III. D-I 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-I
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	1039.25
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-I
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	1039.25
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45

IV. D-II 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-II
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	983.23
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-II
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	983.23
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45

V. I-1 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-1
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	554.67
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-1
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	554.67
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89

VI. I-2 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-2
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	590.65
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-2
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	590.65
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89

VII. I-D-1 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-1
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	1023.17
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-1
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	1023.17
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45

VIII. I-D-2 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-2
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	1095.13
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-2
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	1095.13
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45

混摻流程

1. 利用高精度天平（誤差 0.1mg）將市售液晶分子（JC-1041XX、5CB）、市售起始劑(Initiator)(DMPAP)、市售單體(Monomer)(EHA、RM257、TMPTA)、自行開發掌性分子（Chiral dopant）（R-I、R-II、D-I、D-II、I-1、I-2、I-D-1、I-D-2）分別進行如上表比例的混摻，使總重量約在 50mg。我們先參考文獻找出最佳化數據，再將此混摻比例應用自行開發之藍相液晶材料上。
2. 將混摻完畢之混合物置於超音波洗淨器上震動約 10 分鐘，使樣品完全互融。
3. 將混合好之混摻物溶劑置於加熱台上，將溫度控制為 50 °C，靜置 1~2 天即可作為性質量測所需之樣品。
4. 將混合好之混摻物利用 UV 光做照光聚合即可進行光電量測。

2-6 液晶元件製作流程

1. 取 4~5mg 樣品於錫箔紙上，再置於已加熱至樣品 isotropic 溫度之真空烘箱內，再將 cell gap = 3.8 μm ，電極面積 = 1 cm^2 ，IPS cell 垂直立於熔融液晶中置入真空烘箱內，再以真空幫浦抽真空，藉此毛細

現象，將液晶灌進空盒中，持續數分鐘後再緩慢破真空，重覆進行抽真空破真空動作，直到液晶填充整個電極面為止，最後再將溫度降回室溫後取出，如 Fig. 2-6.1 所示：

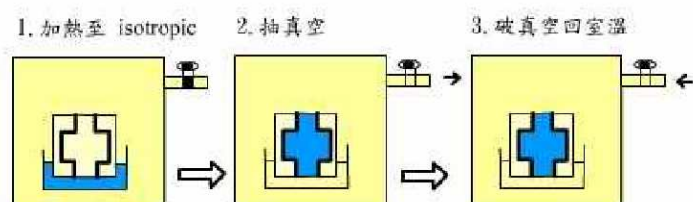


Fig. 2-6.1 將液晶材料灌進試片流程 1. 加熱至 isotropic 2. 抽真空 3. 破真空回室溫

2. 先以 POM 確認藍相溫度，待其液晶材料灌入試片之後，在藍相溫寬範圍利用 UV-Vis 照光聚合。

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

2-7 光電量測

一般光電性質定義如下：

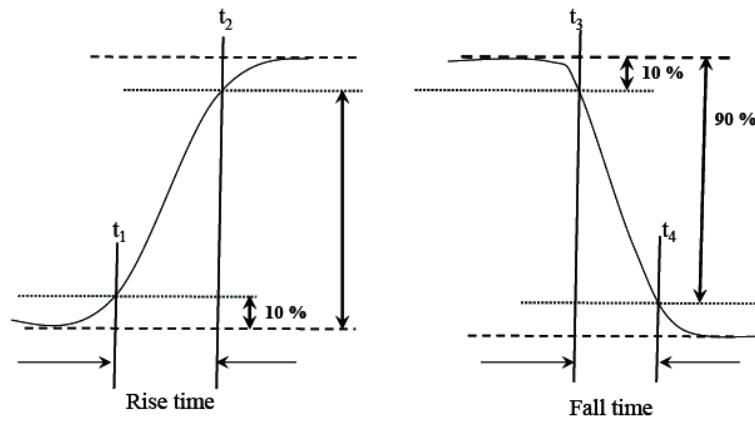
1. 應答時間 (Response Time)：

上升時間(rise time)與下降時間(fall time)之總和即為應答時間。

上升時間: 透光率由 10% 變化至 90% ($t_1 \sim t_2$) 所需之時間

下降時間: 透光率由 90% 變化至 10% ($t_3 \sim t_4$) 所需之時間

如 Fig. 2-7.1. 所示：



$$\text{Response time} = \text{rise time} + \text{fall time}$$

Fig. 2-7.1. 應答時間定義

2. 起始電壓 (Threshold Voltage, V_{th})：由 Fig. 2-7.2. 可知，當輸入相當低的電壓於 cell 上光穿透率幾乎沒變化，但越過某一電壓值後光穿透會急速變化，此電壓稱為 Threshold Voltage (V_{th})。

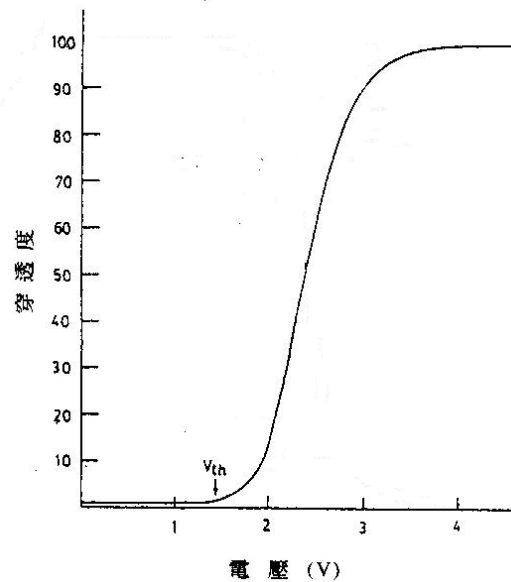


Fig. 2-7.2. 應答時間定義

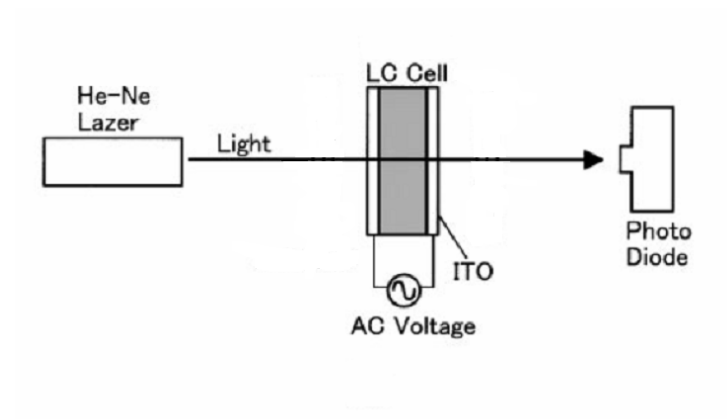


Fig. 2-7.3. 量測儀器裝置





第三章結果與討論

3-1 合成機制探討

3-1-1 Williamson 醚化反應

Williamson 主要是將羥基化合物轉變成直鏈醚類的反應。首先，藉由醇類和鈉鹽反應，形成共軛鹼 (alcoxide)，再與鹵烷化合物 (典型為一級)，進行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應。反應機制見 Fig.3-1-1.1：

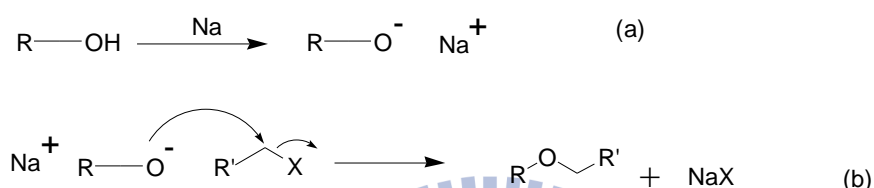


Fig.3-1-1.1 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反應反應機制，(a)脫氫，形成共軛鹼 (b) 共軛鹼攻擊鹵烷化合物，直鏈醚類形成

3-1-2 脫水反應

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

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

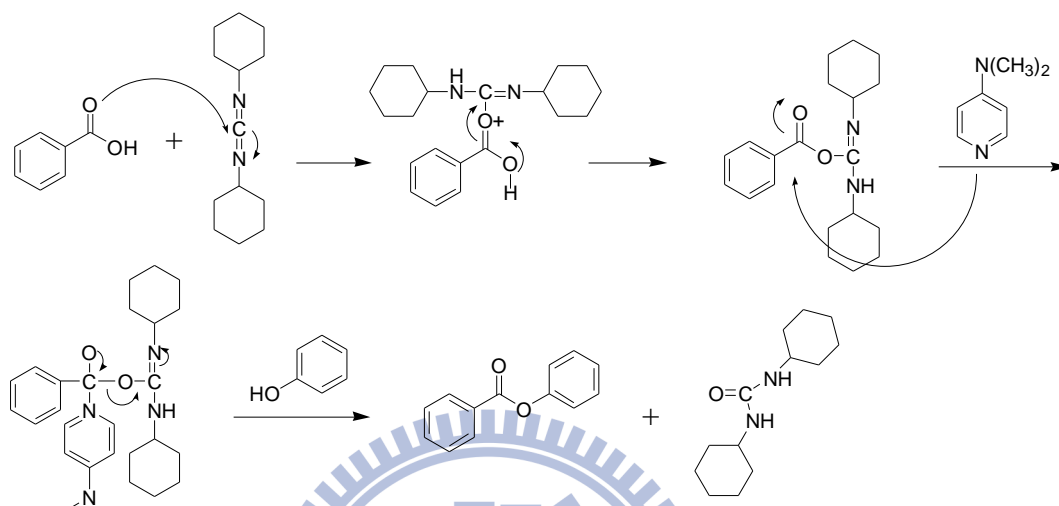


Fig.3-1-2.1 脫水反應機制，1.酸基與 DCC 先行酯化產生一個離去基；2. 羥基再以氧原子上的孤對電子作親和攻擊，生成 DCU

3-1-3 Mitsunobu Coupling

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

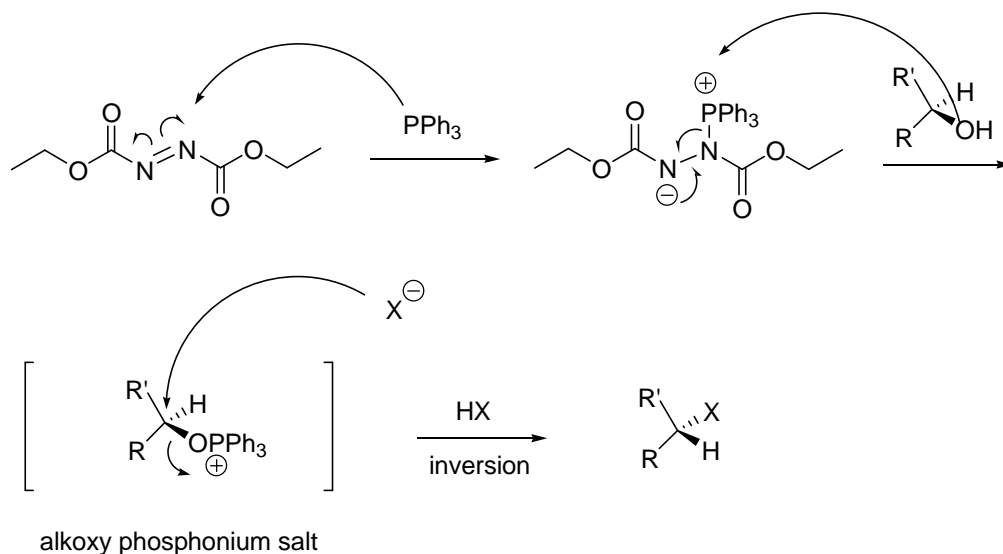


Fig. 3-1-3.1 Mitsunobu Coupling 反應機構圖

3-1-4 Hydrosilylation

Hydrosilylation^[28]為 Karstedt's platinum catalyst 與 O_2 (co-catalyst) 先形成 0 價之鉑凝體 (Pt Colloid)，再與矽試劑之氫矽端形成 0 價之中間體，此時與烯基 (vinyl group) 進行還原消去反應 (Hydrosilylation) 產生氫氣與我們所想要的含矽化合物，進行此反應不希望有水或醇類而進行其它副反應，此反應具有反應速度快與簡易之優點，唯獨 Pt 催化劑價格昂貴為其缺點。

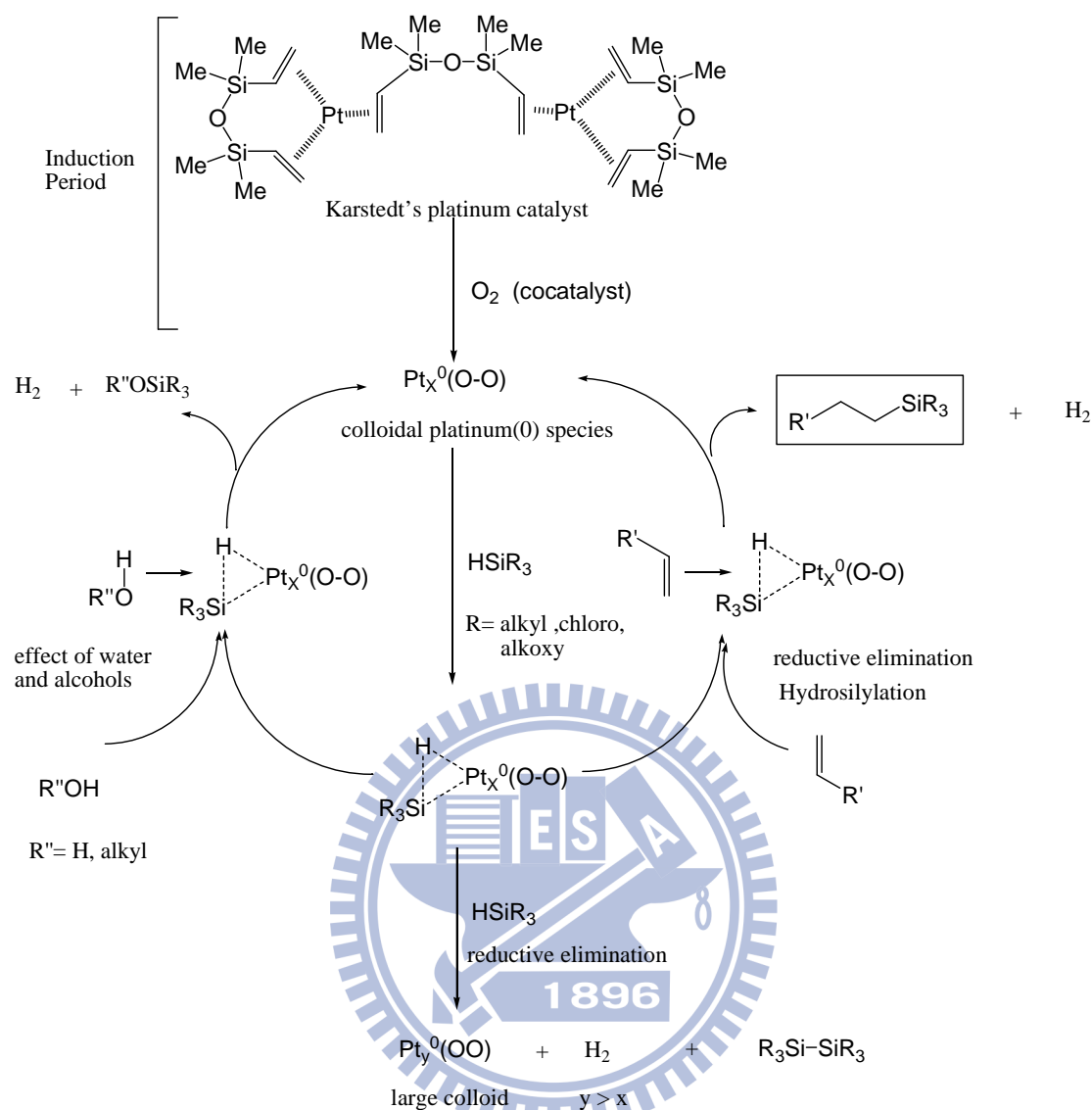


Fig. 3-1-4.1 Hydrosilylation 反應機構圖

3-1-5 Amidation

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

Fig.3-1-5.1 。^[29]

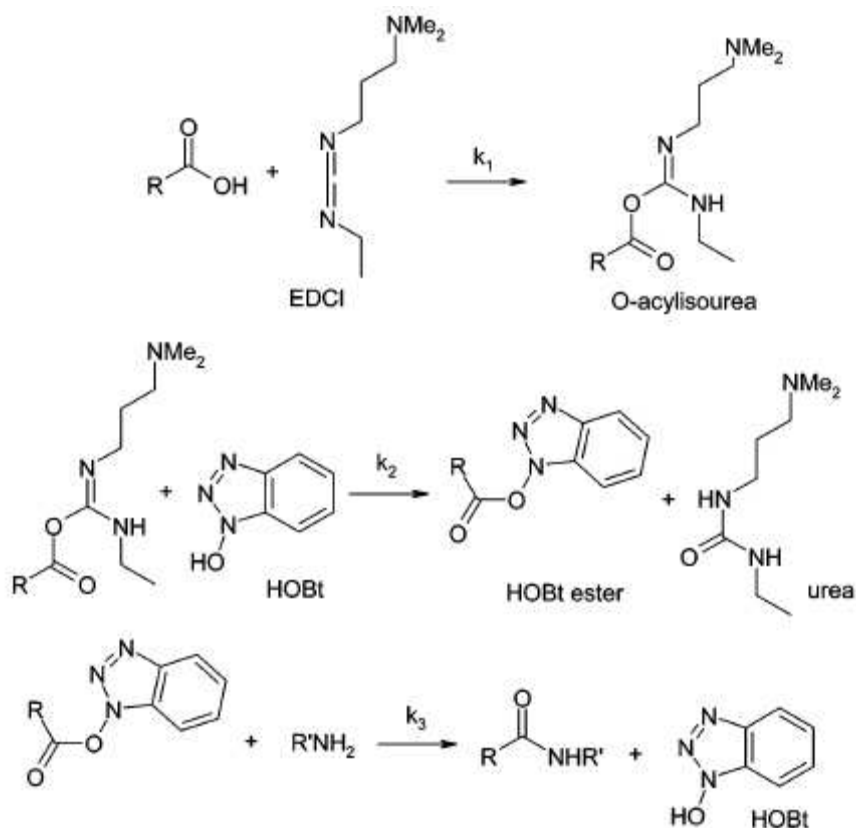
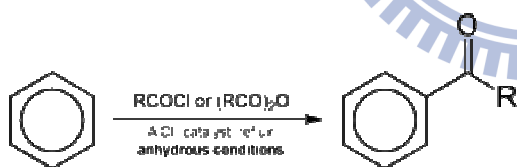


Fig. 3-1-5.1 醯胺化反應機制

3-1-6 Friedel-Crafts acylation 1896



由於酮基的親電子性，酮基化反應的產物的活性較低，不會引起進一步的副反應，反應也不容易逆向進行。同時不存在碳正離子重排，而且生成的醛基可以用 Gattermann-Koch reaction 或者催化氫化等反應轉化為烷基。所以比起烷基化反應更容易控制並且得到實際應用。

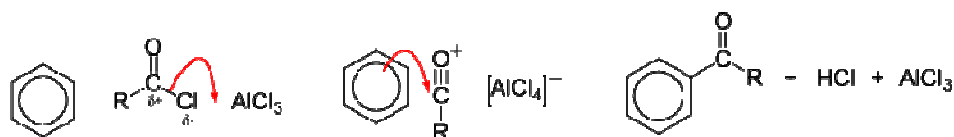


Fig. 3-1-6.1 acylation 反應機制

3-2 棒狀分子 R-I、R-II、二聚體分子 D-I、D-II、I-D-1、I-D-2 以及分子 I-1、I-2

在本實驗中成功合成出具有對掌中心的液晶分子，為鑑定液晶相及光電性質使用了偏光顯微鏡(POM)、示差掃描熱量計(DSC)、X-ray 粉末射線繞射儀 (Powder XRD) 及光電量測。鑑定結構則用了核磁共振光譜儀 (NMR)、元素分析儀 (Elemental Analyzer) 以及質譜儀 (MASS)。

3-2-1 POM 觀察

一般用來鑑定液晶相初步的工具就是透過觀察 POM 的紋理圖，不同的液晶相會有各自特徵的紋理圖，化合物 R-I 透過 POM 所觀測到的紋理並無流動性，呈現結晶狀，加溫會直接進入 isotropic，而由 DSC 量測可以看到一個相轉移峰。

化合物 R-II 由 isotropic state 冷卻到液晶溫度時透過 POM 可看到膽固醇相的生成 (見 Fig.3-2-1.1)，施加一剪應力有高流動性及雙折

射性，同時也可看出 oil 的紋理圖，因此這是一個典型的膽固醇相 (N^*) 的紋理。

化合物 D-I 及 D-II 兩者結構上只差在尾端的連接基團的不同，化合物 D-I 的尾端連接基是酯基，而化合物 D-II 的尾端連接基是醚基，如 Fig.3-2-1.2 所示，然後透過 POM 的觀察可以發現，化合物 D-II 由 isotropic 溫度緩慢降溫有扇狀紋理生成（見 Fig.3-2-1.3）有可能是層列相，施加一剪應力時可發現此相具有流動性，再搭配 DSC 及 XRD 量測結果確認為層列 A 相 (SmA)，而對化合物 D-I 來說，則可觀察到膽固醇相 (N^*) 紋理（如 Fig.3-2-1.4 所示），再繼續降溫可以觀察到層列 C 相 (SmC)，對於化合物 D-I 及 D-II 來說，尾端連接基的不同將會造成液晶相的不同。

化合物 I-1 及 I-2 兩者結構則是差在苯環上的極性官能基，化合物 I-1 的苯環上沒有極性官能基，化合物 I-2 則有極性官能基，但是這兩者都不具有液晶相，具有極性官能基的化合物相轉移溫度較低，但是兩者在混摻之後，都可以獲得預期的 Blue Phase 相。

化合物 I-D-1 及 I-D-2 都是由化合物 I-1 及 I-2 兩者衍生出來的 Dimer 結構化合物 I-D-1 的苯環上沒有極性官能基，化合物 I-D-2 則有極性官能基，但是這兩者都不具有液晶相，具有極性官能基的化合物相轉移溫度較低，但是兩者在混摻之後，都可以獲得預期的 Blue

Phase 相。

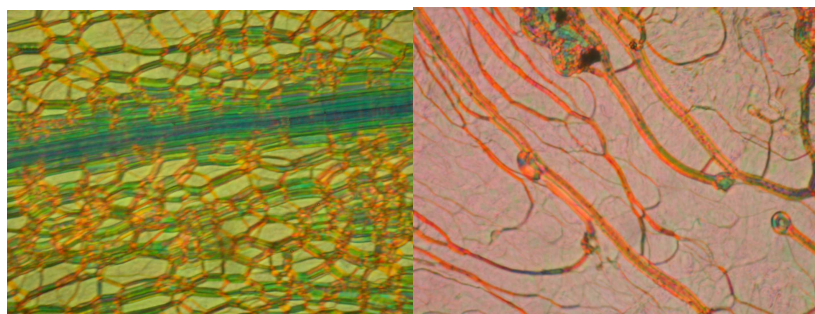


Fig. 3-2-1.1 化合物 R-II 之 POM 紋理圖

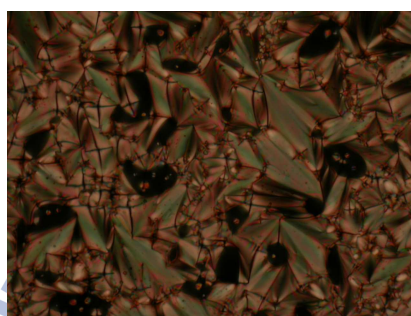
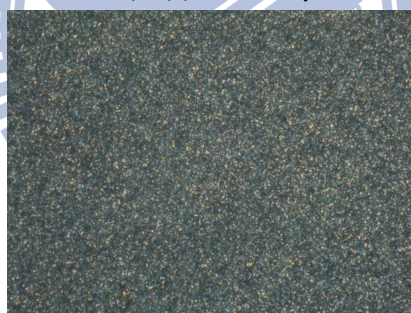
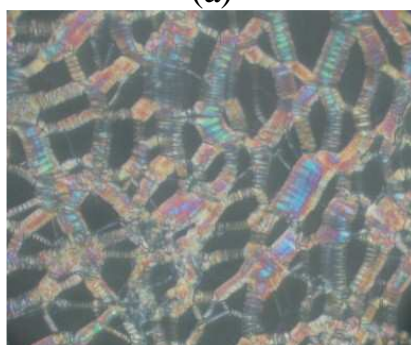


Fig.3-2-1.3 化合物 D-II 的 POM 紋理圖

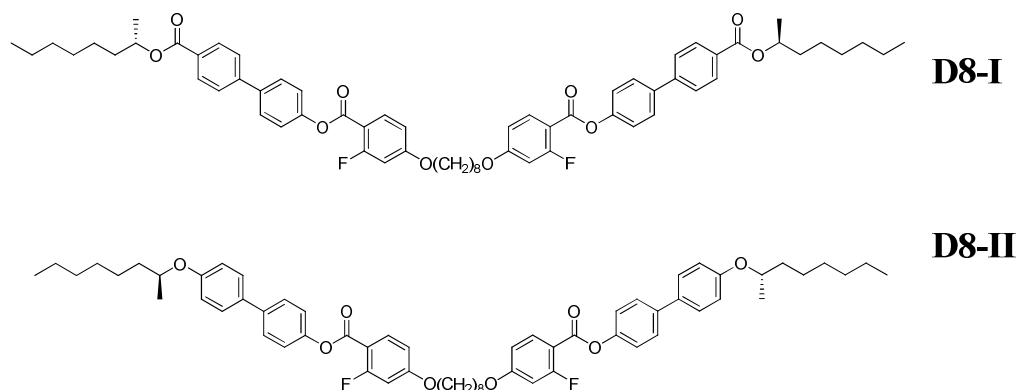


(a)



(b)

Fig.3-2-1.4 化合物 D-I 的 POM 紋理圖(a)N*(b)SmC



3-2-2 DSC 量測

°C，在降溫時，我們可以在 140.38°C~129.34°C 觀察到 N*相，溫度寬度為 11.04°C，129.34°C~117.15 我們可以觀察到 SmA 相，溫度寬度為 12.19°C。分子 D-II 在升溫時無法觀察到液晶相，但在降溫時，可在 173.44°C~154.14°C 觀察到 SmA 相，溫度寬度為 19.3°C。可知末端為酯基較有利於液晶相的形成。最後我們將探討分子 I-1、I-2 以及二聚體分子 I-D-1、I-D-2，當這些分子不做任何混摻時，在 POM 下無法觀察到任何液晶相，但將其混摻後，我們可以觀察到藍相，我們將在後面章節做混摻後的藍相以及光電性質的探討。

Table 3-2-2 相轉移溫度及熱焓值列表

Compound	Phase sequence (°C, [Jg ⁻¹]) ^a
R-I	Cr 63.2 ^b Iso
R-II	Cr 82.19[21.9] N* 125.95[0.6] Iso Iso 124.02[-0.7] N* 57.86[-2.1] Cr₁ 39.11[-13.3] Cr₂
D-I	Cr 127.4[25.7] SmC 131.77[1.6] N* 142.32[0.7] Iso 140.38[-0.58] N* 129.34[-2.27] SmC 117.15[-25.3] Cr
D-II	Cr 177.39[44.3] Iso Iso 173.44[-4.1] SmA 154.14[-35.2] Cr
I-1	Cr 90.30[54.9] Iso Iso 66.47[-59.8] Cr
I-2	Cr 59.8 ^b Iso
I-D-1	Cr 120.9 Iso
I-D-2	Cr 73.1 ^b Iso

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

^b overlapping peaks

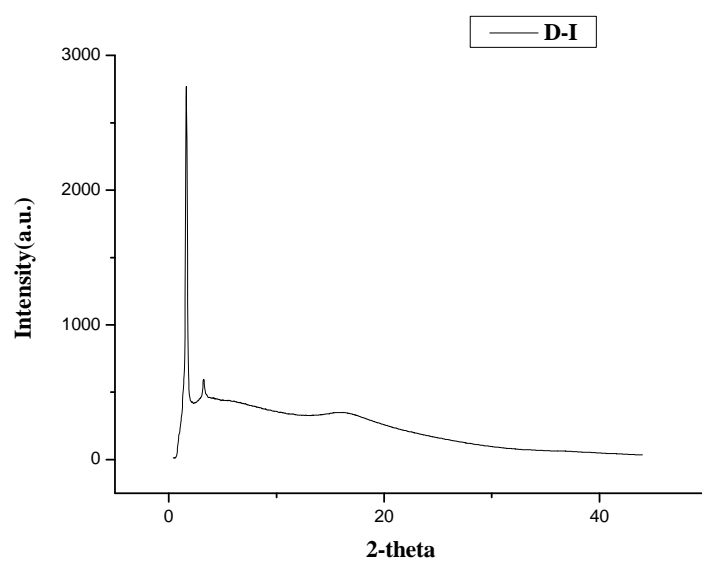
^c phase transition observed by POM only

3-2-3 Powder XRD 量測

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

化合物的 d-spacing 整理於 Table 3-2-4.1，化合物 D-I 及 D-II 的 XRD 圖如 Fig.3-2-4.1 所示，化合物 D-I 由 isotropic liquid 降溫後就進入 N*相，緊接著繼續將溫度會進入 SmC 相，分子長度透過模擬使分子為共平面時為 59.1Å，在小角及廣角都有數個繞射峰，因此可計算得到 d-spacing 為 47.2Å，因此可得知化合物 D-I 的分子在層間是傾斜的，而其傾斜角為 37 度。而化合物 D-II 的分子長度透過模擬使分子為共平面時為 56.2Å，D-II 則為一典型的層列相，在小角處有一尖銳繞射峰，廣角處有一寬廣的峰，將小角的 2-theta 值 1.91 度經計算得到 d-spacing 為 40.1Å，雖然比分子長度（56.2Å）小，但比半分子長度稍長一些，且由於從 POM 所觀測到的紋理圖具有層列 A 相的特徵，推測 D-II 類似是屬於互相嵌入的層列 A 相。

(a)



(b)

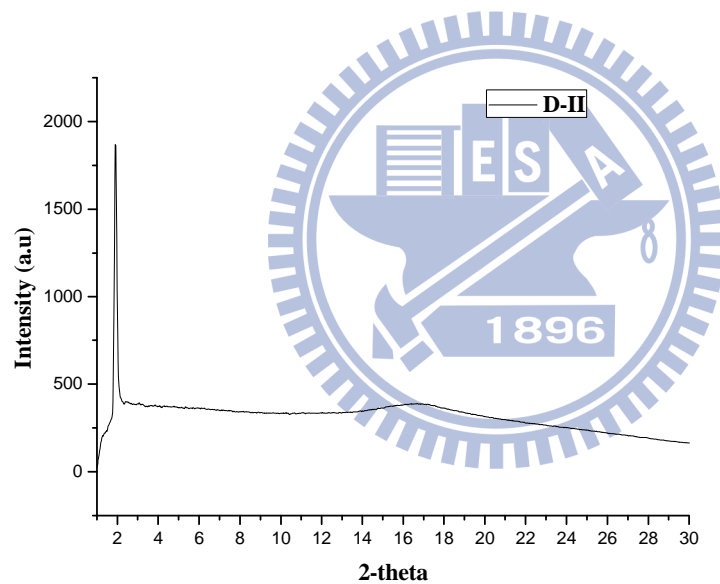


Fig.3-2-4.1 XRD 圖(a)化合物 D-I，(b) 化合物 D-II

Table 3-2-4.1 d-spacing 列表

Compound	Phase	Miller index	d-spacing/Å	Molecular length/Å	Tilt angle /°
D-I	SmC	100	47.2	59.1	37.0
		200	23.6		
D-II	SmAP	100	40.1	56.2	

3-3 棒狀分子 R-I 及 R-II 混摻並照光聚合之探討

前節中單獨將所合成的分子進行討論，本節將所合成出的棒狀分子 R-I 及 R-II 分別與 RM257、EHA、TMPTA、5CB、JC-1041XX 進行不同比例的混摻，並且照光聚合後，觀察其 POM、DSC，並且量測其光電性質。

3-3-1 混摻比例探討

混摻比例我們將 chiral dopant 分為兩大類，一類屬於二聚體 (dimmer)，一類屬於單分子 (single unit)。參考文獻^[1]後，固定光起始劑 (DMPAP)、單體 (RM257)、以及液晶 (JC-1041XX、5CB)，在混摻中，改變兩個參數(1)單體 (EHA、TMPTA) (2)自行開發之藍相液晶(chiral dopant)。混摻比例如下表：

I. R-I 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-I
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	610.73
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-I

MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	610.73
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89

II. R-II 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-II
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	686.82
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	R-II
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	686.82
Mol %	3.99	2.6	0.33	44.74	43.44	4.89

3-3-2 混摻後 POM 觀察以及熱性質探討

藉由偏光顯微鏡 (POM) 可量測混摻後液晶的相變化溫度，R 系列相轉移溫度整理於 Table 3-3-2.1，藉由這個表我們可以發現，不管是 R-I 或是 R-II 當作 chiral dopant 去做混摻，在照光聚合前，R/EHA 系列以及 R/TMPTA 系列都不能誘導出我們預期想得到的 Blue Phase，只能看見膽固醇相，如圖 Fig.3-3-2.1，因此我們無法在 Blue Phase 溫寬範圍下去做照光聚合，我們推測是由於棒狀分子不足以誘導出 Blue Phase，無法做後續光電量測，於是我們嘗試將結構改為二聚體分子，詳見下一節。

Table 3-3-2.1 R 系列相轉移溫度

Compound	Phase sequence (°C) ^a
R-I/EHA(uncuring)	Iso 52.1 N* <25
R-I/TMPTA(uncuring)	Iso 48.9 N* <25
R-II/EHA(uncuring)	Iso 60.6 N* <25

R-II/TMPTA(uncuring)	Iso 57.1 N* <25
----------------------	-----------------

^a 相轉移溫度(°C)由 POM 以 2°C/min 的速率測量, Cr = crystal state ; BP = blue phase ; Iso= isotropic phase ; N*= chiral nematic phase

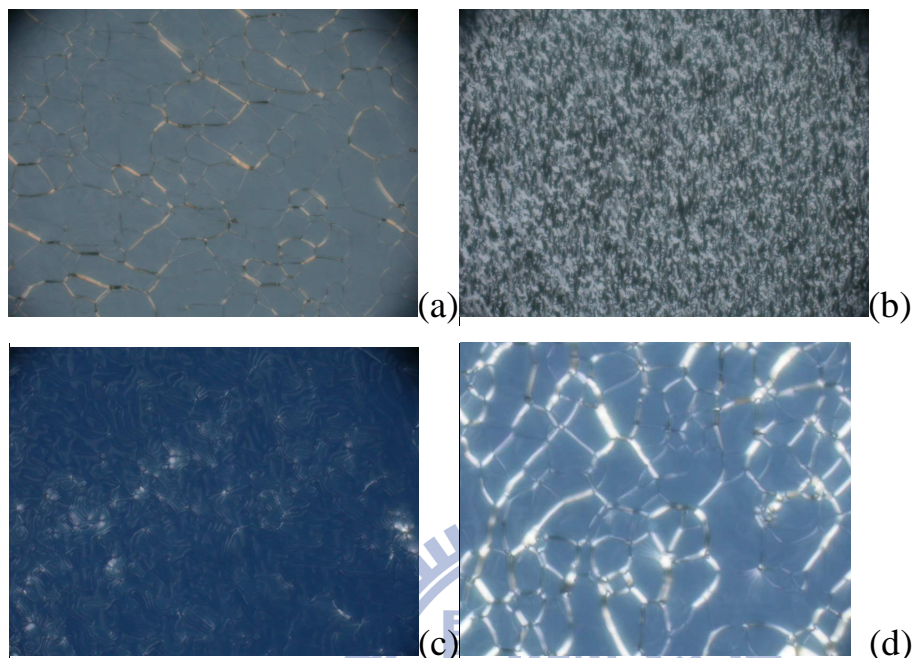


Fig.3-3-2.1 R 系列照光聚合前 POM 圖(a)R-I/EHA 照光聚合前
(b)R-I/TMPTA 照光聚合前(c)R-II/EHA 照光聚合前(d)R-II/TMPTA 照
光聚合前，皆僅觀察到膽固醇相

3-4 D-I、D-II 二聚體分子混摻並照光聚合之探討

前節中單獨將所合成的分子進行討論，本節將所合成出的二聚體分子 D-I 及 D-II 分別與 RM257、EHA、TMPTA、5CB、JC-1041XX 進行不同比例的混摻，並且照光聚合後，觀察其 POM、DSC，並且量測其光電性質。

3-4-1 混摻比例探討

混摻比例我們將 chiral dopant 分為兩大類，一類屬於二聚體

(dimmer)，一類屬於單一分子 (single unit)。參考文獻^[1]後，固定光起始劑 (DMPAP)、單體 (RM257)、以及液晶 (JC-1041XX、5CB)，在混摻中，改變兩個參數(1)單體 (EHA、TMPTA) (2)自行開發之藍相液晶(chiral dopant)。混摻比例如下表：

III. D-I 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-I
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	1039.25
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-I
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	1039.25
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45

IV. D-II 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-II
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	983.23
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	D-II
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	983.23
Mol %	3.99	2.6	0.33	45.96	44.66	2.45

3-4-2 混摻後 POM 觀察以及熱性質探討

藉由偏光顯微鏡 (POM) 可量測混摻後液晶的相變化溫度，D 系列相轉移溫度整理於 Table 3-4-2.1，藉由這個表我們可以發現，不管是 D-I 或是 D-II 當作 chiral dopant 去做混摻，在照光聚合前，D/EHA 系列以及 D/TMPTA 系列都不能誘導出我們預期想得到的 Blue Phase，

且分子與混摻物互容性極差，導致相分離情形嚴重，所以無法觀察其混摻後的液晶相，此現象是由於硬段太長溶解度極差且相轉移溫度太高，因此我們無法做照光聚合，我們推測是由於當掌性中心離結構中心越遠，越不容易誘導出 Blue Phase，但在這之前的四個結構，我們的掌性中心都是 chiral tail，於是我們改由將掌性中心放在結構的最中心，我們利用一個雙五環的掌性結構: isosorbide，將其放在結構中心，此一系列的結構將誘導出 Blue Phase，詳見下一節。

3-5 分子 I-1 與 I-2 混摻並照光聚合之探討

本節將所合成出的分子 I-1 及 I-2 分別與 RM257、EHA、TMPTA、5CB、JC-1041XX 進行不同比例的混摻，並且照光聚合後，觀察其 POM、DSC，並且量測其光電性質。

3-5-1 液晶混摻比例探討

混摻比例我們將 chiral dopant 分為兩大類，一類屬於二聚體 (dimmer)，一類屬於單分子 (single unit)。參考文獻^[1]後，固定光起始劑 (DMPAP)、單體 (RM257)、以及液晶 (JC-1041XX、5CB)，在混摻中，改變兩個參數(1)單體 (EHA、TMPTA) (2)自行開發之藍相液晶(chiral dopant)。混摻比例如下表：

V. I-1 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-1
--	-------	-------	-------	-----------	-----	-----

MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	554.67
Mol %	3.87	2.8	0.53	44.94	43.24	4.62
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-1
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	554.67
Mol %	3.79	2.8	0.75	43.84	44.14	4.69

VI. I-2 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-2
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	590.65
Mol %	4.01	2.6	0.73	44.74	43.03	4.89
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-2
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	590.65
Mol %	3.89	2.52	0.32	45.66	42.74	4.87

3-5-2 液晶混摻比例探討混摻後 POM 觀察以及熱性質探討

藉由偏光顯微鏡 (POM) 可量測液晶的相變化溫度，I 系列混摻後照光聚合前後之相轉移溫度整理於 Table 3-5-2.1，其中可看見 I/EHA 系列混摻物之相轉移溫度皆較 I/TMPTA 系列高，可見當混摻的單體壓克力基數目越多，則相轉移的溫度會越低，所以 I/TMPTA 系列的相轉移溫度會比 I/EHA 的相轉移溫度來的較低。越趨近於室溫的藍相，將有助於我們應用其在光電性質以及顯示器上。在適當的混摻比例下，藉由 POM 的觀察，我們可以觀察到在室溫下，I-1 的系列混摻，在尚未照光聚合前我們便可在室溫下觀察到 Blue Phase，如 Fig. 3-5-2.1。I-2 系列的混摻在尚未照光聚合前須再略高於室溫亦可觀察到藍相，如 Fig. 3-5-2.2。

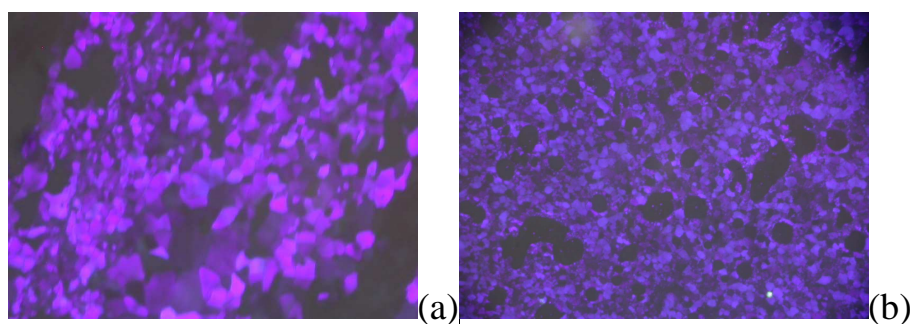


Fig. 3-5-2.1 I-1 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-1/EHA，尚未照光聚合前，(b)I-1/TMPTA，尚未照光聚合前，皆於室溫所觀察到的藍相。

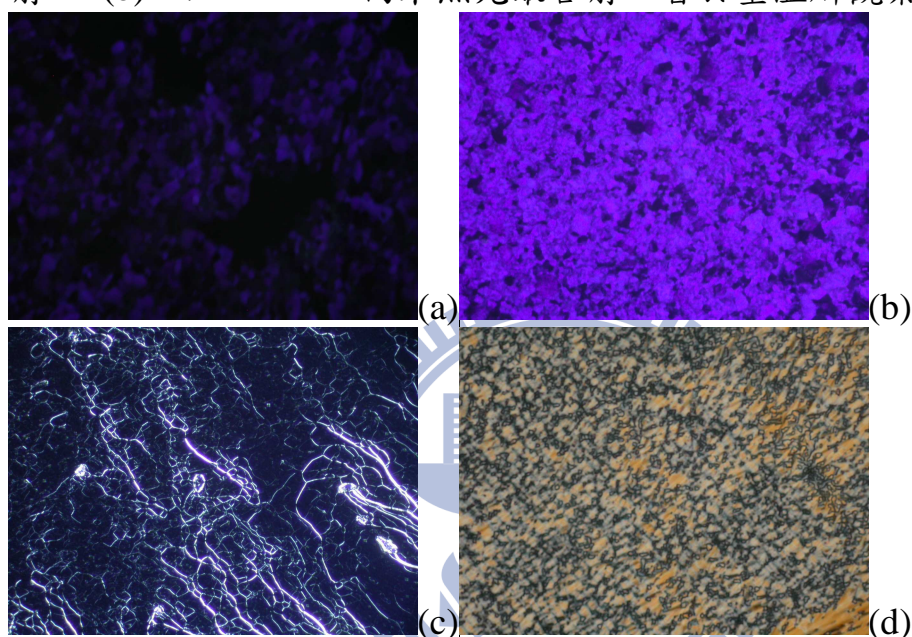


Fig. 3-5-2.2 I-2 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-2/EHA，32°C，尚未照光聚合前，(b)I-2/TMPTA，29°C，尚未照光聚合前，(c) I-2/EHA，尚未照光聚合前，室溫，(d) I-2/TMPTA，尚未照光聚合前，室溫

Table 3-5-2.1 I 系列相轉移溫度

Compound	Phase sequence (°C) ^a
I-1/EHA(uncuring)	Iso 28.1 BP 23.9 N* <0
I-1/TMPTA(uncuring)	Iso 28.3 BP 25.0 N* <0
I-2/EHA(uncuring)	Iso 39.8 BP 31.5 N* <0
I-2/TMPTA(uncuring)	Iso 34.5 BP 26.4 N* <0

I-1/EHA(curing)	Iso 40.6 BP <-20
I-1/TMPTA(curing)	Iso 42.6 BP <-20
I-2/EHA(curing)	Iso 39.0 BP <-20
I-2/TMPTA(curing)	Iso 45.0 BP <-20

^a 相轉移溫度(°C)由 POM 以 2°C/min 的速率測量, Cr = crystal state; BP = blue phase; Iso= isotropic phase; N*= chiral nematic phase

照光聚合後，我們可以明顯發現，當單體聚合成高分子後，可穩定液晶的藍相，使藍相的溫寬更為寬廣。對於 EHA 和 TMPTA 不同的兩種單體，對藍相溫寬的拉升也會有所不同。EHA 為雙壓克力基單體，而 TMPTA 為三壓克力基單體，照光聚合後，TMPTA 將溫寬拉寬的效果會較顯著，因為可以形成較為堅固的高分子網，對於穩定藍相更加有幫助。我們可藉由 Fig. 3-5-2.3 以及 Fig. 3-5-2.4 觀察到不同單體對聚合前後的藍相溫寬的影響。且在室溫，我們可以藉由 POM 觀察到 I-1 系列以及 I-2 系列在照光聚合後的藍相，溫寬都約大於 50 °C。如 Fig. 3-5-2.5 以及 Fig. 3-5-2.6 所示。

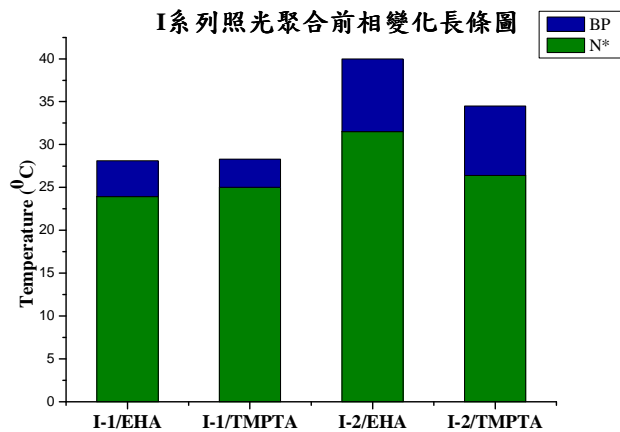


Fig. 3-5-2.3 I 系列照光聚合前降溫相轉移溫度

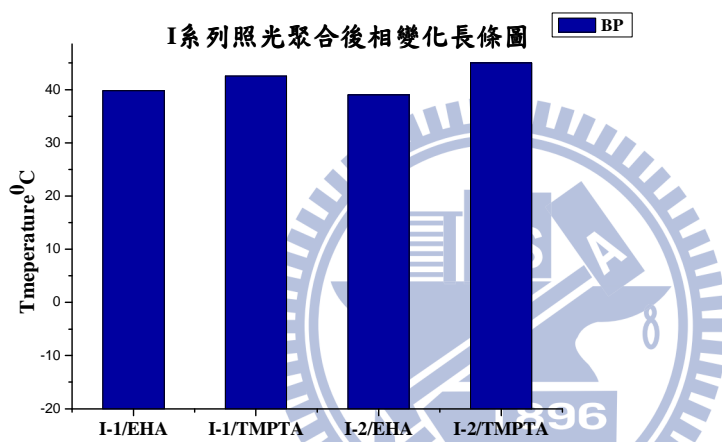


Fig. 3-5-2.4 I 系列照光聚合後降溫相轉移溫度

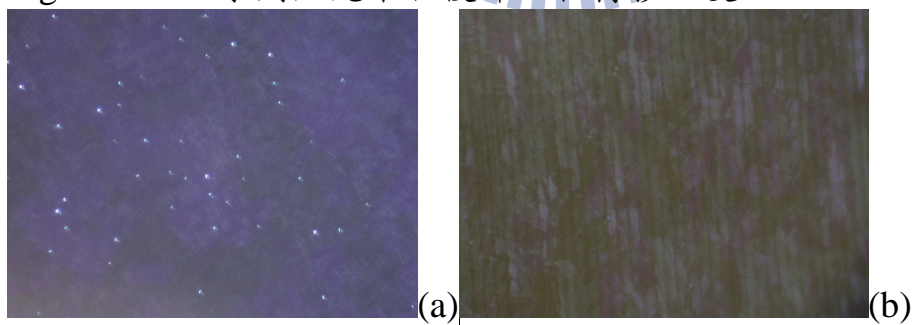


Fig. 3-5-2.5(a)室溫下，I-1/EHA 照光聚合後之藍相(b)室溫下，I-1/TMPTA 照光聚合後之藍相

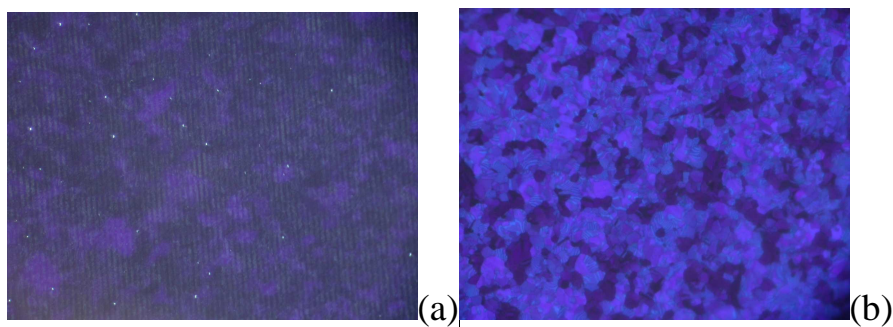


Fig. 3-5-2.6(a)室溫下，I-2/EHA 照光聚合後之藍相(b)室溫下，I-2/TMPTA 照光聚合後之藍相

3-5-3 光電量測

將 I 系列之混摻物在藍相溫寬範圍內以 UV-Vis 能量為 2.4mW/s 照光聚合 5 分鐘後,將其加熱至 isotropic 然後灌入 5 μ m 之 IPS 的液晶 cell 中，以頻率為 60Hz 在室溫下進行光電量測，雷射光源條件為 He-Ne 雷射，波長 633nm。

首先我們先針對 I-1/EHA 以及 I-1/TMPTA 照光聚合後的光電性質做 V-T curve(電壓-穿透度曲線)探討，背光值為 4160 μ W，條件為不具有偏光片以及空 cell，cell 為 IPS。穿透度定義為:實際值/背光值 *100%。

詳細資料見 Fig. 3-5-3.1 及 Fig. 3-5-3.2：

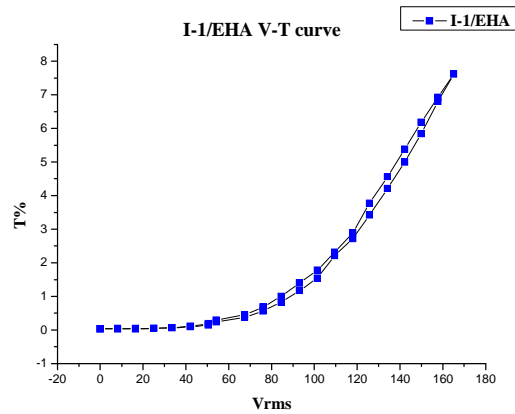


Fig. 3-5-3.1 I-1/EHA V-T curve

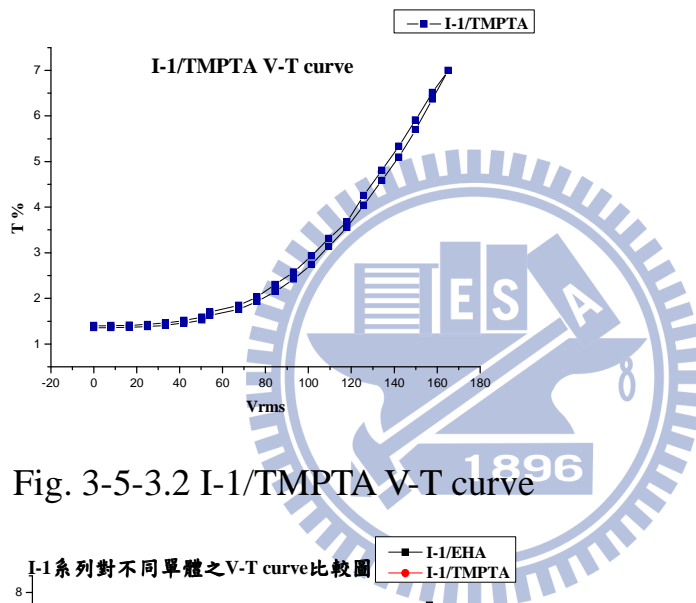


Fig. 3-5-3.2 I-1/TMPTA V-T curve

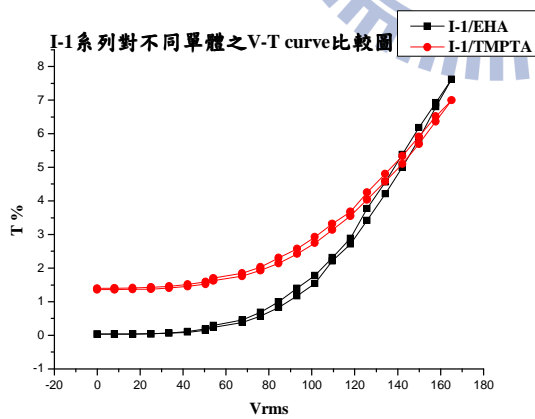


Fig. 3-5-3.3 I-1 系列對於不同單體之 V-T curve

我們將兩種不同單體的混摻數據歸納於 Fig. 3-5-3.3，我們可以發現，雖然我們無法測得飽和電壓，但是對於這兩種單體而言，EHA

混摻可得到的暗態較佳，且在可測得的最大電壓下，EHA 之穿透度亦較大。接著我們針對 I-2 系列對於兩種不同單體之 V-T curve 做討論，詳細資料見 Fig. 3-5-3.4 及 Fig. 3-5-3.5，並將其歸納於 Fig. 3-5-3.6。

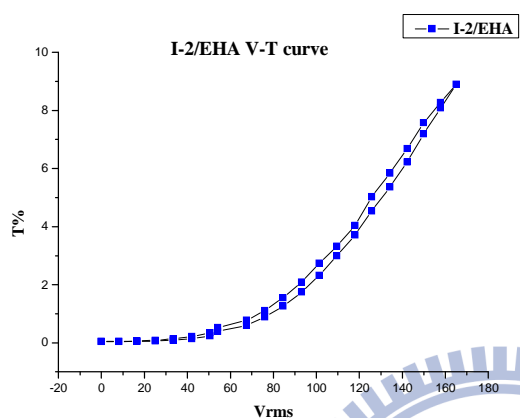


Fig. 3-5-3.4 I-2/EHA V-T curve

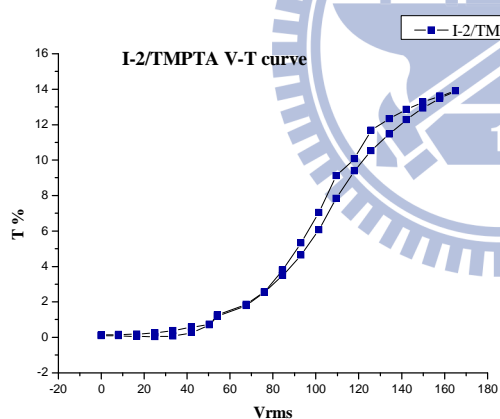


Fig. 3-5-3.5 I-2/TMPTA V-T curve

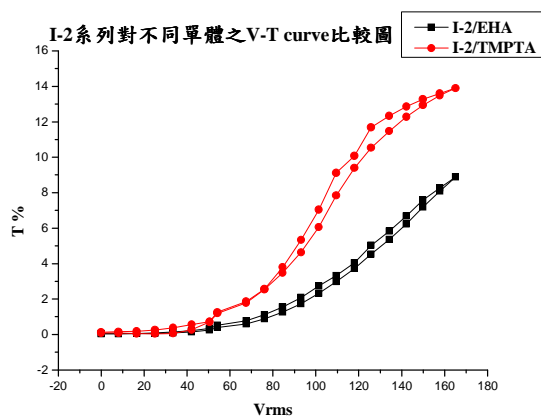


Fig. 3-5-3.6 I-2 系列對於不同單體之 V-T curve

由以上 V-T curve 我們可以得知，對於不同單體而言，對 I-2 系列混摻的影響較明顯，在我們可測得最大電壓下，TMPTA 單體混摻得到的穿透度較 EHA 單體混摻來得大，相較於 I-1 系列，此差異性較為明顯。接著我們將 I 系列作比較並且說明，見 Fig. 3-5-3.7。

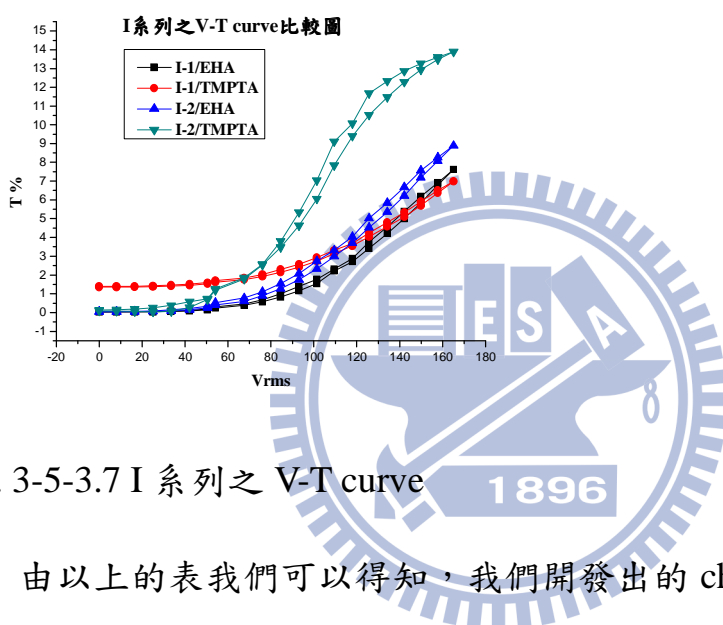


Fig. 3-5-3.7 I 系列之 V-T curve

由以上的表我們可以得知，我們開發出的 chiral dopant I-1 以及 I-2 混摻並且照光聚合後，在可量測之最大電壓範圍下，無法觀察到飽和電壓。但在可測得的最大電壓之下，I-2/TMPTA 有最佳暗態以及最大穿透度。

3-6 二聚體分子 I-D-1 與 I-D-2 混摻並照光聚合之探討

本節將所合成出的分子 I-D-1 及 I-D-2 分別與 RM257、EHA、TMPTA、5CB、JC-1041XX 進行不同比例的混摻，並且照光聚合後，觀察其 POM、DSC，並且量測其光電性質。

3-6-1 液晶混摻比例探討

混摻比例我們將 chiral dopant 分為兩大類，一類屬於二聚體 (dimmer)，一類屬於單分子 (single unit)。參考文獻^[1]後，固定光起始劑 (DMPAP)、單體 (RM257)、以及液晶 (JC-1041XX、5CB)，在混摻中，改變兩個參數(1)單體 (EHA、TMPTA) (2)自行開發之藍相液晶(chiral dopant)。混摻比例如下表：

VII. I-D-1 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-1
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	1023.17
Mol %	3.93	2.66	0.54	45.77	44.68	2.42
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-1
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	1023.17
Mol %	3.91	2.63	0.37	44.73	43.40	2.44

VIII. I-D-2 系列：

	TMPTA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-2
MW	296.32	586.63	256.3	323.9	249.35	1095.13
Mol %	3.96	2.71	0.34	45.63	44.84	2.4
	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041XX	5CB	I-D-2
MW	184.28	586.63	256.3	323.9	249.35	1095.13
Mol %	3.94	2.71	0.34	45.63	44.84	2.54

3-6-2 液晶混摻比例探討混摻後 POM 觀察以及熱性質探討

藉由偏光顯微鏡 (POM) 可量測液晶的相變化溫度，I-D 系列混摻後照光聚合前後之相轉移溫度整理於 Table 3-6-2.1，其中可看見

I-D/EHA 系列混摻物之相轉移溫度皆較 I-D/TMPTA 系列高，可見當混摻的單體壓克力基數目越多，則相轉移的溫度會越低，所以 I-D/TMPTA 系列的相轉移溫度會比 I-D/EHA 的相轉移溫度來的較低。越趨近於室溫的藍相，將有助於我們應用其在光電性質以及顯示器上。在適當的混摻比例下，藉由 POM 的觀察，我們可以觀察到，I-D 的系列混摻，在尚未照光聚合前我們便可觀察到 Blue Phase，如 Fig. 3-6-2.1 以及 Fig. 3-6-2.2。在尚未照光聚合前，我們可以發現，I-D-1 系列的在室溫以上即可觀察到固體的析出，但是 I-D-2 系列卻沒有此現象，此現象是由於 I-D-1 系列結構上是 dimmer，且硬段具有八個環，互容性較差，但是 I-D-2 系列結構上雖然是 dimmer，但據有極性官能基能夠增加其與其他液晶的互容性，固體析出的情形便可改善。

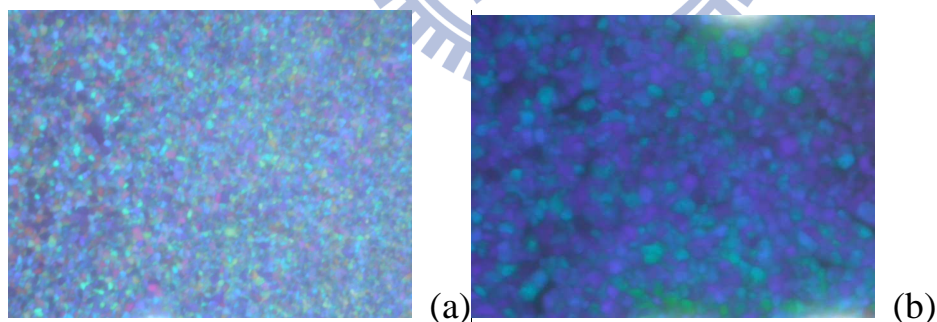


Fig. 3-6-2.1 I-D-1 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-D-1/EHA，40°C，尚未照光聚合前，(b)I-D-1/TMPTA，39°C，尚未照光聚合前。

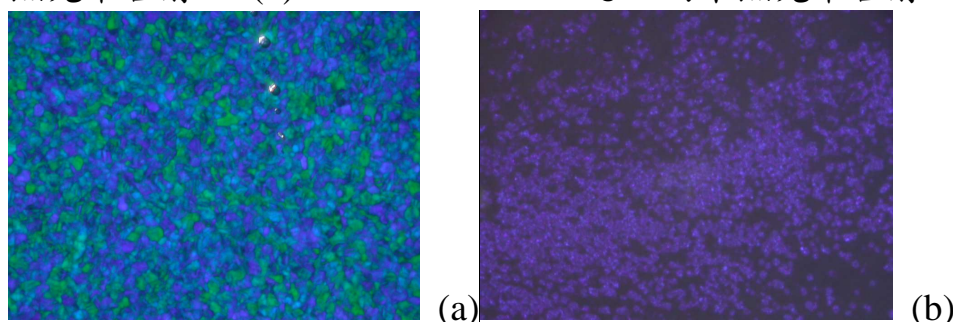


Fig. 3-6-2.2 I-D-2 系列於液晶相時 POM 圖(a)I-D-2/EHA，41°C，尚未照光聚合前，(b)I-D-2/TMPTA，41°C，尚未照光聚合前。

照光聚合前，(b)I-D-2/TMPTA，38°C 尚未照光聚合前

Table 3-6-2.1 I-D 系列相轉移溫度

Compound	Phase sequence (°C) ^a
I-D-1/EHA(uncuring)	Iso 42.2 BP 32.8 N* 30.6 Cr
I-D-1/TMPTA(uncuring)	Iso 41.2 BP 31.8 N* 26.3 Cr
I-D-2/EHA(uncuring)	Iso 48.8 BP 41.3 N* <25
I-D-2/TMPTA(uncuring)	Iso 39.5 BP 30.9 N* <25
I-D-1/TMPTA(curing)	Iso 53.1 BP 29.0 N* <0
I-D-2/EHA(curing)	Iso 45.8 BP 27.8 N* <0
I-D-2/TMPTA(curing)	Iso 51.5 BP 18.2 N* <0

^a 相轉移溫度(°C)由 POM 以 2°C/min 的速率測量，Cr = crystal state；BP = blue phase；Iso= isotropic phase；N*= chiral nematic phase

照光聚合後，我們可以明顯發現，當單體聚合成高分子後，可穩定液晶的藍相，使藍相的溫寬更為寬廣。對於 EHA 和 TMPTA 不同的兩種單體，對藍相溫寬的拉升也會有所不同。EHA 為雙壓克力基單體，而 TMPTA 為三壓克力基單體，照光聚合後，TMPTA 將溫寬拉寬的效果會較顯著。我們可藉由 Fig. 3-6-2.3 以及 Fig. 3-6-2.4 觀察到不同單體對聚合前後的藍相溫寬的影響，因為可以形成較為堅固的高分子網，對於穩定藍相更加有幫助。我們可以藉由 POM 觀察到 I-D-1 系列以及 I-D-2 系列的藍相。如 Fig. 3-6-2.5。但由於 I-D-1 系列

掌性分子結構硬段過長，與混摻物互容性不佳，照光聚合前後析出現象嚴重，尤其是 I-D-1/EHA 現象更為嚴重，照光聚合前後析出現象嚴重，無法進行光電量測，I-D-2/TMPTA 在照光聚合後，則可將藍相溫度拉至趨近室溫，以下將探討其光電性質。

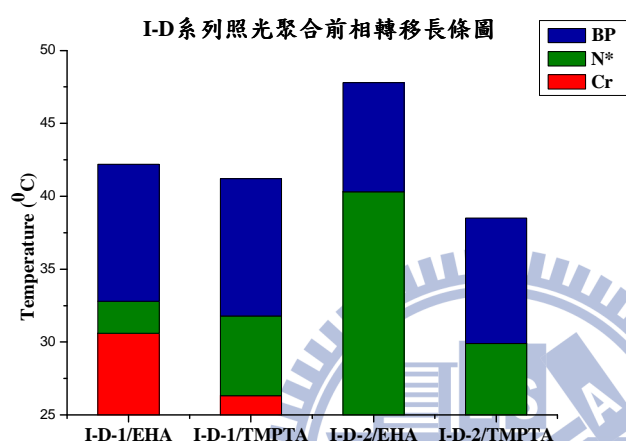


Fig. 3-6-2.3 I-D 系列照光聚合前降溫相轉移溫度

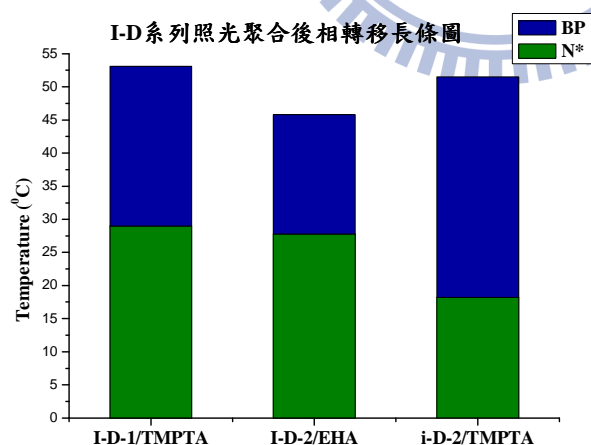


Fig. 3-6-2.4 I-D 系列照光聚合後降溫相轉移溫度

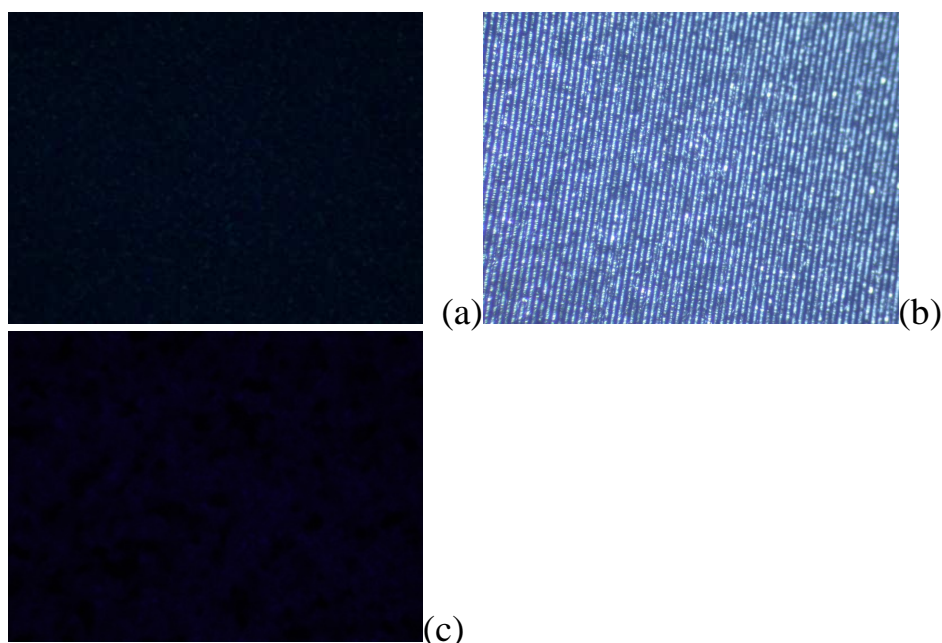


Fig. 3-6-2.5 (a)I-D-1/TMPTA 照光聚合後之藍相(b)I-D-2/TMPTA 照光聚合後之藍相(c)I-D-2/EHA 照光聚合後之藍相

3-6-3 光電量測

將 I-D 系列之混摻物在藍相溫寬範圍內以 UV-Vis 能量為 2.4mW/s 照光聚合 5 分鐘後,將其加熱至 isotropic 然後灌入 5 μ m 之 IPS 的液晶 cell 中,以頻率為 60Hz 在室溫下進行光電量測,雷射光源條件為 He-Ne 雷射,波長 633nm。

首先我們先針對 I-D-1/EHA 以及 I-D-1/TMPTA 照光聚合後的光電性質做 V-T curve(電壓-穿透度曲線)探討,背光值為 4160 μ W,條件為不具有偏光片以及空 cell, cell 為 IPS。穿透度定義為:實際值/背光值*100%。但由於 I-D-1/TMPTA 之混摻藍相大於室溫,無法進一步做 V-T 量測, I-D-1/EHA 之混摻則是在上小節提到其互溶性太差,在室溫下析出現象嚴重,所以我們將討論 I-D-2/TMPTA 混摻之 V-T

curve，由於 I-D-2/TMPTA 混摻並且照光聚合後，在室溫下可以觀察到 Blue Phase，以下是其 V-T curve，見 Fig. 3-6-3.1：

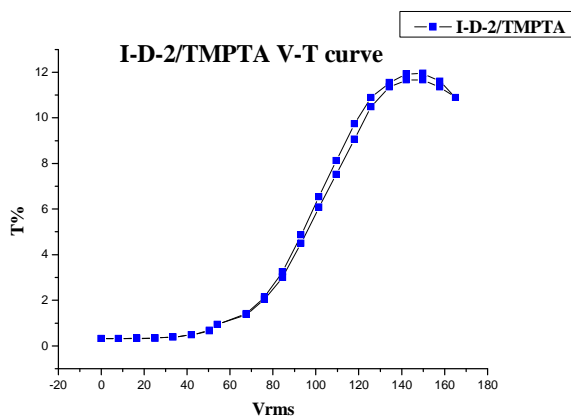


Fig. 3-6-3.1 I-D-2/TMPTA 之 V-T curve

由上表我們可以發現，當 I-D-2/TMPTA 做混摻時，在 124 Vrms 我們可以測得最大穿透度，我們將討論應答時間，應答時間可參照下表：

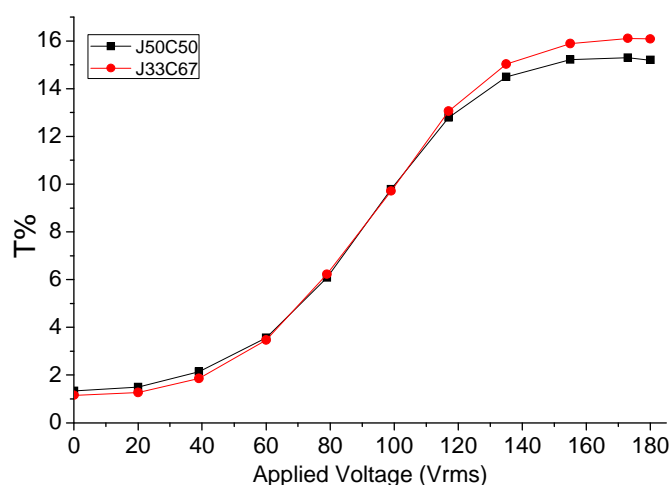
response time (ms)	
rise time (ms)	fall time (ms)
1.62	
0.23	1.39

3-7 自行開發藍相液晶材料與文獻藍相液晶材料之比較

本實驗在完成自行開發之藍相液晶材料後，亦與文獻之材料做了光電特性的比較。

mol%	EHA	RM257	DMPAP	JC-1041 XX	5CB	ZLI-4572
J50C50	3.9	2.61	0.36	43.23	44.1	4.89
J33C67	4.04	2.57	0.38	28.33	58.23	4.79

以上為本文獻之混摻比例 J50C50 就與本篇的混摻比例相似，我們將其光電性質比較。



	飽和電壓 (Vrms)	rise time (ms)	fall time (ms)	response time (ms)
J50C50	126	0.59	0.42	1.02
J33C67	130	0.65	0.33	0.97

由上表我們可知，文獻之飽和電壓較本論文開發之藍相液晶之飽和電壓較為偏高，但其應答速度較快。

3-8 結論

本實驗開發出 8 個具有掌性中心的 chiral dopant 並將其作混摻並照光聚合，我們得知，將掌性中心放在分子結構外側時較難在混摻時誘導出 Blue Phase，但我們若是將掌性中心放在分子結構中心，即使 chiral dopant 本身不具任何液晶相，但也能在混摻並照光聚合後，得到寬廣的藍相溫度寬度。

由於目前藍相液晶的飽和電壓已經驅動電壓都較為偏高，不同的照光聚合單體及 chiral dopant 對於藍相溫度寬度以及驅動電壓都有影

響。我們期望開發出的 chiral dopant 在混摻並且照光聚合後可以將藍相溫度寬度範圍降至室溫，並且降低其驅動電壓。在本實驗室可量測的電壓範圍之下，本實驗室成功做出一組 I-D-2/TMPTA 系列分子在照光聚合後可測到飽和電壓並在室溫下可看見藍相。我們可知，對於掌性中心在分子結構中間的 chiral dopant，雙聚體分子的光電性質會比單一小分子的性質來的較佳，但是藍相溫度會來得較為偏高。

3-9 Future work

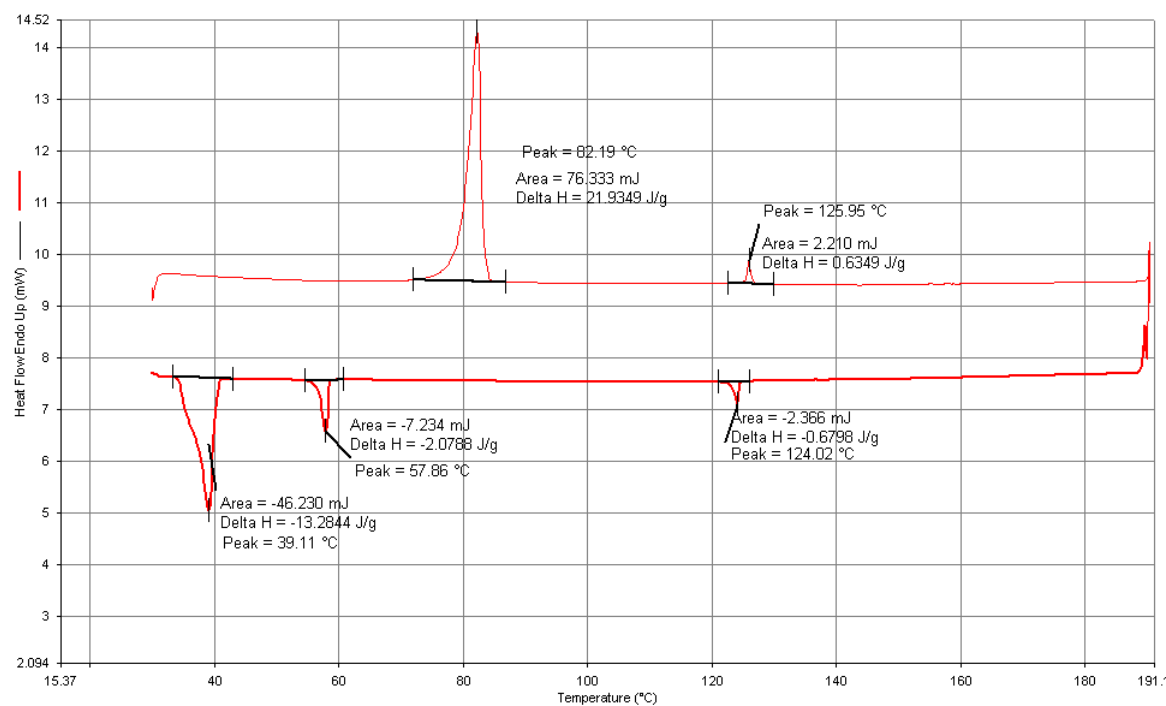
- 1.本實驗室未來將開發具有反應型單體之 chiral dopant，以解決 chiral dopant 與單體之間之互溶性。
- 2.本實驗室未來將會做 double chiral 之 mixture，以有效降低飽和電壓，但尚有藍相溫寬的問題尚待克服。

參考文獻

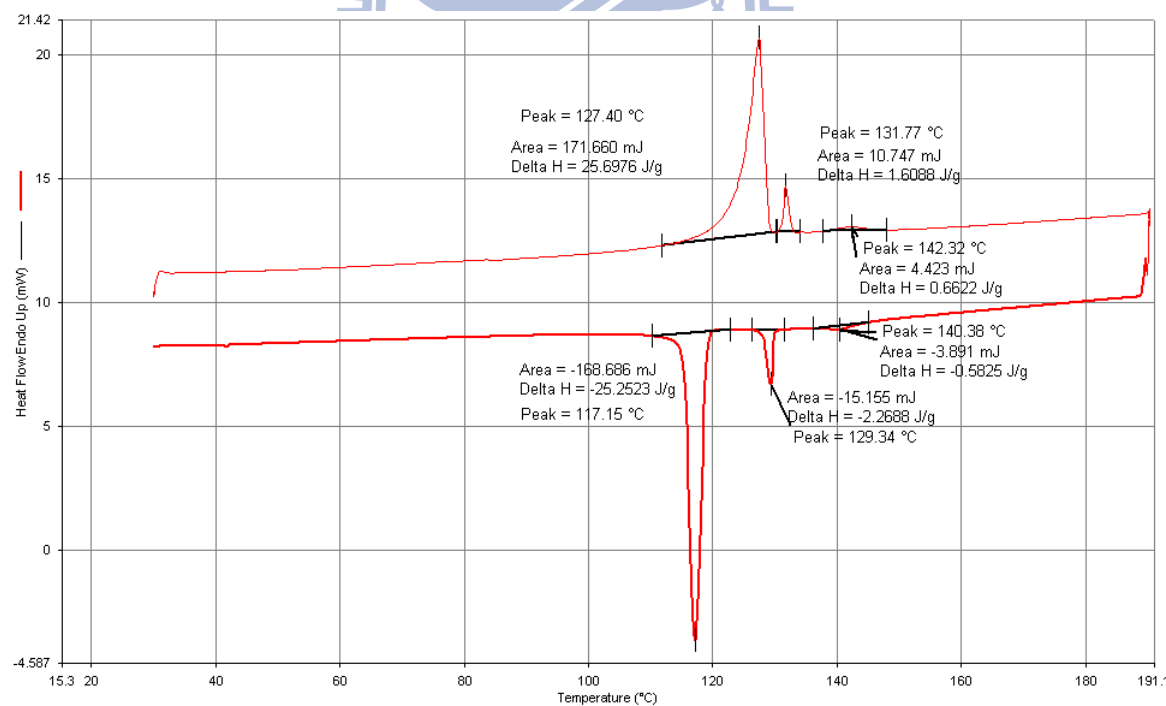
- [1] R. B. Meyer, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. (Fr.) Lett.*, 1975, **36**, L 69.
- [2] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**, L 729.
- [3] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* 1980, **36**, 899.
- [4] A. Yoshizawa and H. Iwamochi, *Appl. Phys. E.*, 2008, 1, 111801.
- [5] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T.Kajiyama, *Nature materials*, 2002, 1, 64.
- [6] A. Yoshizawa, M. Sato, *Adv. Mater.* 2007, 19, 4145.
- [7] H. Yang, *Adv. Mater.* 2009, **21**, 1.
- [8] H. J. Coles, M. N. Pivnenko, *Nature*, 2005, **436**, 18.
- [9] C. V. Yelamaggad, V. P. Tamilenthir, D. S. S. Rao, G. G. Nair and S. K. Prasad, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2906.
- [10] S.-W. Choi, S.-I. Yamamoto, Y. Haseba, H. Higuchi and H. Kikuchi, *App. Phys. Lett.* 2008, **92**, 043119.
- [11] H. J. Coles, M. N. Pivnenko, *Nature*, 2005, **436**, 18.
- [12] C. V. Yelamaggad, V. P. Tamilenthir, D. S. S. Rao, G. G. Nair and S. K. Prasad, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2906.
- [13] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang and T.Kajiyama, *Nature materials*, 2002, 1, 64.

附錄 A

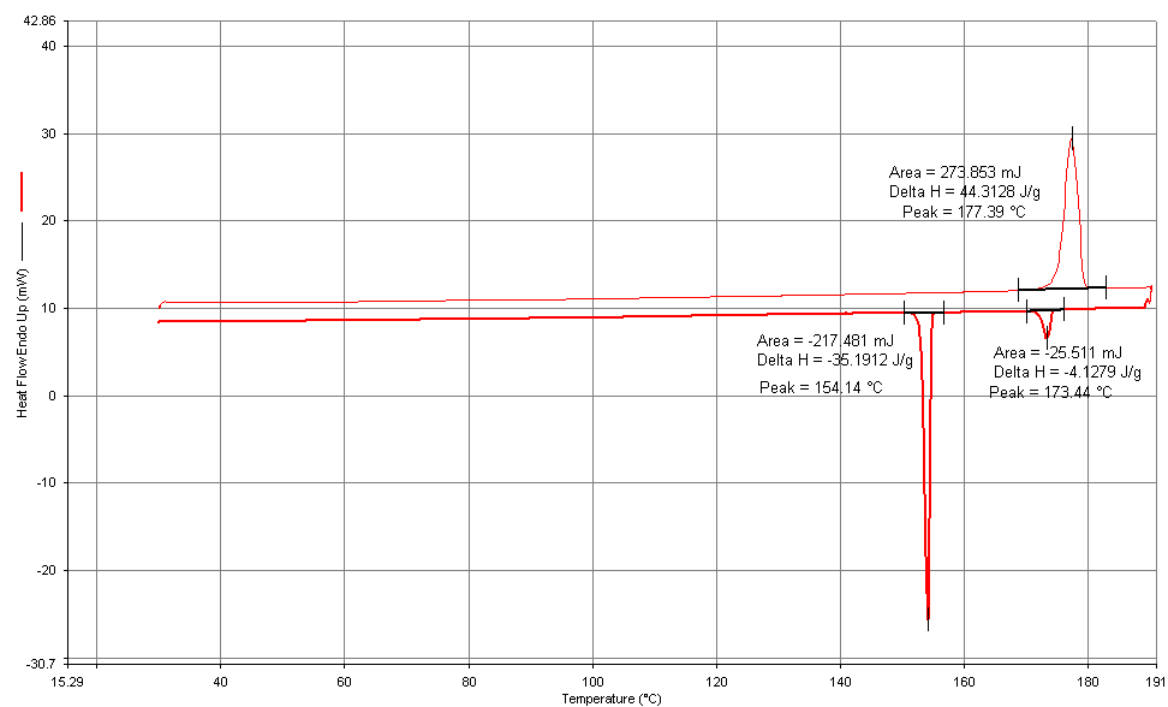
R-II



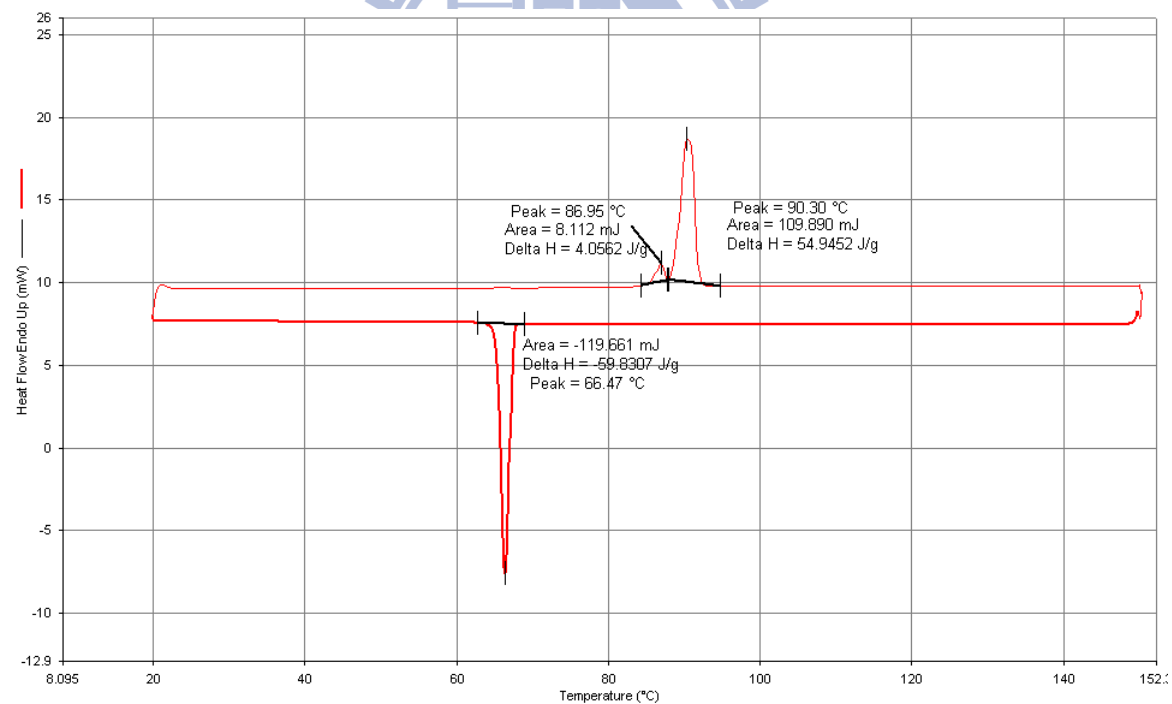
D-I



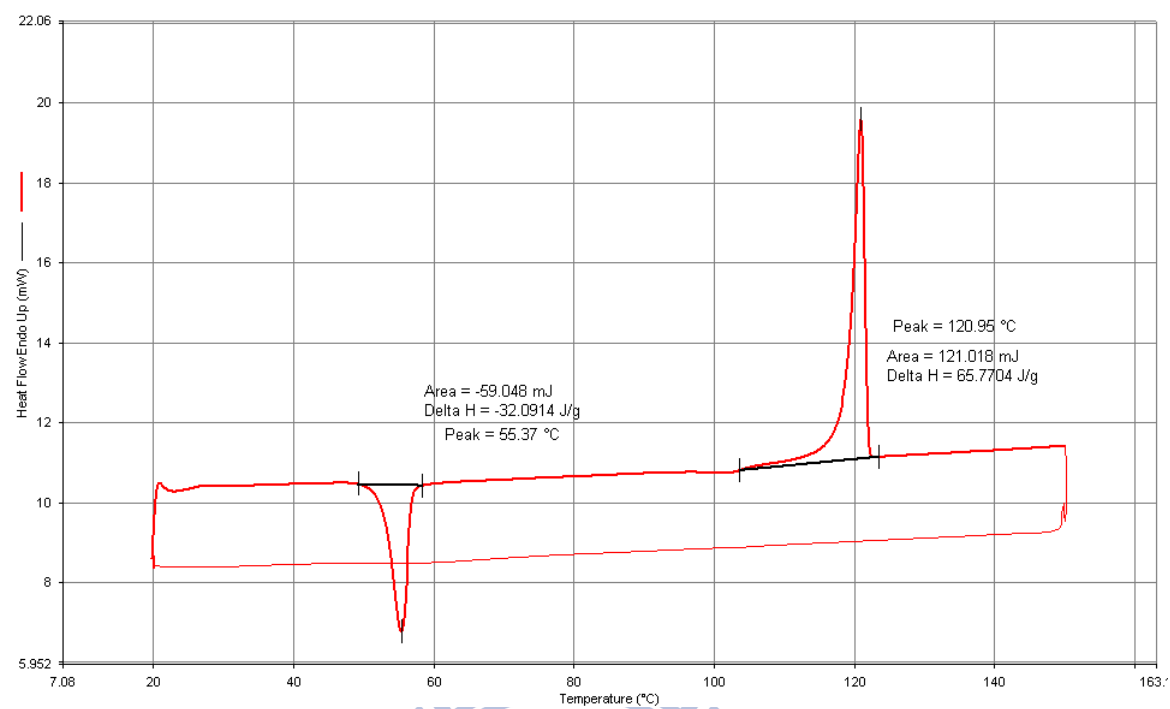
D-II



I-1

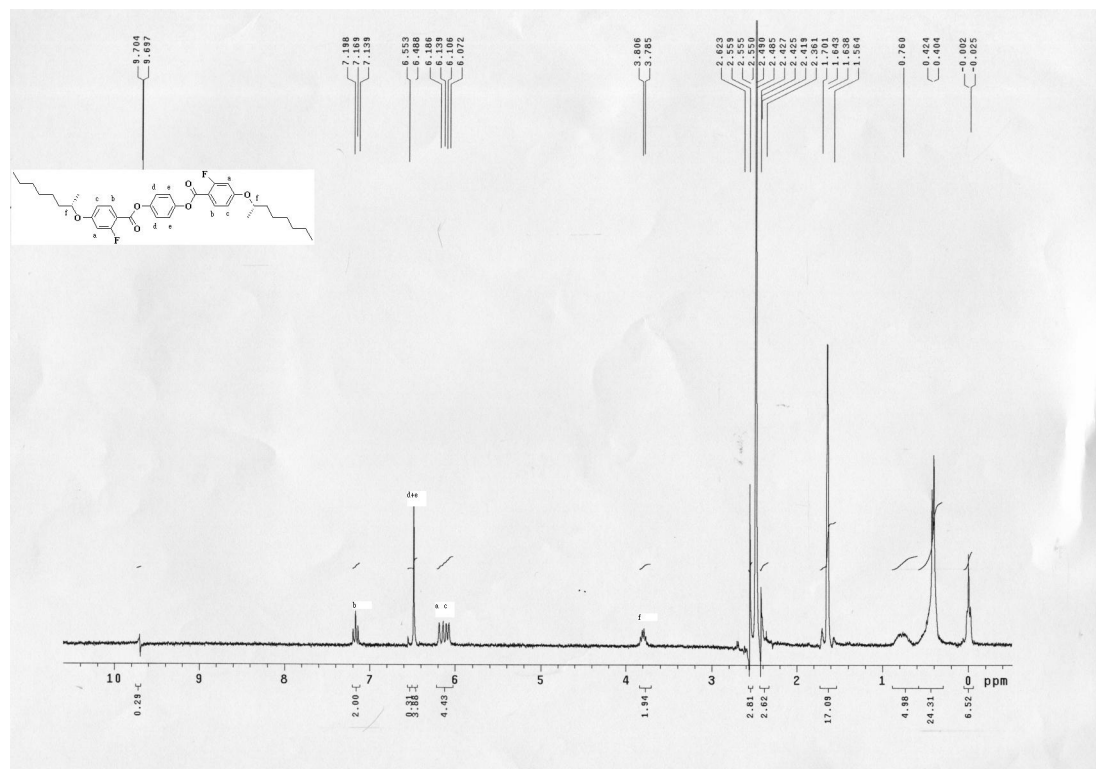


I-D-1

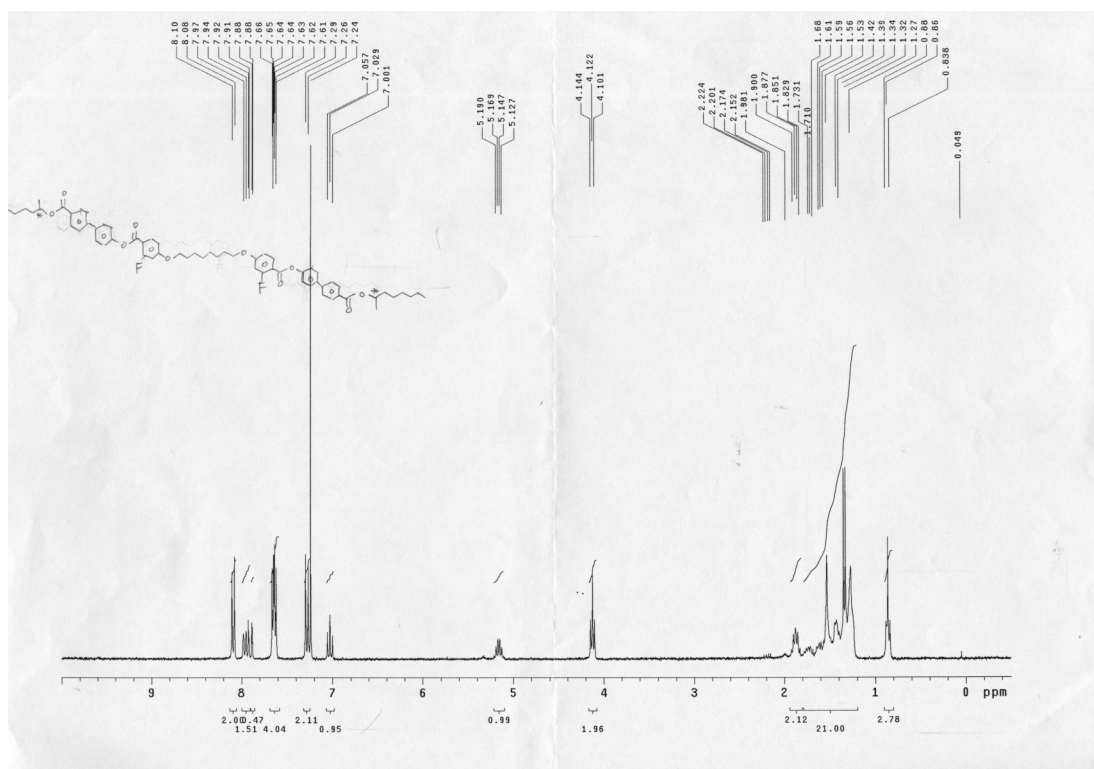


附錄 B

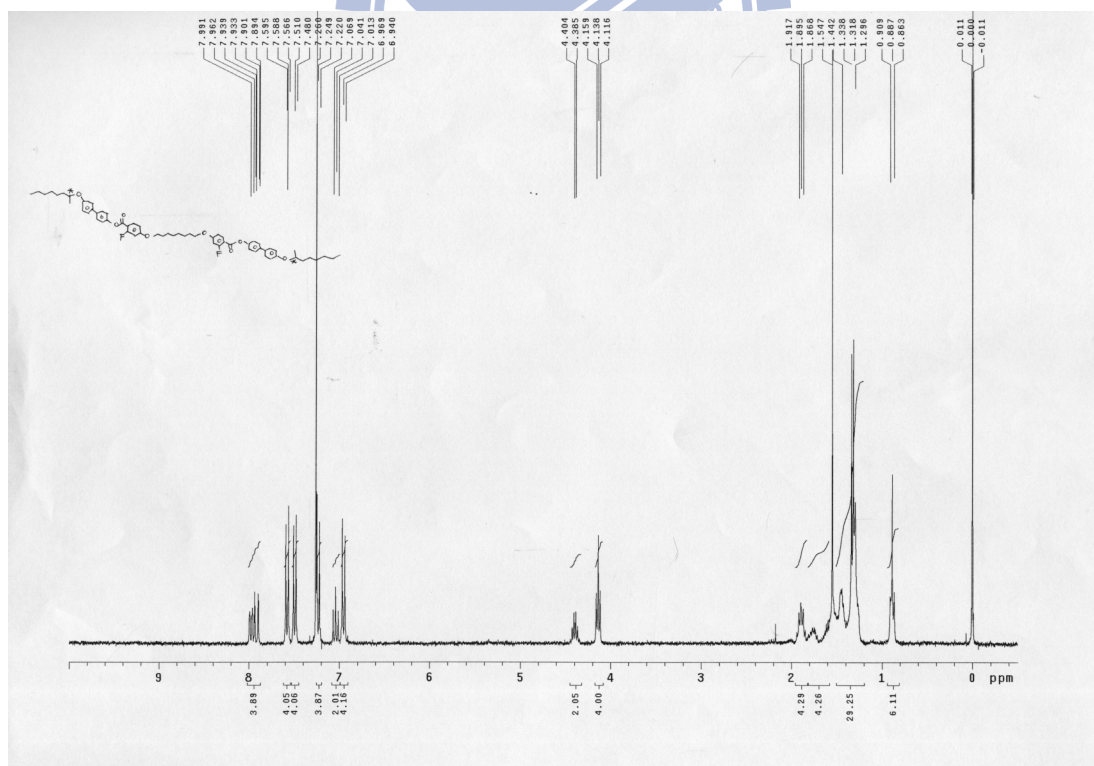
化合物 R-I



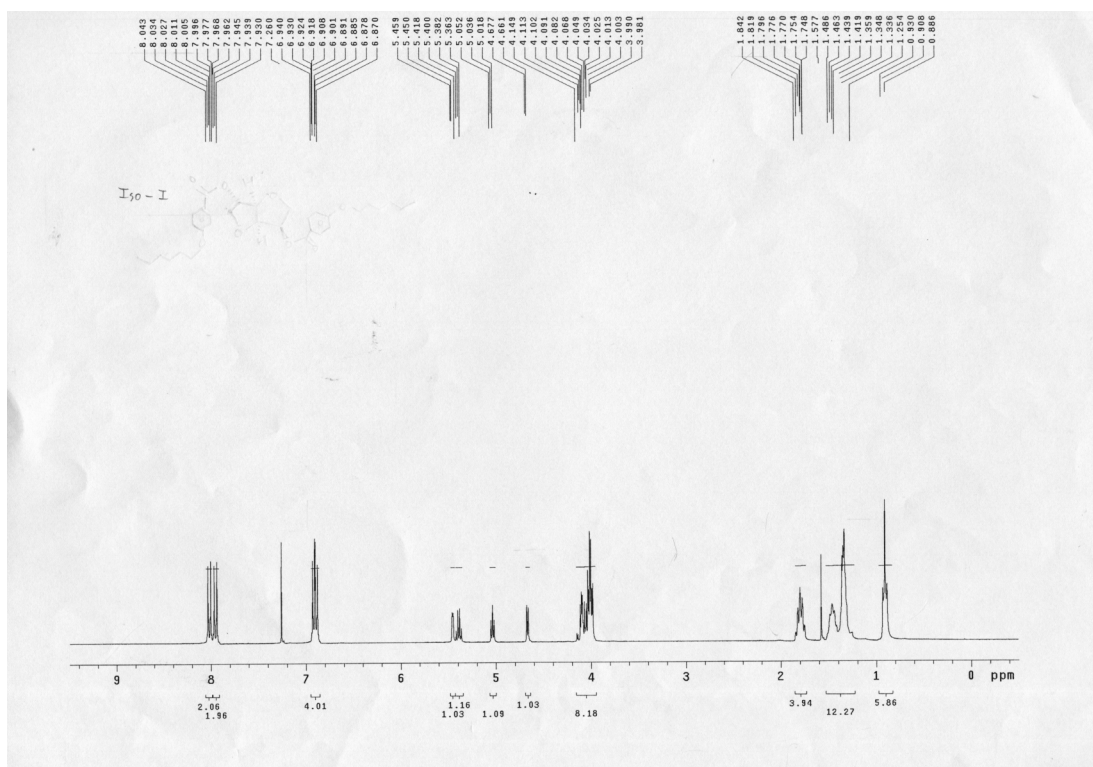
化合物 D-I



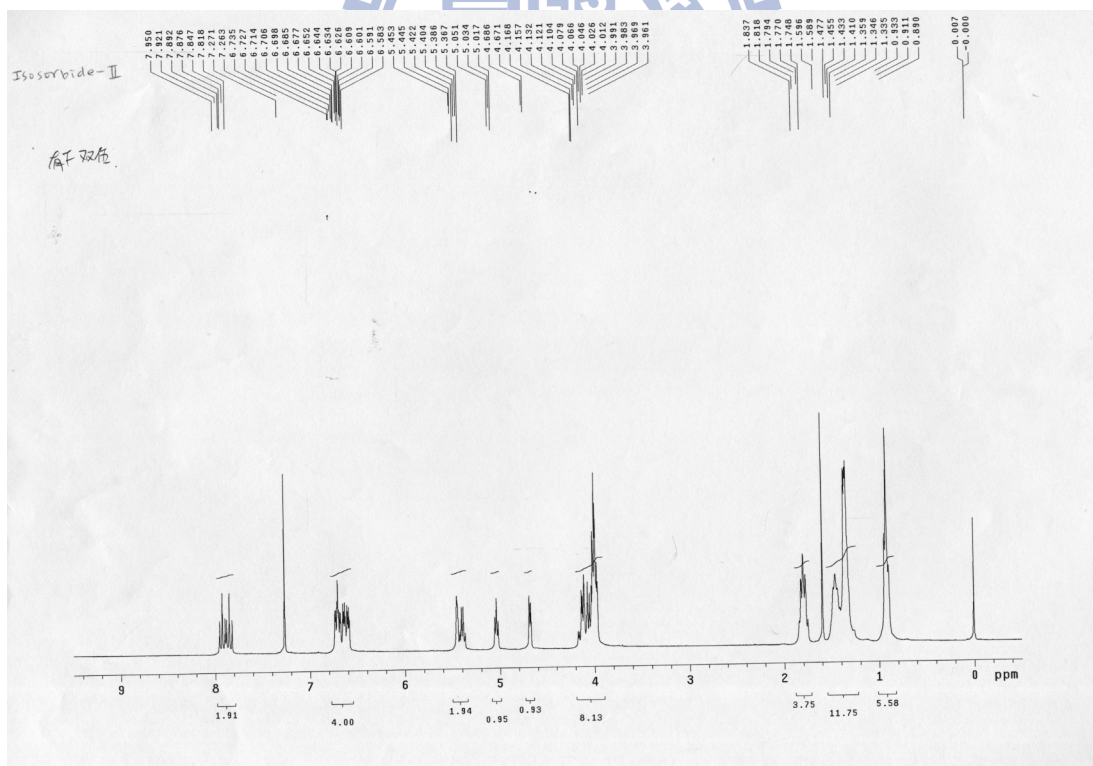
化合物 D-II



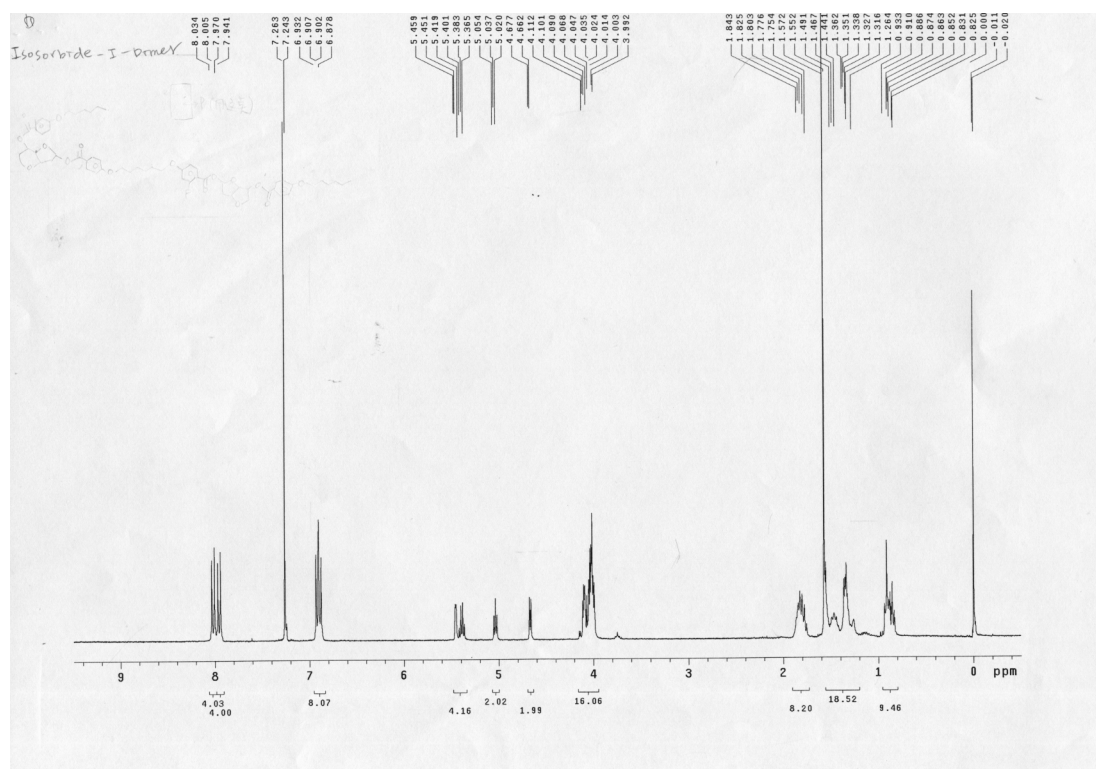
化合物 I-1



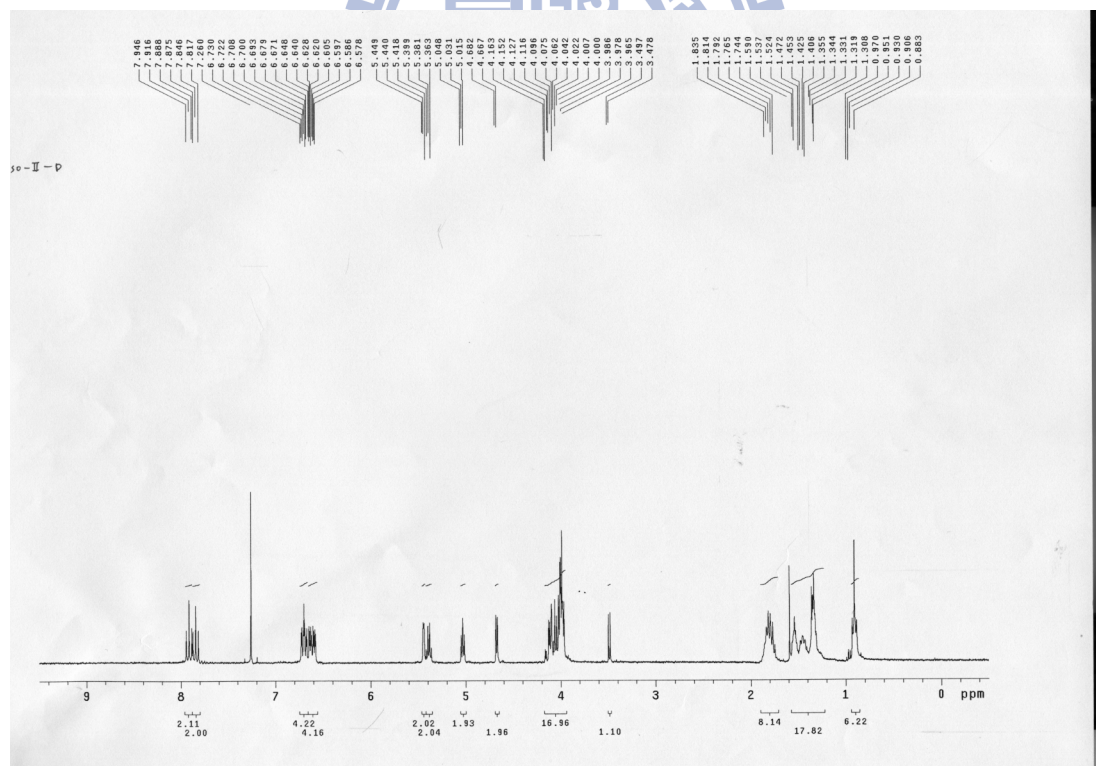
化合物 I-2



化合物 I-D-1



化合物 I-D-2



附錄 C

化合物 R-I 之 EA

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: 鍾沛霖		中心編號: 990459	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: R-I			
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.	—	70.99	7.40
2.	—	71.02	7.27
3.			
4.			
推測值:	—	70.80	7.26
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.43	71.45	6.72
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: 謝有容

技術員簽章: 技士李蕊明

化合物 R-II 之 EA

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: 鍾沛霖		中心編號: 990461	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: R-II			
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.	—	72.99	7.12
2.	—	73.63	6.99
3.			
4.			
推測值:	—	73.45	7.04
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.43	71.45	6.72
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: 謝有容

技術員簽章: 技士李蘊明

化合物 D-I 之 EA

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：黃煜證		中心編號：990328	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：Dimer			
收件日期：99 年 2 月 24 日 完成日期：99 年 3 月 3 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	73.98	7.32
2.	—	73.77	7.04
3.			
4.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.43	70.92	6.50
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：99 年 3 月 5 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

化合物 D-II 之 EA

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: 鍾沛霖		中心編號: 990460	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: D-II			
收件日期: 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.	—	75.64	7.29
2.	—	75.56	7.41
3.			
4.			
推測值:	—	75.74	7.38
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.43	71.45	6.72
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: 謝有容

技術員簽章: 技士李慈明

化合物 I-1 之 EA

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：黃煜證		中心編號：990325	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：ISO-I			
收件日期：99 年 2 月 24 日 完成日期：99 年 3 月 3 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	69.46	7.61
2.	—	69.30	7.64
3.			
4.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.43	70.92	6.50
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：99 年 3 月 5 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

化合物 I-2 之 EA

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：黃煜證		中心編號：990327	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：ISO-II			
收件日期：99 年 2 月 24 日 完成日期：99 年 3 月 3 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	65.06	6.94
2.	—	65.02	7.18
3.			
4.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.43	70.92	6.50
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：99 年 3 月 5 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

化合物 I-D-1 之 EA

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：黃煜證		中心編號：990329	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：ISO-I-D			
收件日期：99 年 2 月 24 日 完成日期：99 年 3 月 3 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	68.16	7.21
2.	—	68.13	6.97
3.			
4.			
推測值：			
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.43	70.92	6.50
建議：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：99 年 3 月 5 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 I-D-2 之 EA

國立交通大學應用化學系

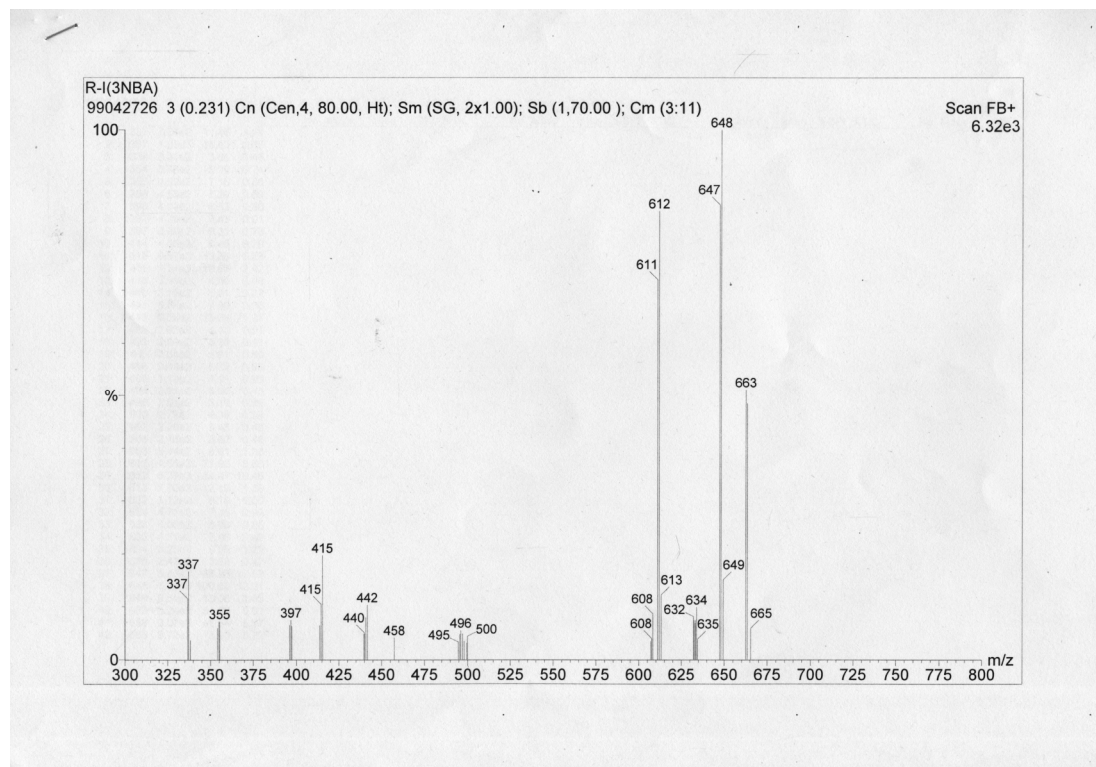
元素儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名: 鍾沛霖		中心編號: 990462	
服務單位: 交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號: ISO-II-D			
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.	—	63.60	6.20
2.	—	63.48	6.03
3.			
4.			
推測值: —			
本日所使用之 Standard: A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	©N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值:	10.36	71.09	6.71
測出值:	10.43	71.45	6.72
建議:			
費用核算: NCH: 800 元			
報告日期: 99 年 4 月 26 日			

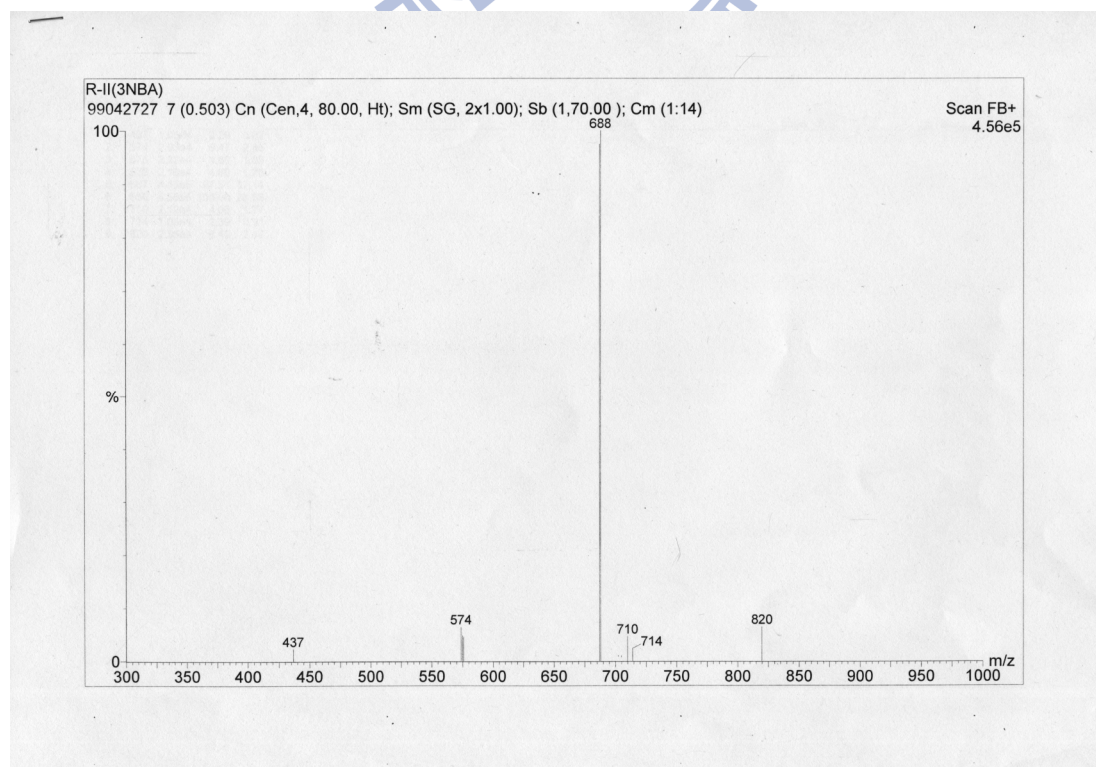
儀器負責人簽章: 謝有容 技術員簽章: 技士李慈明

附錄 D

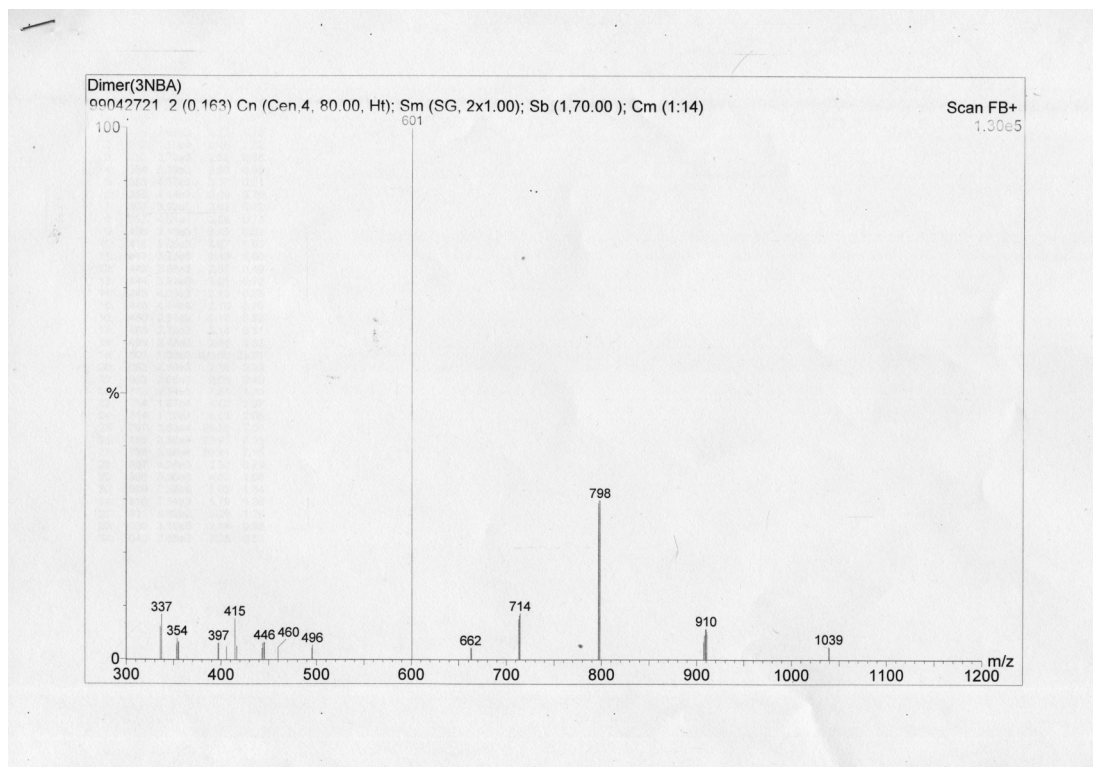
化合物 R-I 之 MS



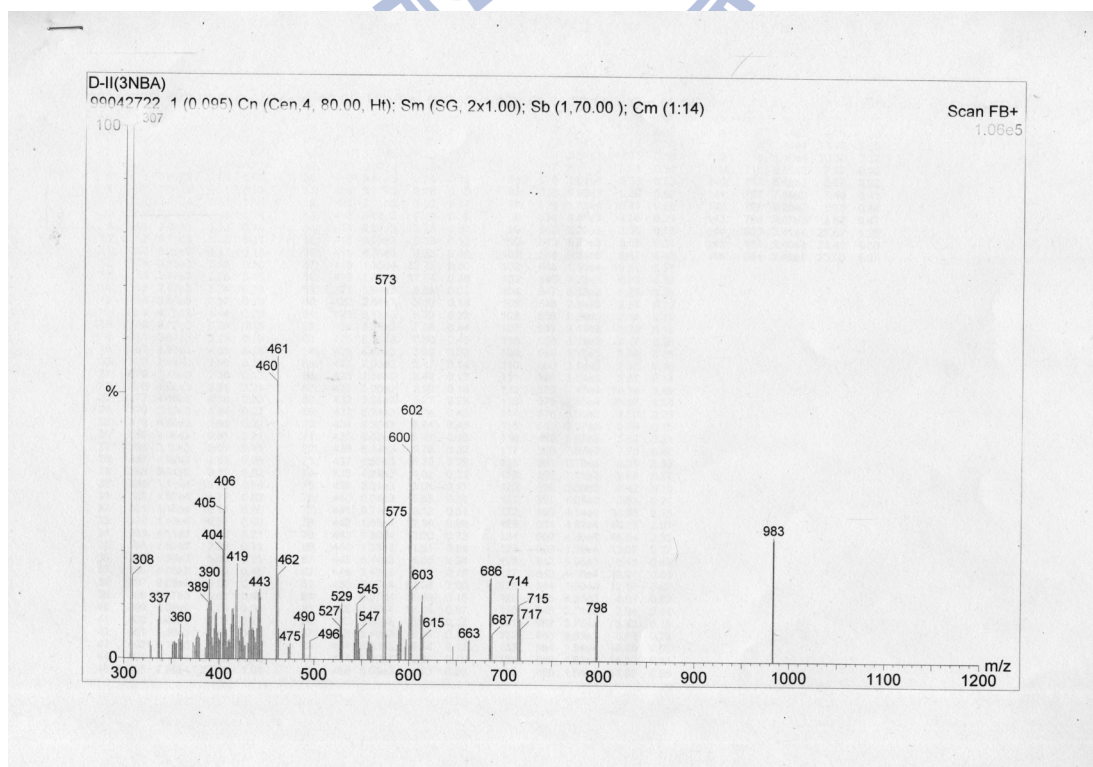
化合物 R-II 之 MS



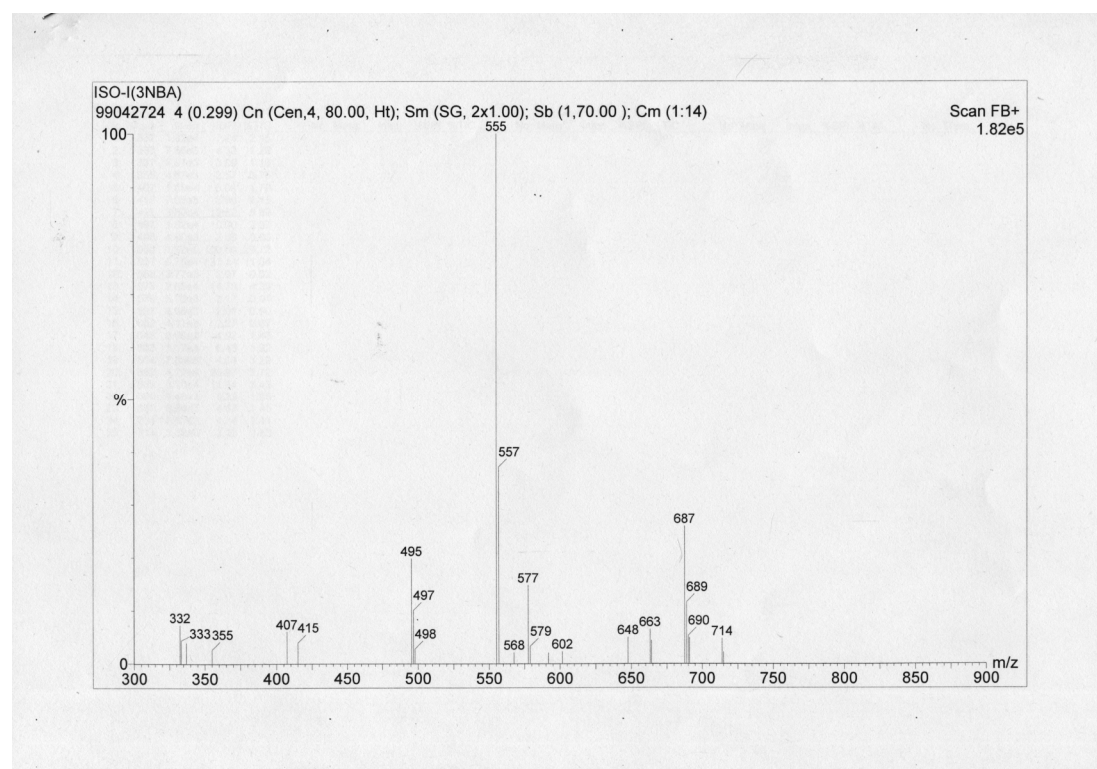
化合物 D-I 之 MS



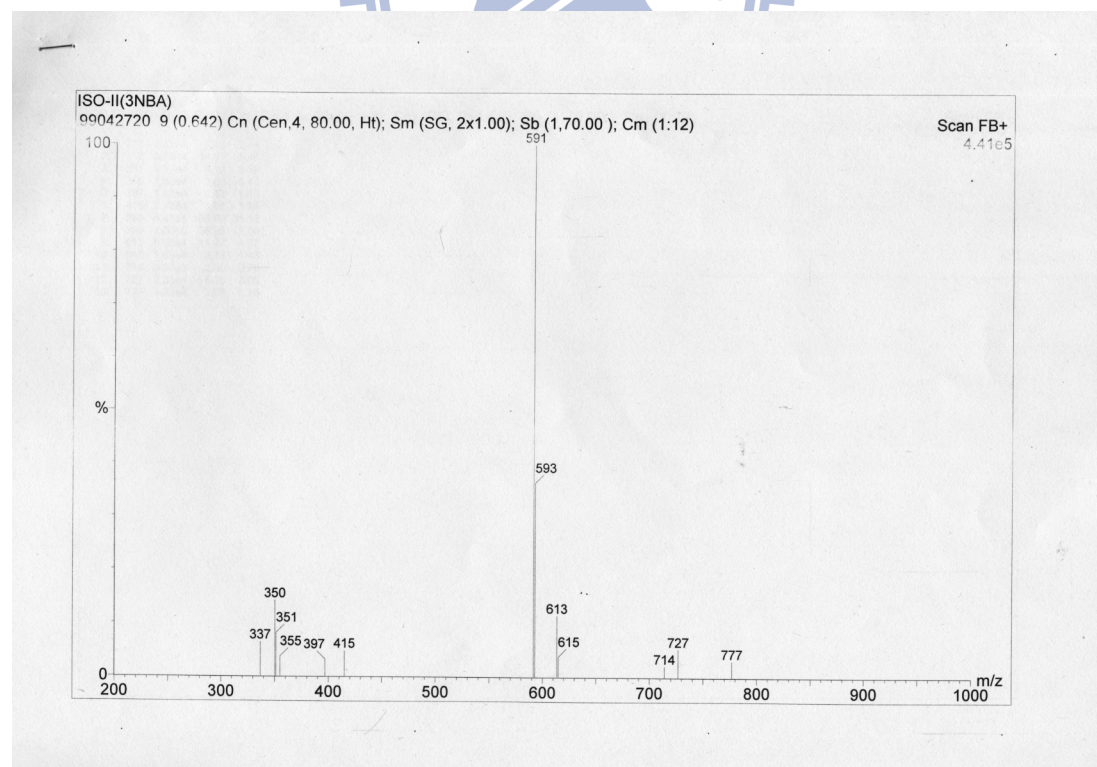
化合物 D-II 之 MS



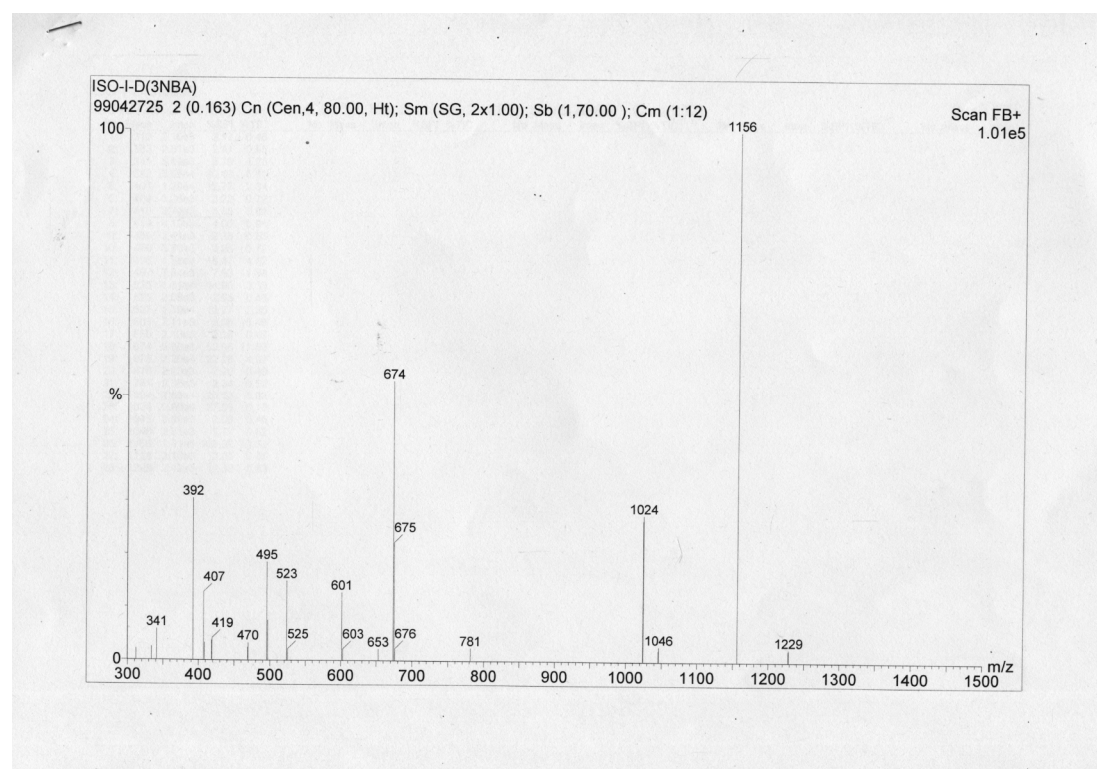
化合物 I-1 之 MS



化合物 I-2 之 MS



化合物 I-D-1 之 MS



化合物 I-D-2 之 MS

