

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

新穎性彎曲型結構單一及混摻藍相液晶材料之

合成與應用

Synthesis and Applications of Novel Bent-Core Structures for
Single- and Double- component Blue Phase Liquid Crystals

研究生：簡士傑

指導教授：林宏洲 教授

中華民國一百年八月

新穎性彎曲型結構單一及混摻藍相液晶材料之合成與應用

Synthesis and Applications of Novel Bent-Core Structures for
Single- and Double- Component Blue Phase Liquid Crystals

研究生：簡士傑

Student : Shin-Chieh Chien

指導教授：林宏洲

Advisor : Hong-Cheu Lin



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering College of
Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Materials Science and Engineering

August 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年八月

新穎性彎曲型結構單一及混摻藍相液晶之合成與應用

學生：簡士傑

指導教授：林宏洲 教授

國立交通大學材料科學與工程學系（研究所）碩士班

摘要

本論文主要是在合成出具有藍相液晶的香蕉型分子，我們首先合成具有掌性中心的香蕉型分子，在香蕉型分子的頂端含有 Nitrile 的官能基，有不含氟官能基的 $C_5C_7^*$ 的化合物，以及在硬段側邊導入氟的官能基，主要是為了得到低溫及高極性的香蕉型分子，並將其分別命名為 $C_3FC_7^*$ 、 $C_5FC_7^*$ 。在其分子中軟鏈段一邊為七個碳，含有一掌性中心，另一側的軟鏈段各分別為三、五碳，以討論碳數不同，對於產生藍相的關係。另外我們也合成了不含掌性中心的香蕉型分子，並將其分別命名為 C_3FC_7 、 C_5FC_7 。最後我們希望可以用混摻的方式，來得到藍相液晶，並拓寬藍相液晶的溫寬。香蕉型分子 $C_5FC_7^*$ 得到單一分子即含有藍相，藍相溫寬約為 $3^\circ C$ ，另外在介由混摻 C_5FC_7 與 ISO-F，也可以得到藍相，且溫寬可到達 $15^\circ C$ 。這些香蕉

型分子，我們利用 DSC , FT-IR , POM , UV-Visible 及 X-ray 來進行驗證分析其物性。

關鍵字：bent-core liquid crystal, blue phase, X-ray,



Synthesis and Applications of Novel Bent-Core Structures for Single- and Double- Component Blue Phase Liquid Crystals

Student : Shin-Chieh Chien

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department (Institute) of
Materials Science and Engineering College of Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

In this thesis, we synthesized the banana-shaped liquid crystals with amorphous blue phase and investigated their properties. The banana-shaped liquid crystals (LC) are based on chiral bent-core molecules containing Nitrile group and $C_5C_7^*$ moieties. The functional fluorine groups are incorporated into the main-chained segments, mainly in order to get low-temperature and high-polarity properties of the banana-shaped molecules, named $C_3FC_7^*$, $C_5FC_7^*$. Moreover, a series of molecules with chiral center bearing different alkyl chains (3 and 5 carbons, respectively) was compared to discuss the relationships between different carbon numbers and blue-phase properties. In addition, we also have synthesized a non-chiral center of the banana-shaped molecules, named C_3FC_7 , C_5FC_7 . Finally, we use those blended liquid crystal to obtain blue phase, and to increase range of the blue-phase temperature. Banana-shaped molecule

$C_5FC_7^*$ has blue phase with temperature range to 3 °C, and also is blended C_5FC_7 and ISO-F to improve the range of amorphous blue-phase temperature to 15 °C. We used the DSC, FT-IR, POM, UV-Visible and X-ray measurement to verify the physical properties of those liquid crystals.

Keyword: bent-core liquid crystal, blue phase, X-ray



誌謝

首先要誠摯的感謝指導教授林宏洲老師悉心的教導，使我得以一窺材料科學領域之堂奧，不時的討論並指引我正確的方向，是我在這兩年中獲益匪淺。另外也要感謝趙如蘋博士、陳建添博士、陳皇銘博士在百忙之中抽空擔任我得口試委員，因為有您的幫忙，使得本論文更加完整及嚴謹。

在實驗室兩年的日子，實驗室裡共同的生活點滴，學術研究上的討論，言不及義的八卦閒扯，都需感謝各位學長姐、同學、學弟妹的共同砥礪。首先感謝博仁學長對我的細心教導，阿之、KING、曉萍、彥興、奕宏、霸主、老魏、BOBO、怡婷、阿沛妹學長姐在實驗上的鼎力相助，隔壁實驗室的學長醫生、子鈞，還有一路走來的同學明修、阿璋、龍哥、奇威，以及TANK、李涵、少時、德正等學弟妹，有你們的陪伴讓我的研究生生活更加豐富有趣。

目錄

誌謝.....	V
摘要.....	I
Abstract.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	IX
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶簡介.....	5
1-2-1 液晶的發現.....	5
1-2-2 液晶的分類.....	6
1-2-3 液晶相的鑑定方法.....	8
1-2-4 液晶性質.....	11
1-3 香蕉型液晶.....	13
1-3-1 香蕉型液晶簡介.....	13
1-3-2 香蕉型液晶分子設計.....	17
1-4 藍相液晶.....	18
1-4-1 藍相液晶簡介.....	18
1-4-2 藍相液晶分子設計.....	21

1-4-3 T 型藍相液晶分子.....	21
1-4-4 聯萘藍相液晶分子.....	22
1-4-5 超分子藍相液晶分子.....	23
1-4-6 香蕉型藍相液晶分子.....	24
1-4-7 研究動機與方向.....	27
第二章 實驗部分.....	30
2-1 實驗藥品.....	31
2-2 實驗儀器.....	33
2-3 合成流程.....	38
2-4 合成步驟.....	42
第三章 結果與討論.....	66
3-1 香蕉型分子系列一 $C_5FC_7^*$ 、 $C_3FC_7^*$ 、 $C_5C_7^*$	67
3-1-1 紅外線光譜分析.....	67
3-1-2 POM 觀察.....	68
3-1-3 香蕉型分子系列一 $C_5FC_7^*$ 、 $C_3FC_7^*$ 、 $C_5C_7^*$ 之混摻.....	70
3-2 香蕉型分子系列二 C_5FC_7 、 C_3FC_7	72
3-2-1 POM 觀察.....	72
3-2-2 DSC 量測.....	74
3-3 香蕉型分子系列二 C_5FC_7 、 C_3FC_7 之混摻.....	76

3-3-1 C_3FC_7 系統.....	76
3-3-2 C_5FC_7 系統.....	81
3-3-3 C_5FC_7 混摻系統之 UV-Visible 光譜圖.....	86
3-4 C_5FC_7 、 C_3FC_7 之 X-ray 繞射	89
第四章 結論與未來展望	95
參考文獻.....	97
附錄.....	100



圖目錄

Fig. 1-1. 1 三星電子推出藍相的 TFT-LCD	4
Fig. 1-2-1. 1 安息香酸膽固醇酯	5
Fig. 1-2-3. 1 偏光顯微鏡設計圖及其原理	9
Fig. 1-2-3. 2 分子在層內傾斜之角度示意圖	11
Fig. 1-3-1. 1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式	14
Fig. 1-3-1. 2 彎曲型液晶分子基本結構	14
Fig. 1-3-1. 3 香蕉型液晶分子之構型與其示意圖	16
Fig. 1-3-1. 4 香蕉型分子堆疊基本行為	16
Fig. 1-3-1. 5 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向	16
Fig. 1-3-2. 1 彎曲分子的基本架構	17
Fig. 1-4-1. 1 藍相紋理圖	18
Fig. 1-4-1. 2 藍相液晶分子於同一層中的排列方式	19
Fig. 1-4-1. 3 狹窄的藍相溫度範圍	20
Fig. 1-4-1. 4 (a) BP I 、(b) BP II 的晶格結構	20
Fig. 1-4-3. 1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子 ..	21
Fig. 1-4-4. 1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子 ...	22
Fig. 1-4-4. 2 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子 ...	22

Fig. 1-4-6. 1 單一成分香蕉型藍相液晶之結構及溫度	24
Fig. 1-4-6. 2 混摻香蕉型液晶含有 BP I	25
Fig. 1-4-6. 3 混摻香蕉型液晶可得到 BP III	25
Fig. 1-4-6. 4 混摻香蕉型液晶可得到 BP III	26
Fig. 3-1-1. 1 FT-IR 光譜圖	67
Fig. 3-1-2. 1 $C_5FC_7^*$ 在溫度 $38^\circ C$ 下的 POM	68
Fig. 3-1-2. 2 $C_5FC_7^*$ 在溫度 $36^\circ C$ 下的 POM	69
Fig. 3-1-2. 3 $C_5C_7^*$ 在溫度 $40^\circ C$ 下的 POM	70
Fig. 3-1-3. 1 5CB 和 JC-1041XX 的化學結構	70
Fig. 3-2-1. 1 C_5FC_7 在溫度 $80^\circ C$ 下的 POM	73
Fig. 3-2-1. 2 C_3FC_7 在溫度 $75^\circ C$ 下的 POM	73
Fig. 3-2-2. 1 香蕉型液晶分子 C_3FC_7 的 DSC	74
Fig. 3-2-2. 2 香蕉型液晶分子 C_5FC_7 的 DSC	75
Fig. 3-3-1. 1 C_3FC_7 混摻後的液晶溫度	80
Fig. 3-3-2. 1 C_5FC_7 混摻後的液晶溫度	85
Fig. 3-3-3. 1 C_5FC_7 混摻 5 mol % ZLI-4572	86
Fig. 3-3-3. 2 C_5FC_7 混摻 10 mol % ZLI-4572	87
Fig. 3-3-3. 3 C_5FC_7 混摻 10 mol % ISO-F	88

表目錄

Tab. 1-2-2. 1 液晶的分類	6
Tab. 1-4-7. 1 系列一及系列二之分子結構	27
Tab. 1-4-7. 2 Chiral dopant 之分子結構	29
Tab. 2-1. 1 實驗所需化學試劑	32
Tab. 2-1. 2 實驗所需化學溶劑	32
Tab. 3-1-3. 1 系列一化合物與 5CB / JC-1041XX 混摻	71
Tab. 3-3-1. 1 C ₃ FC ₇ 及混摻分子之結構	77
Tab. 3-3-1. 2 C ₃ FC ₇ 混摻之比例	78
Tab. 3-3-1. 3 C ₃ FC ₇ 混摻之相圖鑑定	79
Tab. 3-3-2. 1 C ₃ FC ₇ 及混摻分子之結構	82
Tab. 3-3-2. 2 C ₃ FC ₇ 混摻之比例	83
Tab. 3-3-2. 3 C ₃ FC ₇ 與 ZLI4572 混摻系統的 POM	84
Tab. 3-3-2. 4 C ₃ FC ₇ 與 ISO-F 混摻系統的 POM	84
Tab. 3-4. 1 C ₃ FC ₇ 在 120°C 的 X-ray 繞射圖譜	89
Tab. 3-4. 2 C ₃ FC ₇ 在 110°C 的 X-ray 繞射圖譜	90
Tab. 3-4. 3 C ₃ FC ₇ 在 100°C 的 X-ray 繞射圖譜	90
Tab. 3-4. 4 C ₃ FC ₇ 在 90°C 的 X-ray 繞射圖譜	90
Tab. 3-4. 5 C ₃ FC ₇ 在 80°C 的 X-ray 繞射圖譜	91

Tab. 3-4. 6 C_3FC_7 在 $70^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜	91
Tab. 3-4. 7 C_5FC_7 在 $110^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜	92
Tab. 3-4. 8 C_5FC_7 在 $100^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜	92
Tab. 3-4. 9 C_5FC_7 在 $90^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜	93
Tab. 3-4. 10 C_5FC_7 在 $65^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜	93





第一章 緒論

1896

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、輻射量低、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。而液晶材料的應用不僅在顯示器的領域，其它如光柵、變色玻璃等，都是液晶材料的應用範圍，因此使液晶材料研究成為目前相當熱門的研究主題。

平面顯示器產品技術的發展趨勢為：

- 一、高畫質：包括精細化、對比度、全彩化、廣視角、高輝度及高
 應答速度。
- 二、輕型化：朝反射式、塑膠基板、Chip on Glass LCD 及 OLED 。

三、大型化：投影式 (40"~200")、直射型 (10.4"~30" 以 a-TFT LCD 為主，40"~80" 以 PDP 及 PALCD 為主)。

四、低價化：省驅動 IC，提高生產效益及採用新技術導入，如 LTPS 結合 OLED 全彩化。

在此趨勢下，材料技術研發更是平面顯示器是否達成上述需求關鍵因素，如高彩域材料、高應答速度液晶材料、高亮度材料、廣視角材料及大面積用非刷膜式材料之開發。因此為了因應大型液晶電視之普及，液晶面板零組件及材料成本以目前的二分之一為目標，同時朝高性能化邁進，開發各種新材料、新製造方法以實現低成本與高性能之需求。

隨著快速應答、廣視角新式液晶顯示器的發展，液晶材料發展必須進入新時代，在 2008 SID 三星電子宣佈推出藍相的 TFT-LCD 技術，畫面更新頻率可達 240 Hz，相較於傳統技術，藍相本身有豐富的色彩可免用彩色濾光片，而且不需配向處理及偏光片，藍相模式液晶面板擁有比 OCB (Optically Compensated Bend) 模式更快的超高速回應，比 IPS (In-plane switching) 模式更寬的超寬視角，可與 CRT 及 PDP (Plasma Display Panel) 媲美的優勢。

現今液晶電視採用的是 120 Hz 倍速驅動，而 Blue Phase 模式液晶面板的液晶應答時間短，因此無需加速（Over Drive），即可以實現 240 Hz 以上的高速驅動。另外，目前的主流面板— TN（Twisted Nematic）液晶、VA（Vertical Alignment）模式液晶以及 IPS（In-plane Switching）模式液晶都需要配向膜，並且需要多個刷膜制程來實施機械性配向處理。藍相單元結構很簡單，不需要配向膜，無需機械處理，因此對液晶及其介面的損傷小，面板表面亮度均勻；而且無需偏光板以外的光學膜片，相較之下體積與重量又可進一步減少。（ Fig. 1-1.1 三星電子推出藍相的 TFT-LCD ）。



Fig. 1-1. 1 三星電子推出的藍相 TFT-LCD

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^[1]在觀察安息香酸膽固醇酯（Cholesteryl benzoate）酯類化合物時（Fig. 1-2-1.1），發現化合物的溶解行為有所不同，此物質在 145.5 °C 時溶解為白濁狀的液體，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。

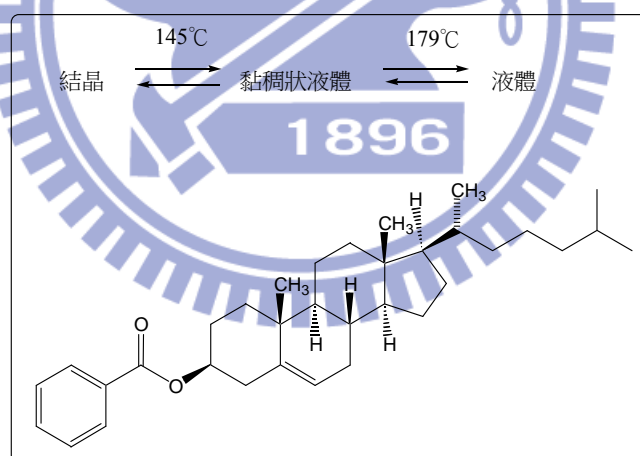


Fig. 1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯

但是隔年 Reinitzer 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^[2]，乃稱此狀態為 flussige kristalle (德文：流動的晶體)，亦即今日的 liquid crystals^[3]。

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。

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

●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
	藍相（Blue）液晶

Tab. 1-2-2. 1 液晶的分類

(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 phase)。

I. 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。

II. 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 SmA ~ SmK 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 SmA 及 SmC。

III. 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。

IV. 藍相液晶：

在由 Isotropic phase 進入 Cholesteric phase 時，藉由緩慢降溫可以發現藍相液晶的存在，此項的光學紋理圖類似於彩色的血小板。藍相液晶又可依照液晶像溫度高低而有三種類型，分別是 BP III、BP II、BP I。以光學紋理圖區分的話，BP III 類似於“fog phase”或“fog blue”，這是因為 BP III 比較接近 Isotropic phase 的 amorphous。

BP I、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。BP I 是屬於“body centered cubic”的排列，而 BP II 則是屬於“simple cubic”的排列。那麼 BP I 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。

1-2-3 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^[4]。

A. 微差掃描熱分析 (Differential scanning calorimeter 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。

B. 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. 1-2-3.1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理：

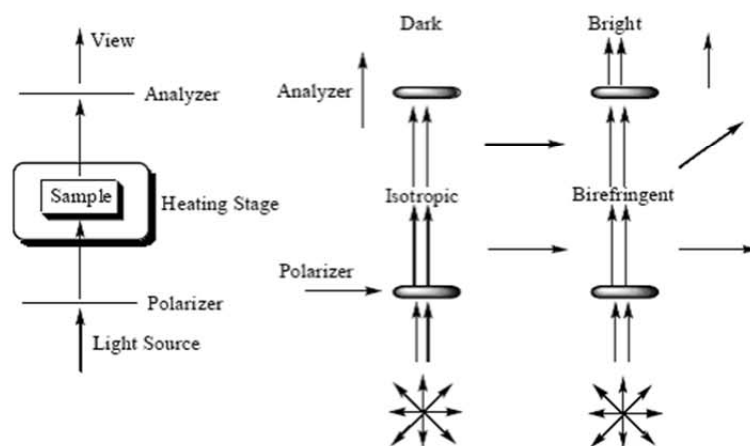


Fig. 1-2-3. 1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

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，當光通過 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。

C. 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。

D. PXR (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. 1-2-3.2^[5]

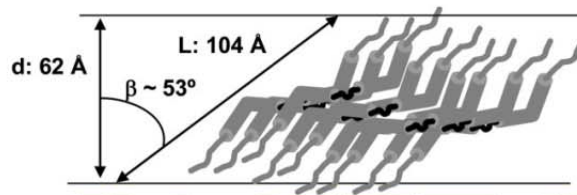


Fig. 1-2-3.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-2-4 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： $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{//} - \varepsilon_{\perp}$ 。 $\Delta\varepsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta\varepsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\varepsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

2. 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也會受磁場影響。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（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。

1-3 香蕉型液晶

1-3-1 香蕉型液晶簡介

『香蕉型液晶』為一種具有彎曲型硬段的液晶結構，因其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^[6-7]；其各相結構模擬如 Fig. 1-3-1.2 所示，B₁ 相為管柱狀堆疊（Column stacking），B₄ 相層與層間為扭轉結構，故稱 TGB（Twist grain boundary），其餘液晶相為薄層狀（Lamellar）結構。

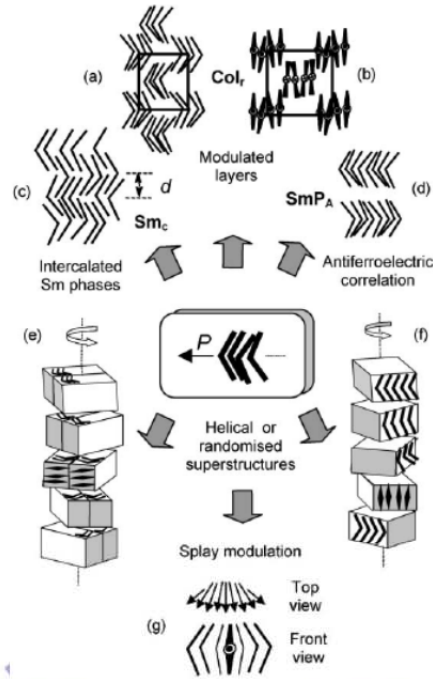


Fig. 1-3-1.1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式

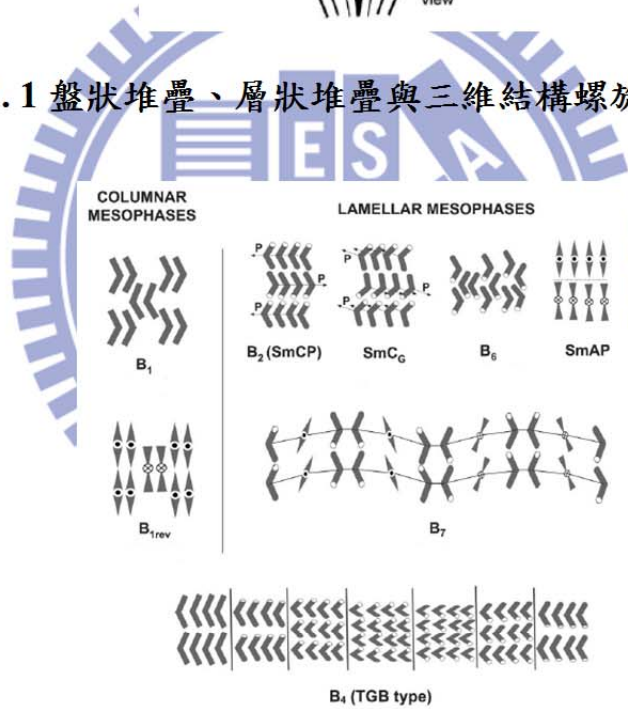


Fig. 1-3-1.2 彎曲型液晶分子基本結構

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^[8]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。

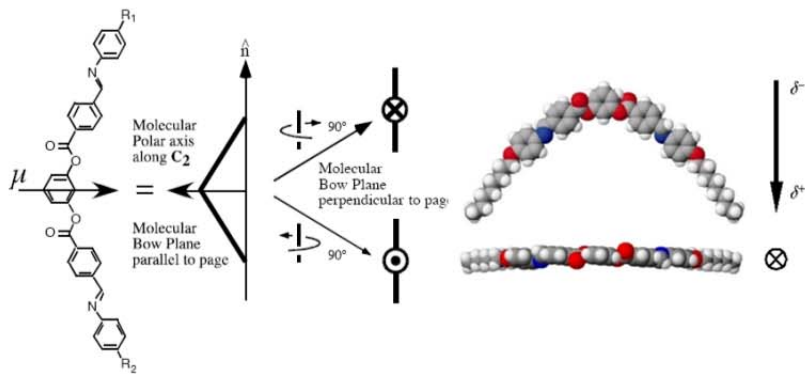


Fig. 1-3-1.3 香蕉型液晶分子之構型與其示意圖

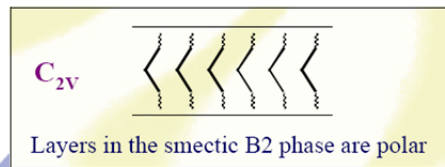


Fig. 1-3-1.4 香蕉型分子堆疊基本行為

同時再搭配上分子傾斜方向不同，如 Fig. 1-3-1.5^[9] 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^[10]。

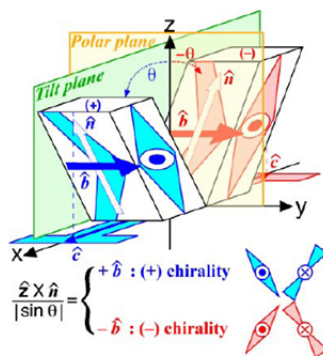


Fig. 1-3-1.5 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向

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。

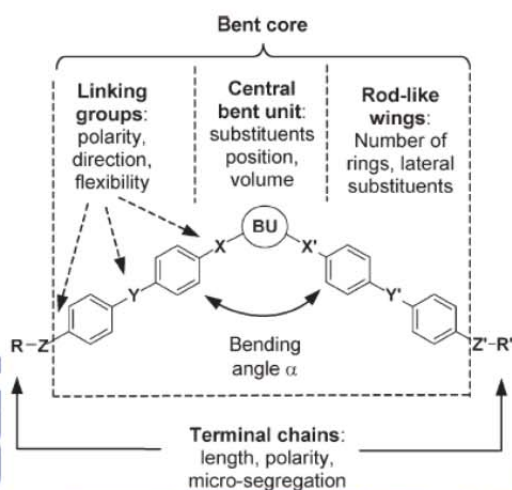


Fig. 1-3-2.1 彎曲分子的基本架構

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° ，一般常見連接基有酯基、Schiff 鹼基、雙鍵、單鍵、 CH_2O 、 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。

1-4 藍相液晶

1-4-1 藍相液晶簡介

藍相 (Blue phase) 液晶為一個自組裝的三維光子晶體結構，存在於膽固醇相 (Cholesteric) 與澄清相 (Isotropic phase) 間一個很狹窄的溫度範圍 (約 $0.5 \sim 2^{\circ}\text{C}$)，藍相紋理圖如 Fig. 1-4-1.1^[11-23] 所示。



Fig. 1-4-1.1 藍相紋理圖

藍相液晶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，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° 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 Fig. 1-4-1.2 圓柱之上視圖及側視圖，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，於圓柱排列中的交錯銜接點產生晶格缺陷。

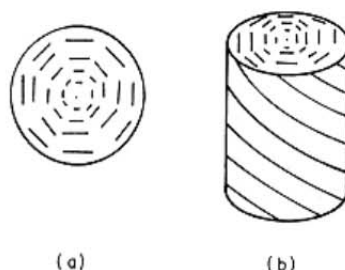


Fig. 1-4-1.2 藍相液晶分子於同一層中的排列方式

(a) 圓柱之上視圖，(b) 圓柱之側視圖

這樣的晶格缺陷點會形成立方體 (cubic) 的堆疊排列，可將藍相液晶形態分成三種，分別分為：BP I、II 和 BP III，如 Fig. 1-4-1.3 所示。相較於其它旋光物，藍相最獨特的是具有流體晶格特徵 (Fluid Lattice)：其中 BP I、II 具立方體對稱：BP I 為體心立方結構 (Body-Centered Cubic; BCC)、BP II 則為簡單立方結構 (Simple Cubic; SC)，BP 晶格週期很小，大都在可見光範圍；BP III 則為等向性 (Amorphous, Isotropic)，又稱霧相 (Fog Phase)，無晶格特性如 Fig. 1-4-1.4 所示。

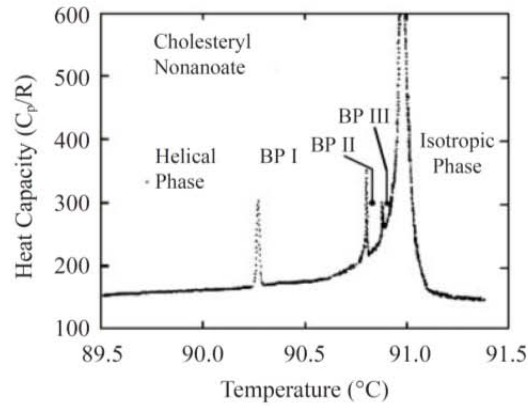


Fig. 1-4-1.3 狹窄的藍相溫度範圍

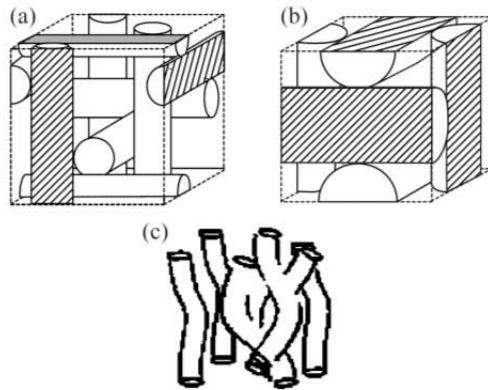


Fig. 1-4-1.4 (a) BP I、(b) BP II 的晶格結構

因為藍相的自組裝三維週期結構，且晶格週期大小約數百奈米，所以具有可見光 Bragg 反射的特性。一直以來，藍相的電場效應一直引起眾人的興趣。在電場的影響下，會改變的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，藉由電場引導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。

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) 等多樣化的結構產生。

1-4-3 T 型藍相液晶分子

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. 1-3-3.1 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^[24]。

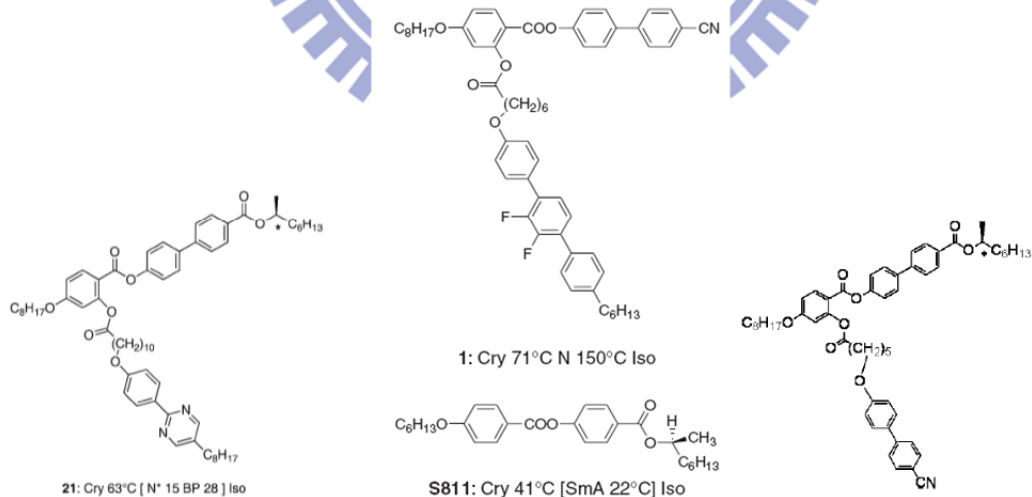


Fig. 1-4-3.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子

1-4-4 聯萘藍相液晶分子

在日本 Yoshizawa 團隊的研究中，利用聯萘的結構，如 Fig. 1-4-4.1 和 Fig. 1-4-4.2 所示，開發出最寬廣的藍相溫寬約為 30 度^[25-26](單一成份中)。

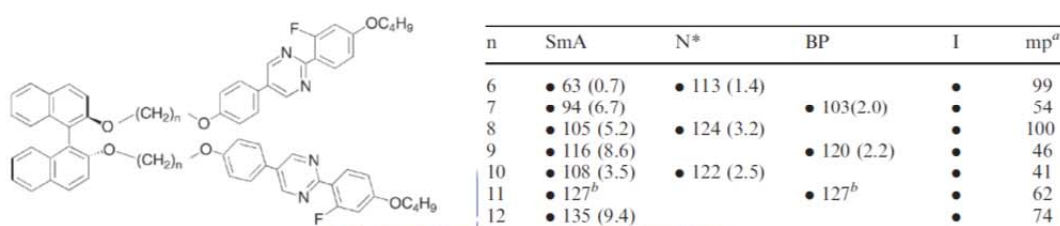


Fig. 1-4-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子

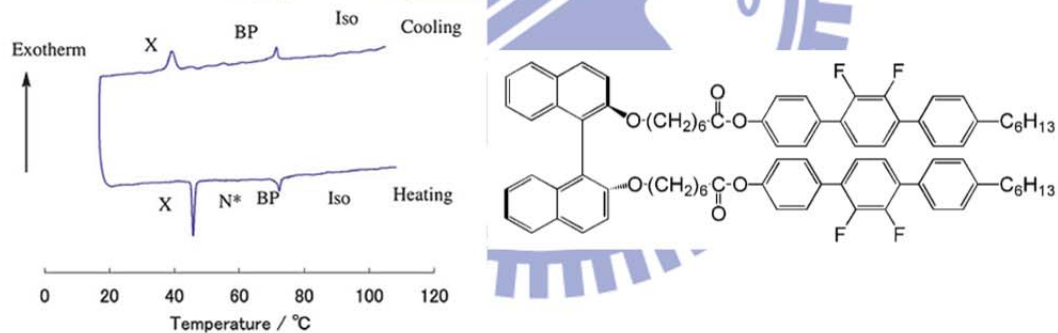


Fig. 1-4-4.2 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子

1-4-5 超分子藍相液晶分子

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羧的苯環酸分子^[27]，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 Fig. 1-4-5.1 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 的藍相溫度範圍。

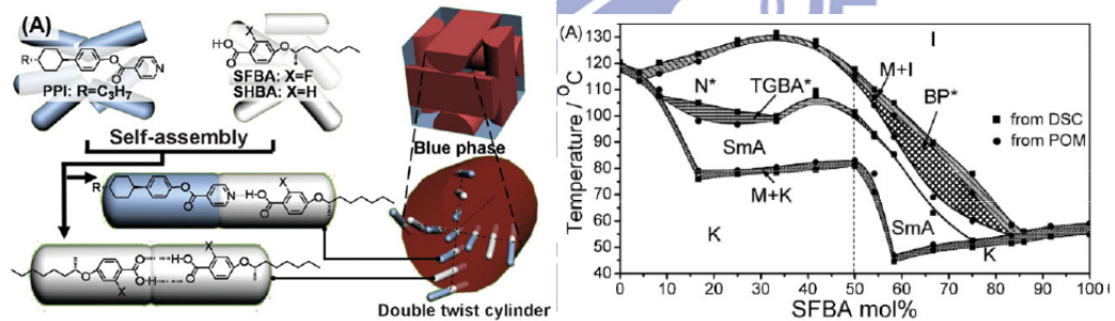


Fig.1-4-5.1 具有藍相液晶的超分子結構

1-4-6 香蕉型藍相液晶分子

由 Channabasaveshwar V. Yelamaggad 研究團隊，所開發出香蕉型藍相液晶，如 Fig. 1-4-6.1 所示，開發出藍相的溫寬約為 22 °C^[28] (單一成份中)。

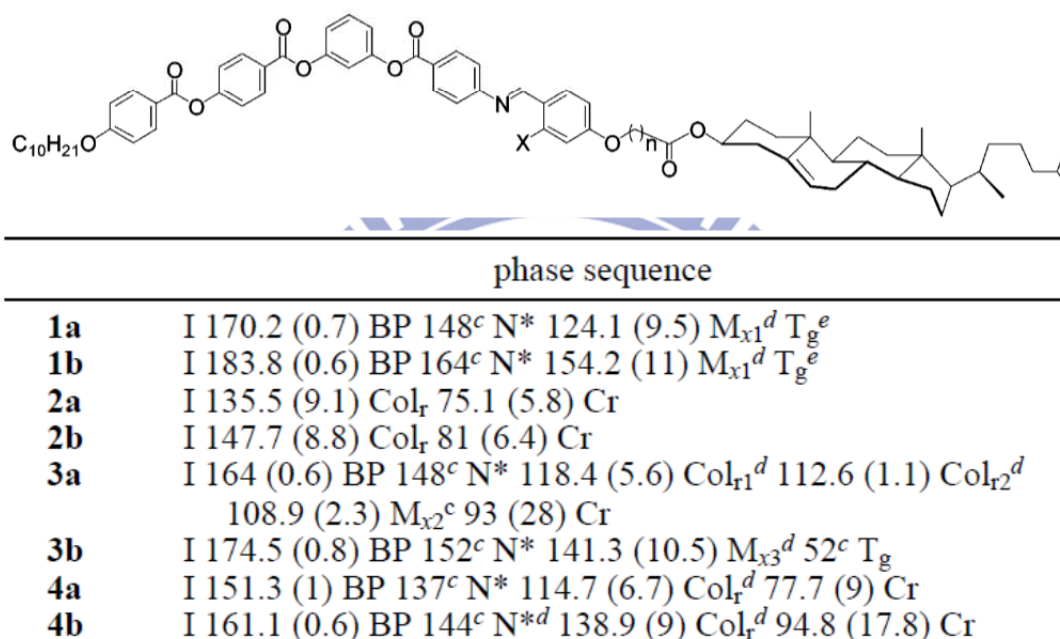


Fig. 1-4-6.1 單一成分香蕉型藍相液晶之結構及溫度

香蕉型液晶也可利用加入旋光摻雜體 (chiral dopant) 來產生藍相，如 Suk-Won Choi 研究團隊所開發出的香蕉型液晶含有 Oxadiazole 結構的 Compound 1 與 BDH 1281 混摻，如 Fig.1-4-6.2 所示，可得到 BPI 及 BP III，藍相溫寬可達到 15 °C 以上^[29]；另外在 Hideo Takezoe 研究團隊使用 S110，如 Fig.1-4-6.3 所示，與

BDH 1281 混摻產生藍相，且藍相的溫寬可超過 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[30]，在今年也利用香蕉型液晶分子，如 Fig.1-4-6.4 所示，同樣是混摻 BDH 1281，也可得到藍相溫寬超過 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且藍相溫度範圍涵蓋室溫^[31]。

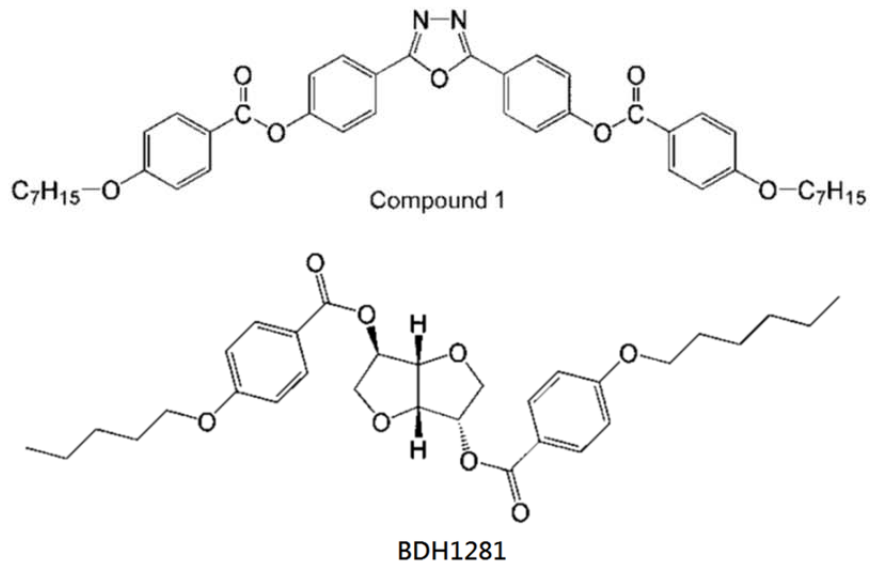


Fig. 1-4-6. 2 Compound 混摻 BDH1281 具有 BP I

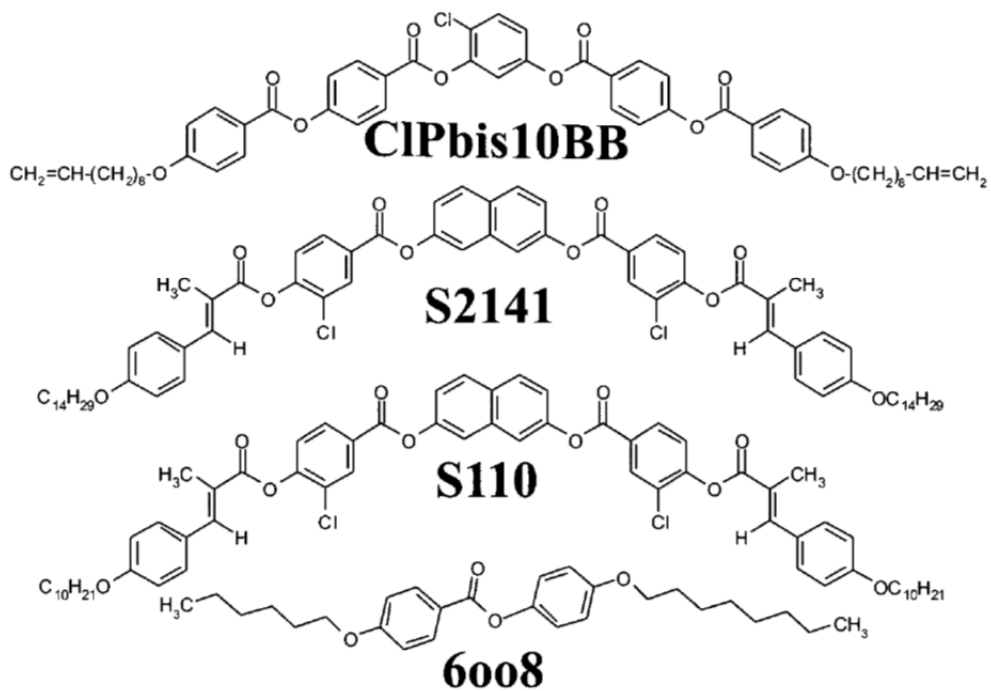


Fig. 1-4-6. 3 CIPbis10BB 混摻 BDH1281 可得到 BP III

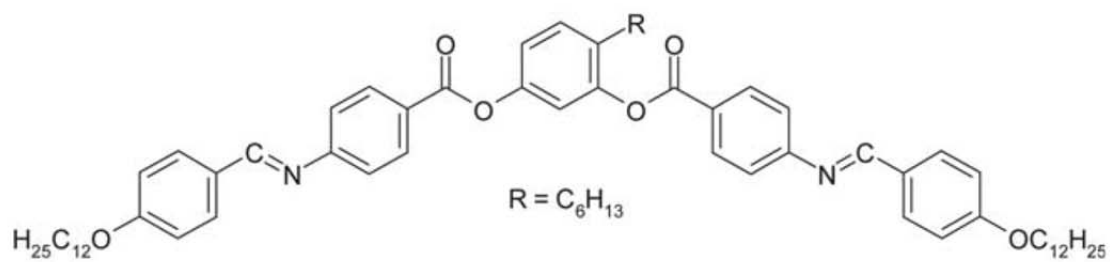
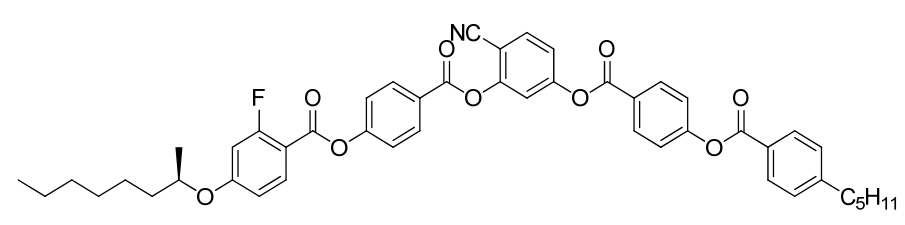
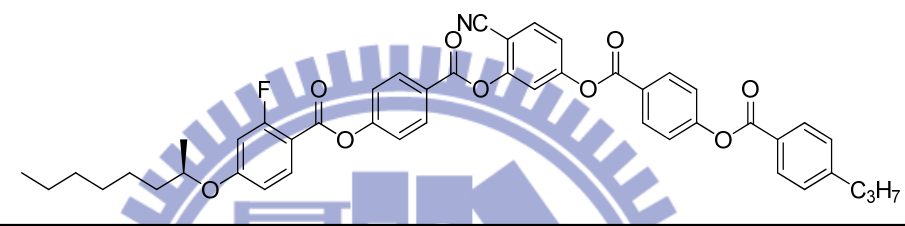
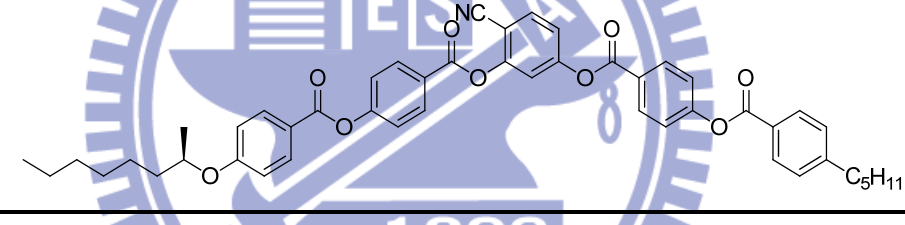
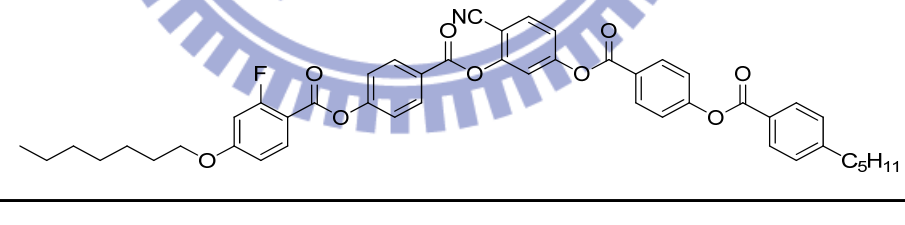
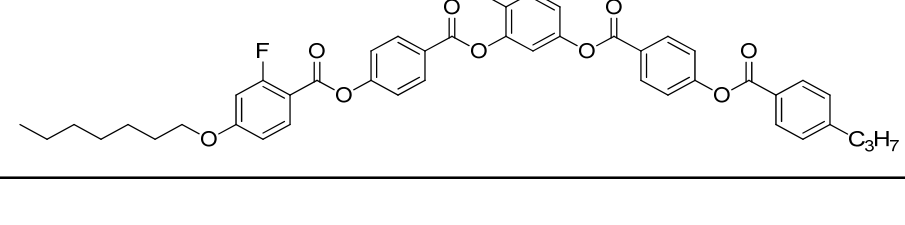


Fig. 1-4-6. 4 香蕉型液晶混摻 BDH1281 可得到 BP III



1-4-7 研究動機與方向

本論文歸劃的目標分子整理如下：

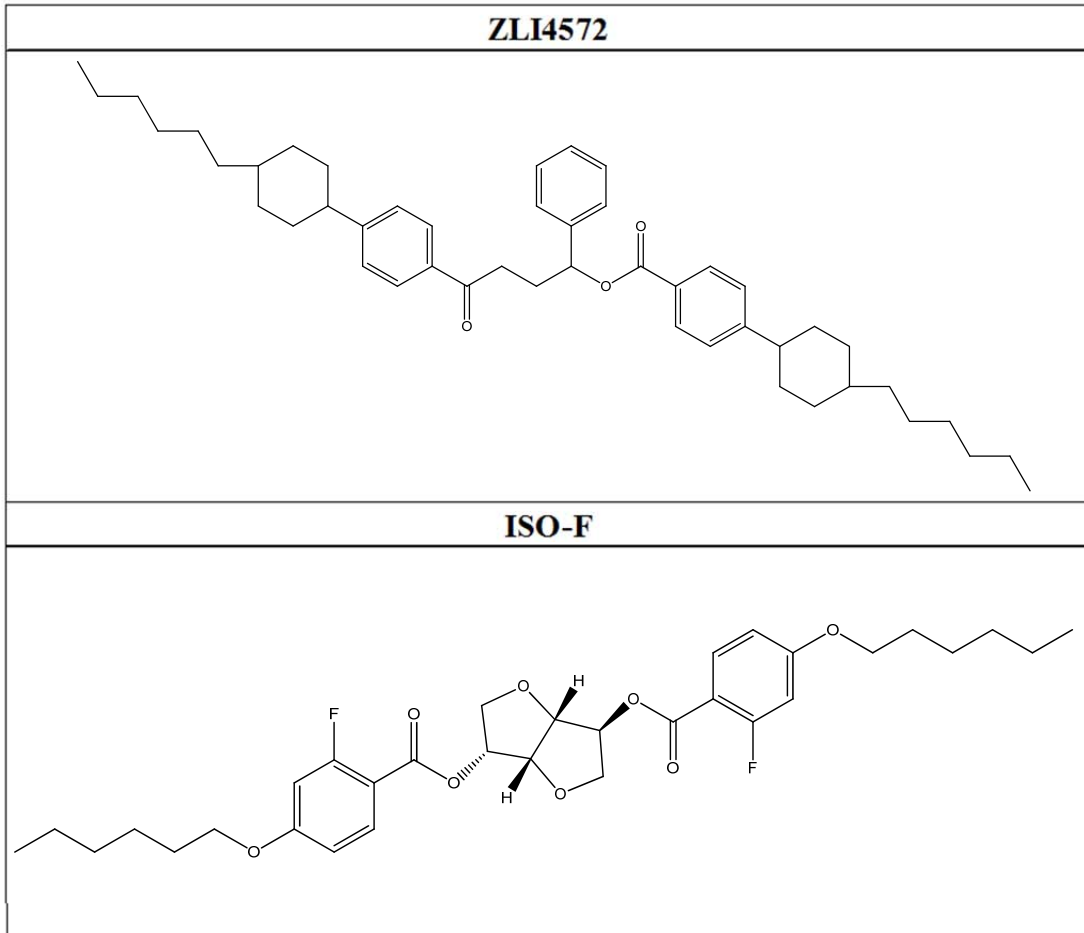
系列一	
$C_5FC_7^*$	
$C_3FC_7^*$	
$C_5C_7^*$	
系列二	
C_5FC_7	
C_3FC_7	

Tab. 1-4-7.1 系列一及系列二之分子結構

本論文的目的即為設計出具前瞻性的藍相液晶材料，期望能開發出具有寬廣溫度，且溫寬可涵蓋室溫，在合成設計上我們規劃了三大方向，其中包含了：(a)在香蕉型分子中心，導入 Nitrile的官能基、(b)在香蕉型分子中，加上 F 的官能基、(C)在軟鏈段部分，碳數分別三個碳及五個碳，另一邊為七個碳，且在七碳這邊導入一掌性結構，來誘導出藍相，為其分子結構^[32]如 Fig. 1-4-7.1 所示。

這些結構皆可當作藍相液晶的摻雜體或液晶主體，再與市售的旋光摻雜體 (chiral dopant) 或液晶主體做混摻，進而得到新穎的藍相配方材料，分子結構如 Fig. 1-4-7.2 所示。





Tab. 1-4-7. 2 Chiral dopant 之分子結構





第二章 實驗部分

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
Disodium carbonate (Na_2CO_3)	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide (KOH)	500 g	SHOWA
Potassium iodide (KI)	500 g	SHOWA
Sodium carbonate ($NaHCO_3$)	500 g	SHOWA
Sodium hydroxide (NaOH)	500 g	SHOWA
2-Fluoro-4-methoxyacetophenone	100 g	Alfa Aesar
(S)-(+)-2-Octanol	5 g	Alfa Aesar
1-Bromopropane	250 mL	Alfa Aesar
1-Bromopentane	250 mL	Alfa Aesar
Benzyl 4-hydroxybenzoate	100 g	Aldrich
Methyl-4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	100 g	Fluka
4-(Dimethylamino)pyridine, 99% (DMAP)	100 g	Alfa Aesar
Hydroxylamine hydrochloride	500 g	Alfa Aesar
Palladium (10%)/activated carbon (10% Pd-C)	10 g	J&J Materials Incorporated
Benzyl bromide	50 g	Alfa Aesar
Magnesium sulfate anhydrous ($MgSO_4$)	1 Kg	SHOWA
Triphenyl phosphine, 99%	1 Kg	ACROS
Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD)	100 g	ACROS

2,4-Dihydroxybenzaldehyde, 99%	100 g	Alfa Aesar
Celite 545	500 g	SHOWA
BBr ₃	100 g	ACROS
Bromine	100 g	Alfa Aesar
Acetic anhydride (Ac ₂ O)	1 L	ECHO
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	1 L	Fisher Scientific

Tab. 2-1. 1 實驗所需化學試劑

實驗所需溶劑種類如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Dichloromethane★ (CH ₂ Cl ₂)	4 L	TEDIA
1,4-Dioxane	4 L	TEDIA
Ethyl acetate (EtOAc)	4 L	GRAND
Ethyl alcohol (EtOH)	4 L	TEDIA
Methyl alcohol (MeOH)	4 L	TEDIA
Acetonitrile (CH ₃ CN)	1 L	TEDIA
Ether	4 L	J.T. Baker
<i>n</i> -Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran★ (THF)	4 L	Mallinckrodt Chemicals

Tab. 2-1. 2 實驗所需化學溶劑

★無水之 THF 以金屬鈉乾燥；無水之 CH₂Cl₂ 則以 CaH₂ 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：Varian 300 型

檢驗方法：將 sample 溶於 *d*-solvent 中，利用所測得 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以 *d*-solvent 值為內標 (CDCl_3 , ^1H : $\delta = 7.24$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77$ ppm)。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

3、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

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

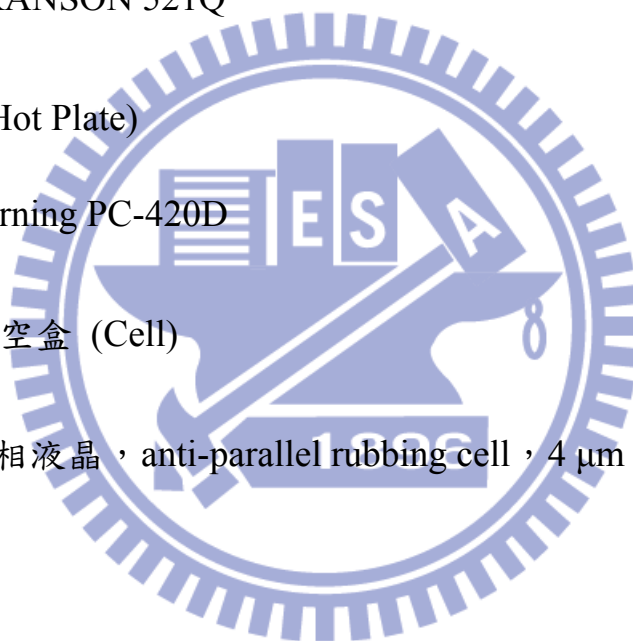
型號：Corning PC-420D

17、ITO 液晶空盒 (Cell)

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

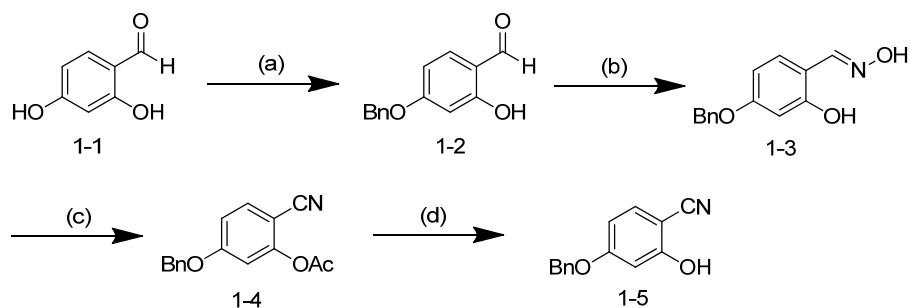
18、真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

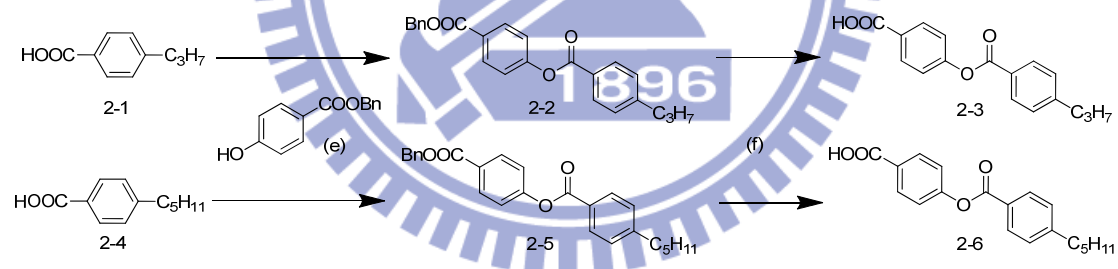


2-3 合成流程

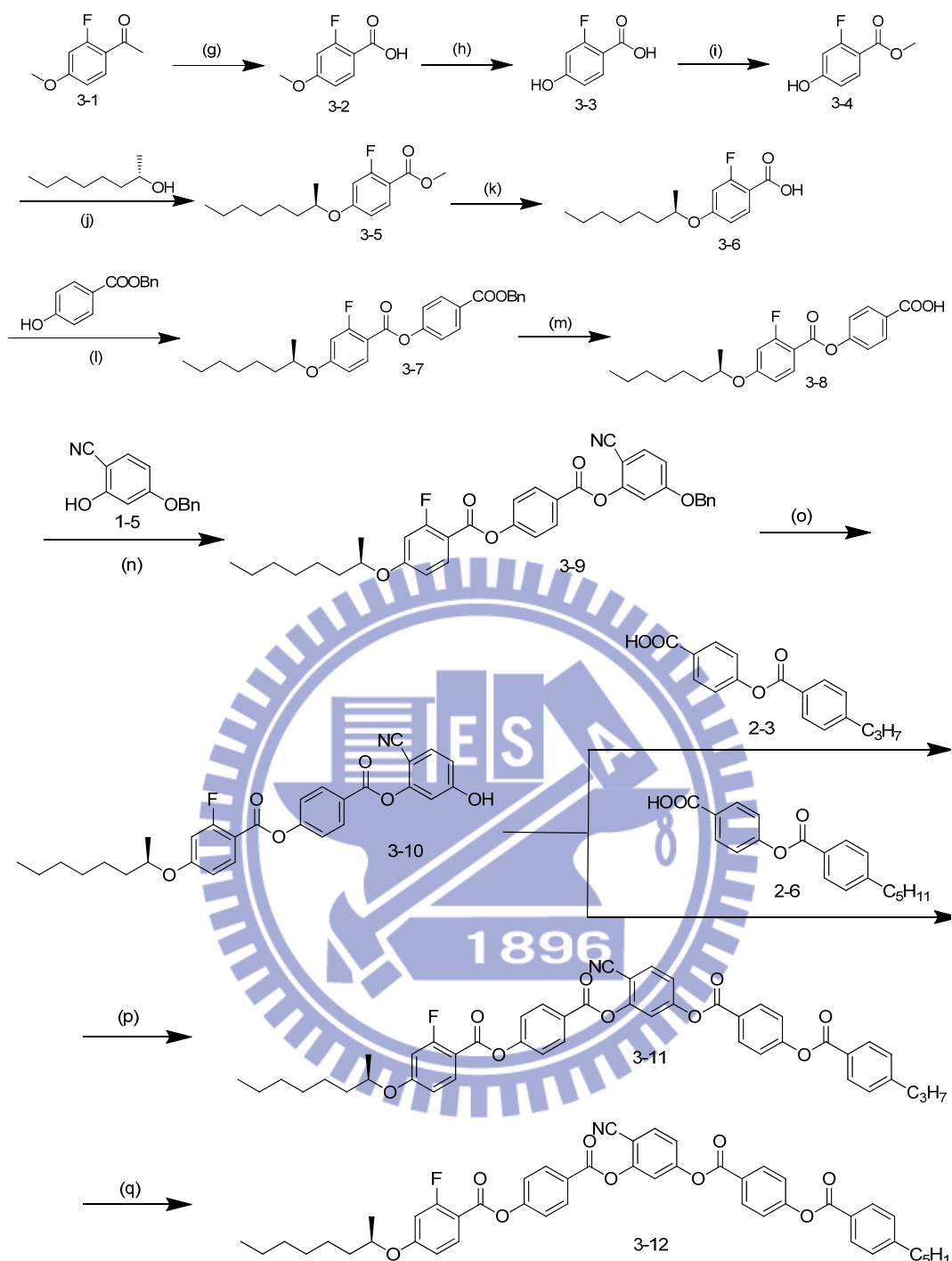
Scheme I



Reagent : (a) benzyl bromide, KHCO_3 , acetonitrile, 60°C ; (b) Na_2CO_3 , hydroxylamine hydrochloride, ethanol, r.t; (c) acetic anhydride, reflux; (d) KOH , ethanol.



Reagent : (e) DCC, DMAP, DCM, r.t; (f) H_2 , Pd/C, THF, r.t.



Reagent : (g) Br_2 , NaOH, 1,4-Dioxane, 0°C ; (h) BBr_3 , DCM, r.t.;

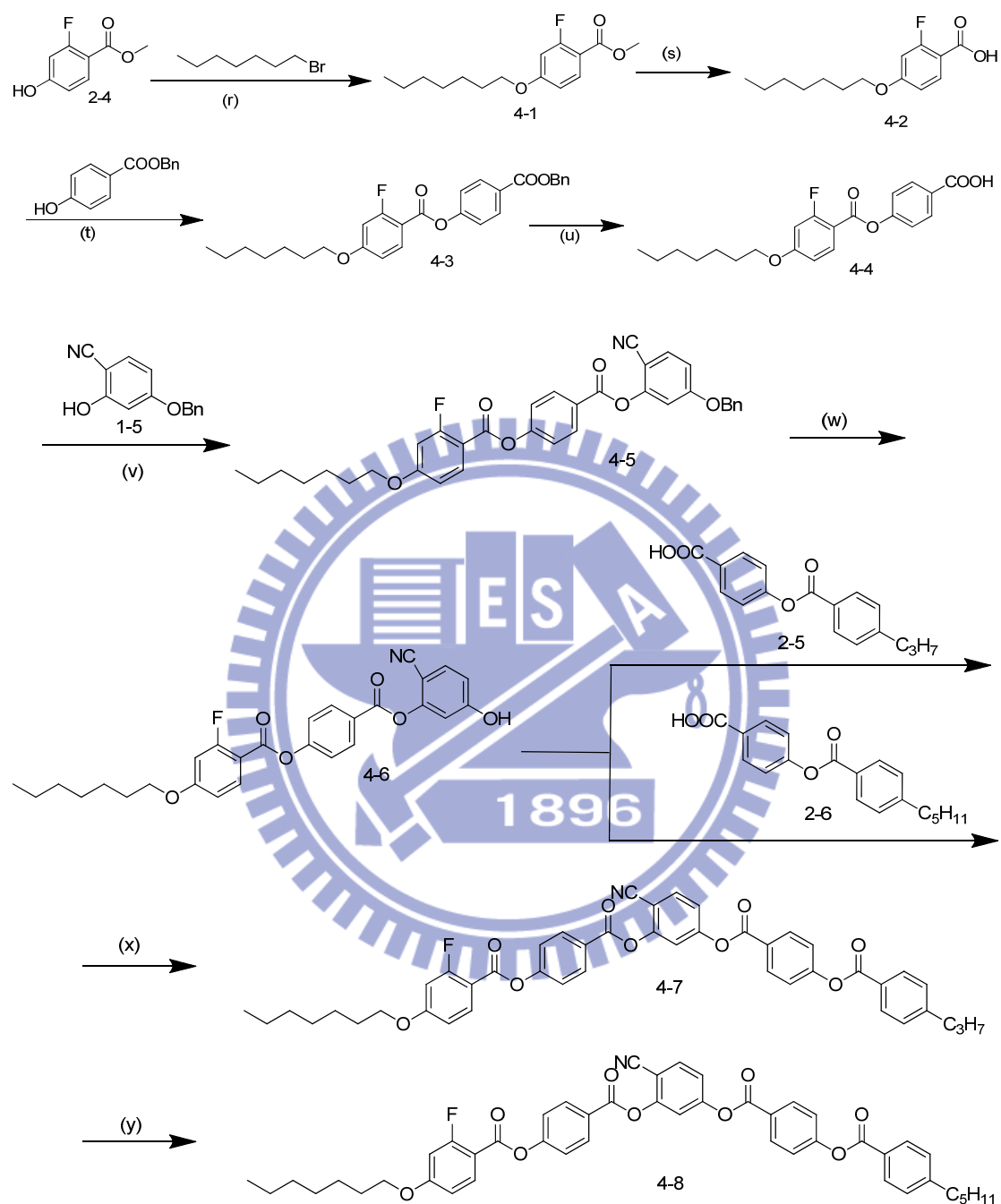
(i) Toluene, H_2SO_4 , MeOH, 80°C ; (j) PPh_3 , DIAD, THF, 0°C ; (k) KOH,

MeOH, Reflux; (l) DCC, DMAP, DCM, r.t; (m) H_2 , Pd/C, THF, r.t; (n)

DCC, DMAP, DCM, r.t; (o) H_2 , Pd/C, THF, r.t; (p) DCC, DMAP, DCM,

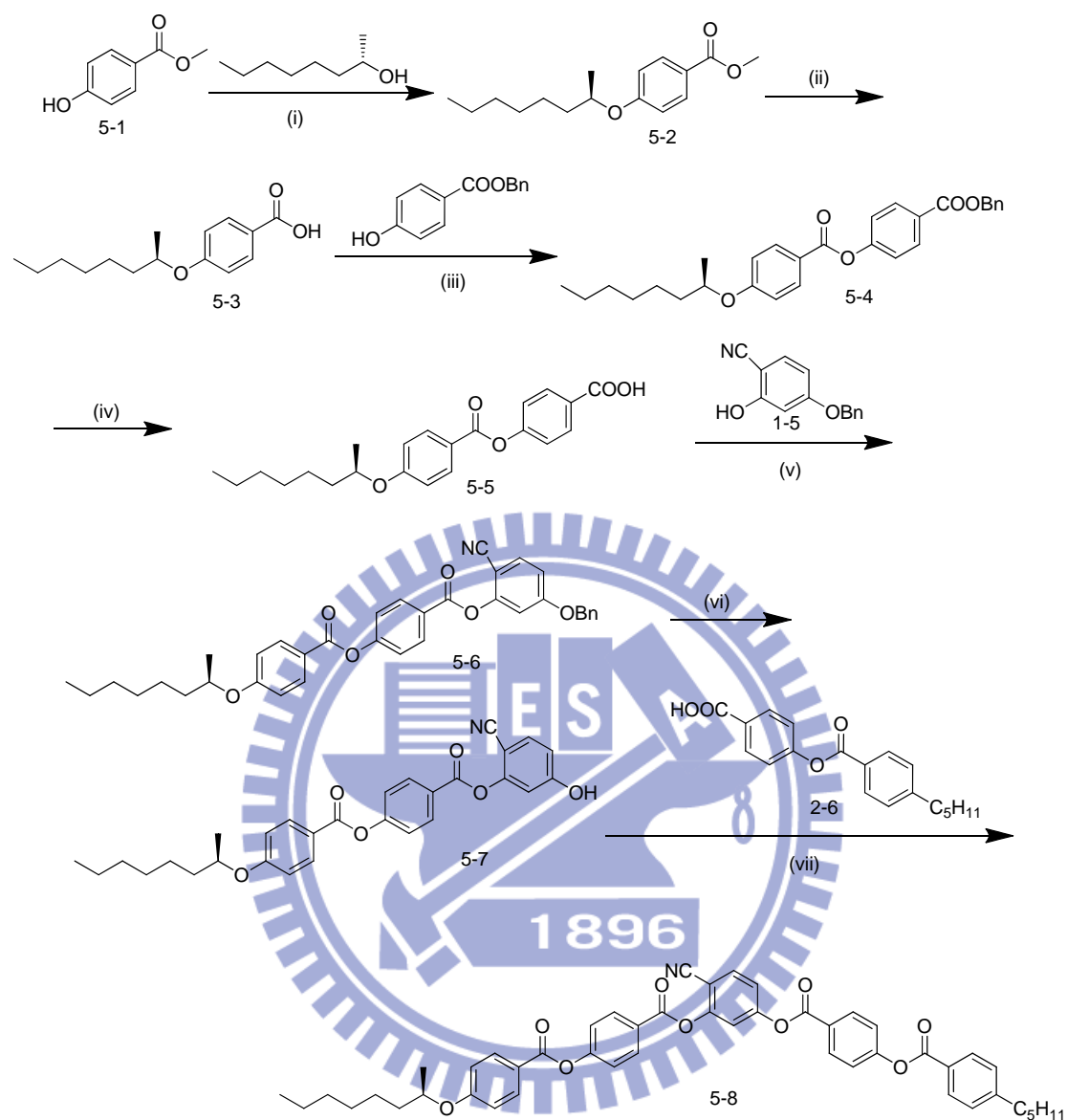
r.t; (q) DCC, DMAP, DCM, r.t.

Scheme II



Reagent : (r) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux; (s) KOH, MeOH, Reflux; (t) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (u) H_2 , Pd/C, THF, r.t.; (v) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (w) H_2 , Pd/C, THF, r.t.; (x) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (y) DCC, DMAP, DCM, r.t.

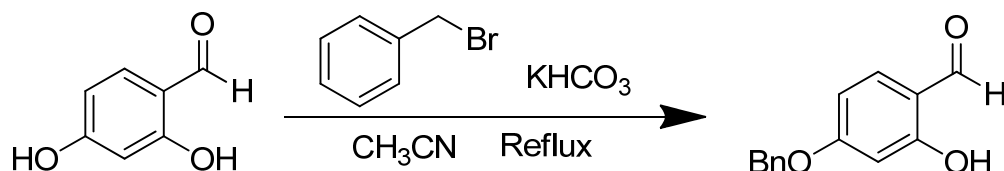
Scheme III



Reagent : (i) PPh_3 , DIAD, THF, 0°C ; (ii) KOH, MeOH, Reflux; (iii) DCC, DMAP, DCM, r.t; (iv) H_2 , Pd/C, THF, r.t; (v) DCC, DMAP, DCM, r.t; (vi) H_2 , Pd/C, THF, r.t; (vii) DCC, DMAP, DCM, r.t.

2-4 合成步驟

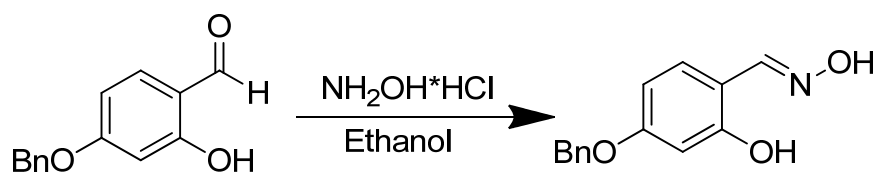
4-(benzyloxy)-2-hydroxybenzaldehyde, 1-2



將化合物 2,4-dihydroxybenzaldehyde (5.0 g, 36.3 mmol)、 KHCO_3 (3.6 g, 43.1 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶中，加入適量溶劑 CH_3CN ，混和攪拌溶解，加熱至 60°C 迴流，再將 Benzyl bromide (4.7 mL, 39.8 mmol) 慢慢滴入，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。加入冰去離子水，此時會有黃色固體析出，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，得到黃色固體，產率 76 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 9.73 (s, -CHO, Ar-H), 7.45-7.26 (m, 6H, Ar-H), 6.36-6.51 (m, 2H, Ar-H), 5.14 (s, 2H, - OCH_2Ph).

(E)-4-(benzyloxy)-2-hydroxybenzaldehyde oxime, 1-3

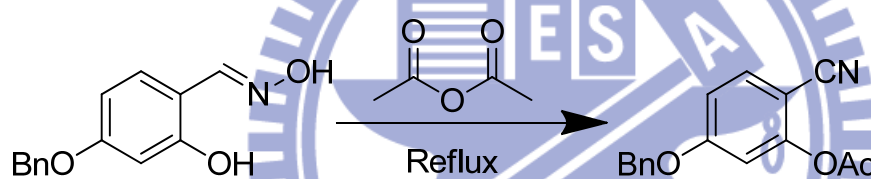


將化合物 1-2 (10 g, 43.8 mmol)、hydroxylamine hydrochloride (4.6 g, 66.0 mmol) 放入 500 mL 雙頸瓶中，加入適量溶劑 ethanol，

混和攪拌溶解，再將 Na_2CO_3 溶於去離子水，緩慢滴入，三十分鐘之後，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 ethyl ether 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，得到白色固體，產率 85 %。

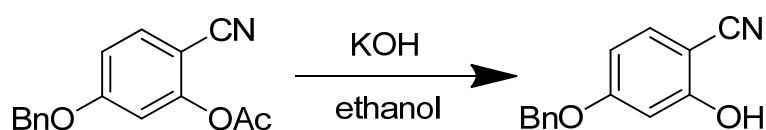
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.2 (s, 1H, $\text{N}=\text{C}-\text{H}$), 7.41-7.25 (m, 4H, Ar-H), 7.09-7.05 (dd, 2H, Ar-H), 6.59-6.53 (m, 2H, Ar-H), 5.14 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$).

5-(benzyloxy)-2-cyanophenyl acetate, 1-4



將化合物 1-3 (10 g, 41.1 mmol) 置於 500 mL 單頸瓶中，加入溶劑 150 mL acetic anhydride ，加熱至 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 迴流，反應三小時，加入 H_2O 和 DCM ，再倒入大量 NaHCO_3 ，將多餘的 acetic anhydride 移除，利用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，得到褐色固體，產率 75 %。

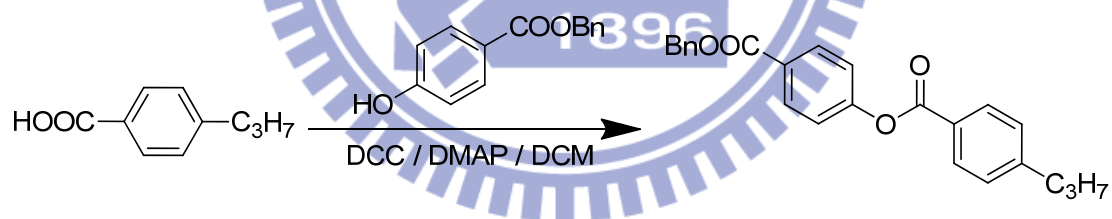
4-(benzyloxy)-2-hydroxybenzonitrile, 1-5



將化合物 **1-4** (8.1 g, 30.3 mmol)、KOH (7.2g, 128.5 mmol) 至於 500 mL 單頸瓶中，加入適量溶劑 ethanol，攪拌三天，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。加入 H₂SO₄ 直到溶液 pH 值等於 2，再利用 H₂O 和 ethyl ether 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，再加入 NaHCO₃ 中和溶液，真空旋轉濃縮移除溶劑，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 79%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.41-7.26 (m, 6H, Ar-H), 6.58 (dd, 1H, Ar-H), 6.54 (s, 1H, Ar-H), 5.06 (s, 2H, -OCH₂Ph).

benzyl 4-((4-propylbenzoyl)oxy)benzoate, 2-2

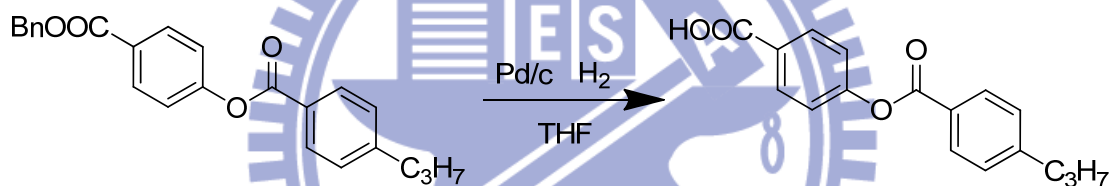


將化合物 4-propylbenzoic acid (5 g, 30.3 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (13.1 g, 45.5 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.19 g, 1.5 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 250 mL dry CH₂Cl₂ 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (9.39 g, 45.5 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生

dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH_2Cl_2 洗滌，再利用 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n -hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，得到純白色固體，產率 70%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.15-8.07 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.21 (m, 9H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 2.59 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.01 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

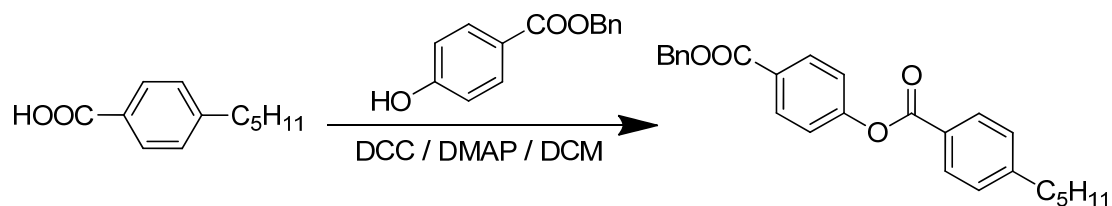
4-((4-propylbenzoyl)oxy)benzoic acid, 2-3



將化合物 2-2 (5.0 g, 13.36 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 200 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd/C (0.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 THF 洗滌趁熱過濾，濃縮乾燥；隨後運用 n -hexane/ CH_2Cl_2 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.03 (s, 1H, Ar-COOH), 8.26-8.10 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.24 (m, 4H, Ar-H), 2.67 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.68 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.01 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

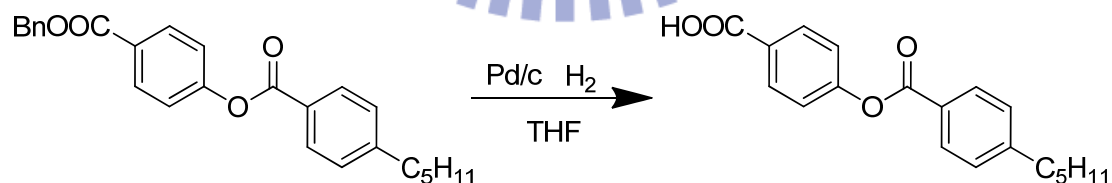
benzyl 4-((4-pentylbenzoyl)oxy)benzoate, 2-5



合成方法與 **2-2** 相似。將化合物 4-pentylbenzoic acid (4.0 g, 17.5 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (4.0 g, 20.8 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.1 g, 0.8 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH₂Cl₂，再加入 DCC (7.2 g, 35.0 mmol) 於室溫下反應，純化得到純白色固體，產率 75%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.14-8.06 (m, 4H, Ar-H), 7.43-7.21 (m, 7H, Ar-H), 5.34 (s, 2H, -OCH₂Ph), 2.66 (t, 2H, -CH₂Ph), 1.65 (m, 2H, -CH₂-), 1.30 (m, 4H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

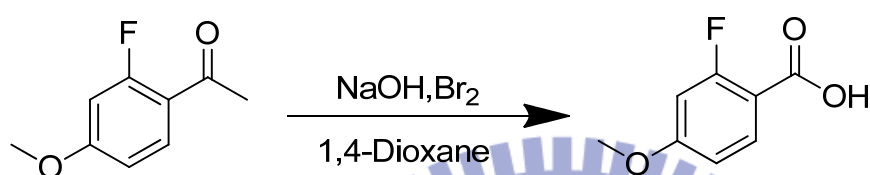
4-((4-pentylbenzoyl)oxy)benzoic acid, 2-6



合成方法與 **2-3** 相似。將化合物 **2-5** (5.0 g, 12.4 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 200 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd/C (0.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；純化得到白色固體，產率 95%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.05 (s, 1H, Ar-COOH), 8.19-8.08 (m, 4H, Ar-H), 7.33- 7.25 (m, 4H, Ar-H), 2.68 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 1.64 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.32(m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

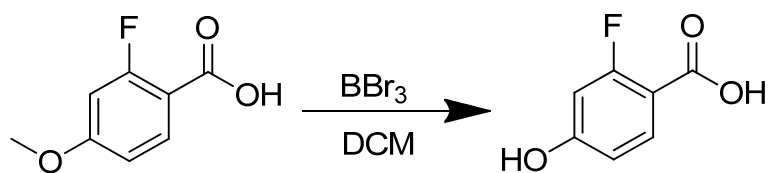
2-fluoro-4-methoxybenzoic acid, 3-2



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 (3.57 g, 89.3 mmol) 和適量 H₂O 溶解，然後慢慢滴入 Bromine (4.75 g, 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 CH₂Cl₂ 萃取，取水層加入鹽酸水溶液直到 pH 值等於 3 為止，過濾後並且以去離子水清洗，得到純白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.11 (s, 1H, Ar-COOH), 7.9 (d, 1H, Ar-H), 7.83-7.78 (dd, 1H, Ar-H), 7.02 (t, 1H, Ar-H), 3.97 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

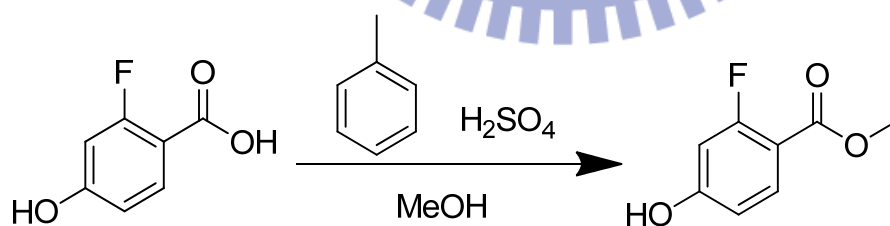
2-fluoro-4-hydroxybenzoic acid, 3-3



將化合物 **3-2** (4.9 g, 28.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，在氮氣系統下，打入 dry CH_2Cl_2 (30 mL)，於 -78°C 下打入 BBr_3 (14.4 g, 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 ethyl acetate 和 H_2O 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%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) : 12.74 (s, 1H, Ar-COOH), 10.74 (s, 1H, Ar-OH), 7.62-7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (t, 2H, Ar-H).

methyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate, 3-4

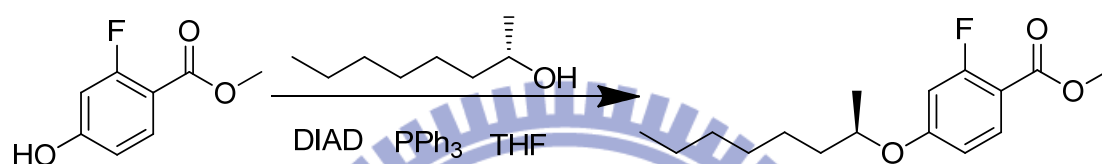


取化合物 **3-3** (5 g, 32 mmol)、 H_2SO_4 (7 mL) 以及 MeOH (250 mL) 同置於 500 mL 圓底燒瓶內，於 90°C 下迴流；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮去除溶劑後，利用 EA 和水萃取；取有機層並用 MgSO_4 除水，最後藉由 silica gel 管柱層析純

化，用 *n*-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (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, $-\text{OCH}_3$).

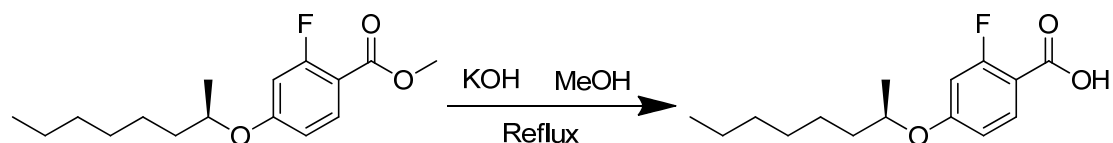
(S)-methyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 3-5



將化合物 3-4 (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 (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/ CH_2Cl_2 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 85 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.92 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (d, 1H, Ar-H), 6.87 (d, 1H, Ar-H), 4.30 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 3.84 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 1.71-1.57 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.42-1.25 (m, 11H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.83 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

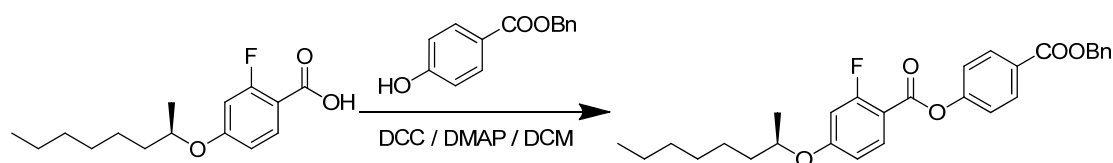
(S)-2-fluoro-4-((octan-2-yl)oxy)benzoic acid, 3-6



取化合物 **3-5** (5 g, 17.7 mmol)、KOH (3.0 g, 53.1 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 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 值等於 3 為止，過濾得到淡黃色固體，產率 82 %。

$^1\text{H NMR}$ (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), 4.40 (s, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.26 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

(S)-benzyl 4-((4-(octan-2-yl)oxy)benzoyl)benzoate, 3-7

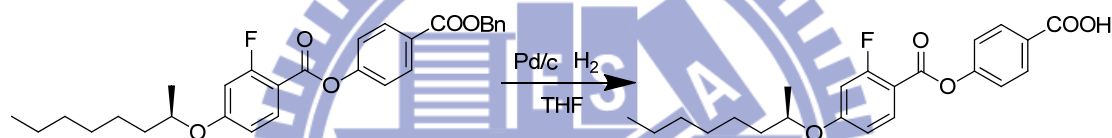


合成方法與 **2-2** 相似。將化合物 **3-6** (1.0 g, 3.7 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (0.8 g, 3.5 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.02 g, 0.16 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (1.5 g, 7.4 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純

化，用 *n*-hexane/ CH₂Cl₂ 當沖提液，純化得到白黃色固體，產率80%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.13 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (t, 1H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, 1H, Ar-H), 5.37 (s, 1H, -OCH₂Ph), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.26 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

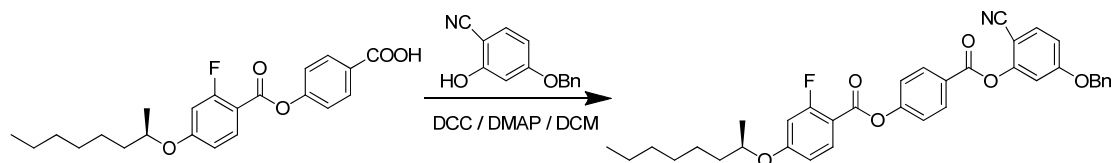
(S)-4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 3-8



合成方法與 2-3 相似。將化合物 3-7 (2.0 g, 4.3mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 200 mL 的 THF 溶解，加入 10 % Pd/C (0.2 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；純化得到白黃色固體，產率 89 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.06 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (t, 1H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, 1H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.26 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

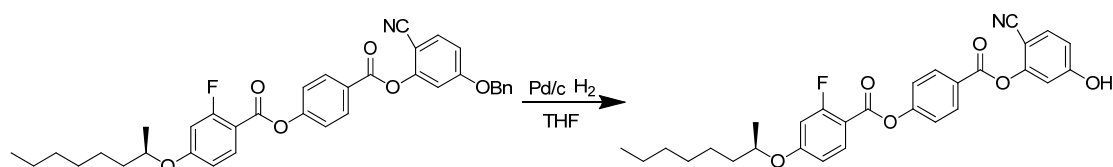
**(S)-4-((5-(benzyloxy)-2-cyanophenoxy)carbonyl)phenyl
2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 3-9**



合成方法與 **2-2** 相似。將化合物 **3-8** (1 g, 2.6 mmol)、**1-5** (0.52g, 2.3mmol) 以及催化劑 DMAP (0.01 g, 0.08 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (1.1 g, 5.2 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，純化得到黃色固體，產率 75%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.27 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (t, 1H, Ar-H), 7.59 (d, 2H, Ar-H), 7.33 (m, 5H, Ar-H), 7.08 (d, 1H, Ar-H), 6.93 (d, 1H, Ar-H), 6.90 (d, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, 1H, Ar-H), 6.64 (dd, 1H, Ar-H), 5.37 (s, 1H, -OCHPh), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, - CH_2 -), 1.41-1.26 (m, 11H, - CH_2CH_3), 0.86 (t, 3H, - CH_3).

**(S)-4-((2-cyano-5-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl
2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 3-10**

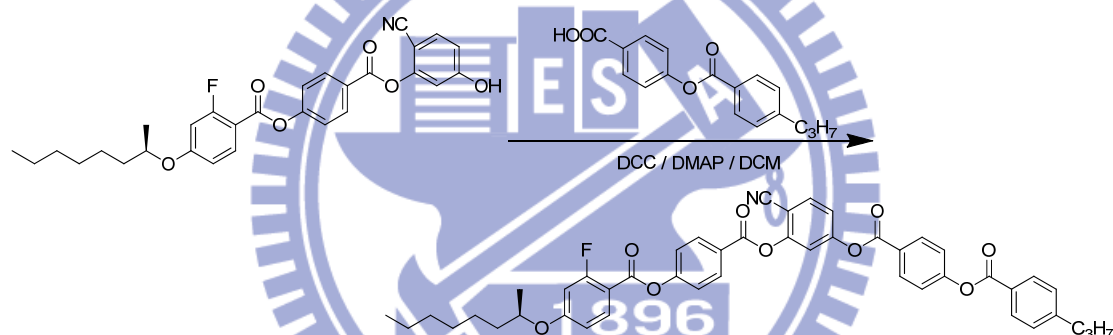


合成方法與 **2-3** 相似。將化合物 **3-9** (0.7 g, 1.2mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd/C (0.1 g)

催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；純化得到黃色固體，產率 70%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.28 (d, 2H, Ar-H), 8.05 (t, 1H, Ar-H), 7.56 (d, 1H, Ar-H), 7.38 (d, 2H, Ar-H), 6.98 (d, 1H, Ar-H), 6.82 (d, 1H, Ar-H), 6.70 (dd, 2H, Ar-H), 4.46 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, - CH_2 -), 1.41-1.26 (m, 11H, - CH_2CH_3), 0.86 (t, 3H, - CH_3).

(S)-4-((2-cyano-5-((4-((4-propylbenzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 3-11



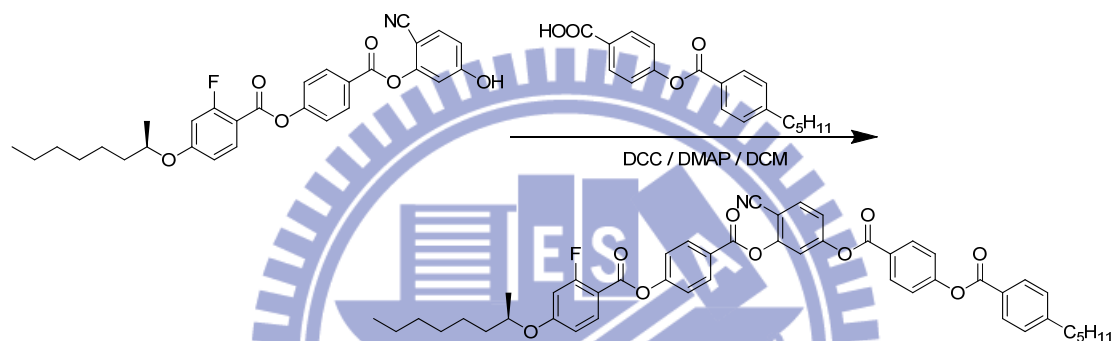
合成方法與 2-2 相似。將化合物 3-10 (0.45 g, 1.1 mmol)、2-3 (0.4 g, 1.0 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.01 g, 0.08 mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (0.3 g, 1.5 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，純化得到淺綠色固體，產率 48%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.29 (q, 4H, Ar-H), 8.11 (d, 2H, Ar-H), 8.05 (t, 1H, Ar-H), 7.80 (d, 1H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.34-7.33 (m, 7H, Ar-H), 6.78 (d, 1H, Ar-H), 6.74 (d, 1H, Ar-H), 4.46

(m, 1H, -OCH-), 2.71 (t, 2H, -CH₂-), 1.82-1.59 (m, 4H, -CH₂-), 1.36-1.29

(m, 11H, -CH₂CH₃), 0.91 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for C₄₆H₄₂FNO₉: C, 71.32; H, 5.32.; N, 1.85.; Found: C, 70.65; H, 5.54.; N, 2.47; MS (FAB⁺) *m/z*: calcd, 771.28; found, 771 (M⁺).

(S)-4-((2-cyano-5-((4-((4-pentylbenzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 3-12

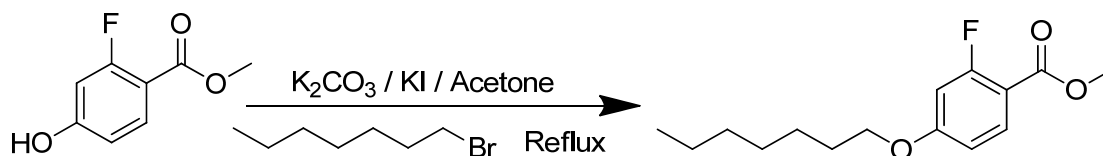


合成方法與 2-2 相似。將化合物 3-10 (0.48 g, 1.2 mmol)、2-6 (0.42 g, 1.1 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.01 g, 0.08 mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH₂Cl₂，再加入 DCC (0.3 g, 1.5 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH₂Cl₂ 當沖提液，純化得到黃色固體，產率 52%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.29 (q, 4H, Ar-H), 8.11 (d, 2H, Ar-H), 8.05 (t, 1H, Ar-H), 7.80 (d, 1H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.34-7.33 (m, 7H, Ar-H), 6.78 (d, 1H, Ar-H), 6.74 (d, 1H, Ar-H), 4.46 (m, 1H, -OCH-), 2.71 (t, 2H, -CH₂-), 1.82-1.59 (m, 4H, -CH₂-), 1.36-1.29 (m, 15H, -CH₂CH₃), 0.91 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for C₄₈H₄₂FNO₉: C,

72.08; H, 5.80.; N, 1.75.; Found: C, 72.93; H, 5.95.; N, 2.31; MS (FAB⁺)
m/z: calcd, 799.32; found, 801 (M⁺).

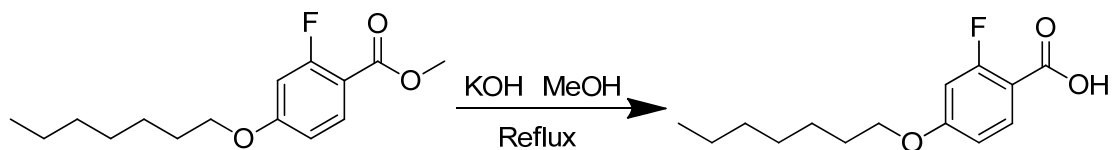
methyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-1



將化合物methyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate (1.5 g, 8.8 mmol)、
K₂CO₃ (2.36 g, 17.1 mmol) 以及少許KI，置入 500 mL 單頸瓶中，
加入適量溶劑 acetone，攪拌溶解，然後慢慢滴入1-bromohexane(1.9
g, 10.6 mmol)，加熱到 60 °C 迴流，反應 overnight，運用 TLC 片，
點片追蹤直到反應完全為止。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；再利用 H₂O
和 CH₂Cl₂ 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，真空旋轉濃縮移除溶
劑，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 75 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.86 (t, 1H, Ar-H), 6.69 (dd, 1H,
Ar-H), 6.61 (dd, 1H, Ar-H), 3.97 (t, 2H, -OCH₂-), 3.87 (s, 3H, -OCH₃),
1.77 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.20(m, 8H, -CH₂-), 0.87 (t, 3H, -CH₃).

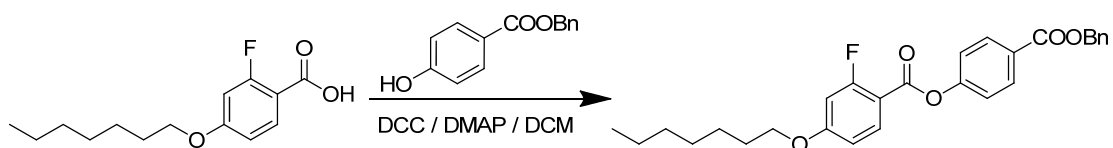
2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoic acid, 4-2



合成方法與 **3-6** 相似。取化合物 **4-1** (2 g, 11.2 mmol)、KOH 水溶液 (3.0 g, 53.1 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 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，此時會有白色固體析出，酸化達 pH 值等於 3 為止，過濾得到白色固體，產率 85 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.02 (s, 1H, Ar-COOH), 8.01 (d, 1H, Ar-H), 7.35 (d, 1H, Ar-H), 6.92 (d, 1H, Ar-H), 3.97 (t, 2H, -OCH₂-), 1.77 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.20(m, 8H, -CH₂-), 0.87 (t, 3H, -CH₃).

4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-3

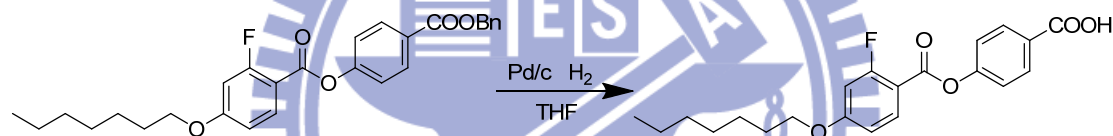


合成方法與 **2-2** 相似。將化合物 **4-2** (2 g, 7.86 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.1 g, 7.3 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.04 g, 0.32 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (3.68 g, 17.8 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析

純化，用 *n*-hexane/ CH₂Cl₂ 當沖提液，純化得到黃白色固體，產率 78 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.11 (d, 2H, Ar-H), 8.01 (t, 1H, Ar-H), 7.44-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.32-7.22 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 6.70 (dd, 2H, Ar-H), 5.35(s, 2H, -CH₂Ph), 4.01 (t, 2H, -OCH₂-), 1.77 (q, 2H, -CH₂-), 1.50-1.31 (m, 8H, -CH₂-), 1.02 (t, 3H, -CH₃).

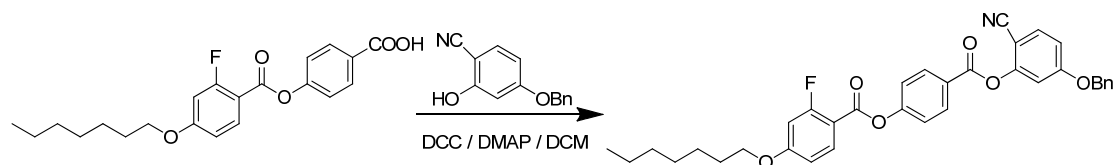
4-((2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 4-4



合成方法與 2-3 相似。將化合物 4-3 (2.8 g, 5.8 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 10 % Pd/C (0.3 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；純化得到黃色固體，產率 88 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.17 (d, 2H, Ar-H), 8.04 (t, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 2H, Ar-H), 6.77 (dd, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, 1H, Ar-H), 4.03 (t, 2H, -OCH₂-), 1.86 (t, 2H, -CH₂-), 1.47-1.27 (m, 8H, -CH₂-), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

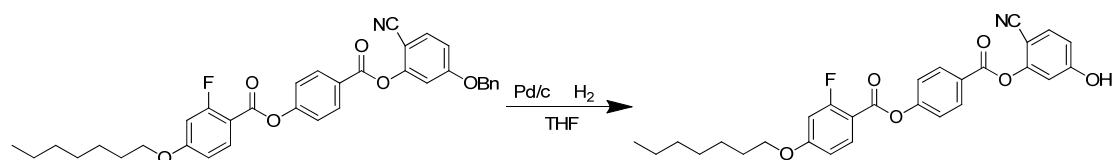
4-((5-(benzyloxy)-2-cyanophenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-5



合成方法與 2-2 相似。將化合物 4-4 (2.5 g, 6.7 mmol)、1-5 (1.25 g, 5.5 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.03 g, 0.25 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (1.3 g, 11.1 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，純化得到黃色固體，產率 67%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.29 (d, 2H, Ar-H), 8.03 (t, 1H, Ar-H), 7.59 (d, 2H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 6H, Ar-H), 7.08 (d, 1H, Ar-H), 6.93 (dd, 1H, Ar-H), 6.78 (dd, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, 1H, Ar-H), 5.11 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.01 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.81 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.53-1.24 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-((2-cyano-5-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-6

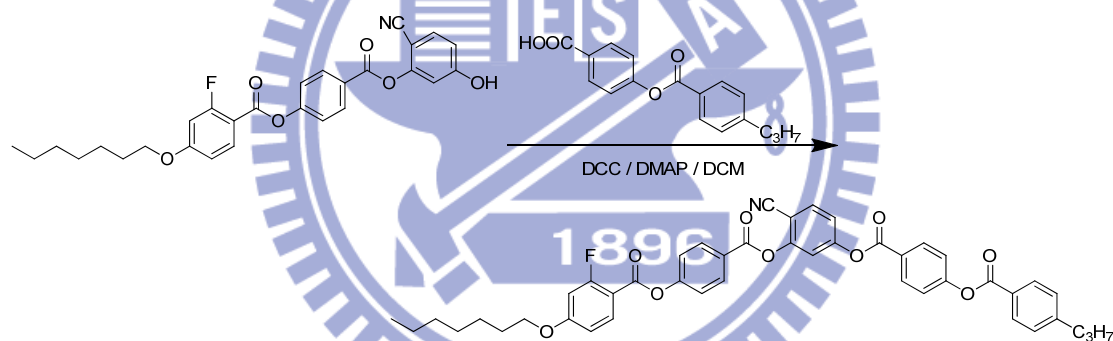


合成方法與 2-3 相似。將化合物 4-5 (2.8 g, 6.0 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd/C (0.3 g)

催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；純化得到黃色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.28 (d, 2H, Ar-H), 8.03 (t, 1H, Ar-H), 7.56 (d, 1H, Ar-H), 7.36 (d, 2H, Ar-H), 6.95 (d, 1H, Ar-H), 6.76 (dd, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, 2H, Ar-H), 4.04 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.47-1.23 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-((2-cyano-5-(((4-propylbenzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-7

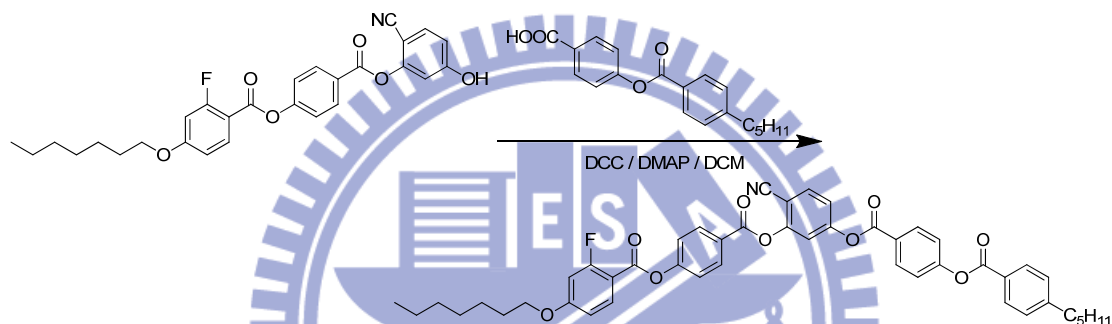


合成方法與 2-2 相似。將化合物 4-6 (0.5 g, 1.0 mmol)、2-3 (0.35 g, 1.2 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.01 g, 0.08 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (0.5 g, 2.4 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，純化得到黃色固體，產率 40%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.32 (q, 4H, Ar-H), 8.10 (d, 2H, Ar-H), 8.04 (t, 1H, Ar-H), 7.79 (d, 1H, Ar-H), 7.52 (d, 1H, Ar-H), 7.41

-7.29 (m, 7H, Ar-H), 6.78 (dd, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, 1H, Ar-H), 4.03 (m, 2H, -OCH₂-), 2.69 (t, 2H, -CH₂-), 1.83 (m, 2H, -CH₂-), 1.67 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.24 (m, 12H, -CH₂-), 0.88 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₅H₄₀FNO₉: C, 71.32; H, 5.32.; N, 1.85.; Found: C, 71.55; H, 5.94.; N, 1.54; MS (FAB⁺) *m/z*: calcd, 757.27; found, 758 (M⁺).

4-((2-cyano-5-((4-((4-pentylbenzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbon yl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-8

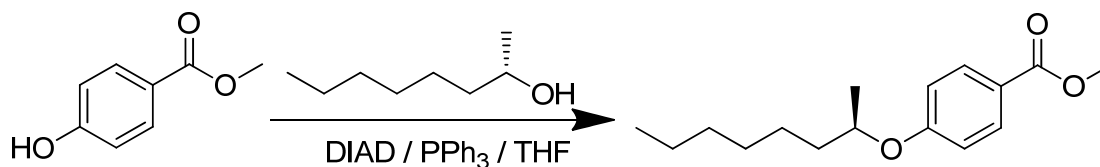


合成方法與 2-2 相似。將化合物 4-6 (1.1 g, 2.2 mmol)、2-6 (0.84 g, 2.7 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.02 g, 0.16 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH₂Cl₂，再加入 DCC (0.92 g, 4.5 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH₂Cl₂ 當沖提液，純化得到黃色固體，產率 37%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.30 (q, 4H, Ar-H), 8.09 (d, 2H, Ar-H), 8.03 (t, 1H, Ar-H), 7.79 (d, 1H, Ar-H), 7.52 (d, 1H, Ar-H), 7.41-7.29 (m, 7H, Ar-H), 6.78 (dd, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, 1H, Ar-H), 4.01 (m, 2H, -OCH₂-), 2.69 (t, 2H, -CH₂-), 1.83 (m, 2H, -CH₂-), 1.67 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.24 (m, 12H, -CH₂-), 0.88 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for

C₄₇H₄₄FNO₉: 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 (M⁺).

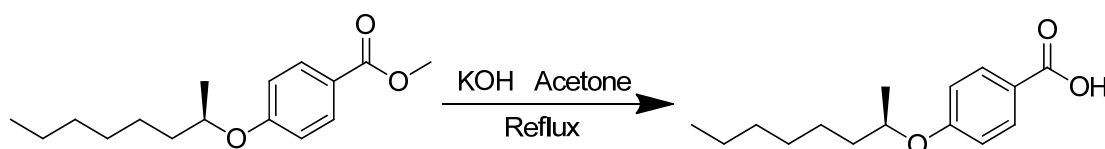
(S)-methyl 4-(octan-2-yloxy)benzoate, 5-2



合成方法與 3-5 相似。將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (4.0 g, 26.2 mmol)、PPh₃ (10 g, 38.1 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打入 (S)-2-octanol (3.0 g, 23.0 mmol)，攪拌 15 分鐘後打入 DIAD (8.0 g, 39.5 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/CH₂Cl₂ 當沖提液，得到白色液體，產率 75%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.97 (d, 2H, Ar-H), 6.87 (d, 2H, Ar-H), 4.42 (m, 1H, -OCH-), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.57 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

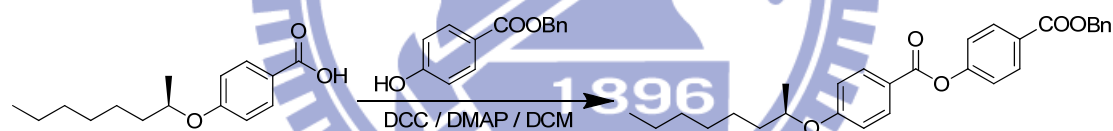
(S)-4-(octan-2-yloxy)benzoic acid, 5-3



合成方法與 **3-6** 相似。取化合物 **5-2** (3 g, 11.3 mmol)、KOH (1.7 g, 30.1 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 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 值等於 3 為止，過濾得到白色固體，產率 85 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.02 (s, 1H, Ar-COOH), 8.04 (d, 2H, Ar-H), 6.92 (d, 1H, Ar-H), 4.47 (t, 1H, -OCH-), 1.71-1.57 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

(S)-benzyl 4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 5-4

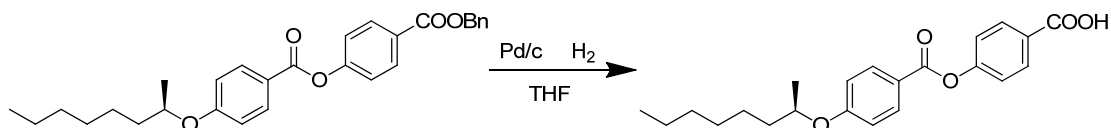


合成方法與 **2-2** 相似。將化合物 **5-3** (2.5 g, 10.0 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.1 g, 9.2 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.06 g, 0.5 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH_2Cl_2 ，再加入 DCC (2.8 g, 13.5 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，純化得到白黃色固體，產率 79 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.14 (t, 4H, Ar-H), 7.44-7.32

(m, 5H, Ar-H), 7.27-7.25 (m, 3H, Ar-H), 6.94 (dd, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, -OCH₂Ph), 4.45 (m, 1H, -OCH-), 1.71-1.59 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

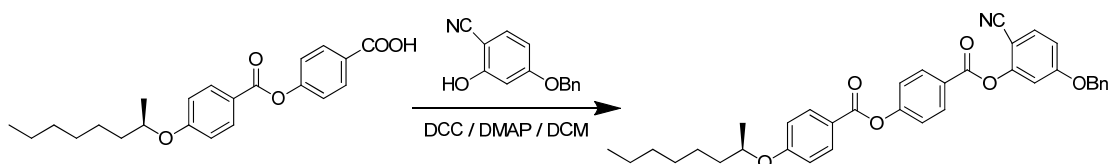
(S)-4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 5-5



合成方法與 2-3 相似。將化合物 5-4 (2.8 g, 6.1 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 10 % Pd/C (0.3 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；純化得到黃色固體，產率 92 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.13 (q, 4H, Ar-H), 7.32 (d, 2H, Ar-H), 6.92 (d, 2H, Ar-H), 4.46 (m, 1H, -OCH-), 1.75-1.60 (m, 2H, -CH₂-), 1.43-1.27 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

(S)-4-((5-(benzyloxy)-2-cyanophenoxy)carbonyl)phenyl 4-(octan-2-yloxy)benzoate, 5-6

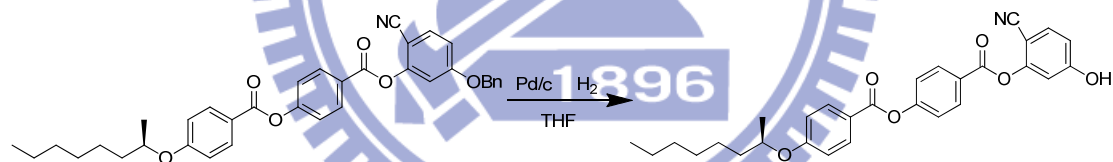


合成方法與 2-2 相似。將化合物 5-5 (2.5 g, 6.7 mmol)、1-5

(1.3 g, 5.8 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.03 g, 0.25 mmol), 同置於 500 mL 雙頸瓶內, 加入適量溶劑 CH_2Cl_2 , 再加入 DCC (2.3 g, 11.1 mmol) 於室溫下反應, 藉由 silica gel 管柱層析純化, 用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液, 純化得到黃色固體, 產率 65 %

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.29 (d, 2H, Ar-H), 8.26 (d, 2H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.39-7.26 (m, 7H, Ar-H), 6.98 (d, 3H, Ar-H), 6.76 (dd, 1H, Ar-H), 5.39 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.40 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 1.70-1.62 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.40-1.25 (m, 11H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

(S)-4-((2-cyano-5-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl 4-(octan-2-yloxy)benzoate, 5-7

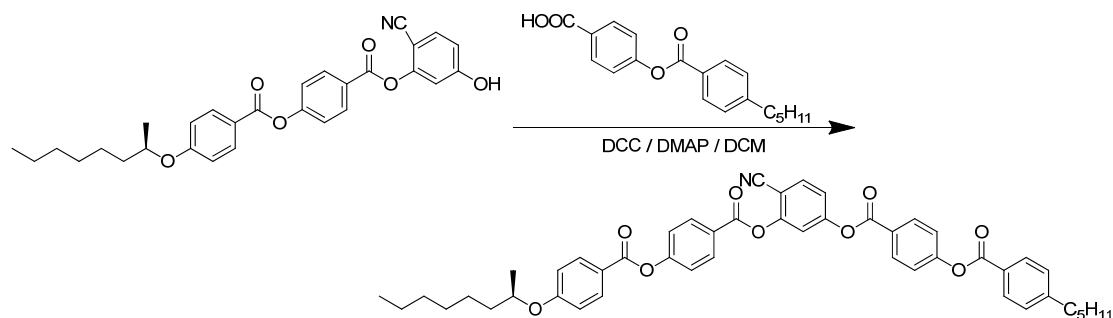


合成方法與 **2-3** 相似。將化合物 **5-6** (2.2 g, 3.8 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內, 以 150 mL 的 THF 溶解, 加入 10 % Pd/C (0.2 g) 催化劑, 混合攪拌均勻, 在氫氣系統下, 反應 overnight; 純化得到黃色固體, 產率 86 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.28 (d, 2H, Ar-H), 8.12 (d, 2H, Ar-H), 7.54 (d, 1H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, Ar-H), 6.95 (d, 3H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 4.46 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.41-1.26

(m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

(S)-4-((4-cyano-3-((4-((4-(octan-2-yl)oxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 4-pentylbenzoate, 5-8



合成方法與 2-2 相似。將化合物 5-7 (1.1 g, 2.2 mmol)、2-6 (0.8 g, 2.6 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.01 g, 0.08 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 CH₂Cl₂，再加入 DCC (0.85 g, 4.1 mmol) 於室溫下反應，藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH₂Cl₂ 當沖提液，純化得到黃色固體，產率 43 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.30 (q, 4H, Ar-H), 8.11 (t, 4H, Ar-H), 7.78 (d, 1H, Ar-H), 7.52 (d, 1H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 7H, Ar-H), 6.96 (d, 2H, Ar-H), 4.47 (m, 1H, -OCH-), 2.69 (t, 2H, -CH₂-), 1.85-1.44 (m, 5H, -CH₂-), 1.34-1.27 (m, 16H, -CH₂CH₃), 0.88 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for C₄₈H₄₇FNO₉: C, 73.71; H, 6.06.; N, 1.79.; Found: C, 73.73; H, 6.18.; N, 2.24; MS (FAB⁺) *m/z*: calcd, 781.33; found, 781 (M⁺).



3-1 香蕉型分子系列一 $C_5FC_7^*$ 、 $C_3FC_7^*$ 、 $C_5C_7^*$

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)、紫外光-可見光光譜儀 (UV-Visible)。鑑定結構則用了核磁共振光譜儀 (NMR)、紅外光光譜儀 (FT-IR)、元素分析儀 (EA) 以及質譜儀 (MASS)。

3-1-1 紅外線光譜分析

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 Nitrile 官能基的存在。

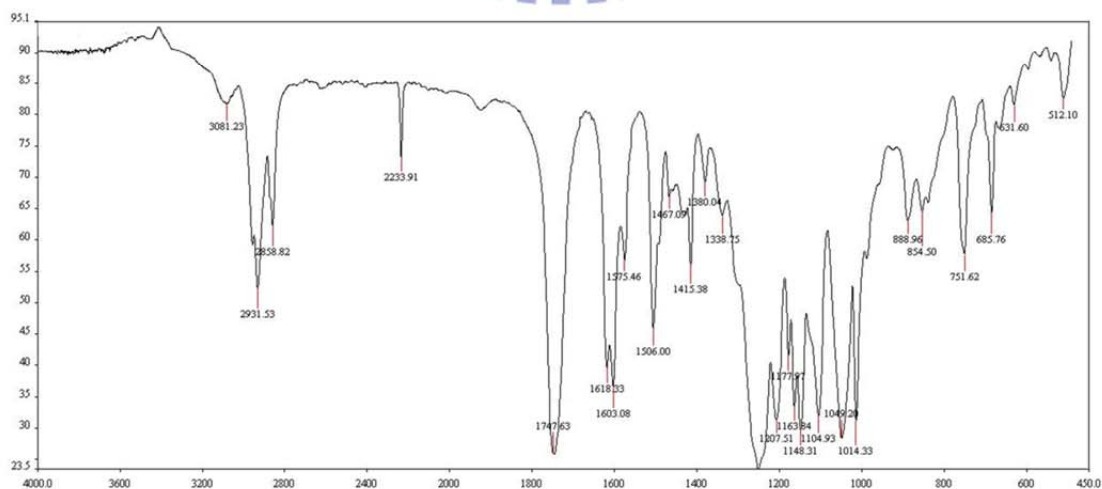


Fig. 3-1-1. 1 FT-IR 光譜圖

由 Fig. 3-1-1.1 可以證明化合物有 Nitrile 官能基，在 FT-IR 圖譜中可以看到 2233 cm^{-1} 有一波峰，此波峰為 $-\text{CN}$ 的費米共振 (Fermi Resonance) 譜峰，由此光譜可用來證明，合成出的化合物含有 Nitrile 的官能基。

3-1-2 POM 觀察

一般用來鑑定液晶相初步的工具就是透過觀察 POM 的紋理圖，不同的液晶相會有各自特徵的紋理圖，化合物 C_5FC_7^* 透過 POM 所觀測到的紋理如 Fig 3-1-2.1，我們可觀察到 Blue Phase，在 POM 下所觀測的溫度約是 $37\sim 40^\circ\text{C}$ ，藍相大概有 3°C 的溫寬，



Fig. 3-1-2. 1 C_5FC_7^* 在溫度 38°C 下的 POM

將 $C_5FC_7^*$ 再繼續降溫，我們可以看到化合物 $C_5FC_7^*$ 從藍相轉換成膽固醇相如 Fig 3-1-2.2，在之後的降溫過程中，皆為膽固醇相。

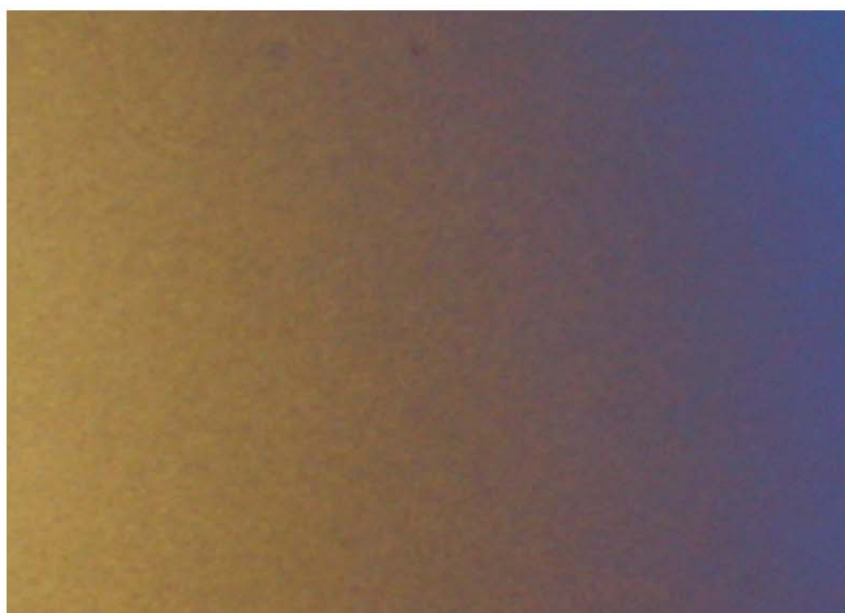


Fig. 3-1-2.2 $C_5FC_7^*$ 在溫度 $36^{\circ}C$ 下的 POM

在化合物 $C_3FC_7^*$ 中，與 $C_5FC_7^*$ 只有碳數上的不同，在碳鍊的其中一邊分別為三碳及五碳，但在 POM 的觀察下，在化合物 $C_3FC_7^*$ 並沒有發現藍相的存在；而在化合物 $C_5C_7^*$ 中，與 $C_5FC_7^*$ 不同的地方在於，硬段上有無氟的官能基，我們在化合物 $C_5C_7^*$ 的 POM 圖譜中，如 Fig. 3-1-1.3，也沒有發現藍相的存在，而只存在膽固醇相，從澄清點降溫，大約在 $42^{\circ}C$ 時，膽固醇相會出現，持續降溫至室溫，也還是維持膽固醇相。



Fig. 3-1-2. 3 $C_5C_7^*$ 在溫度 $40^\circ C$ 下的 POM

3-1-3 香蕉型分子系列— $C_5FC_7^*$ 、 $C_3FC_7^*$ 、 $C_5C_7^*$ 之混摻

我們將合成出的化合物 $C_5FC_7^*$ 、 $C_3FC_7^*$ 、 $C_5C_7^*$ 與市售的 host 混摻，希望能透過混摻，來產生藍相液晶，進一步將藍相溫寬增加，而我們用的市售 host 如下 Fig. 3-1-3.1 所示。

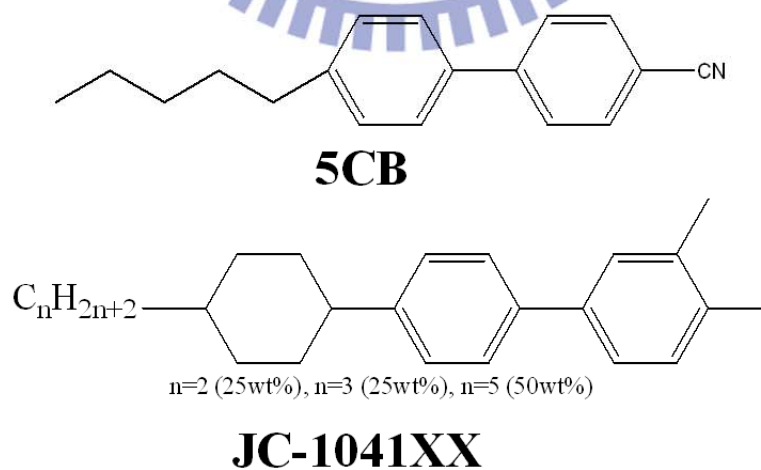
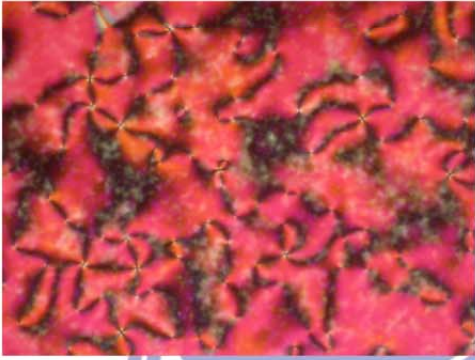
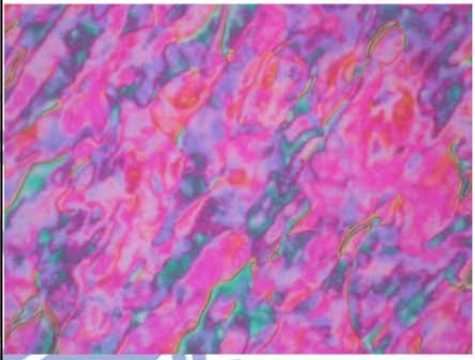
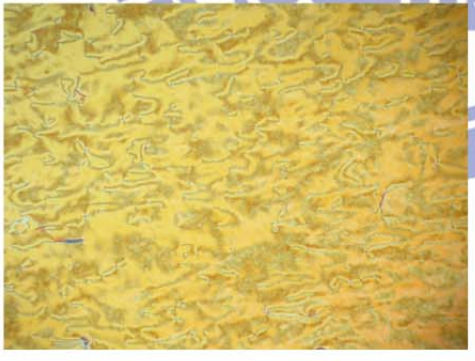



Fig. 3-1-3. 1 5CB 和 JC-1041XX 的化學結構

然而我們將 5CB 和 JC-1041XX 視為 host，將系列一的化合物視為 chiral dopant，混摻的量為皆為 5 mol %，不管是哪一種 chiral dopant，皆沒有辦法誘導出藍相液晶，可能是系列一化合物的扭轉能力不夠強所造成，所有混摻完的液晶，皆只有膽固醇相，如 Fig. 3-1-3.2 所示。

	5CB/JC-104XX	C₅FC₇⁺/5CB/JC-104XX
Ratio	50/50	5/47.5/47.5
	N	N⁺
POM image		
	C₃FC₇⁺/5CB/JC-104XX	C₅C₇⁺/5CB/JC-104XX
Ratio	5/47.5/47.5	5/47.5/47.5
	N⁺	N⁺
POM image		

Tab. 3-1-3.1 系列一化合物與 5CB / JC-1041XX 混摻

在單純只有 5CB 與 JC-1041XX 混摻後，我們藉由 POM 發現，此液晶為向列相，從澄清點持續降溫，相列相會在 63 °C 出現，一直持續到室溫，而有混摻系列一的化合物，膽固醇相的溫寬也是跟

5CB 與 JC-1041XX 混摻的相似，從澄清點降溫，膽固醇相會在 60 °C 附近出現，一直持續到室溫，繼續維持膽固醇相。

3-2 香蕉型分子系列二 C_5FC_7 、 C_3FC_7

本實驗中除了合成具有掌性中心的分子之外，還另外合成不具有掌性結構的分子，我們合成出一邊碳鏈一樣為三碳及五碳，在硬段也是具有氟的官能基，但在七碳這邊並沒有掌性中心，以讓系列一和系列二可以有所比較。

3-2-1 POM 觀察

在化合物 C_5FC_7 中，我們一樣利用偏光顯微鏡來觀測液晶的相，當從澄清點下降，在溫度下降到 113 °C 時，化合物 C_5FC_7 會出現膽固醇相，如 Fig. 3-2-1.1 所示，當溫度持續降低，下降到達 38 °C 時，會進入結晶相。

在化合物 C_3FC_7 中，在偏光顯微鏡下所觀察到的，跟化合物 C_5FC_7 差不多，溫度澄清點下降，溫度到達 118 °C 時，化合物 C_3FC_7 一樣會顯現膽固醇相，如 Fig. 3-2-1.1 所示，當下降到達 40 °C 時，化合物 C_3FC_7 會進入結晶相。

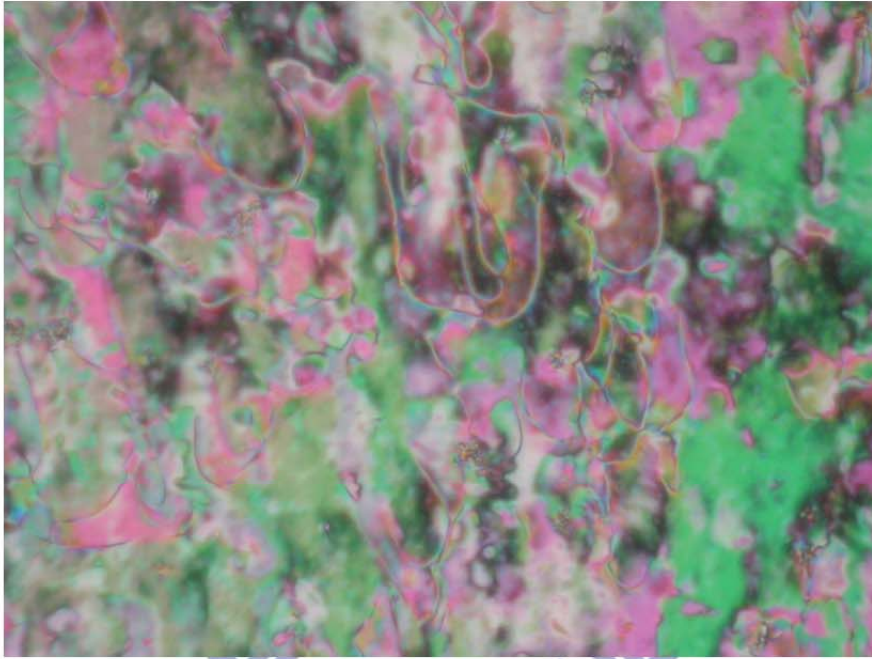


Fig. 3-2-1. 1 C₅FC₇ 在溫度 80°C 下的 POM

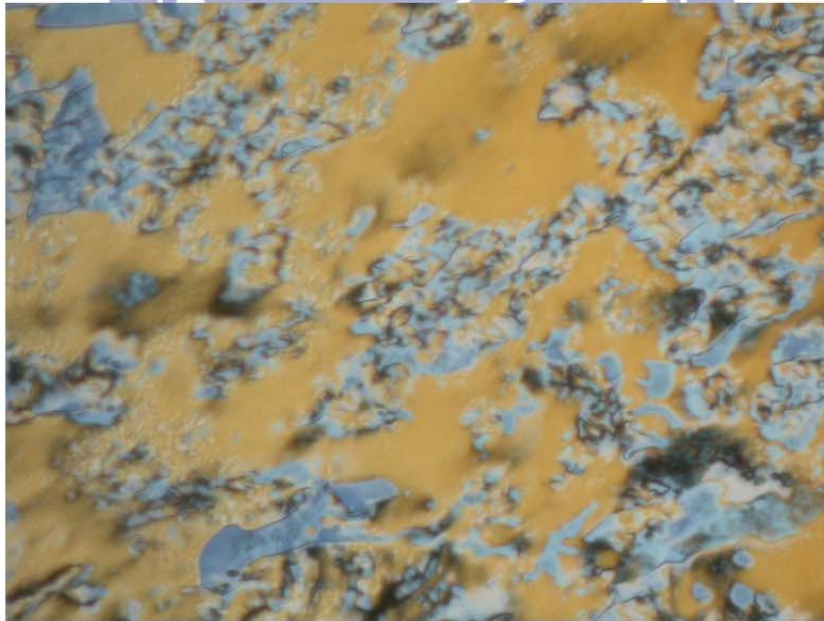


Fig. 3-2-1. 2 C₃FC₇ 在溫度 75°C 下的 POM

3-2-2 DSC 量測

本實驗室將合成出的香蕉型液晶分子 C_3FC_7 、 C_5FC_7 ，利用 DSC 來鑑定液晶相的溫度。由 DSC 鑑定，可發現香蕉型液晶分子 C_3FC_7 ，在升溫時，有數個結晶相的熱焓變化，向列相液晶溫度狹窄，溫度約在 $104 - 112\text{ }^\circ\text{C}$ ，溫寬約 $8\text{ }^\circ\text{C}$ ，但在降溫時，從澄清點開始降溫，會出現向列相，溫度持續下降到室溫，液晶繼續保持向列相，溫寬超越 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，如下 Fig. 3-2-2.1 所示。

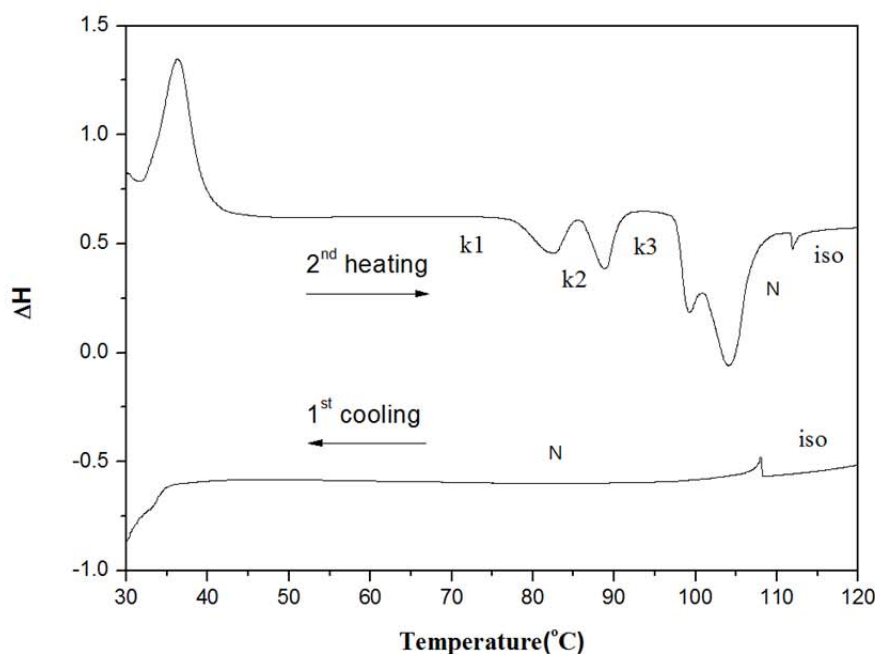


Fig. 3-2-2.1 香蕉型液晶分子 C_3FC_7 的 DSC

在香蕉型液晶分子 C_5FC_7 ，在升溫過程中，由 $81 - 110\text{ }^\circ\text{C}$ 皆為向列相，相較於香蕉型液晶分子 C_3FC_7 ，其結晶峰較為單純，推論為香蕉型液晶分子 C_5FC_7 分子內堆疊較完整；在降溫過程中，從澄清點下降，皆為向列相至室溫，溫寬也大於 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，如下 Fig. 3-2-2.2 所示。

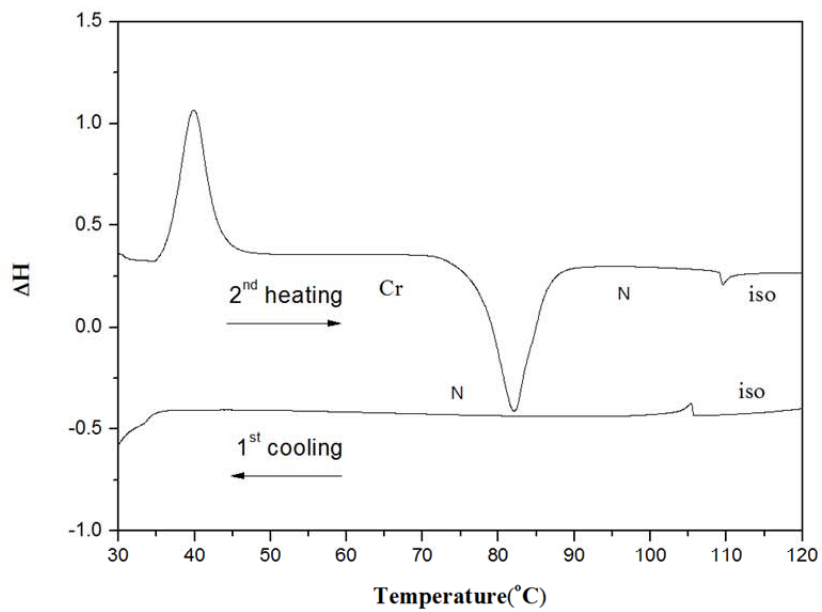


Fig. 3-2-2.2 香蕉型液晶分子 C_5FC_7 的 DSC

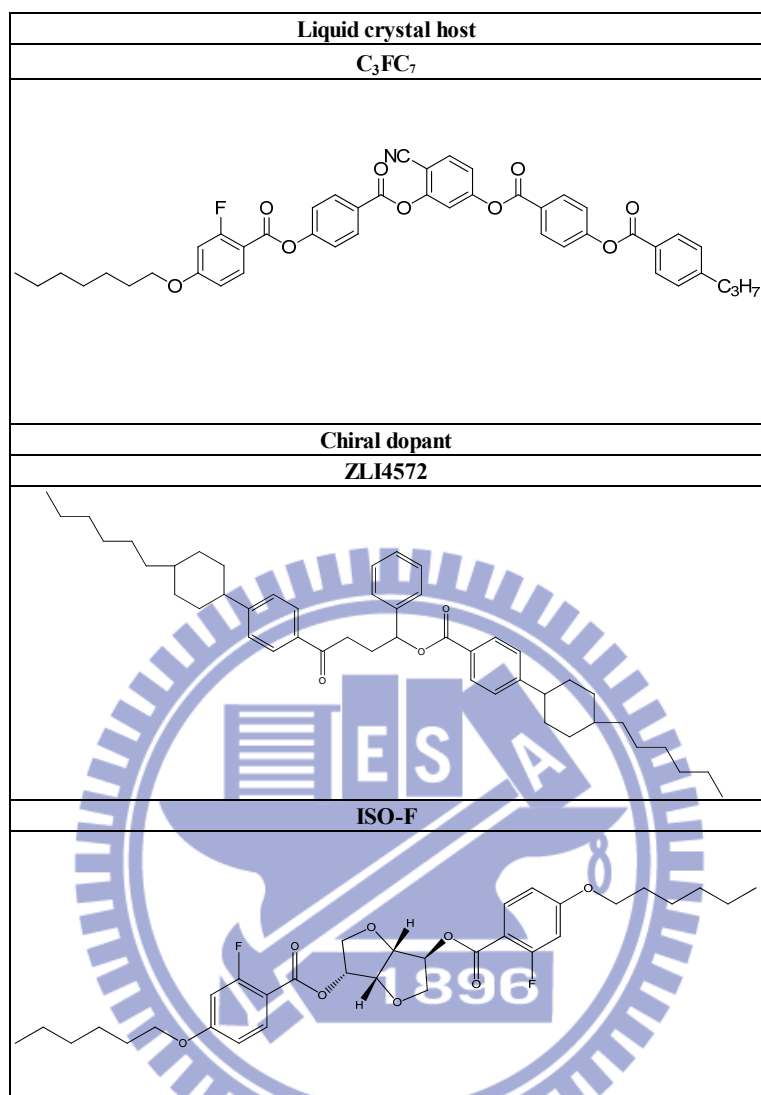


3-3 香蕉型分子系列二 C_5FC_7 、 C_3FC_7 之混摻

3-3-1 C_3FC_7 系統

本實驗將實驗室自行開發之 bent-core 液晶分子作為混合液晶之 host，藉由加入 chiral-dopant 來誘導藍相液晶。選用的 chiral-dopant 為市售之化合物 ZLI-4572 以及實驗室自行開發之化合物 ISO-F，以探討在摻混不同比例之 chiral-dopant 與不同種類 chiral-dopant 對於誘導藍相液晶之研究，並針對不同 bent-core 結構對於誘導藍相液晶之研究，如 Tab. 3-3-1.1 所示。







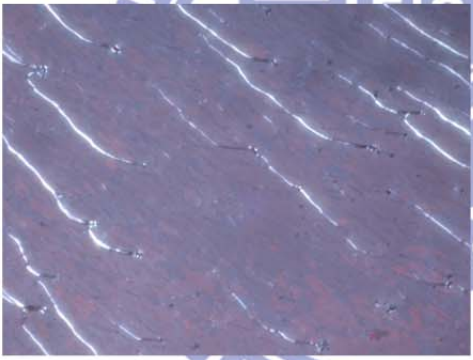
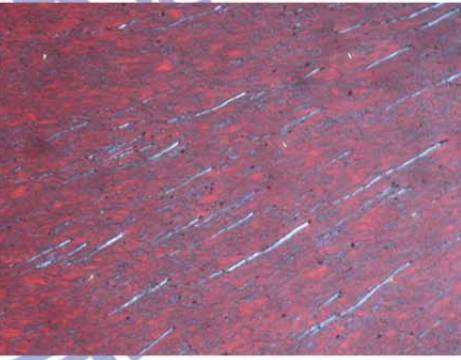
Tab. 3-3-1.1 C₃FC₇ 及混摻分子之結構

由實驗發現當 bent-core LC 選用化合物 C₃FC₇ 當做 host 時，不論混摻何種 chiral-dopant 皆不能有效誘導藍相液晶，只能產生膽固醇相液晶，當沒有加入 chiral-dopant 時以 C₃FC₇ 有約 70 °C (115 °C - 45 °C) 之向列相液晶，隨著加入 chiral-dopant 膽固醇相被誘發出來，如下 Tab. 3-3-1.2 所示。

NO.	Sample name	liquid crtstal host		chiral dopant	
		mol%	wt%	mol%	wt%
1	C ₃ FC ₇	100	100	0	0
2	ZLI4572-5mol%	95	95.7	5	4.3
3	ZLI5472-10mol%	90	91.3	10	8.7
4	ISO-F-5mol%	95	96.1	5	3.9
5	ISO-F-10mol%	90	92	10	8

Tab. 3-3-1. 2 C₃FC₇ 混摻之比例

由實驗結果與數據整理後可得知，當 chiral-dopant 選用化合物 ZLI-4572，與化合物 C₃FC₇ 混合後，液晶熔點保持不變，但液晶相轉變為膽固醇相。隨著 ZLI-4572 加入量增加，膽固醇相反而縮短，但在 ISO-F 系統中，隨著混摻量增加，膽固醇相溫寬反而會增加，並且在加入量為 5 mol % 時，澄清點降為 65 °C，如 Fig. 3-3-1.3 所示。

	$C_3FC_7/ISO-F$	$C_3FC_7/ISO-F$
Ratio	95/5	90/10
	N^*	N^*
POM image		
	$C_3FC_7/ZLI4572$	$C_3FC_7/ZLI4572$
Ratio	95/5	90/10
	N^*	N^*
POM image		

Tab. 3-3-1. 3 C_3FC_7 混摻之相圖鑑定

由兩種不同 chiral-dopant 之比較可以發現，混摻物 ISO-F 在結構上與 bent-core 結構差異較大，導致混摻液晶結構被破壞，造成熔點下降；隨著 ISO-F 混摻量上升，其液晶分子扭轉能力增強，導致液晶溫度被拉升。

但在 ZLI-4572 系統中，化合物 ZLI-4572 誘導液晶分子扭轉能力不如 ISO-F 強烈，因此隨著混摻量增加，反而造成液晶分子的排列被破壞，所以不能有效增加液晶的溫寬，如 Fig. 3-3-3.2 所示。

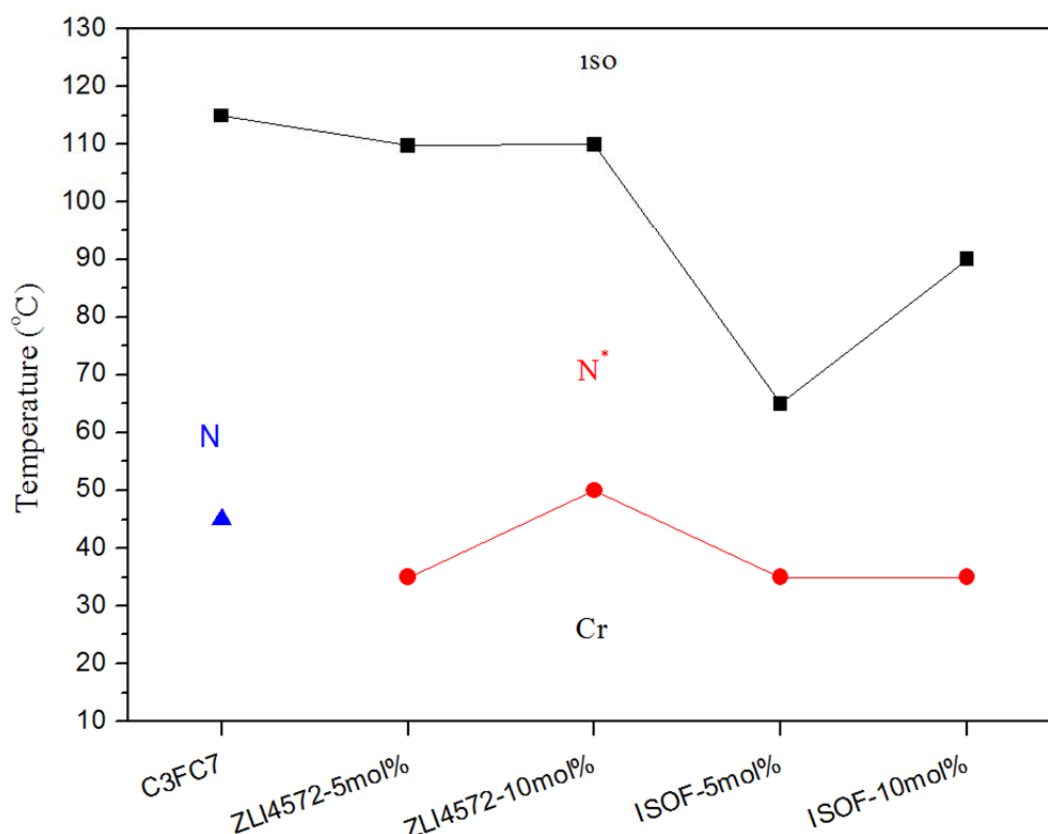


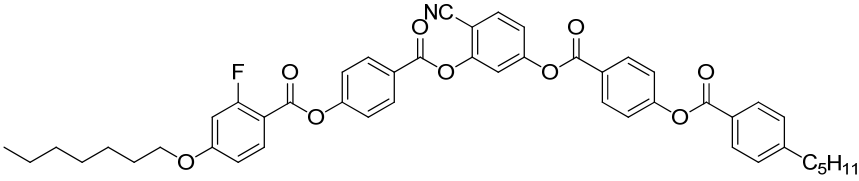
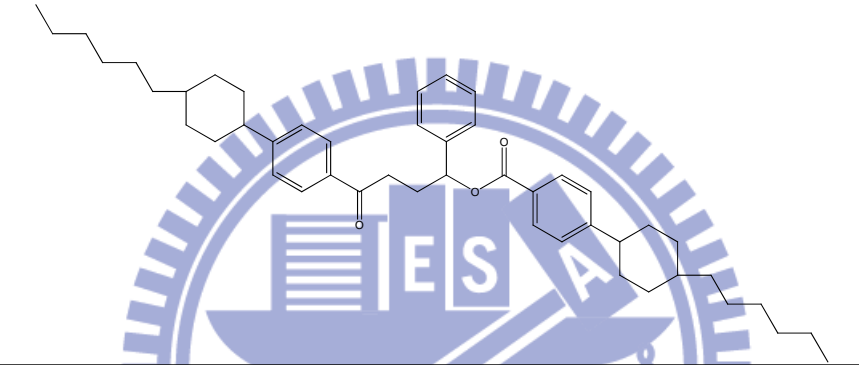
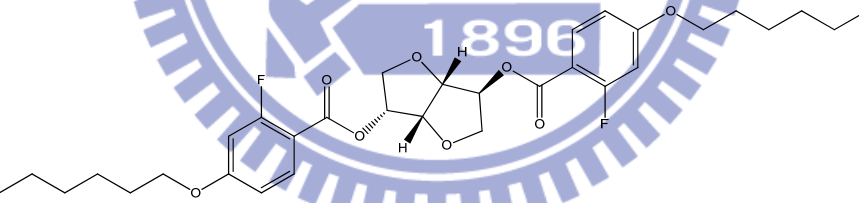
Fig. 3-3-1.1 C₃FC₇ 混摻後的液晶溫度

在當 bent-core LC 選用化合物 C₃FC₇ 做為 host 時，不管混摻入 ZLI-4572 或是 ISO-F，都沒辦法誘導出藍相，混摻後皆只有存在膽固醇相。

3-3-2 C₅FC₇ 系統

在 bent-core host 為 C₅FC₇ 系統中，我們可用來探討化合物結構對於誘導藍相之影響，在 C₃FC₇ 系統中，我們藉由混摻 chiral-dopant 並沒有誘發出藍相，而在 C₅FC₇ 系統，結構上與 C₃FC₇ 只在於一邊的碳鏈有所不同，而摻混之市售 chiral-dopant 選用與 C₃FC₇ 系統一致，來比較何種類之 bent-core 可以有效誘發藍相液晶，如 Tab. 3-3-2.1 所示。



Liquid crystal host
C₅FC₇

Chiral dopant
ZLI4572

ISO-F


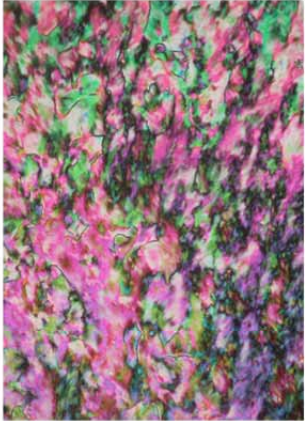
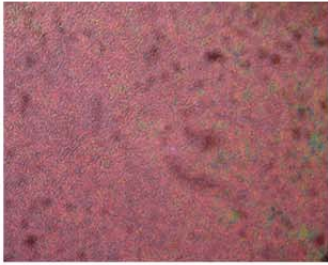


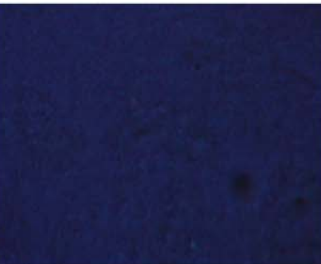
Tab. 3-3-2.1 C₅FC₇ 及混摻分子之結構

由實驗發現當 bent-core LC 的 host 選用 C₅FC₇ 時，不論摻混何種 chiral-dopant 皆可有效誘發藍相液晶，當沒有加入 chiral-dopant 時，化合物 C₅FC₇ 為向列相液晶，溫寬有約 75 °C (110 °C–35 °C)，隨著加入 ZLI-4572 或是 ISO-F 當作 chiral-dopant，混摻過後，我們發現藍相會被誘導出來，如 Tab. 3-3-2.2 所示。

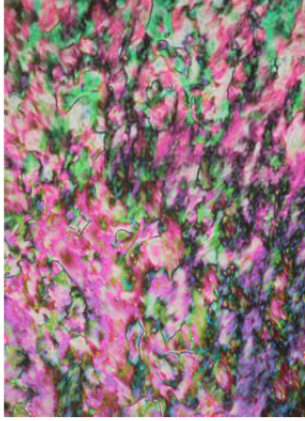
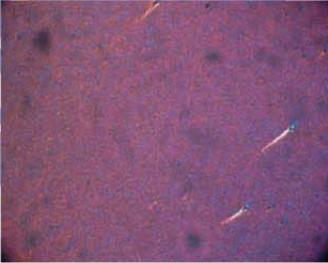
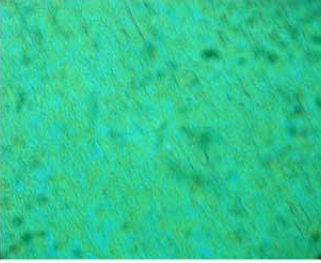
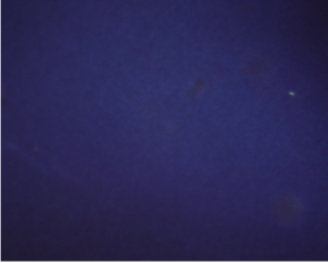

NO.	Sample name	liquid crtstal host		chiral dopant	
		mol%	wt%	mol%	wt%
1	C ₅ FC ₇	100	100	0	0
2	ZLI4572-5mol%	95	95.8	5	4.2
3	ZLI5472-10mol%	90	91.6	10	8.4
4	ISO-F-5mol%	95	96.2	5	3.8
5	ISO-F-10mol%	90	92.3	10	7.6

Tab. 3-3-2. 2 C₅FC₇ 混摻之比例

由兩種不同 chiral-dopant 之比較可以發現，當摻混之 chiral -dopant 為 ISO-F 時，隨著摻混量增加，藍相液晶溫寬被有效被拉升；推論為 ISO-F 擁有較強的液晶扭轉能力，因此可以更有效的誘發及維持藍相液晶，如 Tab. 3-3-2.1 所示。當以 ZLI4572 為 chiral -dopant 摻混入液晶中，雖然可以誘導出藍相液晶，但混摻 ZLI4572 的效果並沒有 ISO-F 來的好，如 Tab. 3-3-2.2 所示。

	C_5FC_7	$C_5FC_7/ZLI4572$	$C_5FC_7/ZLI4572$
Ratio	100	95/5	90/10
	N	N*	N*
POM image			
Ratio		95/5	90/10
		BP III	BP III
POM image			

Tab. 3-3-2.3 C_5FC_7 與 ZLI4572 混摻系統的 POM

	C_5FC_7	$C_5FC_7/ISO-F$	$C_5FC_7/ISO-F$
Ratio	100	95/5	90/10
	N	N*	N*
POM image			
Ratio		95/5	90/10
		BP III	BP III
POM image			

Tab. 3-3-2.4 C_5FC_7 與 ISO-F 混摻系統的 POM

但由實驗結果發現 ZLI4572 混摻的量由 5 mol % 增加至 10 mol %，摻混量提升一倍，藍相液晶溫寬卻無明顯變化，而混摻 ZLI4572 (約 8 °C) 所誘導出之藍相液晶溫寬也不如 ISO-F (約 15 °C)，如 Fig. 3-3-2.1 所示。

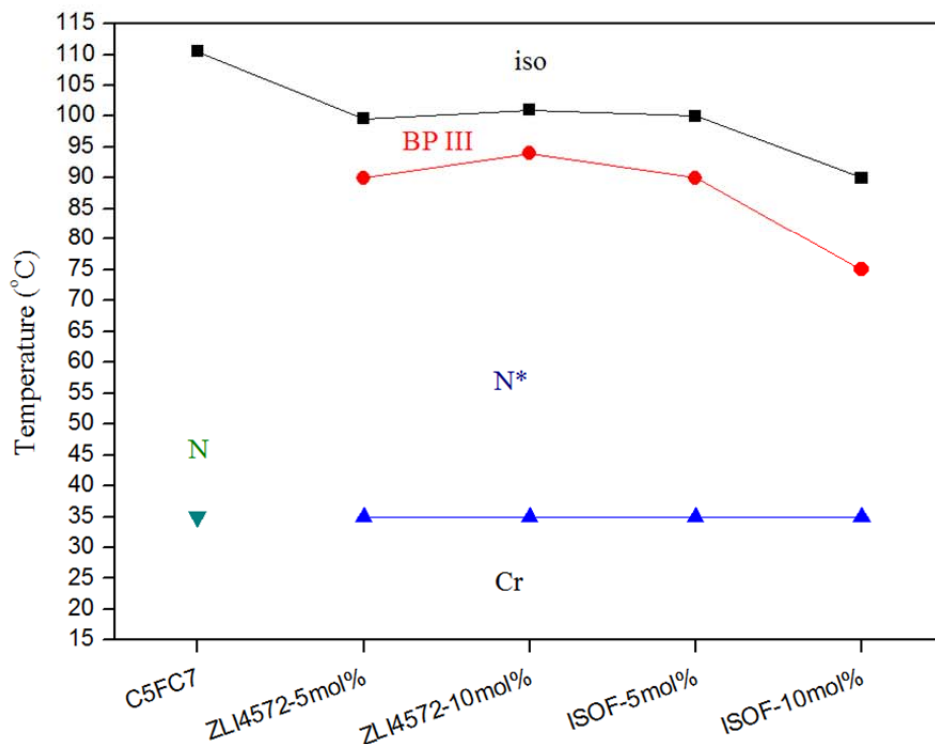


Fig. 3-3-2.1 C₅FC₇ 混摻後的液晶溫度

實驗結果發現，當混摻相同且比例相等之 chiral-dopant 時，bent-core 液晶分子末端軟鏈段增加時，可以有效誘導藍相液晶，但當 bent-core 液晶分子末端軟鏈段較短時，則無法誘導出藍相，我們只能觀察到膽固醇相；因此針對 bent-core host 之分子內排列進行探討，以了解 bent-core 液晶分子如何誘導出藍相之結構，並由此可以設計出更有效誘導藍相液晶之 bent-core 液晶分子結構。

3-3-3 C₅FC₇ 混摻系統之 UV-Visible 光譜圖

在本實驗將混摻完的系統，利用 UV-Visible 光譜來證明藍相液晶的存在，以及利用 UV-Visible 之光譜圖，用來比較不同 chiral-dopant 在 bent-core 液晶分子誘導出的藍相液晶。

由 UV-Visible 光譜圖結果發現，隨著加入 chiral-dopant ZLI-4572 混摻量增加，藍相液晶的吸收光譜漸漸消失，並配合觀察 POM 所得到的相圖，可以發現當增加 chiral-dopant ZLI-4572 的量，反而不易有效誘導藍相液晶，隨著 ZLI-4572 加入量上升，誘導出著藍相液晶溫寬變窄，ZLI-4572 加入量為 5 mol %，可以發現在溫寬至 80 ~ 90 °C，出現藍相液晶之吸收波長，如 Fig 3-3-3.1 所示。

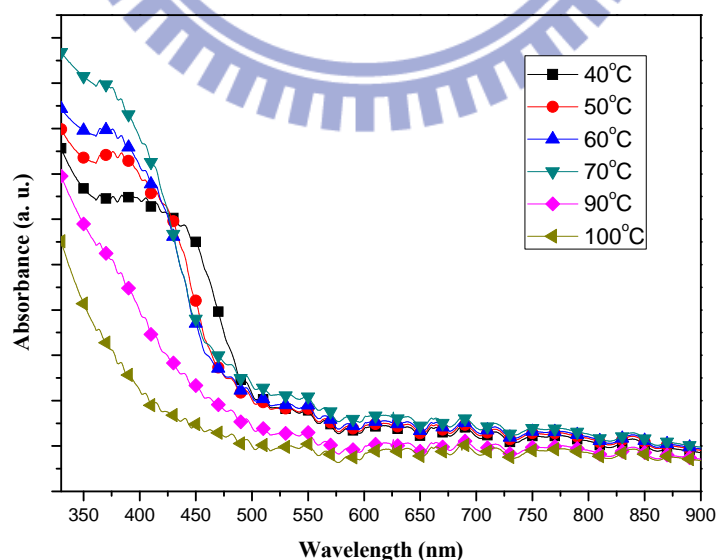


Fig. 3-3-3.1 C₅FC₇ 混摻 5 mol % ZLI-4572

但當 ZLI-4572 加入量為 10 mol % 時，雖然在 POM 觀察到藍相液晶，但在 UV-Visible 光譜圖卻無法觀察到明顯的藍相液晶吸收波長，如下 Fig 3-3-3.2 所示。

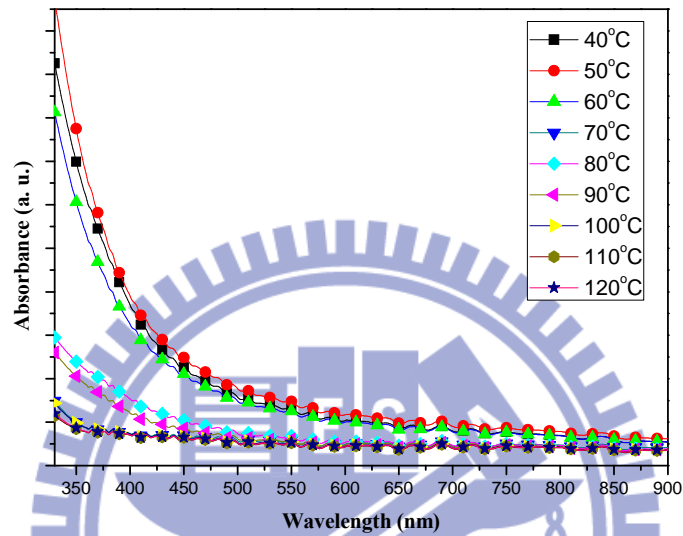


Fig. 3-3-3. 2 C₅FC₇ 混摻 10 mol % ZLI-4572

將 chiral-dopant 置換為 ISO-F 時情況，與加入 ZLI-4572 為 chiral-dopant 的情況恰好相反，在加入 ISO-F 為 10 mol %時，可以在 80 ~ 100 °C 之間，明顯觀察到藍相液晶之 UV-Visible 吸收波長，如 Fig 3-3-3.3 所示，並可以發現隨著溫度持續下降，UV-Visible 反射光譜出現紅位移的現象，且其 UV-Visible 吸收波峰慢慢收斂，由 UV-Visible 可以推斷持續降溫的過程中，出現的液晶相為向列相液晶。

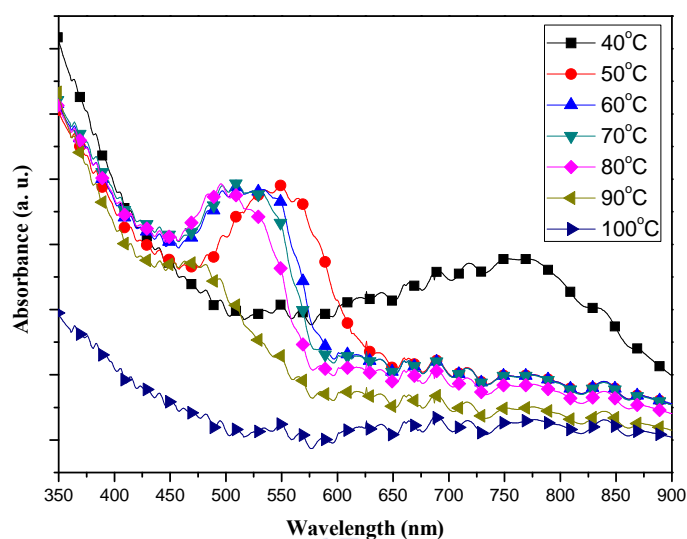


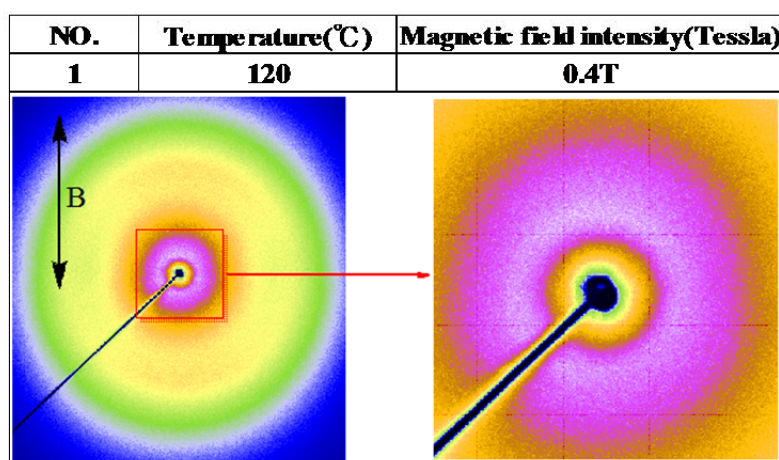
Fig. 3-3-3.3 C₅FC₇ 混摻 10 mol % ISO-F

由 POM 及 UV-Visible 皆可以證明混摻系統中，不論加入何種 chiral-dopant 皆可以有效誘導出藍相液晶；但在加入 ZLI-4572 做為 chiral-dopant 時，混摻的量過多時，反而較易破壞藍相液晶之穩定性，造成破壞導致藍相液晶溫寬變短，但在 chiral-dopant 為 ISO-F 時，誘導出之藍相液晶相對比加入 ZLI-4572 做為 chiral-dopant 穩定，而且藍相液晶的溫寬相對寬廣，由此推論為 ISO-F 之扭轉能力較強，較易穩定藍相液晶，且為此系統較佳之 chiral-dopant 。

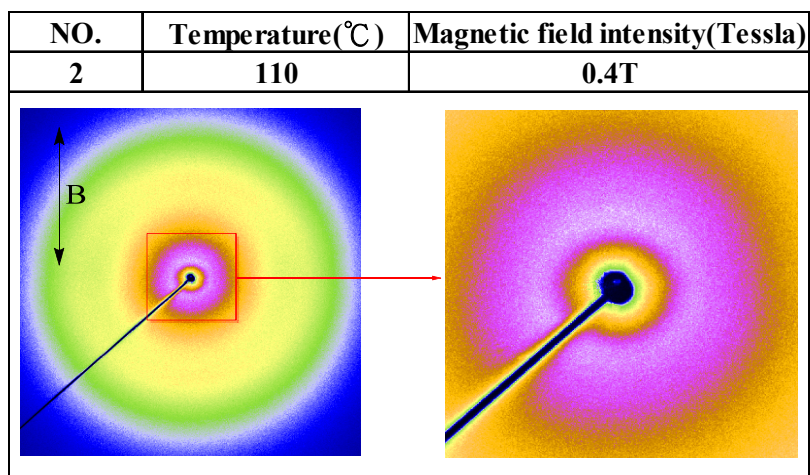
3-4 C₅FC₇、C₃FC₇ 之 X-ray 繞射

為了探討 bent-core 液晶分子內之排列情形，因此利用 X-ray 繞射來了解其內部之堆疊， bent-core 液晶分子本體結構具有較多酯基基團，因此彼此間之作用力較強，容易產生為微聚集效應；因此可藉由 X-ray 繞射，來探討誘發藍相液晶，是否因為 bent-core 分子內產生微聚集的現象。

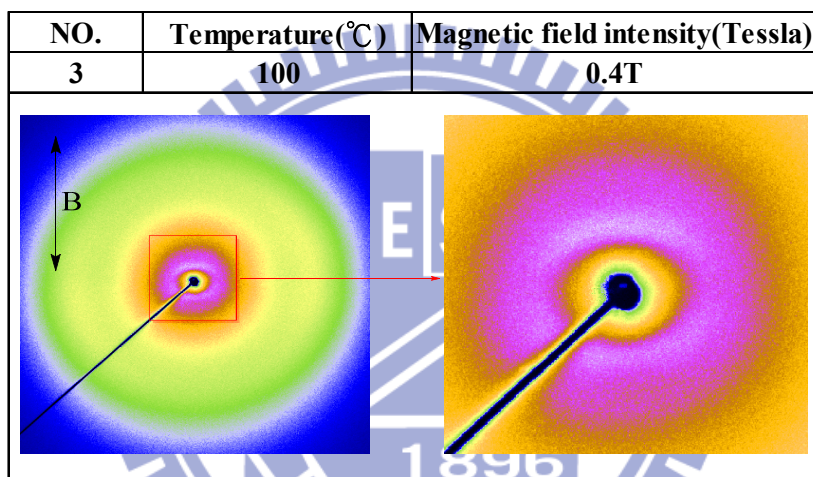
利用 X-ray 繞射裝置加裝磁場(0.4 T)套件系統，來比較及探討 bent-core C₅FC₇、C₃FC₇ 分子，藉由 X-ray 繞射可以發現， bent-core 分子 C₃FC₇ 在磁場下改變測試溫度；並無法觀察到明顯之變化情形。推論為 bent-core 分子 C₃FC₇ 因為末端之軟鏈較短，因此較不易成為微聚集，導致在磁場誘導下 bent-core 分子 C₃FC₇ 無法被誘導成為微聚集之排列，如 Tab. 3-4.1- Tab. 3-4.6 所示。



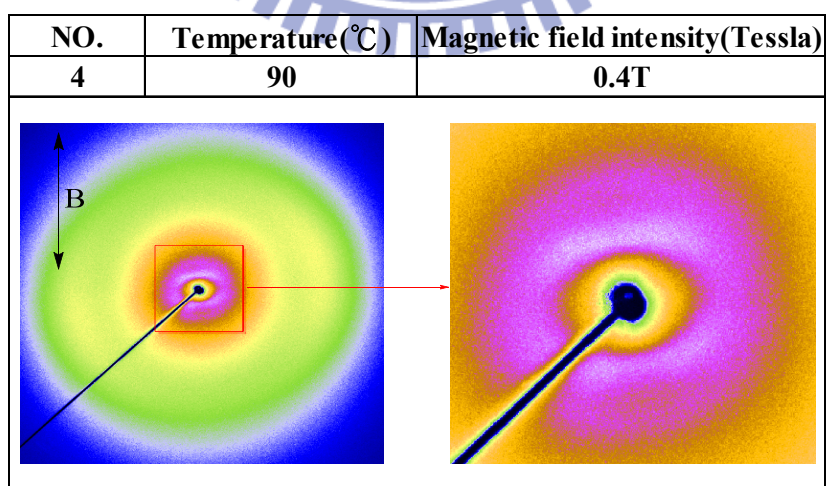
Tab. 3-4. 1 C₃FC₇ 在 120°C 的 X-ray 繞射圖譜



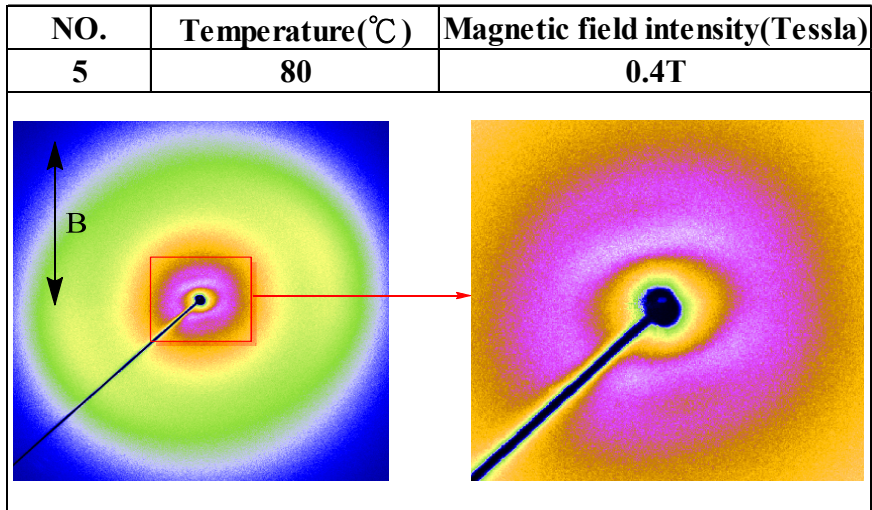
Tab. 3-4. 2 C_3FC_7 在 $110^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜



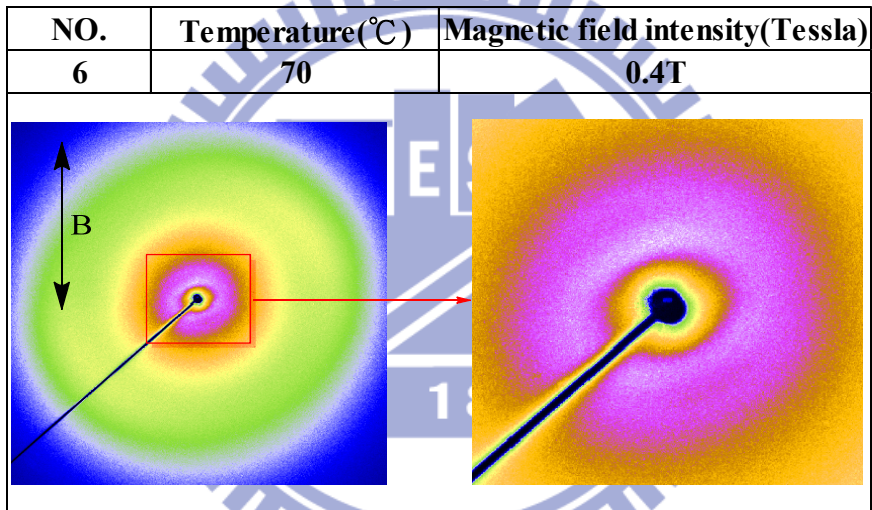
Tab. 3-4. 3 C_3FC_7 在 $100^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜



Tab. 3-4. 4 C_3FC_7 在 $90^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜



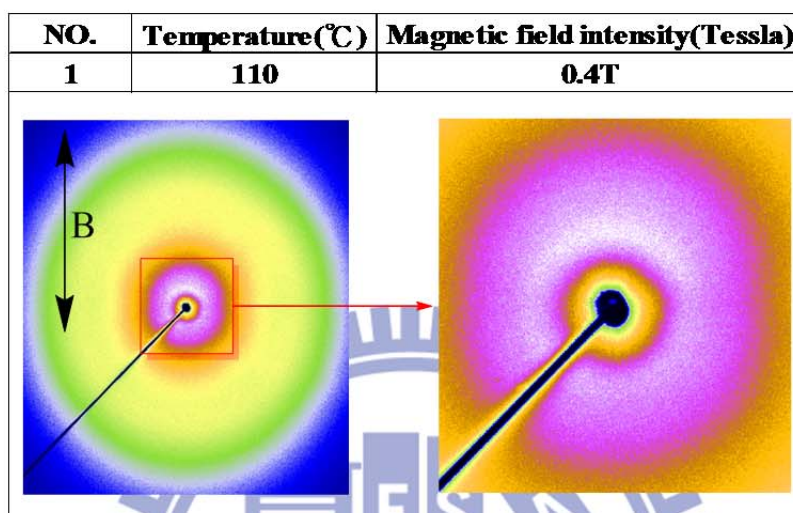
Tab. 3-4. 5 C_3FC_7 在 $80^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜



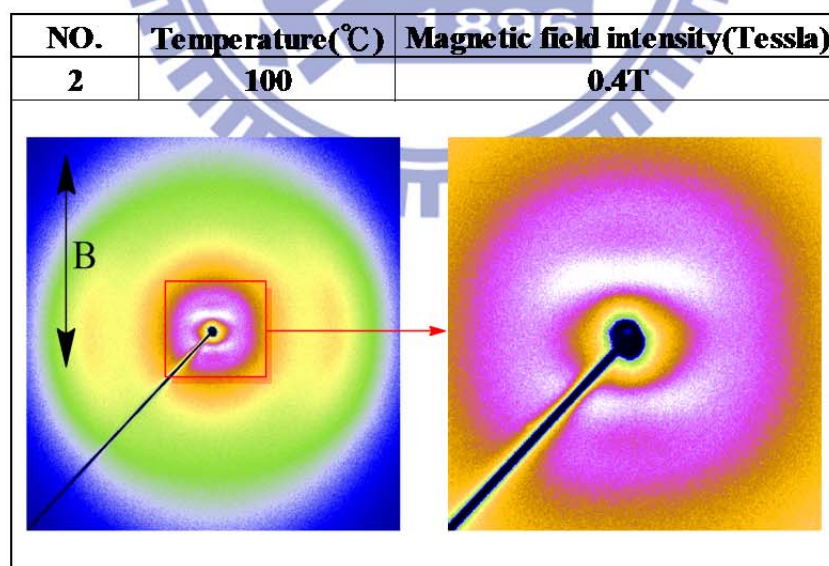
Tab. 3-4. 6 C_3FC_7 在 $70^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜

與 bent-core 液晶分子 C_3FC_7 不同，在 bent-core 液晶分子 C_5FC_7 ，同樣至於 0.4 T 之磁場下，X-ray 圖譜會有明顯的變化情形，由此可以推論液晶分子 C_5FC_7 其分子內有較明顯的微聚集現象，並由此推斷當 bent-core 液晶分子為向列相之情形之下，若分子內又可以形成微聚集，則可能較有效的誘導藍相液晶之生成，如下 Tab. 3-4.7 - Tab. 3-4.13 所示。

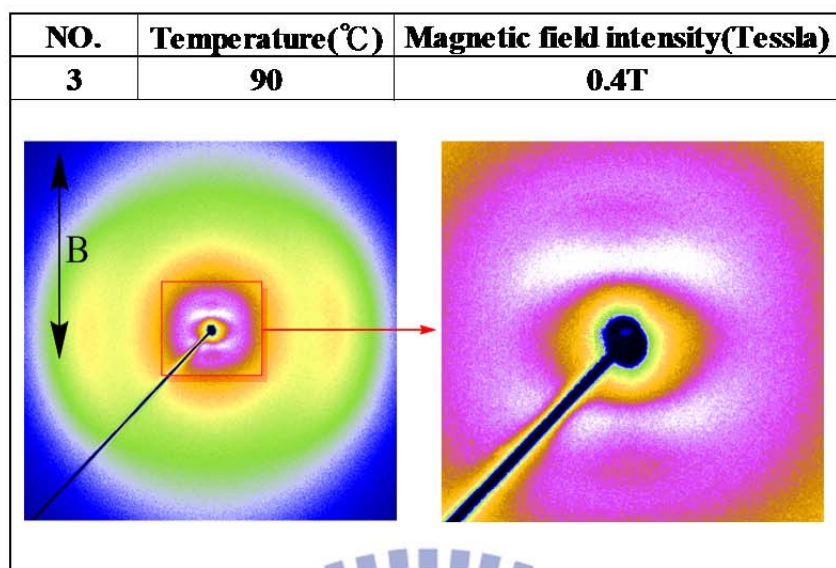
由 X-ray 繞射實驗結果發現，當溫度慢慢下降會使 bent-core 液晶分子 C_5FC_7 由澄清點溫度下降至向列相溫度後，隨著向列相完整生成其微聚集更加完整。



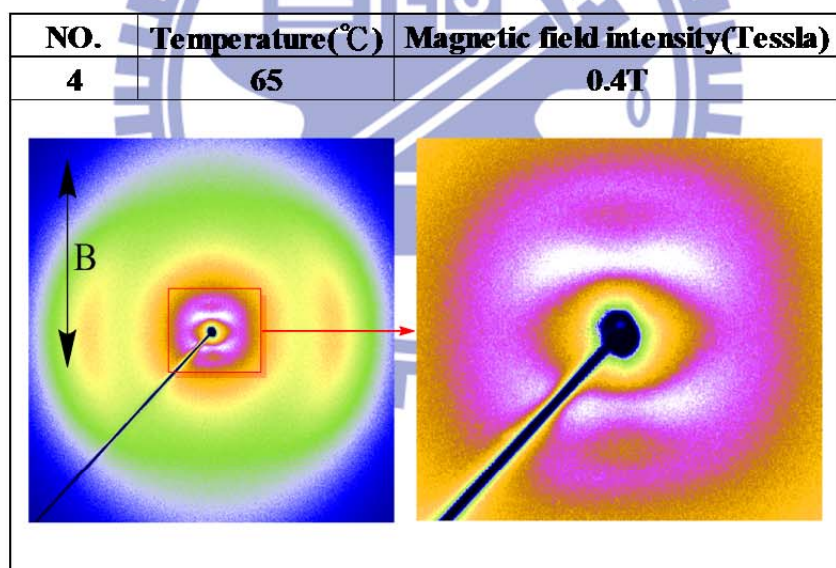
Tab. 3-4. 7 C_5FC_7 在 $110^{\circ}C$ 的 X-ray 繞射圖譜



Tab. 3-4. 8 C_5FC_7 在 $100^{\circ}C$ 的 X-ray 繞射圖譜




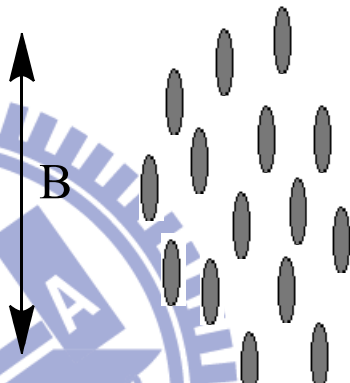
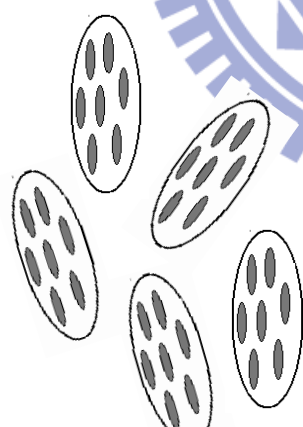
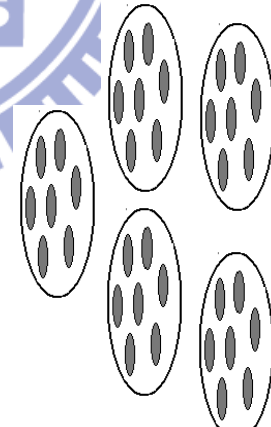
Tab. 3-4. 9 C_5FC_7 在 $90^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜



Tab. 3-4. 10 C_5FC_7 在 $65^\circ C$ 的 X-ray 繞射圖譜

由實驗結果證明，bent-core 分子內之微聚集現象確實有效誘導藍相液晶的生成。推論為在 bent-core 分子內產生微聚集微胞，使每一個微胞之間產生類似層與層的排列情形；使其向列相不僅是相同平

均指向液晶，產生一種介於向列相與層列相的液晶排列形式。此種排列形式的液晶可以有效誘導藍相液晶生成，推論為類型排列結構有助於穩定藍相液晶。其 bent-core 分子內微聚集，如下 Tab. 3-4.11 所示。

向列相液晶(未受磁場誘導) 分子內無微聚集產生	向列相液晶(受磁場誘導) 分子內無微聚集產生
	
向列相液晶(未受磁場誘導) 分子有微聚集產生	向列相液晶(受磁場誘導) 分子內有微聚集產生
	

Tab. 3-4.11 Bent-core 液晶分子內微聚集現象



第四章 結論與未來展望

1. 成功合成出具有低澄清點溫度之香蕉型液晶分子。
2. 成功合成具有寬廣溫寬之向列相香蕉型液晶分子。
3. 成功合成單一分子具有藍相液晶之香蕉型液晶分子 $C_5FC_7^*$ ，其藍相溫寬約有 $3\text{ }^\circ\text{C}$ 。
4. 利用合成之香蕉型液晶分子 C_3FC_7 、 C_5FC_7 ，與 ISO-F 和 ZLI4572 混摻，混摻的濃度為 $5\sim 10\text{ mol}\%$ ，並成功誘導藍相液晶之生成，最寬廣的藍相溫寬約為 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 。
5. 我們利用 UV-visible 光譜區別不同之液晶相，並證明混摻液晶成功誘導出藍相液晶。
6. 我們也將具有掌性中心的化合物， $C_3FC_7^*$ 、 $C_5FC_7^*$ 、 $C_5C_7^*$ 當做 Chiral-dopant，與市售的 5CB、JC-1041XX2 當作 host，可惜沒有誘導出藍相液晶，皆只具有膽固醇相。
7. 利用在磁場下 X-ray 繞射，探討香蕉型液晶分子 C_3FC_7 、 C_5FC_7 內微聚集現象，我們也發現微聚集的現象，會影響藍相液晶的產生。
8. 未來，本實驗室希望可合成出新的 Chiral-dopant，有更好的相容性與更強之分子扭轉能力，可與我們香蕉型分子 C_3FC_7 、 C_5FC_7 混摻，可以誘導出藍相液晶，並且具有寬廣的藍相溫寬。

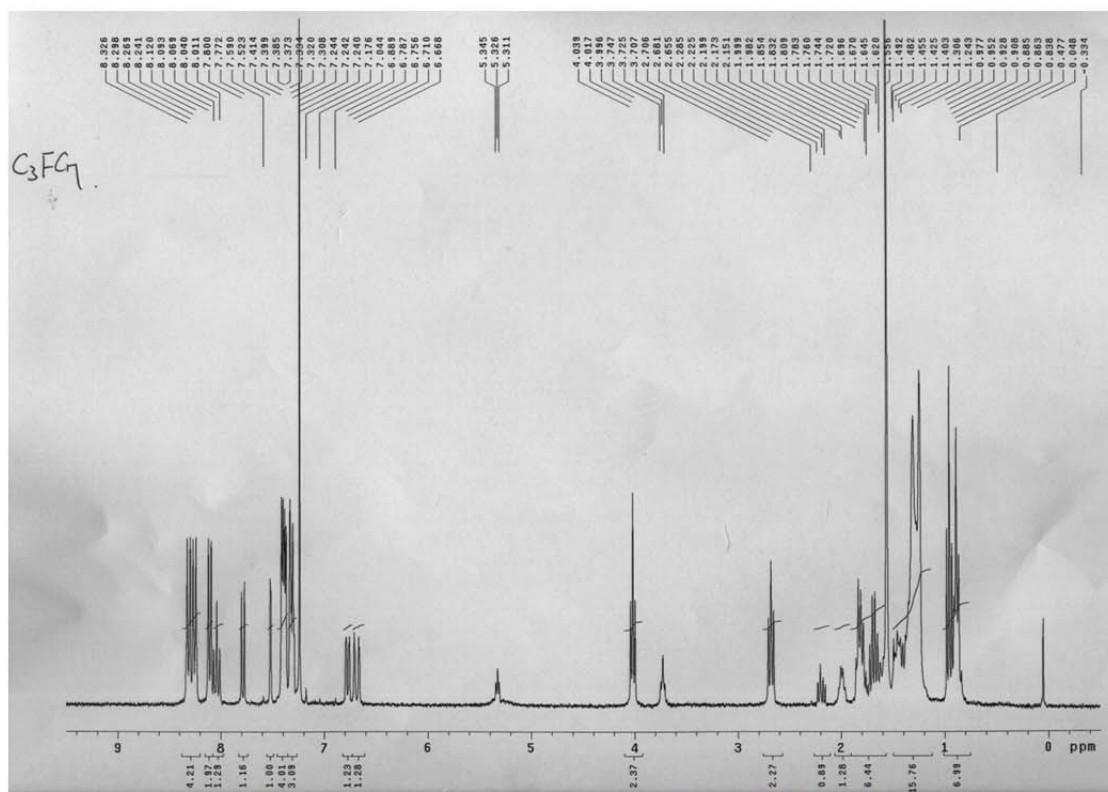
参考文献

- [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] S. Kumar, *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, New York, 2001, p.49.
- [5] Gimeno, N.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1262.
- [6] 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, 1201.
- [7] R. A. Reddy, C. Tschierske. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907.
- [8] 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. Foicía, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5093.

- [9] H. Takezoe.; Y. Takanishi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, *45*, 597.
- [10]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.
- [11]P. P. Crooker, in “Chirality in Liquid Crytasls,” H. Kitzerow and C. Bahr(Eds), Springer-Verlag, New York, **2001**.
- [12]P.P.Crooker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, *98*, 31 ,.
- [13]W.F. Brinkman and P.E. Cladis, *Physics Today* **1982**, *35*, 48.
- [14]H. Stegemeyer and K. Bergmann, in: *Liquid Crystals of One and Two-Dimensional Order* Springer-Verlag, **1980**, 161.
- [15]M. J. Costello, S. Meiboom, M. Sammon, *Phys. Rev. A*, **1984**, 2957.
- [16]H. Kikuchi, et al., *Proceedings of SPIE*, **2004**, 5518, 182.
- [17]S. Meiboom, M. Sammon, and D. W. Berreman, *Phys. Rev. A*, **1983**, *28*, 3553.
- [18]J. Thoen, *Phys. Rev. A*, **1987**, *37*, 1754.
- [19]H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, & T. Kajiyama, *Nature Mater.*, **2002**, *1*, 64 ,.
- [20]Coles, H. J. & Pivnenko, M. N. *Nature.*, **2005**, *436*, 997 ,.
- [21]A. Yoshizawa, M. Sato, J. Rokunohe, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3285.

- [22]Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 96.
- [23]M. Sato and A. Yoshizawa, *Adv. Mater.*, **2007**, *19*, 4145.
- [24]A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, *27*, 729.
- [25]J. Rokunohe, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 275-279.
- [26]A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi, J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 5759.
- [27]W. He, G. Pan, Z. Yang, D. Zhao, G. Niu, W. Huang, X. Yuan, J. Guo, H. Cao, H. Yang, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, 2050.
- [28]C.V. Yelamaggad, I.S. Shashikala, G. Liao, D.S.S. Rao, S.K. Prasad, Q. Li, A. Jakli, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 6100.
- [29]M. Lee, S.-T. Hur, H. Higuchi, K. Song, S.-W. Choi, H. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 5813.
- [30]S. Taushanoff, K. Van Le, J. Williams, R.J. Twieg, B.K. Sadashiva, H. Takezoe, A. Jakli, *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 5893.
- [31]K.V. Le, S. Aya, Y. Sasaki, H. Choi, F. Araoka, K. Ema, J. Mieczkowski, A. Jakli, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 2855.
- [32]C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm, C. Tschierske, *Soft Matter*, **2010**, *6*, 1704

化合物 C_3FC_7 (4-7)之 NMR



化合物 C₅FC₇* (3-12)之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：簡士傑		中心編號：1000723	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：C5CNFC7*	
收件日期：100年7月5日		完成日期：100年7月19日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	2.31	71.93	5.95
2.	2.27	71.71	5.92
3.			
4.			
推測值：	1.75	72.08	5.80
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.30	71.35	6.58
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年7月22日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李燕明

化合物 $C_3FC_7^*$ (3-11)之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：簡士傑		中心編號：1000725	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：C3CNC7	
收件日期：100年7月5日		完成日期：100年7月19日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	2.41	70.92	5.50
2.	2.47	70.65	5.54
3.			
4.			
推測值：	1.85	71.32	5.32
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.30	71.35	6.58
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年7月22日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明

化合物 C₅C₇* (5-8)之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：簡士傑		中心編號：1000722	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C5CNC7*			
收件日期：100年7月5日		完成日期：100年7月19日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	2.24	73.30	6.18
2.	2.23	73.14	6.14
3.			
4.			
推測值：	1.79	73.73	6.06
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.30	71.35	6.58
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年7月22日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明

化合物 C₅FC₇ (4-8)之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：簡士傑	中心編號：1000724		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：C5CNC7		
收件日期：100年7月5日	完成日期：100年7月19日		
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	2.27	71.50	5.72
2.	2.30	71.59	5.74
3.			
4.			
推測值：	1.78	71.83	5.64
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.30	71.35	6.58
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年7月22日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 C₃FC₇ (4-7)之 EA

國立交通大學應用化學系

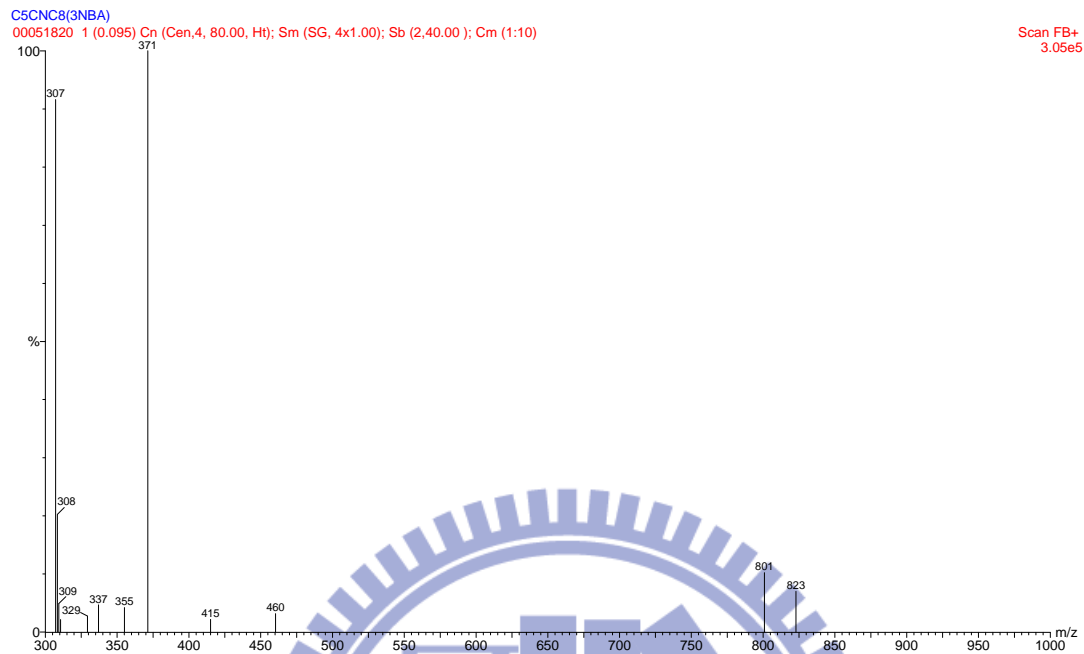
元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：簡士傑		中心編號：1000620	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C5CNC8			
收件日期：100年5月18日		完成日期：100年6月3日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	1.38	71.86	5.98
2.	1.54	71.55	5.94
3.			
4.			
推測值：	1.75	72.08	5.08
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.35	70.90	6.65
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年6月13日			

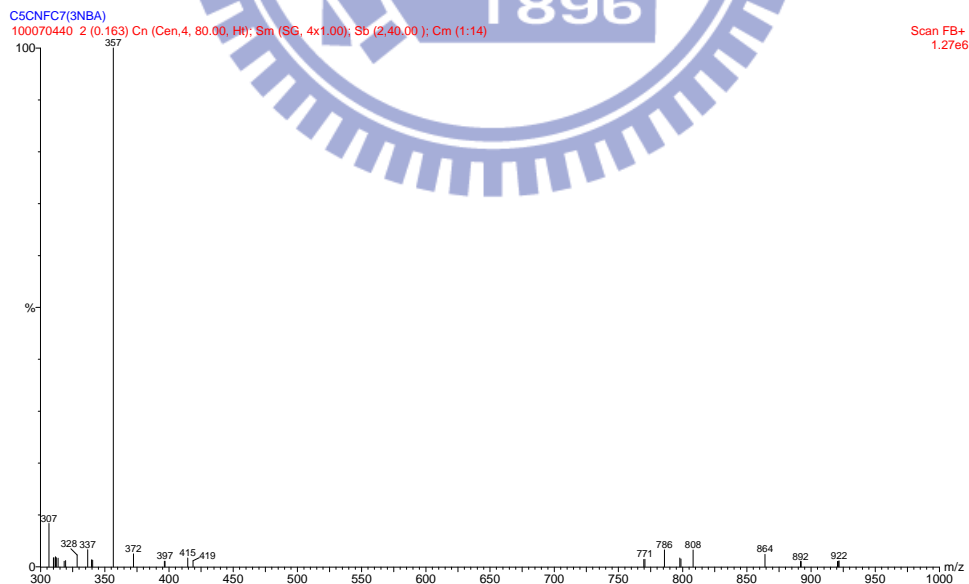
儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

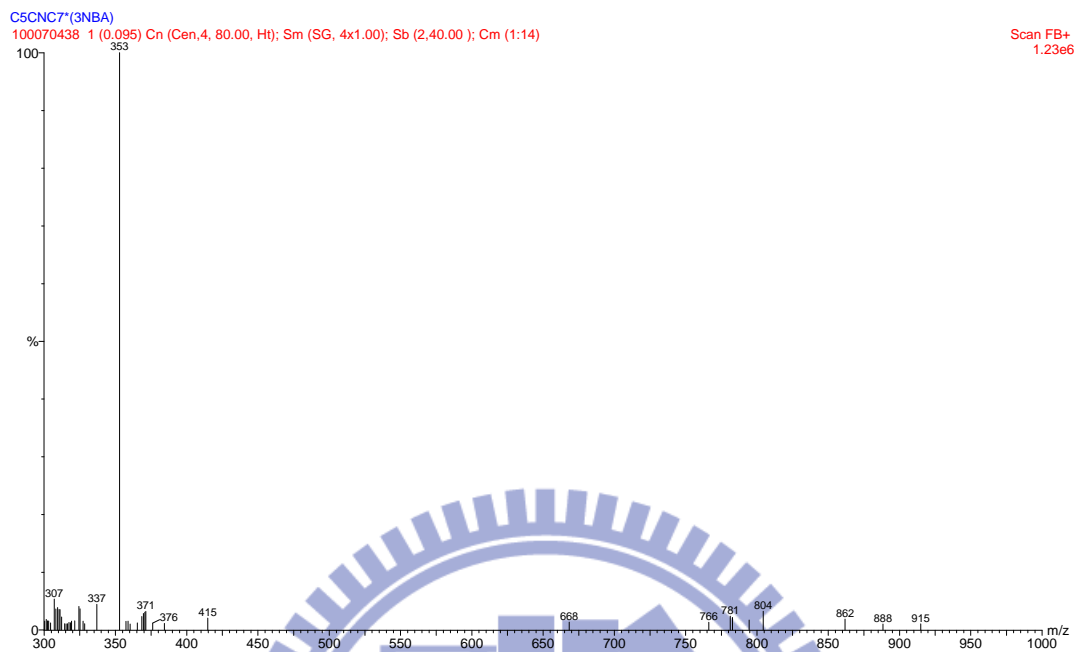
化合物 $C_5FC_7^*$ 之 Mass



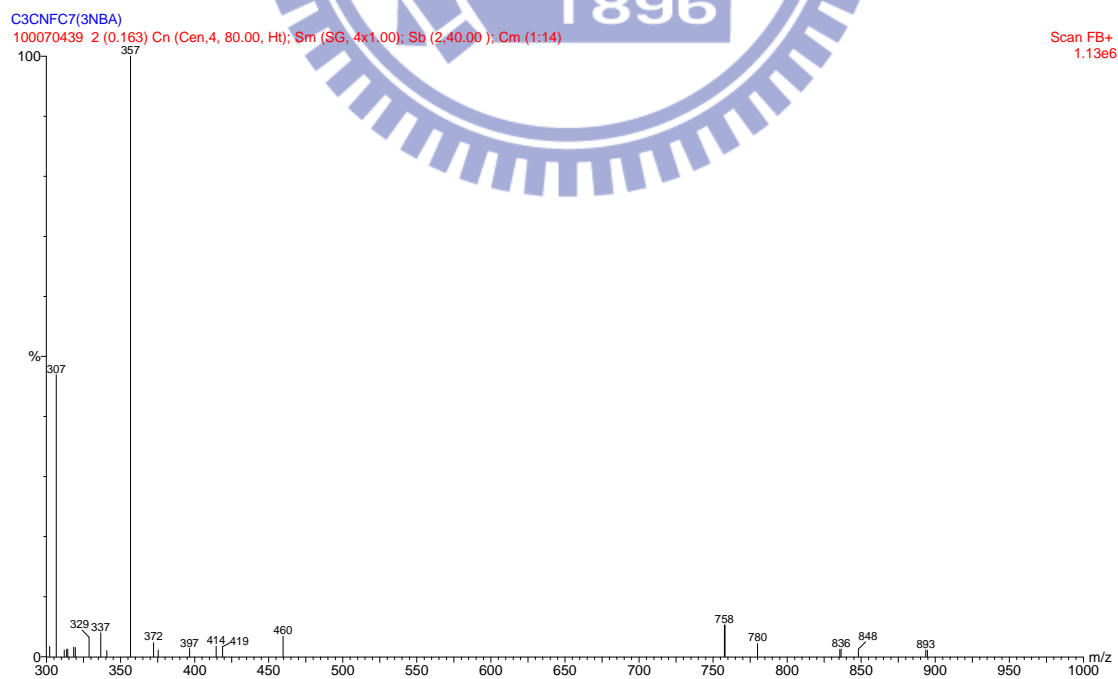
化合物 $C_3FC_7^*$ 之 Mass



化合物 $C_5C_7^*$ 之 Mass



化合物 C_3FC_7 之 Mass



化合物 C₅FC₇ 之 Mass

