

國立交通大學

影像與生醫光電研究所

碩士論文

含氫鍵彎曲雙成份藍相液晶混合物之

合成及研究

Synthesis and Study of Blue Phase Liquid Crystalline Mixtures

Consisting of H-Bonded Bent-Core Diads

研究生：周予強

指導教授：林宏洲 教授

楊勝雄 教授

中華民國 101 年 7 月

含氫鍵彎曲雙成份藍相液晶混合物之合成及研究

Synthesis and Study of Blue Phase Liquid Crystalline Mixtures

Consisting of H-Bonded Bent-Core Diads

研究生：周予強

Student : Yu-Chiang Chou

指導教授：林宏洲

Advisor : Hong-Cheu Lin

楊勝雄

Sheng-Hsiung Yang



A Thesis

Submitted to Institute of Imaging and Biomedical Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master in

Imaging and Biomedical Photonics

July 2012

Tainan, Taiwan, Republic of China

中華民國 101 年 7 月

致謝

首先要謝謝指導教授林宏洲老師及楊勝雄老師在碩班兩年的日子裡對我的照顧及指導，讓我在求學過程中獲益匪淺。也感謝林建村老師、賴重光老師擔任我的口試委員，使得論文更加完備。

同時，謝謝實驗室的學長姐們：博仁學長、阿之學長、威宏學長、曉萍學姊、彥興學長、奕宏學長、鈞傑學長、崇倫學長、千閔學長，你們的指導對我的碩論實驗有著莫大的幫助。也謝謝 Tank、德正、李涵、少女時代，有你們一起打拼一起做實驗，在做研究的路才不那們的寂寞。實驗室的學弟妹們：大雄、土豆、士傑、闕彤、彥廷、AO、大頭、雯琇，感謝有你們在，讓實驗室增添了许多歡樂。台南校區的各位，感謝你們讓我在台南過了如此充實的一年。

最後，謝謝我的家人一路上全力支持與鼓勵，以及朋友和女友的體諒與包容，讓我在碩士的生涯中無後顧之憂。

含氫鍵彎曲雙成份藍相液晶混合物之合成及研究

學生：周予強

指導教授：林宏洲、楊勝雄 教授

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

摘要

本文實驗合成一系列吡啶基分子與羧酸基分子，利用 H^1 -NMR EA 作為結構鑑定。再藉由氫鍵鍵結形成彎曲狀超分子，並以 POM 電性量測探討其液晶行為。

我們成功的以吡啶基分子與羧酸基分子形成超分子得到向列相 (N)，並導入 F 官能基於羧酸基分子後，影響其超分子的液晶像溫度範圍。再將其掌性結構導入羧酸基分子中，使 N 相轉變為 N^* 相。

接著，我們將吡啶基分子與含掌性結構且有 F 官能基羧酸基分子以不同的莫爾百分比混摻，在羧酸基分子過量的情形下，可因自身氫鍵而鍵結成棒狀的結構。在 C_9 IIIPy-A2F* 與 C_7 IIIPy-A2F* 的系列中，成功觀察到了 BPI/II 的藍相結構，在 C_9 IIIPy-A2F* 的羧酸基分子佔其莫爾百分比 60% ~ 80% 可以觀察到藍相，其中以 70% 具有較長的藍相，約 8°C 的溫度範圍。在 C_7 IIIPy-A2F* 的羧酸基分子佔其莫爾百分比 60% ~ 70% 時亦可觀察到藍相，其中以 60% 具有較長的藍相，約 7°C 的溫度範圍。

關鍵字: 氫鍵、藍相液晶、超分子、彎曲狀液晶

Synthesis and Study of Blue Phase Liquid Crystalline Mixtures Consisting of H-Bonded Bent-Core Diads

Student : Yu-Chiang Chou

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

Dr. Sheng-Hsiung Yang

Institute of Imaging and Biomedical Photonics

National Chiao Tung University

Abstract

We synthesized a series of pyridine-based molecules and carboxylic acid molecules. The chemical structures of these compounds were characterized by $^1\text{H-NMR}$ and EA. They consisted of hydrogen bonding supramolecular diad mixtures. The liquid crystalline phases and mesomorphic behavior of all compounds were identified from the results of POM and Electro-optical measurement.

Pyridyl molecules connected to a simple carboxylic acid molecule by a hydrogen bond have a nematic phase. The F functional group in carboxylic acid-based molecules affects their supramolecular liquid crystal temperature range. As the carboxylic acid molecules have chiral structure, the nematic phase switches to the chiral nematic phase.

Next, we mixed pyridine-based molecules with carboxylic acid molecules with chiral structures and F functional groups in different molar percentage blends. In the case of excess carboxylic acid molecules, the carboxylic acid molecules will form a rod-like structure with another

via a hydrogen bond. This series of C₉IIIIPy-A2F * and C₇IIIIPy-A2F * have blue phase (BPI /II). The series of C₉IIIIPy-A2F * have blue phase when carboxylic acid molecules are 60 mol% to 80 mol%. The blue phase temperature range is about 8°C. The series of C₇IIIIPy-A2F * also have blue phase when carboxylic acid molecules are 60 mol% to 70 mol%. The blue phase temperature range is about 7°C.



Keyword: hydrogen bond 、 blue phase liquid crystal 、 supramolecular 、
bent-core liquid crystal

目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XIII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶簡介.....	3
1-2-1 液晶的發現.....	3
1-2-2 液晶的分類.....	5
1-2-3 液晶的性質.....	8
1-2-4 液晶相的鑑定方法.....	10
1-3 鐵電型液晶.....	13
1-3-1 鐵電性.....	13
1-3-2 鐵電型液晶.....	14
1-3-3 反鐵電型液晶.....	15
1-4 香蕉型液晶.....	17
1-4-1 香蕉型液晶簡介.....	17

1-4-2 香蕉型液晶分子設計.....	19
1-5 超分子液晶.....	20
1-5-1 超分子氫鍵型液晶.....	20
1-5-2 氫鍵彎曲狀液晶分子.....	21
1-6 藍相液晶.....	23
1-6-1 藍相液晶的歷史.....	23
1-6-2 藍相液晶的介.....	24
1-6-3 藍相液晶分子設計.....	27
1-6-4 T型藍相液晶分子.....	27
1-6-5 聯萘藍相液晶分子.....	28
1-6-6 彎曲型藍相液晶.....	28
1-6-7 超分子藍相液晶分子.....	31
1-7 研究動機與方向.....	31
第二章 實驗部分.....	36
2-1 實驗藥品.....	37
2-2 實驗儀器.....	39
2-3 合成流程.....	42
2-4 合成步驟.....	50

第三章 結果與討論.....	83
3-1 吡啶基與羧酸基結構之超分子彎曲狀液晶.....	84
3-2 超分子液晶相 POM 觀察之探討.....	86
3-3 超分子藍相液晶 POM 之探討.....	94
3-3-1 旋光分子混摻.....	94
3-3-2 超分子 C ₉ IIIPy-A2F* 藍相之探討.....	97
3-3-3 超分子 C ₇ IIIPy-A2F* 藍相之探討.....	99
3-3-4 超分子 C ₉ IIIPy-A2F* 藍相液晶之電性量測.....	100
3-4 結論.....	104
3-5 未來展望.....	105
參考文獻.....	106
附錄.....	109

圖目錄

Fig.1-1. 1 CHIMEI 55 吋 3D LED 液晶電視.....	3
Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯.....	4
Fig.1-2-1.2 液晶發現者 Reintizer 與 O. Lehmann.....	4
Fig.1-2-2.1 向列相分子排列圖.....	6
Fig.1-2-2.2 層列相分子排列圖.....	7
Fig.1-2-2.3 膽固醇型液晶.....	7
Fig.1-2-4.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理.....	11
Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖.....	12
Fig.1-3-1.1 鐵電材料的電滯曲線.....	13
Fig.1-3-2.1 鐵電型液晶排列示意圖.....	15
Fig.1-3-3.1 反鐵電型液晶排列示意圖.....	16
Fig.1-3-3.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖.....	17
Fig. 1-4-1.1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式.....	18
Fig. 1-4-1.2 彎曲型液晶分子基本結構.....	18
Fig. 1-4-1.3 單一成分香蕉型藍相液晶之結構及溫度.....	19
Fig. 1-4-2. 1 彎曲分子的基本架構.....	19
Fig. 1-5-1.1 超級複合分子液晶基結構圖.....	21
Fig. 1-5-2.1 具有不對稱氫鍵位置的 SmCP phase 溫寬探討.....	22

Fig.1-5-2.2 改變軟鏈有無矽氧烷取代及氫鍵效應對液晶行為的影響.....	22
Fig.1-6-1.1 在 2008 年 SID Conference 由三星公司所開發的 15 吋藍相液晶顯示器.....	24
Fig.1-6-2.1 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間.....	24
Fig.1-6-2.2 藍相液晶紋理圖.....	25
Fig.1-6-2.3 (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).....	26
Fig.1-6-2.4 (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.....	26
Fig. 1-6-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子.....	27
Fig. 1-6-5.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子.....	28
Fig. 1-6-5.2 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子.....	28
Fig.1-6-6.1 P8PIMB/YR21 二元相圖.....	29
Fig.1-6-6.2 彎曲狀及棒狀液晶分子結構.....	30
Fig.1-6-6.3 (a)彎曲狀分子 (b)旋光摻雜體 及其相圖.....	30

Fig. 1-6-7.1 具有藍相液晶相的超分子結構.....	31
Fig. 3-1.1 含吡啶基結構之分子結構與命名代號.....	85
Fig. 3-1.1 含羧酸基結構之分子結構與命名代號.....	85
Fig.3-2.1 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A2之氫鍵配置比較.....	86
Fig.3-2.2 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A3之氫鍵配置比較.....	87
Fig.3-2.3 C ₅ IIPy-A2 之 N 相.....	87
Fig.3-2.4 C ₇ IIPy-A2 之 N 相.....	87
Fig.3-2.5 C ₉ IIPy-A3 之 N 相.....	88
Fig.3-2.6 C ₅ IIPy-A3 之 N 相.....	88
Fig.3-2.7 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A2F之氫鍵配置比較.....	88
Fig.3-2.8 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A3F之氫鍵配置比較.....	89
Fig.3-2.9 C ₉ IIPy-A2 之 N相.....	89
Fig.3-2.10 C ₇ IIPy-A2 之 N 相.....	89
Fig.3-2.11各含吡啶基分子與含羧酸基分子A2*之氫鍵配置比較.....	91
Fig.3-2.12C ₅ IIPy-A2*之N*相.....	91
Fig.3-2.13C ₇ IIPy-A2*之 N*相.....	91
Fig.3-2.14 各含吡啶基分子與含羧酸基分子 A2F*之氫鍵配置比較..	92

Fig.3-2.15 C ₉ IIPy-A2F*之 N*相.....	92
Fig.3-2.16 C ₇ IIPy-A2*之 N*相.....	92
Fig.3-2.17含羧酸基分子有無F官能基之比較.....	93
Fig.3-2.18 共價鍵彎曲狀分子.....	94
Fig.3-3-1.1 市售 Chiral dopant 之分子結構.....	95
Fig.3-3-1.2 C _n IIPy-A2F*彎曲狀超分子結構與 A2F*- A2F*棒狀超分子結構.....	96
Fig.3-3-1.3 含吡啶基: 含羧酸基分子 A2*之莫爾比例=1:3.....	96
Fig.3-3-1.4 C ₉ IIPy-A2F*比例為 1:3 之藍相.....	97
Fig.3-3-2.1 C ₉ IIPy-A2F*各莫爾百分比之液晶相相圖.....	98
Fig.3-3-2.2 C ₉ IIPy-A2F*各莫爾百分比之藍相 POM.....	98
Fig.3-3-3.1 C ₇ IIPy-A2F*各莫爾百分比之液晶相相圖.....	99
Fig.3-3-3.2 C ₉ IIPy-A2F*各莫爾百分比之藍相 POM.....	100
Fig.3-3-4.1 C ₉ IIPy-A2F*之羧酸基 70mol% VT(1kHz).....	101
Fig.3-3-4.2 C ₉ IIPy-A2F*之羧酸基 70mol% VT(60Hz).....	102
Fig.3-3-4.3C ₉ IIPy-A2F*之羧酸基 70mol% VT(10Hz).....	102

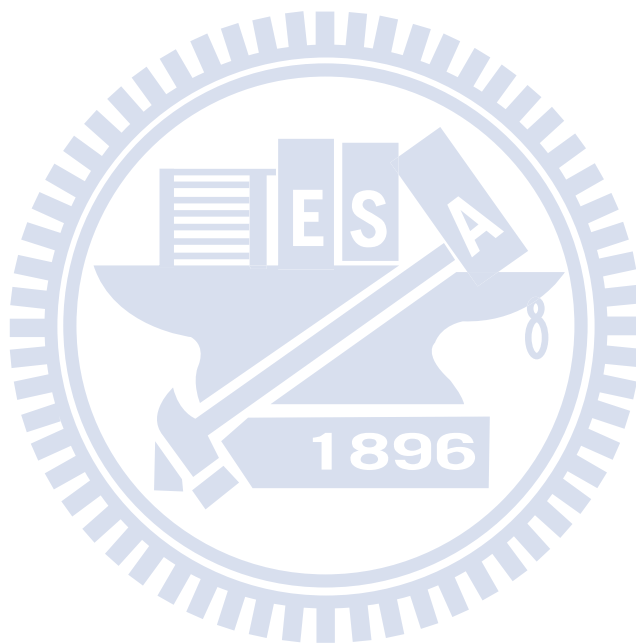
Fig.3-3-4.4 C₉IIPy-A2F*之羧酸基 70mol%不同頻率 VT 比較.....103

Fig.3-3-4.5 C₉IIPy-A2F*之羧酸基 70mol%通電明態/暗態..... ..104



表目錄

Table. 1-2-2. 液晶的分類.....	5
Table. 2-1.1 實驗藥品清單.....	37
Table. 2-1.2 實驗溶劑清單.....	38





1-1 前言

由於 21 世紀光電產業的興起，對於光電工程的相關研究也越來越熱絡，而光電產業中又以平面顯示器為目前市面上最重要的科技產品。在平面顯示器中液晶顯示器最具備其競爭力，因為液晶顯示器的優點甚多，如體積小、質量輕、耗電少、厚度薄、低輻射等，因此目前液晶顯示器已幾乎取代了傳統的 CRT 顯示器。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。

隨著快速應答、廣視角新式液晶顯示器的發展以及上市，液晶材料的研究更加如火如荼的發展，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 240Hz，相較於傳統顯示器，藍相模式液晶面板擁有比 OCB(Optically Compensated Bend)模式更快的超高速應答、比 IPS(In-plane switching)模式更寬的超寬視角，使其有可與 CRT 及 PDP(Plasma Display Panel)媲美的競爭優勢。

在本論文中，由於超級複合分子結構的調整及修飾極為簡易，氫鍵液晶材料具有應用在未來的顯示器及光電材料上之潛力。且藍相單元結構排列很簡單，可不需配向膜，無需機械處理，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，

以此液晶材料所開發出來的平面顯示器體積與重量又可進一步減少，
因此氬鍵藍相液晶將是本論文的研究重點。



Fig.1-1. 1 CHIMEI 55 吋 3D LED 液晶電視

1-2 液晶簡介

1-2-1 液晶的發現

液晶的歷史起源於 1888 年時，由奧地利的植物學者 Reinitzer^[1] 在觀察安息香酸膽固醇酯(cholesteryl benzoate)酯類化合物 (Fig.1-2-1.1)的熔解行為時，發現此物質在熔解成為完全透明的液體之前，在 145.5°C 至 178.5°C 之間為白濁狀的液體。

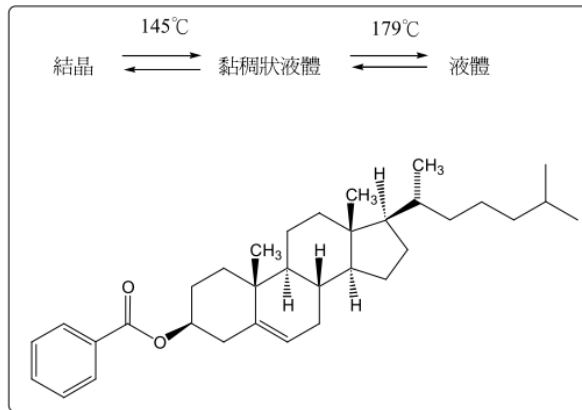


Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯

隔年 Reintizer 將此樣品送至德國物理學家 O.Lehmann 做進一步的光學特性研究。O.Lehmann 利用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，也就是勻態的(homogeneous)液體，且具有異方性結晶所特有的雙折射(birefringence)現象^[2]，因此稱此狀態為 Flussige Kristalle（德文：流動晶體），亦就是現今所說的液晶^[3]。此狀態又介於等方向性液體及固體之間的中間狀態，故亦稱之為中間相(mesophases)，此舉使得一般對物質只有三相的想法大大改觀，同時也使科學家積極的投入液晶的相關研究。



Friedrich Reintizer
(1857-1927)



Otto Lehmann
(1855-1922)

Fig.1-2-1.2 液晶發現者 Reintizer 與 O. Lehmann

1-2-2 液晶的分類

液晶可依形成方式、分子排列形態等給予分門別類。

●**形成方式區分** 熱向型液晶 (Thermotropic Liquid Crystal)

 液向型液晶 (Lyotropic Liquid Crystal)

 向列型 (Nematic) 液晶

●**分子排列形態區分** 層列型 (Smectic) 液晶

 膽固醇型 (Cholesteric) 液晶

 藍相 (Blue) 液晶

Table 1-2-2.1 液晶的分類

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

(1) 熱向型液晶(Thermotropic liquid crystals)：

熱向型液晶是因為溫度效應而造成分子運動的自由度改變，使分子堆積秩序性產生變化，而呈現不同的液晶相。在特定溫度區間藉由加熱以及降溫，使其從固相到液相或從液相到固相，可能會出現一個或多個熱力學安定的中間相，規則度由高到低，再由低到高，以此種方式形成液晶相者稱為熱向型液晶。

(2) 液向型液晶(Lyotropic liquid crystals)：

當化合物溶於溶劑中，若溶質濃度低時，分子呈現無秩序性地分佈於溶劑中不具有異向性(Anisotropic)，但在達到一定濃度時，溶質分子之間以較規則的方式聚集排列在一起，此種因溶質濃度改變而呈現液晶相者稱為液向型液晶。

若以分子排列為區分則大致上分為四類，分別為向列型液晶、層列型液晶、膽固醇液晶、藍相液晶。

I. 向列型液晶(Nematic liquid crystals)：

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

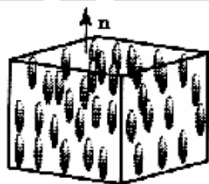


Fig.1-2-2.1 向列相分子排列圖

II. 層列型液晶(Smectic liquid crystals)：

具有二維的分子排列，分子間呈現層狀的排列，分子排列的秩序度較大於 N 相，排列規則性更為明顯，具有二維空間(two dimensional)的排列規則性，如 Fig.1-2-2.2 所示，除了分子長軸的方向相同之外，各層之間亦具有一維的順向排列。也因為以上的因素，層列型液晶分子的流動自由性會受到較大的限制，其黏度也比向列型液晶高出許多。

層列型液晶又因各層間分子排列或傾斜方式的不同可再細分為 SmA、SmB....SmK 等十一種。

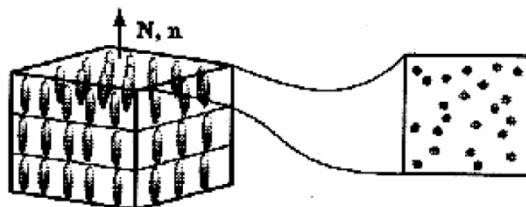


Fig.1-2-2.2 層列相分子排列圖

III. 膽固醇型液晶(Cholesteric liquid crystal)：

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，故稱為膽固醇相。由多層向列型液晶堆積而成，由於含旋光中心使得各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀，如 Fig.1-2-2.3 所示。若分子軸方向轉 360 度時，其間之分子層的厚度稱之為螺距(pitch)，此螺距的大小會受溫度、壓力、電場、磁場影響改變。物質因螺距大小使光產生不同波長干涉而呈現不同的色彩。

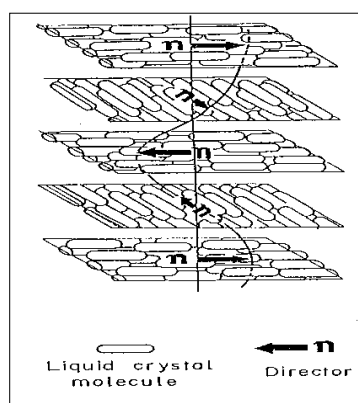


Fig.1-2-2.3 膽固醇型液晶

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相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 液晶的性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有的特別現象，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。

1-2-4 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]。

(1) 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。

(2) 偏光顯微鏡 (Polarizing optical microscope；POM)：

將液晶樣品置於兩玻璃片間，經由控溫裝置加熱或冷卻玻璃基板，放置於搭載偏光片的光學顯微鏡下，兩片偏光片(一稱為

Polarizer ，一稱為 Analyzer) 的偏光角度差通常調為 90 度，由

Fig. 1-2-4.1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理：

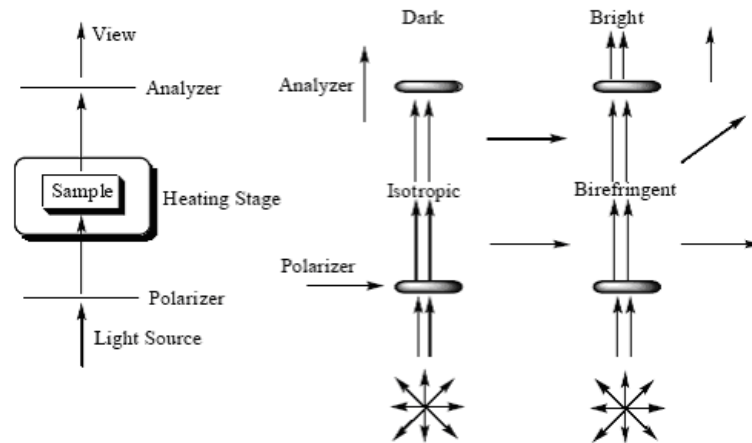


Fig.1-2-4. 1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

由上圖可得知在交叉偏光的兩片偏光片中，試樣若是處於等向性的澄清相時，此時光無法透過，這是因為光源向量的方向是垂直於光行進的方向且是各方向皆有，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。

(3) 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容，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。

(4) PXRD (Powder X-ray diffractometer) :

可以對液晶相分子 3-D 排列的進一步資料，粉末 X-ray 繞射儀是必備的工具，尤其對層列型液晶而言，如 SmA 相為所有層列液晶相中最不規則者，因其層內分子結構並不具有規則性排列，故其 X-ray 繞射圖只在小角度區域顯現層列結構的繞射峰，而大角度的區域則為分散的繞射峰。除此之外，因 SmC 是 SmA 的傾斜液晶相，因此可利用變溫 X-ray 繞射儀測量其液晶層厚度(d-spacing)與溫度是否有相依性，而決定是否為 SmC 相；若為 SmC 相，配合液晶分子的理論長度，就可約略計算出該 SmC 相其傾斜角度。如 Fig. 1-2-4.2^[5]

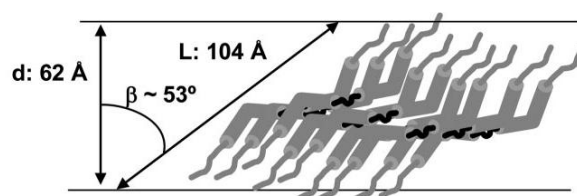


Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-3 鐵電型液晶

1-3-1 鐵電性

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 Fig.1-3-1.1 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)。

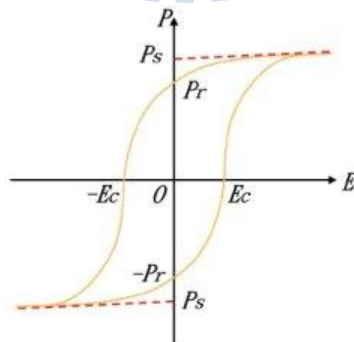


Fig.1-3-1.1 鐵電材料的電滯曲線

1-3-2 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^[6]等人所提出的一個具自發極化值的非固態鐵電性物質 DOBAMBC，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分子在平行於層面的方向上差一角度而形成螺旋結構的排列，就自發性極化值 (Ps) 而言，當自發性極化強度又再度回到相同位置時，此一間距稱為一個螺距 (pitch)。

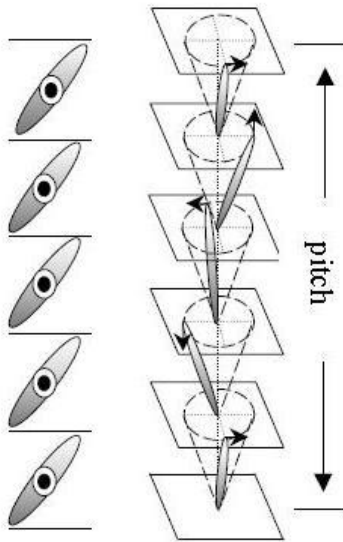


Fig.1-3-2.1 鐵電型液晶排列示意圖

1-3-3 反鐵電型液晶

1980年 Clark 與 Lagerwall^[7]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^[8]文章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 Fig.1-3-3.1 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。

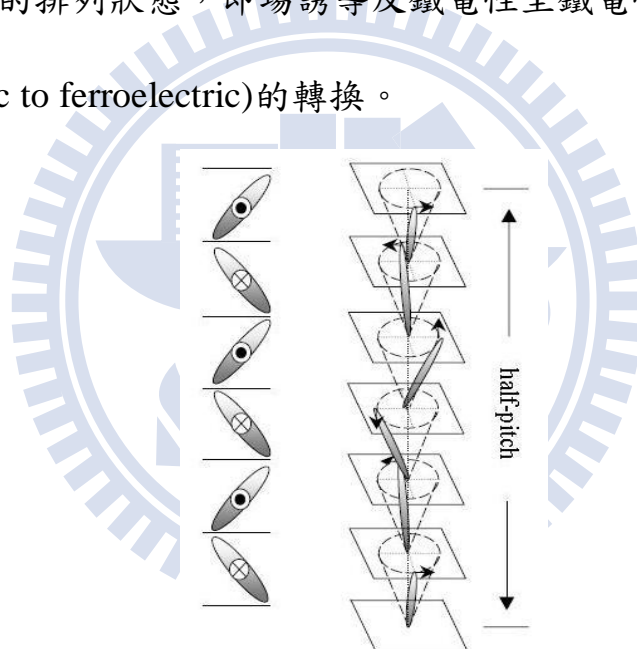


Fig.1-3-3.1 反鐵電型液晶排列示意圖

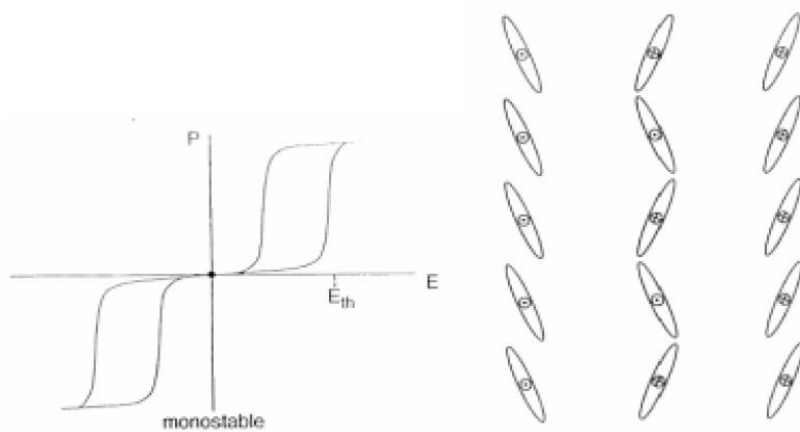


Fig.1-3-3.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖^[7]

1-4 香蕉型液晶

1-4-1 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，因其分子形狀與香蕉相似而以此命名之，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.1-4-1.1 所示，各相之間區別乃依光學紋理及 X 光繞射為基礎^[9-10]；其各相結構模擬如 Fig. 1-4-1.2 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(Twisted grain boundary)，其餘液晶相為薄層狀(Lamellar)結構。

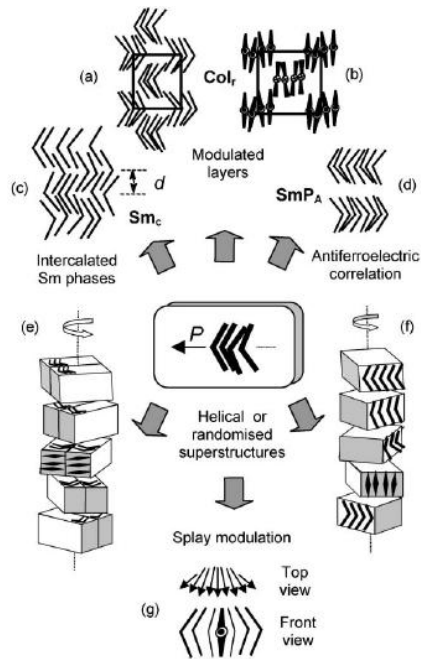


Fig. 1-4-1.1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式

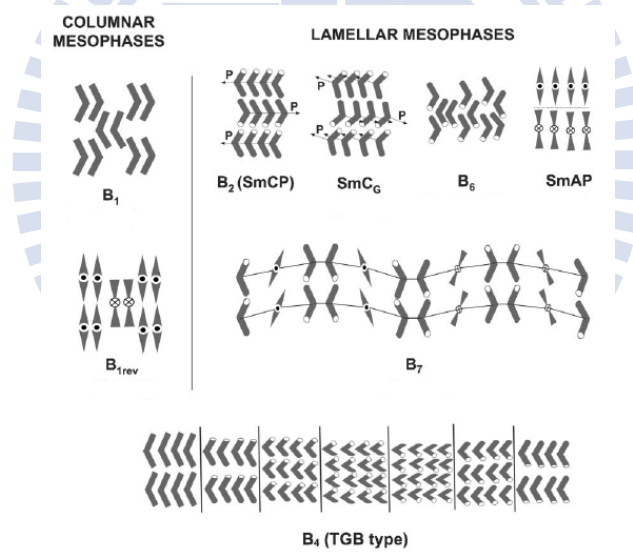
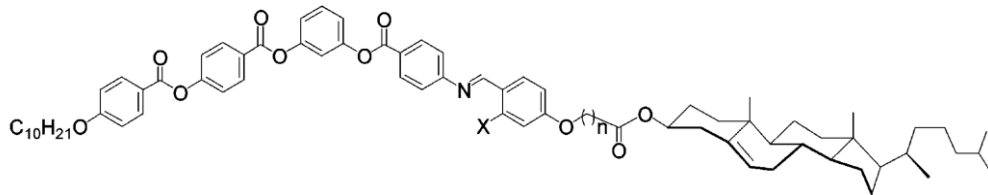


Fig. 1-4-1.2 彎曲型液晶分子基本結構

然而香蕉型液晶在藍相液晶上的開發，在此則是引用由 Channabasaveshwar V. Yelamaggad 研究團隊，所開發出香蕉型藍相液晶，如 Fig.1-4-1.3 所示，其香蕉型藍相液晶的溫寬約為 22°C ^[11] (單

一成份中)。



	phase sequence
1a	I 170.2 (0.7) BP 148 ^c N* 124.1 (9.5) M _{x1} ^d T _g ^e
1b	I 183.8 (0.6) BP 164 ^c N* 154.2 (11) M _{x1} ^d T _g ^e
2a	I 135.5 (9.1) Col _r 75.1 (5.8) Cr
2b	I 147.7 (8.8) Col _r 81 (6.4) Cr
3a	I 164 (0.6) BP 148 ^c N* 118.4 (5.6) Col _{r1} ^d 112.6 (1.1) Col _{r2} ^d 108.9 (2.3) M _{x2} ^c 93 (28) Cr
3b	I 174.5 (0.8) BP 152 ^c N* 141.3 (10.5) M _{x3} ^d 52 ^c T _g
4a	I 151.3 (1) BP 137 ^c N* 114.7 (6.7) Col _r ^d 77.7 (9) Cr
4b	I 161.1 (0.6) BP 144 ^c N* ^d 138.9 (9) Col _r ^d 94.8 (17.8) Cr

Fig. 1-4-1.3 單一成分香蕉型藍相液晶之結構及溫度

1-4-2 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. 1-4-2.1 所示。

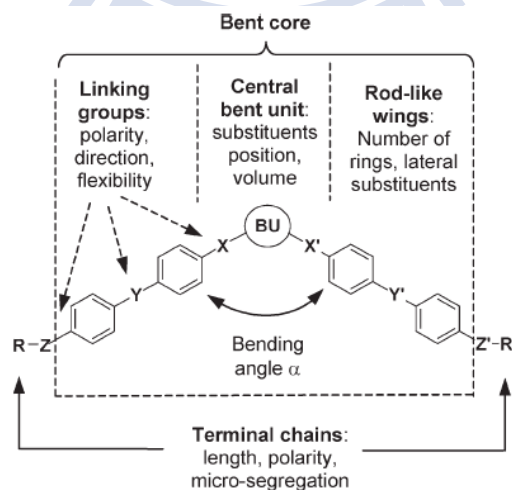


Fig. 1-4-2.1 彎曲分子的基本架構

(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。

1-5 超分子液晶

1-5-1 超分子氫鍵型液晶

超級複合分子化學^[12] (supramolecular chemistry) 的分子設計概念為使用非共價鍵結之方式去改變材料的物理性質。因氫鍵較共價鍵具有更高的組合柔軟度與彈性，同時也因氫鍵分子複合物可以選擇的組合變化較大，又可省卻部份繁複的共價鍵合成，只要經過簡易的熱融熔摻混或溶解於共同溶劑中便可製備氫鍵型液晶材料。氫鍵作為一個強度適中和有方向性的作用力，比電荷相互作用和凡得瓦力更加有利於分子取向，對形成生物超分子和人工超分子架構，具有巨大的作用。由於非共價鍵為較弱相互作用力，具有動態可逆的特點，這類超分子液晶體系可望具有對外部環境刺激的獨特響應特性，呈現動態功能材料特點，表現出特定的光電性質、分子訊息存取、分子傳感器及

催化活性等^[13]。超分子液晶聚合物引入了高分子的機械力學性能和易加工性，為這類材料走向應用和加工創造條件。利用氫鍵（hydrogen bonding）相互作用來實現組裝合成，構築超分子液晶體系。早在 70 年代中期 Blumstein^[14]等，即利用 Poly（acryloyloxybenzoic acid）and Poly（methacryloyloxybenzoic acid）羧酸基官能基，形成氫鍵二聚體（Dimer）而得到的有序（Ordered）液晶體系，但當時未引起太大關注。直到 1989 年 Frechet 和 Kato^[15]，報導了吡啶基與羧酸基這類不同官能基團分子間，透過氫鍵作用形成擴展液晶基（extended mesogen）得到了液晶溫度範圍加寬的超分子液晶複合體系及側鏈超分子液晶聚合物，如 Fig. 1-5-1.1 所示。

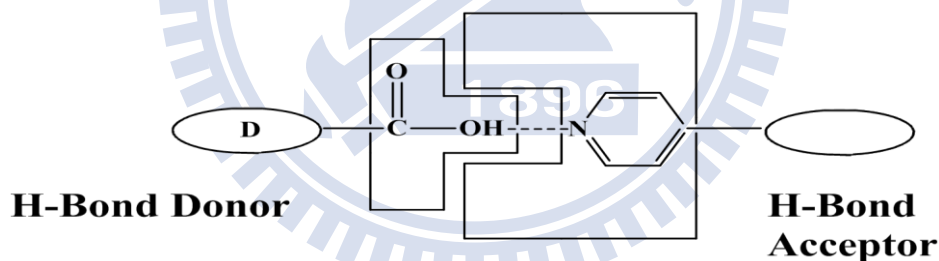


Fig. 1-5-1.1 超級複合分子液晶基結構圖

1-5-2 氫鍵彎曲狀液晶分子

由本實驗室王伶詠學長設計之不對稱氫鍵彎曲狀液晶分子中，如 Fig. 1-5-2.1^[16]所示，可看出其具有相當寬的 SmCP 相之溫寬。

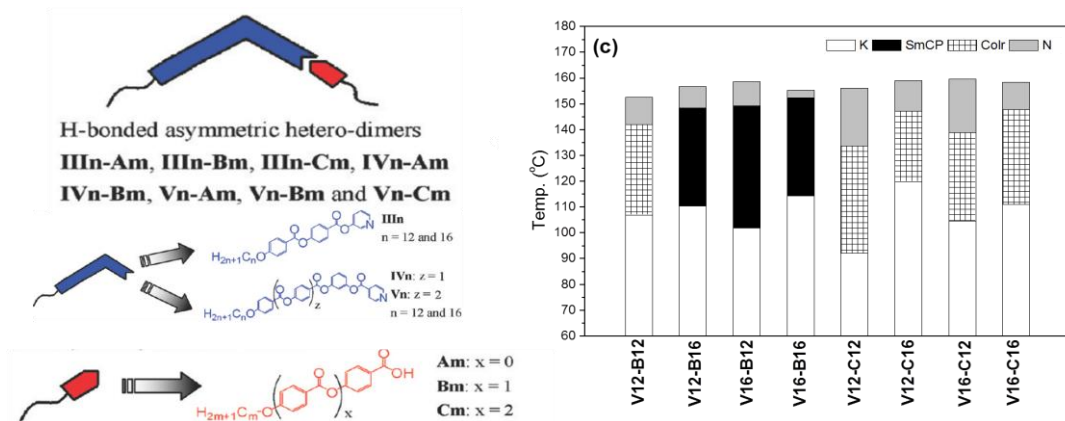


Fig. 1-5-2.1 具有不對稱氫鍵位置的 SmCP phase 溫寬探討

在 2011 年，本實驗室探討了含矽氧烷之彎曲狀液晶分子^[17]，並在其氫鍵系統中發現了特殊之層列相，如 Fig.1-5-2.2 所示。

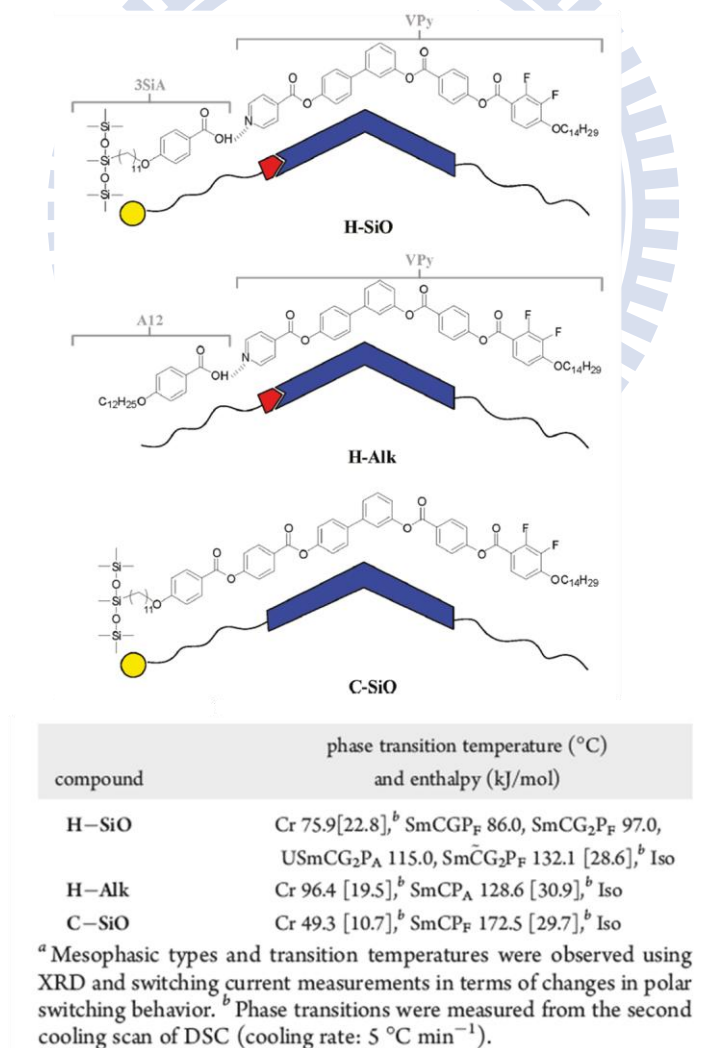


Fig.1-5-2.2 改變軟鏈有無矽氧烷取代及氫鍵效應對液晶行為的影響

1-6 藍相液晶

1-6-1 藍相液晶的歷史

在 1888 年奧地利植物學家 Reinitzer 在觀察膽固醇苯甲酸酯的液晶熱行為時，就已發現在降溫時該樣品由澄清態轉變到反射藍色的霧狀態^[18]，後來經過證實就是藍相。

雖然藍相的歷史悠久，但是由於其溫寬特別窄並且沒有雙折射的現象，使其極為不易觀察。隨著時代科技的進步，如今的社會大尺寸、高解析度的顯示器一一問世，顯示器對於液晶材料越來越要求，特別是在應答速度上。然而在眾多的液晶材料當中藍相液晶被認為是最具發展性的。

在 2008 年 SID 研討會中，韓國的三星公司 (Samsung) 發展出 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 (Fig.1-6-1.1)。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。

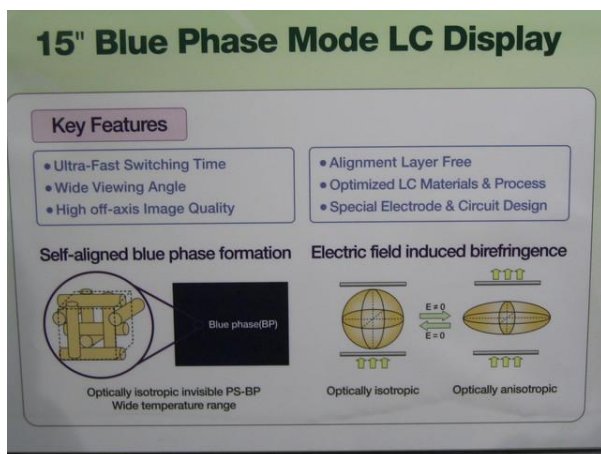


Fig.1-6-1.1 在 2008 年 SID Conference 由三星公司所開發的 15 吋藍

相液晶顯示器

1-6-2 藍相液晶的簡介

藍相(Blue phase)液晶是一個自組裝的三維光子晶體結構，其液晶相出現在均相(isotropic phase)與膽固醇相(cholesteric phase)之間。然而藍相液晶的排列又可細分為三種，分別為 BPIII 非晶態(amorphous)、BPII 簡單立方(simple cubic)和 BPI 體心立方(body center cubic)結構 (Fig.1-6-2.1 所示)。

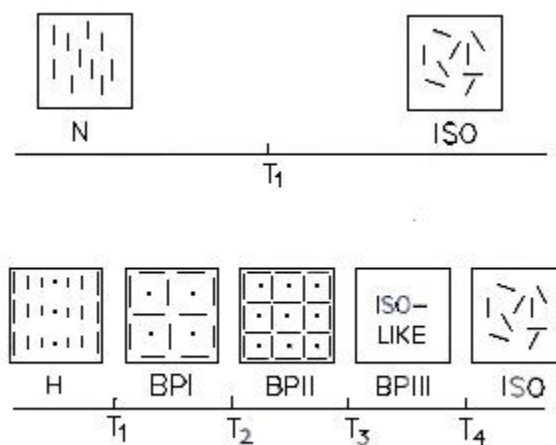


Fig.1-6-2.1 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間

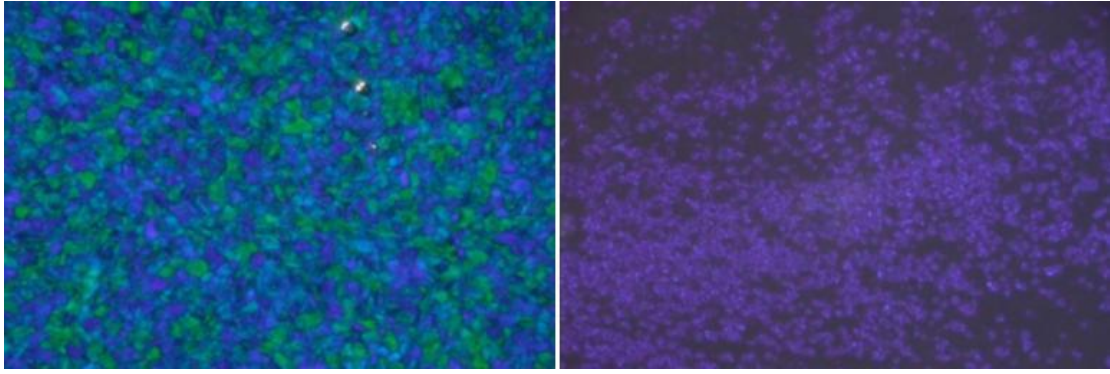


Fig.1-6-2.2 藍相液晶紋理圖

因為藍相的自組裝為三維週期結構，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，藉由電場引出藍相雙折射性的效應^[19]也被廣泛的討論。而藍相模態的顯示器跟目前的液晶顯示器相比，其具有不需要配向膜配向以及超高速的反應時間等優點。

藍相液晶的溫度區間大多是介於均向液體(isotropic state) 與膽固醇相(chiral nematic phase)之間，分子由於導入了具有對掌性中心(chiral center)的分子結構，使其在膽固醇相堆疊中，從中心主軸分子垂直排列開始往外延伸其螺旋排列，而越往外延伸的分子會做螺旋扭轉直至最外圍的 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 (Fig.1-6-2.3 (a)圓柱之上視圖及(b)圓柱之側視圖)，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：體心立方(body center cubic)排列、簡單立方(simple cubic)排列與近似等方向(iso-like)排列，分別被命名為 BPI、BPII、BPIII 三種藍相液晶(Fig.1-6-2.4 所示)，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^[20]，故藍相的研究一直未受到重視。



**Fig.1-6-2.3 (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)**

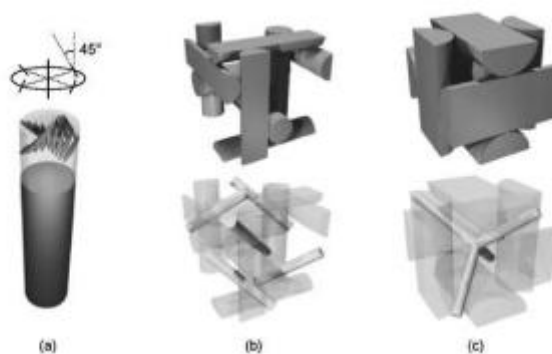


Fig.1-6-2.4 (a)藍相液晶分子層與層之間堆疊成柱狀排列；(b) body center cubic 的 BPI 藍相；(c) simple cubic 的 BPII 藍相

1-6-3 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。

1-6-4 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. 1-6-4.1 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^[21]。

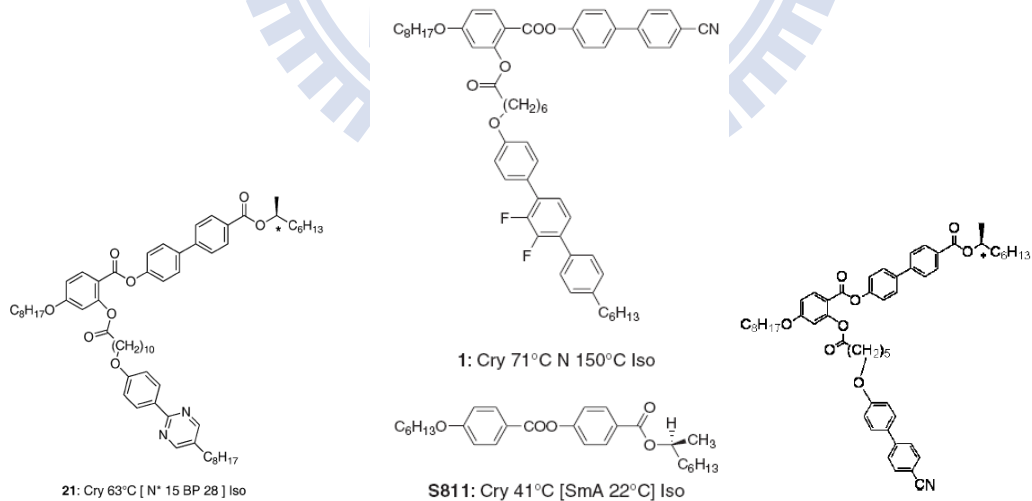


Fig. 1-6-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子

1-6-5 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. 1-6-5.1 和 Fig. 1-6-5.2 所示)，開發出最寬廣的藍相溫寬約為 30 度 [22-23](單一成份中)。

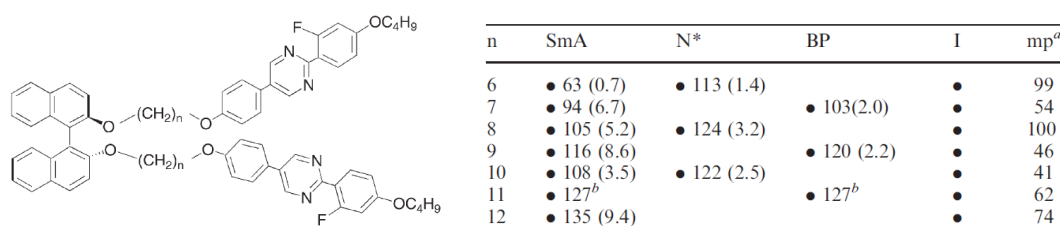


Fig. 1-6-5.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子

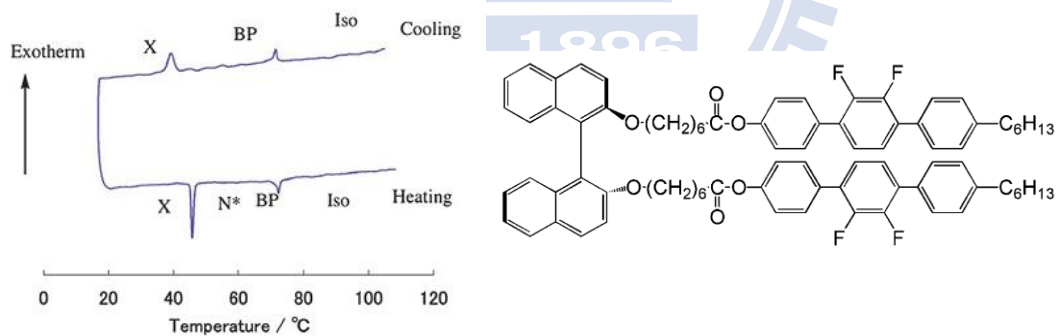


Fig. 1-6-5.2 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子

1-6-6 彎曲型藍相液晶

Nakata 等人在不含藍相的掌性向列型液晶中加入一定量的非旋光性彎曲型液晶(P8PIMB)，意外的發現能夠誘導出藍相，添加一定量的旋光分子(MHPOBC)發現也能夠獲得藍相^[24]。但是添加非旋光性

的棒狀型液晶(TBBA)卻無法誘導出藍相。

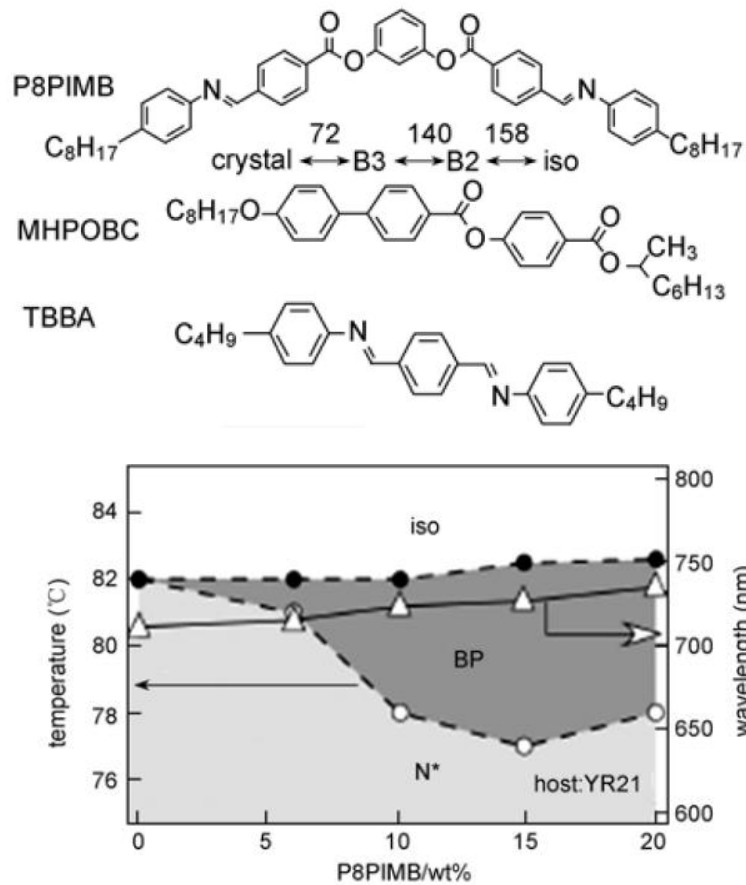


Fig.1-6-6.1 P8PIMB/YR21 二元相圖

Takezoe 和 Jákli 等人發現在彎曲型液晶分子(CIPbis10BB, S2141, S110)中加入高扭曲力(Twisting Power)的旋光分子(0.5~7wt% BDH1281)能夠獲得較寬廣的藍相溫度範圍，其中最寬能到達 20°C^[25-26]。

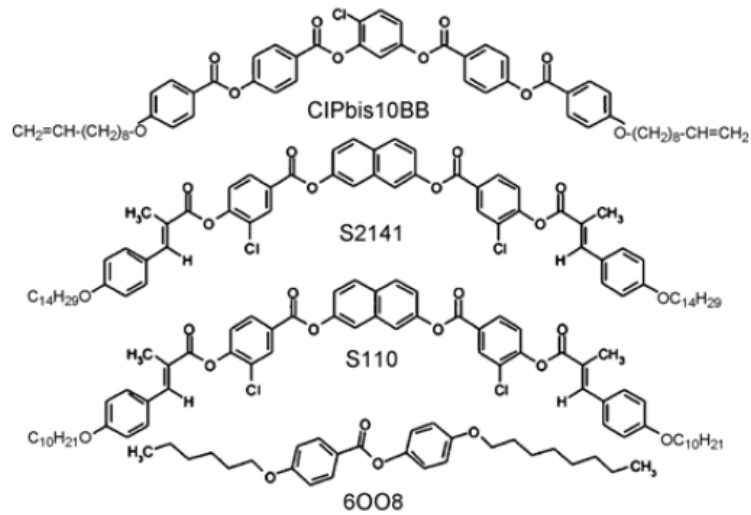


Fig.1-6-6.2 彎曲狀及棒狀液晶分子結構

Kikuchi^[27]也發現在彎曲狀液晶分子中添加高扭曲力的旋光分子，可以成功誘導出藍相，隨著旋光分子添加的比例不同，藍相的溫度範圍也不斷的變化，其中最寬到達 15°C。

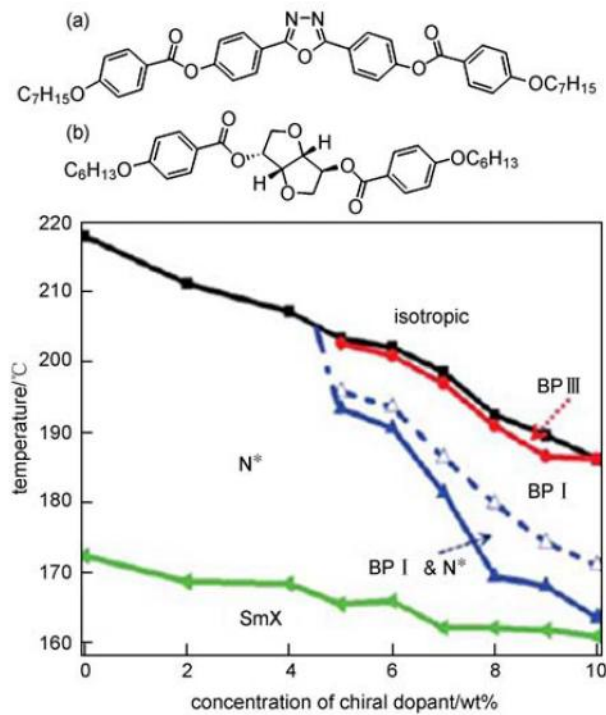


Fig.1-6-6.3 (a)彎曲狀分子 (b)旋光摻雜體 及其相圖

1-6-7 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氟的苯環酸分子^[28]，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. 1-6-7.1 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。

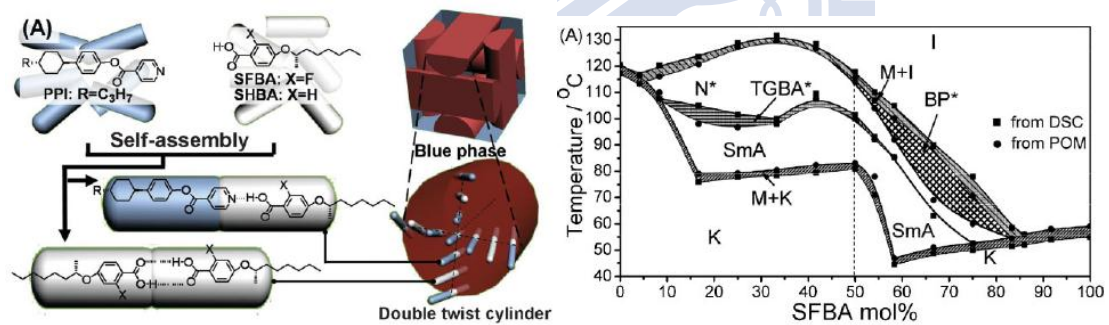


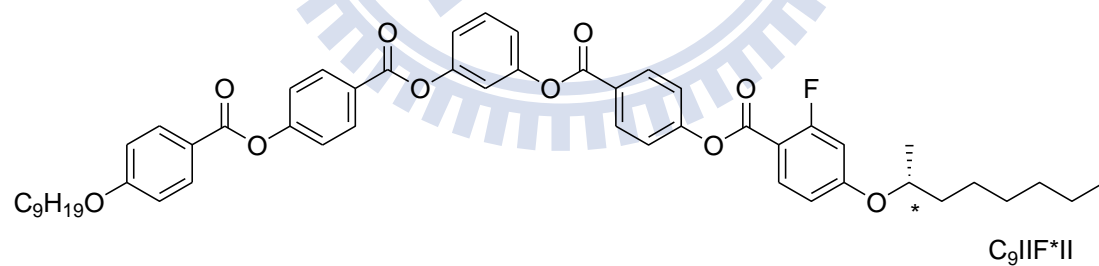
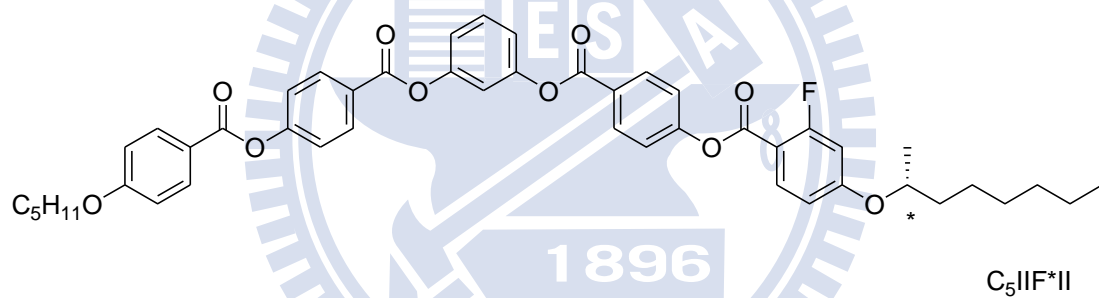
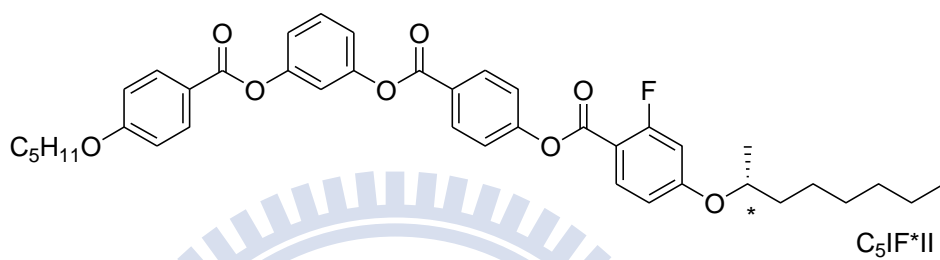
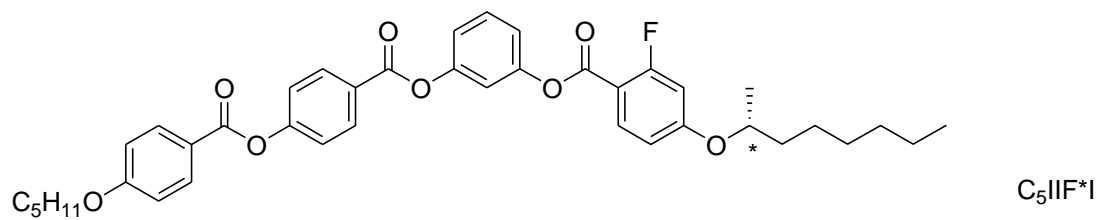
Fig. 1-6-7.1 具有藍相液晶相的超分子結構

1-7 研究動機與方向

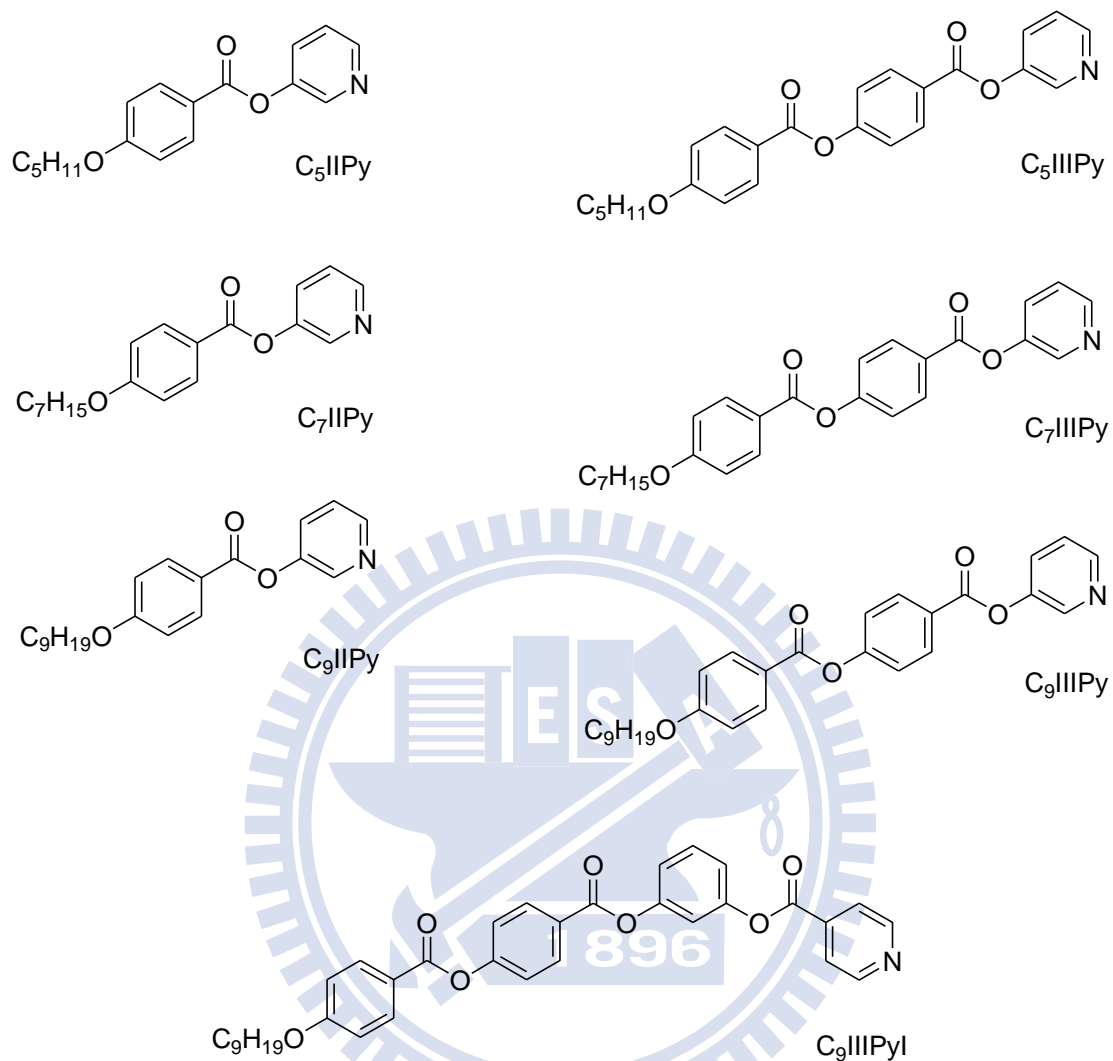
本實驗室過去成功合成出彎曲型液晶，單一分子與摻雜旋光分子皆得到藍相，但其存在驅動電壓偏高問題。超分子型液晶有著較共價鍵優異的組合柔軟度與彈性，而以氫鍵做為鍵結的液晶分子在合成上也比共價鍵來的簡便。

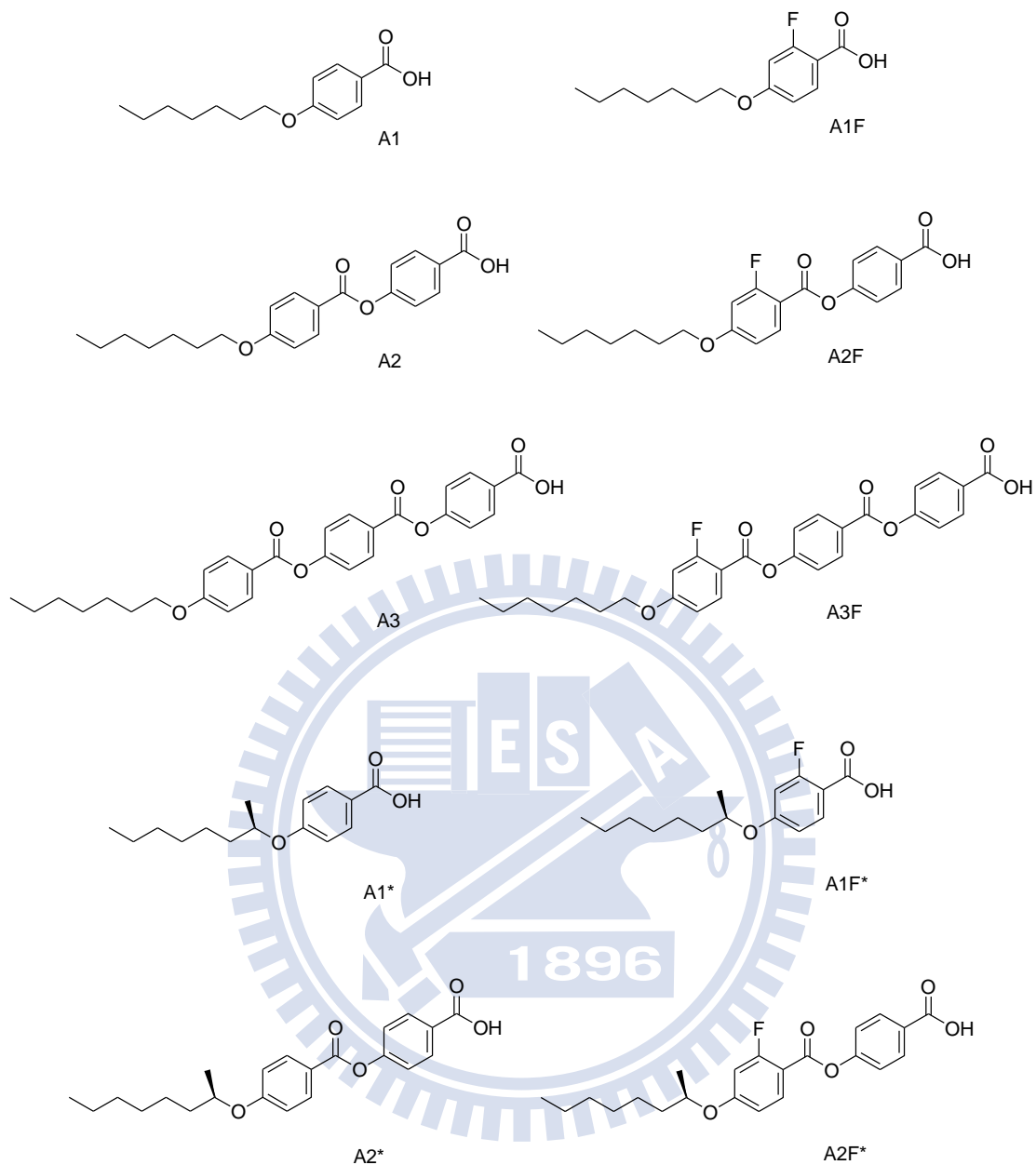
本論文規畫的目標分子整理如下：

系列一 共價鍵系統：



系列二 小分子氫鍵系統:





本論文的目的即為設計出具前瞻性的藍相液晶材料，以彎曲狀液晶為主要架構，設計合成出一系列氫鍵超分子的結構。在本文中，將會針對幾個探討點合成許多單體，排列組合成不同的雙成份超分子型液晶：

- (1) 苯環數的不同: 合成出擁有不同苯環數的吡啶基與羧酸基
- (2) 軟鏈段碳數的不同: 在吡啶基的末端，分別接上五、七、九不同

的軟鏈段

(3) 導入 F 的官能基: 在羧酸基的末端苯環上導入一個 F 的官能基

(4) 導入掌性結構: 在羧酸基的末端, 置入有掌性與無掌性的軟鏈段

(5) 吡啶基的位置: 將吡啶基設計於不同的位置, 使氫鍵可在一樣的

結構中產生於不同的位置





2-1 實驗藥品

實驗所需之化學試劑如下（依英文字母排列）：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate (K_2CO_3)	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide (KOH)	500 g	SHOWA
Sodium hydroxide (NaOH)	500 g	SHOWA
Potassium iodide (KI)	500 g	SHOWA
Hydrochloric acid (HCl)	2.5 L	Fisher Scientific
Magnesium sulfate anhydrous ($MgSO_4$)	1 Kg	SHOWA
Palladium (10%)/activated carbon (10% Pd-C)	10 g	Alfa Aesar
Celite 545	500 g	SHOWA
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	100 g	Fluka
4-(Dimethylamino)pyridine, 99% (DMAP)	100 g	Alfa Aesar
Sulfuric acid (H_2SO_4)	2.5 L	Aldrich
Boron tribromide (BBr_3)	100 g	ACROS
Bromine (Br_2)	100 g	Alfa Aesar
Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD)	100 g	ACROS
Triphenyl phosphine, 99% (PPh_3)	1 Kg	ACROS
Benzyl 4-hydroxybenzoate	100 g	Aldrich
Methyl-4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
(S)-(+)-2-Octanol	5 g	Alfa Aesar
2-Fluoro-4-methoxyacetophenone	100 g	Alfa Aesar
1-bromononane	100 g	Alfa Aesar
1-bromoheptane	100 g	Alfa Aesar

1-bromopentane	100 g	Alfa Aesar
3-Hydroxypyridine	100g	ACROS
Isonicotinic acid	100g	ACROS

Table. 2-1.1 實驗藥品清單

實驗所需之溶劑種類如下（依英文字母排列）：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Dichloromethane	4 L	TEDIA
1,4-Dioxane	4 L	TEDIA
Ethyl acetate (EtOAc)	4 L	GRAND
Ethyl alcohol (EtOH)	4 L	TEDIA
Ether	4 L	J.T. Baker
Methanol(MeOH)	2.5L	TEDIA
<i>n</i> -Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran	4 L	Mallinckrodt Chemicals
Toluene	4 L	GRAND
Triethylamine (Et ₃ N)	4 L	ACROS

Table. 2-1.2 實驗溶劑清單

★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、核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

型號：Bruker AC-300 型

檢驗方法：將待測 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，偶合常數單位為 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。

2、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。

3、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。

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2.0~5.0 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種類（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、數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

6、任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG)

型號：Tektronix AFG 3021

7、光檢測計 (Silicon Photodiode)

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

8、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

9、直流電源供應器 (DC Power Supply)

型號：Keithley 2400

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

型號：固緯電子公司-自組裝

11、加熱台 (Hot Plate)

型號：Corning PC-420D

12、高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

13、超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

14、ITO 液晶空盒 (Cell)

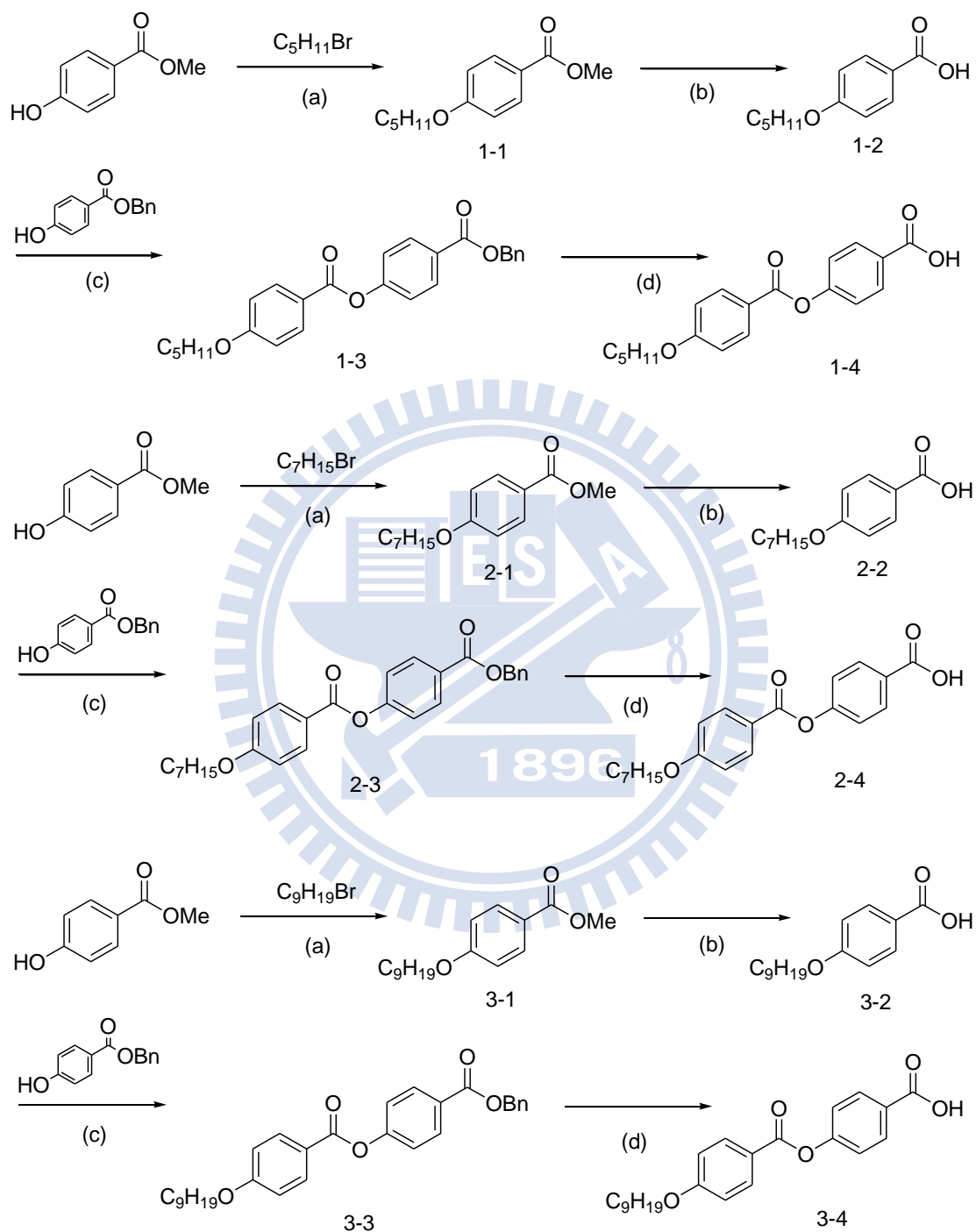
型號：線寬 10 μ m、線距 10 μ m、厚度 4.25 μ m，使用梳狀式平行

交叉電極，由友達公司(AUO)提供

15、真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

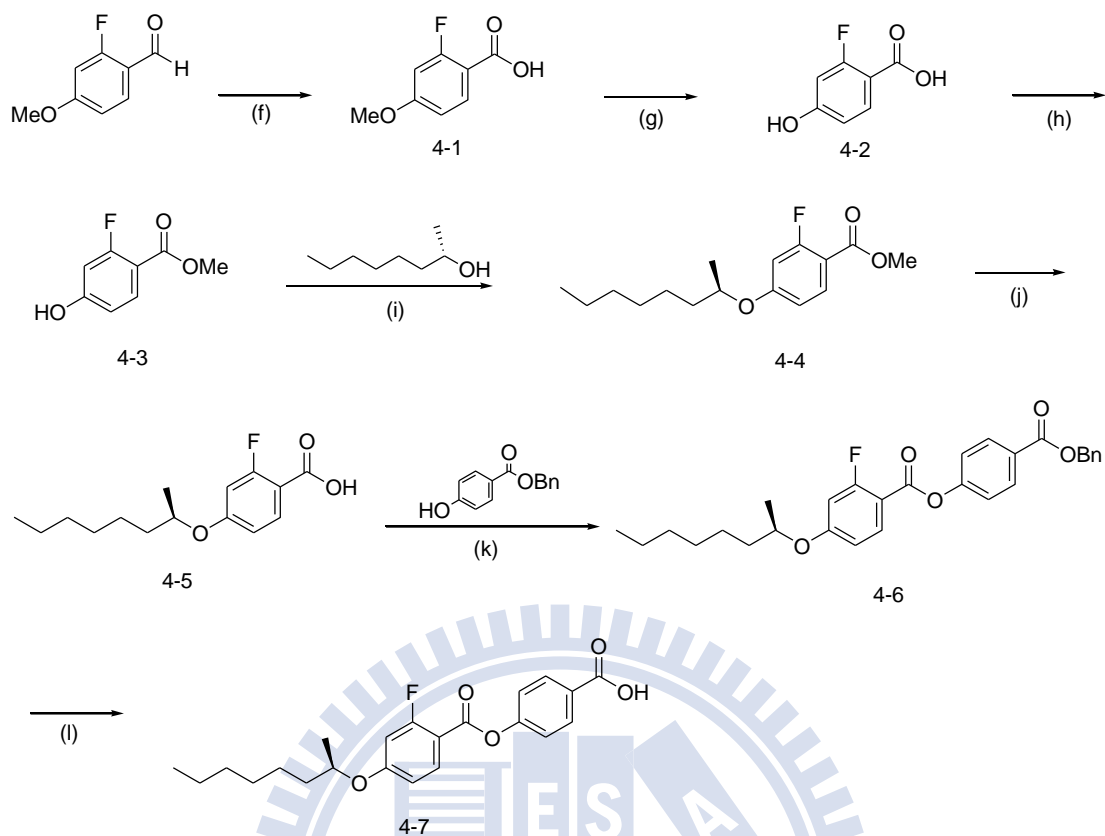
2-3 合成流程

Scheme I



Reagent : (a) K_2CO_3 , KI , Acetone , Reflux ; (b) KOH , MeOH , Reflux ; (c)

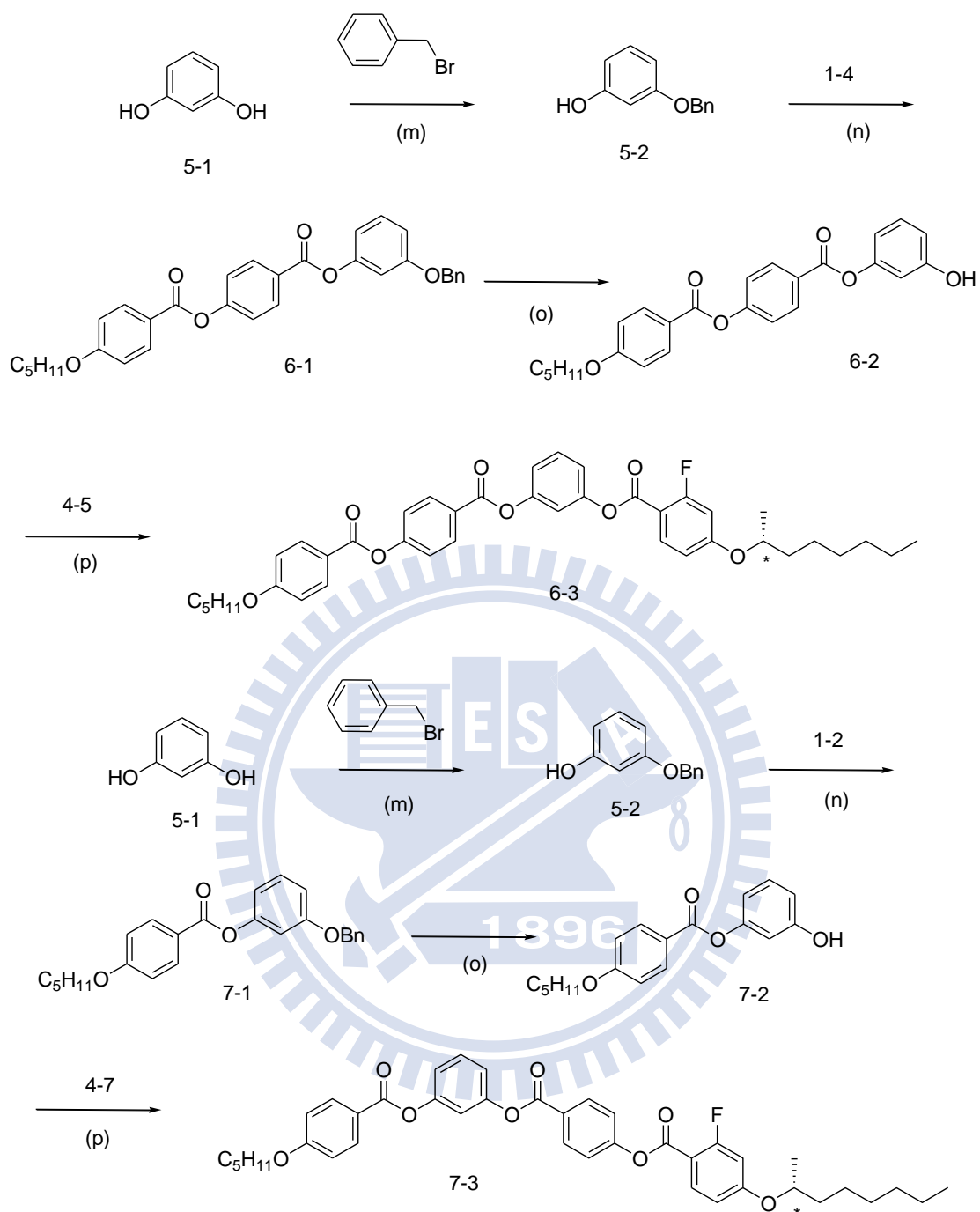
DCC , DMAP , DCM , r.t. ; (d) H_2 , Pd/C , THF , r.t.



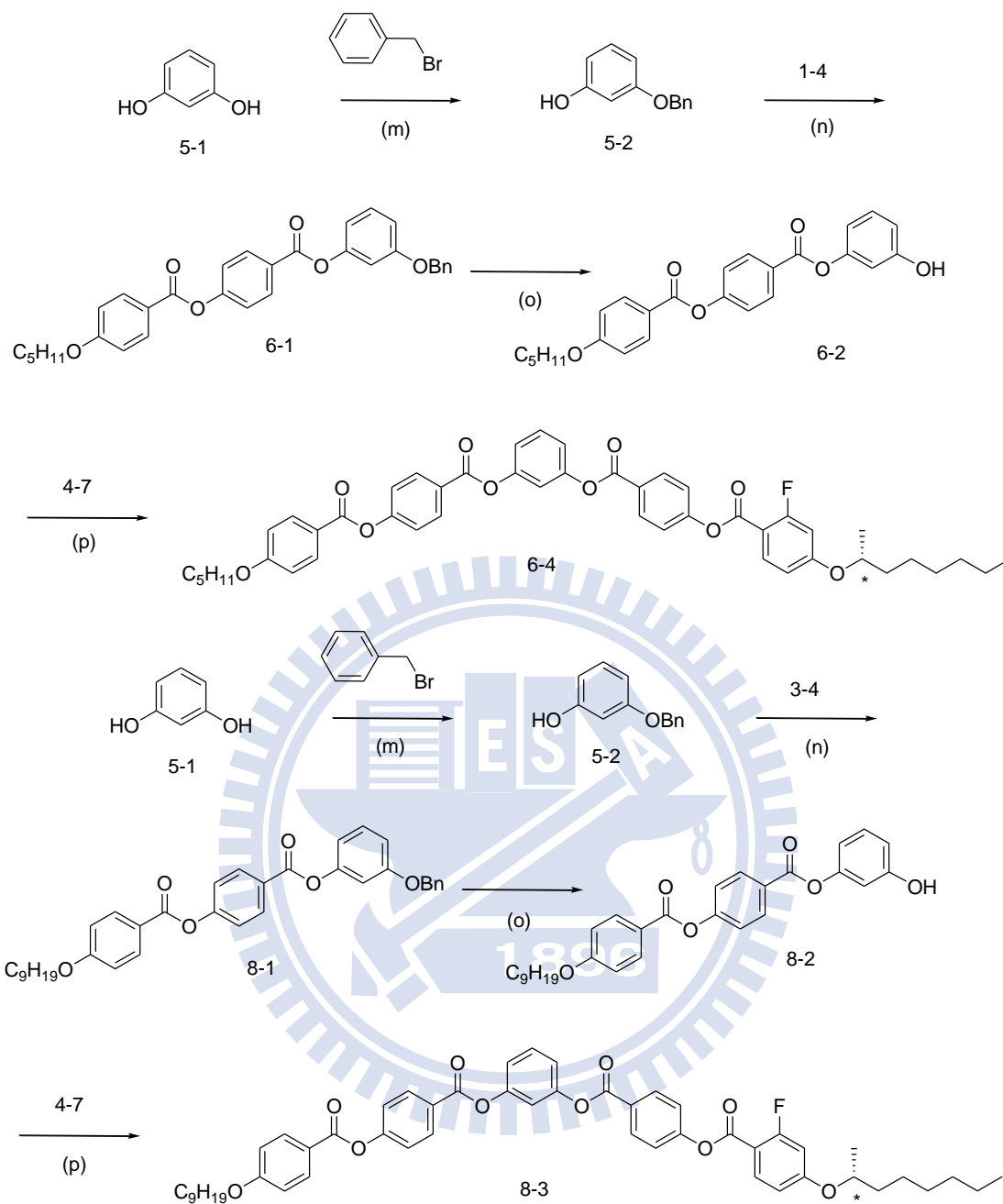
Reagent : (f) Br_2 , NaOH, 1,4-Dioxane, 0 °C; (g) BBr_3 , DCM, r.t.;

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

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

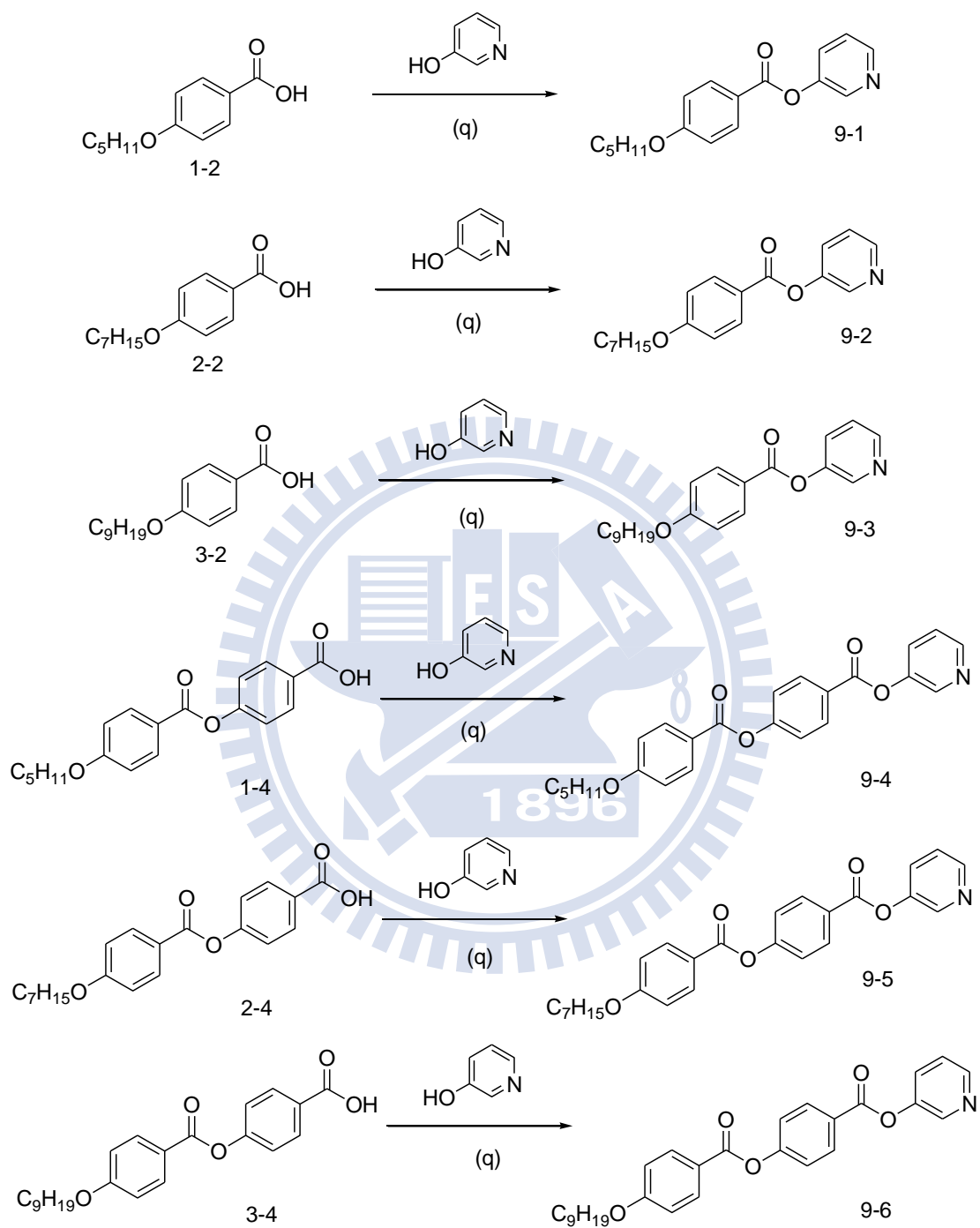


Reagent : (m) K_2CO_3 , Acetone, Reflux; (n) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (o) H_2 , Pd/C, THF, r.t.; (p) DCC, DMAP, DCM, r.t.

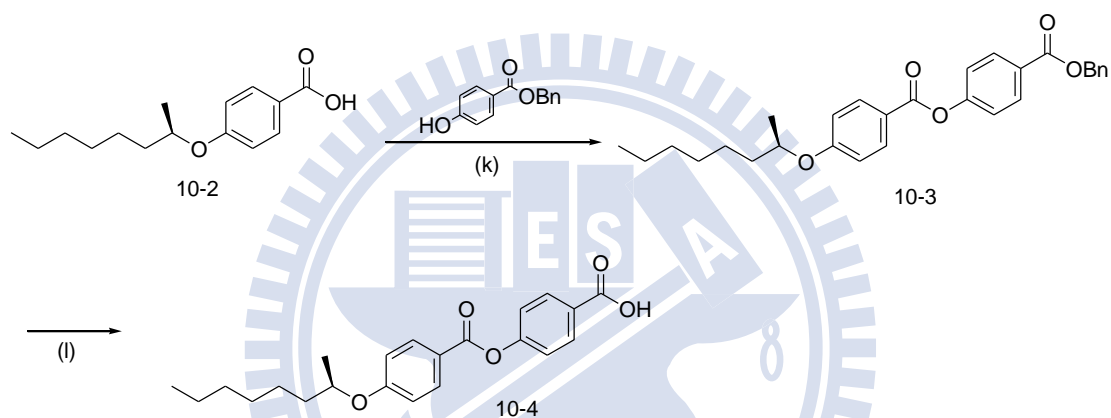
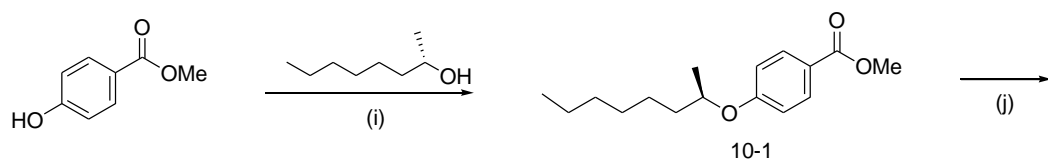
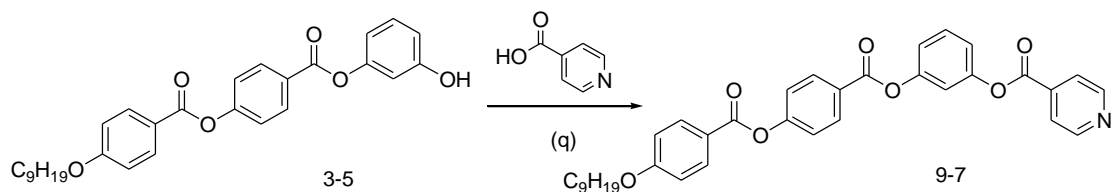


Reagent : (m) K_2CO_3 , Acetone, Reflux; (n) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (o) H_2 , Pd/C, THF, r.t.; (p) DCC, DMAP, DCM, r.t.

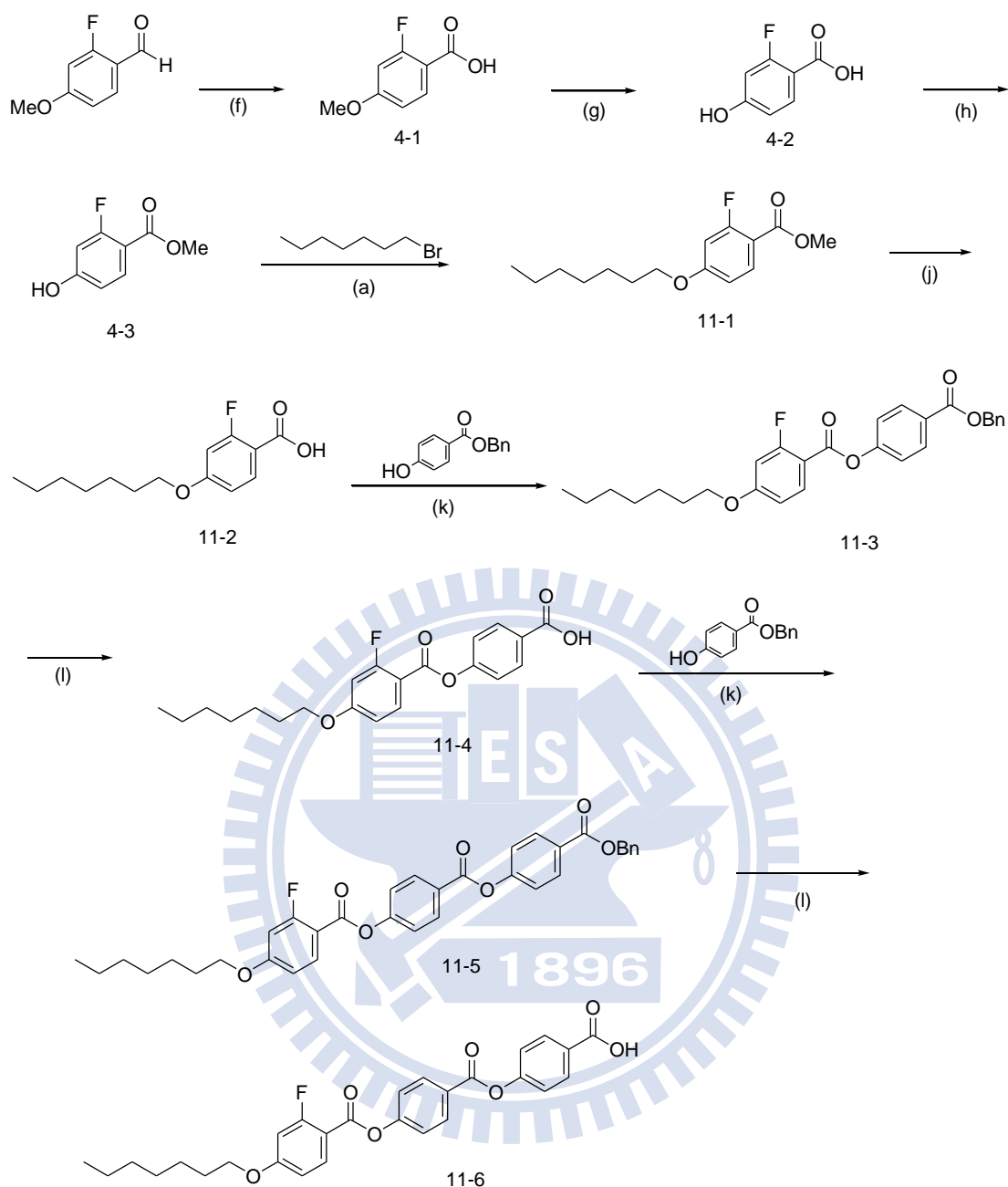
Scheme II



Reagent :(q) DCC, DMAP, DCM, r.t.



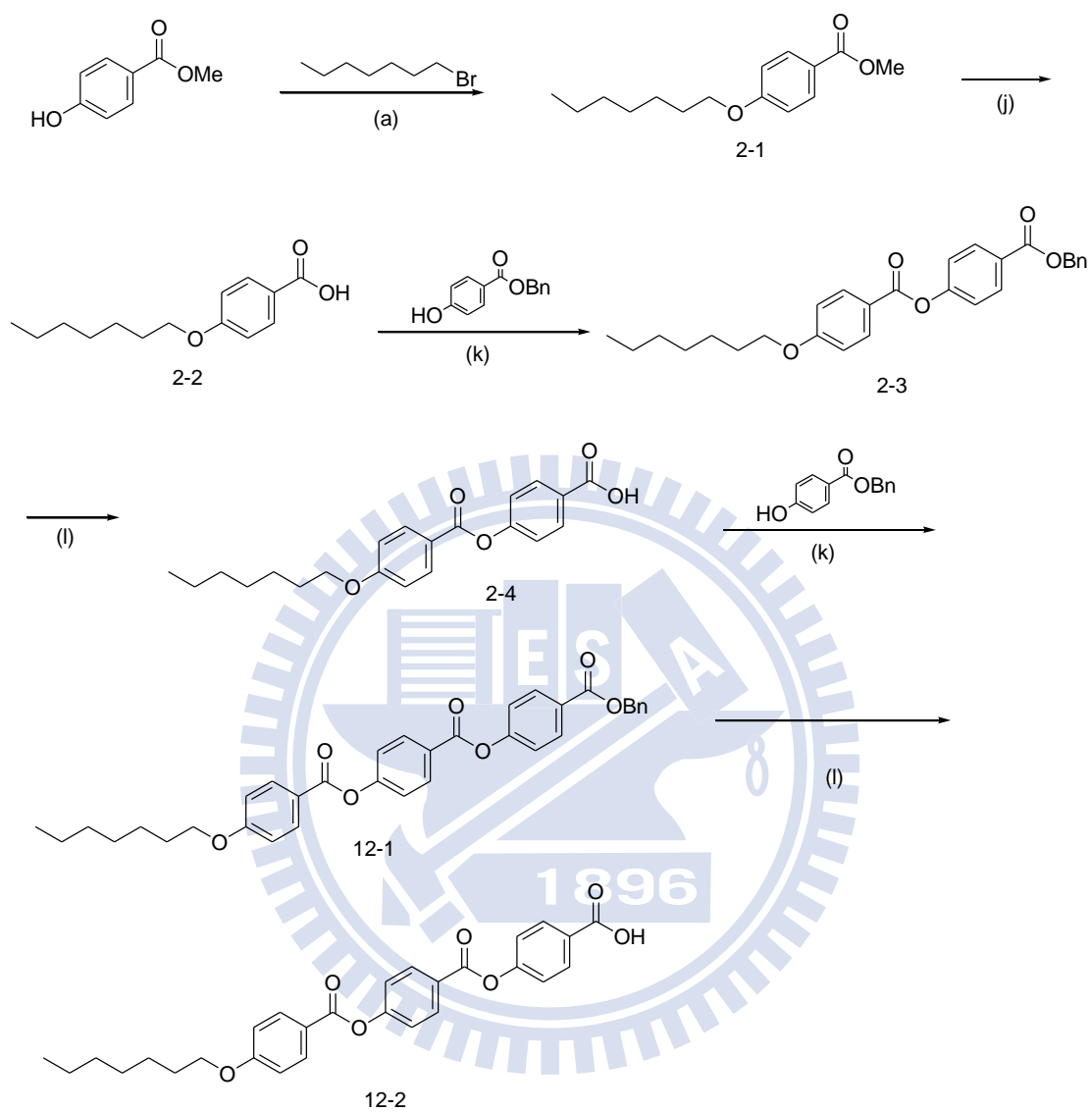
Reagent :(q) DCC, DMAP, DCM, r.t. (i) PPh_3 , DIAD, THF, $0^\circ C$; (j) KOH, MeOH, Reflux; (k) DCC, DMAP, DCM, r.t; (l) H_2 , Pd/C, THF, r.t.



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

(h) Toluene, H_2SO_4 , MeOH, 80 °C; (a) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux; (j)

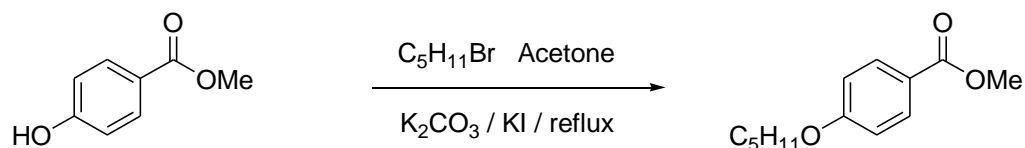
KOH, MeOH, Reflux; (k) DCC, DMAP, DCM, r.t; (l) H_2 , Pd/C, THF, r.t.



Reagent : (a) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux; (j) KOH, MeOH, Reflux; (k) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (l) H_2 , Pd/C, THF, r.t.

2-4 合成步驟

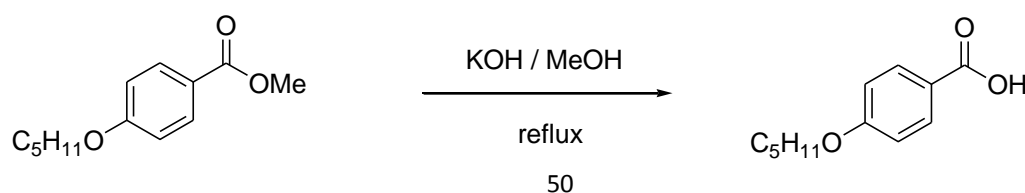
methyl 4-(pentyloxy)benzoate, 1-1



將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (10 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromopentane (11.8 g, 78 mmol) 加熱至 60 °C 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 EtOAc 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/EtOAc 當沖提液，得到純白色固體，產率 96%。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7.86 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 3.88 (s, 3H, $-OCH_3$), 1.71-1.61 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.71-1.29 (m, 6H, $-CH_2-$), 0.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-CH_3$).

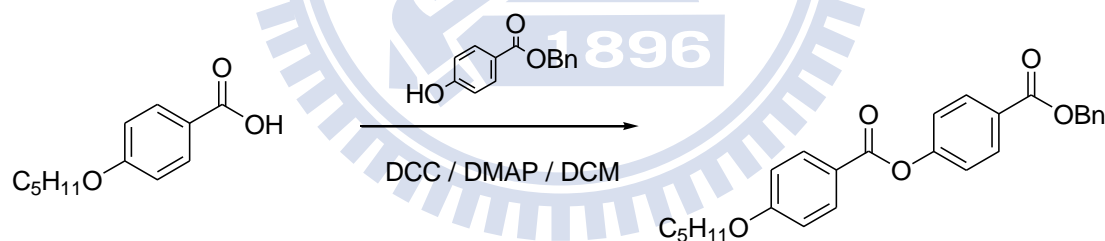
4-(pentyloxy)benzoic acid, 1-2



取化合物 **1-2** (10 g, 45 mmol)、KOH (7.56 g, 135 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 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.01 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 3.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.51-1.26 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

benzyl 4-((4-(pentyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 1-3

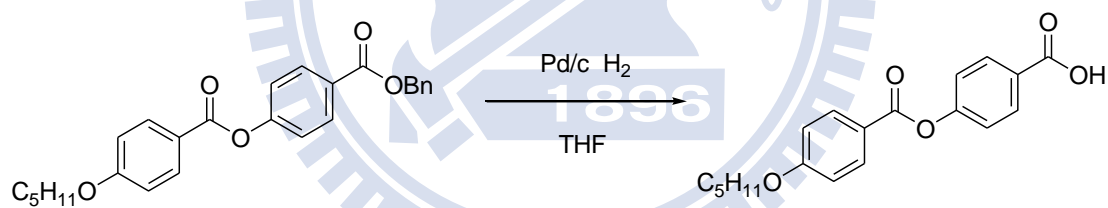


將化合物 **1-3** (10 g, 48 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (9.14 g, 40 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.73 g, 6 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 250 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (16.57 g, 80 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過

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 83 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.03 (m, 4H, Ar-H), 7.26 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.19 (m, 5H, Ar-H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 5.36 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 3.94 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.33-1.29 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-((4-(pentyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid,1-4

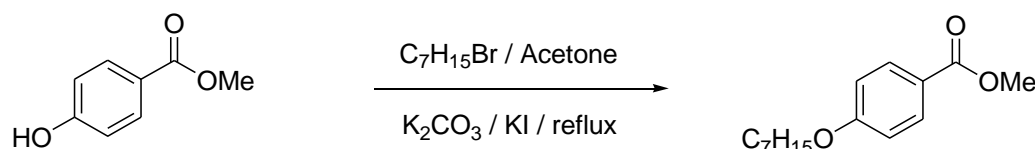


將化合物 **1-4** (10 g, 30 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 THF 洗滌過濾，濃縮乾燥；隨後運用 n -hexane/ CH_2Cl_2 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 95 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.20 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, $J =$

8.7 Hz, 2H, Ar-H), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.33-1.25 (m, 4H, -CH₂-), 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃).

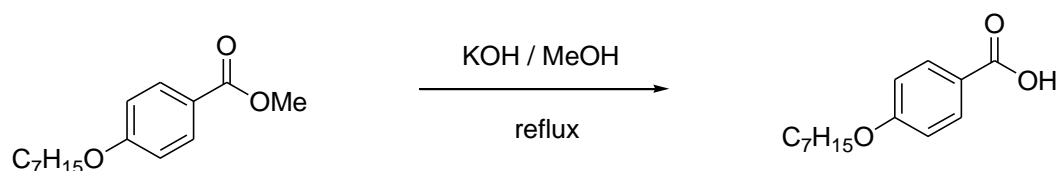
methyl 4-(heptyloxy)benzoate ,2-1



合成方法與 **1-1** 類似。將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (10 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromoheptane (14 g, 78 mmol) 加熱至 60 °C 迴流，得到純白色固體，產率 94%。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, -OCH₂-), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 8H, -CH₂-), 0.88 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃).

4-(heptyloxy)benzoic acid ,2-2

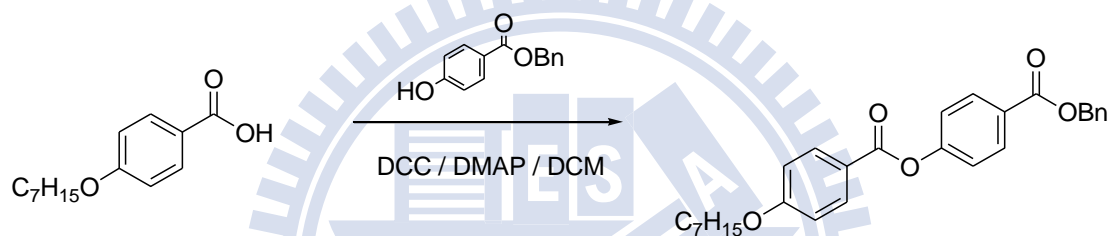


合成方法與 **1-2** 類似。取化合物 **2-1** (10 g, 40 mmol)、KOH (6.72 g, 120 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶

內，得到白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.83-1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.46-1.25 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$: C, 71.57; H, 8.70. Found: C, 71.19; H, 8.55.

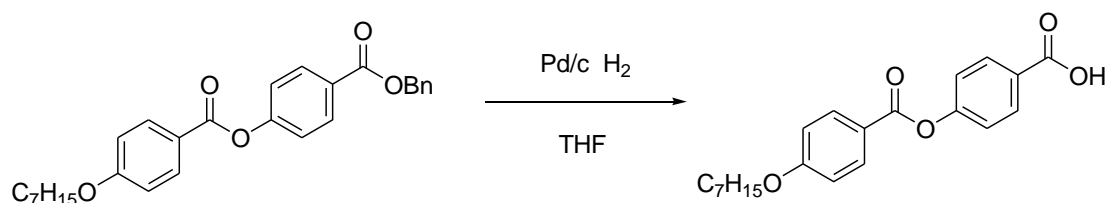
benzyl 4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate ,2-3



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 2-2 (10 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、DCC (14.5 g, 70 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.65 g, 5.3 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 87%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 5.36 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.10 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.41-1.25 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

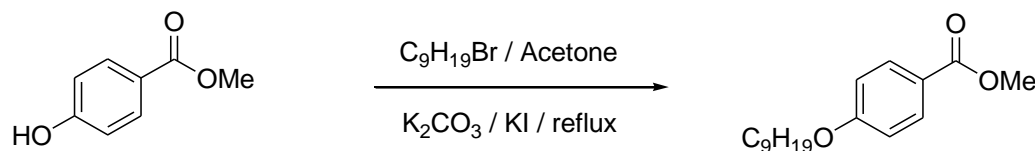
4-(4-(heptyloxy)benzoyloxy)benzoic acid ,2-4



合成方法與**1-4**類似。將化合物 **2-3** (10 g, 22 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 96 %。Anal. Calcd for C₂₁H₂₄O₅: C, 70.77; H, 6.79. Found: C, 70.61; H, 6.94.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.14 (m, 4H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.04 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH-), 1.81-1.76 (m, 2H, -CH₂-), 1.46-1.24 (m, 8H, -CH₂-), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, -CH₃).

methyl 4-(nonyloxy)benzoate ,3-1

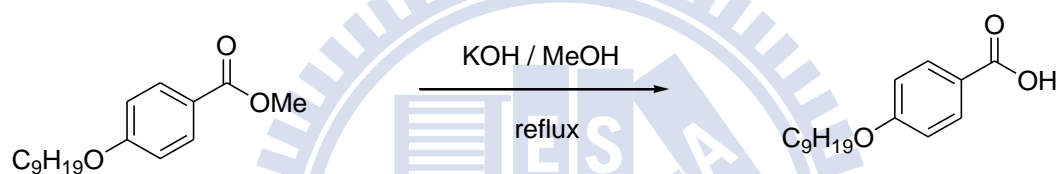


合成方法與 **1-1** 類似。將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (10 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K₂CO₃ (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33

mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromononane (16.2 g, 78 mmol)
 加熱至 60 °C 迴流，得到純白色固體，產率 94%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.92 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H),
 6.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (m, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.88 (s, 3H,
 $-\text{OCH}_3$), 1.71-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.48-1.15 (m, 12H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.85
 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

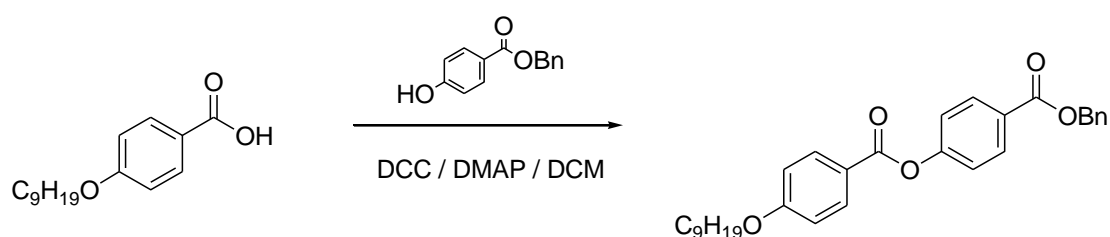
4-(nonyloxy)benzoic acid, 3-2



合成方法與 1-2 類似。取化合物 3-1 (10 g, 36 mmol)、KOH
 (6.06 g, 108 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶
 內，得到白色固體，產率 92%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H),
 6.99 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80-1.71 (m, 2H,
 $-\text{CH}_2-$), 1.51-1.26 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

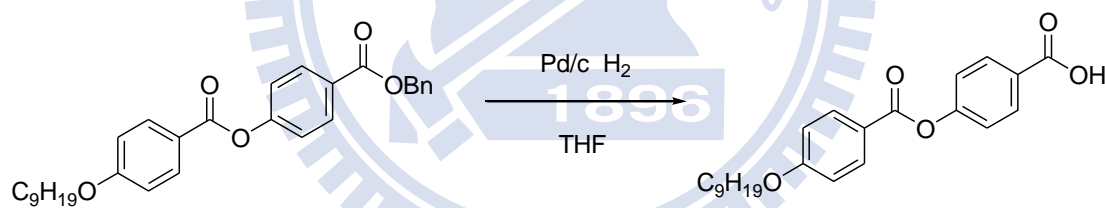
benzyl 4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 3-3



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **3-2** (10 g, 37.8 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (7.18 g, 31.5 mmol)、DCC (13.05 g, 63 mmol) 以及催化劑 DMAP (0.585 g, 4.77 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 82 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 5.37 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.10 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}-$), 1.73-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.50-1.25 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid ,3-4

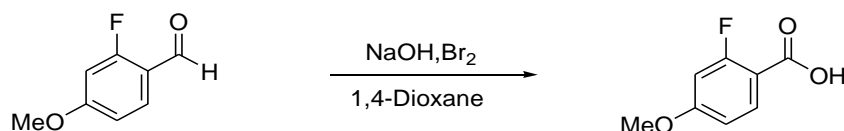


合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **3-3** (10 g, 21 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 96 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.39-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.08 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.41-1.25 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$),

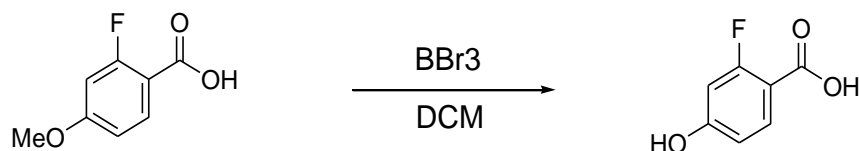
0.85 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

2-fluoro-4-methoxybenzoic acid, 4-1



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 (3.57 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%。
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.9 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.83-7.78 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 3.97 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

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

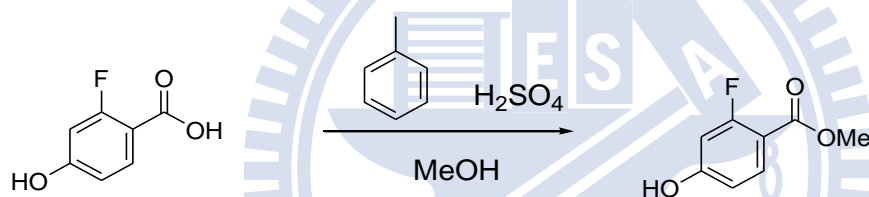


將化合物 4-1 (4.9 g, 28.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，在

氮氣系統下，打入 dry CH_2Cl_2 (30 mL)，於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 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 95 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.62-7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (t, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H)

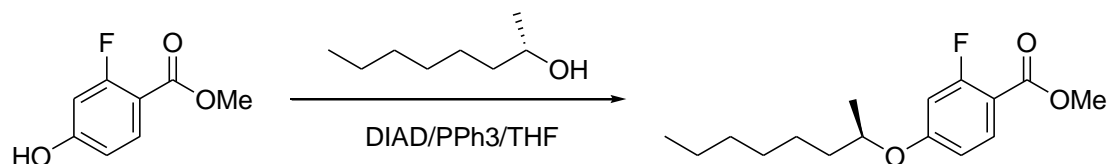
methyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate, 4-3



取化合物 **4-2** (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 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 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 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.76 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, $J = 8.7$ Hz 1H, Ar-H), 7.06 (d, $J = 9.0$ Hz 1H, Ar-H), 6.10 (s, 1H, Ar-OH), 3.91 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

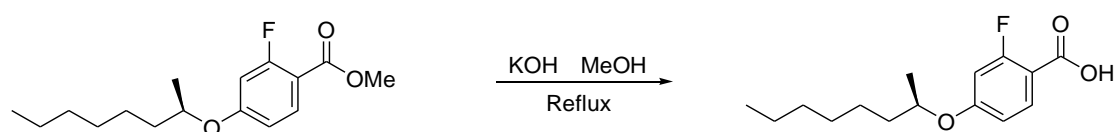
methyl 4-((R)-octan-2-yloxy)-2-fluorobenzoate, 4-4



將化合物 **4-3** (5 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 (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/CH₂Cl₂ 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 85%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 4.30 (m, 1H, -OCH-), 3.84 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.57 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.83 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, -CH₃).

4-((R)-octan-2-yloxy)-2-fluorobenzoic acid, 4-5

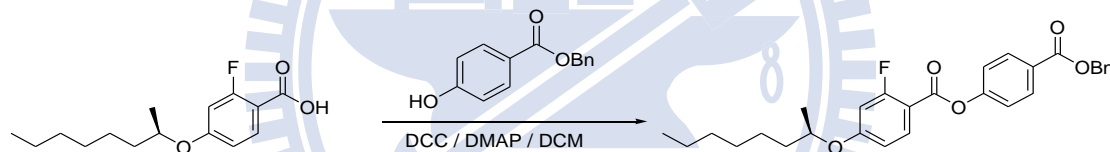


合成方法與 **1-2** 類似。取化合物 **4-4** (10 g, 35.5 mmol)、KOH

(5.95 g, 106 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，
產物為黃色固體，產率 89 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.96 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H),
6.71 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.50 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 4.41 (m,
1H, -OCH-), 1.79-1.60 (m, 2H, -CH₂-), 1.47-1.26 (m, 11H, -CH₂CH₃),
0.88 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{FO}_3$: C, 67.14; H,
7.89. Found: C, 67.06; H, 7.89.

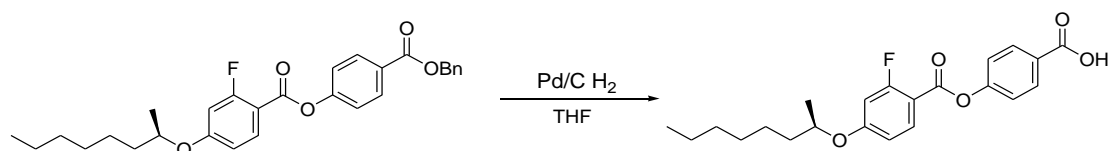
(R)-4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl-2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate
e, 4-6



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **4-5** (11.25 g, 42 mmol)、benzyl
4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 5.3 mmol)，
以及 DCC (14.5 g, 70 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反
應約 16 小時，得到白黃色固體，產率 87 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H),
8.02 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m,
2H, Ar-H), 6.74 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, $J = 8.7$ Hz, 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, $J = 6.0$ Hz, 3H, -CH₃).

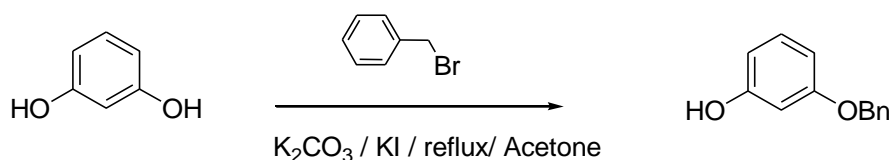
(R)-4-((2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 4-7



合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **4-6** (10 g, 20 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 92 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.16 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, *J* = 11.7 Hz, 1H, Ar-H), 4.42 (m, 1H, -OCH-), 1.71-1.60 (m, 2H, -CH₂-), 1.33-1.27 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₂H₂₅FO₅: C, 68.03; H, 6.49. Found: C, 67.78; H, 6.44.

3-(benzyloxy)phenol, 5-2

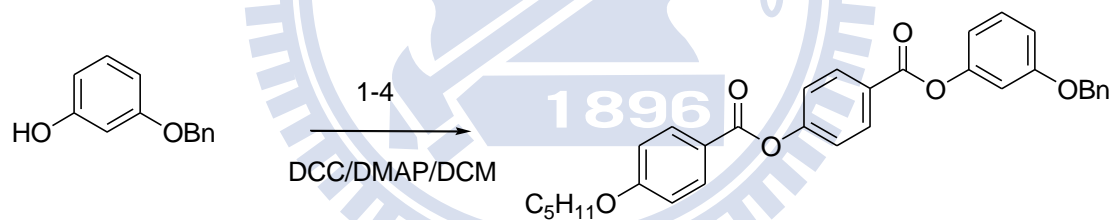


將化合物 Resorcinol (10 g, 90.8 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 Acetone 混合攪拌溶解，再加入 K₂CO₃ (38 g, 275.1 mmol) 和 KI (7.6 g, 46.1 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入

(bromomethyl)benzene (16.7g , 97.78 mmol) 加熱至 60 °C 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 H₂O 和 EtOAc 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除
 水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc
 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 83%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.19~6.98 (m, 6H, Ar-H),
 6.41-6.33 (m, 3H, Ar-H), 5.20 (s, 2H, -OCH₂Ph), 5 (s, 1H, Ar -OH).

4-((3-(benzyloxy)phenoxy)carbonyl)phenyl-4-(pentyloxy)benzoate,
6-1

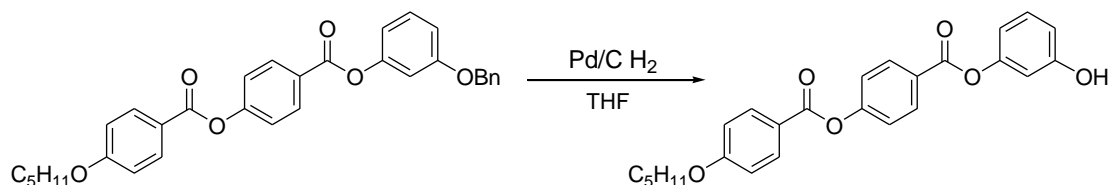


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **5-2** (5 g, 25mmol)、**1-4** (6.56 g,
 20 mmol)、催化劑 DMAP (0.385 g, 3.15 mmol)，以及 DCC (8.654 g,
 41.67 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得
 到白色固體，產率 87%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H),
 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.20 (m, 8H, Ar-H), 6.87-6.69 (m,
 5H, Ar-H), 5.08 (s, 2H, -OCH₂Ph), 3.96 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, -OCH₂-),

1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.51-1.26 (m, 4H, -CH₂-), 0.86 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, -CH₃).

.4-((3-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl 4-(pentyloxy)benzoate, 6-2

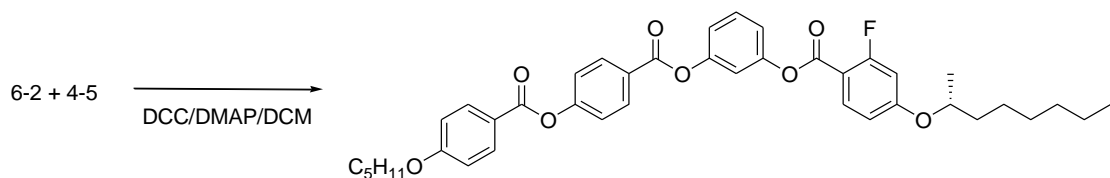


合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **6-1** (10 g, 19.6 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 90 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.21 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.27-7.21 (m, 5H, Ar-H), 6.87-6.69 (m, 3H, Ar-H), 5.01 (s, 1H, -OCH₂Ph), 3.96 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.46-1.25 (m, 4H, -CH₂-), 0.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 3H, -CH₃).

(R)-3-((4-((4-(pentyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenyl

2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 6-3

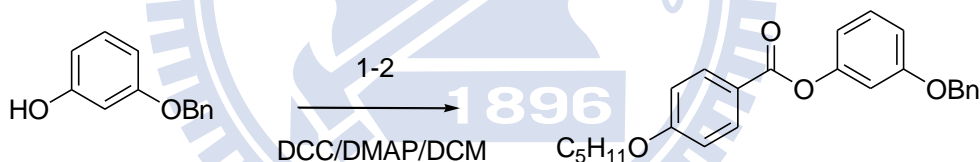


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **6-2** (5 g, 11.9 mmol)、**4-5** (3.19 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)，以及 DCC (4.11 g,

19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 81 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.07 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, $J = 8.4$ Hz, Ar-H), 7.16 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 3H, Ar-H), 6.74 (m, 2H, Ar-H), 6.66-6.61 (m, 4H, Ar-H), 4.41 (m, 1H, -OCH-), 4.00 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.81-1.71 (m, 3H, -CH₂-), 1.40-1.25 (m, 16H, -CH₂-), 0.90 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{FO}_8$: C, 71.62; H, 6.46. Found: C, 71.03; H, 6.45.

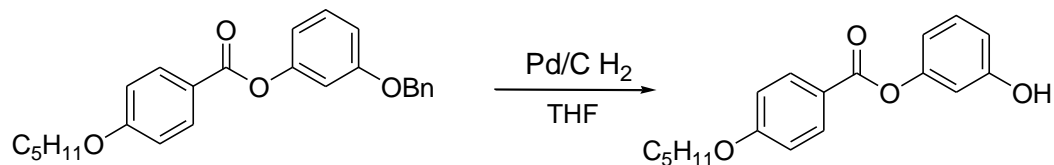
3-(benzyloxy)phenyl 4-(pentyloxy)benzoate, 7-1



合成方法與 1-3 類似。將化合物 5-2 (5 g, 25 mmol)、1-2 (4.162 g, 20 mmol)、催化劑 DMAP (0.385 g, 3.154 mmol)，以及 DCC (8.654 g, 41.67 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 87 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.03 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.20 (m, 6H, Ar-H), 6.77-6.67 (m, 5H, Ar-H), 5.16 (s, 2H, -OCH₂Ph), 3.94 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.46-1.29 (m, 4H, -CH₂-), 0.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃).

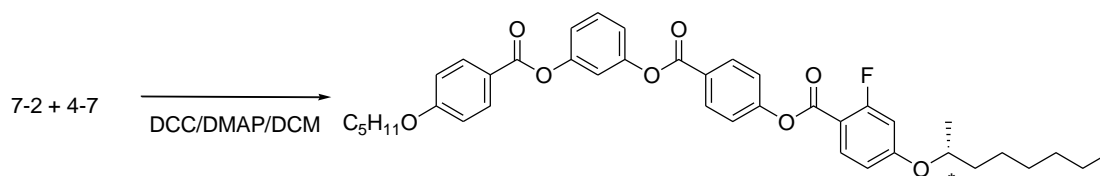
3-hydroxyphenyl 4-(pentyloxy)benzoate, 7-2



合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **7-1** (10 g, 25.6 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 89 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.10-6.98 (m, 3H, Ar-H), 6.87-6.69 (m, 3H, Ar-H), 5.03 (s, 1H, -OCH₂Ph), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.71-1.65 (m, 2H, -CH₂-), 1.35-1.27 (m, 4H, -CH₂-), 0.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃).

(R)-4-((3-((4-(pentyloxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 7-3

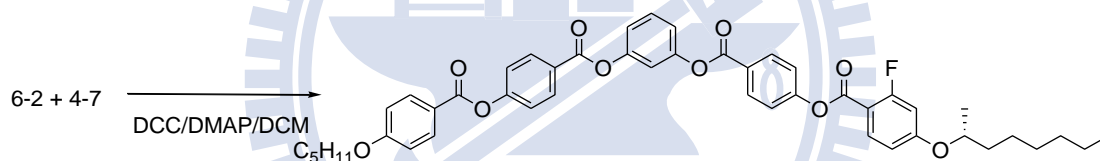


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **7-2** (3.57 g, 11.9 mmol)、**4-7** (4.62 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)，以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16

小時，得到白色固體，產率 74 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.25 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16-8.12 (m, 1H, Ar-H), 7.45 (t, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.36 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.74 (m, 2H, Ar-H), 4.45 (m, 1H, -OCH-), 4.03 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.81-1.71 (m, 3H, $-\text{CH}_2-$), 1.49-1.30 (m, 16H, $-\text{CH}_2-$), 0.95 (m, 6H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{FO}_8$: C, 71.62; H, 6.46. Found: C, 71.63; H, 6.84.

(R)-4-((3-((4-((4-(pentyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 6-4

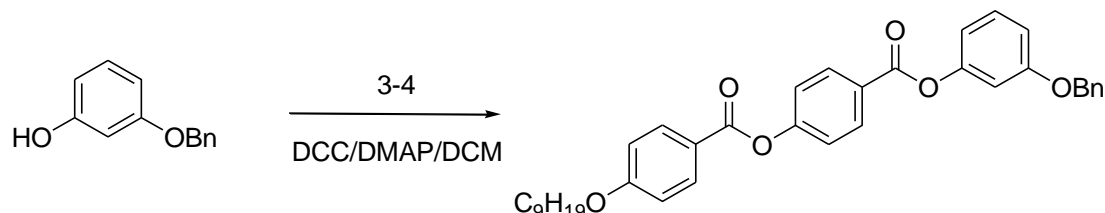


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **6-2** (5 g, 11.9 mmol)、**4-7** (4.62 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)，以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 78 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.26 (d, $J = 8.4$ Hz, 3H, Ar-H), 8.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.47 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.34 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (m, 4H, Ar-H), 6.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.70-6.65 (m, 2H, Ar-H), 4.42 (m, 1H, -OCH-), 4.02 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.81-1.79 (m, 3H,

-CH₂-), 1.49-1.27 (m, 16H, -CH₂-), 0.90 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for C₄₇H₄₇FO₁₀: C, 71.38; H, 5.99. Found: C, 71.07; H, 6.16.

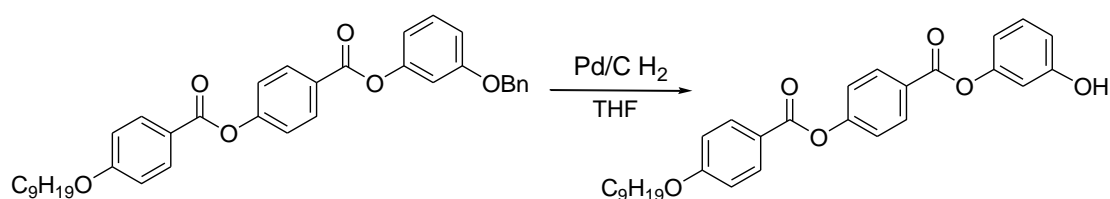
4-((3-(benzyloxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 4-(nonyloxy)benzoate, 8-1



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **5-2** (5 g, 25 mmol)、**3-4** (7.68 g, 20 mmol)、催化劑 DMAP (0.385 g, 3.15 mmol)，以及 DCC (8.654 g, 41.67 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 84%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.21 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.22 (m, 8H, Ar-H), 6.83-6.66 (m, 5H, Ar-H), 5.12 (s, 2H, -OCH₂Ph), 3.94 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.69 (m, 2H, -CH₂-), 1.43-1.26 (m, 12H, -CH₂-), 0.96 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, -CH₃).

4-((3-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl 4-(nonyloxy)benzoate, 8-2

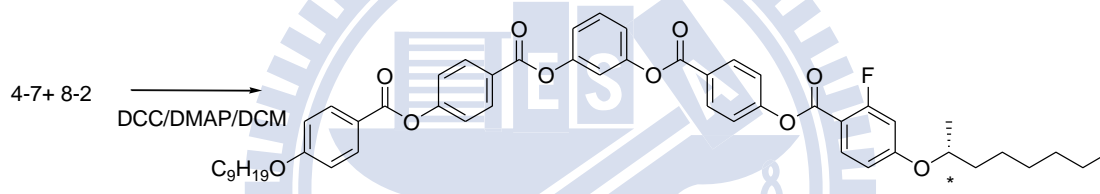


合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **8-1** (10 g, 17.7 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5

g) 催化劑, 在氫氣系統下, 反應 overnight, 得白色固體, 產率 89 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.21 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.03 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30-7.21 (m, 5H, Ar-H), 6.92-6.62 (m, 3H, Ar-H), 5.00 (s, 1H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 3.94 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.44-1.26 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.96 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

(R)-4-((3-((4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbon yl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 8-3

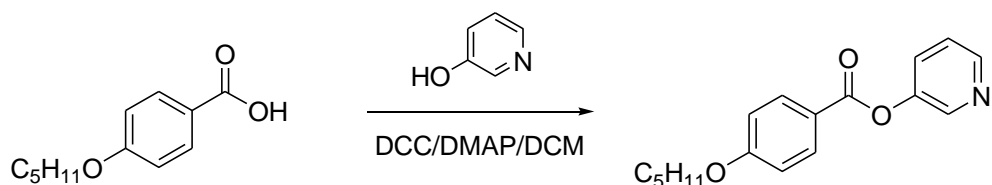


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **8-2** (5.67 g, 11.9 mmol)、**4-7** (4.62 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)、以及 DCC (4.11 g, 19.8mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時, 得到白色固體, 產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.25 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.99 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 7.46 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.36 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H, Ar-H), 7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.75-6.64 (m, 2H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, $-\text{OCH}-$), 4.03 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.49-1.23 (m, 26H,

-CH₂-), 0.87 (m, 6H, -CH₃). Anal. Calcd for C₅₁H₅₅FO₁₀: C, 72.32; H, 6.55. Found: C, 73.19; H, 6.97.

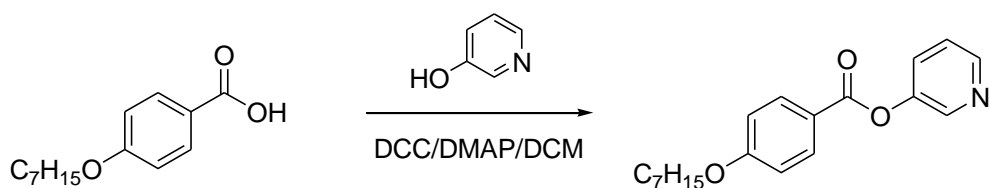
pyridin-3-yl 4-(pentyloxy)benzoate, 9-1



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **1-2** (2.47 g, 11.9 mmol)、**3-Hydroxypyridine** (1.13 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)、以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 70%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.54 (m, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.61 (m, 1H, Ar-H), 7.45 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (m, 2H, Ar-H), 4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH-), 1.83 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.25 (m, 4H, -CH₂-), 0.94 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₁₇H₁₉NO₃: C, 71.56; H, 6.71; N, 4.91. Found: C, 71.54; H, 7.00; N, 5.41.

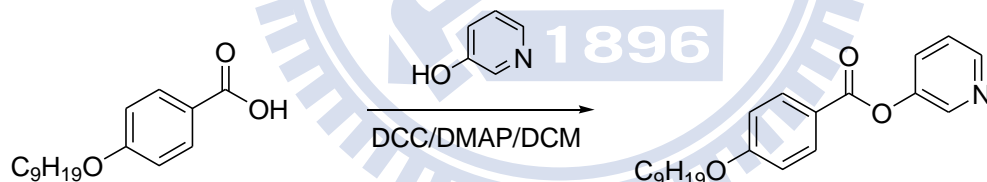
pyridin-3-yl 4-(heptyloxy)benzoate, 9-2



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **2-2** (2.81 g, 11.9 mmol)、**3-Hydroxypyridine**(1.13 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)，以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 74 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.55 (m, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (m, 1H, Ar-H), 7.39 (m, 1H, Ar-H), 6.98 (m, 2H, Ar-H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH-), 1.83 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.25 (m, 8H, -CH₂-), 0.90 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{NO}_3$: C, 72.82; H, 7.40; N, 4.47. Found: C, 72.63; H, 7.40; N, 4.59.

pyridin-3-yl 4-(nonyloxy)benzoate, **9-3**

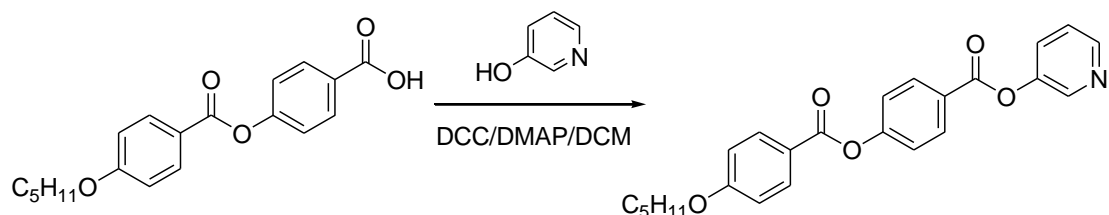


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **3-2** (3.15g, 11.9 mmol)、**3-Hydroxypyridine** (1.13 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)，以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 79 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.53 (m, 2H, Ar-H), 8.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.59 (m, 1H, Ar-H), 7.38 (m, 1H, Ar-H), 6.99 (m, 2H, Ar-H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH-), 1.83 (m, 2H, -CH₂-),

1.59-1.28 (m, 12H, -CH₂-), 0.87 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₁H₂₇NO₃: C, 73.87; H, 7.97; N, 4.10. Found: C, 73.49; H, 7.66; N, 4.13.

pyridin-3-yl 4-((4-(pentyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 9-4

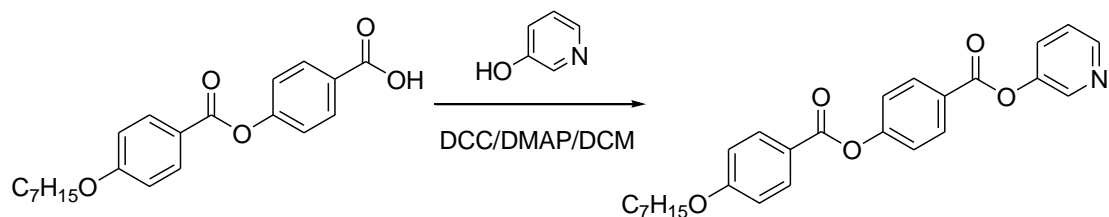


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **1-4** (3.9 g, 11.9 mmol)、

3-Hydroxypyridine (1.13 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)、以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 77 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.55 (m, 2H, Ar-H), 8.26 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 7.62 (m, 1H, Ar-H), 7.40-7.26 (m, 3H, Ar-H), 6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.77-1.68 (m, 2H, -CH₂-), 1.48-1.33 (m, 4H, -CH₂-), 0.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₄H₂₃NO₅: C, 71.10; H, 5.72; N, 3.45. Found: C, 71.07; H, 6.11; N, 3.62.

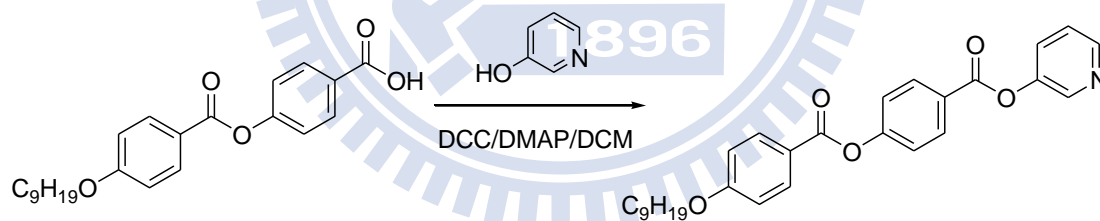
pyridin-3-yl 4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 9-5



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **2-4** (4.24 g, 11.9 mmol)、**3-Hydroxypyridine** (1.13 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)、以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 82 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.57 (m, 2H, Ar-H), 8.28 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.16 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (m, 1H, Ar-H), 7.40-7.26 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.06 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.90-1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.48-1.33 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{NO}_5$: C, 72.04; H, 6.28; N, 3.23. Found: C, 71.96; H, 6.46; N, 3.52.

pyridin-3-yl 4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, **9-6**

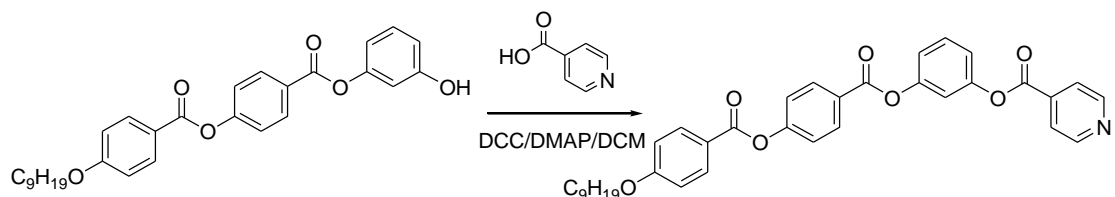


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **3-4** (4.58 g, 11.9 mmol)、**3-Hydroxypyridine** (1.13 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5 mmol)、以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 69 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.56 (m, 2H, Ar-H), 8.29 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (m, 1H,

Ar-H), 7.40-7.25 (m, 3H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.85-1.78 (m, 2H, -CH₂-), 1.548-1.22 (m, 12H, -CH₂-), 0.90 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₈H₃₁NO₅: C, 72.86; H, 6.77; N, 3.03. Found: C, 72.85; H, 6.86; N, 3.22.

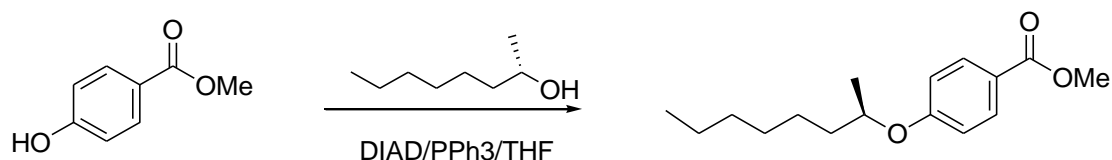
3-((4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenyl isonicotinate, 9-7



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **3-5** (5.67 g, 11.9 mmol)、**Isonicotinic acid** (1.46 g, 11.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.18 g, 1.5mmol)、以及 DCC (4.11 g, 19.8 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 72%

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.86 (m, 2H, Ar-H), 8.26 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.64 (m, 1H, Ar-H), 7.37-7.34 (m, 2H, Ar-H), 7.24-7.19 (m, 3H, Ar-H), 6.97 (d, $J = 9.3$ Hz, 2H, Ar-H), 4.03 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.42-1.20 (m, 14H, -CH₂-), 0.87 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₃₅H₃₅NO₇: C, 72.27; H, 6.07; N, 2.41. Found: C, 71.64; H, 6.32; N, 2.56.

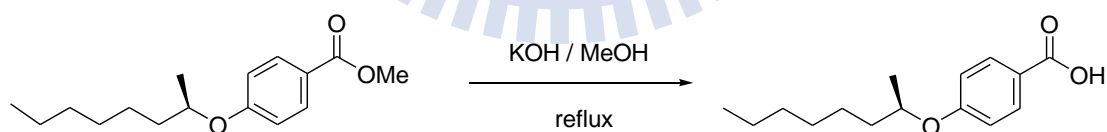
(R)-methyl 4-(octan-2-yloxy)benzoate, 10-1



合成方法與 **4-4** 類似。將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (4.47 g, 29.4 mmol)、PPh₃ (8.89 g, 33.8 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內；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)，待反應完全，得到白色固體，產率 74 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 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, -CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, -CH₃)

(R)-4-(octan-2-yloxy)benzoic acid, **10-2**

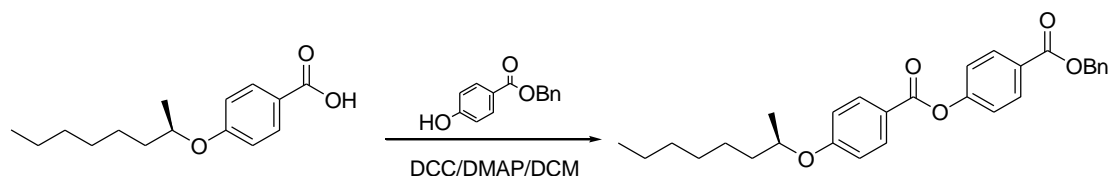


合成方法與 **1-2** 類似。取化合物 **10-1** (9.51 g, 36 mmol)、KOH (6.06 g, 108 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，得到白色固體，產率 94 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.06 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-H), 6.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (m, 1H, -OCH), 1.78-1.58 (m, 2H,

-CH₂), 1.44-1.26 (m, 11H, -CH₂), 0.90 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, -CH₃) Anal.
Calcd for C₁₅H₂₂O₃: C, 71.97; H, 8.86. Found: C, 71.34; H, 8.87.

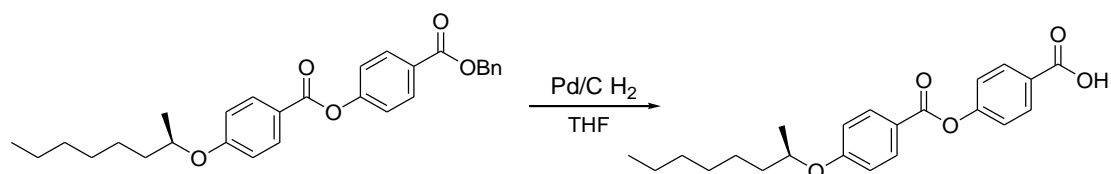
(R)-benzyl 4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 10-3



合成方法與 1-3 類似。將化合物 10-2 (10.51 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 5.3 mmol)、以及 DCC (14.5 g, 70 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 87 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.14 (m, *J* = 8.7 Hz, 4H, Ar-H), 7.44-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.27-7.25 (m, 3H, Ar-H), 6.94 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, -OCH₂-Ph), 4.45 (m, 1H, -OCH), 1.71-1.59 (m, 2H, -CH₂), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂), 0.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, -CH₃)

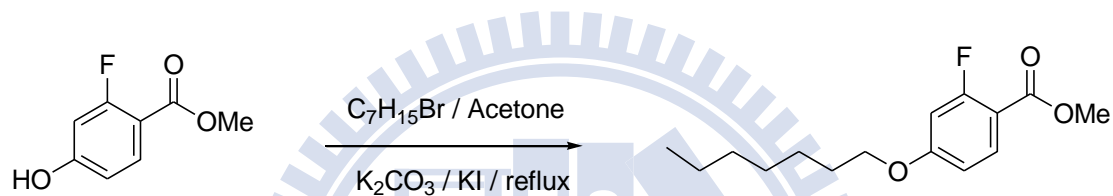
(R)-4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 10-4



合成方法與 1-4 類似。將化合物 10-3 (7.4 g, 20 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.11 g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 90 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.22-8.14 (m, 4H, Ar-H), 7.33 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 4.52 (m, 1H, -OCH), 1.79-1.60 (m, 2H, - CH_2), 1.39-1.32 (m, 11H, - CH_2), 0.91 (t, $J = 5.7$ Hz, 3H, - CH_3) Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 71.33; H, 7.07. Found: C, 70.96; H, 7.11.

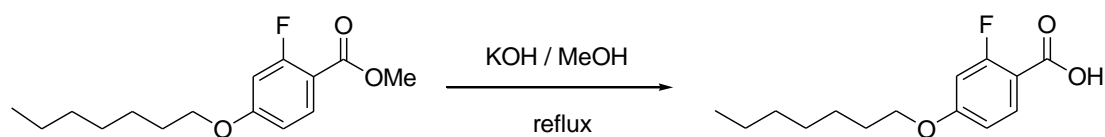
methyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 11-1



合成方法與 **1-1** 類似。將化合物 **4-3** (11.05 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromoheptane (14 g, 78mmol) 加熱至 60°C 迴流，得到純白色固體，產率 94%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.86 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.69 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.61 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 3.97 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, - OCH_2 -), 3.87 (s, 3H, - OCH_3), 1.77 (m, 2H, - CH_2 -), 1.45-1.20 (m, 8H, - CH_2 -), 0.87 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, - CH_3).

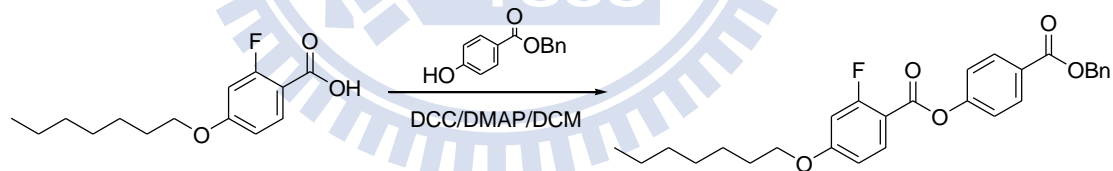
2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoic acid, 11-2



合成方法與 **1-2** 類似。取化合物 **11-1** (9.66 g, 36 mmol)、KOH (6.06 g, 108 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，得到白色固體，產率 93 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.78 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.86 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.80 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.03 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.72 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.38-1.27 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, $J = 6.7$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FO}_3$: C, 66.12; H, 7.53. Found: C, 64.88; H, 7.50.

4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, **11-3**

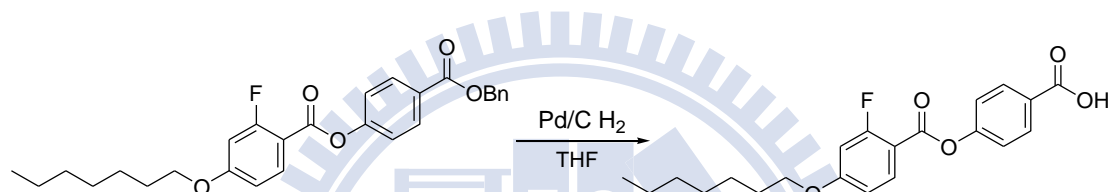


合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **11-2** (10.68 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 5.3 mmol)，以及 DCC (14.5 g, 70 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 87 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (t, $J = 8.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.44-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.32-7.22 (m,

2H, Ar-H), 6.74 (mdd, 1H, Ar-H), 6.70 (m, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, -CH₂Ph), 4.01 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.77 (t, 2H, -CH₂-), 1.50-1.31 (m, 8H, -CH₂-), 1.02 (t, *J* = 6.3 Hz, 3H, -CH₃).

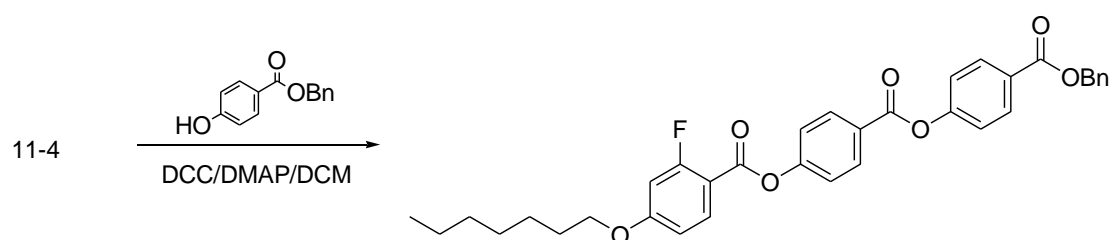
4-((2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 11-4



合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **11-3** (10 g, 21.5 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 90 %

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.14 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.77 (m, 1H, Ar-H), 6.68 (m, 1H, Ar-H), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.86 (t, 2H, -CH₂-), 1.47-1.27 (m, 8H, -CH₂-), 0.86 (t, *J* = 6.5 Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₁H₂₃FO₅: C, 67.37; H, 6.19. Found: C, 67.25; H, 6.39.

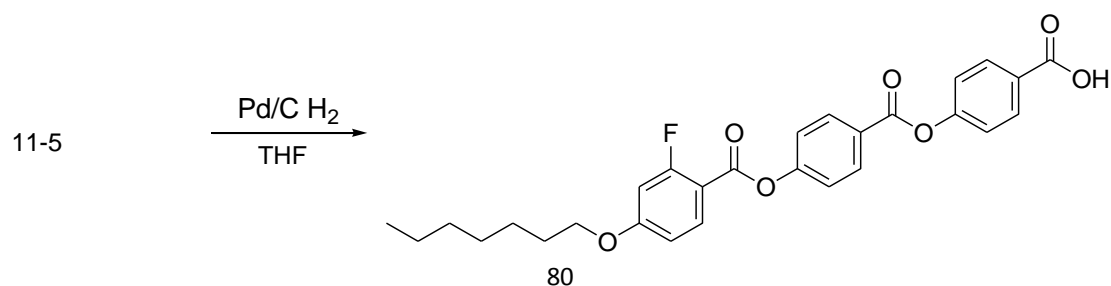
**4-((4-((benzyloxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl
2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 11-5**



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **11-4** (7.9 g, 21mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (4 g, 17.5 mmol)、催化劑 DMAP (0.33g, 2.7 mmol)、以及 DCC (7.25 g, 35 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 87%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04-8.00 (m, 3H, Ar-H), 7.34-7.17 (m, 9H, Ar-H), 6.69-6.63 (m, 2H, Ar-H), 5.51 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{PH}$), 3.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.71 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.36-1.24 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

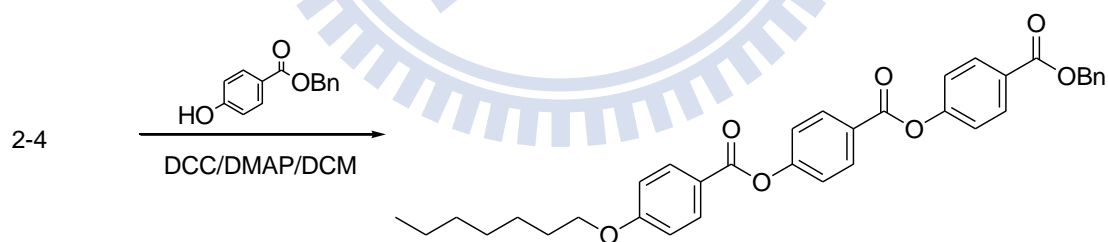
**4-((4-((2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoic acid,
11-6**



合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **11-3** (10 g, 17.1 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 93 %

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.26 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.18 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.39-7.32 (m, 4H, Ar-H), 6.82-6.68 (m, 2H, Ar-H), 4.01 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.45-1.24 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{FO}_7$: C, 68.01; H, 5.50. Found: C, 67.55; H, 5.88.

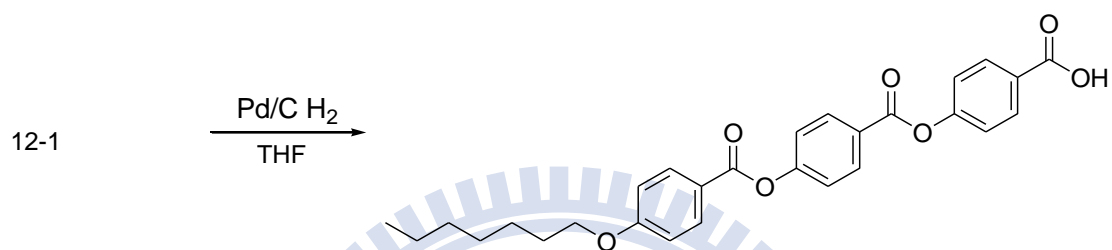
benzyl 4-((4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, 12-1



合成方法與 **1-3** 類似。將化合物 **22-4** (7.49 g, 21 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (4 g, 17.5 mmol)、催化劑 DMAP (0.33 g, 2.7 mmol)、以及 DCC (7.25 g, 35 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 83 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.21 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H),
8.04 (m, 4H, Ar-H), 7.30-7.19 (m, 9H, Ar-H), 6.92 (m, 2H, Ar-H),
5.49 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{PH}$), 3.94 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.71 (m, 2H,
 $-\text{CH}_2-$), 1.33-1.26 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.96 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-((4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 12-2



合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **12-1** (10 g, 17.7 mmol) 置於
1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5
g) 催化劑，在氫氣系統下，反應 overnight，得白色固體，產率 93 %

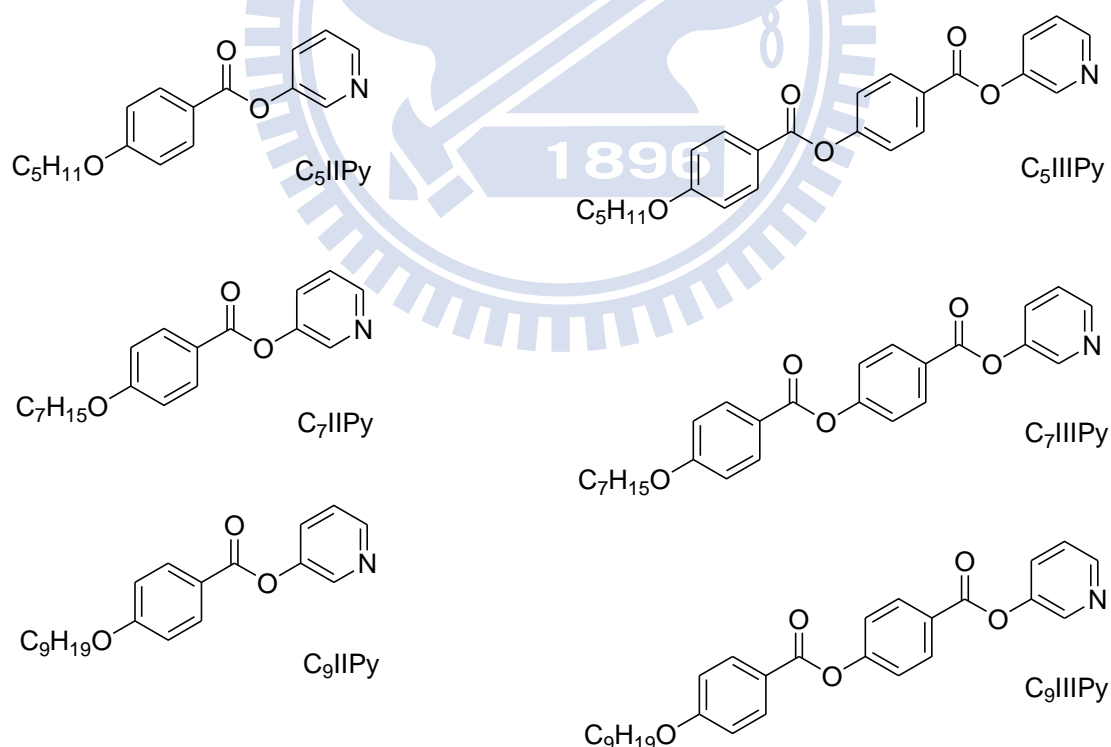
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.26 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H),
8.20-8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.38-7.31 (m, 4H, Ar-H), 7.01-6.92 (m, 2H,
Ar-H), 4.01 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.45-1.24 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$),
0.88 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_7$: C, 70.57; H,
5.92. Found: C, 70.54; H, 6.03.



3-1 吡啶基與羧酸基結構之超分子彎曲狀液晶

本論文成功合成七種含吡啶基結構之分子與十種含羧酸基結構之分子，並將含吡啶基結構之分子與含羧酸基結構之分子依不同排列組合製備成超分子彎曲狀液晶，也成功的合成出相似結構的共價鍵分子用以比較討論。本章節將主要以偏光光學顯微鏡(POM)為鑑定液晶相之主要方法，並探討不同的超分子設計對液晶相行為有何影響。結構鑑定則以核磁共振光譜(NMR)、元素分析儀(EA)鑑定之。

於下列出本實驗中各含吡啶基結構之分子與含羧酸基結構之分子結構與命名 (於文章中重複之處以命名之代號取代之):



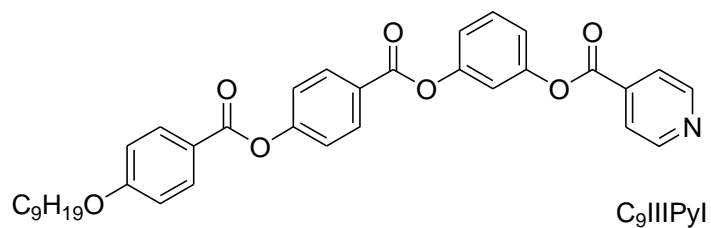


Fig. 3-1.1 含吡啶基結構之分子結構與命名代號

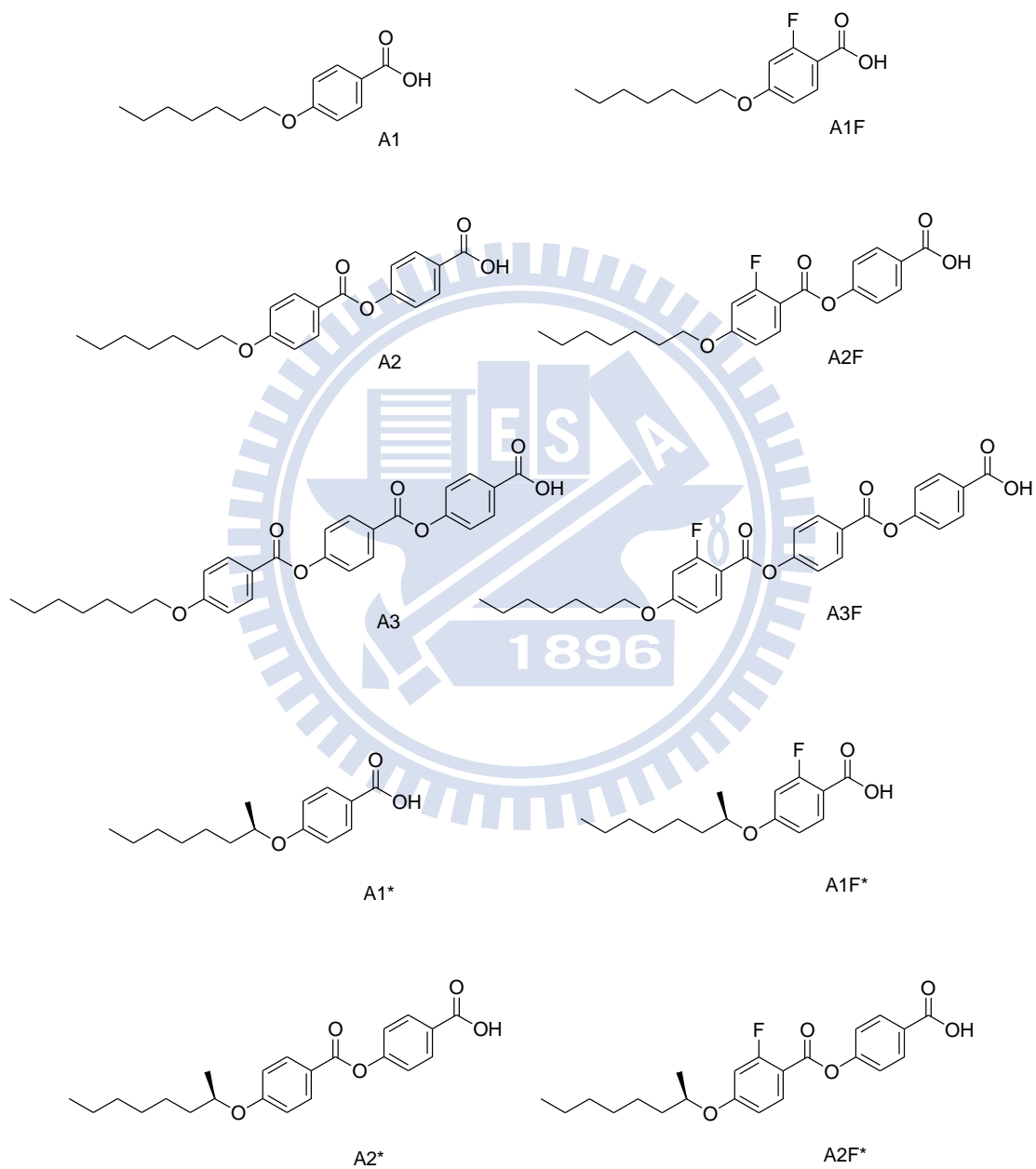


Fig. 3-1.1 含羧酸基結構之分子結構與命名代號

3-2 超分子液晶相 POM 之觀察與探討

一般用來鑑定液晶相最常用的工具就是透過觀察 POM 的紋理圖，不同的液晶相會有各自的特徵紋理圖。

首先，本實驗先將各含吡啶基分子與含羧酸基分子(A1、A2、A3)進行氫鍵配置。

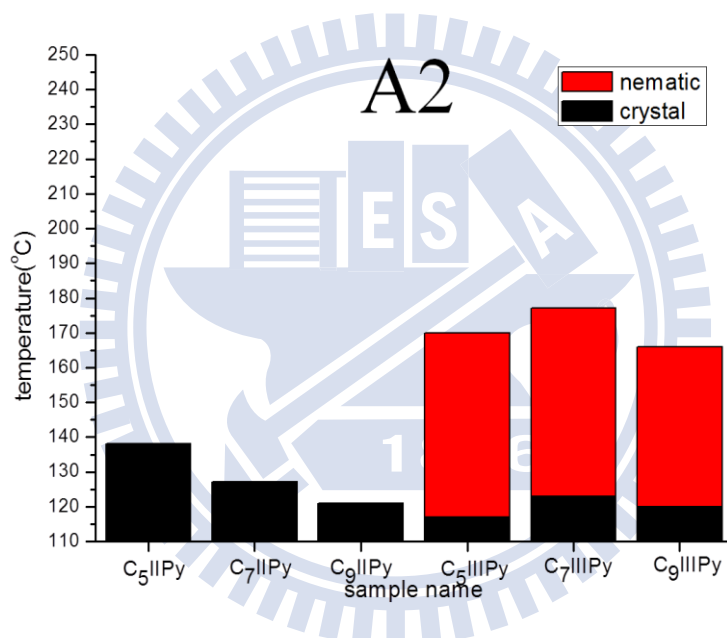


Fig.3-2.1 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A2之氫鍵配置比較

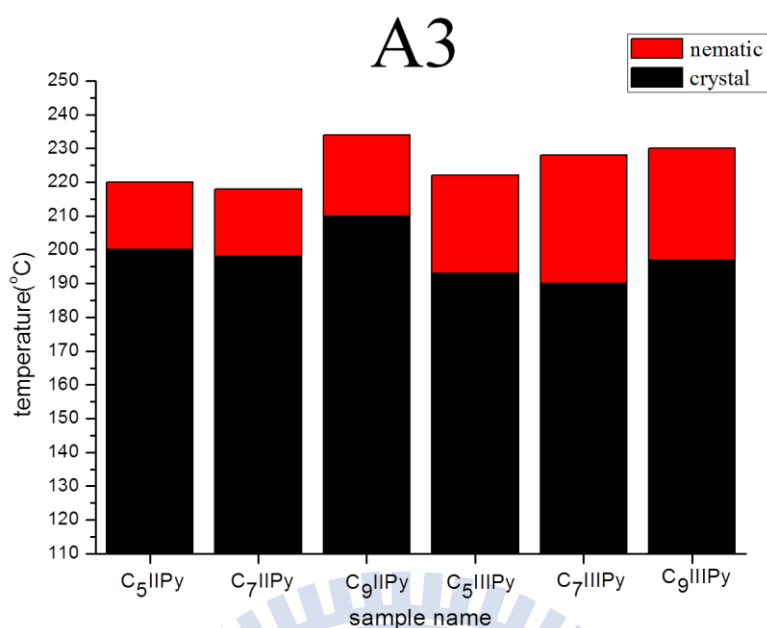


Fig.3-2.2 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A3之氫鍵配置比較

在此系列中，各含吡啶基分子與含羧酸基分子 A1 進行氫鍵配置後，皆無觀察到液晶相的存在。而在與含羧酸基分子 A2 的氫鍵配置之中，苯環數為二的含吡啶基分子(C₅IIPy、C₇IIPy、C₉IIPy)也無法觀察到液晶相，但其餘的吡啶基分子(C₅IIIPy、C₇IIIPy、C₉IIIPy)可觀察出約 50°C 的向列相(N)(如 Fig.3-2.3、Fig.3-2.4 所示)，此結果推測出超分子彎曲型液晶的苯環數與液晶相的產生有一定的影響力。

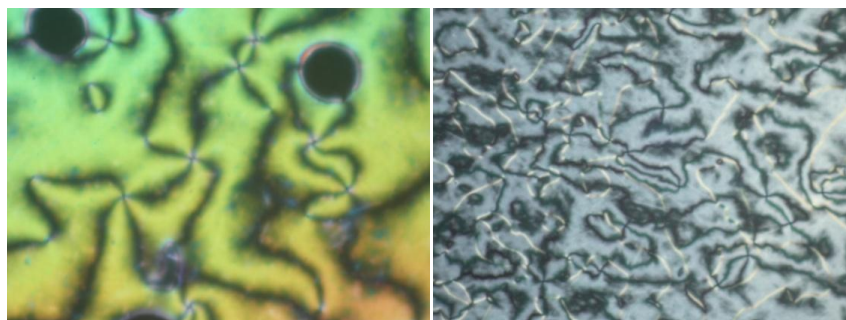


Fig.3-2.3 C₅IIIPy-A2 之 N 相 Fig.3-2.4 C₇IIIPy-A2 之 N 相

而含羧酸基分子 A3 之彎曲型超分子液晶，總苯環數都有到五個環以上，故在 POM 下都可以觀察到 N 相(如 Fig.3-2.5、Fig.3-2.6 所示)，但與含羧酸基分子 A2 之彎曲型超分子液晶向列相互比較時，向列相溫度範圍變窄了許多。推測為含吡啶基分子與含羧酸基分子 A3 鍵結後，較容易產生分子內堆疊，導致不易產生液晶相。

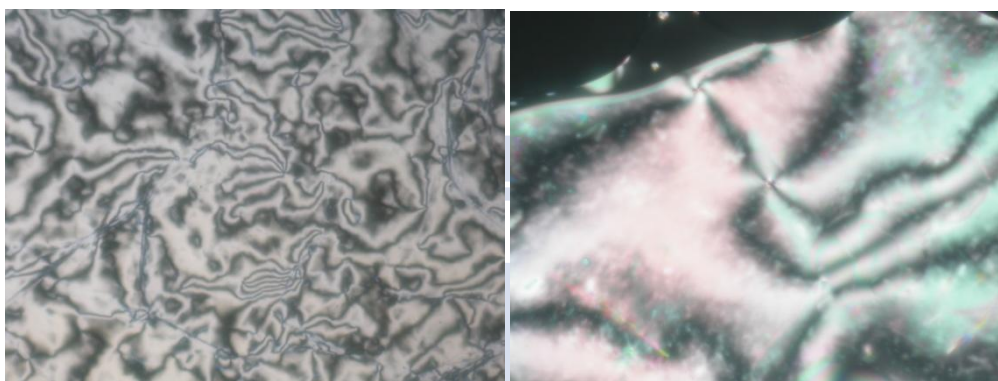


Fig.3-2.5 C₉IIPy-A3 之 N 相 Fig.3-2.6 C₅IIPy-A3 之 N 相

接著，我們將各吡啶基分子與具有氟(F)官能基的含羧酸基分子 (A1F、A2F、A3F) 進行氫鍵配置。

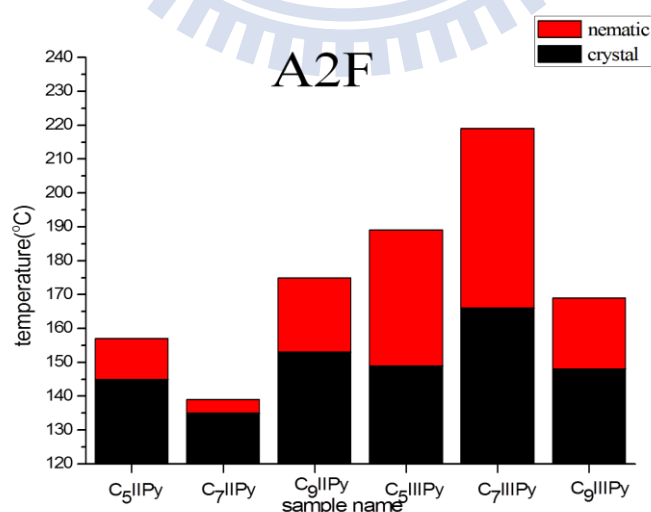


Fig.3-2.7 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A2F之氫鍵配置比較

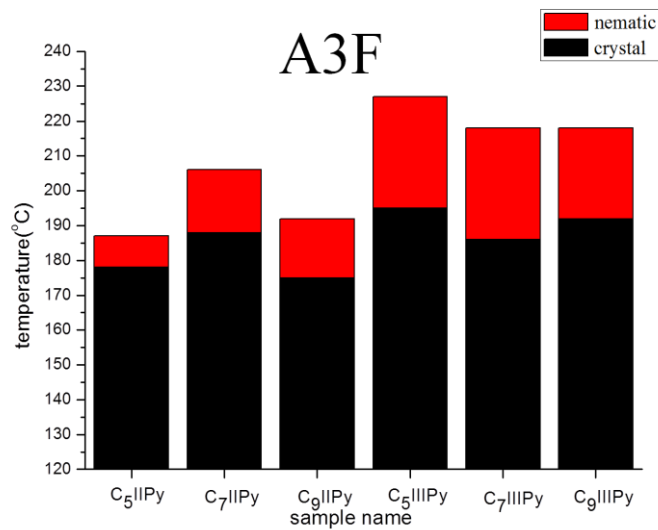


Fig.3-2.8 各含吡啶基分子與含羧酸基分子A3F之氫鍵配置比較

在此系列中，具有含羧酸基分子 A1F 之彎曲型超分子液晶依舊是無法觀察到液晶相，但具有含羧酸基分子 A2F、A3F 與各吡啶基分子之彎曲型超分子液晶皆可以有觀察到 N 相的產生(如 Fig.3-2.9、Fig.3-2.10 所示)，而具有含羧酸基分子 A2F 與 A3F 之彎曲型超分子液晶 N 相溫度如前一系列，三個苯環的羧酸基分子所配製之超分子液晶相溫度都較高。

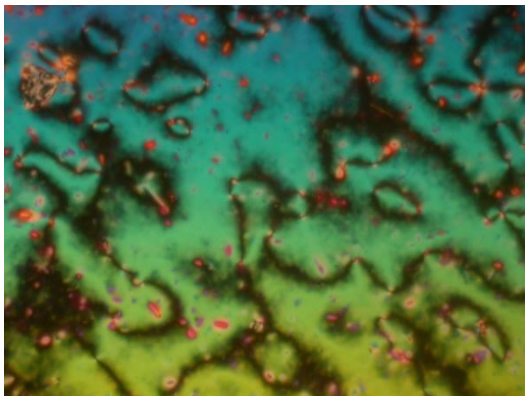


Fig.3-2.9 C₉IIPy-A2 之 N 相

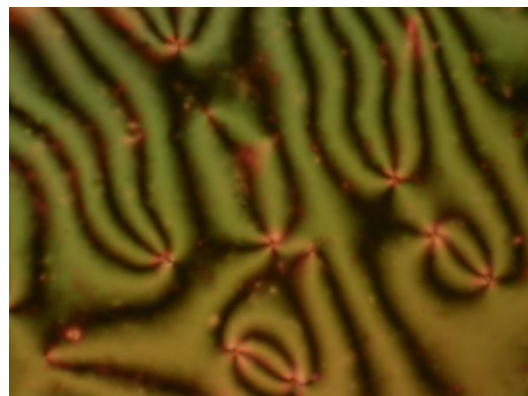


Fig.3-2.10 C₇IIPy-A2 之 N 相

接下來我們將針對有具有F官能基與不具有F的官能基之含羧酸基分子配置成彎曲型超分子液晶加以比較(參考 Fig.3-2.1 與 Fig.3-2.7)。

以兩個苯環為主體的含羧酸基分子(A2、A2F)在末端苯環上導入F官能基後，我們可以發現在兩個苯環的含吡啶基分子與A2F含羧酸基分子之彎曲型超分子液晶產生了液晶相N相(如Fig.3-2.9所示)。但於三苯環的含吡啶基分子，因多引入了一個苯環使得液晶相的溫度上升。

更進一步得比較三個苯環的含羧酸基分子 A3、A3F(參考 Fig.3-2.2 與 Fig.3-2.8)，F 官能基所造成的影響與兩個苯環的含羧酸基分子不太相同。可以發現導入F官能基後溫度反而有些微的下降，或許因苯環數的提升，液晶相的溫度受苯環數的影響較大而導致液晶相的溫度較高，而導入F的官能基因有強力的極性並形成堆疊上的障礙，使分子較難堆疊，進而使液晶相溫度下降。但在兩個苯環含羧酸基分子系列中，導入F官能基溫度卻上升，而液晶的溫度範圍沒有多大的變化，此跟以往的實驗結果較不相同。

在導入F官能基到超分子系統之後，下一步，我們將誘導藍相液晶的關鍵(對掌性結構) 加到含羧酸基分子系列中(A1*、A2*、A1F*、A2F*)

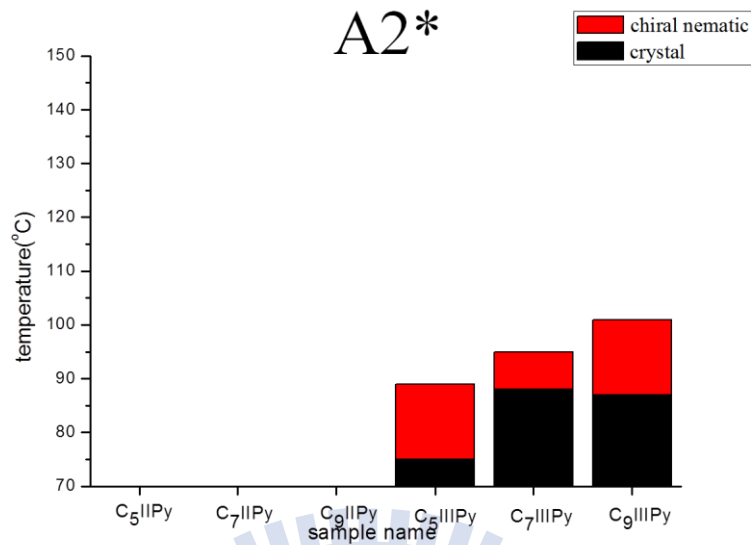


Fig.3-2.11各含吡啶基分子與含羧酸基分子 $A2^*$ 之氫鍵配置比較

導入掌性結構於含羧酸基分子的末端軟鏈段形成 $A1^*$ 、 $A2^*$ 後，對於含羧酸基分子時無液晶相的氫鍵超分子，還是無法觀察到液晶相，且在室溫下為液態。而原本的N相因為加入了掌性結構轉變成了膽固醇相(N^*)(如**Fig.3-2.12**、**Fig.3-2.13**所示)。



Fig.3-2.12C₅IIIPy- $A2^*$ 之 N^* 相

Fig.3-2.13C₇IIIPy- $A2^*$ 之 N^* 相

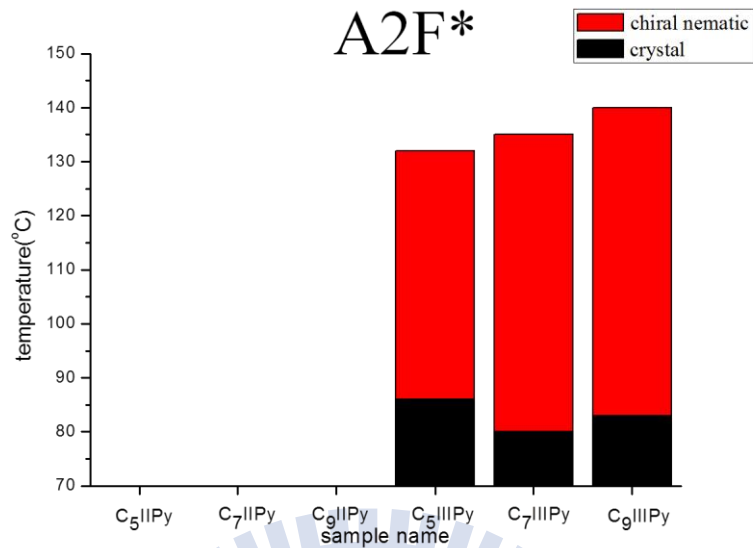


Fig.3-2.14 各含吡啶基分子與含羧酸基分子 A2F*之氫鍵配置比較

最後，我們將含有F官能基與掌性結構的含羧酸基分子導入超分子系統中，我們可以得到溫度範圍寬達約45度的N*相(如Fig.3-2.15，Fig.3-2.16 所示)。

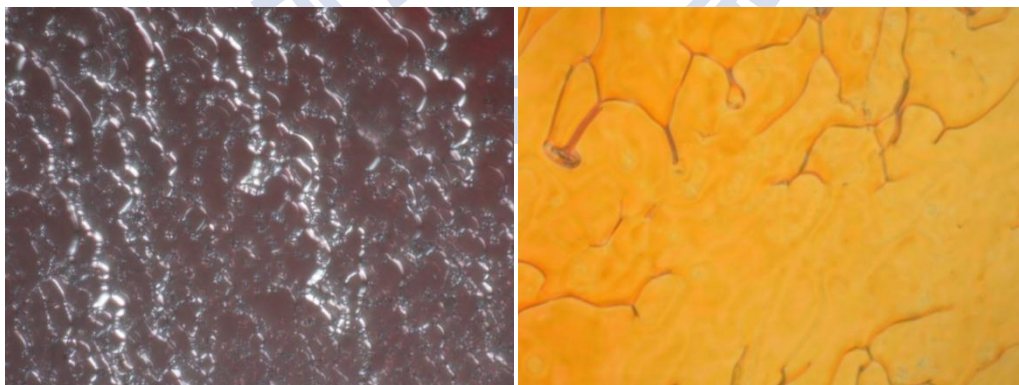


Fig.3-2.15 C₉IIIIPy-A2F*之N*相 **Fig.3-2.16** C₇IIIIPy-A2*之N*相

與前面所述含羧酸基分子只含有掌性結構相比之下，導入F官能基後有效的使N*的溫度範圍變寬(如Fig.3-2.17)。

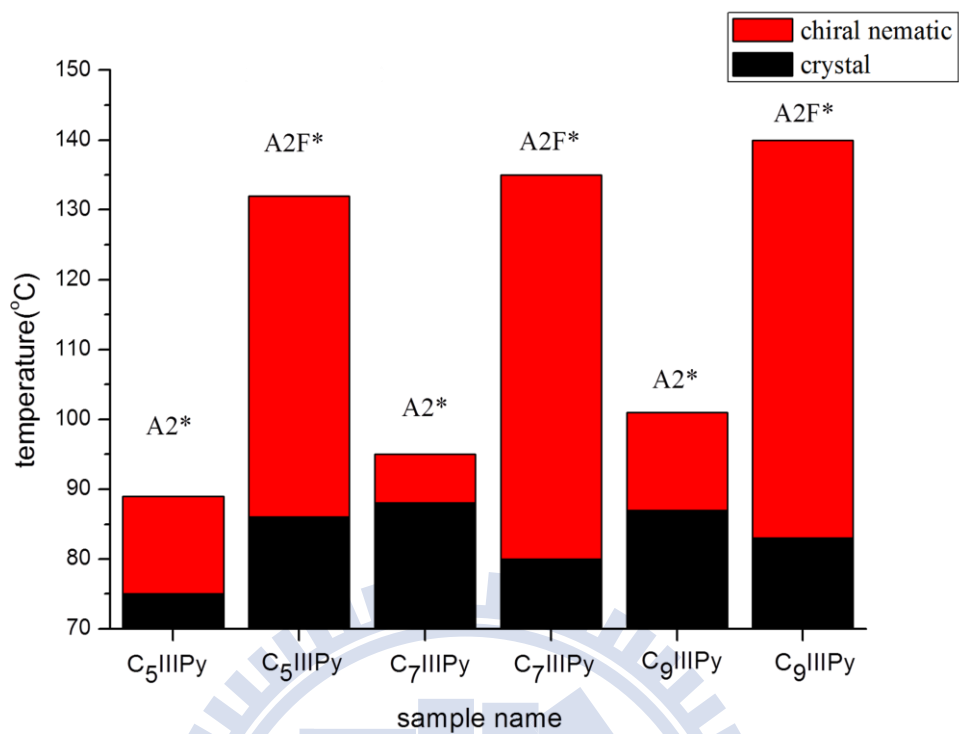
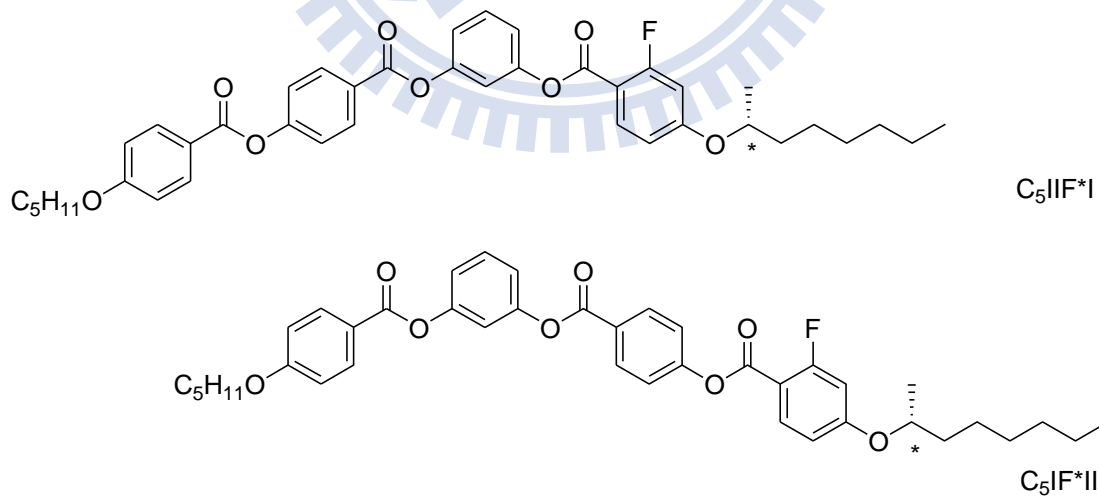


Fig.3-2.17 含羧酸基分子有無F官能基之比較

在本實驗中，也合成出四隻共價鍵系統彎曲狀分子加以比較



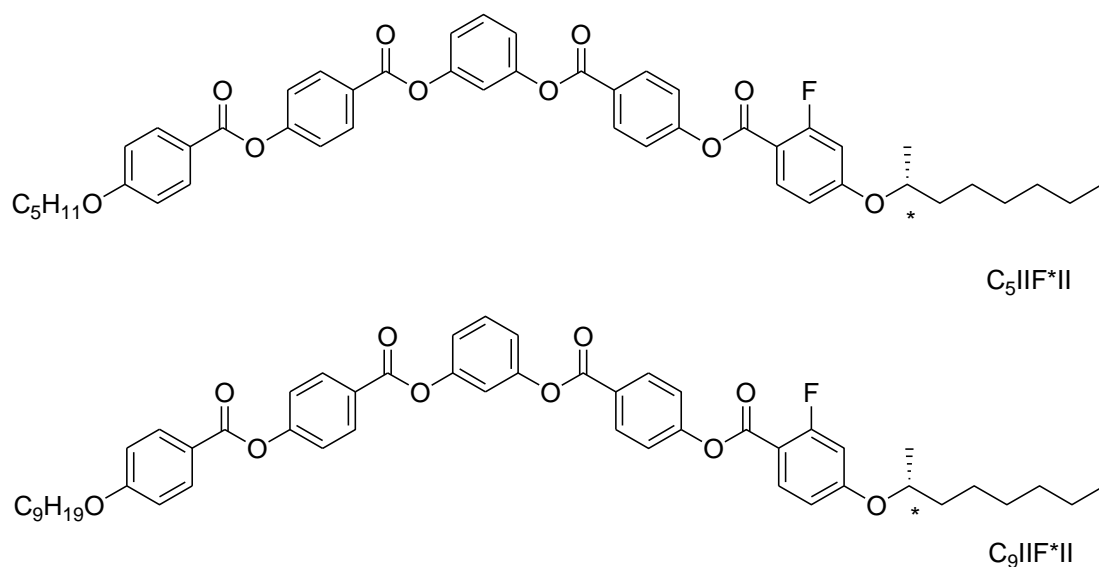


Fig. 3-2.18 共價鍵彎曲狀分子

然而，這四隻分子都沒有觀察到液晶相。其中，以C₉IIF*II分子為例，結構與C₉IIIPy-A2F*超分子結構相似，但C₉IIIPy-A2F*中間有氫鍵，使得在POM下可以觀察到50度N*相。由此，可以得知超分子對於液晶相的產生有一定的關係。而C₉IIIPyI-A1F*與C₉IIIPy-A2F*之結構也相似，但因氫鍵位置的不同，C₉IIIPyI-A1F*也沒有觀察到液晶相，因此推測氫鍵的位置，對於液晶相的產生也有一定的關係。

3-3 超分子藍相液晶POM之探討

3-3-1 旋光分子混摻(Chiral dopant)

在過去的文獻中，在一彎曲狀的液晶中混摻入另外的旋光分子做為Chiral dopant有助於藍相的產生，但在本實驗中，我們在有較寬廣N相溫寬的超分子系列中導入了不同種類與不同比例(3~30mol%)市

售旋光分子(S811、ZLI4572，如分子結構圖Fig.3-3-1.1所示)，皆無法誘導出藍相液晶，且在添加較多的旋光分子後還會使得原有的液晶相消失且容易產生相分離之現象。

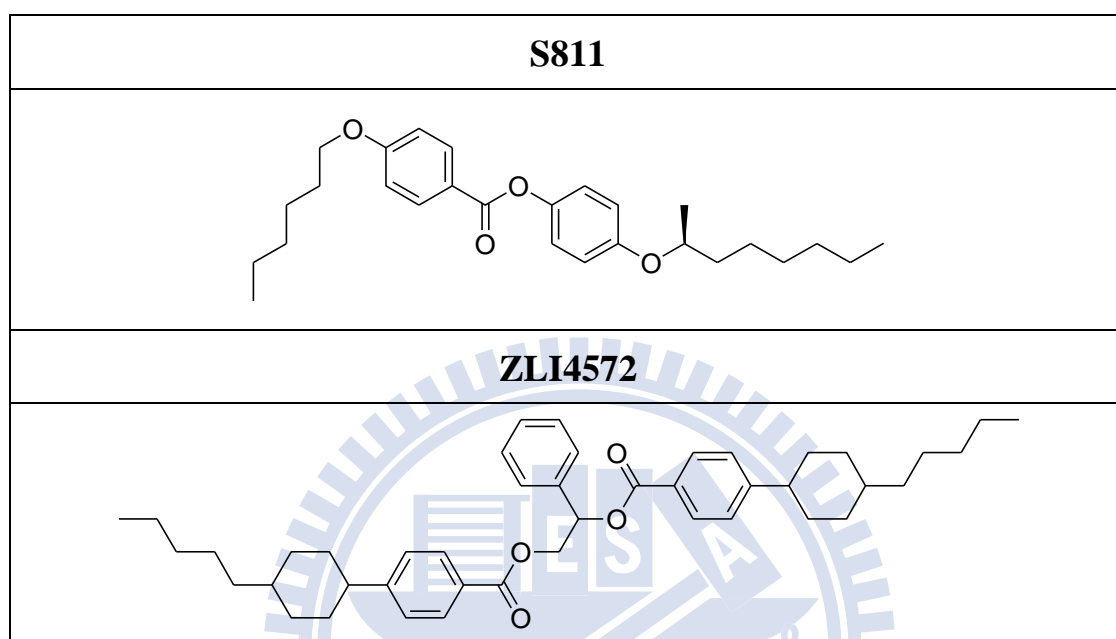


Fig.3-3-1.1 市售 Chiral dopant 之分子結構

接著，我們試著將我們的超分子系列中在含羧酸基分子含有掌性結構的部分，以不同比例的方式過量加入液晶混合物中探討，借此達到可以提高液晶相中的旋光性且增加液晶混合物之相容性。在此混摻的超分子結構中，我們預期各含吡啶基分子與含羧酸基分子會形成彎曲狀結構，而過量的含羧酸基分子因自身氫鍵形成一個棒狀結構(如**Fig.3-3-1.2**所示)。

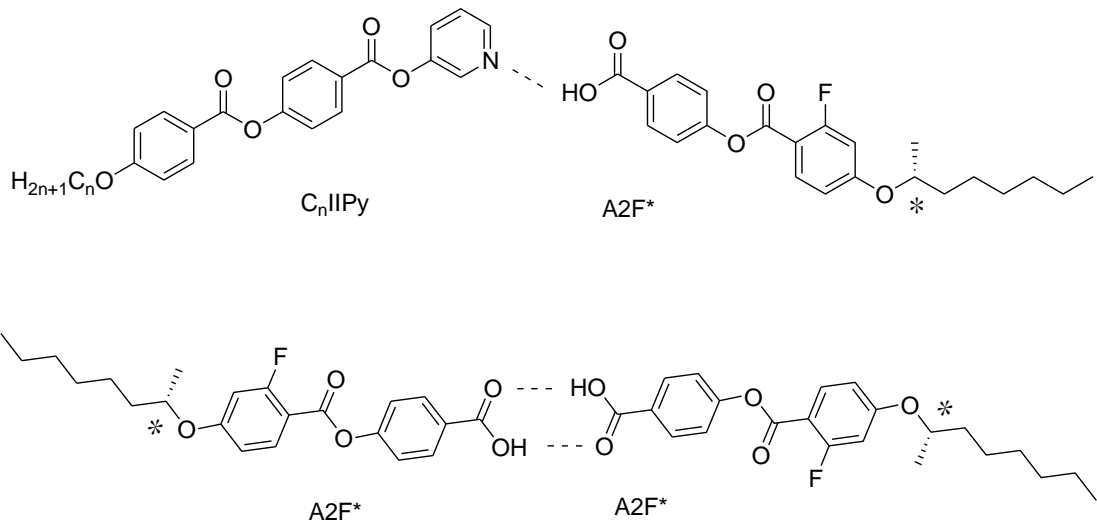


Fig.3-3-1.2 C_nIIPy - $A2F^*$ 彎曲狀超分子結構與 $A2F^*$ - $A2F^*$ 棒狀超分

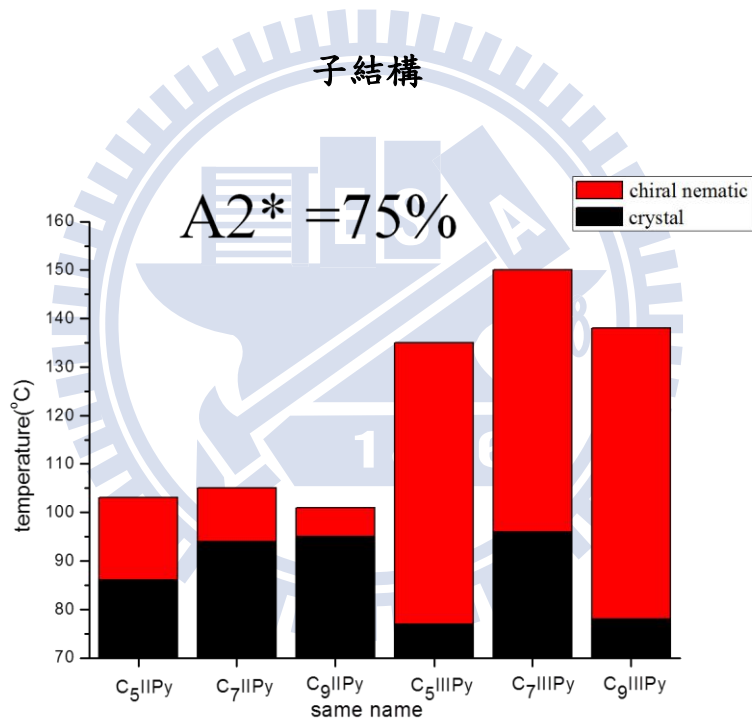


Fig.3-3-1.3 含吡啶基:含羧酸基分子 $A2^*$ 之莫爾比例=1:3

實驗後，如果是含吡啶基分子為較多比例所參雜的超分子結構無法得到液晶相。但含有掌性結構的含羧酸基分子以佔 75% 的莫爾百分比去混摻含吡啶基分子時，含吡啶基分子配合羧酸基分子所形成

的彎曲狀超分子與含羧酸基分子自身氫鍵的棒狀超分子為1:1。此時，雙苯環含吡啶基分子系統也可以看到 N*相，而原本就具有 N*相的三苯環含吡啶基分子系統溫度範圍也因此較寬廣。

接著，將含羧酸基改為含有掌性結構且具有 F 官能基之分子時，當含羧酸基因過量而可以形成棒狀超分子，我們成功觀察到具有藍相的生成(如 Fig.3-3-1.4 所示)。

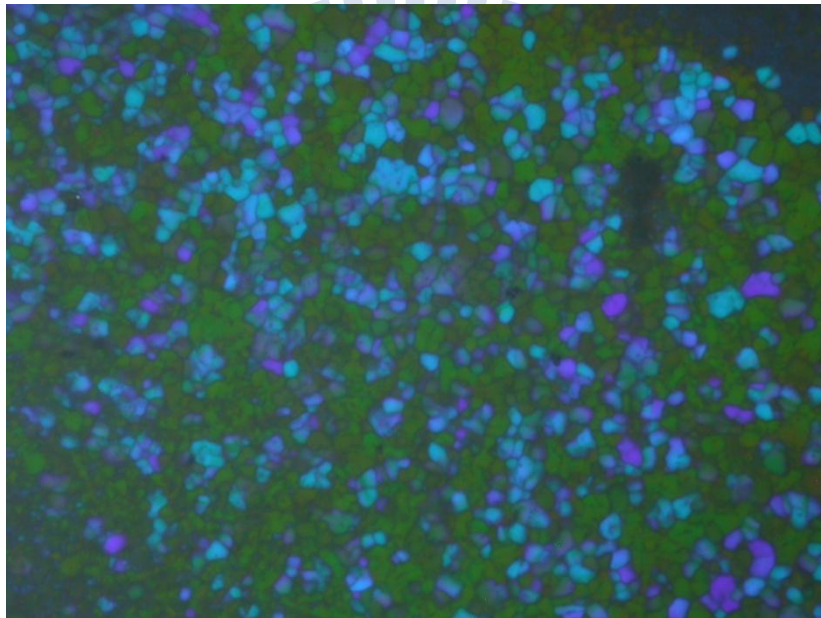


Fig.3-3-1.4 C₉IIPy-A2F*比例為 1:3 之藍相

以此方法，我們可以在 C₉IIPy-A2F*與 C₇IIPy-A2F* 中觀察到藍相結構。

3-3-2 超分子 C₉IIPy-A2F*藍相之探討

在此實驗中，我們將 C₉IIPy-A2F*系列以各種不同的莫爾百分比進行氫鍵配置，並研究各百分比液晶相性質變化。

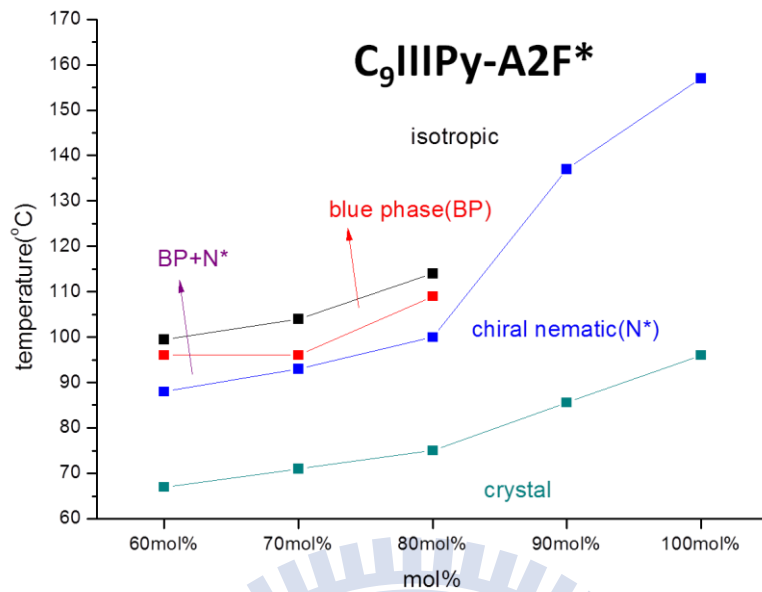


Fig.3-3-2.1 C₉IIPy-A2F*各莫爾百分比之液晶相相圖

在上圖中，可以看到在 A2F*含羧酸基分子佔其莫爾百分比為 60%~80%時，可以得到藍相(如圖 Fig.3-3-2.2 所示)。從 POM 的圖中可知所擁有的藍相為 BPI、BP II。在 70%時可以得到約 8 度的藍相，並擁有 3 度的混相(BP、N*)，而 60%與 80%藍相的溫寬雖然較窄，但此三種百分比的藍相與膽固醇相溫寬的總和是相似的。

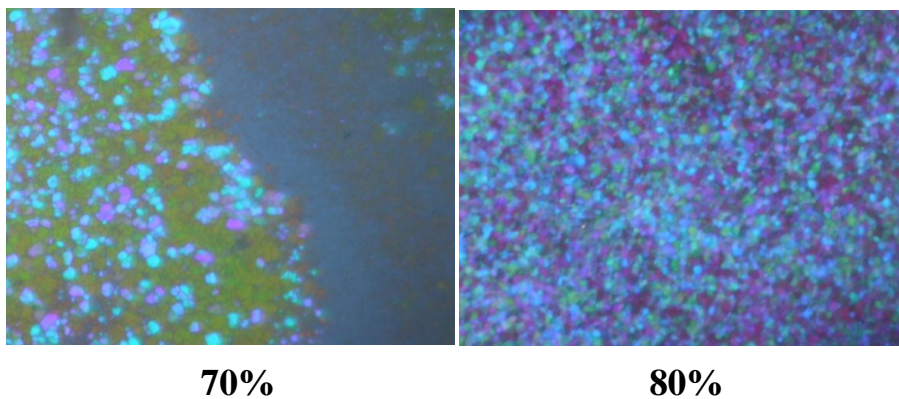


Fig.3-3-2.2 C₉IIPy-A2F*各莫爾百分比之藍相 POM

3-3-3 超分子 C₇IIIIPy-A2F*藍相之探討

接著，將 C₇IIIIPy-A2F*系列以各種不同的莫爾百分比進行氫鍵配置，並研究各百分比液晶相性質變化。

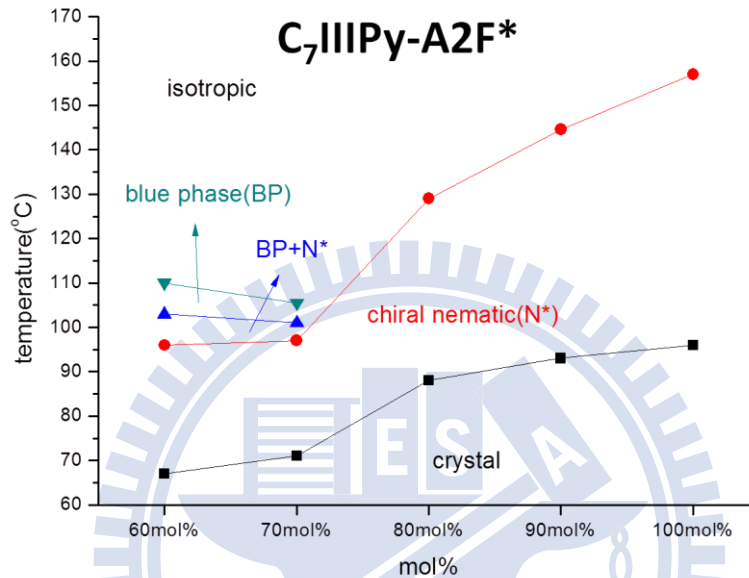
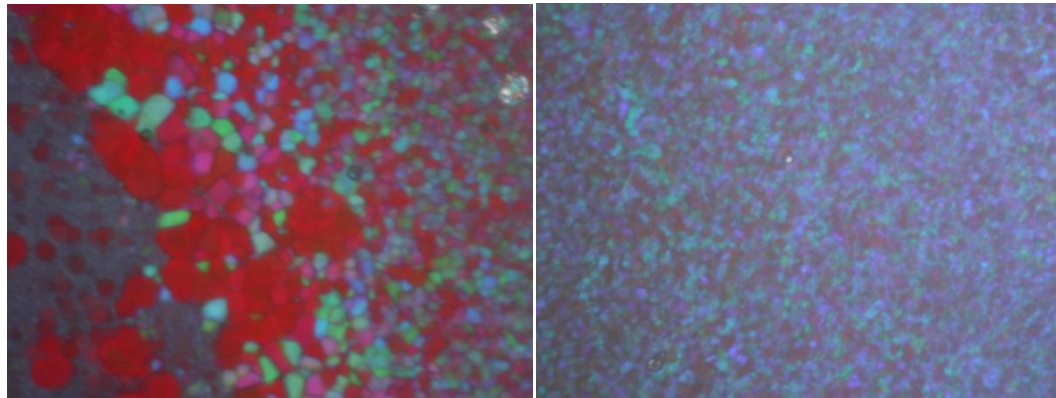


Fig.3-3-3.1 C₇IIIIPy-A2F*各莫爾百分比之液晶相相圖

在 C₇IIIIPy-A2F*此系列中，只有 A2F*含羧酸基分子莫爾百分比為 60%與 70%有觀察到藍相(如圖 Fig.3-3-3.2 所示)。從 POM 的圖中也可知 C₇IIIIPy-A2F*系列所擁有的藍相亦為 BP I、BP II。但在此系列中，60%的藍相溫寬是大於 70%，有 7 度的藍相與 6 度的混相(BP、N*)。



60%

70%

Fig.3-3-3.2 C₇IIPy-A2F*各莫爾百分比之藍相 POM

3-3-4 超分子 C₉IIPy-A2F*藍相液晶之電性量測

電性測量使用 IPS cell，在 117.5°C 下以 1kHz、60Hz、10Hz 三種不同頻率之方形波量測 C₉IIPy-A2F*系列中 A2F*含羧酸基分子莫爾百分比為 70% 藍相之電壓與穿透度之關係(V-T)。

(IPS cell:線寬 10μm、線距 10μm、厚度 4.25μm，使用梳狀式平行交叉電極，由友達公司(AUO)提供).

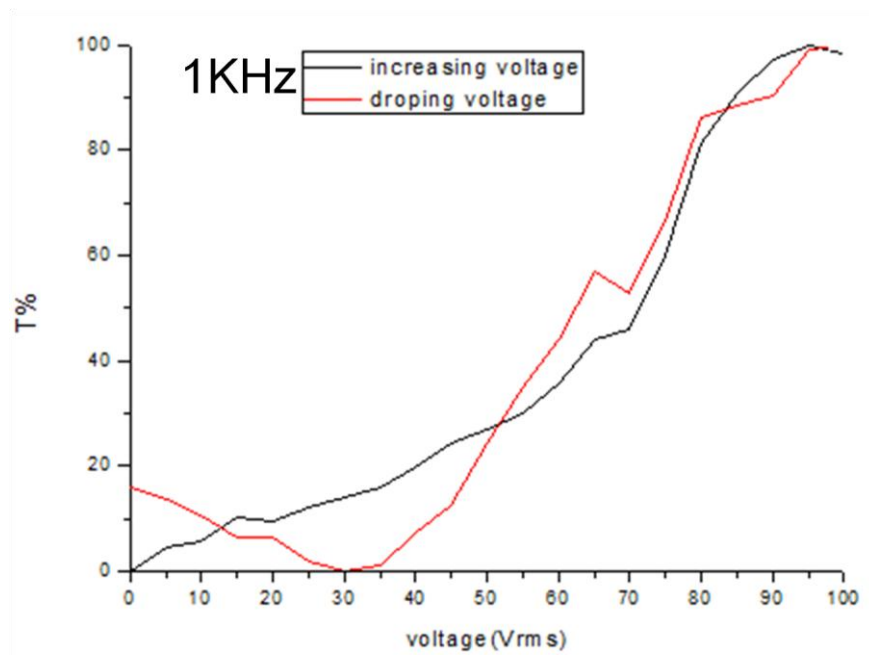


Fig.3-3-4.1 C₉HHPy-A2F*之羧酸基 70mol%VT(1kHz)

上圖中，在升電壓時，光穿透率是成平穩上升的曲線。在降電壓時，穿透率比較不穩定，但可以發現兩條線有類似的曲線，因此在此頻率下藍相液晶的延遲時間較短。而在降電壓時最後的穿透率提升推測是因電壓的頻率較高，導致我們的藍相(Normal Black)轉變成 N*相(Normal White)。我們再以較低頻率的電壓(60Hz)測量 V-T 的性質。

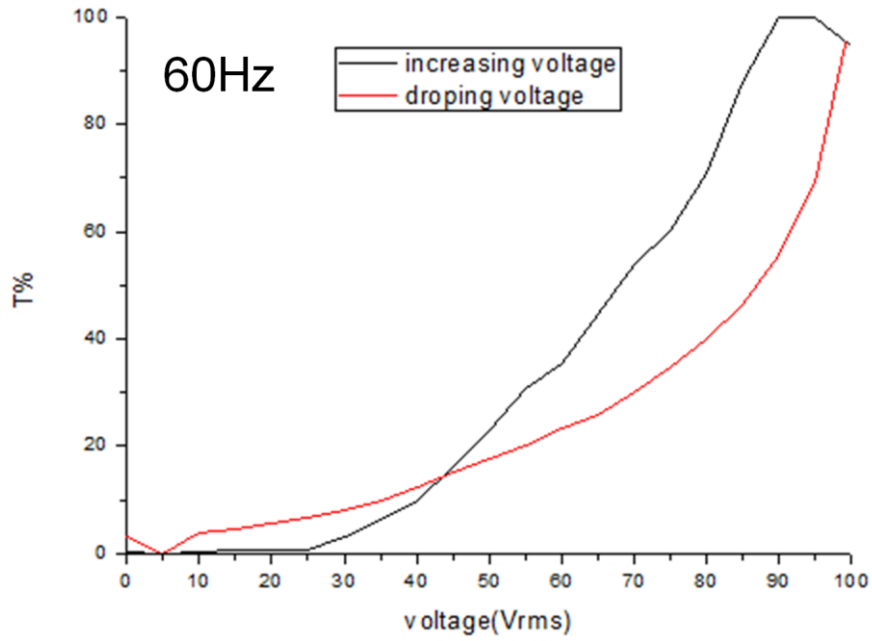


Fig.3-3-4.2 C₉IIPy-A2F*之羧酸基 70mol%VT(60Hz)

這次在升電壓與降電壓時，所造成的穿透率較為穩定。但因為頻率較低的緣故，可以很明顯的觀察到有遲滯現象。

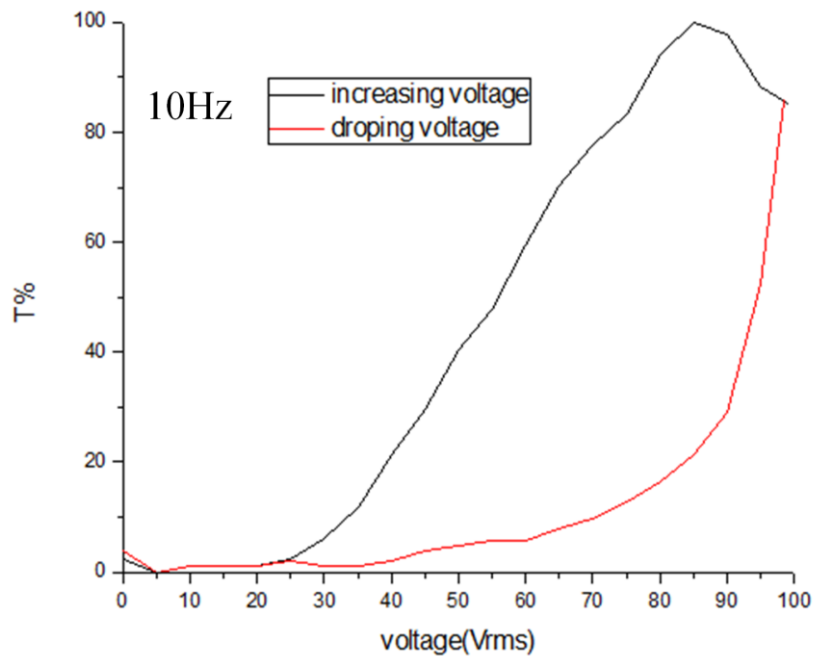


Fig.3-3-4.3C₉IIPy-A2F*之羧酸基 70mol%VT(10Hz)

更進一步的降低頻率後，所產生的遲滯現象變得更為明顯。

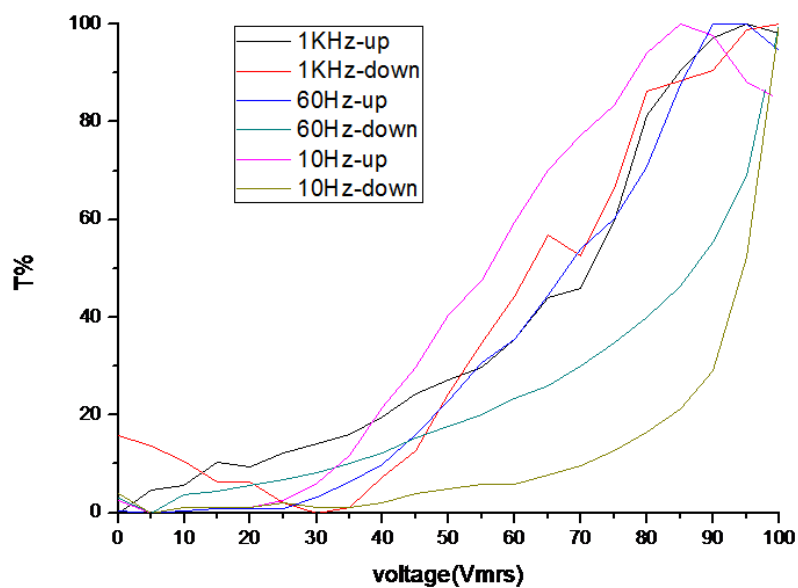


Fig.3-3-4.4 C₉HIPy-A2F*之羧酸基 70mol%不同頻率 VT 比較

最後，將各 V-T 圖進行比較，可以看到在低頻率(60Hz、10Hz)時，暗態明顯的較暗，穿透率比高頻(1KHz)來的低。而驅動電壓與飽和電壓也是在低頻率時有較好的性質。

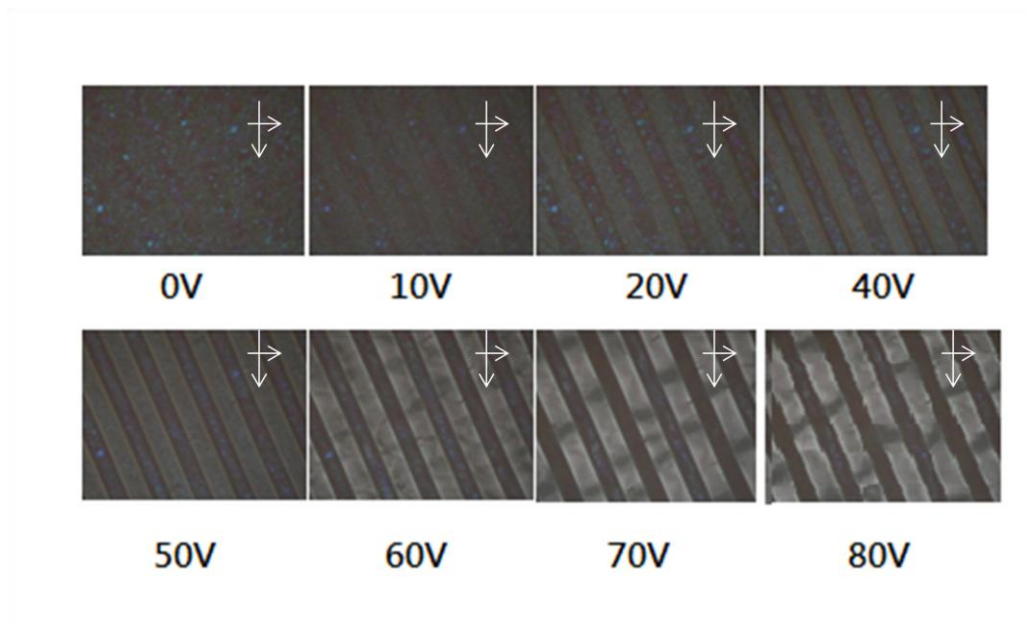


Fig.3-3-4.5 C₉IIPy-A2F*之羧酸基 70mol%通電明態/暗態

上圖為 頻率 1KHz 之方形波，電壓分別為 0V、10V、20V、40V、50V、60V、70V、80V ($V=V_{rms}$)時，C₉IIPy-A2F*之羧酸基 70mol% 知藍相通電後的明態與暗態的變化。可以看到由 0V 升電壓到 80V，藍相液晶從暗變亮，在 80V 時亮度並無明顯提升，隨著電壓下降，藍相液晶再從明態變暗態。

3-4 結論

1. 本實驗成功的合成出以含吡啶基分子與含羧酸基分子以氫鍵做為鍵結之超分子液晶。
2. 在 C₉IIPy-A2F*與 C₇IIPy-A2F*中，以不同莫爾百分比混摻時，可以得到 5~8 度溫寬之藍相液晶溫度範圍。因此，雙成份氫鍵型超分子液晶可得到藍相結構。

3. 將超分子與相似結構的共價鍵分子加以比較，可以推測氫鍵型超分子較容易取得液晶相。而氫鍵型液晶超分子其氫鍵的位子也有其關聯。

3-5 未來展望

1. 尋找方法使此氫鍵型超分子 BPI/II 得以鑑定
2. 以此氫鍵超分子系統為基礎，加以改進與研究出有更好性質的藍相液晶材料
3. 將此超分子更進一步的去做物性分析，探討其超分子系統與藍相之關係



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] N. Gimeno ; M. B. Ros; J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 1262.
- [6] R. B. Meyer, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. (Fr.) Lett.*, 1975, 36, L 69
- [7] N. A. Clark and S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* 1980, 36, 899
- [8] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys*, 1988, 27, L 729
- [9] 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.
- [10] R. A. Reddy, C. Tschierske. *J. Mater. Chem.*, 2006, 16, 907.
- [11] C. V. Yelamaggad, I. S. Shashikala, G. Liao, D. S. S. Rao, S. K. Prasad,

- Q. Li, A. Jakli, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 6100.
- [12] T. Kato, J M J. Frechet. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 8533.
- [13] T. Kato, *Structure & Bonding*, 96; Berlin :Springer2 Verlag, 2000, 85
- [14] A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, *Macromolecules*, 1989, 111, 243.
- [15] T. Kato and J. Frechet, *Macromolecules*, 1989, 22, 3818.
- [16] L. Y. Wang, I. H. Chiang, P. J. Yang, W. S. Li, I. T. Chao, H. C. Lin, *J. Phys. Chem. B*, 2009, 113, 14648.
- [17] W. H. Chen, W. T. Chuang, U. S. Jeng, H. S. Sheu, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 20011, 133, 15674.
- [18] Reinitzer F. *Monatsh. Chem.*, 1888, 421
- [19] Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3285.
- [20] Atsushi Yoshizawa, *Liq. Cryst.*, 2007, 34, 1039.
- [21] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, 27, 729.
- [22] J. Rokunohe, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 275-279.
- [23] A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi, J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 5759.
- [24] M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe, Takezoe H. *Phys. Rev. E*, 2003, 68
- [25] S. Taushanoff, K. V. Le, J. Williams, R. J. Twieg, B. K. Sadashiva, H. Takezoe, A. Jákli, *J. Mater. Chem*, 2010, 20, 5893
- [26] K. V. Le, S. Aya, Y. Sasaki, H. Choi, F. Araoka, F. K. Ema, J. Mieczkowski, A. Jakli, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem*,

2011, 21, 2855

[27]M. Lee, S.T. Hur, H. Higuchi, K. Song, S. W. Choi, H. Kikuchi, J.

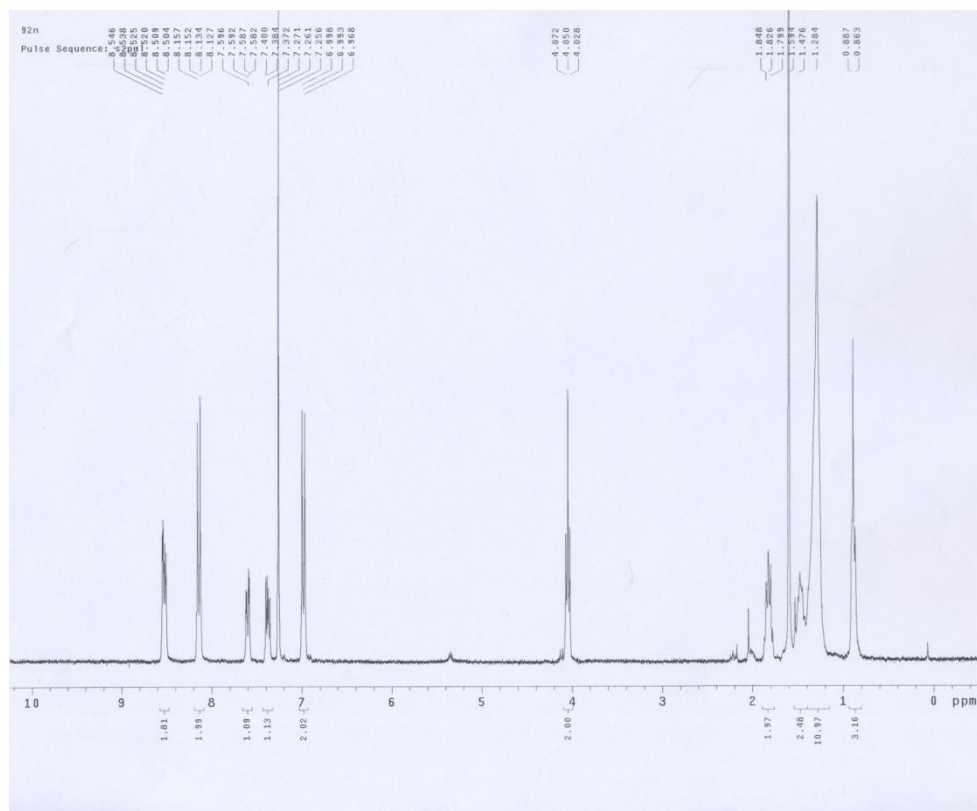
Mater. Chem. , 2010, 20,5813

[28]W. He, G. Pan, Z. Yang, D. Zhao, G. Niu, W. Huang, X. Yuan, J. Guo,

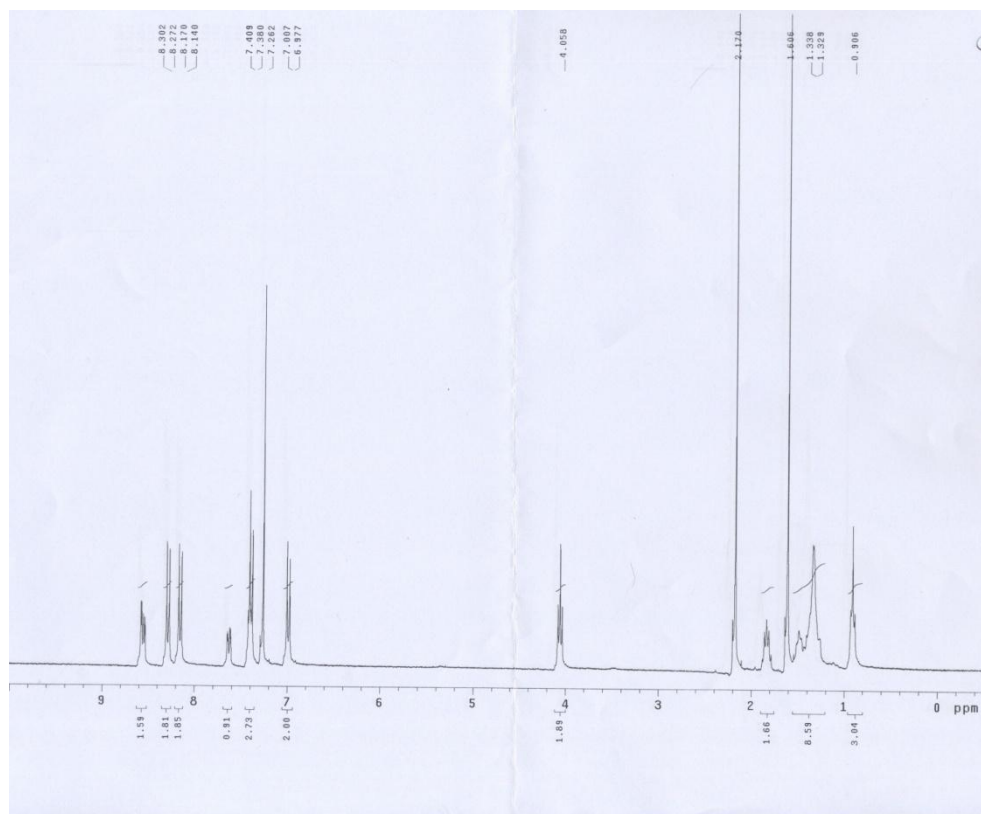
H. Cao, H. Yang, *Adv. Mater.*, 2009, 21, 2050.



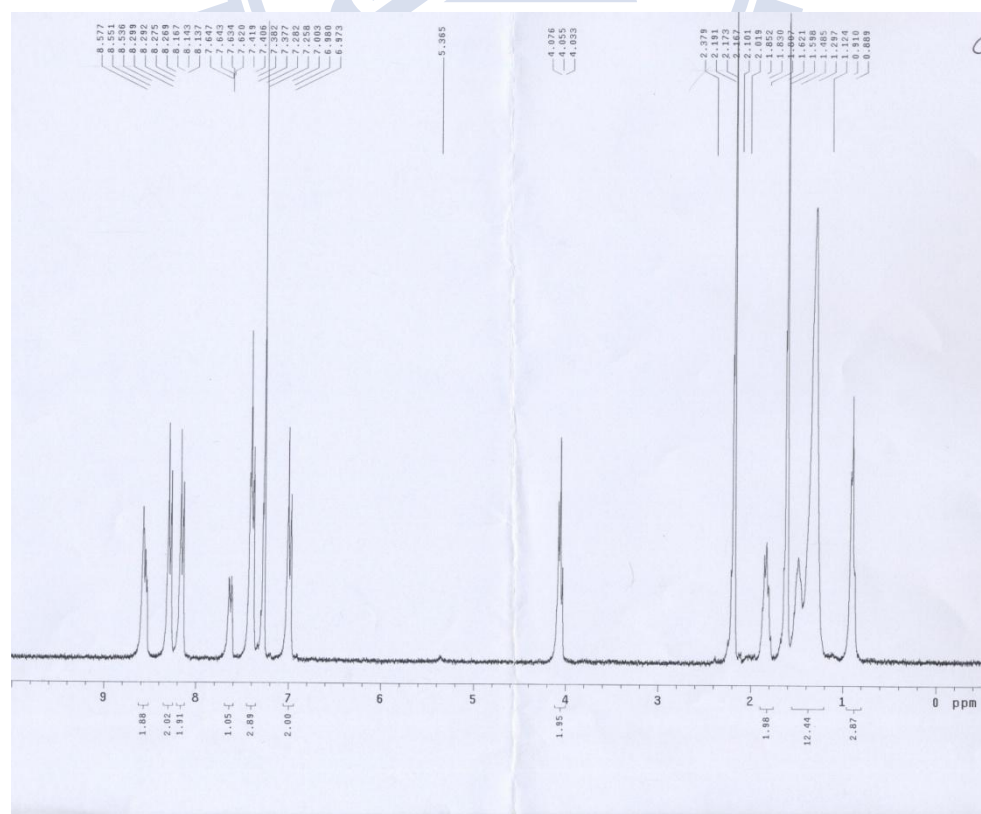
化合物 C₉IIPy 之 NMR



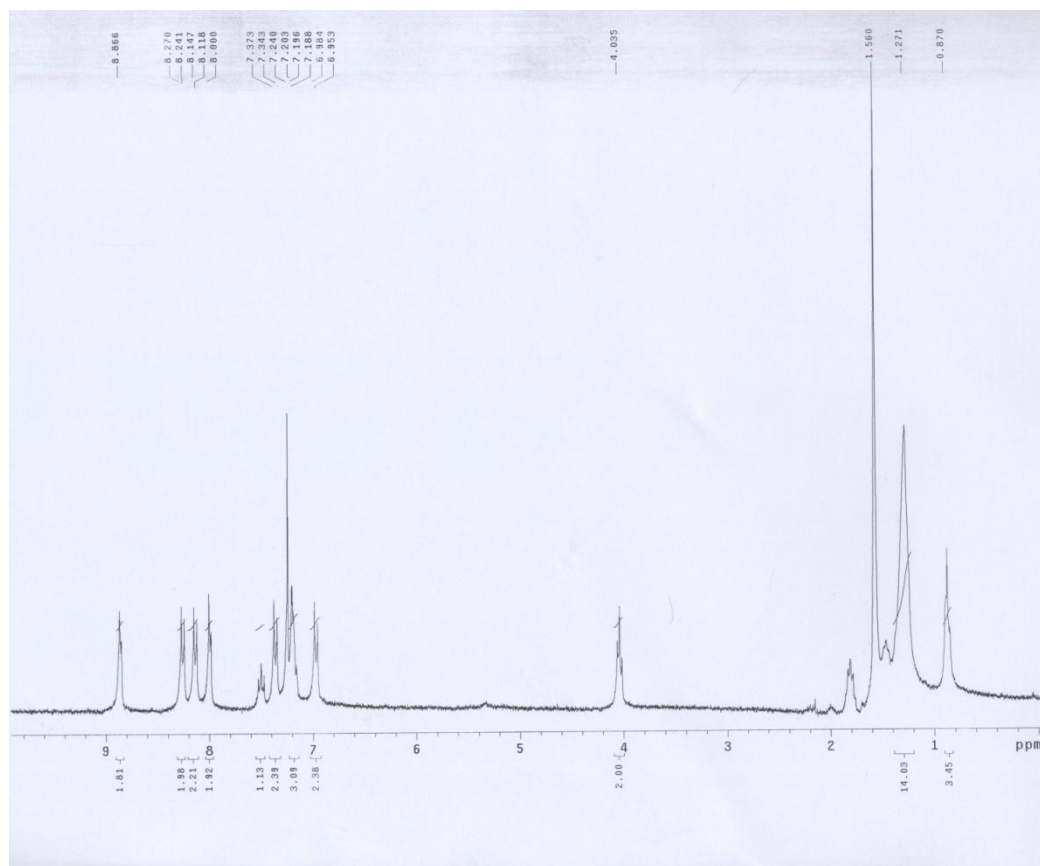
化合物 C₇IIPy 之 NMR



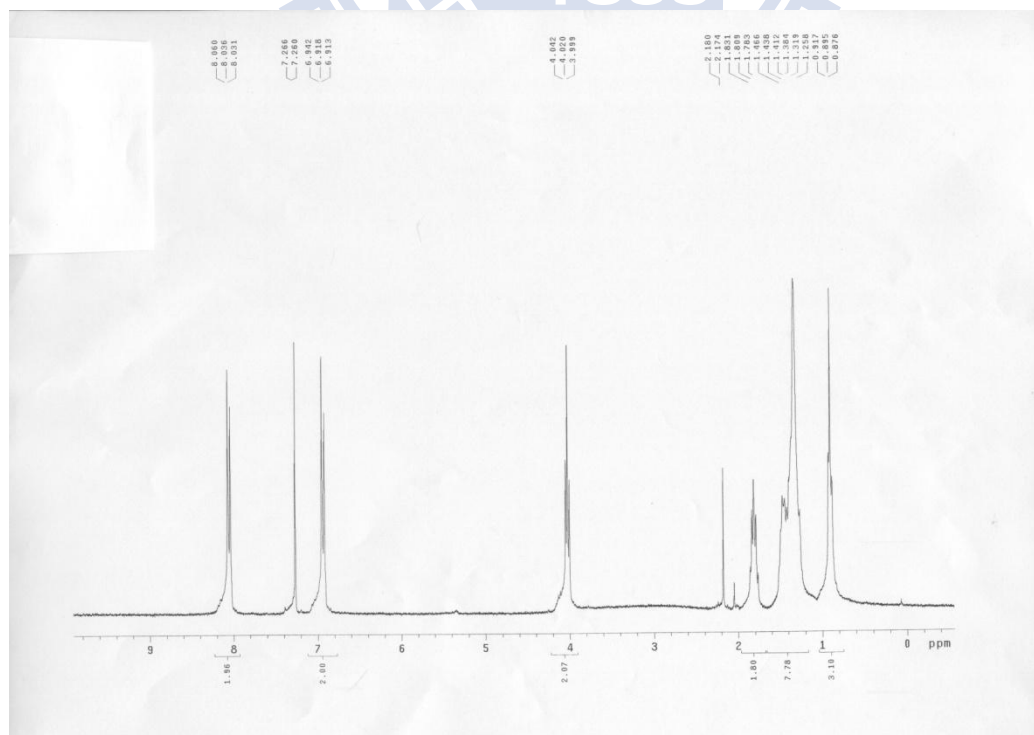
化合物 C₉IIPy 之 NMR



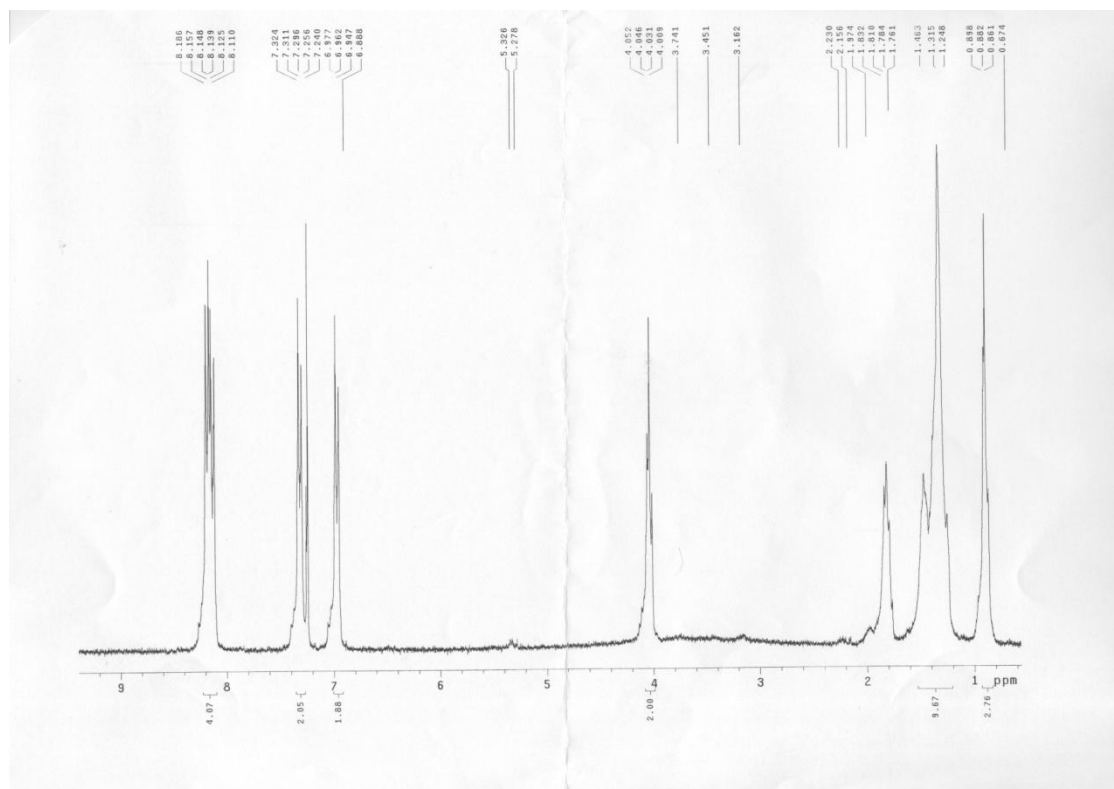
化合物 C₉H₁₁PyI 之 NMR



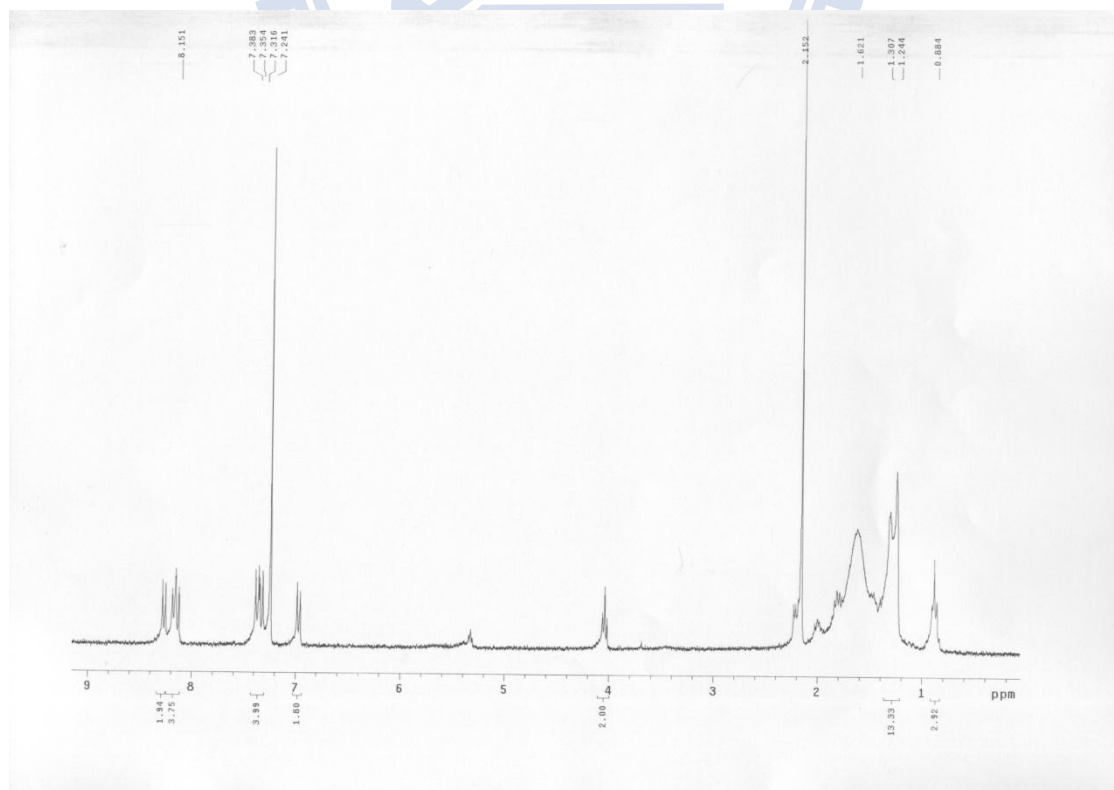
化合物 A1 之 NMR



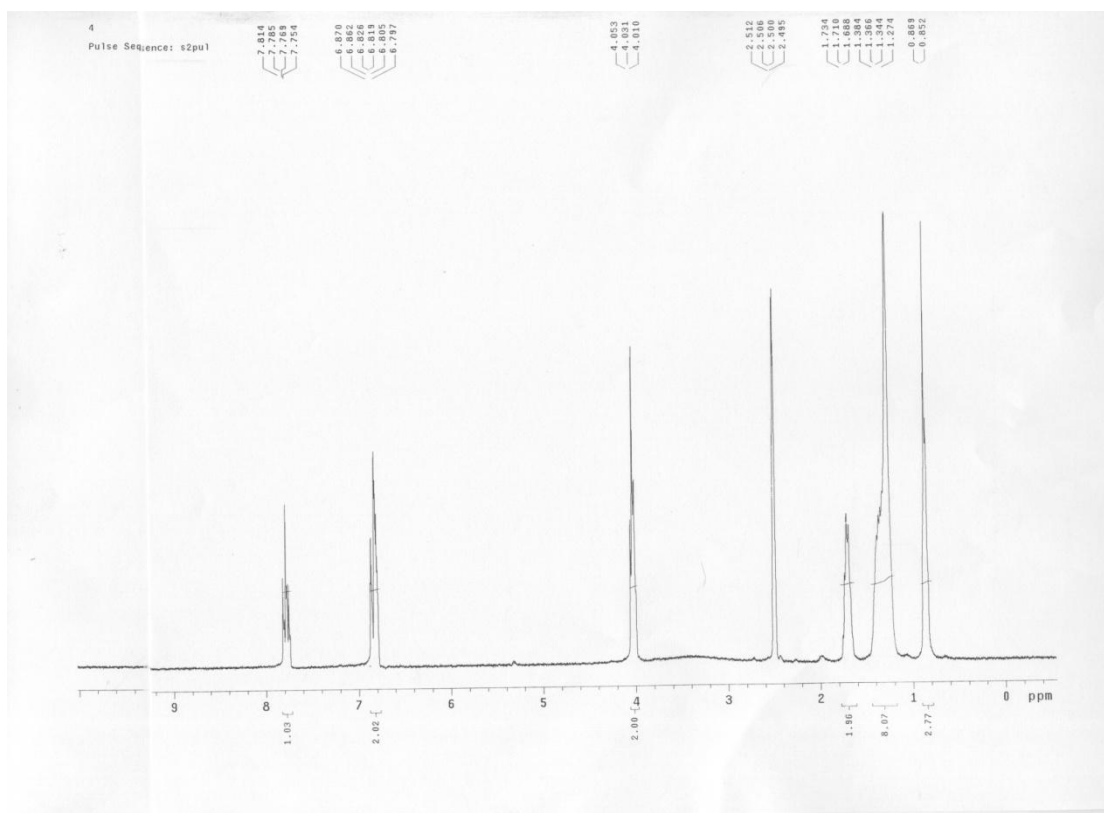
化合物 A2 之 NMR



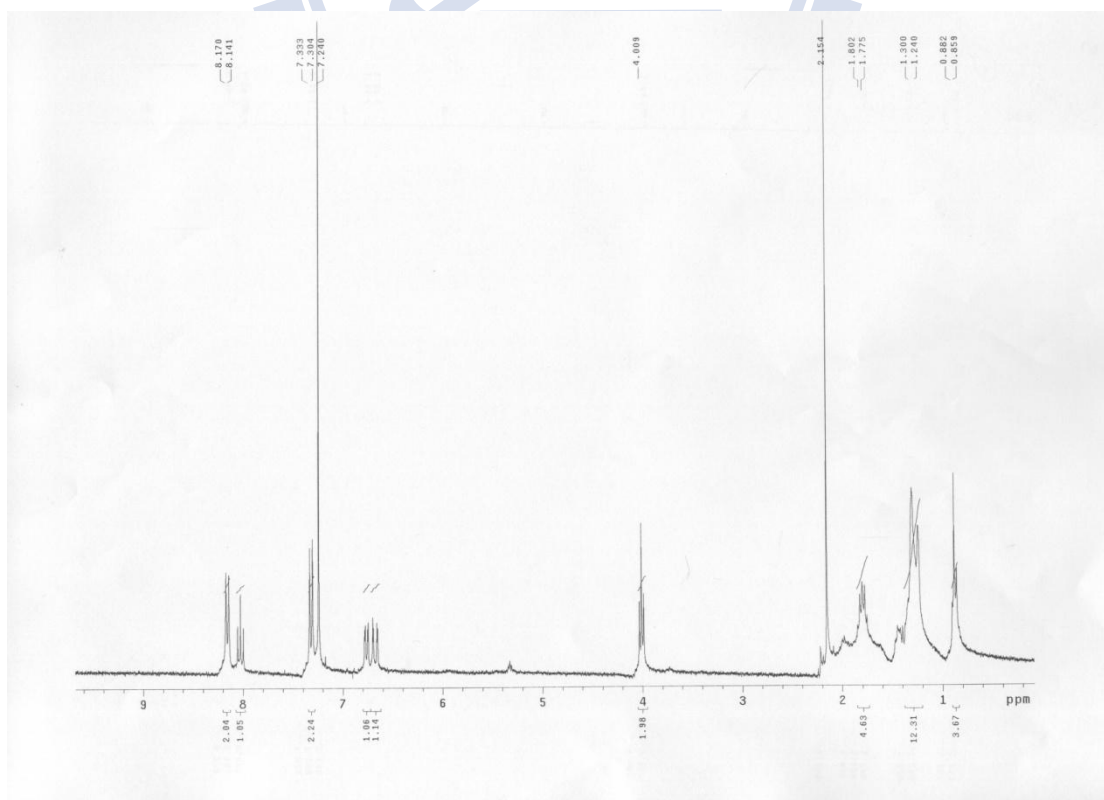
化合物 A3 之 NMR



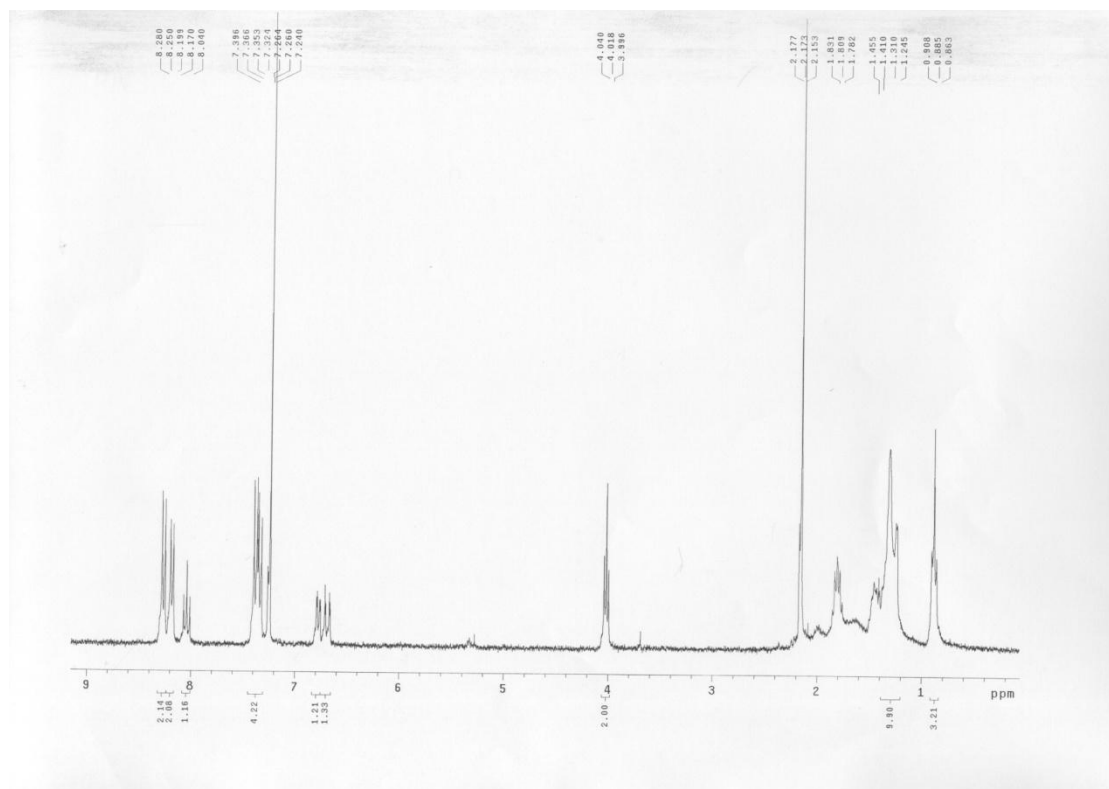
化合物 A1F 之 NMR



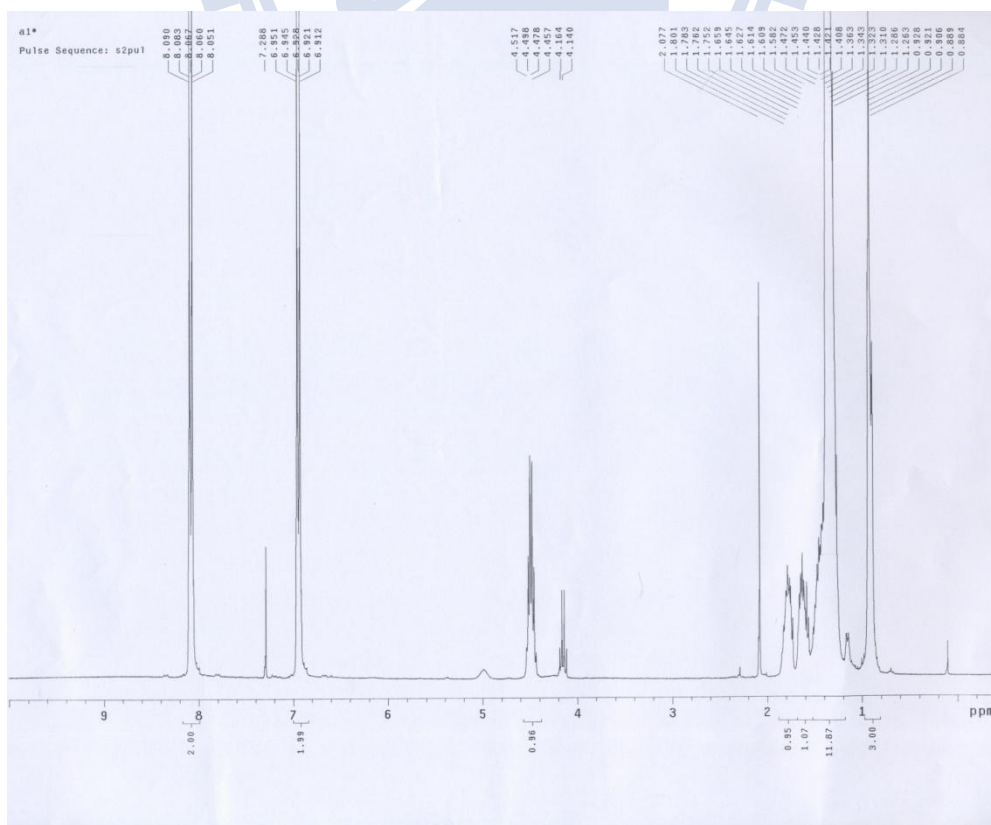
化合物 A2F 之 NMR



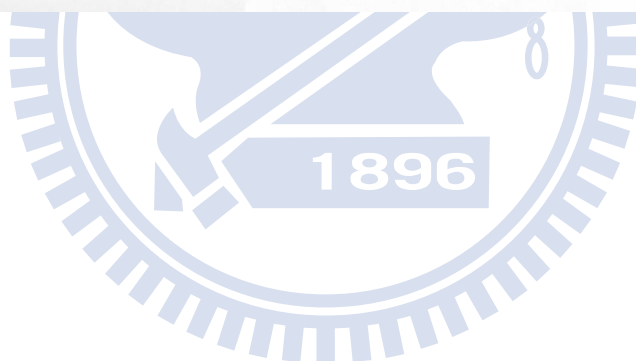
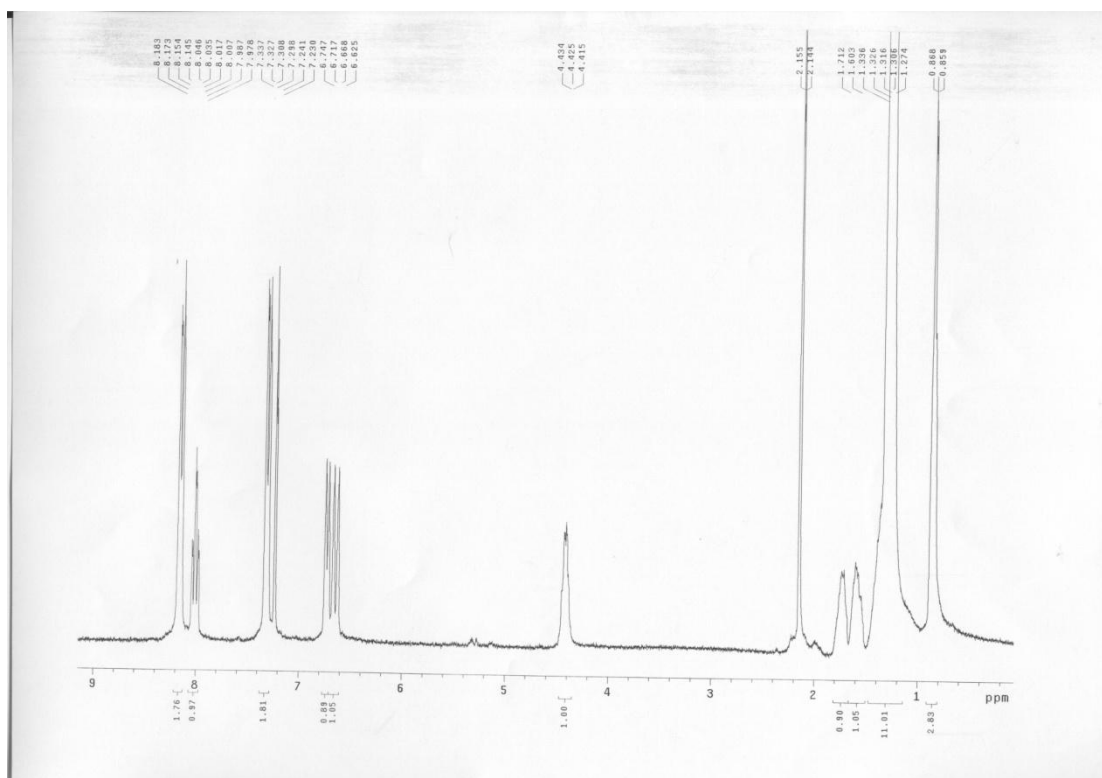
化合物 A3F 之 NMR



化合物 A1* 之 NMR



化合物 A2F*之 NMR



化合物 C5H11F*1 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：陳德正		中心編號：10103105	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：3+1			
收件日期：101 年 2 月 29 日		完成日期：101 年 3 月 23 日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	71.03	6.45
2.	—	70.85	6.37
3.			
4.			
推測值：	—	71.62	6.46
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：	10.41	71.22	6.93
備註：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：101 年 3 月 29 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明

化合物 C5IF*II 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：周予強		中心編號：1010663	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：2+2			
收件日期：101年5月31日		完成日期：101年6月6日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	71.35	6.55
2.	—	71.63	6.84
3.			
4.			
推測值：	—	71.62	6.46
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：	10.15	71.30	6.37
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月8日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 C5H11F*H 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：陳德正		中心編號：10103106	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：5			
收件日期：101年2月29日		完成日期：101年3月23日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	71.04	6.23
2.	—	71.07	6.16
3.			
4.			
推測值：	—	71.38	5.99
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：	10.41	71.22	6.93
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年3月29日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 C9H11F*H 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：周予強		中心編號：10106191	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C9			
收件日期：101年6月25日		完成日期：101年6月28日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	73.19	6.97
2.	—	73.28	6.99
3.			
4.			
推測值：	—	72.32	6.55
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：	10.37	71.18	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月29日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李燕明

化合物 C5H7N 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：周予強		中心編號：10106127	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C ₅ H ₇ N			
收件日期：101年6月25日		完成日期：101年6月26日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	5.41	71.54	7.00
2.	5.31	71.30	6.93
3.			
4.			
推測值：	4.91	71.56	6.71
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：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月28日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕙明


化合物 C7IIPy 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：周子強	中心編號：10106217		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：C ₇ 2N		
收件日期：101 年 6 月 25 日	完成日期：101 年 6 月 28 日		
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	4.59	72.63	7.40
2.	4.34	72.24	7.27
3.			
4.			
推測值：	4.47	72.82	7.4
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：	10.37	71.18	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：101 年 6 月 29 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

化合物 C9H9Py 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：周予強	中心編號：10106189
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：C ₉ 2N
收件日期：101 年 6 月 25 日	完成日期：101 年 6 月 28 日
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	4.13 73.49 7.66
2.	4.15 73.39 7.83
3.	
4.	
推測值：	4.10 73.87 7.97
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：	10.37 71.18 6.62
備註：	
費用核算：NCH：800 元	
報告日期：101 年 6 月 29 日	

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

化合物 C5H11Py 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：周子強	中心編號：1010664
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：C ₅ 3Py
收件日期：101 年 5 月 31 日	完成日期：101 年 6 月 6 日
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	3.59 71.27 6.09
2.	3.62 71.07 6.11
3.	
4.	
推測值：	3.45 71.10 5.72
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：	10.15 71.30 6.37
備註：	
費用核算：NCH：800 元	
報告日期：101 年 6 月 8 日	

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：蒞士李蕪明

化合物 C7H11Py 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：周予強		中心編號：1010665	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C ₇ 3Py			
收件日期：101年5月31日		完成日期：101年6月6日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	3.45	71.71	6.57
2.	3.52	71.96	6.46
3.			
4.			
推測值：	3.23	72.04	6.28
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：	10.15	71.30	6.37
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月8日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李燕明

化合物 C9H11Py 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：周予強		中心編號：1010666	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C ₉ 3Py			
收件日期：101年5月31日		完成日期：101年6月6日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	3.22	72.85	6.86
2.	3.26	72.80	6.92
3.			
4.			
推測值：	3.03	72.86	6.77
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：	10.15	71.30	6.37
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月8日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

化合物 C₉H₁₁PyI 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：周子強	中心編號：1010740
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：C ₉ H ₁₁ PyI
收件日期：101 年 7 月 23 日	完成日期：101 年 7 月 24 日
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	2.56 71.64 6.32
2.	2.54 71.49 6.25
3.	
4.	
推測值：	2.41 72.27 6.07
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：	10.14 71.05 6.62
備註：	
費用核算：NCH：800 元	
報告日期：101 年 7 月 30 日	

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李燕明

化合物 A1 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：周予強		中心編號：10106134	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：A1	
收件日期：101 年 6 月 25 日		完成日期：101 年 6 月 26 日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	70.80	8.41
2.	—	71.19	8.55
3.			
4.			
推測值：	—	71.16	8.53
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：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：101 年 6 月 28 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 A2 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：周予強		中心編號：10106132	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2			
收件日期：101年6月25日 完成日期：101年6月26日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	70.61	6.94
2.	—	70.77	7.05
3.			
4.			
推測值：	—	70.77	6.79
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：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月28日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

化合物 A3 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：周子強		中心編號：10106131	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A3			
收件日期：101 年 6 月 25 日 完成日期：101 年 6 月 26 日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	70.54	6.03
2.	—	70.16	6.12
3.			
4.			
推測值：	—	70.57	5.92
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：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800 元			
報告日期：101 年 6 月 28 日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：蒞士李蕊明

化合物 A1*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：周子強		中心編號：10106128	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A1*			
收件日期：101年6月25日		完成日期：101年6月26日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	71.34	8.87
2.	—	70.94	8.80
3.			
4.			
推測值：	—	71.97	8.86
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：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月28日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蕪明

化合物 A2*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：周予強		中心編號：10106133	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2*			
收件日期：101年6月25日		完成日期：101年6月26日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	70.90	7.11
2.	—	70.96	7.12
3.			
4.			
推測值：	—	71.33	7.07
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：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月28日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 A1F 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：楊李涵		中心編號：1010715	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：A1F	
收件日期：101年7月23日		完成日期：101年7月24日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	64.88	7.47
2.	—	64.30	7.50
3.			
4.			
推測值：	—	66.12	7.53
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	71.17	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝育容

技術員簽章：技士李麗明

化合物 A2F 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：楊李涵		中心編號：1010739	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2F			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月25日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	66.92	6.39
2.	—	67.25	6.54
3.			
4.			
推測值：	—	67.37	6.19
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：	10.14	71.05	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝育容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 A3F 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：楊李涵		中心編號：1010722	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：A3F	
收件日期：101年7月23日		完成日期：101年7月24日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	67.55	5.97
2.	—	67.30	5.88
3.			
4.			
推測值：	—	68.01	5.50
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：	10.39	71.32	6.54
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝育容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 A1F*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：楊李涵		中心編號：1010713	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A1F*-1			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月24日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	66.97	7.88
2.	—	67.06	7.89
3.			
4.			
推測值：	—	67.14	7.89
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	71.17	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

化合物 A2F*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：楊李涵		中心編號：10106197	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2F*			
收件日期：101年6月25日 完成日期：101年6月27日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	67.78	6.44
2.	—	67.71	6.29
3.			
4.			
推測值：	—	68.03	6.49
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：	10.37	71.18	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月29日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李慈明

