

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

具雙光軸共價鍵雙分子(有/無摻雜)旋光材料與超分子二元混合體

藍相液晶之合成與研究

**Synthesis and Study of Blue Phase LCs Consisting of Biaxial
Covalent Dimers (With or Without Chiral Dopants) and
Supramolecular Diad Mixtures**

研究生：陳德正

指導教授：林宏洲 博士

中華民國 一百零一年 六月

國立交通大學

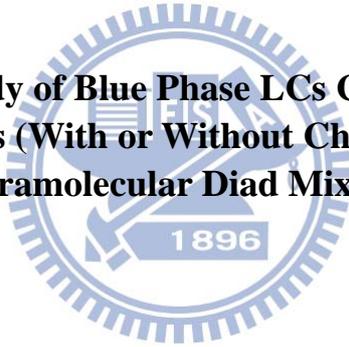
材料科學與工程研究所

碩士論文

具雙光軸共價鍵雙分子(有/無摻雜)旋光材料與超分子二元混合體

藍相液晶之合成與研究

Synthesis and Study of Blue Phase LCs Consisting of Biaxial
Covalent Dimers (With or Without Chiral Dopants) and
Supramolecular Diad Mixtures



研究生：陳德正

指導教授：林宏洲 博士

中華民國 一百零一年 六月

具雙光軸共價鍵雙分子(有/無摻雜)旋光材料與超分子二元混合體

藍相液晶之合成與研究

**Synthesis and Study of Blue Phase LCs Consisting of Biaxial
Covalent Dimers(With or Without Chiral Dopants) and
Supramolecular Diad Mixtures**

研 究 生: 陳德正

Student: Te-Cheng Chen

指導教授: 林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

國 立 交 通 大 學

材料科學與工程研究所



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Materials Science and Engineering

June 2012

Hsinchu, Taiwan

中 華 民 國 一 百 零 一 年 六 月

誌謝

兩年的碩士之路看似漫長其實匆匆地過去了，首先要感謝父母的支持，能夠讓我每天在台北-新竹兩地通車來往，也感謝我的指導老師林宏洲教授的包容以及所提供的資源能夠讓我順利完成實驗。

這兩年的生活之中，不論是日常生活或是課業、實驗研究上，難免有些不順、疲憊的部分，但是能夠不放棄一路堅持到底，最終還是能結出令人喜悅的果實，在這之前的一切已經不算什麼了，反倒成為令人回味的過程。

實驗室的各位伙伴，從過去剛畢業的博仁、阿之、瑋廷到現在的學長姐曉萍、鈞傑、奕鴻、崇倫、彥興，同學佳霖、冠穎、李涵、予強，還有各個學弟妹們，在實驗上以及各個方面給予了我許多的幫助，常常帶給實驗室許多的歡樂能夠一掃平常實驗的壓力，在此我要感謝林宏洲實驗室的每一個人，碩士畢業不止是一個階段的結束，更代表著我人生另一個新的開始，希望在未來每個人在不同的位置上能一起加油。要感謝的實在太多太多了，還是感謝神吧！現在我要朝著名為人生的路繼續前進了。

具雙光軸共價鍵雙分子(有/無摻雜)旋光材料與超分子二元混合體

藍相液晶之合成與研究

學生：陳德正

指導教授：林宏洲 博士

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本文實驗合成一系列不對稱共價鍵雙分子(有/無摻雜)旋光材料與氫鍵超分子二元混合體，利用 H^1 -NMR、EA 作為結構鑑定。並以 POM、電性量測探討其液晶行為。

我們成功合成共價鍵雙光軸雙分子 76CB 摻入旋光材料 Iso、S811 皆得到藍相，最寬溫度範圍約 $24^{\circ}C$ 。在雙分子 76CB 中引入旋光中心成功合成出單一分子的藍相液晶 76*CB 與 7F6*CB，有 $3\sim 5^{\circ}C$ 的藍相溫度範圍以及 $20^{\circ}C$ 左右藍相與 N^* 共存的溫度範圍。

利用吡啶基 Py6CB 與羧基 7*BB、7*FBB 行成超分子二元混合體 Py6CB-7*BB 與 Py6CB-7*FBB，在吡啶基與羧基 mol 比例為 1：3 時有最寬廣的藍相溫度範圍約 $9\sim 13^{\circ}C$

Synthesis and Study of Blue Phase LCs Consisting of Biaxial Covalent Dimers (With or Without Chiral Dopants) and Supramolecular Diad Mixtures

Student : Te-Cheng Chen

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering
National Chiao Tung University

Abstract

We synthesis a series of asymmetric biaxial covalent dimers and hydrogen bonding supramolecular diad mixtures . The chemical structures of these compounds were characterized by H^1 -NMR 、 EA, and the liquid crystalline phases and mesomorphic behavior of all compounds were identified from the result of POM 、 Electro-optical measurement.

The biaxial covalent dimer 76CB were synthesized. When doped with Iso 、 S811 both have blue phase. The widest temperature range is about $24^{\circ}C$. Single molecule blue phase dimers 76*CB、7F6* CB, which have chiral center in the central of molecular, were synthesized. The blue phase temperature range is about $3 \sim 5^{\circ}C$, and coexistence of the blue phase and N^* phase about $20^{\circ}C$.

The supramolecular diad mixtures Py6CB-7*BB and Py6CB-7*FBB were prepared, when the molar ratio of Pyridyl and Acid is 1 : 3 , having the widest blue phase temperature range ($9\sim 13^{\circ}C$) .

目錄

致謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XI
第一章 序論.....	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.....	4
1-2-3 液晶的性質.....	6
1-2-4 液晶的觀察與識別.....	8
1-3 鐵電型液晶.....	11
1-3-1 鐵電性.....	11
1-3-2 鐵電型液晶.....	12
1-4 反鐵電型液晶.....	14
1-5 超分子氫鍵型液晶.....	15
1-5-1 氫鍵型超分子歷史.....	15

1-5-2 含醯胺鍵之氫鍵型液晶.....	17
1-6 藍相液晶.....	18
1-6-1 藍相液晶的歷史.....	18
1-6-2 藍相液晶的特點.....	19
1-6-3 藍相液晶分子設計.....	22
1-6-4 彎曲型藍相液晶.....	22
1-6-5 超分子藍相液晶.....	25
1-6-6 雙分子藍相液晶.....	26
1-6-7 三分子藍相液晶.....	28
1-7 研究動機與分子設計.....	28
第二章 實驗部分.....	32
2-1 實驗藥品.....	33
2-2 實驗儀器.....	35
2-3 合成流程.....	39
第三章 結果與討論.....	59
3-1 共價鍵雙分子 76CB	60
3-1-1 紅外線光譜分析.....	60
3-1-2 POM 觀察.....	61
3-1-3 X-ray 繞射.....	62

3-2 共價鍵雙分子 7*6CB、76*CB、7F6*CB	64
3-2-1 7*6CB	64
3-2-2 76*CB、76*CB	64
3-2-3 76*CB 之電性量測.....	66
3-2-4 共價鍵系統相圖.....	67
3-3 76CB 摻雜旋光分子.....	68
3-3-1 76CB 摻雜 Iso	68
3-3-2 76CB 摻雜 Iso 之電性量測.....	70
3-3-3 76CB 摻雜 S811	72
3-3-4 76CB 摻雜 S811 之電性量測.....	73
3-4 氫鍵超分子系統.....	75
3-4-1 單苯環羧基系統.....	75
3-4-2 雙苯環羧基系統.....	76
3-5 結論.....	80
3-6 未來展望.....	80
參考文獻.....	81
附錄.....	83

圖目錄

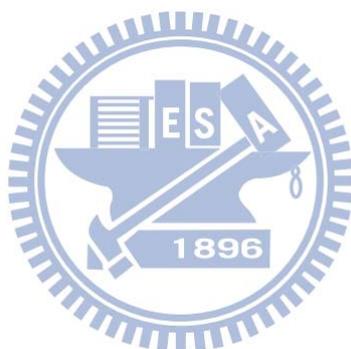
Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯.....	3
Fig.1-2-1.2 液晶發現者 Reintizer 與 O. Lehmann.....	4
Fig.1-2-2.1 向列相分子排列圖.....	5
Fig.1-2-2.2 層列相分子排列圖.....	5
Fig.1-2-4.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理.....	10
Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖.....	11
Fig.1-3-1.1 鐵電材料的電滯曲線.....	12
Fig.1-3-2.1 鐵電型液晶排列示意圖.....	13
Fig.1-4.1 反鐵電型液晶排列示意圖.....	15
Fig.1-4.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖.....	15
Fig.1-5-2.1 氫鍵型液晶示意圖.....	17
Fig.1-5-2.2 超分子液晶結構示意圖.....	17
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.....	19
Fig.1-6-2.1 藍相的溫度區間.....	19
Fig.1-6-2.2 (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)	20
Fig.1-6-2.3 藍相分子排列及相態結構示意圖.....	21
Fig.1-6-4.1 P8PIMB/YR21 二元相圖.....	23

Fig.1-6-4.2 彎曲狀及棒狀液晶分子結構.....	24
Fig.1-6-4.3 (a)彎曲狀分子 (b)旋光摻雜體 及其相圖.....	24
Fig.1-6-5.1 具有藍相液晶相的超分子結構.....	25
Fig.1-6-6.1 對稱雙分子(symmetric dimer)結構添加 BDH1281 旋光摻雜體後具有極寬廣(40°C)的藍相.....	26
Fig.1-6-6.2 不對稱雙分子結構具有藍相液晶相。.....	26
Fig.1-6-6.3 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子。....	27
Fig.1-6-6.4 T 型藍相液晶分子之 LCD 模組顯示器光電量測。... ..	27
Fig.1-6-7.1 U 型藍相液晶分子結構及相圖.....	28
Fig.1-7.1 共價鍵雙分子結構.....	29
Fig.1-7.2 旋光摻雜體結構.....	30
Fig.1-7.3 吡啶基分子結構.....	30
Fig.1-7.4 羧基分子結構.....	31
Fig.3-1-1.1 76CB 之 FT-IR 光譜.....	60
Fig.3-1-2.1 76CB 在 106°C 之 POM.....	61
Fig.3-1-2.2 76CB 在 86°C 之 POM.....	61
Fig.3-1-2.3 76 之 conoscope 照片.....	62
Fig.3-1-3.1 76CB 在 90°C 之 X-ray 繞射.....	62
Fig.3-1-3.2 76CB 在 70°C 之 X-ray 繞射.....	63

Fig.3-1-3.3 76CB 在 50°C 之 X-ray 繞射.....	63
Fig.3-2-2.1 76*CB 在 98°C 之 POM(cooling rate=5°C/min).....	65
Fig.3-2-2.2 76*CB 在 98°C 之 POM(cooling rate=0.5°C/min).....	65
Fig.3-2-2.2 7F6*CB 在 86°C 之 POM(cooling rate=0.5°C/min).....	66
Fig.3-2-2.1 76*CB 之 RT.....	66
Fig.3-2-2.1 76*CB 之 VT.....	67
Fig.3-2-4.1 共價鍵系統相圖.....	68
Fig.3-3-1.1 76CB+6wt% iso 之 POM.....	69
Fig.3-3-2.1 76CB 摻雜 6wt% Iso 之 RT.....	70
Fig.3-3-2.2 76CB 摻雜 6wt% Iso 之 VT.....	70
Fig.3-3-2.3 76CB 摻雜 6wt% Iso 通電之明態/暗態.....	71
Fig.3-3-2.4 76CB+6%wt Iso 相圖.....	71
Fig.3-3-3.1 76CB+20wt% S811 之 POM.....	72
Fig.3-3-4.1 76CB 摻雜 20wt% S811 之 RT.....	73
Fig.3-3-4.2 76CB 摻雜 20wt% S811 之 VT.....	73
Fig.3-3-4.3 76CB 摻雜 20wt% S811 通電之明態/暗態.....	74
Fig.3-3-4.4 76CB+20%wt S811 相圖.....	74
Fig.3-4-2.1 Py6CB-7*FBB 之 POM.....	77
Fig.3-4-2.2 Py6CB-7*FBB 之相圖.....	78

Fig.3-4-2.3 Py6CB-7*BB 之 POM..... 78

Fig.3-4-2.4 Py6CB-7FBB 之相圖..... 79



表目錄

Table.1-2-2.1 液晶的分類.....	6
Table. 2-1.1 實驗藥品清單.....	33
Table. 2-1.2 實驗溶劑清單.....	34





第一章 緒論

1-1 前言

物質有三相：固體、液體、氣體。過去科學家發現在固體與液體之間存在一中間相，同時具有固體結晶一般的光學性質以及液體的流動性質，故稱此為「液晶 (liquid crystal)」，由於如此特殊的性質無論是在基礎科學研究上或在工程應用上都伴隨著重要的角色。

隨著時代科技的不斷進步，科技產品日新月異，在我們日常生活中從手持式的電子產品、電子看板到大型顯示器，液晶顯示器都扮演著舉足輕重的角色。從過去傳統的陰極射線管 (CRT) 顯示器由於其高耗電、高輻射、大體積以及大重量等缺點，為了克服這些缺點，顯示器的瘦身計畫正式展開，以輕薄為主要目標的平面顯示器 (FPD: Flat Panel Display) 孕育而生，其中液晶顯示器 (LCDs) 更是由多種型態的顯示器中脫穎而出，由於其省電、趨於零輻射、體積輕薄 (體積約 CRT 15~20%)、機動性高、高畫質以及零污染等優點。

液晶材料在 LCD 元件中扮演了不可或缺的角色因其決定了大部分的光電特性，因此液晶顯示器的核心材料—新穎液晶分子的開發成為了熱門的研究研究的重點，其中又以藍相液晶(BPLC: Blue Phase Liquid Crystal)以及應答速度快的鐵電及反鐵電性液晶最為熱門，在此章節以液晶的發現、種類、液晶相的分類與鑑定方法作概略性的簡介。

1-2 液晶簡介

1-2-1 液晶的發現

回顧液晶材料歷史，熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal) 的發現導源於 1888 年時，奧地利的植物學者 Reinitzer 在觀察安息香酸膽固醇酯 (cholesteryl benzoate) 酯類化合物時的熔解行為時，發現此物質在 145.5°C 時熔解為白濁狀的液體^[1]，加熱到 178.5°C 時，才變成完全透明的液體，於是他宣稱此物質具有兩個熔點。

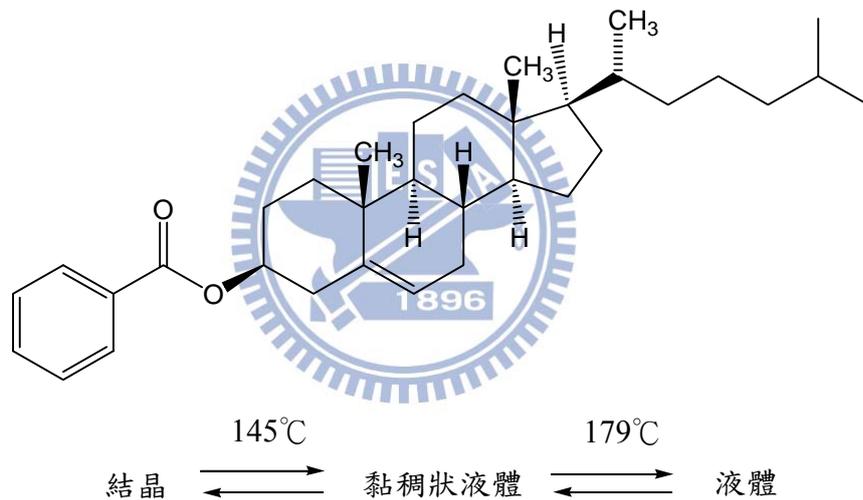


Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯

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



Friedrich Reinitzer
(1857-1927)



Otto Lehmann
(1855-1922)

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

1-2-2 液晶的分類

液晶因形成方式的不同而分為熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal)、液向型液晶 (lyotropic liquid crystal) 二大類。

熱向型液晶為指不同的溫度範圍下，液晶分子具有不同的相位結構，故可控制液晶的溫度以導致相變發生為於某一溫度範圍，此種液晶多應用於電氣或溫度-光學效果上。

依其分子結構幾何形狀，可區分為短棒狀及盤狀液晶，在液晶相時有不同的排列方式：其中短棒狀液晶，因液晶相結構又可區分為向列型 (Nematic)、層列型 (Smectic) 以及膽固醇型 (Cholesteric) 液晶相。

以下就其結構分類說明：

(1) 向列型液晶 (Nematic Phase)：最接近等方向性液體之中間相，規律度最小亂度最大，具一維的規則排列。其黏度較小，較易流動。

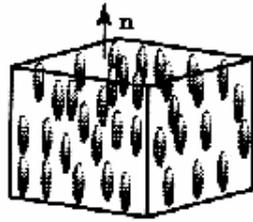


Fig.1-2-2.1 向列相分子排列圖

(2)層狀型液晶 (Smectic Phase) :在偏光顯微鏡下具有獨特的紋理，具有二維的層狀規則排列，分子並列為層，層層互相堆疊呈層狀結構，各層間有一度的規則排列，此類液晶因各層的分佈程度不同，又可區分為 A~L 等十二種以上不同的層列型液晶，以發現次序之先後命名。層與層間較易滑動，但每一層內的分子作用力較強所以不易被打斷，相較於向列型液晶，其排列不僅較為有序且黏性較大。

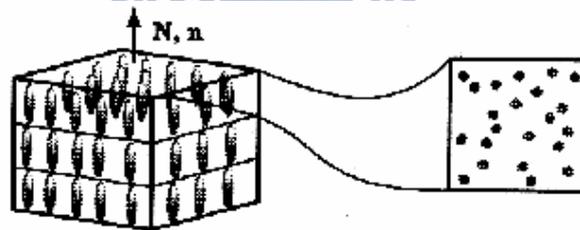


Fig.1-2-2.2 層列相分子排列圖

(3)膽固醇液晶(Cholesteric liquid crystal) :大部份由膽固醇($C_{27}H_{46}O$)所衍生出的化合物而得名，與向列型液晶類似且含有旋光性分子，各層分子的長軸方向漸次相差一角度而呈螺旋狀排列。

(4) 盤狀液晶(Discotic liquid crystal) : 由不同苯環數構成分子量不同的扁平形狀分子所混合形成。

液向型液晶為在適當的溶濟中，當達到臨界濃度時所形成液晶相。

此類型液晶多存於生物體的物質中。

將液晶其他分類歸納整理如下表：

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

Table.1-2-2.1 液晶的分類

1-2-3 液晶性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有基本現象，液晶具有以下數種性質。

(1)介電異向性 (Dielectric anisotropy): 液晶分子在外加電場影響下，使分子中極性較大之部分會受誘導而產生一種感應偶極矩，此時分子主軸方向與感應偶極矩方向有很大之關係，分子一般含有極性較大之末端基 (如 CN、F、Cl)，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)。表示方法為： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。 $\Delta\epsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta\epsilon$ 愈大，所需起始電壓愈低。 $\Delta\epsilon > 0$ 的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\epsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

(2) 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。

因液晶一般具有芳香族及帶有極性之化合物，所以易於與電磁場作用下，而改變其排列方式，其 magnetic anisotropic 由下面公式表之， $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$ $\Delta\chi > 0$ ，表存在較多的共軛結構， $\Delta\chi < 0$ 則是較小，在電場或磁場除去後，液晶會逐漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間 (Response time)。此時間之長短與液晶分子結構及液晶之厚度有關，故一般顯示器 cell gap 控制在 $15\mu\text{m}$ 左右。

(3) 黏滯性：外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關：

黏性小，反應快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力。液晶分子結構大或分子量大黏滯性相對變大。大小影響液晶分子之轉動速度和應答時間。

(4) 曲彈性 (Curvature elastic property)：主要影響起始電壓與反應時間。

彈性係數愈大，則起始電壓相對變大，反應時間也加快。彈性常數取決於分子結構、形狀及操作溫度：溫度增加，彈性常數迅速降低。

(5) 折射率 (Refractive index)：當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成二束折射光，此種現象稱為雙折射 (Birefringence)。液晶就像是一種單光軸材料，具有二種折射率，當光進入一液晶材料時，光的電場振動方向與液晶光軸垂直時，稱為 Ordinary ray，其折射率為 n_o ；與液晶光軸平行都稱為 Extraordinary ray，其折射率為 n_e 。液晶之雙折性質是使其液晶相具有鮮明色澤之原因，亦是辨別何種液晶相使用識別技巧。其雙折射率之定義由以下說明：

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$\Delta n = 0 \rightarrow$ Liquid ; $\Delta n \neq 0 \rightarrow$ Crystal or liquid crystal (Birefringence)

(6) 流變性質：針對液晶高分子的特殊性質。在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故液晶高分子較一般高分子材料黏度低，流變性質高有利於模型之製成。

1-2-4 液晶觀察與識別

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。

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

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

(二) 偏光顯微鏡 (Polarizing optical microscope ; POM)

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

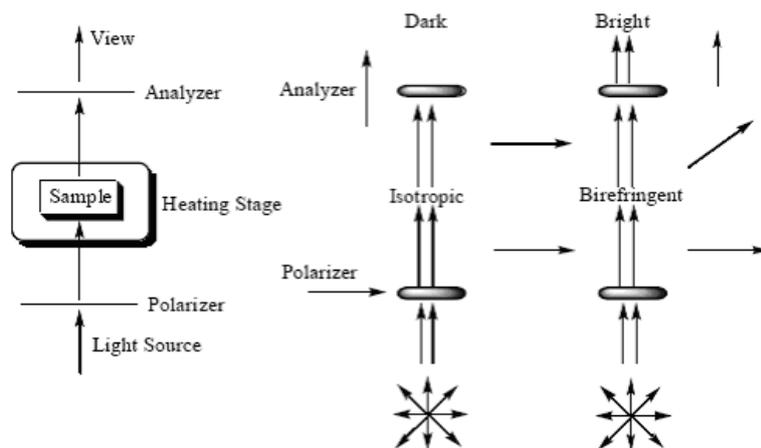


Fig.1-2-4.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

一般而言，由等方向性液體行冷卻過程做觀察。向列型液晶於冷卻過程中，在等方向性液體的暗視域上先有多數的光輝小球狀紋理（Droplet Texture）生成，其次這些小球會生長，集合而成纖維狀紋理（Threaded Texture）及Schlieren Texture。層列型液晶在等方向性液體的暗視野中，先有短棒狀紋理（Batonet Texture）及星狀紋理（Star Texture）出現，再交錯形成種種的扇狀紋理（Fan-shaped Texture）及Mosaic Texture。尤其是，微細狀帶線扇狀組織為Chiral Smectic C（強介電性）液晶所特有。此扇狀組織於膽固醇型液晶中亦可被發現，但在膽固醇型液晶下，若將二片玻璃性稍微挪動時，則可轉移至特徵性的呈真珠光的planar texture。

(三) 互溶性測試（Mutual miscibility tests）

當無法判定液晶相的種類時，可將此未知試樣與臆測含此種相的參考物同時置於玻片上加熱進行互溶性測試，以 POM 觀察當達到適

當溫度時未知試樣與參考物的相是否相溶，即可得知是否為同一種相。此法對於分辨小分子液晶的中間相是非常有效的方法，且對低規則性液晶高分子，如向列型、SmA 與 SmC 較為有效。

(四) PXRD (Powder X-ray diffractometer)

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

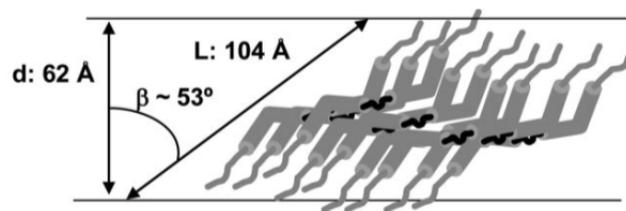


Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-3 鐵電型液晶

1-3-1 鐵電性 (Ferroelectricity)

鐵電性指的是當一晶體由於其堆疊結構 (如鈣鈦礦結構) 而導致正負電荷有相對位移，產生了電偶極矩時，此晶體在無外加電場的情

形下就能有自發極化 (Spontaneous polarization) 的現象，且此自發極化的方向能夠被外加電場所反轉或重新定向。

鐵電性材料之特性包括高介電常數：鐵電材料同時也是強介電材料，具有高介電常數；電滯曲線 (hysteresis loop)：鐵電材料可藉由外加電場來改變極化方向，其特有的 P-E 曲線 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)。

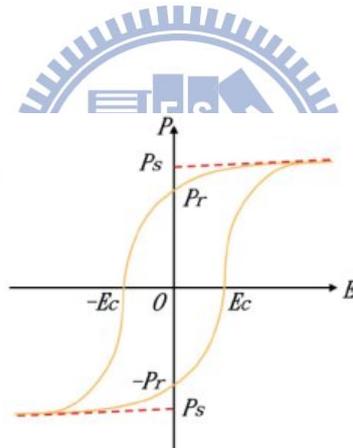


Fig.1-3-1.1 鐵電材料的電滯曲線

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^[4]等人所提出的一個具自發極化值的非固態鐵電性物質 DOBAMBC (decyloxy-benzylidene-p'-amino-2-methyl-butyl cinnamate)，此種材料具有 SmA*、SmC*、SmG*相以及鐵電性，他們認為當分子形成傾斜的旋光 smectic C 相(Sc*)時，其單層內的分

子排列是單斜的結構，因此液晶分子的偶極在這種對稱性較低的排列之下，將會指向同一個方向產生自發極化的現象而具有鐵電性。當外加電場時液晶分子會隨電場改變極化方向而得到雙穩定態，也因此鐵電型液晶具有光電切換的效應 (switching effect)。

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

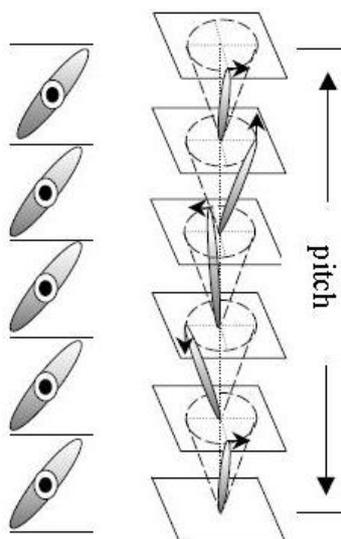


Fig.1-3-2.1 鐵電型液晶排列示意圖

1-4 反鐵電型液晶 (Antiferroelectric liquid crystal)

1980年 Clark 與 Lagerwall^[5]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^[6]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.1-4.1 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。

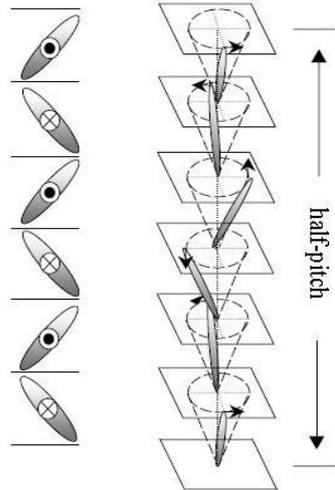


Fig.1-4.1 反鐵電型液晶排列示意圖

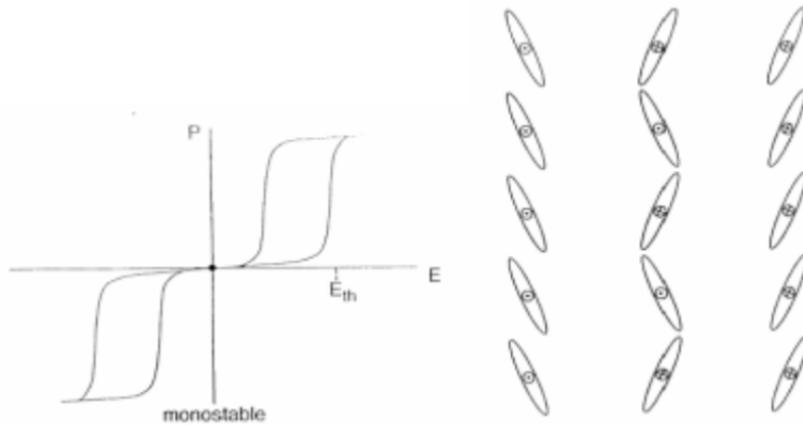


Fig.1-4.2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖^[7]

1-5 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶

1-5-1 氫鍵型液晶分子歷史

超分子液晶是基於藉由非共價鍵相互作用的新式液晶材料，利用氫鍵、離子相互作用、電荷轉移相互作用、疏水親水相互作用及凡得瓦力等分子間相互作用 (Intramolecular Interaction) 可以構築多種超分子液晶^[8]。氫鍵作為一個強度適中和有方向性的作用力，比電荷相

相互作用和凡得瓦力更加有利於分子取向；對形成生物超分子和人工超分子架構，具有巨大的作用。許多自然界生物組織的構成及其許多功能的運作均來自氫鍵構建的超分子架構，如 DNA 的完美雙螺旋鏈超分子架構，即是依靠嘌呤和嘧啶之間的鹼基氫鍵配對來維繫和發揮轉錄、轉譯及複製等作用，從而完成生命的高級機能的。由於非共價鍵為較弱相互作用力，具有動態可逆的特點，這類超分子液晶體系可望具有對外部環境刺激的獨特響應特性，呈現動態功能材料特點，表現出特定的光電性質、分子訊息存取、分子傳感器及催化活性等^[9]特點。

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^[10]等，即利用 Poly(acryloyloxybenzoic acid) and

Poly(methacryloyloxybenzoic acid) 羧基官能基，形成氫鍵雙分子 (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^[11]，報導了吡啶基與羧基這類不同官能基團分子間，透過氫鍵作用形成擴展液晶基 (Extended mesogen) 得到了液晶溫度範圍加寬的超分子液晶複合體系及側鏈超分子液晶聚合物。1990 年 Lehn 等人^[12]報導了帶 Uracil 尿嘧啶基和 2,6 二胺

吡啶基兩種互補官能基團的分子透過三重氫鍵自組裝為主鏈超分子液晶。此後利用氫鍵自組裝合成超分子液晶複合體系的研究非常活躍。故超分子化學逐漸演變成使用在液晶分子的設計與應用上，同時也漸漸地被廣泛應用到各類科學領域中。

1-5-2 含醯胺鍵之氫鍵型液晶

目前許多氫鍵型液晶分子都是沿著分子長軸方向形成氫鍵，透過吡啶基作為氫鍵受者（H-bond acceptor），羧基作為氫鍵提供者（H-bond donor）^[13]，如 Fig.1-5-2.1 所示，如此方式可形成二聚體，頭尾相接形成線型的結構，或是靠氫鍵與主鏈相接形成側鏈型的液晶高分子^[14]如 Fig.1-5-2.2 所示

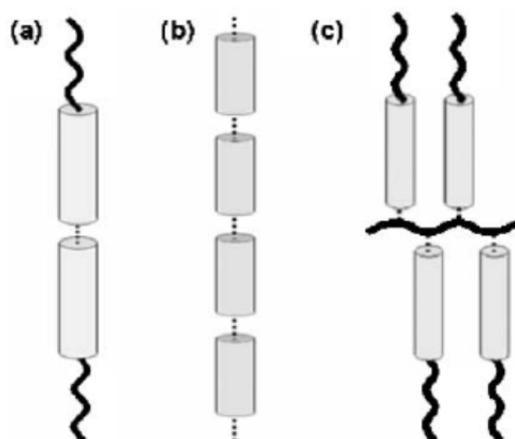
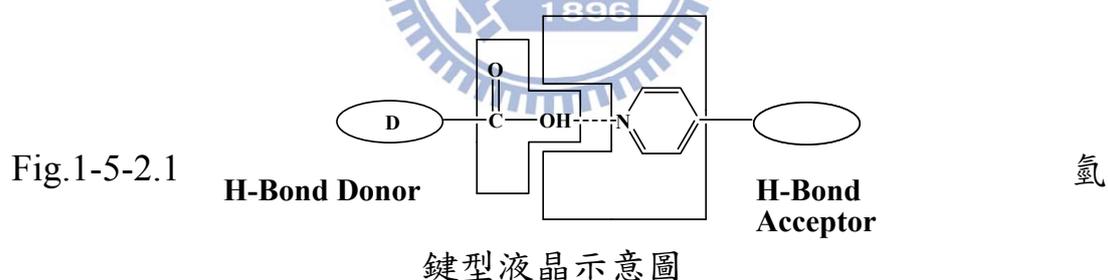


Fig.1-5-2.2 超分子液晶結構示意圖

(a)棒狀分子形成二聚體，具有向列相及層列相 (b)多個分子形成線性排列 (c)棒狀分子以氫鍵與高分子主鍊相接。

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^[15]，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) 發展出第15吋的藍相的液晶顯示器，具有快速應答、廣視角、免配向等優點 (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。

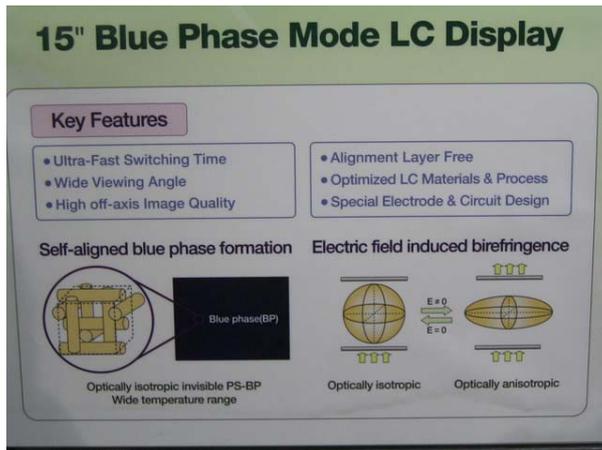


Fig.1-6-1.1 在 2008 年 SID Conference 由三星公司所開發的 15 吋藍相液晶顯示器。

1-6-2 藍相液晶的特點

藍相為一種熱力學穩定相，溫度區間大致上是介於等方向液體 (isotropic state) 與膽固醇相 (chiral nematic phase) 之間，隨著溫度的升高還可能出現三種不同藍相^[16-18]，由低溫至高溫依序為 BPI、BP II、BP III。

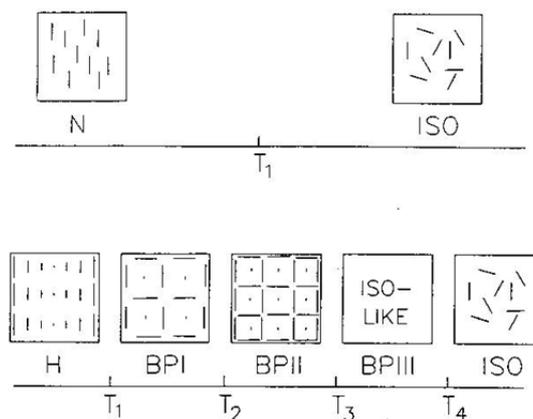


Fig.1-6-2.1 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間

分子由於導入了含有旋光對掌中心 (chiral center) 的官能基，於膽固醇相堆疊中，從中心主軸分子垂直排列開始往外延伸其旋轉排列，

而越往外延伸的分子會做螺旋扭轉直到最外圍的45度為止(再往外延伸旋轉便失去安定性)，從垂直中心向四週圍旋轉排列後形成一個圓柱形(cylinder)排列(Fig.1-4-1.3a 圓柱之上視圖及 b 圓柱之側視圖)

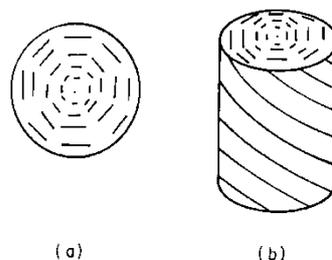


Fig. 10.9 Two views of a double twist cylinder. A cross-sectional view (a) shows that in the center the director is parallel to the cylinder axis. The director twists in going away from the center in any direction. As shown in (b), the director has twisted by 45° between the center and outside of the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

Fig. 1-6-2.2 (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)

其圓柱形直徑為 $1/4$ 個螺距 (pitch/4, or P/4)，而這樣的圓柱也會以不同方式堆疊，形成自我交錯的排列，於圓柱排列中的交錯銜接點產生晶格缺陷，這樣的晶格缺陷點會形成立方體 (cubic)的堆疊排列，可分成三種方式排列：一為體心立方 (body center cubic) 排列，二為簡單立方 (simple cubic) 排列，三為近似等方向 (iso-like) 排列由於沒有晶格特性又被稱為霧相(fog phase)^[19-24]，分別被命名為BPI、BP II、BP III三種藍相液晶，但不論是哪種藍相液晶，因為都是等方向性排列，所以在任意方向之晶格軸向性是一致的，因此也可視為是一種近似於isotropic的液晶相。但因藍相的溫度範圍過於狹窄(1-2°C)，故藍相的研究一直未受到重視。

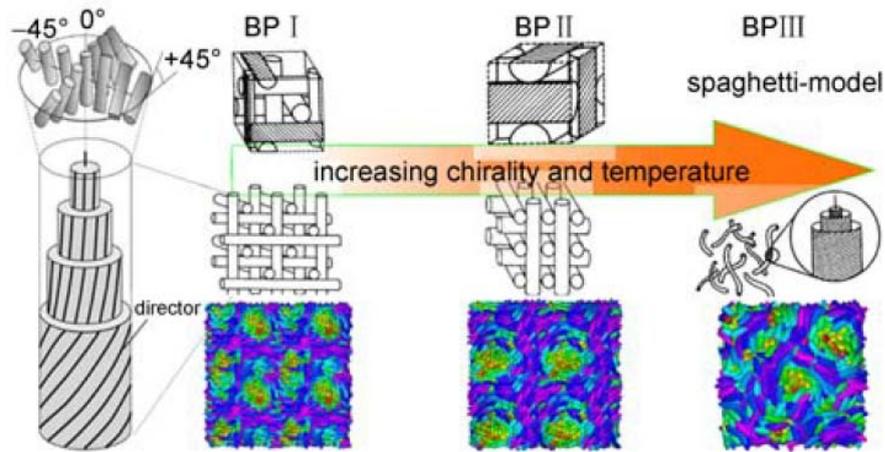


Fig.1-6-2.3 藍相分子排列及相態結構示意圖

針對藍相模組的液晶顯示驅動方式而言，在無電場狀態下 (off state) 液晶是以無配向之藍相作為基本排列，不論是任何藍相(BPI、BPII、BPIII 三種液晶) 均為 isotropic 狀態，所以在 cross-polarizers 下的液晶 cell 是為暗態；當施加電場 (on state) 時，由於藍相 isotropic 的排列狀態被電場破壞，變成膽固醇相的螺旋排列，此時是為類似 TN cell 內的螺旋向列相排列，所以在液晶 cell 內是為亮態。由此可知，在 IPS 模組的電壓驅動下，藍相液晶顯示器是種常態 (off state) 為暗態的液晶顯示器，而這類型的液晶顯示器具有超高快速應答的特點，最快可到達幾毫秒之等級。

在早期，藍相的溫度範圍狹窄(1-2°C)一直是藍相的重大缺點，可是近幾年來的研究，可以調配不同比例的反应型單體，在藍相的溫度範圍內透過照光聚合之方式，將藍相溫寬拉大到幾十度(>60°C)，也因此暫時解決了溫寬過窄的問題，可是應用在顯示器上依然有需高驅

動電壓的缺點存在。因此，如何降低藍相液晶顯示器之驅動電壓則變成是另一個急需被克服的重點。

藍相的晶格週期大小約數百奈米，所以具有可見光 Bragg 反射的特性。在電場的影響下，會引至包括晶格或分子的指向改變、晶格的變形、相轉換等。除此之外，藉由電場引致出藍相雙折射性的效應也在最近被廣泛的討論。使用藍相模態的顯示器跟目前的液晶顯示器相比，具有不需要配向膜以及超高速的反應時間等優點。

1-6-3 藍相液晶分子分子設計

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、或添加旋光材料 (chiral dopant)等多樣化結構產生。

1-6-4 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^[25]。但是添加非旋光性的棒狀型液晶(TBBA)卻無法誘導出藍相。

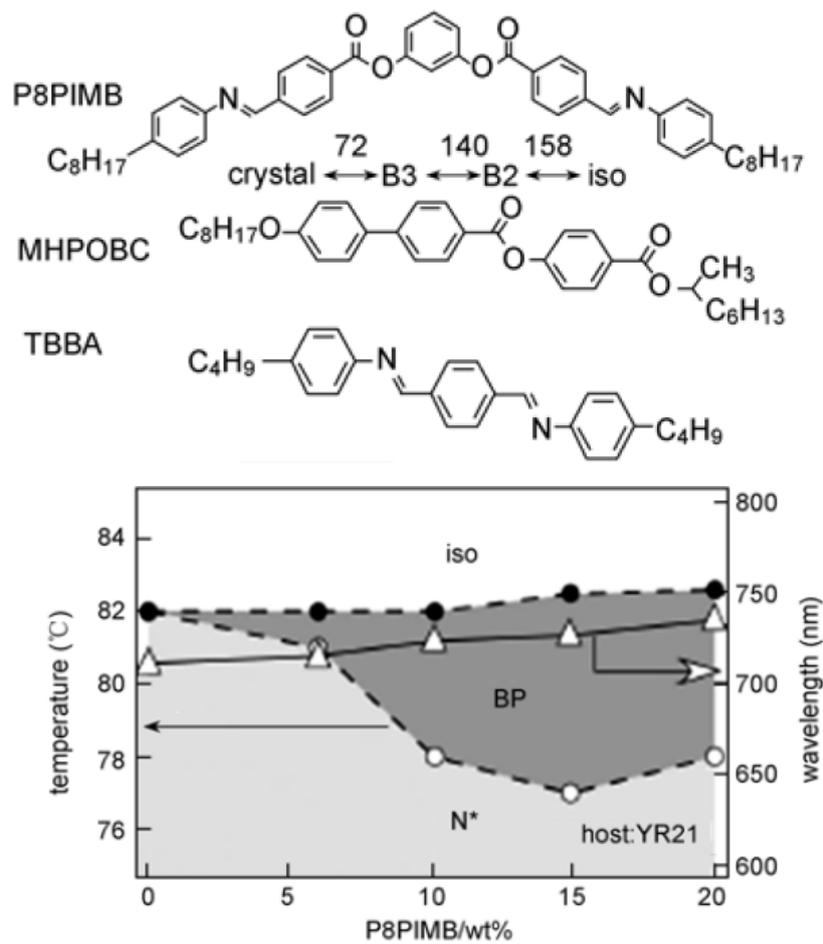


Fig.1-6-4.1 P8PIMB/YR21 二元相圖

Takezoe 和 Jákli 等人發現再在彎曲型液晶分子(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^[26-27]。

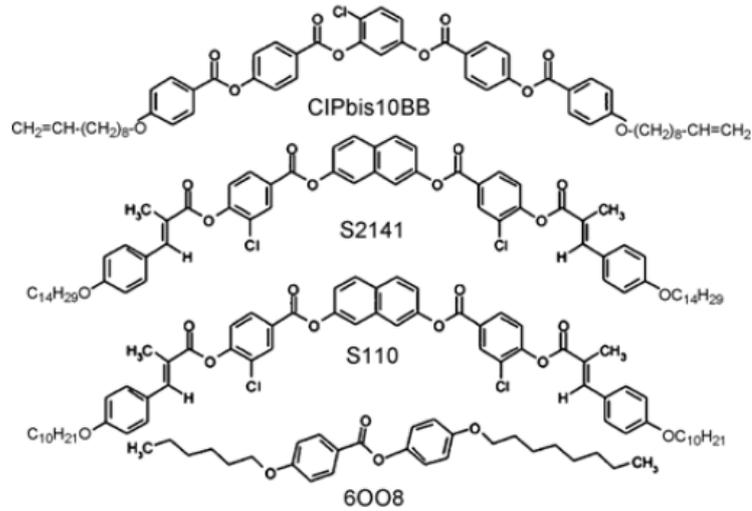


Fig.1-6-4.2 彎曲狀及棒狀液晶分子結構

Kikuchi^[28]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。

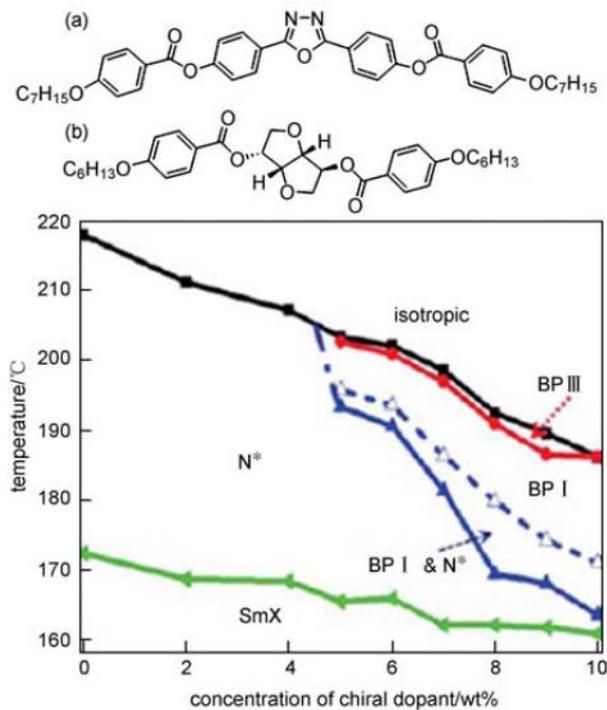


Fig.1-6-4.3 (a)彎曲狀分子 (b)旋光摻雜體 及其相圖

1-6-5 超分子藍相液晶

對超分子而言，由 Huai Yang^[29] 團隊所開發出的含旋光中心及側向極性羧的苯環酸分子，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，而當其旋光摻雜體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 (Fig.1-6-5.1)。即使添加 S811 旋光摻雜體於此不對稱的超分子結構中，亦僅能擁有 15°C 藍相的液晶相溫度範圍。

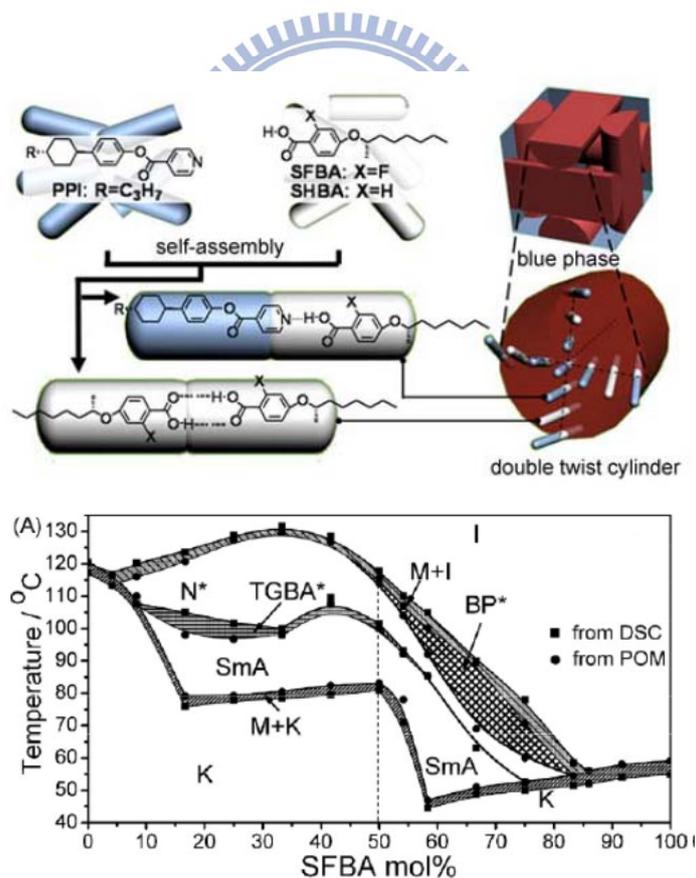


Fig.1-6-5.1 具有藍相液晶相的超分子結構

1-6-6 雙分子藍相液晶

針對雙分子(dimer)而言，英國劍橋大學的 Coles 等人在 nature 發表了一篇文章^[30]充分顯示對稱雙分子(symmetric dimer)結構在藍相液晶溫寬的潛力，其藍相溫度範圍在添加 BDH1281 旋光摻雜體 (chiral dopant) 後可達約 40 度的溫度範圍，其溫度範圍首次涵蓋了室溫範圍。

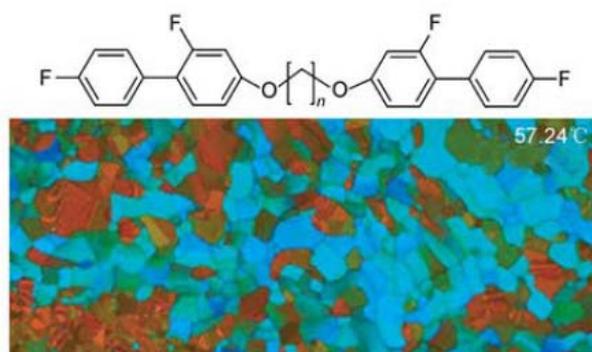


Fig.1-6-6.1 對稱雙分子(symmetric dimer)結構添加 BDH1281 旋光摻雜體後具有極寬廣(40°C)的藍相

Yelamagad^[31]等人成功合成出不對稱雙分子(asymmetric dimer)，其單一分子就具有 9°C 左右的藍相溫度範圍。

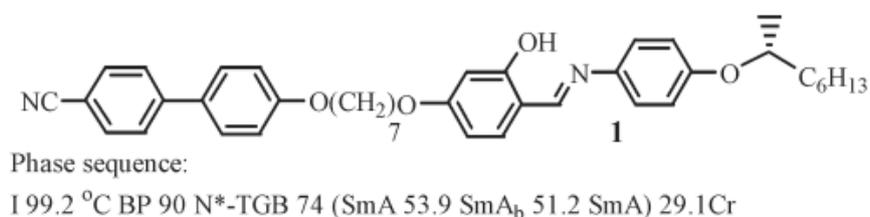


Fig.1-6-6.2 不對稱雙分子結構具有藍相液晶相。

近幾年來，由日本 Yoshizawa^[32] 團隊的研究中，開發出多種 T 型 (T-shaped) 的藍相液晶分子 (Fig.1-6-6.3)，這系列的 T 型分子中 (單一份中) 最寬廣的藍相溫度範圍約 13 度，同時也對此材料做為顯示器的一些光電量測也做了些研究 (Fig.1-6-6.4)。

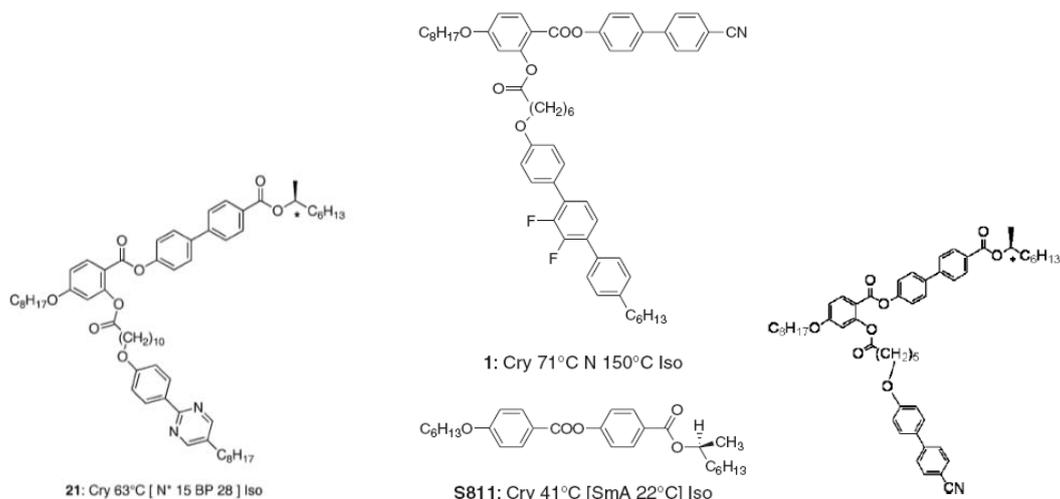


Fig.1-6-6.3 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子。

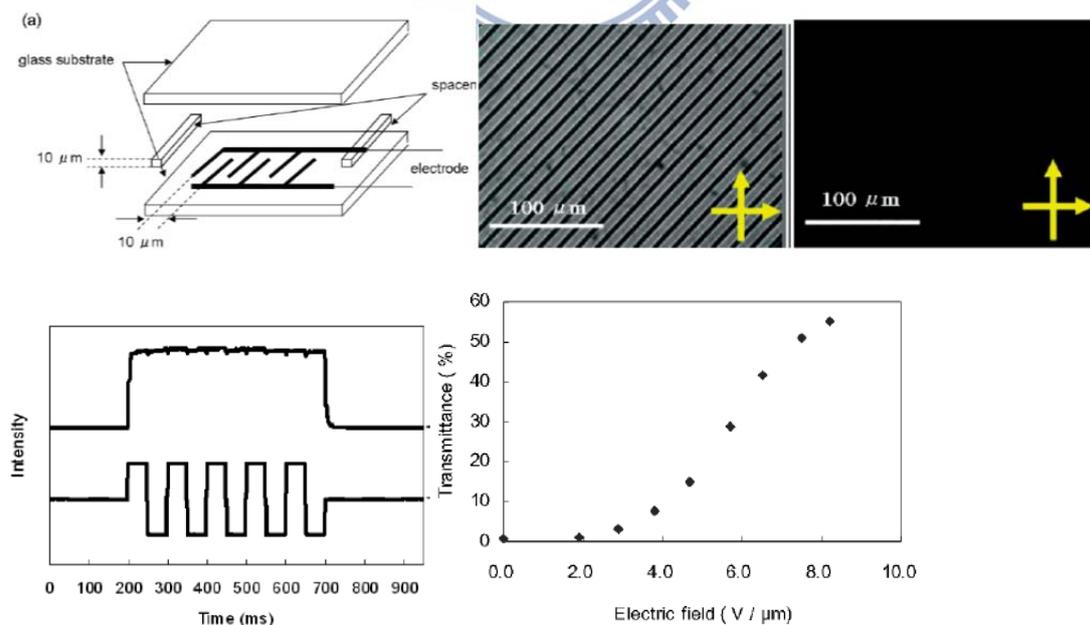


Fig.1-6-6.4 T 型藍相液晶分子之 LCD 模組顯示器光電量測。

1-6-7 三分子藍相液晶

Yoshizawa 等人在研究聯萘二酚類 U 型三分子液晶^[33]時，觀察到溫度範圍達到 30°C 的藍相。但是由於該分子黏度較大以及各向介電常數較小，導致應答速度較慢。

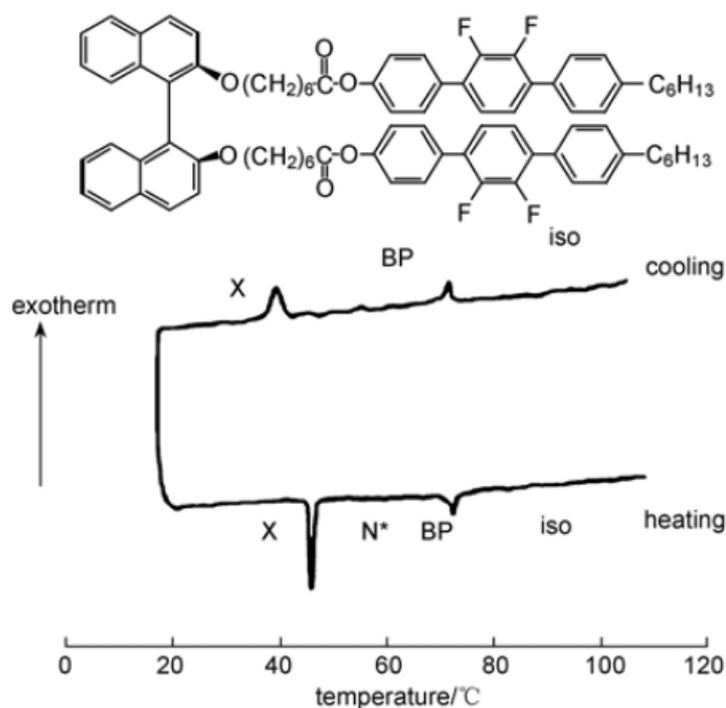


Fig.1-6-7.1 U 型藍相液晶分子結構及相圖

1-7 研究動機與分子設計

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。雙分子型液晶展現其在藍相的潛力，我們也嘗試合成對稱型雙分子液晶，但由於其對稱結構導致溶解度極差以及熔點偏高等問題。

為了解決以上問題，我們以不對稱雙分子取代對稱結構，引入含 CN 之聯苯，希望其高極性能降低驅動電壓，以及相似於 5CB 的分子結構，期待能獲得較寬廣的相列型液晶溫度範圍。兩端棒狀硬段以酯基、醚基連接 6 個碳鍊總數為奇數之軟鍊段連接，使其具有與彎曲型液晶相似之結構，藉此誘導出雙光軸。再於內部引入旋光中心或外部摻雜旋光分子，以誘導出藍相。

Covalent Dimer

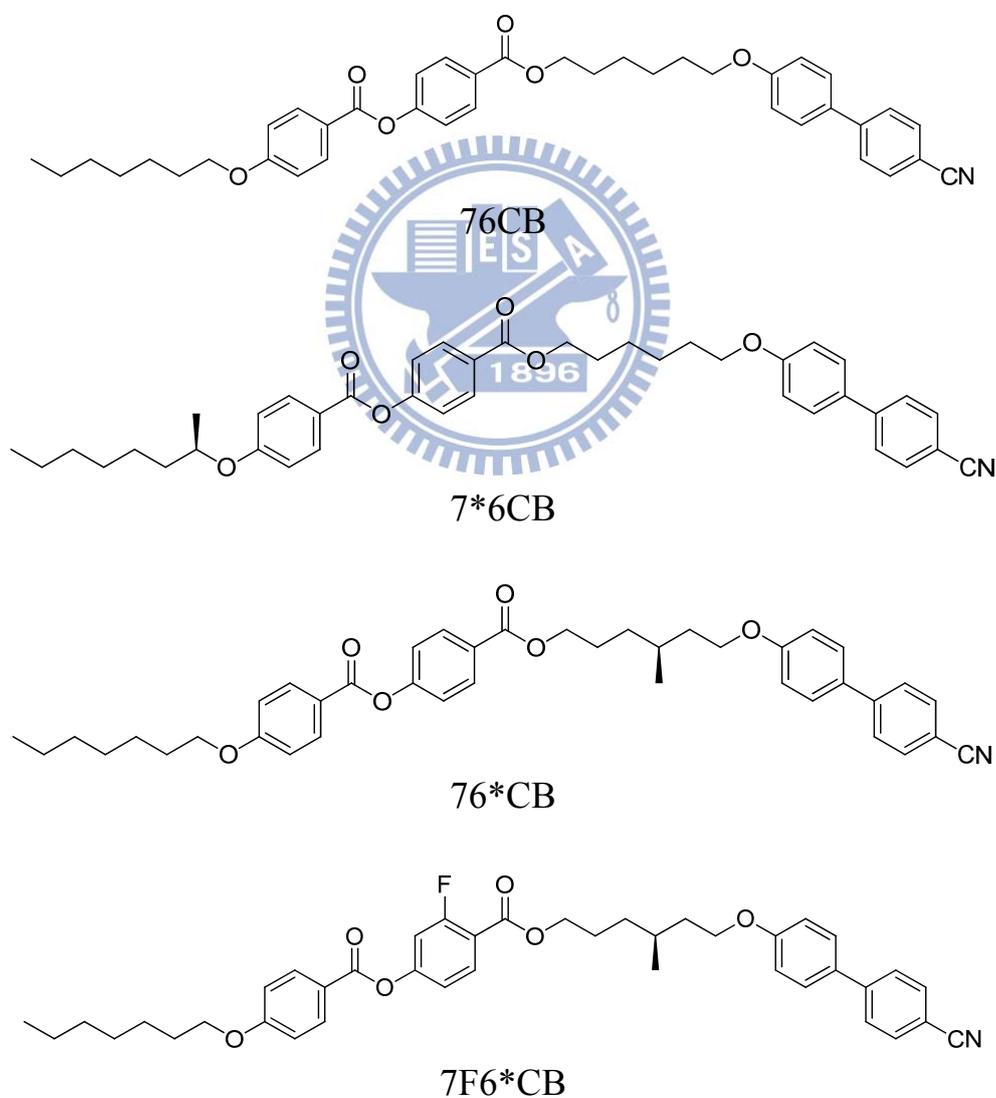


Fig.1-7.1 共價鍵雙分子結構

Chiral Dopant

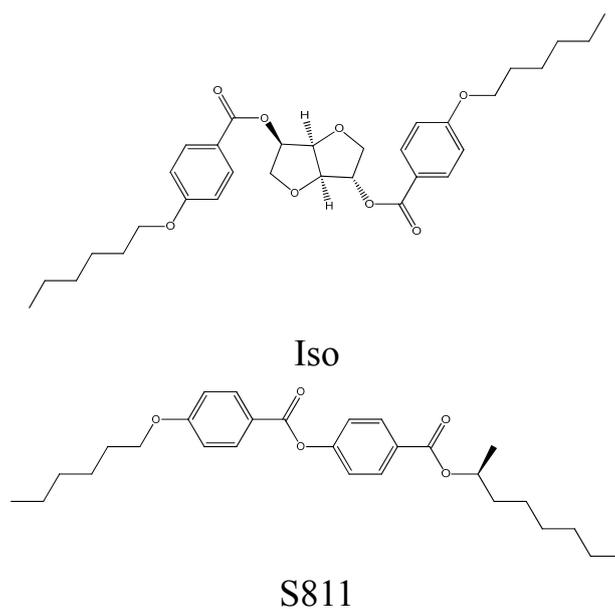


Fig.1-7.2 旋光摻雜體結構

為了研究氫鍵超分子對液晶的影響我們設計了一系列的羧基作為氫鍵提供者（H-bond donor）和吡啶基作為氫鍵受者（H-bond acceptor）。

H-bond acceptor

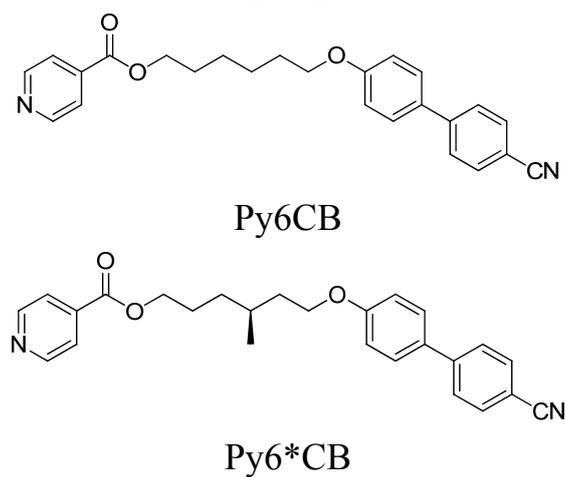


Fig.1-7.3 吡啶基分子結構

H-bond acceptor

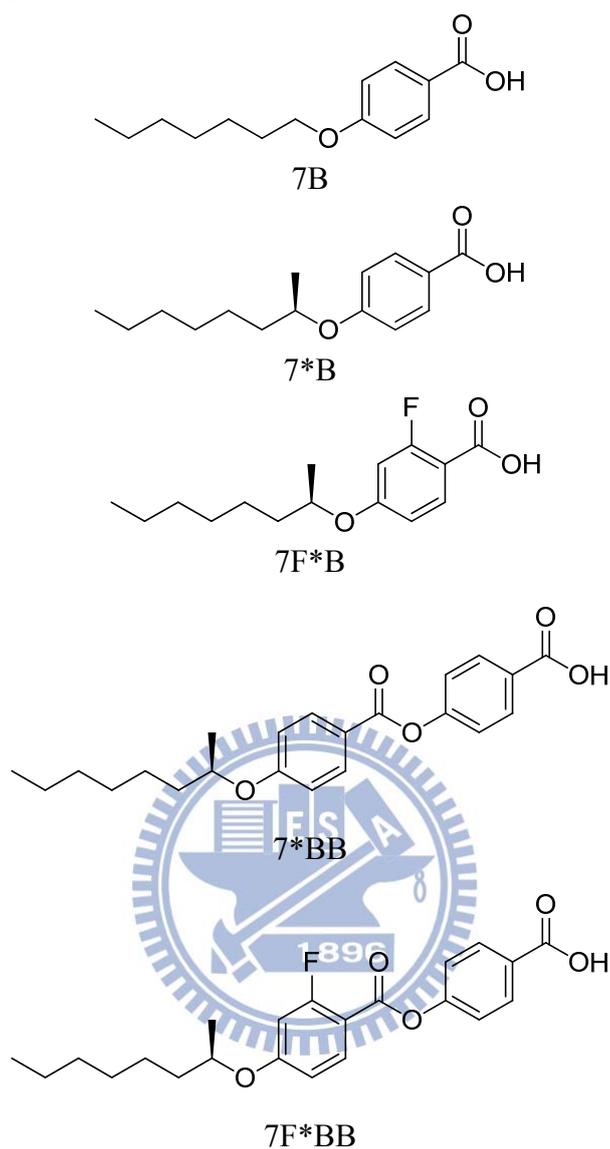


Fig.1-7.4 羧基分子結構

利用吡啶基與羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶，再以不同 mol 比例的吡啶基與羧基配對，探討其液晶性質。



第二章 實驗部份

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 ₂ CO 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 ₂ SO 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
(S)-(-)-β-Citronellol	100g	SAFC
Carbon tetrabromide, 98% (CBr ₄)	100g	Alfa Aesar

4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl	25g	TCI
1,6-Hexanediol	1000g	Lancaster
Sodium borohydride (NaBH ₄)	100g	Alfa Aesar
Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃)	500g	Aldrich

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
N,N-DIMETHYLFORMAMIDE	1L	TEDIA
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 CaH 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：Burker 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、紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

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

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

3、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

4、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。

5、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，稱重在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轉移（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器，例如：偏光顯微鏡（POM），X-ray 繞射等。

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

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

測量方法：取 3~5 mg 樣品置於加熱台加熱至等向性液體，以直徑 1 mm 之玻璃毛細管吸起，將玻璃管液晶樣品置於 X-ray 光源處，以加熱槍加熱至等向性液體狀態，再緩慢降溫至液晶相溫度並持溫，於持溫時照射 X-ray 約 180 秒，待完成後讀取負片並作成 2-D 繞射圖譜，觀察小角範圍有一尖銳特徵峰並在廣角範圍有非晶相散射（scattering），說明此溫度下樣品為層列相，由 Bragg's Law 計算得到 d -spacing，再由電腦模擬分子在共平面的長度 L ，經計算可得到傾斜角 (tilt angle) $\theta = \cos^{-1}(d/L)$ 。

7、數位示波器（Digital Oscilloscope）

型號：Tektronix TDS-3012B

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

型號：Tektronix AFG 3021

9、光檢測計 (Silicon Photodiode)

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

10、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

11、直流電源供應器 (DC Power Supply)

型號：Keithley 2400

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

型號：固緯電子公司-自組裝

13、加熱台 (Hot Plate)

型號：Corning PC-420D

14、高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

15、超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

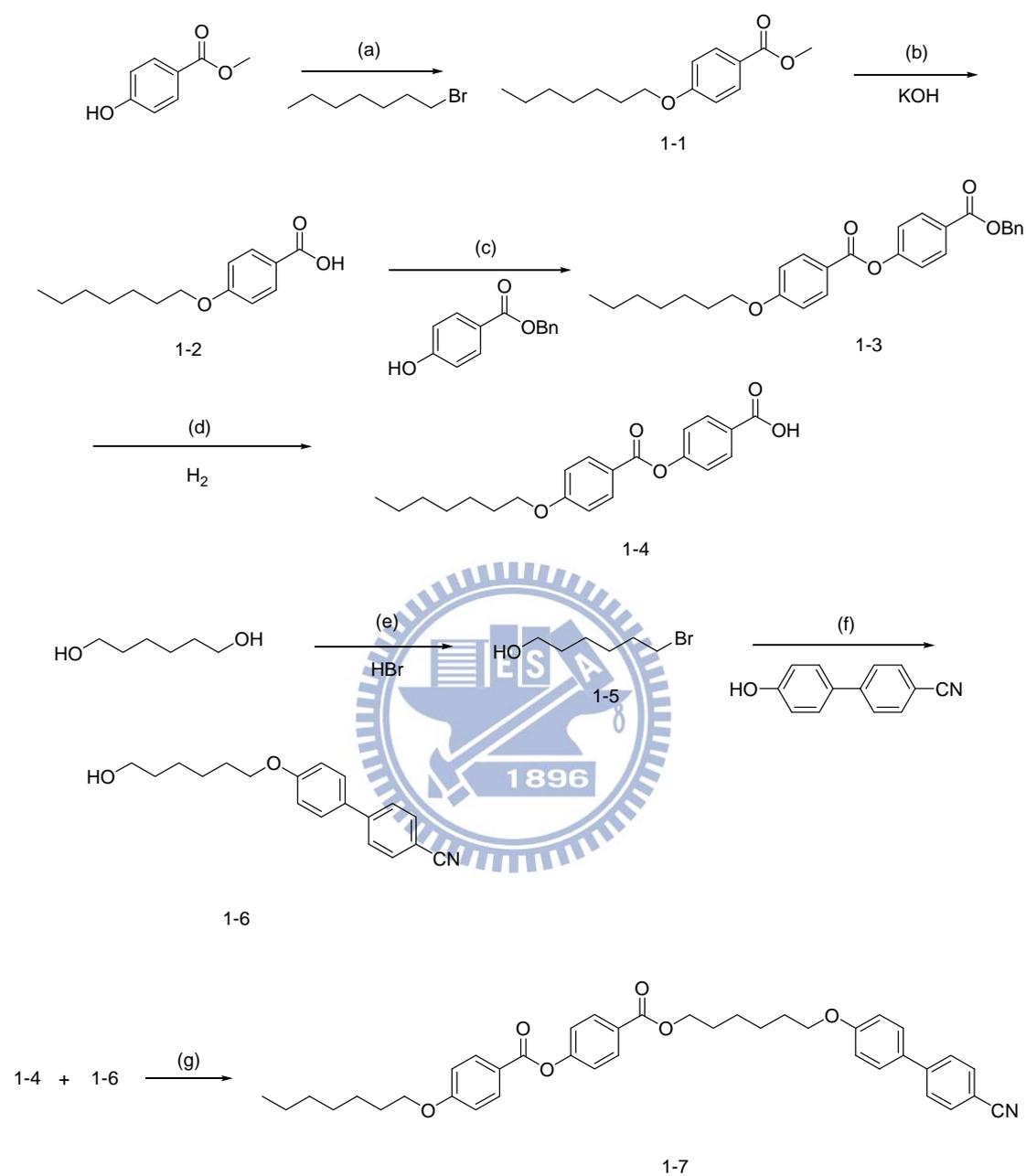
16、IPS 液晶空盒 (Cell)

由奇美電子提供之 IPS Cell 線寬 4 μ m 線距 4 μ m

17、真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

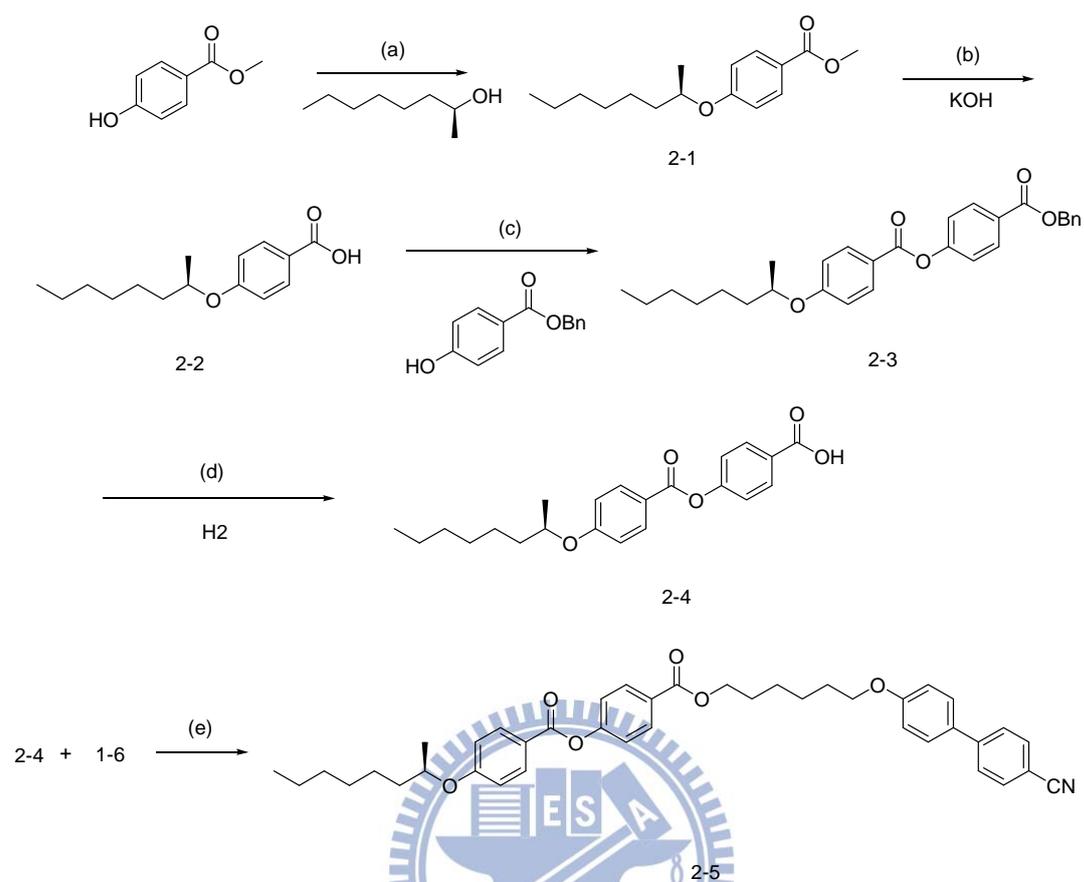
2-3 合成流程

Scheme I



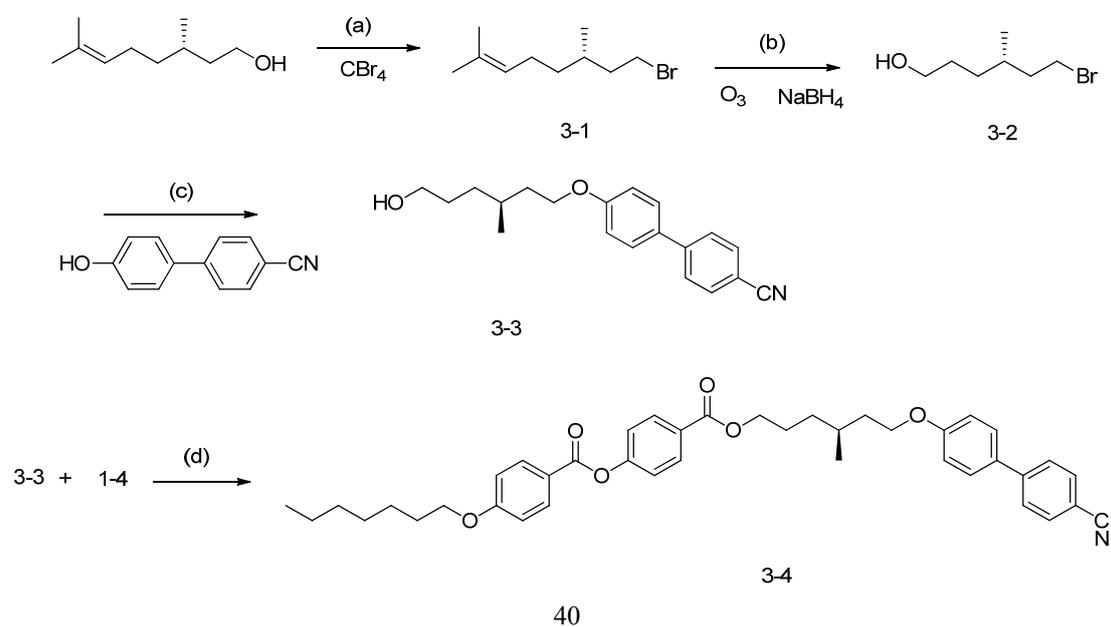
Reagent : (a) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux (b) methanol , reflux (c) DCC , DMAP , DCM , r.t (d) 10%wt Pd-C , THF , r.t (e) toluene , reflux (f) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux (g) DCC , DMAP , DCM , r.t

Scheme II



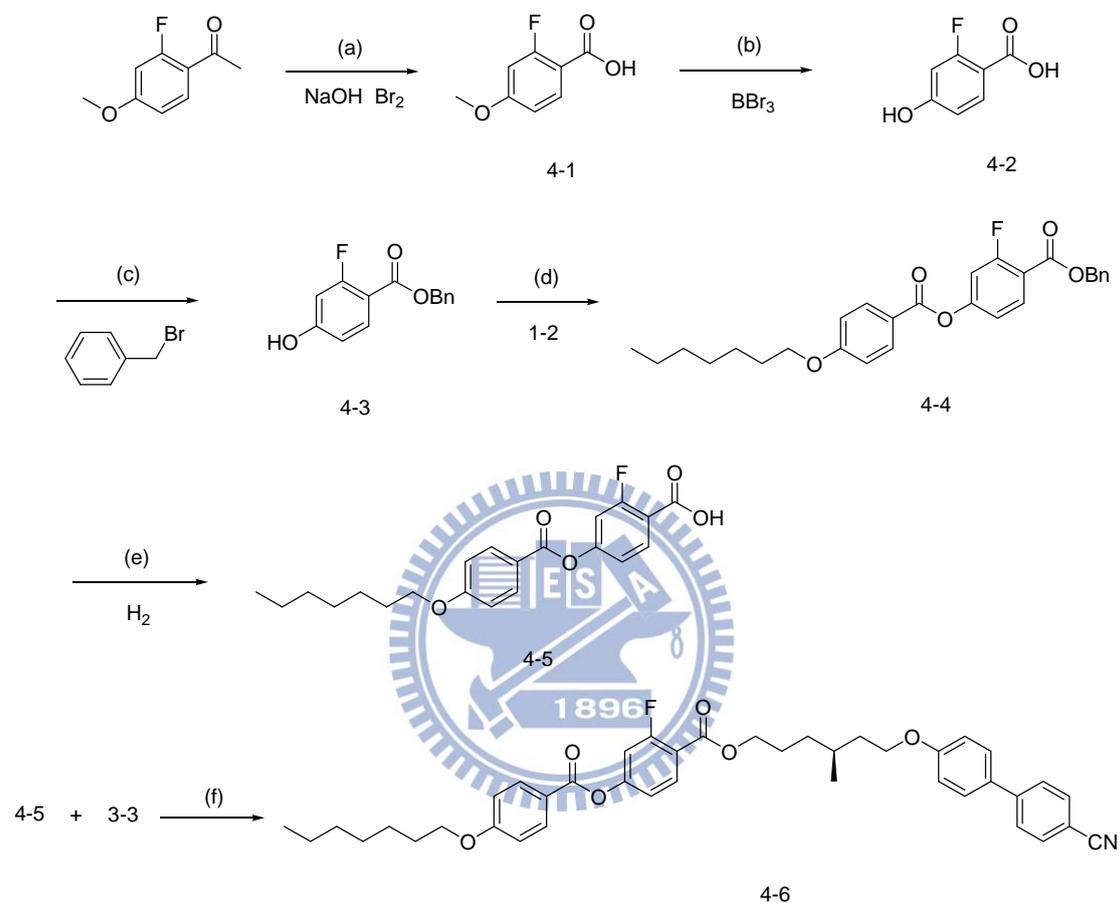
Reagent : (a) PPh₃ , DIAD , THF (b) methanol , reflux (c) DCC , DMAP , DCM , r.t (d) 10%wt Pd-C , THF , r.t (e) DCC , DMAP , DCM , r.t

Scheme III



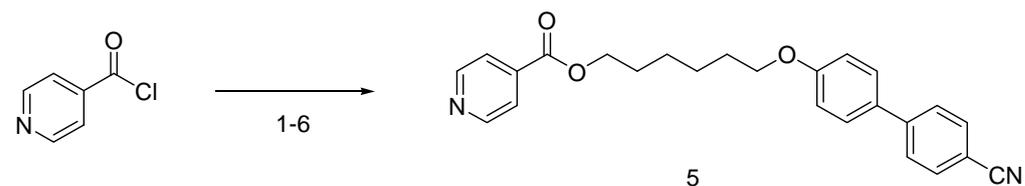
Reagent : (a) PPh_3 , DCM , 0°C (b) methanol , -15°C (c) K_2CO_3 , KI , acetone , reflux (d) DCC , DMAP , DCM , r.t

Scheme IV



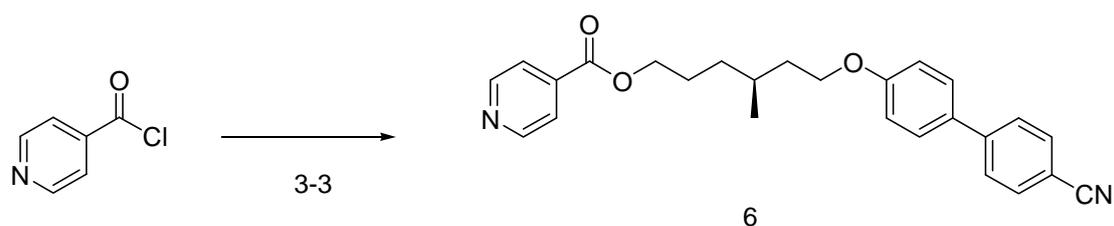
Reagent : (a) H_2O , 1,4-Dioxane , r.t (b) DCM , r.t (c) Na_2CO_3 , DMF , r.t (d) DCC , DMAP , DCM , r.t (e) 10%wt Pd-C , THF , r.t (f) DCC , DMAP , DCM , r.t

Scheme V



Reagent : Et_3N , DCM , r.t

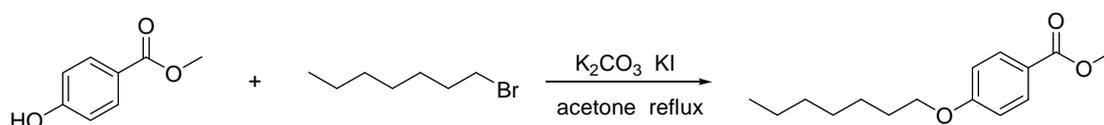
Scheme VI



Reagent : Et₃N , DCM , r.t

2-4 合成步驟

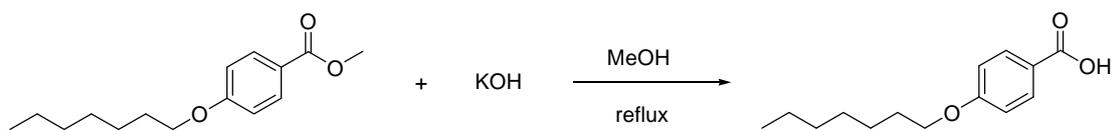
methyl 4-(heptyloxy)benzoate , 1-1



將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 acetone 攪拌溶解，再加入 K₂CO₃(13.6 g, 98.6 mmol)和少許 KI，然後慢慢滴入 1-bromohexane(8.13 g, 49.3 mmol) 加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑，再用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮去除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 沖提，得到純白色固體，產率 90%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.95 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 6.87 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 3.98 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 3.86(s, 3H, -OCH₃), 1.77-1.24 (m, 10H, -CH₂), 0.86 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

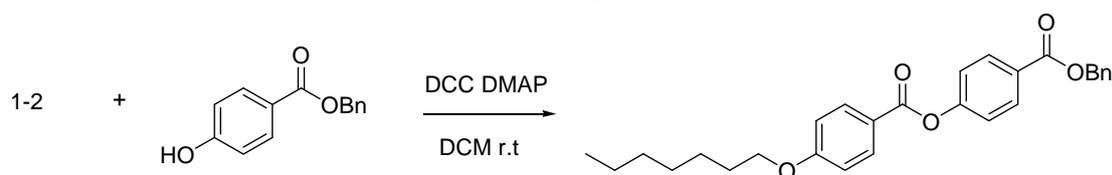
4-(heptyloxy)benzoic acid, 1-2



將化合物 1-1 (3.68 g, 15.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL MeOH 攪拌溶解，將 KOH (2.5g, 44.67mmol) 溶於 20mL H₂O 中倒入，加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑。倒入 200mL H₂O，慢慢滴入鹽酸，有白色固體析出，直到 PH 值約為 3，靜置半小時，過濾得白色固體。將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，最後以 MeOH 再結晶，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 7.85 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 6.98 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 4.01 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 1.74-1.66 (m, 10H, -CH₂), 0.84 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

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



將化合物 1-2 (5g, 21 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (4g, 17.5 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.33g, 2.65 mmol)，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。加入 250 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (7.25g, 35 mmol)，於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物

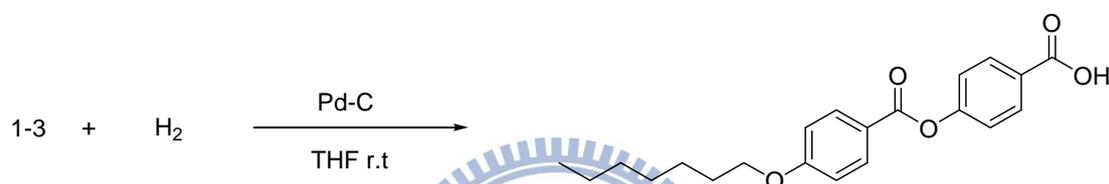
dicyclohexylurea (DCU), 以 DCM 洗滌。再用 H₂O 和 DCM 萃取，

取有機層加入 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel

管柱層析純化，用 *n*-hexane/DCM 沖提，得到白色固體，產率 85%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) 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=8.4Hz, 2H, Ar-H), 5.36 (s, 2H, -OCH₂), 4.10 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂), 1.41-1.25 (m, 8H, -CH₂), 0.86 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃).

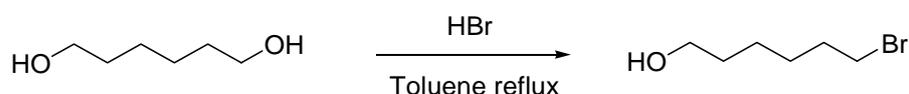
4-(4-(heptyloxy)benzyloxy)benzoic acid, 1-4



將化合物 **1-3** (10g, 22 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 10%wt Pd-C (1 g) 催化劑，攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 13 小時。以 TLC 片點片確認反應。以 Celite 過濾 Pd-C 再以 THF 洗滌，濃縮乾燥。最後運用 *n*-hexane/DCM 再結晶，過濾烘乾得白色固體，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.35-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂), 1.41-1.25 (m, 8H, -CH₂), 0.86 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃).

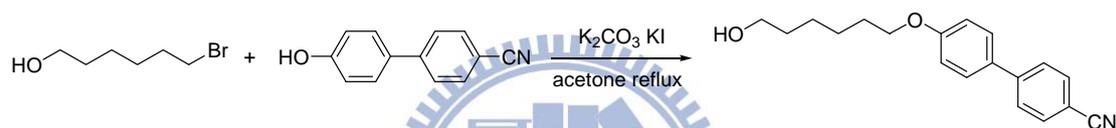
6-bromohexan-1-ol, 1-5



將化合物 hexane-1,6-diol (10g, 84.67mmol)與 HBr (8.12g, 101.6mmol)置於 500mL 圓底燒瓶中，加入 200mL Toluene 做為溶劑，攪拌均勻並加熱迴流，反應約 5 小時。運用 TLC 片點片確認反應。以迴旋濃縮除去溶劑，最後藉由 silica gel 管柱層析純化以 n-hexane/EA 沖提，迴旋濃縮得透明液體。產率 97%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3.71 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.53 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 1.81-1.42 (m, 8H, $-\text{CH}_2$)

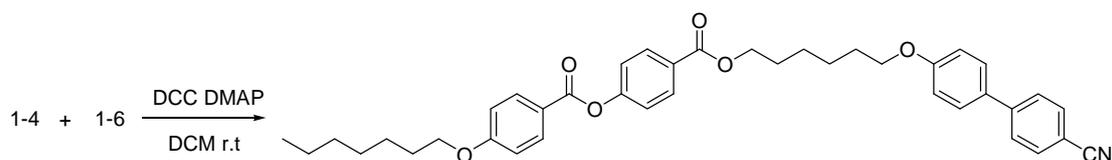
4'-((6-hydroxyhexyl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile, 1-6



將化 4'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (3g, 15.37mmol)、 K_2CO_3 (6.36g, 46.12mmol)和少許 KI 置於 500mL 原底燒瓶中，加入 200mL acetone 加熱迴流攪拌 1 小時，加入化合物 1-5 (4.15g, 23.07mmol)，反應約 18 小時，溶液由透明淡黃轉為白色混濁，以 TLC 片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑，再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮去除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/EA 沖提，得白色固體，產率 91%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.86 (t, $J=8.9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.66 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $J=9.1\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.15 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.61(t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 1.82-1.47 (m, 8H, $-\text{CH}_2$)

**6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl
4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 1-7**



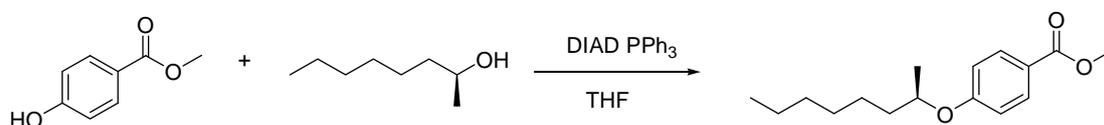
取化合物 1-4 (2.9g, 8.13mmol)與 1-6 (2g, 6.78mmol)以及催化物 DMAP (0.083g, 0.68mmol)置於 250mL 雙頸瓶中，預抽真空一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 100 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (4.2g, 20.36mmol)，於室溫下反應約 6 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 DCM 沖提，得到白色固體。最後用 DCM 與 MeOH 再結晶。產率 67%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.11 (t, $J=8.8\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.81 (t, $J=8.9\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.72 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.41 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.25 (d, $J=9.1\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.13 (d, $J=8.94\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.41 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.13 (m, 4H, $-\text{OCH}_2$), 1.94-1.37 (m, 18H, $-\text{CH}_2$), 0.91 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{40}\text{H}_{43}\text{NO}_6$ (633.31) Calcd : C%=75.80 H%=6.84 N%=2.21

Found : C%=75.45 H%=6.82 N%=2.50

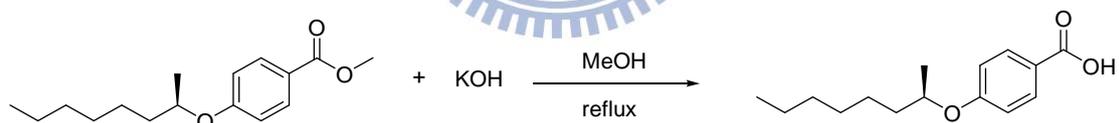
(R)-methyl 4-(octan-2-yloxy)benzoate, 2-1



將 methyl 4-hydroxybenzoate (4.0g, 26.2mmol)、(S)-octan-2-ol (3g, 23.0mmol)與 PPh₃ (10g, 38.1mmol)置於 250mL 雙頸瓶中，抽真空 1 小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。注入 100mL dry THF 溶解攪拌，在冰浴下注入 DIAD (8g, 39.5mmol)。於室溫反應 10 小時，以 TLC 片點片確認反應。迴旋濃縮去除溶劑，以 H₂O/DCM 萃取，取有機層加 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮去除溶劑。最後以 silica gel 管柱層析純化，以 *n*-hexene/EA 沖提，得白色液體，產率 75%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.97(d, J=8.4Hz, 2H,Ar-H), 6.87 (d, J=8.4Hz, 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=6.3Hz, 3H, -CH₃)

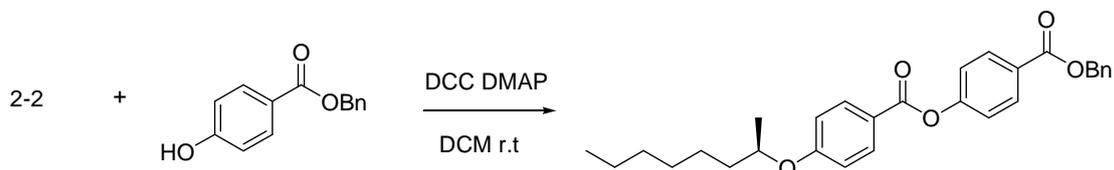
(R)-4-(octan-2-yloxy)benzoic acid, 2-2



將化合物 2-1 (3g, 11.3mmol)置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 的 MeOH 攪拌溶解，再將 KOH (1.7g, 30.1mmol)溶於 20mL H₂O 中加入，加熱迴流反應 8 小時，運用 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑。倒入 200mL H₂O，慢慢滴入鹽酸，有白色固體析出，直到 PH 值約為 3，靜置半小時，過濾得白色固體。將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，最後以 MeOH 再結晶，產率 95%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.04 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 6.92 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.47 (t, 1H, -OCH), 1.71-1.57 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.42-1.25 (m, 11H, $-\text{CH}_2$), 0.88(t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

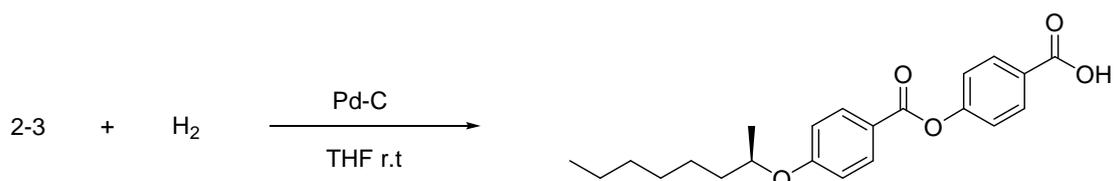
(R)-benzyl 4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 2-3



將化合物 2-2 (2.5g, 10mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.1g, 9.2mmol)、以及催化劑 DMAP (0.06g, 0.5mmol)，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。加入 250 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC，於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 DCM 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/DCM 當沖提液，得到白色固體，產率 85%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.14 (t, $J=8.4\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.44-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.27-7.25 (m, 3H, Ar-H), 6.94 (m, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{-Ph}$), 4.45 (m, 1H, -OCH), 1.71-1.59 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.42-1.25 (m, 11H, $-\text{CH}_2$), 0.88 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

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

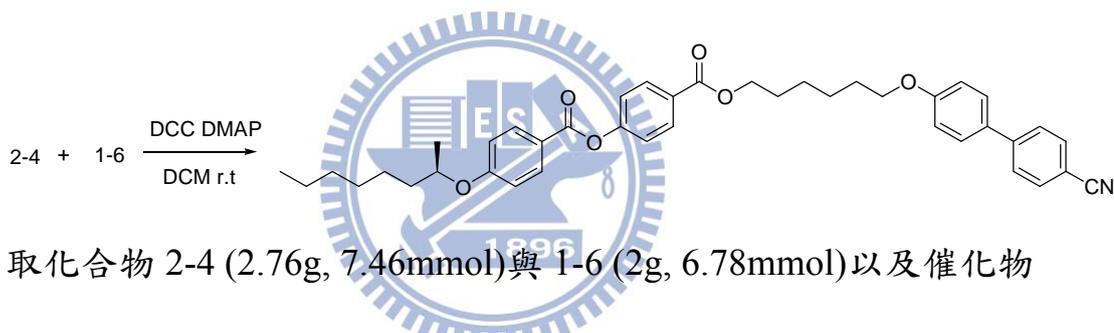


將化合物 2-3 (2.8g, 6.1mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，以 100 mL

的 THF 溶解，加入 10% Pd-C (0.3g) 催化劑，攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 12 小時。以 TLC 片點片確認反應。以 Celite 過濾 Pd-C 再以 THF 洗滌，濃縮乾燥。最後運用 *n*-hexane/DCM 再結晶，過濾烘乾得白色固體，產率 95 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.13 (q, $J=8.3\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.32 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 6.92 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.46 (m, 1H, -OCH), 1.75-1.60 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 1.43-1.27 (m, 11H, $-\text{CH}_2$), 0.86 (t, 3H, $J=6.3\text{Hz}$, $-\text{CH}_3$)

**(R)-6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl
4-((4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 2-5**



DMAP (0.12g, 1.01mmol) 置於 250mL 雙頸瓶中，預先抽真空約一小時，在氫氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 100 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (2.09g, 10.17mmol)，於室溫下反應約 6 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 DCM 沖提，得到白色固體。最後用 DCM 與 Methanol 再結晶。產率 67%。

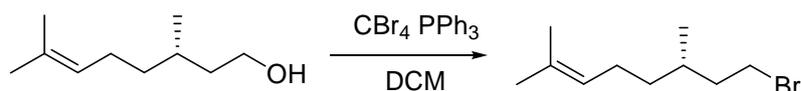
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.21 (m, 4H, Ar-H), 7.72 (t, $J=8.9\text{Hz}$, 4, Ar-H), 7.63 (d, 8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H,

Ar-H), 7.12 (d, J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 4.5 (m, 1H, -OCH), 4.42 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 4.14 (t, J=6.3Hz, 4H, -OCH₂), 1.91-1.36 (m, 21H, -CH₂), 0.92 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

EA for C₄₁H₄₅NO₆(647.32) Calcd : C%=76.02 H%=7.00 N%=2.16

Found : C%=75.93 H%=7.17 N%=2.18

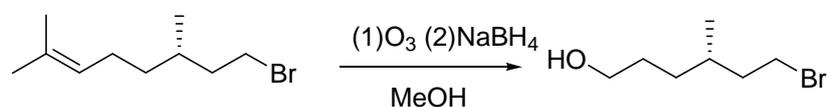
(S)-8-bromo-2,6-dimethyloct-2-ene, 3-1



將(S)-3,7-dimethyloct-6-en-1-ol (5g, 32.02mmol)、CBr₄ (12.59g, 38.42mmol)置入 500mL 圓底燒瓶中，加入 200mL dry DCM 溶解攪拌，取 PPh₃ (10g, 38.42mmol)溶於 30mL DCM 在冰浴下慢慢滴入，反應維持在 0°C 2 小時，靜置室溫 2 小時，用 TLC 片點片確認反應，迴旋濃縮去除溶劑得澄色液體。最後用 silica gel 管柱層析純化，以 *n*-hexene 沖提，得到透明液體。產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 5.22 (t, 1H, -C-H), 3.41 (t, 2H, -CH₂Br), 2.02-1.51 (m, 9H, -CH₂, -CH), 1.12(d, J=6.2Hz, 3H, -CH₃)

(S)-6-bromo-4-methylhexan-1-ol, 3-2



將化合物 3-1 (5g, 22.93mmol)置於 250mL 圓底燒瓶中，加入 100mL MeOH 溶解，溫度維持在-15°C 通入 O₃，反應約 30 分鐘，溶液由透明轉淡黃，以 TCL 片點片確認反應。加入 NaBH₄ (0.88g, 22.93mmol)此時溶液變為透明，靜置室溫攪拌 2 小時。加入 40g 冰

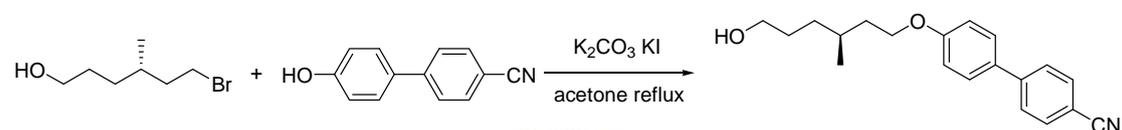
塊與 3mL H₂SO₄，以 H₂O 和 chloroform 萃取，取有機層加入 MgSO₄

除水。最後用 silica gel 管柱層析純化，以 *n*-hexene/EA 沖提，得透明

液體。產率 73%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3.81 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 3.42 (t, 2H, -OCH₂Br), 1.81-1.21 (m, 7H, -CH₂), 1.13 (d, J=6.2Hz, 3H, -CH₃)

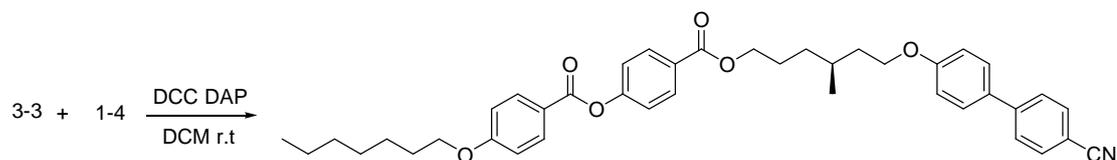
(S)-4'-((6-hydroxy-3-methylhexyl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile, 3-3



將化 4'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (2g, 10.25mmol)、K₂CO₃ (4.4g, 31.9mmol)和少許 KI 置於 500mL 原底燒瓶中，加入 200mL acetone 加熱迴流攪拌 1 小時，加入化合物 3-2 (2.4g, 12.37mmol)，反應約 21 小時，反應結束後溶液由透明淡黃轉為黃色混濁，以 TLC 片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑，再用 H₂O 和 DCM 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/EA 沖提，得黃色固體，產率 74%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.83 (t, J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.61 (d, J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.21(d, J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 4.23 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 4.12(t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 1.82-1.24 (m, 7H, -CH₂), 1.11 (d, J=6.2Hz, 3H, -CH₃)

**(S)-6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl
4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 3-4**



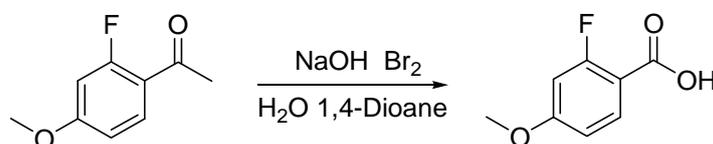
取化合物 3-3 (2g, 6.47mmol) 與 1-4 (2.77g, 7.78mmol) 以及催化物 DMAP (0.12g, 0.98mmol) 置於 250mL 雙頸瓶中，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 100 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (4g, 19.39mmol)，於室溫下反應約 6 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 DCM 沖提，得到白色固體。最後用 DCM 與 Methanol 再結晶。產率 67%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.21 (t, $J=8.8\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.81 (s, 4H, Ar-H), 7.62 (d, $J=8.8\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.23 (d, $J=9.1\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $J=8.9\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.31 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.12 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 4H, $-\text{OCH}_2$), 1.79-1.28 (m, 17H, $-\text{CH}_2$), 1.02 (d, $J=6.2\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.98 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{NO}_6$ (647.32) Calcd : C%=76.02 H%=7.00 N%=2.16

Found : C%=75.98 H%=7.14 N%=2.26

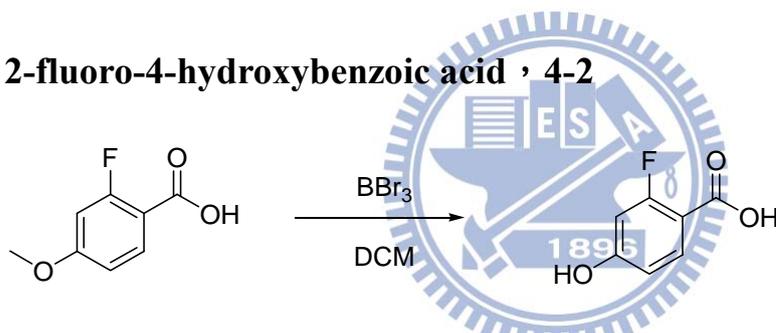
2-fluoro-4-methoxybenzoic acid, 4-1



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 (3.57g, 89.3 mmol) 和適量 H₂O 溶解，然後慢慢滴入 Br₂ (4.75g, 29.8 mmol) 之後一起緩慢在冰浴下加入圓底燒瓶內。於室溫反應，以 TLC 片點片確認反應。利用 H₂O 和 DCM 萃取，取水層加入 HCl 溶液直到 PH=3 為止，過濾得白色固體，產率 90%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.88 (d, J=8.7Hz, 1H, Ar-H), 7.83-7.78 (m, 1H, Ar-H), 7.02 (t, 1H, Ar-H), 3.97(s, 3H, -OCH₃)

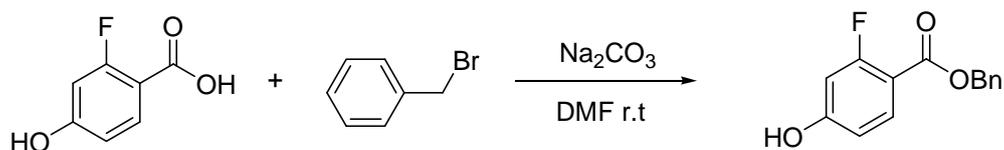
2-fluoro-4-hydroxybenzoic acid, 4-2



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，加入 30 mL DCM，於 -78 °C 下加入 BBr₃ (14.4g, 57.6 mmol)，反應靜置至室溫約 12 小時。以 2N NaOH 溶液終止反應，至溶液澄清，加入 HCl 溶液至中性為止，用 EA 萃取，取有機層以 MgSO₄ 除水，真空旋轉濃縮得白色固體，產率 99%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) : 7.62-7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (t, J=8.8Hz, 2H, Ar-H)

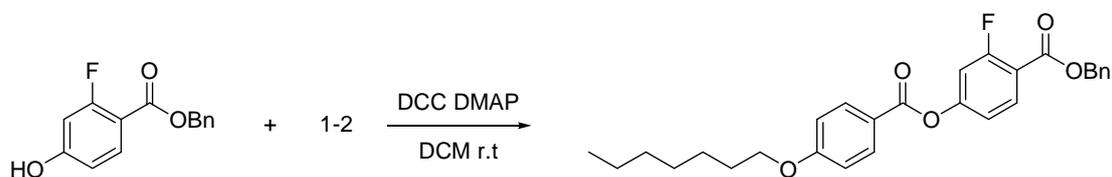
benzyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate, 4-3



將化合物 4-2 (4g, 25.64mmol) 與 Na_2CO_3 (2.85g, 26.9mmol) 置於 250mL 圓底燒瓶中，加入 50mL DMF 做為溶劑攪拌 2 小時，溶液轉為黃色混濁再慢慢滴入 benzyl bromide (4.58g, 26.95mmol)，於室溫攪拌 7 小時，以 TCL 片點片確認反應。將溶液倒入 200mL H_2O 中以 30 mL ether 分次萃取，再用 H_2O 與 ether 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮去除溶劑，最後用 silica gel 管柱層析純化，以 *n*-hexene/EA 沖提得白色固體。產率 84%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.76 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.74 (s, 1H, Ar-H), 7.5-7.4 (m, 5H, Ar-H) 7.06 (m, 1H, Ar-H), 5.26 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$)

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

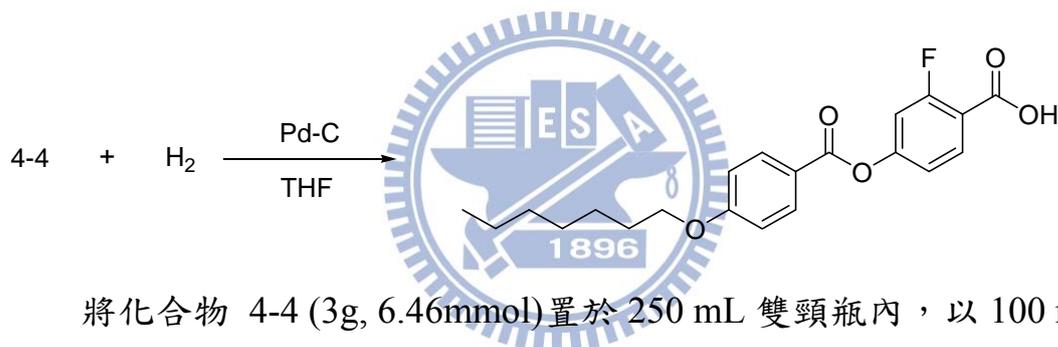


將化合物 4-3 (3g, 12.2mmol)、1-2 (3.18g, 13.47mmol) 以及催化劑 DMAP (0.22g, 1.83mmol)，置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次。加入 250 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (7.6g, 36.83mmol)，於室溫下反應約 16 小時。以

TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 DCM 洗滌。再用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/DCM 當沖提液，得到白色固體，產率 85 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.11 (d, J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (t, J=8.7Hz, 1H, Ar-H), 7.44-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.32-7.22 (m, 3H, Ar-H), 6.74 (m, 1H, Ar-H), 6.65 (m, 1H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, -CH₂Ph), 4.01 (t, J=6.4, 2H, -OCH₂), 1.72-1.31 (m, 10H, -CH₂), 1.02 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

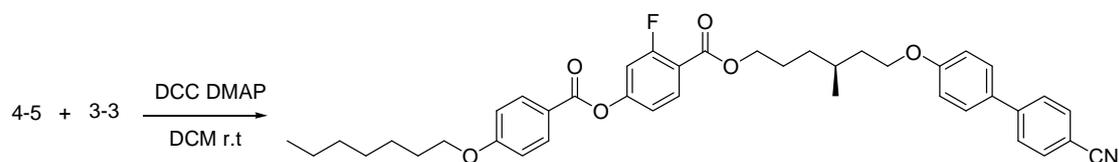
2-fluoro-4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 4-5



將化合物 4-4 (3g, 6.46mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，以 100 mL THF 溶解，加入 10 wt% Pd-C (0.3g) 催化劑，攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 15 小時。運用 TLC 片點片確認反應。以 celite 過濾 Pd-C 再以 THF 洗滌，濃縮乾燥。最後運用 *n*-hexane/DCM 再結晶，過濾烘乾得白色固體，產率 92 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.17 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (t, J=8.6Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 6.77 (m, 1H, Ar-H), 6.68 (m, 1H, Ar-H), 4.03 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 1.47-1.27 (m, 10H, -CH₂), 0.86 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

**(S)-6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl
2-fluoro-4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 4-6**



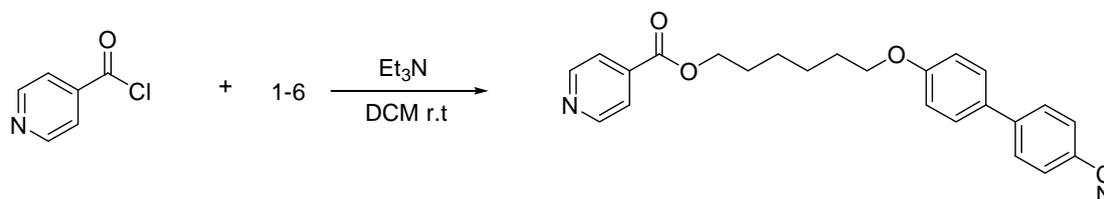
取化合物 4-5 (2g, 5.35mmol)與 3-3 (1.82g, 5.89mmol)以及催化物 DMAP (0.098g, 0.8mmol)置於 250mL 雙頸瓶中，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 100 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (3.31g, 16.04mmol)，於室溫下反應約 6 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 DCM 沖提，得到白色固體。最後用 DCM 與 Methanol 再結晶。產率 67%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.17 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 8.01 (t, $J=8.3\text{Hz}$, 1H, Ar-H), 7.72 (t, $J=8.7\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.51 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (m, 6H, Ar-H), 4.41 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.09 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 4H, $-\text{OCH}_2$), 2.11-1.23 (m, 17H, $-\text{CH}_2$), 1.02 (d, $J=6.2\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.91 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{FNO}_6$ (665.32) Calcd : C%=73.96 H%=6.66 N%=2.10

Found : C%=73.67 H%=6.55 N%=2.20

6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl isonicotinate, 5



將 isonicotinoyl chloride (1.44g, 8.15) 與化合物 1-6 (2g, 6.78mmol) 置於 250mL 雙頸瓶中，抽真空 1 小時，在氮氣系統下進行抽灌動作三次，注入 100mL dry DCM 攪拌均勻，再注入 2.36mL Et₃N 此時產生白色氣體，反應約 3 小時，以 TCL 片點片確認反應。迴旋濃縮除去溶劑，以 silica gel 管柱層析純化，以 *n*-hexene/EA 沖提，得到白色固體。產率 70%。

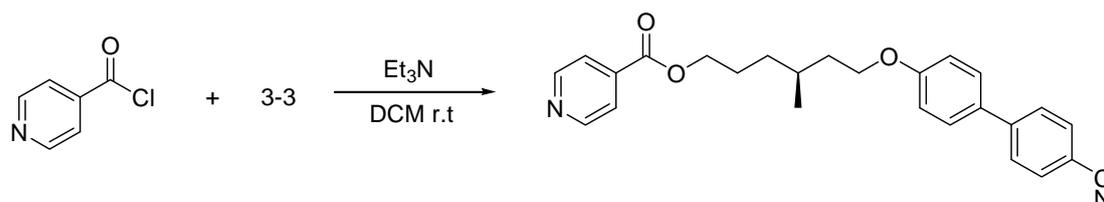
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.96 (d, J=4.21Hz, 2H, Ar-H), 7.81 (d, 4.2Hz, 2H, Ar-H), 7.66 (q, J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.41 (d, J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 4.43 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 4.11 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 1.82 (m, 4H, -CH₂), 1.61 (m, 4H, -CH₂-)

EA for C₂₅H₂₄N₂O₃(400.18) Calcd : C%=74.98 H%=6.04 N%=7.00

Found : C%=74.97 H%=6.29 N%=7.01

(S)-6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl isonicotinate, 6

6



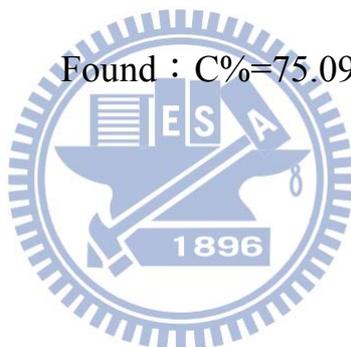
將 isonicotinoyl chloride (1.38g, 7.75mmol) 與化合物 3-3 (2g,

6.47mmol)置於 250mL 雙頸瓶中，抽真空 1 小時，在氮氣系統下進行抽灌動作三次，注入 100mL dry DCM 攪拌均勻，再注入 3mL Et₃N 此時產生白色氣體，反應約 4 小時，以 TCL 片點片確認反應。迴旋濃縮除去溶劑，以 silica gel 管柱層析純化，以 *n*-hexene/EA 沖提，得到淡黃色固體。產率 63%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO) δ (ppm) : 8.77 (d, J=4.2Hz, 2H, Ar-H), 7.91 (m, 6H, Ar-H), 7.69 (d, J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, J=8.9Hz, 2H, Ar-H), 4.41 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 4.01(t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 1.82-1.21 (m, 7H, -CH₂), 1.13 (d, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

EA for C₂₆H₂₆N₂O₃(414.19) Calcd : C%=75.34 H%=6.32 N%=6.76

Found : C%=75.09 H%=6.44 N%=6.69





第三章 結果與討論

3-1 共價鍵雙分子 76CB

我們成功合成出一系列共價鍵不對稱雙分子液晶。為鑑定液晶相主要以光學顯微鏡 (POM) 為主要方法。結構鑑定則以核磁共振光譜(NMR)、紅外光光譜儀(FR-IR)、元素分析儀(EA)鑑定之。

3-1-1 紅外線光譜分析

紅外線光譜儀是鑑定結構與官能基的重要工具，當有機分子的振動頻率與紅外光頻率相同時會被吸收，利用此特徵我們可以鑑定特定官能基的存在。在此我們利用紅外線光譜儀來鑑定 CN 官能基的存在。

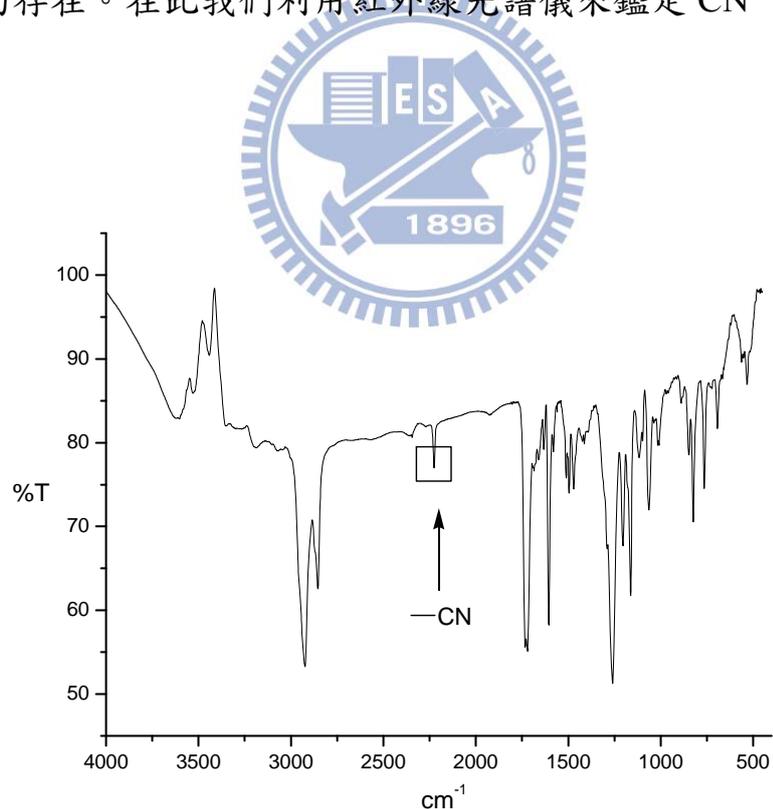


Fig. 3-1-1.1 76CB 之 FT-IR 光譜

由 Fig.3-1-1.1 中在 2226 cm^{-1} 有一波峰，為 CN 之特徵峰，故可由此證明所合成出的化合物含有 CN 的官能基存在。

3-1-2 POM 觀察

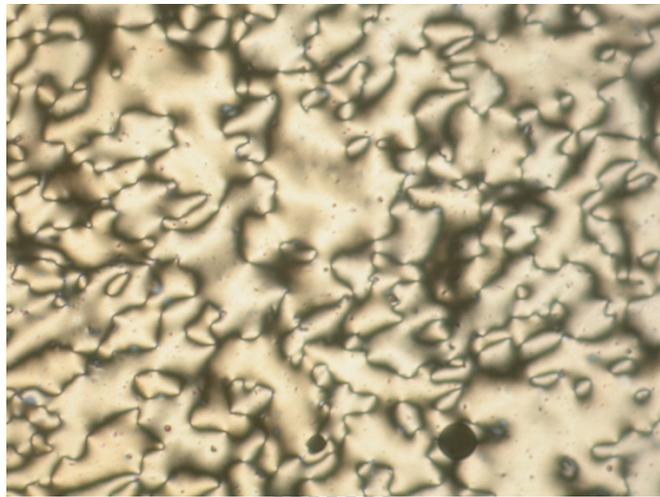
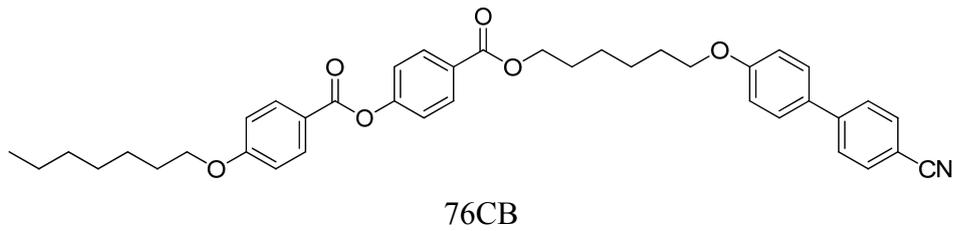


Fig.3-1-2.1 76CB 在 106°C 之 POM



Fig.3-1-2.2 76CB 在 86°C 之 POM

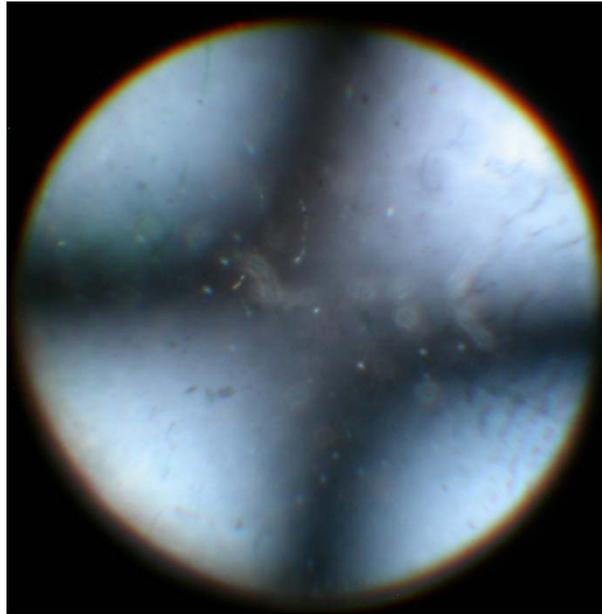


Fig.3-1-2.3 76 之 conoscope 照片

由 POM 觀察化合物 76CB 的紋理圖皆為向列型液晶且皆為兩瓣紋理，看不到四瓣的紋理，在輔以 conoscope 來證明此為雙光軸的向列型液晶。



3-1-3 X-ray 繞射

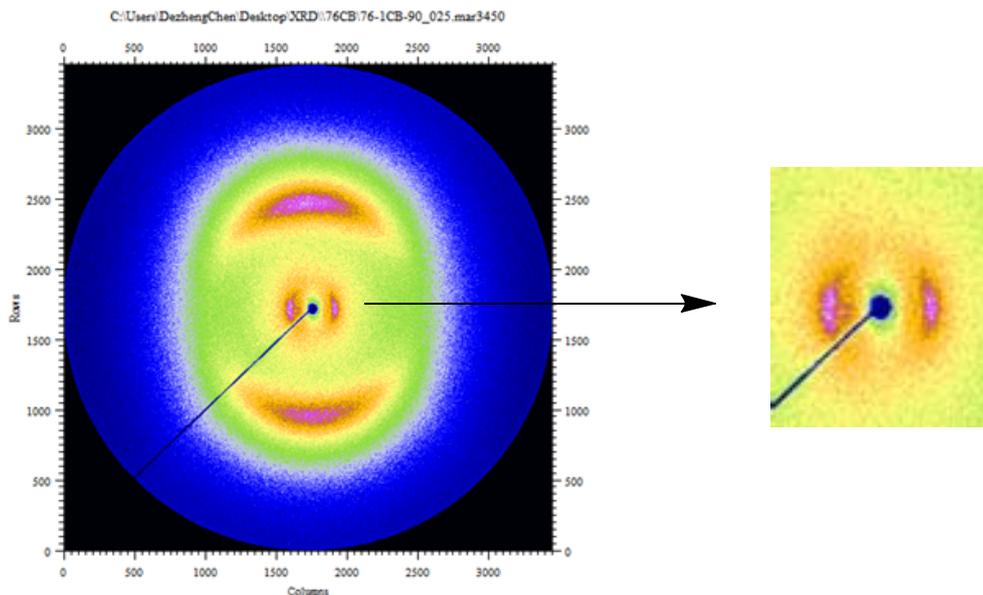


Fig.3-1-3.1 76CB 在 90°C 之 X-ray 繞射

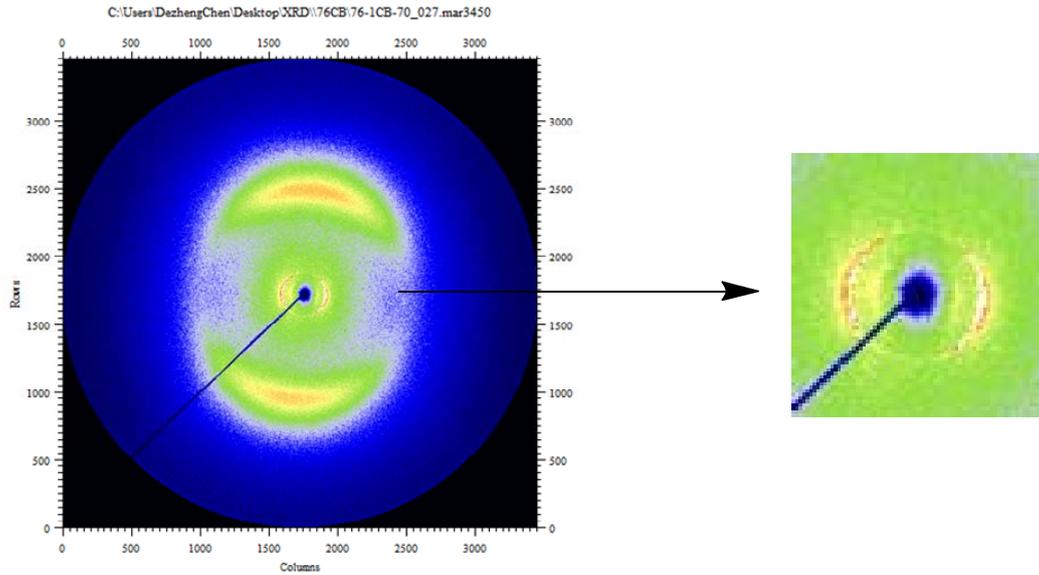


Fig.3-1-3.2 76CB 在 70°C 之 X-ray 繞射

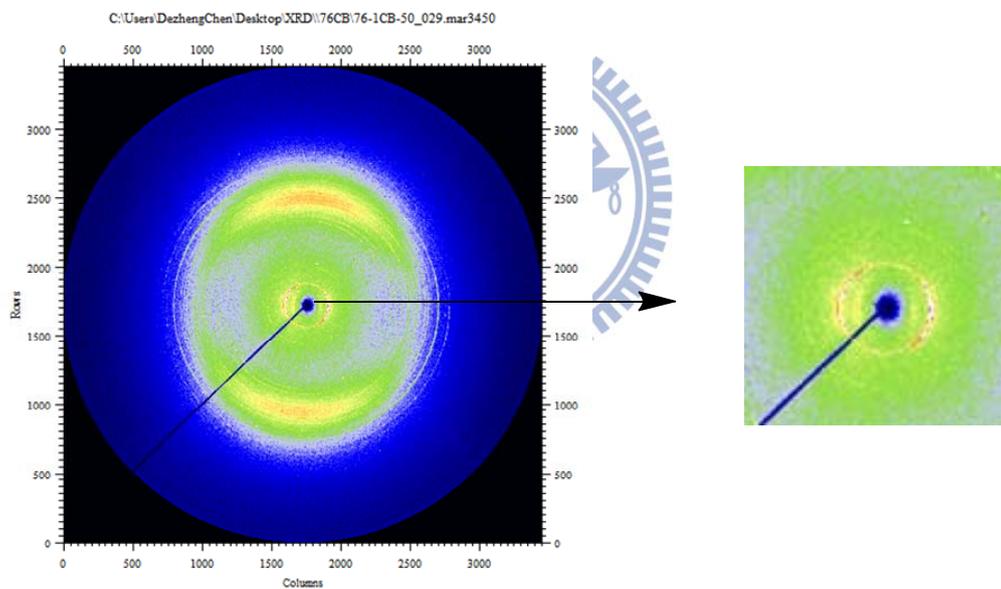


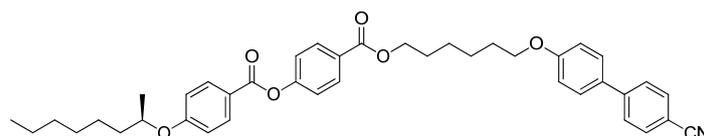
Fig.3-1-3.3 76CB 在 50°C 之 X-ray 繞射

由 X-ray 繞射圖譜中可以看到化合物 76CB 在 70°C 轉為層列相液晶，而在 50°C 的時候結晶，配合 POM 的觀察更以證明為雙光軸向列型液晶。

3-2 共價鍵雙分子 7*6CB、76*CB、7F6*CB

在成功合成出雙光軸向列型雙分子液晶後，我們引入旋光中心試圖誘導出藍相，在引入 F 原子觀察其所產生的影響。

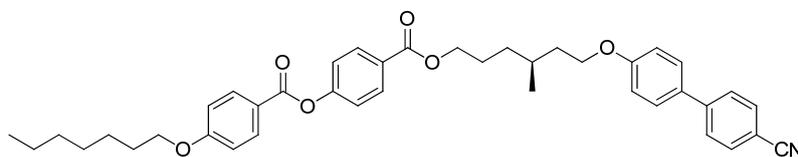
3-2-1 7*6CB



7*6CB

過去使用(S)-octan-2-ol 在外側軟段引入旋光中心是我們常用的手法，但是所合成之化合物 7*6CB 在 POM 下觀察，完全觀察不到液晶相的存在，從 Iso 狀態下降溫直到 35°C 結晶。推測是否旋光中心太過靠近硬段，而硬段的長度較短，導致分子無法堆疊破壞液晶相的產生。為解決此問題我們選擇將旋光中心移到中間的軟鍊段上，合成出 76*CB 與 7F6*CB。

3-2-2 76*CB、7F6*CB



76*CB

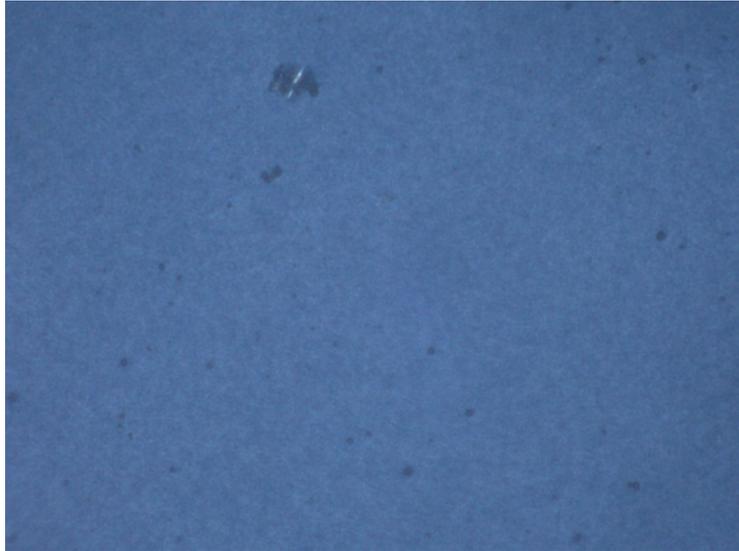


Fig.3-2-2.1 76*CB 在 98°C 之 POM (cooling rate=5°C/min)

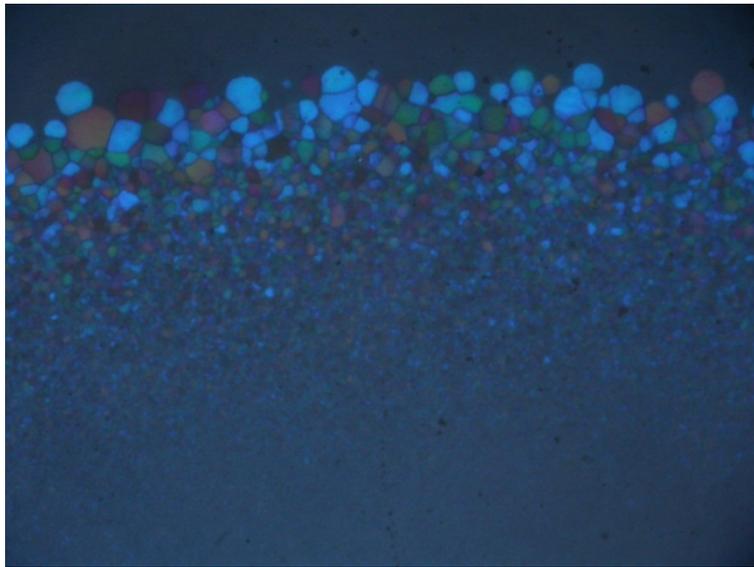
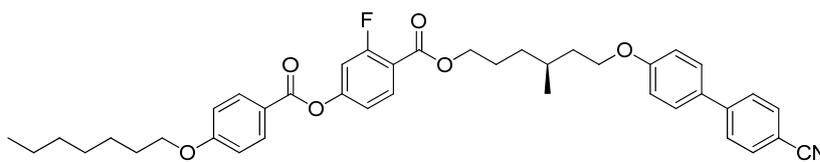


Fig.3-2-2.2 76*CB 在 98°C 之 POM (cooling rate=0.5°C/min)

在引入旋光中心後我們發現成功的誘導出藍相，從 Iso 降溫約有 5°C 的藍相再繼續冷卻則看到藍相與 N* 的共存，溫度範圍約 19°C



7F6*CB

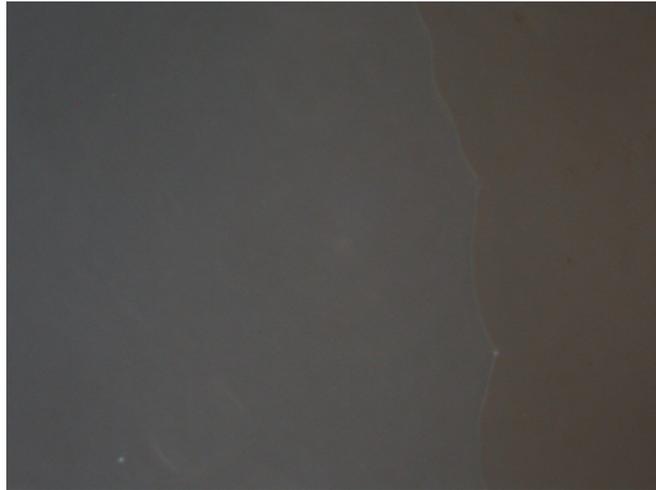


Fig.3-2-2.2 7F6*CB 在 86°C 之 POM(cooling rate=0.5°C/min)

為了探討 F 原子對藍相液晶的影響我們在 76*CB 中引入 F 原子合成出 7F6*CB，我們看到 7F6*CB 從 Iso 降溫約有 3°C 的藍相，繼續降溫則看到藍相與 N* 共存，溫度範圍約 12°C。由 F 原子的加入降低了藍相液晶的約 10°C。

3-2-3 76*CB 之電性測量

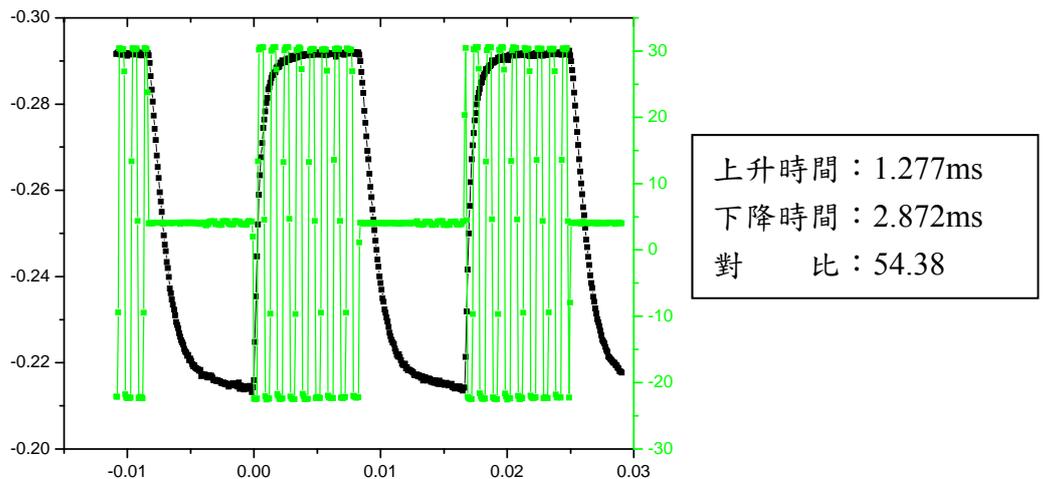


Fig.3-2-2.1 76*CB 之 RT

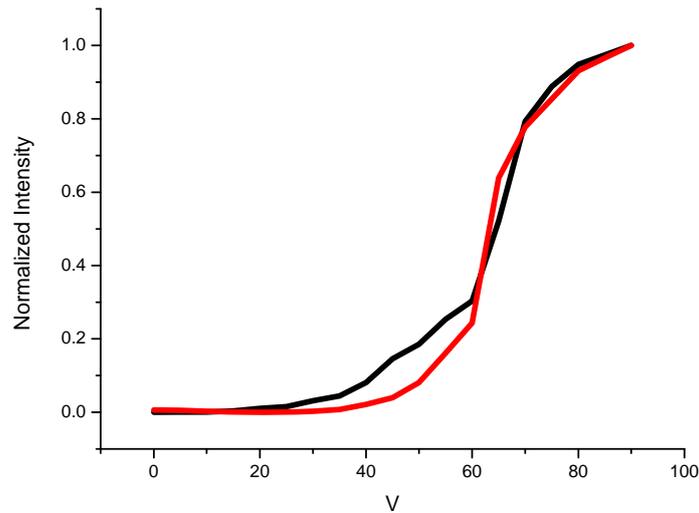


Fig.3-2-2.1 76*CB 之 VT

電性測量使用 IPS cell，在 97°C 下 1kHz 測量 VT，60Hz 52V 測量 RT，應答速度為 4.15ms，驅動電壓約為 41V。

3-2-4 共價鍵系統相圖

Compound	phase transition temperature/°C
76CB	Iso 105 N 70 Sm 50 Cry
7*6CB	Iso 35 Cry
76*CB	Iso 98.5 BP 93.5 BP+N* 74.1 N* 70 X 32 Cry
7F6*CB	Iso 86.3 BP 83.3 BP+N* 61.9 N* 58 X 30 K

以 POM 5°C/min 降溫測量，X 表無法以 POM 鑑定之液晶相

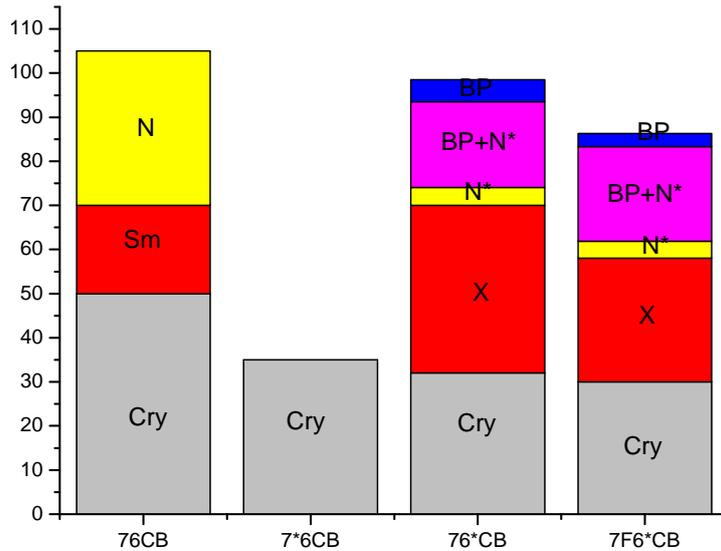
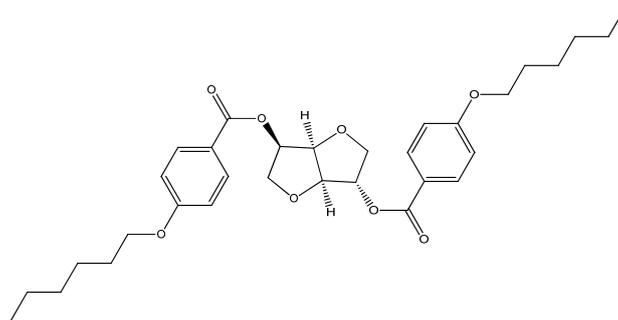


Fig.3-2-4.1 共價鍵系統相圖

3-3 76CB 摻雜旋光分子

我們在 76CB 分子內部引入旋光中心，成功的誘導出藍相。在 76CB 中摻雜旋光分子，亦成功誘導出藍相，在此探討不同比例之旋光分子對藍相之影響。

3-3-1 76CB 摻雜 Iso



Iso

在 76CB 中分別加入 3%wt、6%wt、8%wt Iso，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。摻雜 Iso 我們發現藍相的溫度大約都在 90°C 左右出現，沒

有因為摻雜的比例不同而產生落差，其中 76CB+6%wt Iso 有最長的藍相溫度範圍約 24°C 和 15°C 的藍相 N* 共存溫度範圍。

76CB+6%wt Iso



T=90°C



T=84°C



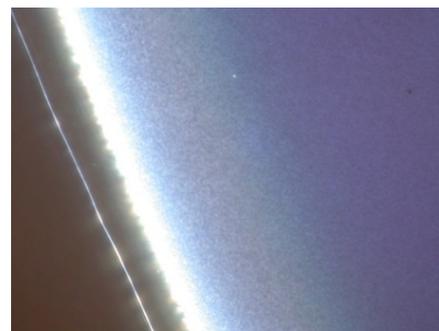
T=80°C



T=75°C



T=66°C



T=58°C

Fig.3-3-1.1 76CB+6wt% iso 之 POM

由 Iso 降溫 90°C 開始出現藍相，繼續降溫 N* 開始出現，直到 58°C 全轉為 N*，在 45°C 時結晶。

3-3-2 76CB 摻雜 Iso 之電性量測

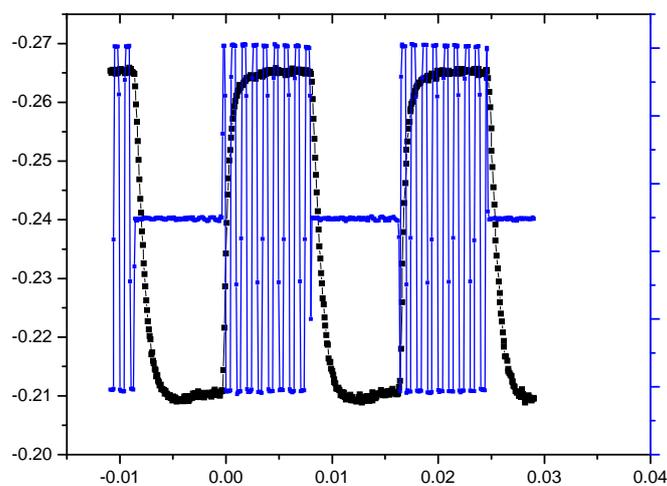


Fig.3-3-2.1 76CB 摻雜 6wt% Iso 之 RT

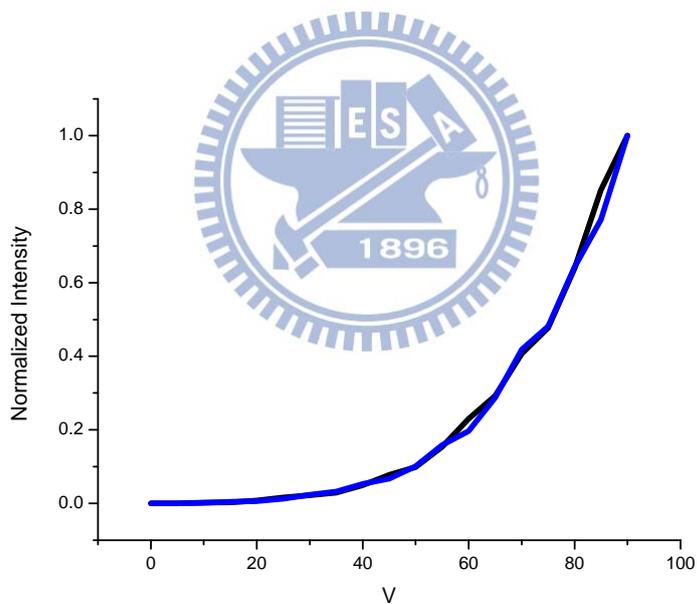


Fig.3-3-2.2 76CB 摻雜 6wt% Iso 之 VT

電性測量使用 IPS cell，在 78°C 下 1kHz 測量 VT，60Hz 52V 測量 RT，應答速度為 2.729ms，驅動電壓約為 49V。

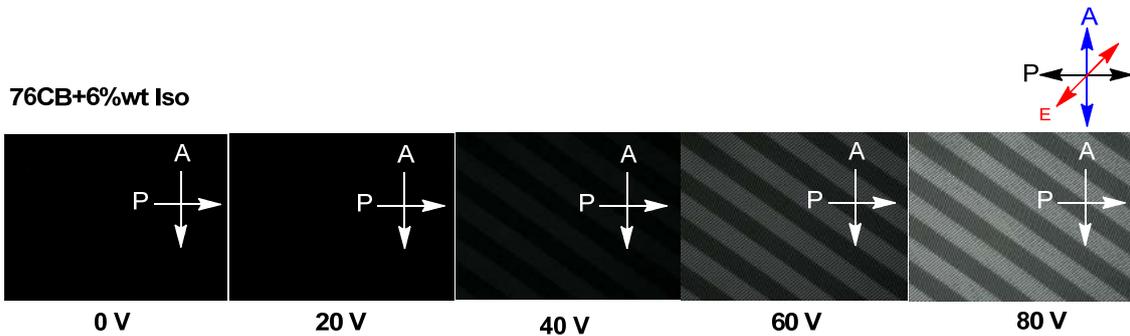


Fig.3-3-2.3 76CB 摻雜 6wt% Iso 通電之明態/暗態

Compound	phase transition temperature/°C
76CB+3%Iso	Iso 91 BP 70 N* 63 X 52 Cry
76CB+6%Iso	Iso 90 BP 66 BP+N* 51 X45 Cry
76CB+8%Iso	Iso 90 BP 78 BP+N* 63 N* 37 Cry

以 POM 5°C/min 降溫測量，X 表無法以 POM 鑑定之液晶相

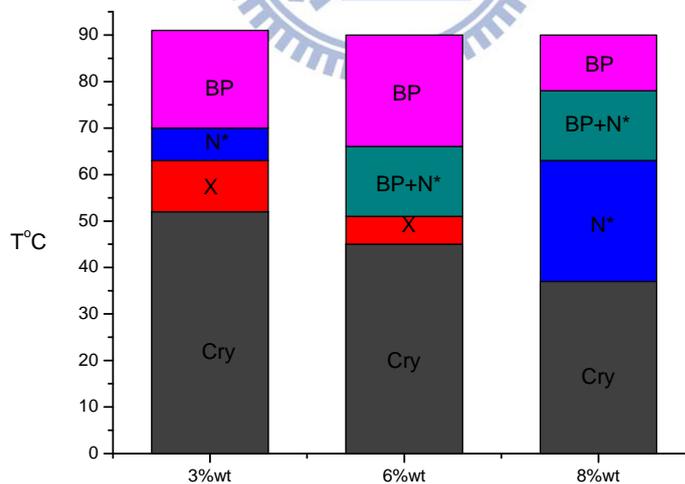
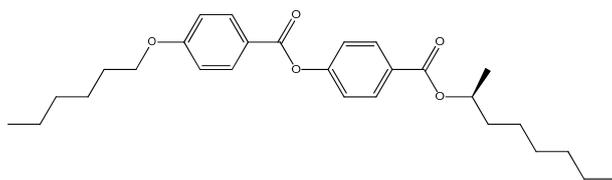


Fig.3-3-2.4 76CB+6%wt Iso 相圖

3-3-3 76CB 摻雜 S811



S811

在 76CB 中分別加入 10%wt、20%wt、30%wt S811，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。摻雜 S811 我們發現藍相的溫度大隨著摻雜 S811 比例增加而下降，其中 76CB+20%wtS811 有最長的藍相溫度範圍約 7°C。

76CB+20%wt S811

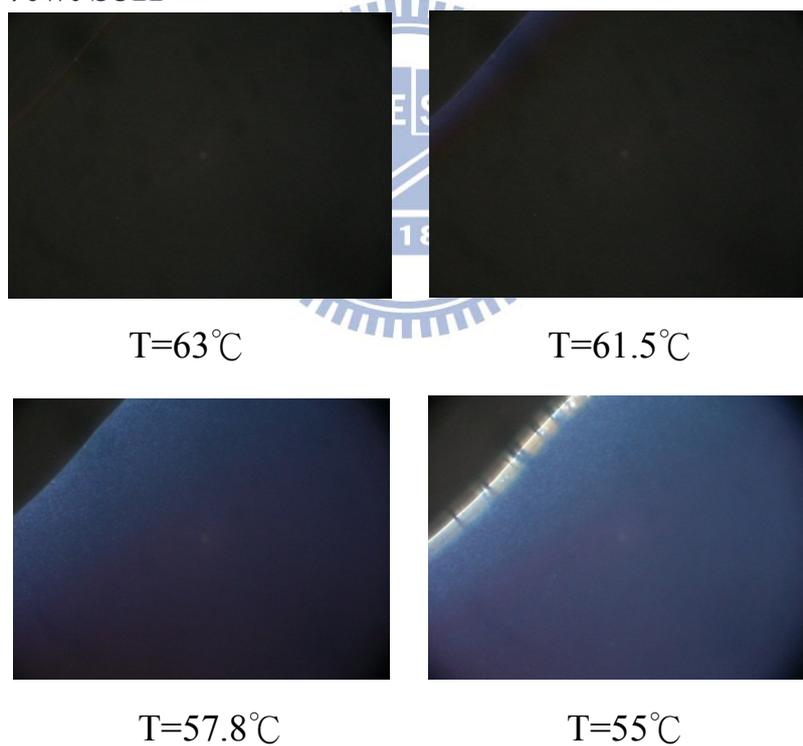


Fig.3-3-3.1 76CB+20wt% S811 之 POM

由 Iso 降溫 61.5°C 開始出現藍相，繼續降溫到 54°C 轉為 N*，在 41°C 時結晶。

3-3-4 76CB 摻雜 S811 之電性量測

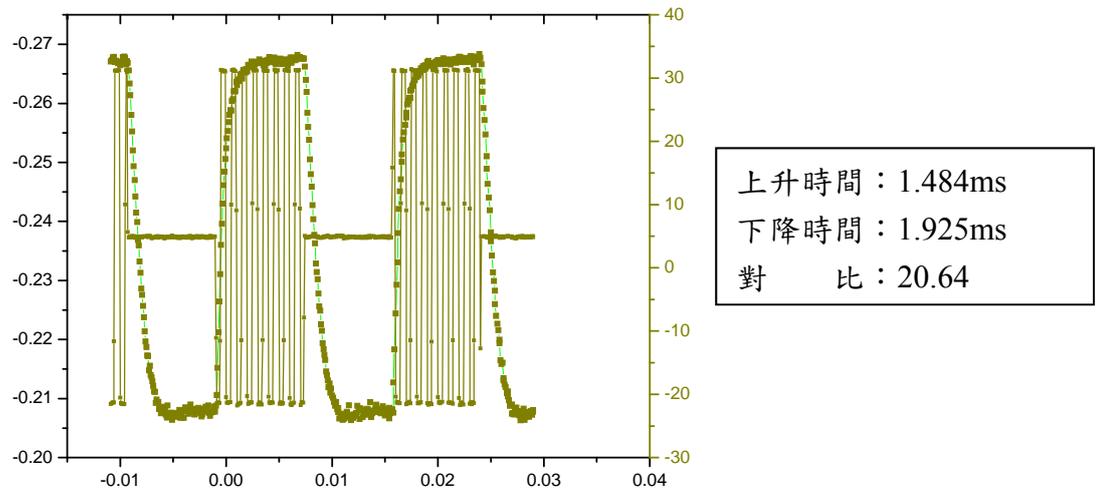


Fig.3-3-4.1 76CB 摻雜 20wt% S811 之 RT

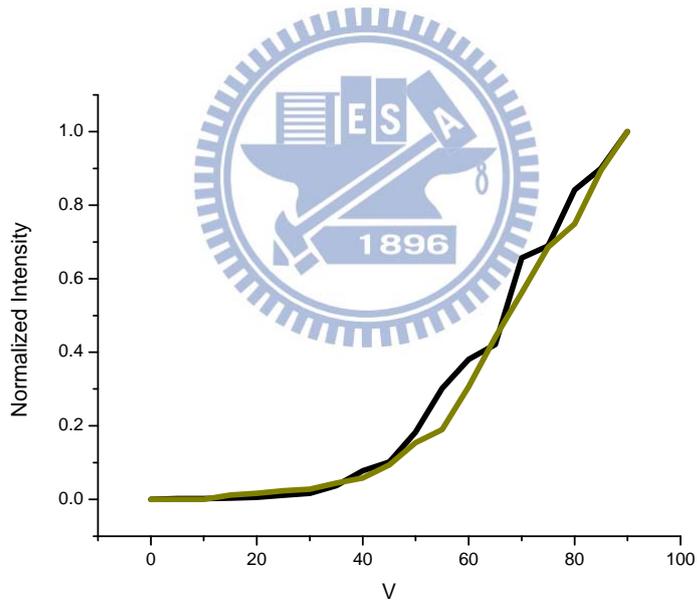


Fig.3-3-4.2 76CB 摻雜 20wt% S811 之 VT

電性測量使用 IPS cell，在 58°C 下 1kHz 測量 VT，60Hz 52V 測量 RT，應答速度為 3.409ms，驅動電壓約為 45V。

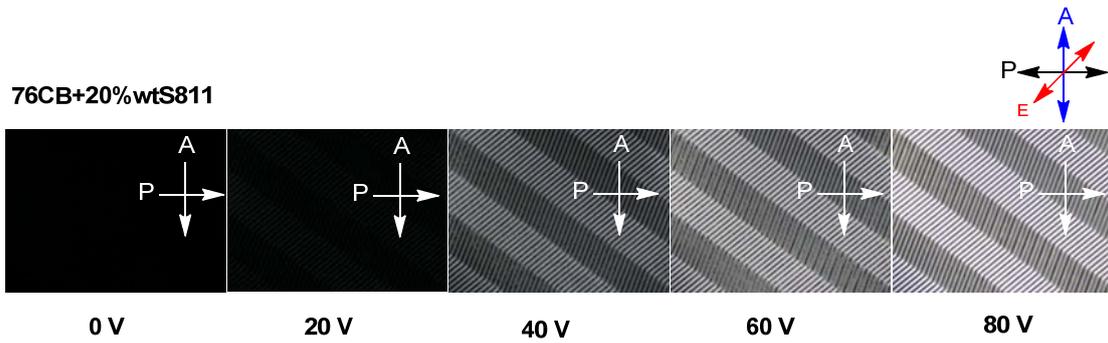


Fig.3-3-4.3 76CB 摻雜 20wt% S811 通電之明態/暗態

Compound	phase transition temperature/°C
76CB+10%S811	Iso 79 N* 57.7 X 50 Cry
76CB+20%S811	Iso 61.5 BP 54.5 N* 49 X41 Cry
76CB+30%S811	Iso 57 BP 52 BP+N*47 X 39 Cry

以 POM 5°C/min 降溫測量，X 表無法以 POM 鑑定之液晶相

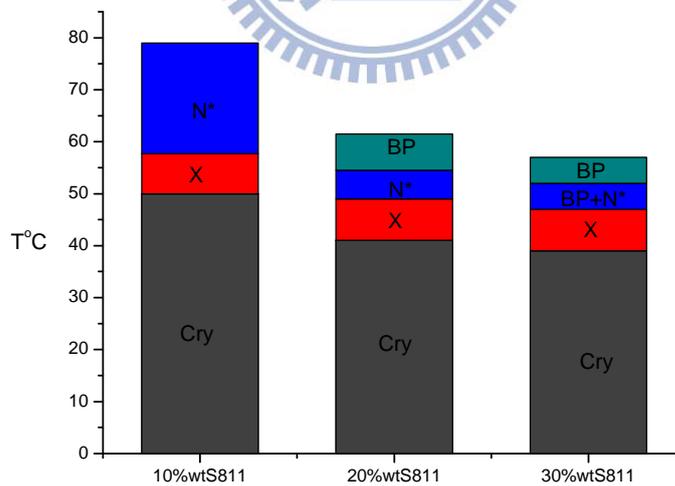
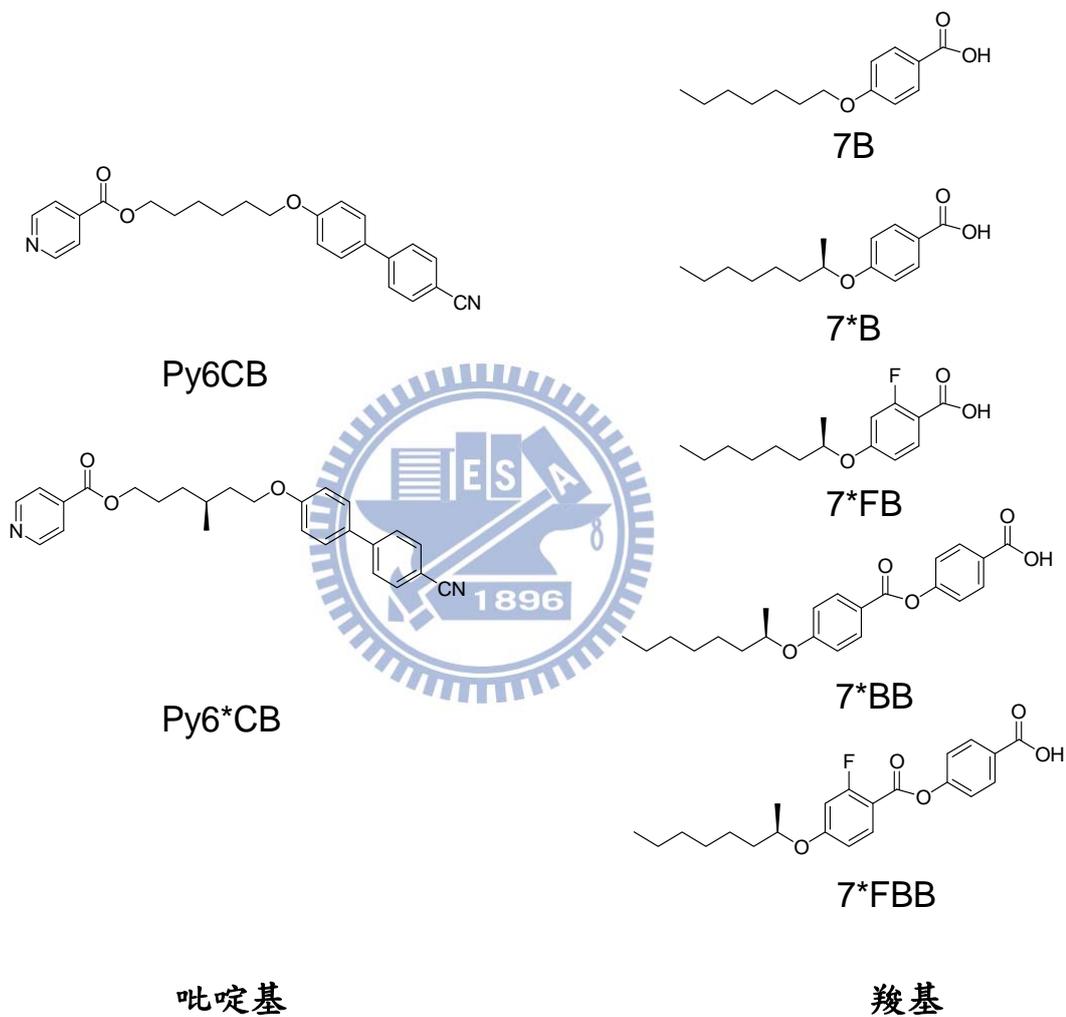


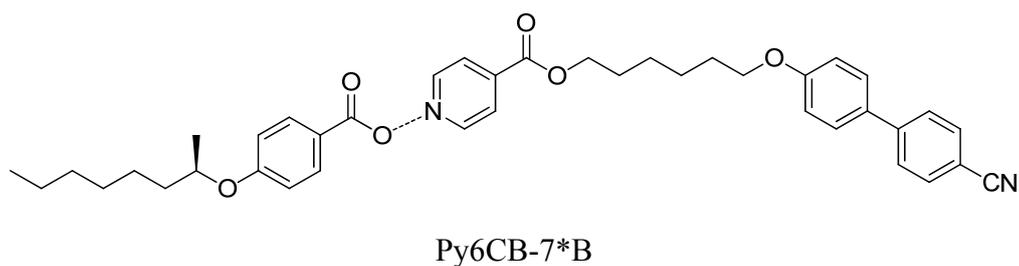
Fig.3-3-4.4 76CB+20%wt S811 相圖

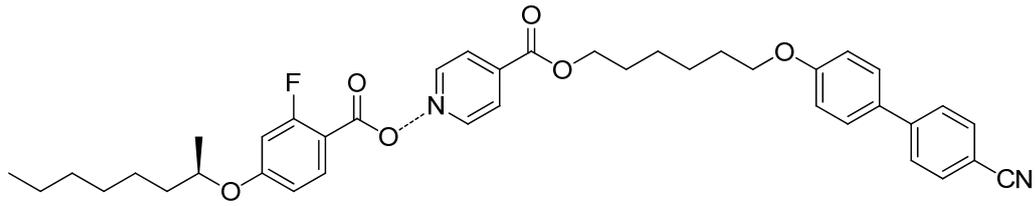
3-4 氫鍵超分子系統

不對稱雙分子在加入旋光中心後成功誘導出藍相，以相似結構做成氫鍵超分子，羧基與吡啶基以不同 mol 比配對，成功誘導出藍相。其中以 Py6CB 與雙苯環羧基以 1 : 3 mol 比可得最長藍相溫度範圍。

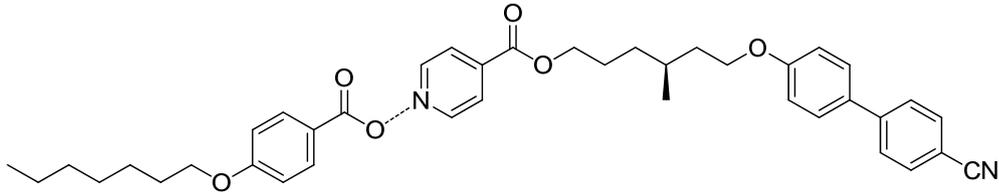


3-4-1 單苯環羧基系統





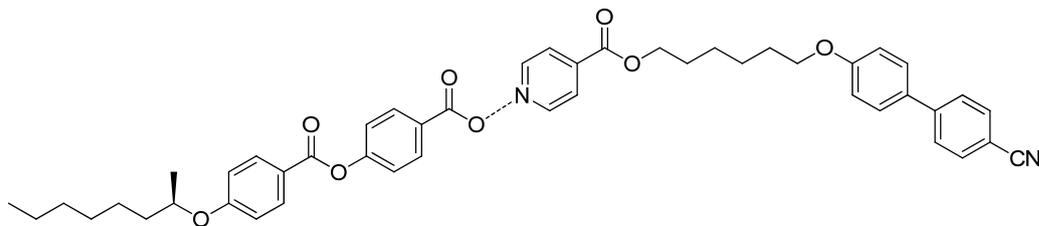
Py6CB-7*FB



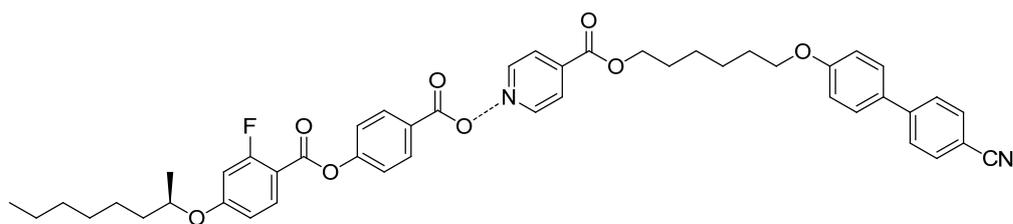
Py6*CB-7B

Py6CB 與 7*CB、7*CB 不論以任何比例搭配結果皆與 7*6CB 相同，完全觀察不到液晶相的產生，推測一樣是由於外側旋光中心緊鄰硬段的緣故，使液晶相完全被破壞。Py6*CB-7B 結構與 76*CB 相似，原本預期可以達到相似的藍相性質，在 POM 觀察下，只有觀察到 N* 的存在並沒有看到藍相的產生，推測是由於羧基 7B 會自身行成雙分子，使得在 1:1 的 mol 比例下無法達到 100% 的配對，而所形成的雙分子不具旋光性質而導致整體扭曲力下降。

3-4-2 雙苯環羧基系統



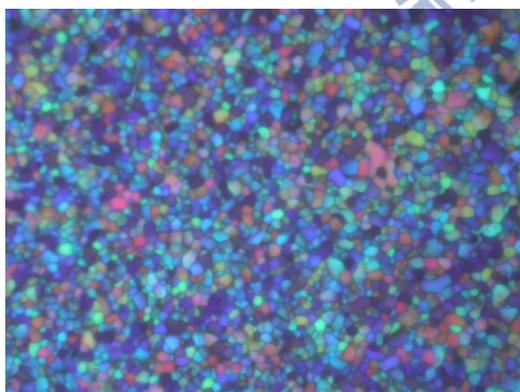
Py6CB-7*BB



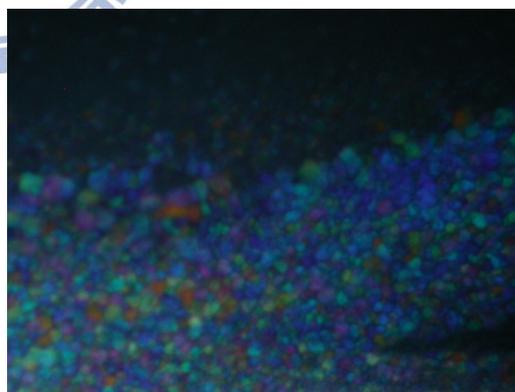
Py6CB-7*FBB

Py6CB 加入不同 mol 比例之 7*BB 或 7*FBB 以少量 dry THF 溶解，超音波震盪確認完全溶解，靜置於室溫自然揮發。我們配置吡啶基與羧基 mol 比例為 1 : 1、1 : 2、1 : 3、1 : 4 四組觀察，幾乎都有藍相的產生，其中以 mol 比例為 1 : 3 有最寬的藍相溫度範圍，也就是在理想狀態下羧基自身形成的雙分子與羧基-吡啶基超分子 mol 比例為 1 : 1 時有最長溫度範圍。

Py6CB-7*FBB



1 : 3



1 : 2

Fig.3-4-2.1 Py6CB-7*FBB 之 POM

Compound	phase transition temperature/°C
1:1	Iso 92.5 BP 91 N* 73 X 35 Cry
1:2	Iso 105 BP 100 N* 95 X 50 Cry
1:3	Iso120 BP 107 N* 70 Cry
1:4	Iso126 BP 120 N*72 Cry

以 POM 5°C/min 降溫測量，X 表無法以 POM 鑑定之液晶相

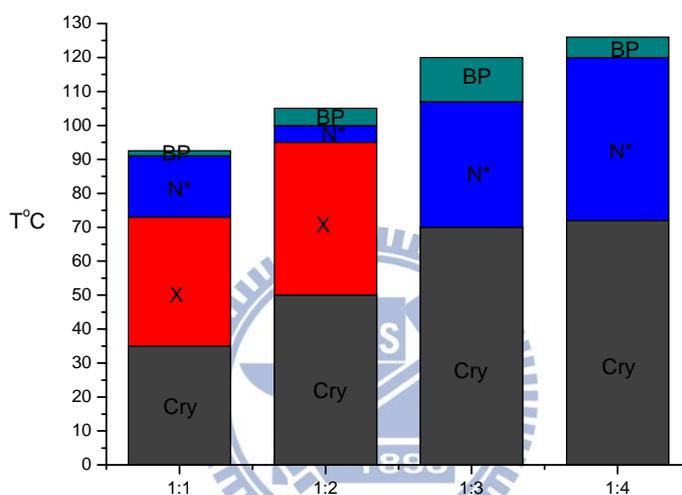
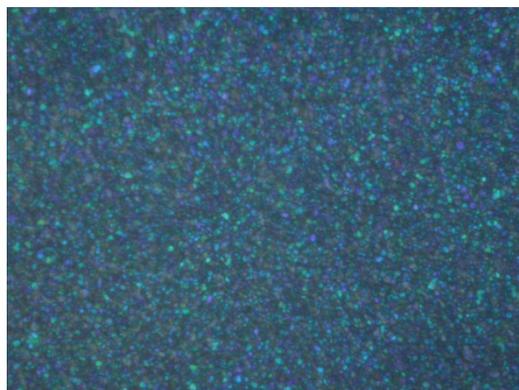


Fig.3-4-2.2 Py6CB-7*FBB 之相圖

Py6CB-7*BB



1 : 3

Fig.3-4-2.3 Py6CB-7*BB 之 POM

Compound	phase transition temperature/°C
1:1	Iso 106.8 BP 96.8 N* 93.9 X 46 Cry
1:2	Iso 133 BP+N* 131 N* 52 Cry
1:3	Iso 150 BP 141 BP+N* 137 N* 126 X 64 Cry
1:4	Iso 150N* 80 Cry

以 POM 5°C/min 降溫測量，X 表無法以 POM 鑑定之液晶相

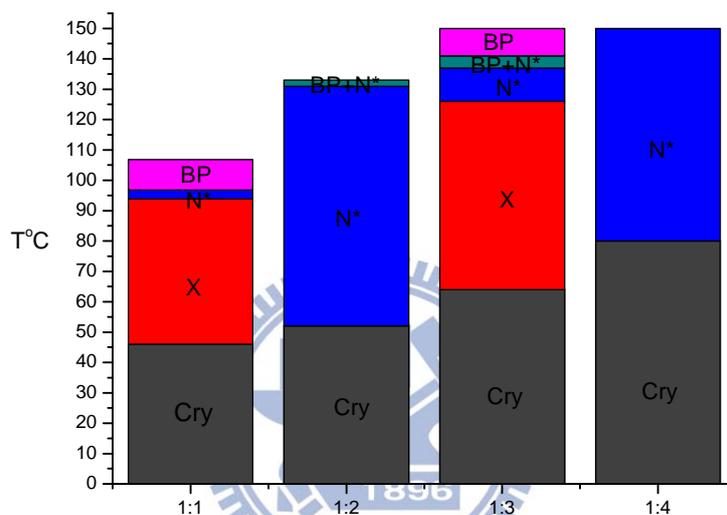


Fig.3-4-2.4 Py6CB-7FBB 之相圖

在雙苯環氫鍵超分子系統中，Py6CB-7*FBB 與 Py6CB-7*BB 皆以 1:3mol 比例擁有最寬廣的藍相溫度範圍，Py6CB-7*FBB 有 13°C 而 Py6CB-7*BB 有 9°C，隨著添加羧基比例的上升，液晶澄清點也不斷上升，Py6CB-7*BB 在比例為 1:3 時溫度達到 105°C，而比例為 1:4 時則觀察不到液晶相。添加 F 原子在羧基中可以看到溫度明顯的下降約 20°C。

3-5 結論

1. 本實驗成功合成共價鍵雙光軸雙分子 76CB 摻入旋光材料 Iso、S811 皆得到藍相，最寬溫度範圍約 24°C。
2. 在雙分子 76*CB、7F6*CB 中引入旋光中心成功合成出單一分子的藍相液晶，有 3~5°C 的藍相溫度範圍以及 20°C 左右藍相與 N* 共存的溫度範圍。
3. 我們成功合成出氫鍵超分子 Py6CB-7*BB 與 Py6CB-7*FBB，在羧基與吡啶基 mol 比例為 3：1 時有最寬廣的藍相溫度範圍。

3-6 未來展望

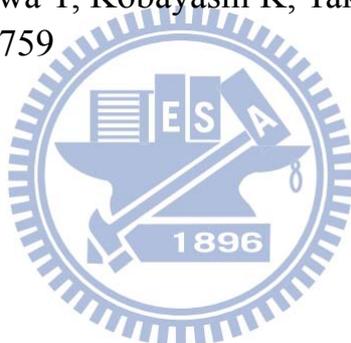
1. 利用雷射繞射與反射式 UV 鑑定 BPI/BPII。
2. 延伸 7*6CB 分子硬段使旋光中心對液晶結構的影響降低。
3. 改變 76*CB、7F6*CB 在中間軟段上旋光中心的位置，探討其對藍相液晶的影響。
4. 合成 Py6CB-7*BB 與 Py6CB-7*FBB 共價鍵結構與其超分子結構對照。



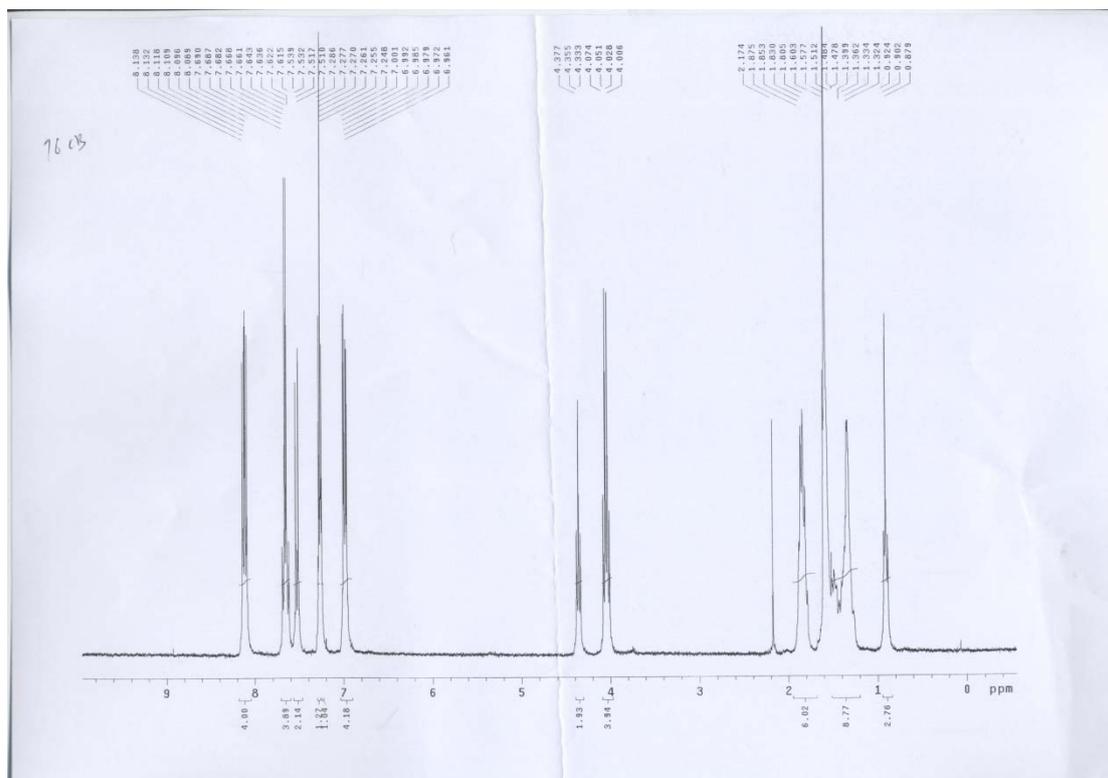
参考文献

- [1] Reinitzer F, Monatshefte für Chemie, 1888, 9, 421; Ann Physik., 1908, 27, 213
- [2] Lehmann O, Physik Z. Chem, 1889, 4, 462 ; Ann. Physik. , 1908, 25, 852
- [3] Gimeno, N.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. Chem. Mater., 2008, 20, 1262
- [4] Meyer R B, Strzelecki L and Keller P, J. Phys. (Fr.) Lett., 1975, 36, L 69
- [5] Clark N A and Lagerwall S T, Appl. Phys. Lett. 1980, 36, 899
- [6] Chandani A D L, Hagiwara T, Suzuki Y, Ouchi Y, Takezoe H and Fukuda A, Jpn. J. Appl. Phys, 1988, 27, L 729
- [7] Lagerwall S T, Ferroelectrics, 2004, 301, 15
- [8] Kato T, Frechet J M J. J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8533.
- [9] Kato T, Structure & Bonding, 96 ; Berlin :Springer2 Verlag, 2000, 85.
- [10] Blumstein A, Clough S B, Patel L, Macromolecules, 1989, 111, 243.
- [11] Kato T and Frechet J, Macromolecules ,1989, 22, 3818.
- [12] Fouqueny C, Lehn J M and Levelut A M , Adv. Mater., 1990, 2, 254.
- [13] Bernhardt H, Weissflog W, and Kresse H, Angew. Chem. Int. Ed., 1996, 35, 874.
- [14] Kajitani T, Kohmoto S, Yamamoto M and Kishikawa K, J. Mater. Chem., 2004, 14, 3449.
- [15] Reinitzer F. Monatsh. Chem., 1888, 421
- [16] Armitage D, Price F P. J. Appl. Phys, 1976, 47, 2735
- [17] Kutnjak Z, Garland C W, Passmore J L, Collings P J, Phys. Rev. Lett, 1995, 74, 4859
- [18] Dierking I. Texture of Liquid Crystals, Weinheim, WILEY VGH Verlag GMBH & Co. KGaA , 2003
- [19] Memmer R. Liquid Cryst. , 2000, 27, 533
- [20] Henrich O, Stratford K, Cates M E, Marenduzzo D. Phys. Rev. Lett. , 2011, 106: art. No. 107801
- [21] Higashiguchi K, Yasui K, Kikuchi H. J. Am. Chem. Soc. , 2008, 130, 6326
- [22] Marenduzzo D, Dupuis A, Yeomans J M, Orlandini E. Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 2005, 435, 185
- [23] Meiboom S, Sethna J P, Anderson P W, Brinkman W F. Phys. Rev. Lett. , 1981, 46, 1216

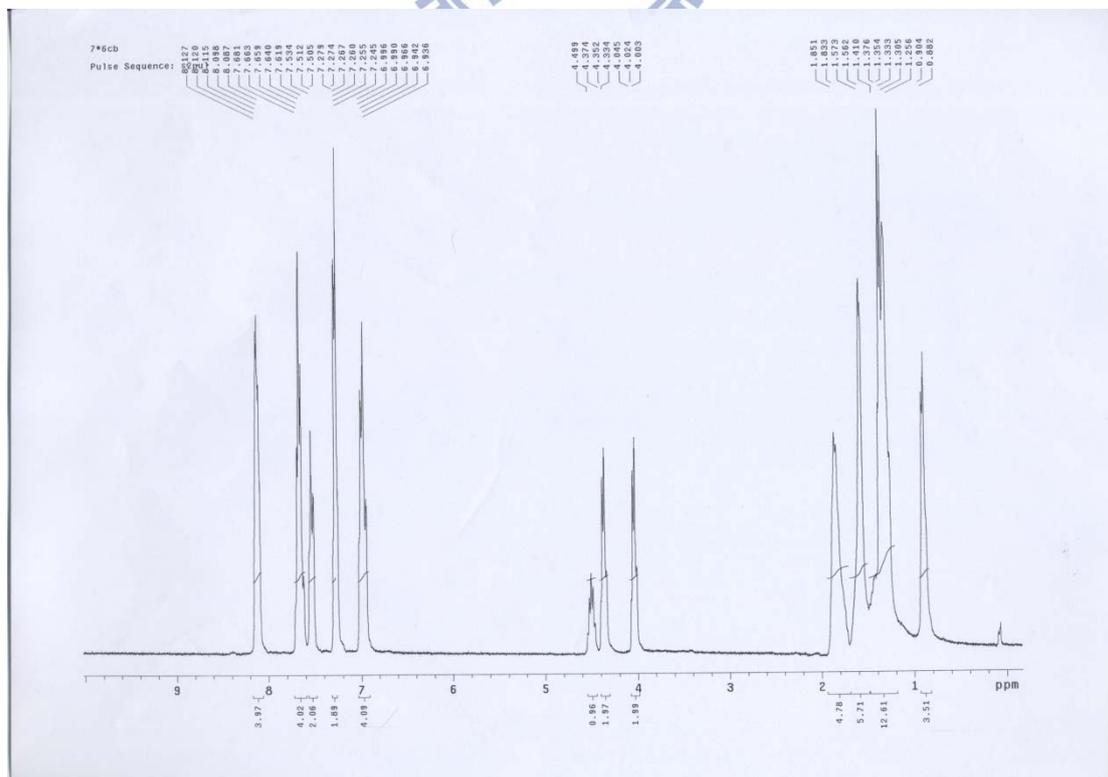
- [24] Kikuchi H. *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular*. Heidelberg, Springer Berlin, 2008, 99
- [25] Nakata M, Takanishi Y, Watanabe J, Takezoe H. *Phys. Rev. E*, 2003, 68
- [26] Taushanoff S, Le K V, Williams J, Twieg R J, Sadashiva B K, Takezoe H, Jáklí A.J. *Mater. Chem*, 2010, 20, 5893
- [27] Le K V, Aya S, Sasaki Y, Choi H, Araoka F, Ema K, Mieczkowski J, Jakli A, Ishikawa K, Takezoe H. *J. Mater. Chem*, 2011, 21, 2855
- [28] Lee M , Hur S T, Higuchi H, Song K, Choi S W, Kikuchi H. *J. Mater. Chem.* , 2010, 20, 5813
- [29] He W L, Pan G H, Yang Z, Zhao D Y, Niu G G, Huang W, Yuan X T, Guo J B, Cao H, Yang H. *Adv. Mater.* , 2009, 21, 2050
- [30] Cole H J, Pivnenko M N. *Nature*, 2005, 436, 997
- [31] Yelamaggad C V, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2906
- [32] Yoshizawa A, Sato M, Rokunohe J. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3285
- [33] Yoshizawa A, Kogawa Y, Kobayashi K, Takanishi Y, Yamamoto J. *J. Mater.* , 2009, 18, 5759



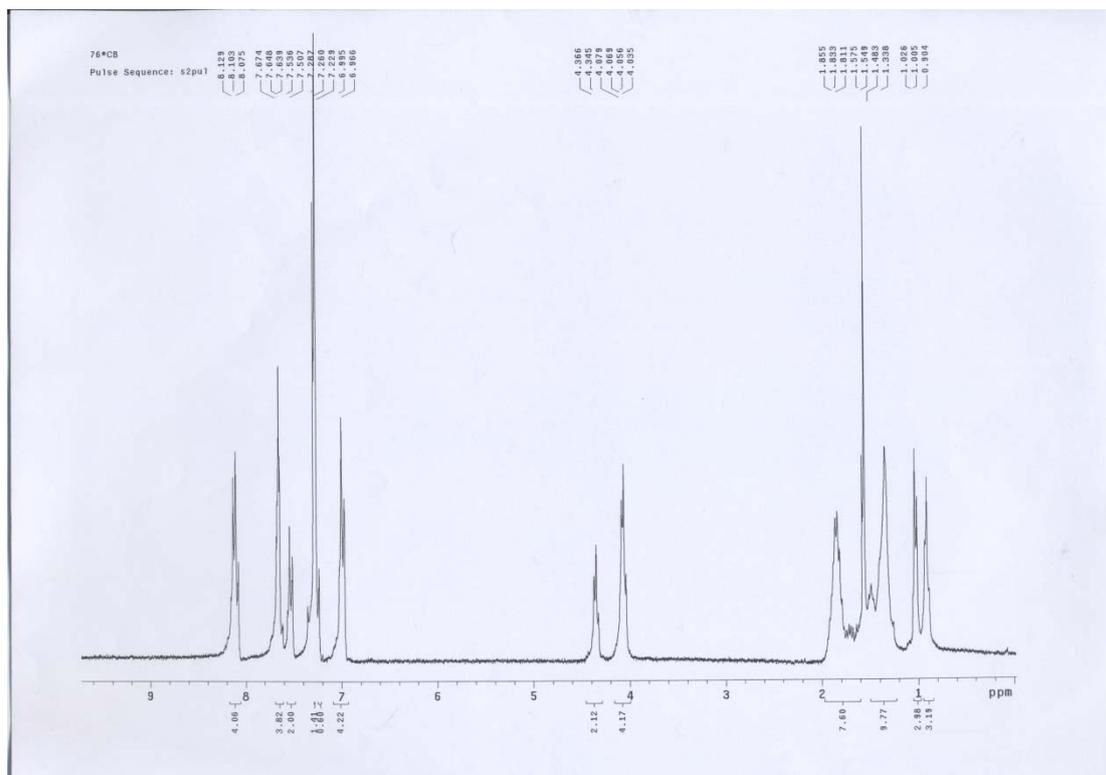
76CB 之 NMR



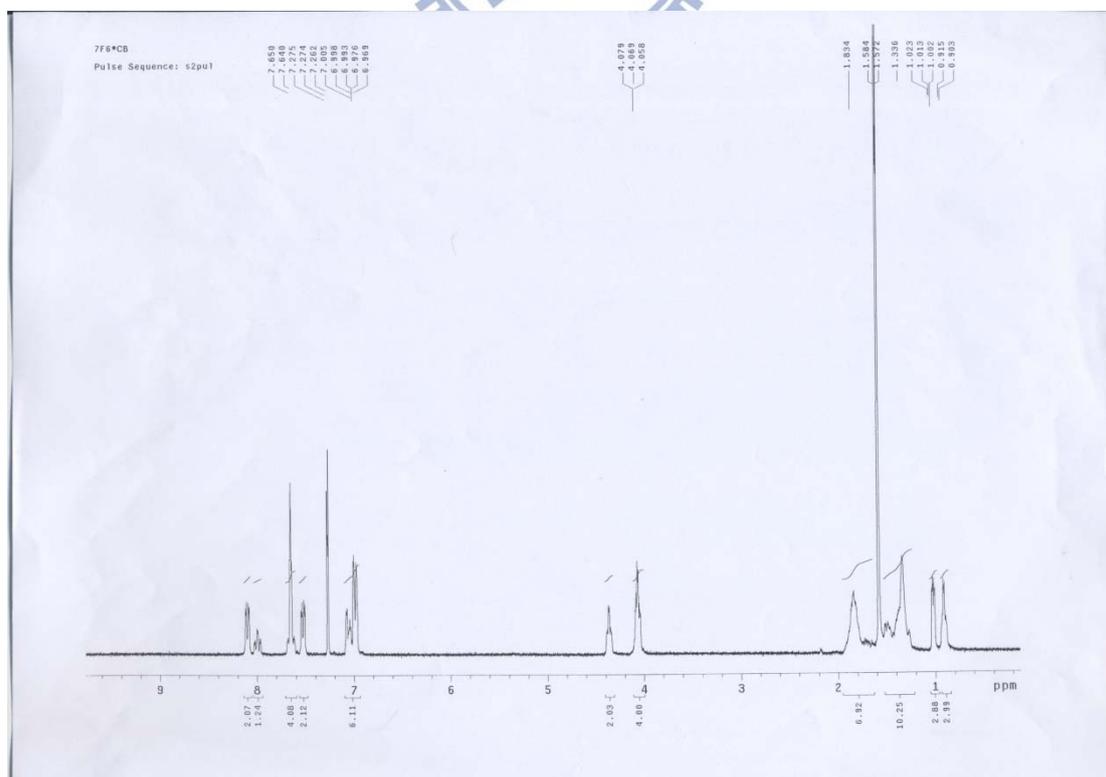
7*6CB 之 NMR



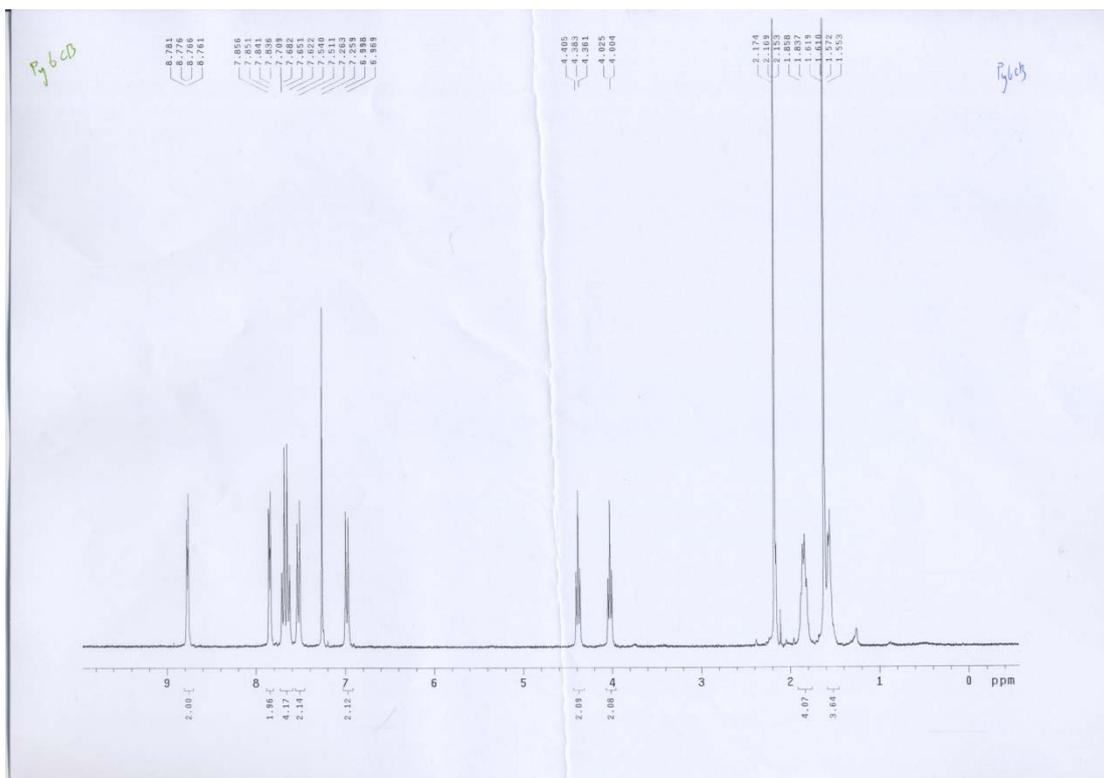
76*CB 之 NMR



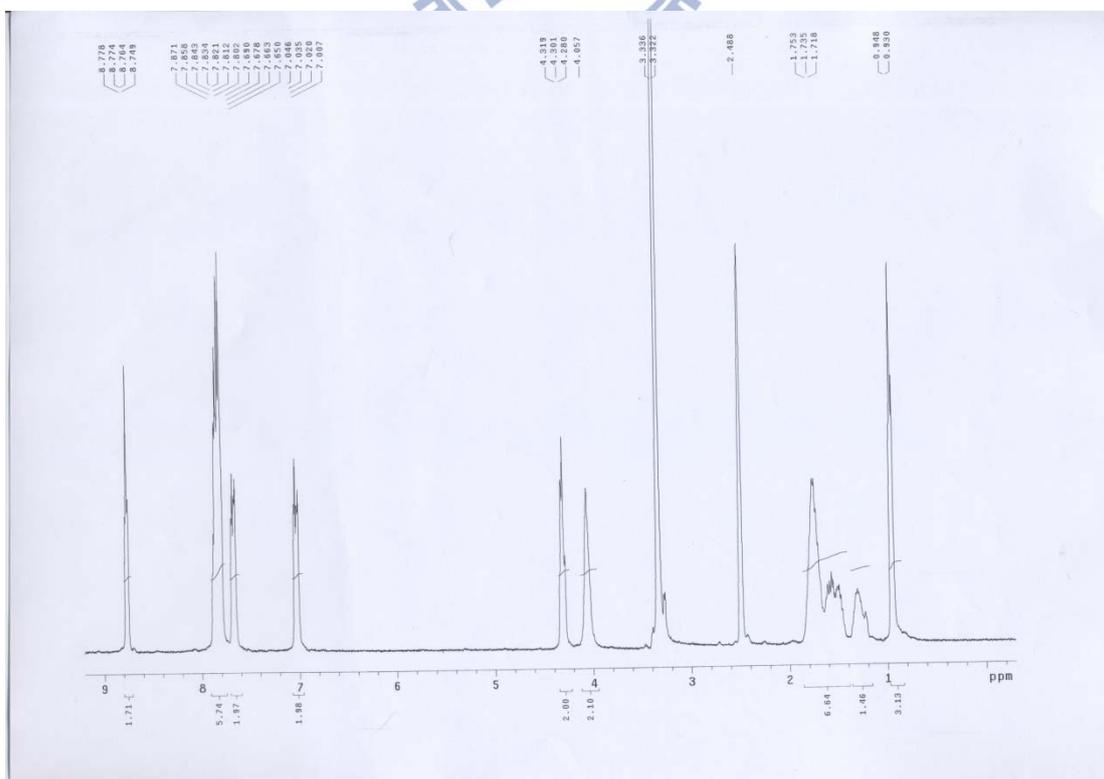
7F6*CB 之 NMR



Py6CB 之 NMR



Py6*CB 之 NMR



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：10103107	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：76CB			
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.	2.50	75.45	6.82
2.	2.46	75.37	6.88
3.			
4.			
推測值：	2.21	75.80	6.84
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：技士李蘊明

7*6CB 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：1010668	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：7*6CB			
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.	2.18	75.93	7.17
2.	2.19	75.97	7.30
3.			
4.			
推測值：	2.16	76.02	7.00
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	71.12	6.68
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

76*CB 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：1010669	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：76*CB			
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.	2.26	75.98	7.14
2.	2.25	75.99	7.18
3.			
4.			
推測值：	2.16	76.02	7.00
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	71.12	6.68
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

7F6*CB 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：1010671	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：7F6*CB			
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.	2.20	73.67	6.55
2.	2.25	73.95	6.76
3.			
4.			
推測值：	2.10	73.96	6.66
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	71.12	6.68
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

Py6CB 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：1010670	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：Py6CB			
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.	7.01	74.83	6.19
2.	7.01	74.97	6.29
3.			
4.			
推測值：	7.00	74.98	6.04
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	71.12	6.68
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

Py6*CB 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：10106196	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：Py6*CB			
收件日期：101年6月26日 完成日期：101年6月28日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	6.69	75.09	6.44
2.	6.67	75.08	6.31
3.			
4.			
推測值：	6.76	75.34	6.32
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.37	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：技士李蕙明