



1-1 前言

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

1-2 液晶之簡介

回顧液晶材料歷史，熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystal) 的發現導源於 1888 年時，奧地利的植物學者 Reinitzer^[1]在觀察安息香酸膽固醇 (Cholesteryl benzoate) 的熔解行為時，發現此物質在 145.5°C 時熔解為白濁狀的液體，加熱到 178.5°C 時，才變成完全透明的液體，於是他宣稱此物質具有兩個熔點。此狀態於隔年才由德國物理學者 Otto Lehmann 以偏光顯微鏡

作進一步觀察發現，此流動性之黏濁物體具有晶體類似之光學性質-雙折射 (Birefringence)^[2]現象。他便將此種具有固態晶體之異方向性 (Anisotropic) 且又同時具有液態流動性之狀態，稱為液晶相 (Liquid crystal phase)^[3]。液晶真正被用在顯示器上，則是在 1968 年由美國 RCA 公司所發展出的動態散射型液晶顯示器 (Dynamic Light Scattering Liquid Crystal Display)。他們利用液晶中注入離子，使液晶分子在外加電場時產生擾動，而引發動態散射效應，但此所需消耗的電能極大，故很快便被淘汰。於是 1971 年先設計出扭轉型線狀液晶 (Twisted Nematic: TN)，接著為了改善視角的問題，而在 1984 年製造出超扭轉型線狀液晶 (Super Twist Nematic: STN)，之後陸續出現了許多改良的產品如 Ferroelectric-LCD、TFT-LCD (Thin film transistor) 等。



1-3 液晶之分類

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。

液向型液晶為在適當的溶劑中，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。

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：

(一)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，如圖 1-3-1 所示。

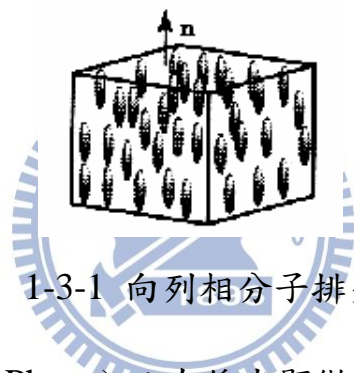


圖 1-3-1 向列相分子排列圖

(二)層列型液晶 (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，如圖 1-3-2 所示。

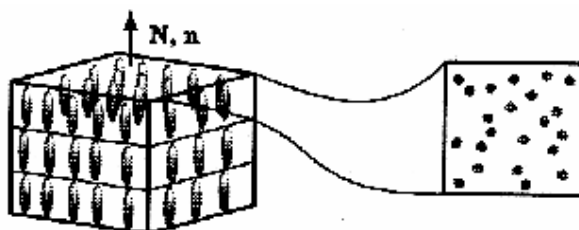


圖 1-3-2 層列相分子排列圖

(三)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。

(四)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。

●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) 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)	

表 1-3-1 液晶的分類

1-4 層列相之介紹

層列相 (Smectic ; S) 的分子排列秩序度大於N相，其排列更規則具有二維空間 (two dimensional) 的排列規則性，分子間呈現層狀的排列，除了分子長軸方向相同外，各層間則有一維的順向排列。因此，此類分子的流

動自由度受到較大的限制，其黏度也較向列型液晶高。層列型液晶又可因各層間分子排列或傾斜方式的不同可再細分為SmA、SmB....SmK等數種，除SmA、SmB和SmE三種液晶相的分子垂直層面外，其餘八種液晶相的分子軸均傾斜於分子層面，在所有層列相中以SmA相與SmC相最為常見，應用性最高，如圖 1-4-1所示。

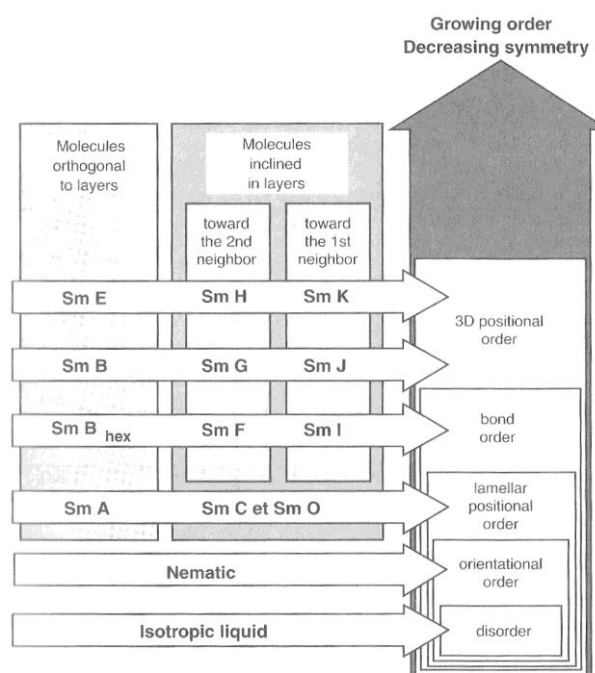


圖 1-4-1 層列相的分類^[4]

以下將幾種常見的層列型液晶相略述於下：

(一) 層列 A 相 (Smectic A ; SmA) :

層列 A 相是層規則度最低的層列型液晶，每一層的主軸均是朝同一方向排列，且垂直於分子層面，但其層內分子質量中心並無一定的規律性，各分子在層內皆可繞其軸自由旋轉，而層與層之間也無一定的相依性，較近於向列型液晶，如圖 1-4-2 所示。

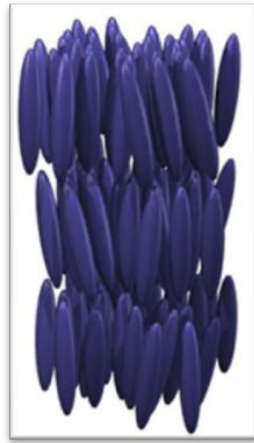
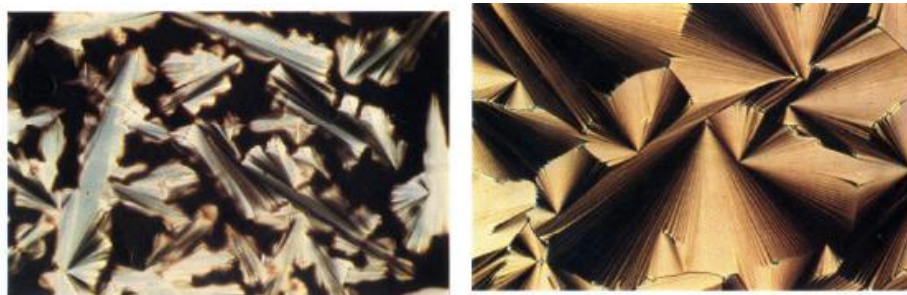


圖 1-4-2 SmA 相分子排列圖

SmA相在偏光顯微鏡正交的情況下，主要可分成二種紋理圖，一種是全暗的狀態（homeotropic），因其分子的排列垂直於玻璃基板，使光可直接透過，另一種為扇狀的紋理圖。若由等方性液體直接形成扇狀紋理，通常會先形成短棒狀（bâtonnets）而後再聚結成扇狀（focal-conic），如圖 1-4-3 所示。



短棒狀（bâtonnets）

扇狀（focal-conic）

圖 1-4-3 SmA 相紋理圖

(二) 層列 C 相（Smectic C；SmC）：

層列 C 相通常都是由等方性液體、向列相或層列 A 相冷卻下來出現的液晶相，液晶分子排列與 SmA 相相似，而兩者間的相轉移熱焓變化(enthalpy

change) 很小，有時儀器不易偵測到，其主要與層列 A 相不同之處在於 SmC 相層間的分子都朝同一方向，然而，不同的是，SmC 相分子軸並未垂直分子層面，而是與分子層面的法線方向呈一傾斜角度，此傾斜角會隨溫度的降低而漸漸變大，層的厚度亦會漸漸變小，如圖 1-4-4 所示。



圖 1-4-4 SmC 相分子排列圖

SmC 相的紋理圖若由 SmA 相降溫產生時會有二種情形：一種是由 homeotropic 全黑的 SmA 相中長出四瓣的 schlieren 紋理圖，如圖 1-4-5 所示；另一種則是 SmA 中扇形紋理圖的扇面會破裂形成 broken focal conic fan 紋理圖。除此之外，SmC 相也可由 I (等方性液體)、N 等其他相轉變而來，其紋理圖大致呈現的亦是 schlieren 或是 broken fan 的紋理圖。

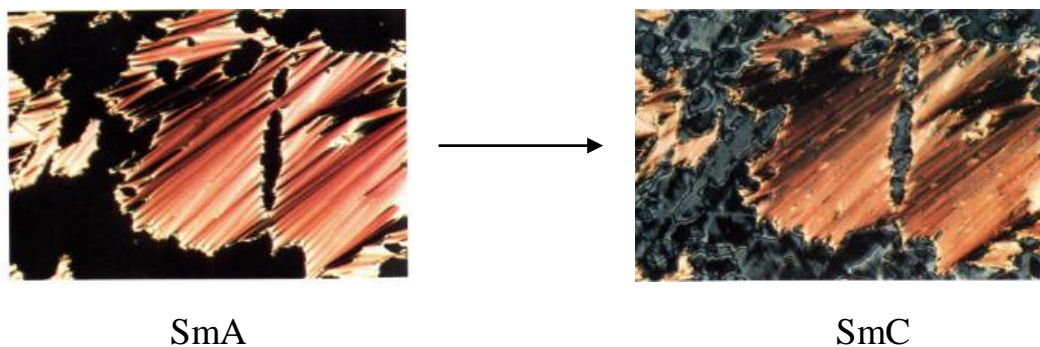


圖 1-4-5 SmA 相轉變成 SmC 相的紋理圖

從列舉的向列相、層列A相與層列C相當中可知，液晶相的種類除了與排列方式有關之外，液晶分子長軸與層法線是否傾斜也是另一個決定因素。

各層列相之間的關係可用層內規律性及各結構間的關聯性來說明，如表 1-4-1所示。

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

表1-4-1 各層列相之間關係

1-5 彎曲狀液晶簡介

彎曲狀液晶 (bent-shaped LC) 是一種具有彎曲型硬段的液晶結構，因其形狀似於香蕉，又可稱為香蕉型液晶 (banana-shaped 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) 等堆疊形式，如圖 1-5-1 所示，各相之間區別乃依光學紋理及 X 光繞射為基礎^[5,6]，其各相結構模擬如圖 1-5-2 所示，B1 相為管柱狀堆疊 (column stacking)，B4 相為層與層間為扭轉結構，故稱 TGB (twist grain boundary)，其餘液晶相為薄層狀 (lamellar) 結構。

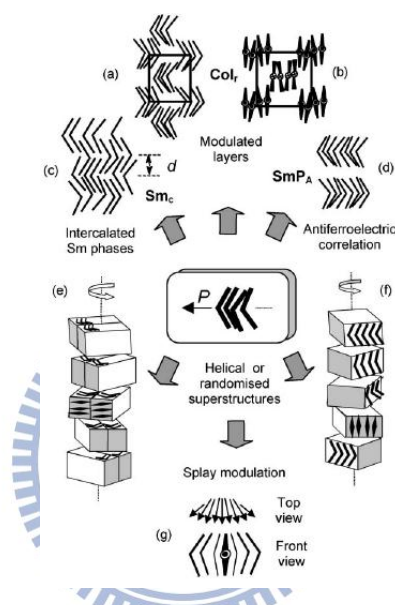


圖 1-5-1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式

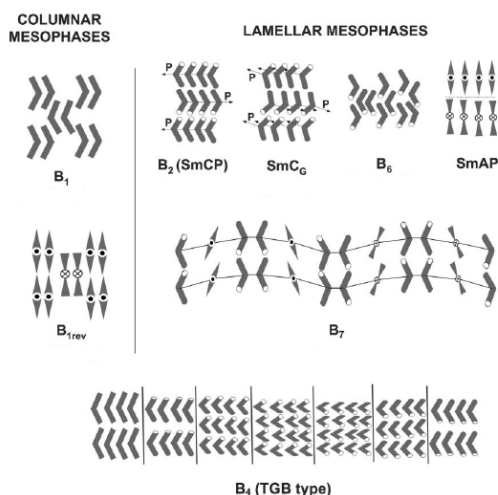


圖 1-5-2 彎曲狀液晶分子基本結構

過去都認為具有鐵電性質的液晶分子需具備傾斜層列相與旋光性才會產生宏觀自發性極化 (macroscopic spontaneous polarization)，然而在 1993 年，Y. Matsunaga 與 S. Miyamoto^[7] 等人合成出一系列彎曲狀的液晶且發現具有特殊的層列相，但並沒有對其結構與性質作更進一步的探討，分子結構如圖 1-5-3 所示。到了 1996 年 Niori 等人發現此分子為不具掌性結構，但卻具有對掌性質 (chirality) 或自發極化性質 (spontaneous polarization) 的鐵電液晶材料^[8]，此偉大的發現打破了過去鐵電性質必須具有對掌中心的舊有觀念。

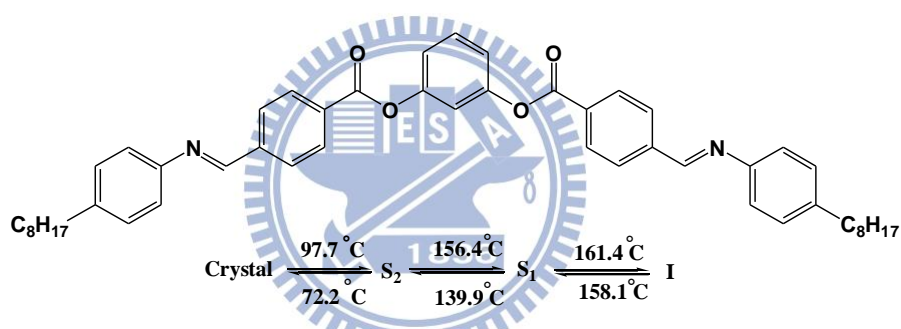


圖 1-5-3 Matsunaga 團隊合成出的彎曲狀液晶

而香蕉型液晶具備鐵電行為的原因在於其分子彎曲構形會造成層列相產生極性秩序 (polar order) 及分子間緊密地堆疊限制了分子旋轉進而造成新型態液晶相的生成。

不含旋光中心的彎曲狀鐵電液晶，那其對掌特性與鐵電性質的原因在於此類的液晶結構除了擁有彎曲硬端外，連接分子苯環的連接基為極性的官能基，以單一分子而言，含酯基連結彎曲狀的液晶分子具有朝分子中心方向的總和偶極極性向量，如圖 1-5-4 所示，因分子彎曲構型與特殊的偶

極距，宏觀來看，彎曲分子會以相同方向的方式做分子堆疊排列，如圖 1-5-5 所示，進而產生層與層之間引導出的極化秩序(polar order)，這樣的極化秩序在層與層間可能相同或者相反，因此產生了鐵電或反鐵電的性質差異。

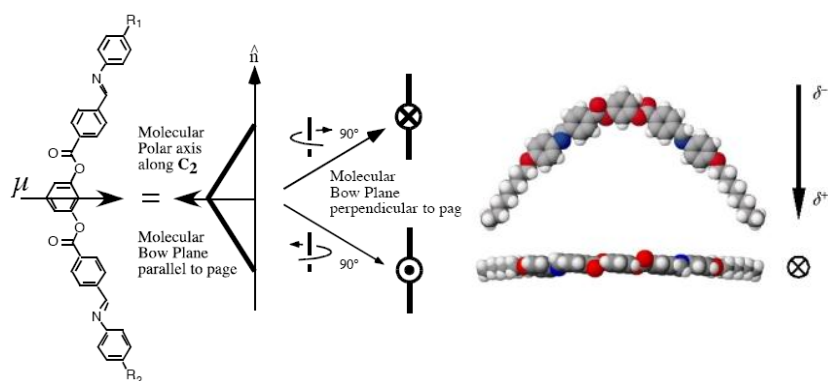


圖 1-5-4 彎曲狀液晶分子之構型與其示意圖

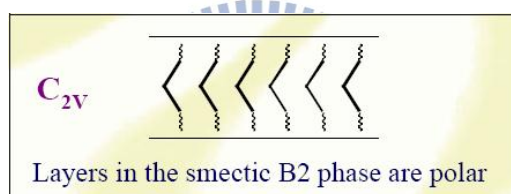


圖 1-5-5 彎曲狀分子堆疊基本行為

同時再搭配上分子傾斜方向不同，如圖 1-5-6^[9]所示，藉由分子極性方向差異 (dipole direction) 與分子傾斜方向的差異 (tilted direction) 造成了對掌性質 (chirality)，因此，含極性官能基的彎曲狀液晶分子即使不具備旋光中心官能基還是可以誘導出對掌性質的特性^[10]。

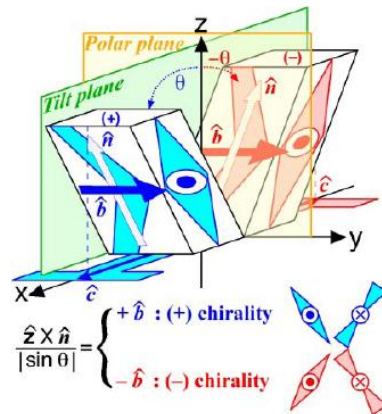


圖 1-5-6 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向

1-6 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。

(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，由圖 1-6-1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理，由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。

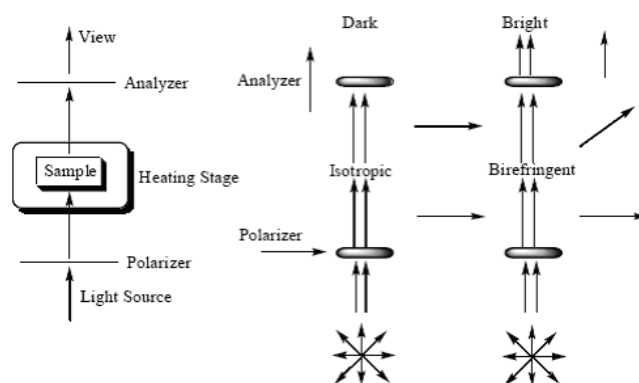


圖 1-6-1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

（三）互溶性測試（Mutual miscibility tests）

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

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

(四) PXRD (Powder X-ray diffractometer)

可以對液晶相分子 3-D 排列的進一步資料，粉末 X-ray 繞射儀是必備的工具，尤其對層列型液晶而言，如 SmA 相為所有層列液晶相中最不規則者，因其層內分子結構並不具有規則性排列，故其 X-ray 繞射圖只在小角度區域顯現層列結構的繞射峰，而大角度的區域則為分散的繞射峰。除此之外，因 SmC 是 SmA 的傾斜液晶相，因此可利用變溫 X-ray 繞射儀測量其液晶層厚度 (d-spacing) 與溫度是否有相依性，而決定是否為 SmC 相；若為 SmC 相，配合液晶分子的理論長度，就可約略計算出該 SmC 相其傾斜角度，如圖 1-6-2^[11]所示。

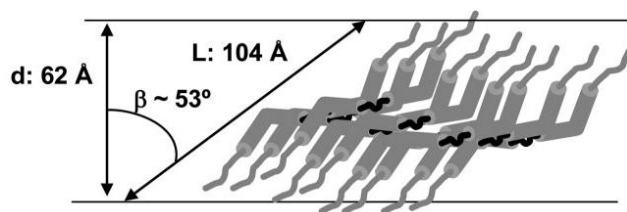


圖 1-6-2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-7 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶

1-7-1 氫鍵型液晶分子歷史

超分子液晶是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)^[12]可以構築多種超分子液晶。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。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^[13]等特點。

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^[14]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^[15]，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^[16]等人報導了帶 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。

1-7-2 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)^[17]，如圖 1-7-2-1 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如圖 1-7-2-2^[18]所示

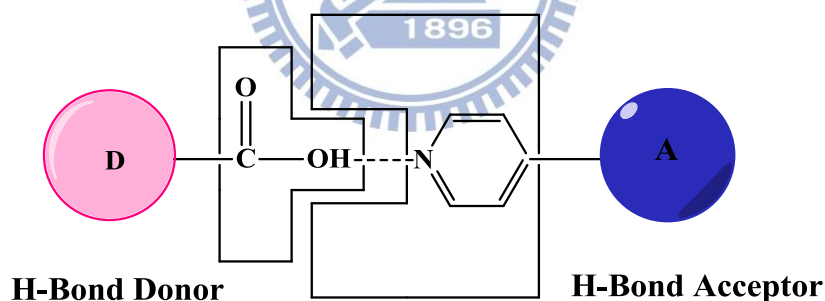


圖 1-7-2-1 氫鍵型液晶示意圖

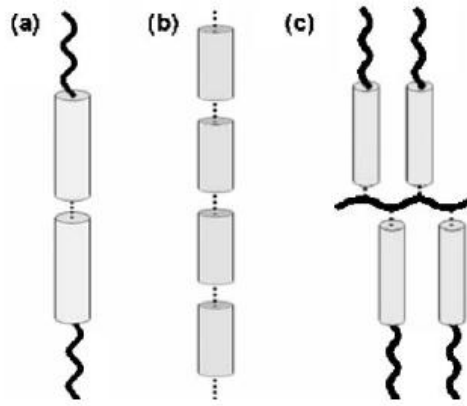


圖 1-7-2-2 超分子液晶結構示意圖

- (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。

1-8 鐵電液晶

1-8-1 鐵電性 (Ferroelectricity)

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

鐵電性材料之特性包括高介電常數：鐵電材料同時也是強介電材料，具有高介電常數；電滯曲線(hysteresis loop)：鐵電材料可藉由外加電場來改變極化方向，其特有的 P-E 曲線如圖 1-8-1-1 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)。

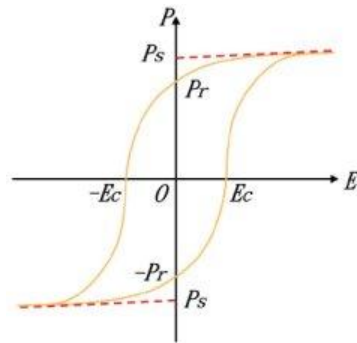


圖 1-8-1-1 鐵電材料的電滯曲線

1-8-2 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^[19] 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의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)。

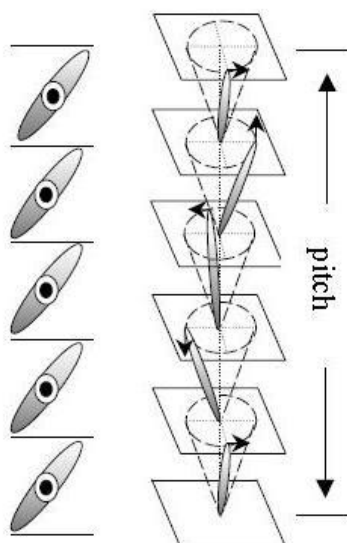


圖 1-8-2-1 鐵電型液晶排列示意圖

1-8-3 反鐵電型液晶 (Antiferroelectric liquid crystal)

1980 年 Clark 與 Lagerwall^[20]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^[21]發表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，如圖 1-8-3-1 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(ferroelectric to ferroelectric)的轉換。

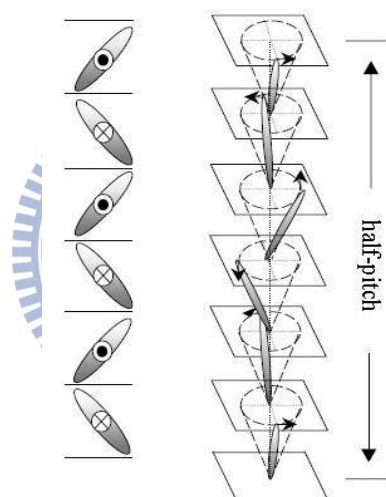


圖 1-8-3-1 反鐵電型液晶排列示意圖

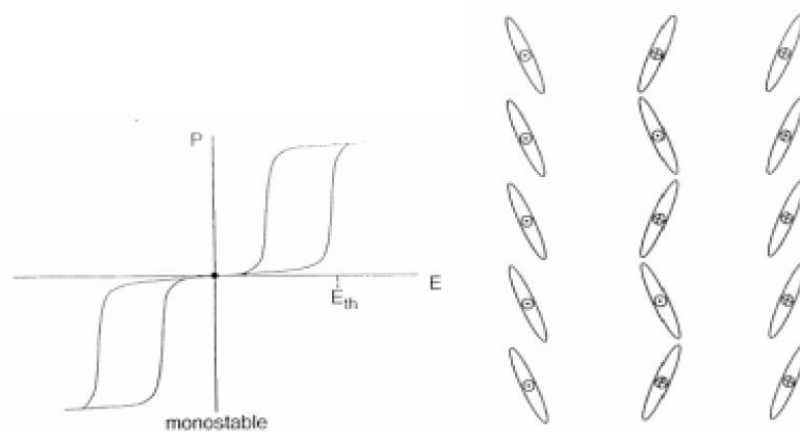


圖 1-8-3-2 反鐵電液晶之電滯曲線與排列示意圖

1-9 含矽之寡分子香蕉型液晶

近年由 Carsten Tschierske 團隊，陸續優先發表許多篇含矽之寡分子香蕉型液晶研究，在單個彎曲型分子軟鏈末端引入矽氧基團(Siloxane)或碳矽基團(Carbon silane) [22]，如圖 1-9-1 所示；由於結構與物理特性的效應，化學家期望能達到更高極化的結構陸續出現：二聚合物(Dimers) [23]、側鏈高分子(side chain polymer) [24]、樹枝狀聚合物(Dendrimer) [25]和其他特殊結構(環狀，立方體) [26]，如圖 1-9-2 所示；由於矽氧基團(Siloxane)或碳矽基團(Carbon silane)形成次層(Sublayer)與軟鏈段(Aliphatic chain)和彎曲硬核(Aromatic bent core)微分隔(Micro-segregation)，而抑制分子層界面波動(Fluctuation)，並由於層與層間的去耦合(Decoupling)作用，穩定鐵電態存在，使材料顯現界面穩定化鐵電控制(Surface-stabilized FE switching)，而控制矽氧基團(Siloxane)或碳矽基團(Carbon silane)的數目可使材料獲得反鐵電或鐵電極化層列相(Polar smectic C)。

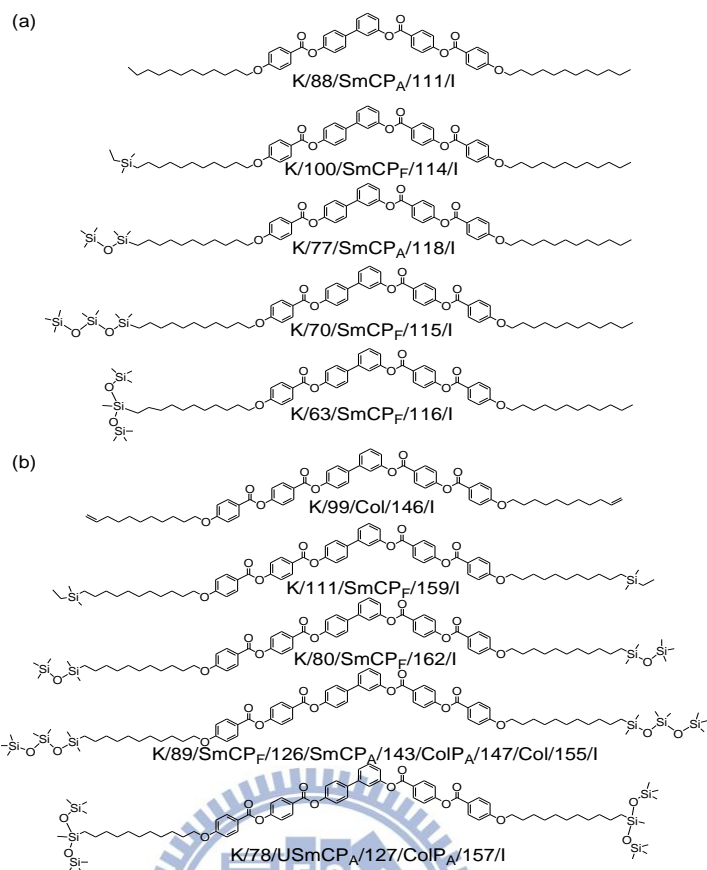
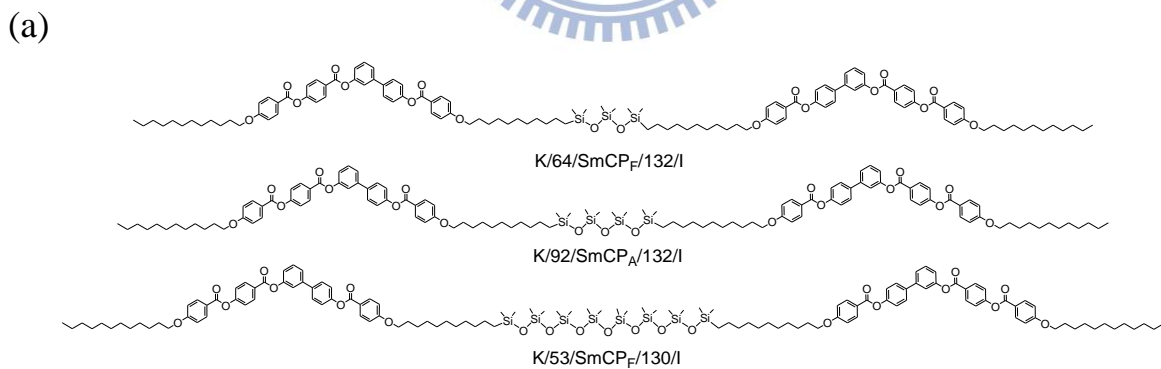


圖 1-9-1 (a)單邊引入矽氧基團之對稱彎曲型分子；(b) 雙邊引入矽氧基團之不對稱彎曲型分子



(b)

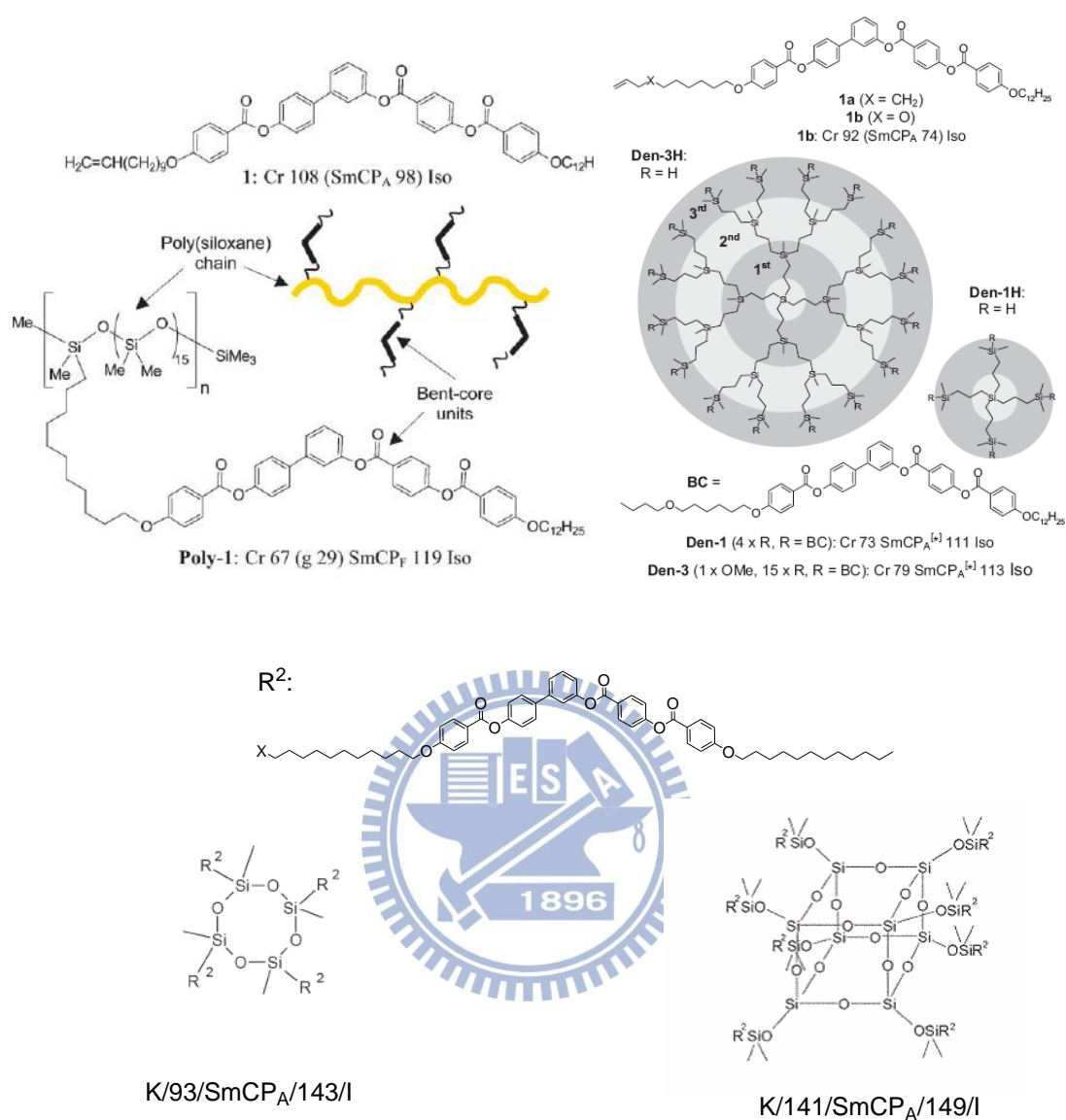


圖 1-9-2 (a)中間引入矽氧基之彎曲型雙分子結構；(b)彎曲型分子引入於含矽氧基之特殊分子結構中的設計

1-10 研究動機及分子設計

本實驗室過去曾探討過許多對彎曲狀及氫鍵型液晶的研究，其中包含了探討共價鍵彎曲狀液晶分子、氫鍵彎曲狀液晶分子、或使用氫鍵小分子

與共價鍵高分子混摻、氫鍵彎曲狀分子與共價鍵彎曲狀分子混摻以及氫鍵高分子與共價鍵小分子混摻等研究，並都有相當出色的成果。

由本實驗室邱敬原學長設計在二個或三個矽氧連結基於中心及不同芳香環在兩側末端的五種質子予體，以及質子受體單吡啶、雙吡啶以氫鍵混摻方式形成雙體與主鏈型高分子之氫鍵香蕉型液晶，具有因不同硬段而產生不同之 SmC 相溫寬變化及因不同矽氧鏈所產生之鐵電性，如圖 1-10-1 所示^[27]。

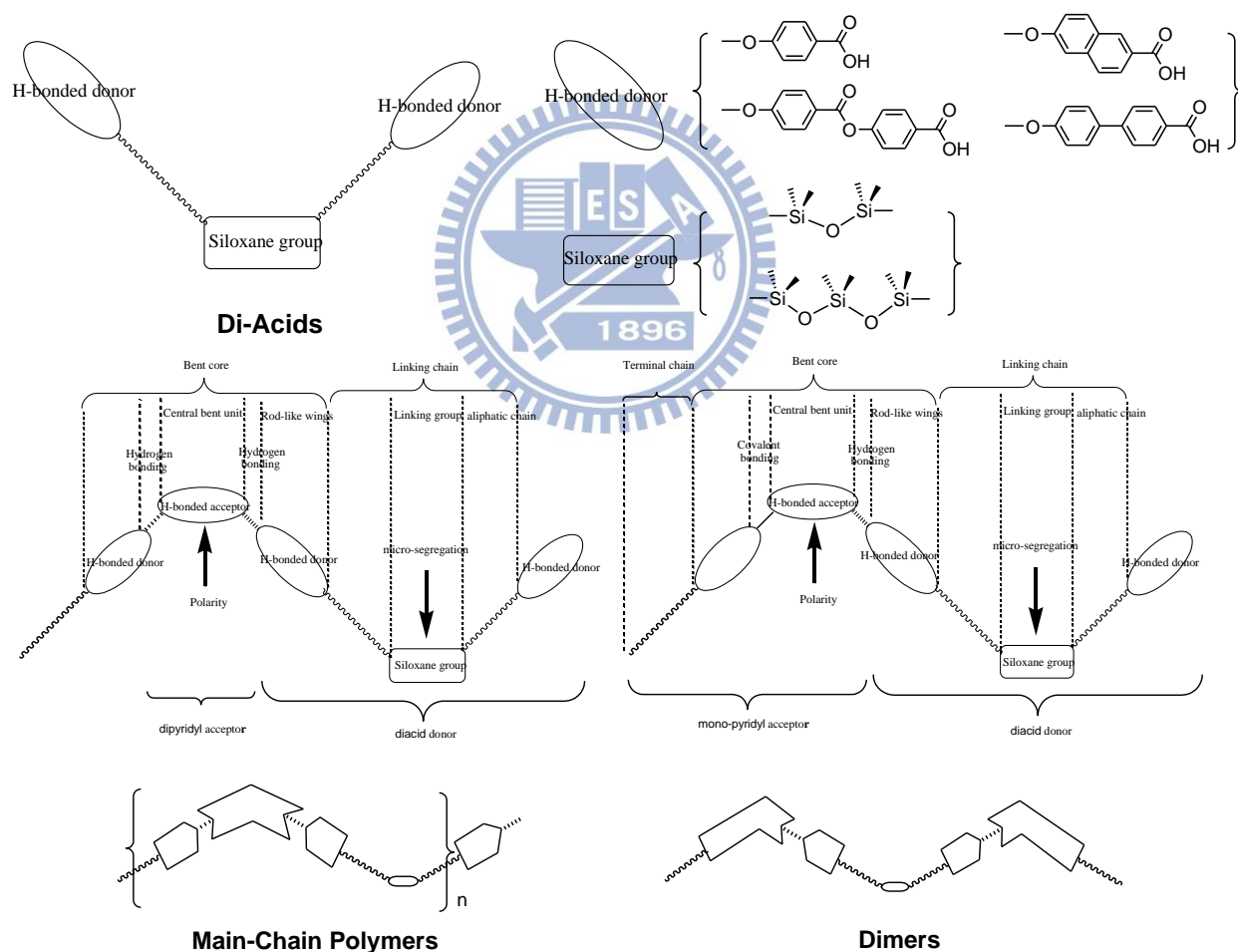


圖 1-10-1 香蕉型氫鍵液晶分子設計圖

由本實驗室王伶詠學長設計之對稱與不對稱氫鍵彎曲狀液晶分子中，

如圖 1-10-2^[28]所示，可看出其可有約 40°C 的 SmA 相之溫寬和 30°C 的 N 相溫寬。

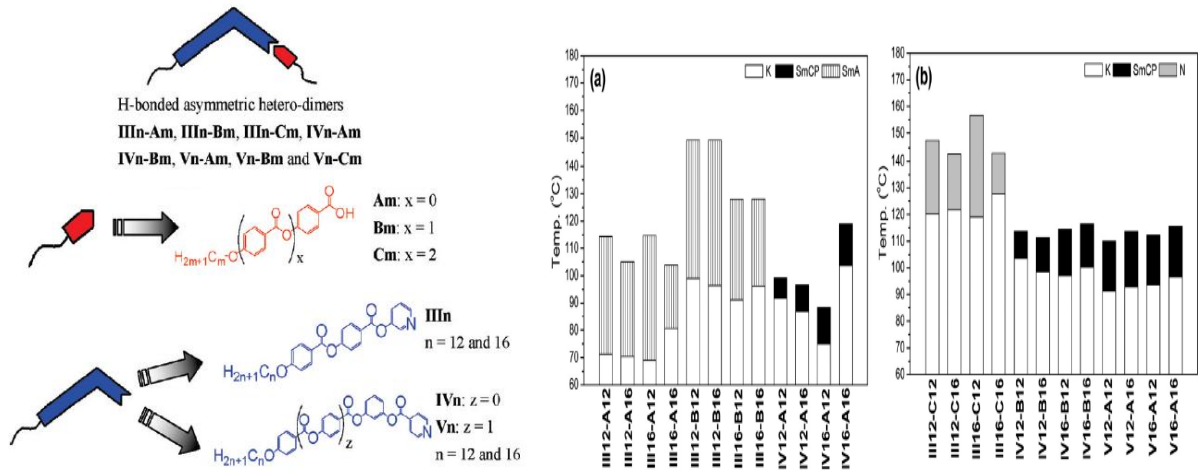


圖 1-10-2 具有不對稱氫鍵位置的 SmA phase 與 N phase 溫寬探討

本實驗採用邱敬源學長設計之五種不同 Siloxane groups (圖 1-10-3)，自行設計四種吡啶(圖 1-10-4)，以氫鍵混摻後得十項主鏈高分子(Main-chain polymer)液晶樣品(圖 1-10-5)及十項三元體(Triad)液晶樣品(圖 1-10-6)。結構設計內容為：

- (一) 導入旋光結構：分別在主鏈高分子(Main-chain polymer)液晶的吡啶軟段上及三元體(Triad)液晶吡啶軟段上置入有旋光軟段與無旋光軟段。
- (二) 硬段芳香環不同：合成出不同硬段結構。
- (三) 矽氧基不同：使用不同矽氧數結構。
- (四) 氫鍵位置：將氫鍵位置設在 Bent-core 中心苯環上。

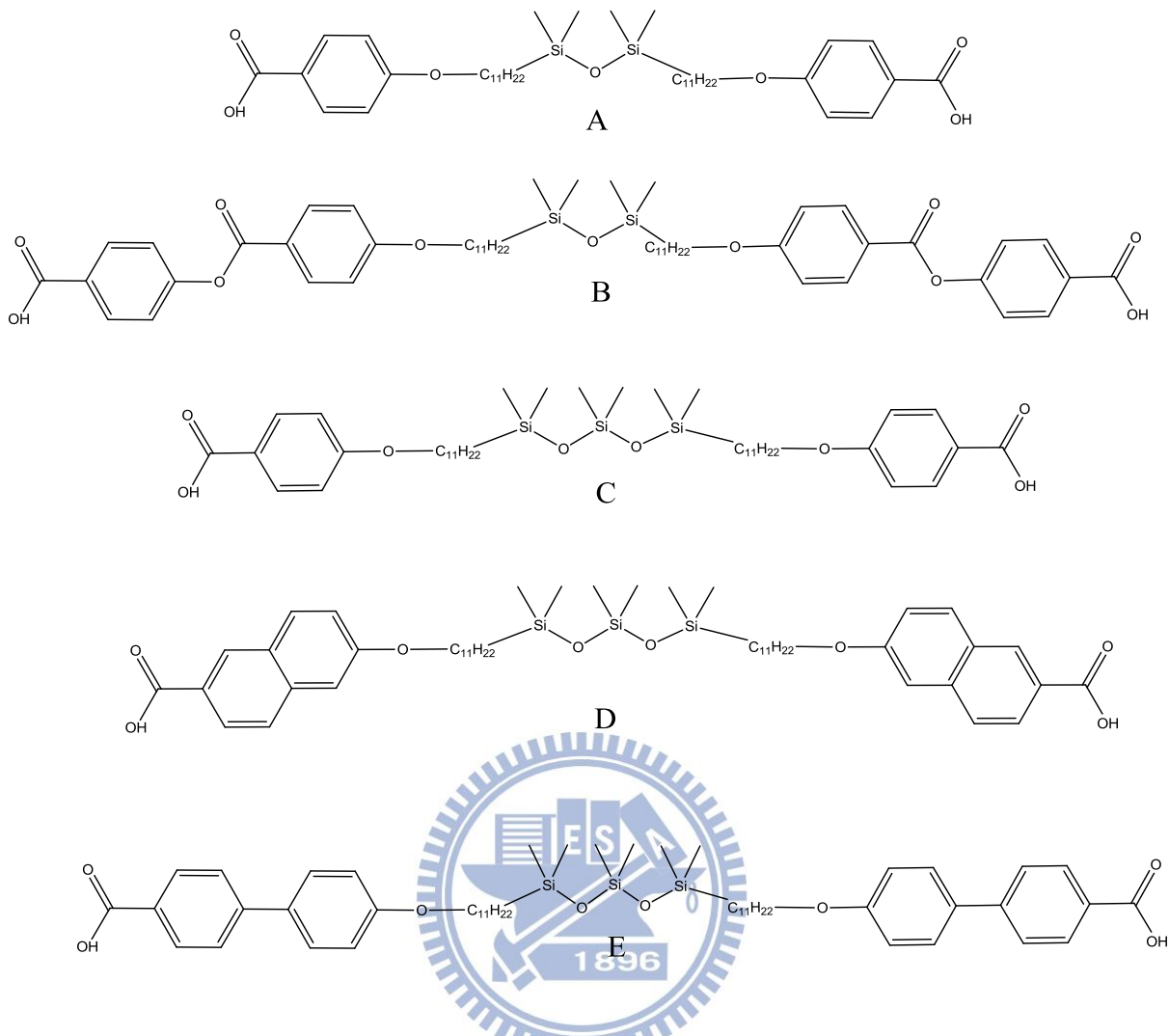


圖 1-10-3 五種含矽氧基的雙頭酸

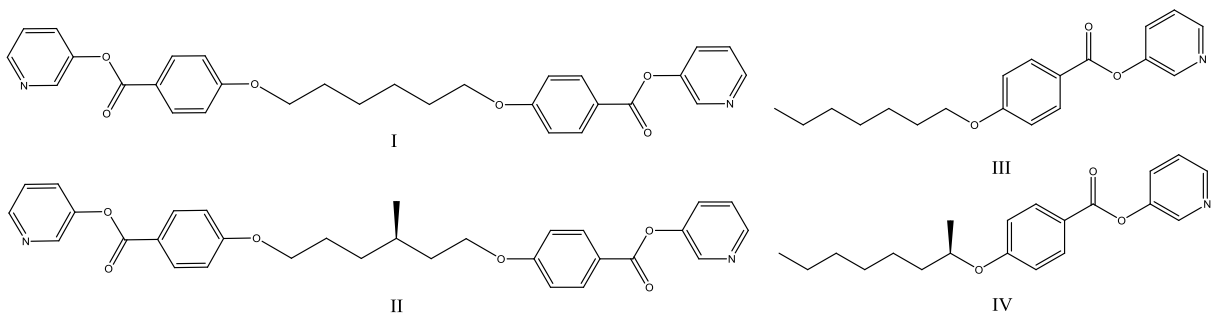


圖 1-10-4 四種吡啶

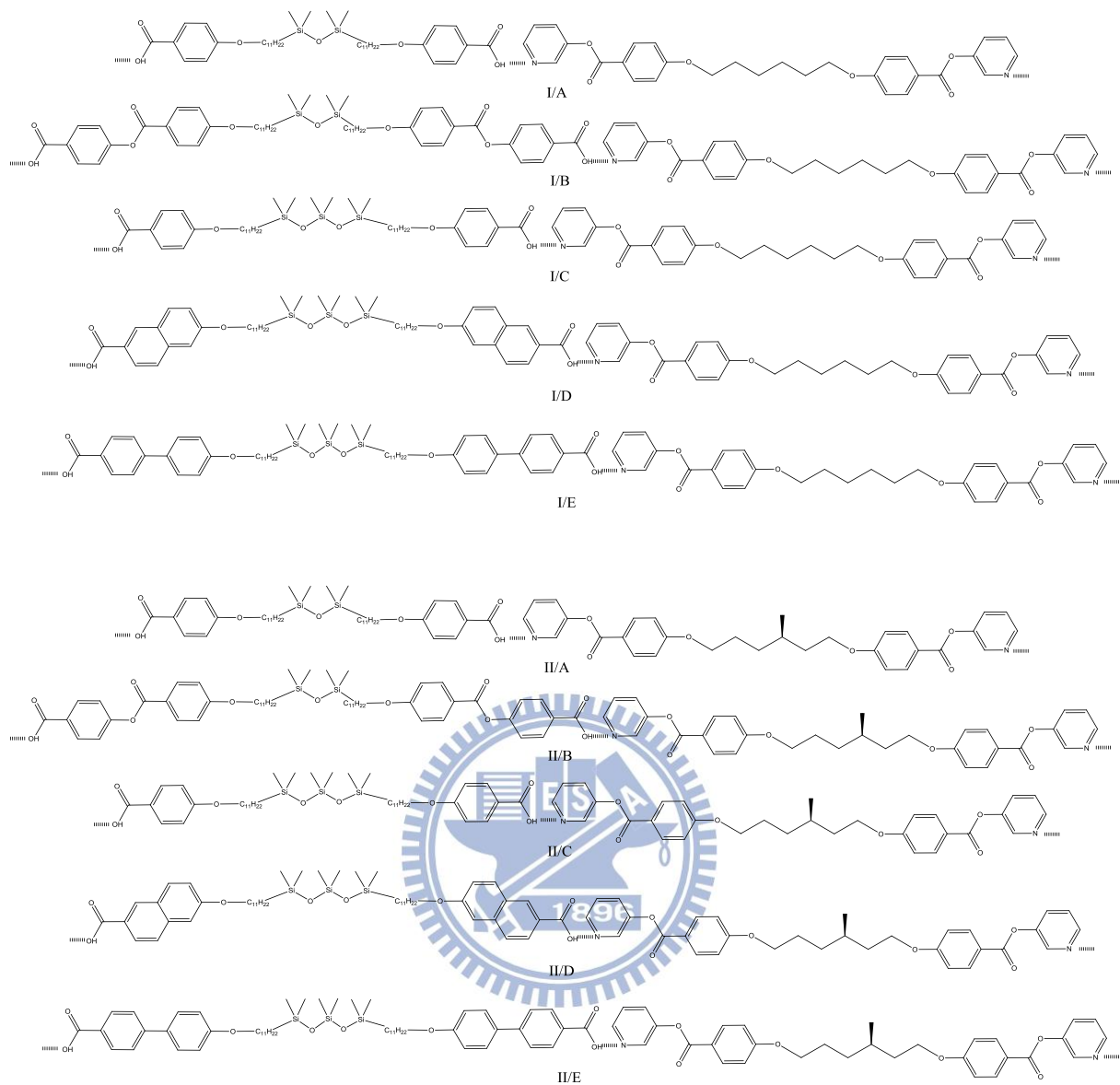


圖 1-10-5 主鏈高分子(Main-chain polymer)香蕉型氫鍵液晶系統

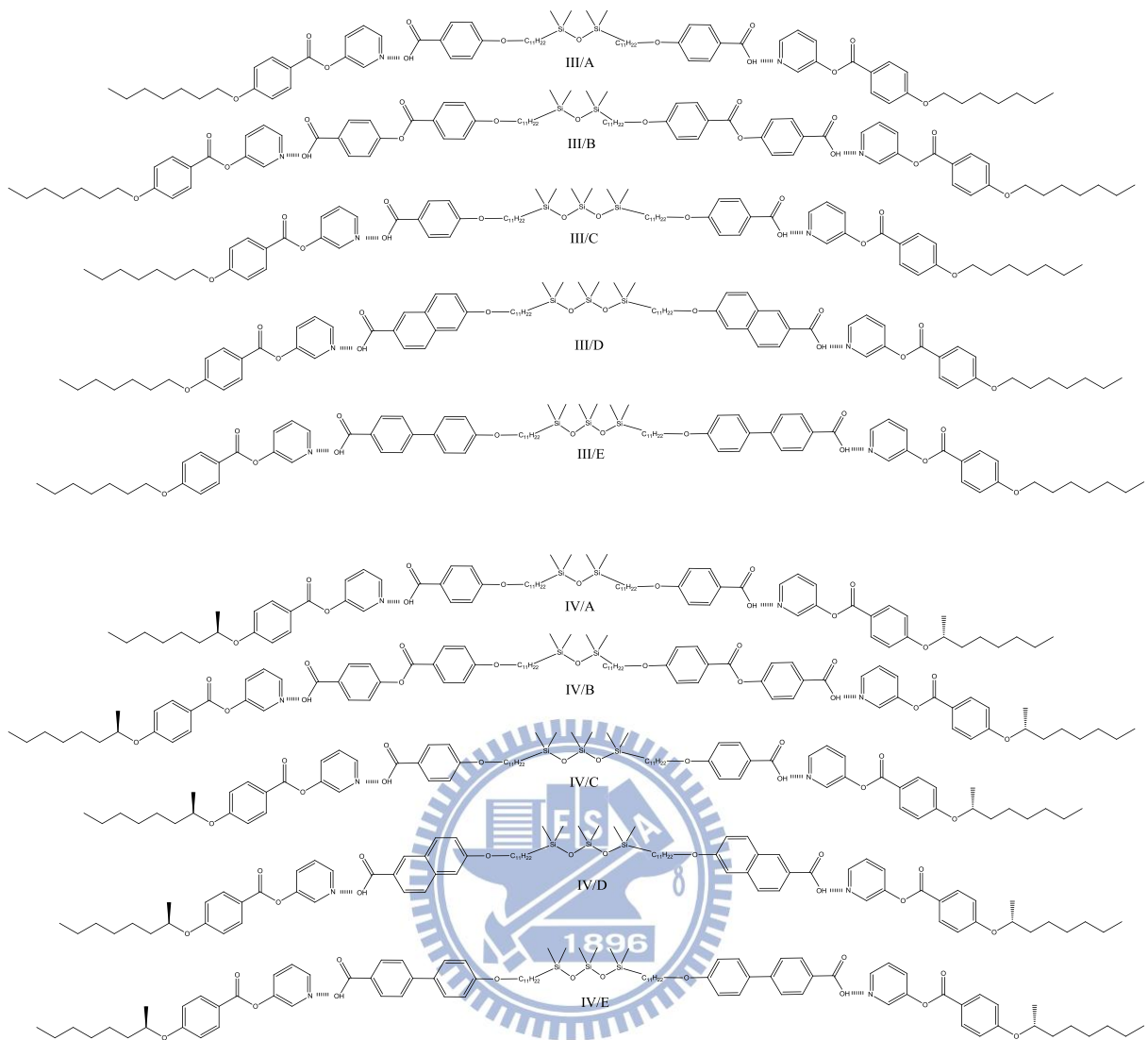
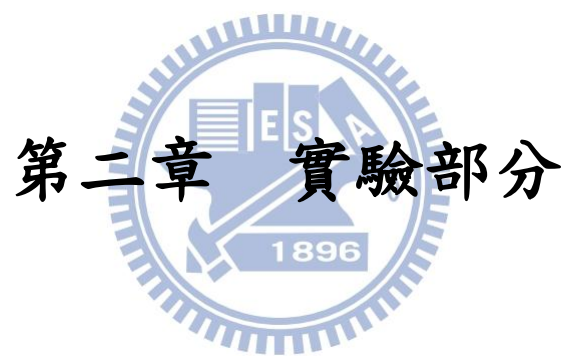


圖 1-10-6 三元體(Triad)香蕉型氫鍵液晶系統



2-1 實驗藥品

本實驗所用的化學藥品如下：

藥品名稱	廠商
Benzyl 4-hydroxy benzoate, 99%	TCI
4'-Hydroxy-4-biphenyl carboxylic acid, 99%	Aldrich
6-Hydroxy-2-naphthoic acid, 98%	TCI
Benzyl bromide, 99 %	Acros
undecylenyl alcohol, 98%	Aldrich
1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 99%	Alfa Aesar
1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, 95%	Alfa Aesar
Diisopropyl azodicarboxylate, 97%	Alfa Aesar
Triphenyl phosphine, 99%	Acros
N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimide, 99%	Acros
4-Dimethyl aminopyridine, 99%	Lancaster
Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex, Solution in xylenes, (~2% Pt)	Aldrich
Palladium (10%)/activated carbon (10% Pd-C)	Acros
Sodium carbonate	Aldrich
Methyl 4-hydroxy benzoate, 99%	Alfa Aesar
(S)-(+)-2-Octanol	Alfa Aesar
3-Hydroxypyridine	Alfa Aesar
1-Bromoheptane	Alfa Aesar
1,6-Hexanediol	Alfa Aesar
(S)-(-)- β -Citronellol	SAFC
Potassium hydroxide	SHOWA

表 2-1-1 本實驗所用化學藥品

所使用的溶劑種類如下：

溶劑	廠商
Tetrahydrofuran	TEDIA
Dichloromethane	TEDIA
Ethyl acetate	GRAND

n-Hexane	GRAND
Methanol	TEDIA
Toluene	TEDIA
N,N-Dimethyl formamide	TEDIA
Acetone	GRAND
Triethylamine	ACROS

表 2-1-2 本實驗所用溶劑

*無水的 THF 是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得；無水的 DCM 是以 CaH 乾燥，煮沸蒸餾而得。

2-2 實驗儀器

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

型號：Varian 300 型

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

d-solvent	^1H	^{13}C
CDCl_3	7.26, 0	77.36
d-DMSO	2.49, 3.32	39.52
d-THF	1.72, 3.57	25.26, 67.2

表 2-2-1 本實驗所用到之 d-solvent 列表

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)：由交通大學貴重儀器中心代測樣

品。

4. 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

型號：Du Pont TGA 2920 型

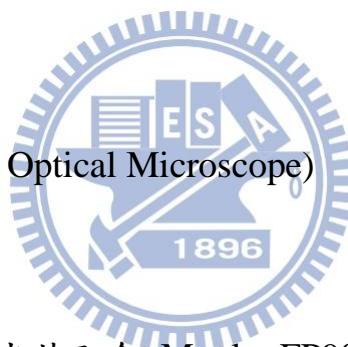
5. 示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 2~5 mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。

6. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP



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

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

X-射線繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-射線皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-射線繞射情形可用 Bragg's Law($n\lambda = 2d \sin\theta$)來描述。本實驗於同步輻射中心的 Bean line 13A1 進行，所用之光源 $\lambda = 1.02611\text{\AA}$ 。

8. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

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

9. 加熱控溫系統 (Therm-control system)

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

10. 高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

11. 超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

12. 加熱台 (Hot plate)

型號：Corning PC-420D

13. ITO 液晶空盒 (cell)

型號：美相液晶，parallel rubbing cell， $9\ \mu\text{m}$ ， $1\ \text{cm}^2$

14. 真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

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

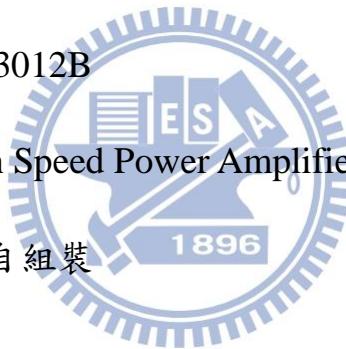
型號：Tektronix AFG 3021

16. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

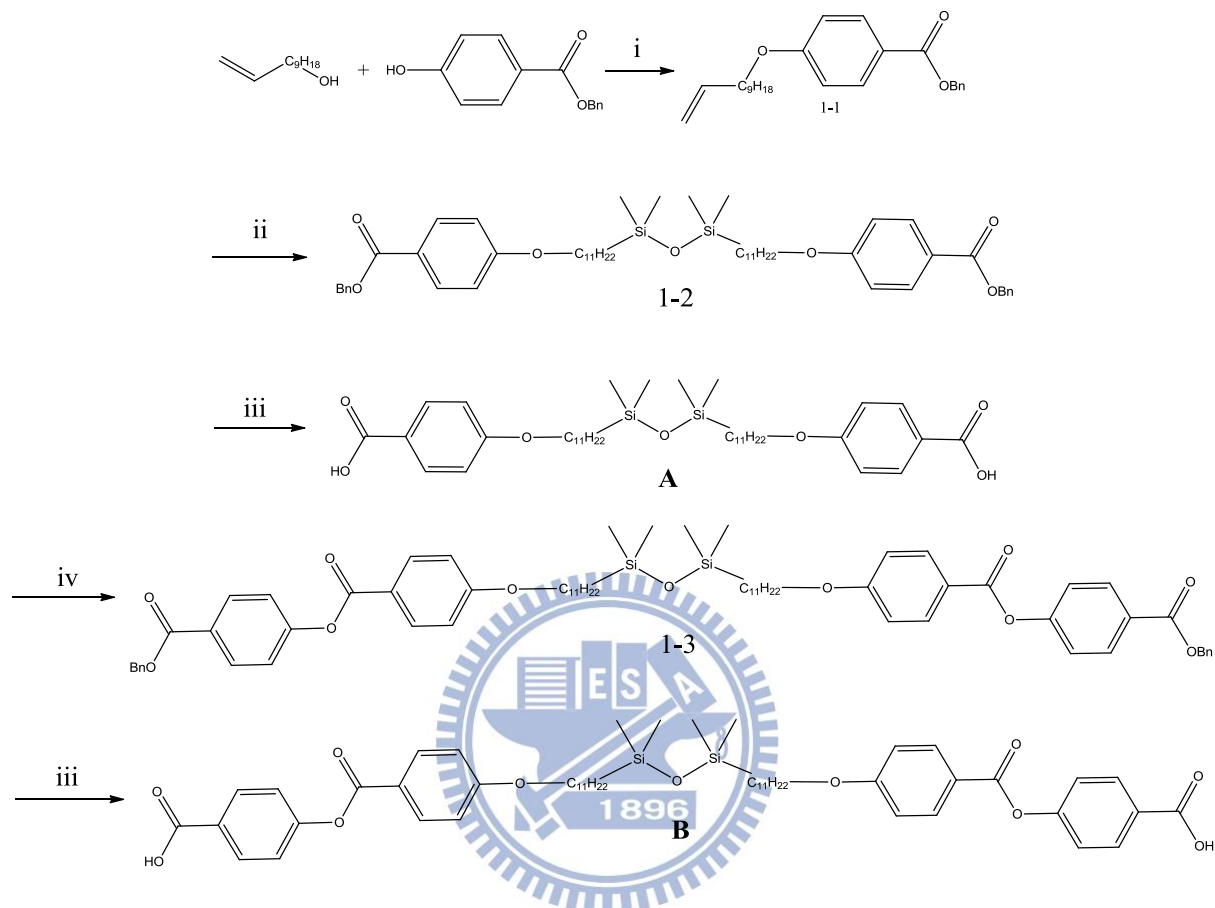
17. 高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自組裝



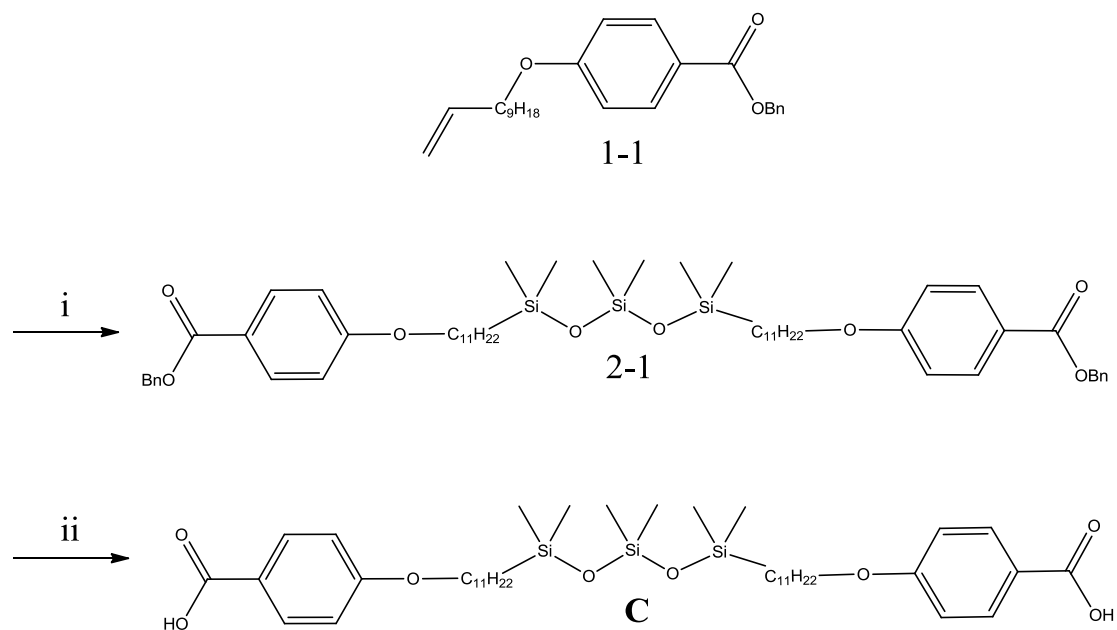
2-3 合成流程

Scheme I



Reagents and conditions: (i) DIAD, PPh_3 , THF, r.t.; (ii) 1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, Pt cat., O_2 , r.t.; (iii) Pd/C, H_2 , THF, r.t.; (iv) Benzyl 4-hydroxybenzoate, DCC, DMAP, CH_2Cl_2 , r.t. .

Scheme II

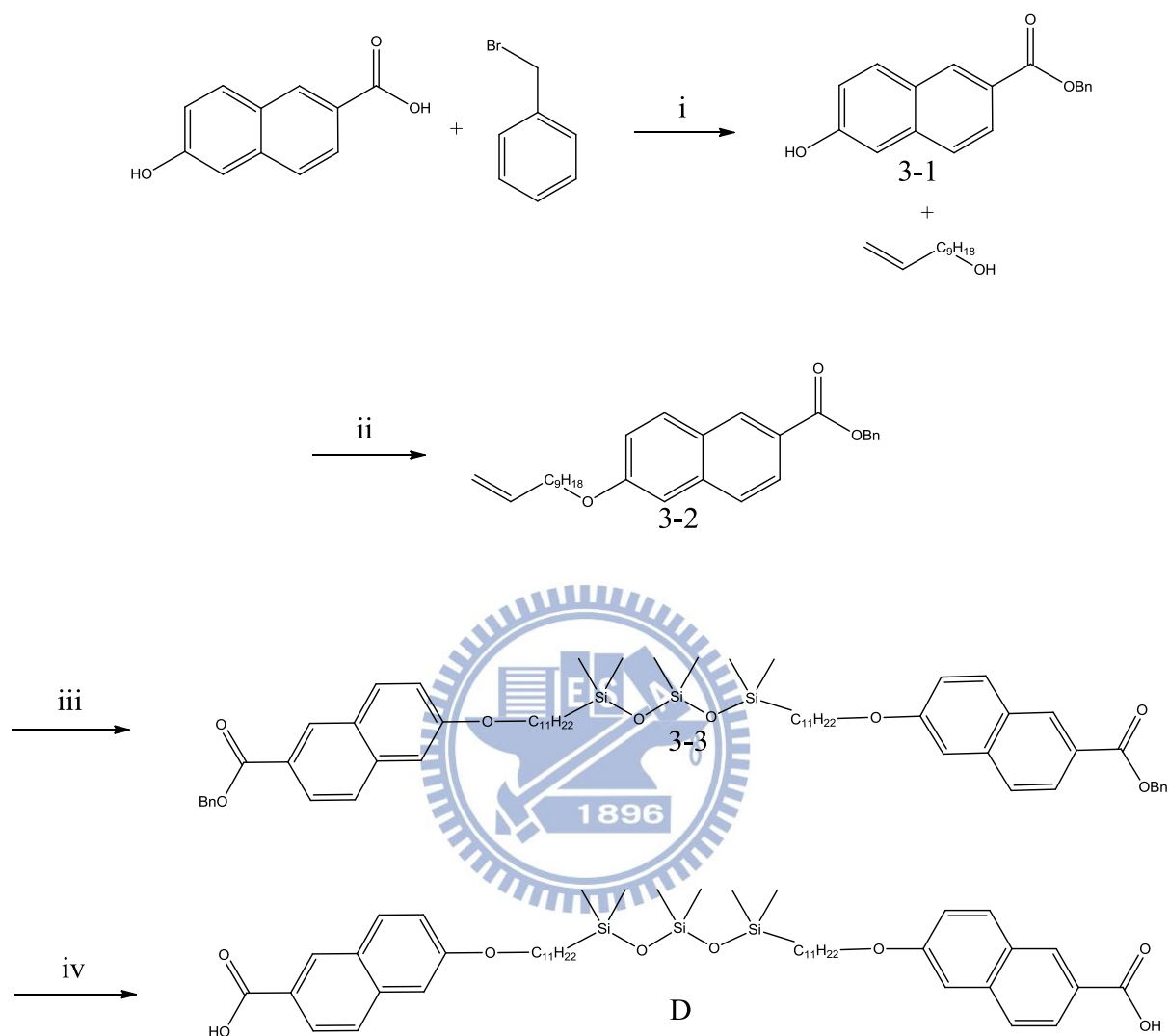


Reagents and conditions: (i) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, Pt cat., O_2 , r.t.;

(ii) Pd/C, H_2 , THF, r.t. .

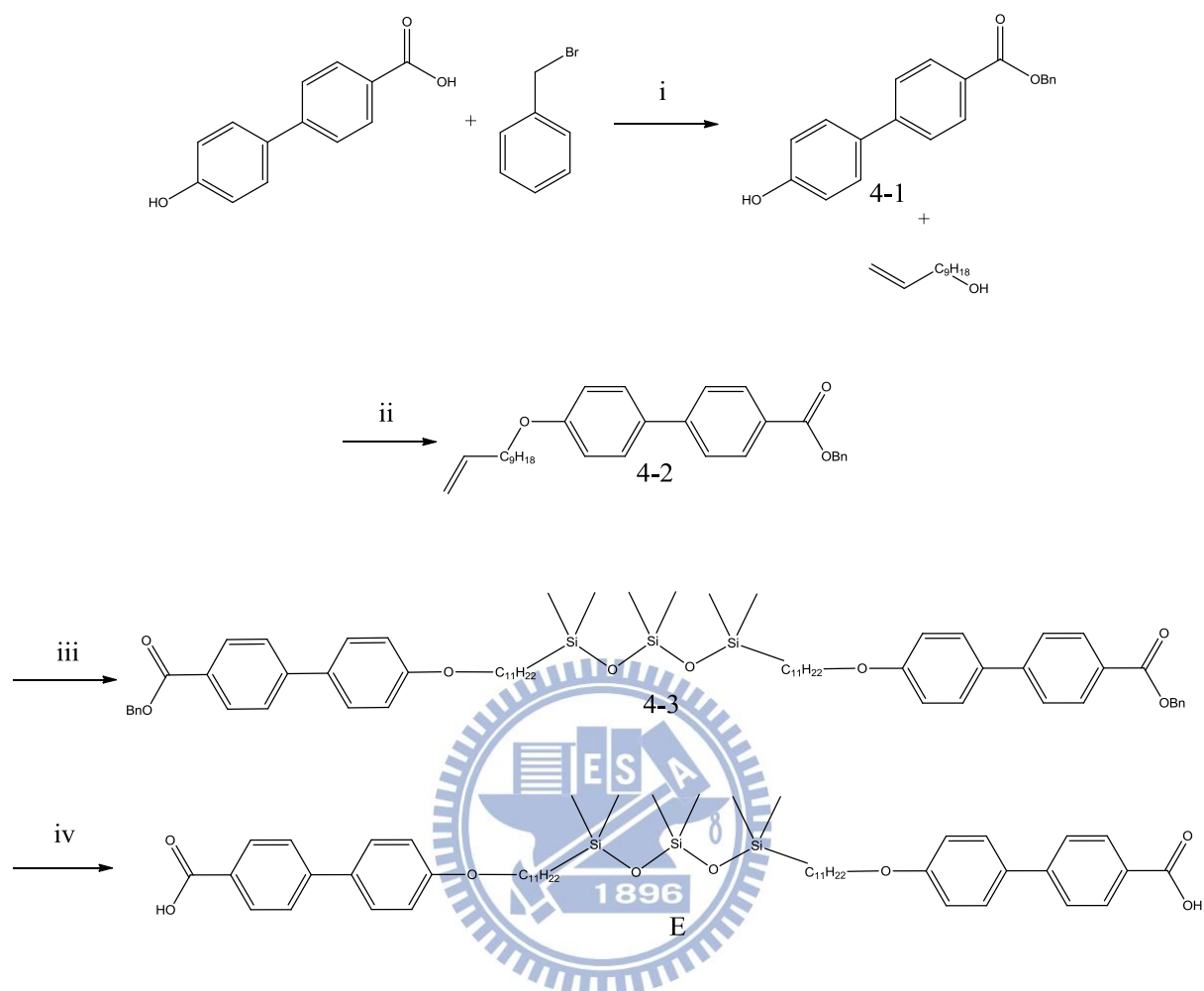


Scheme III



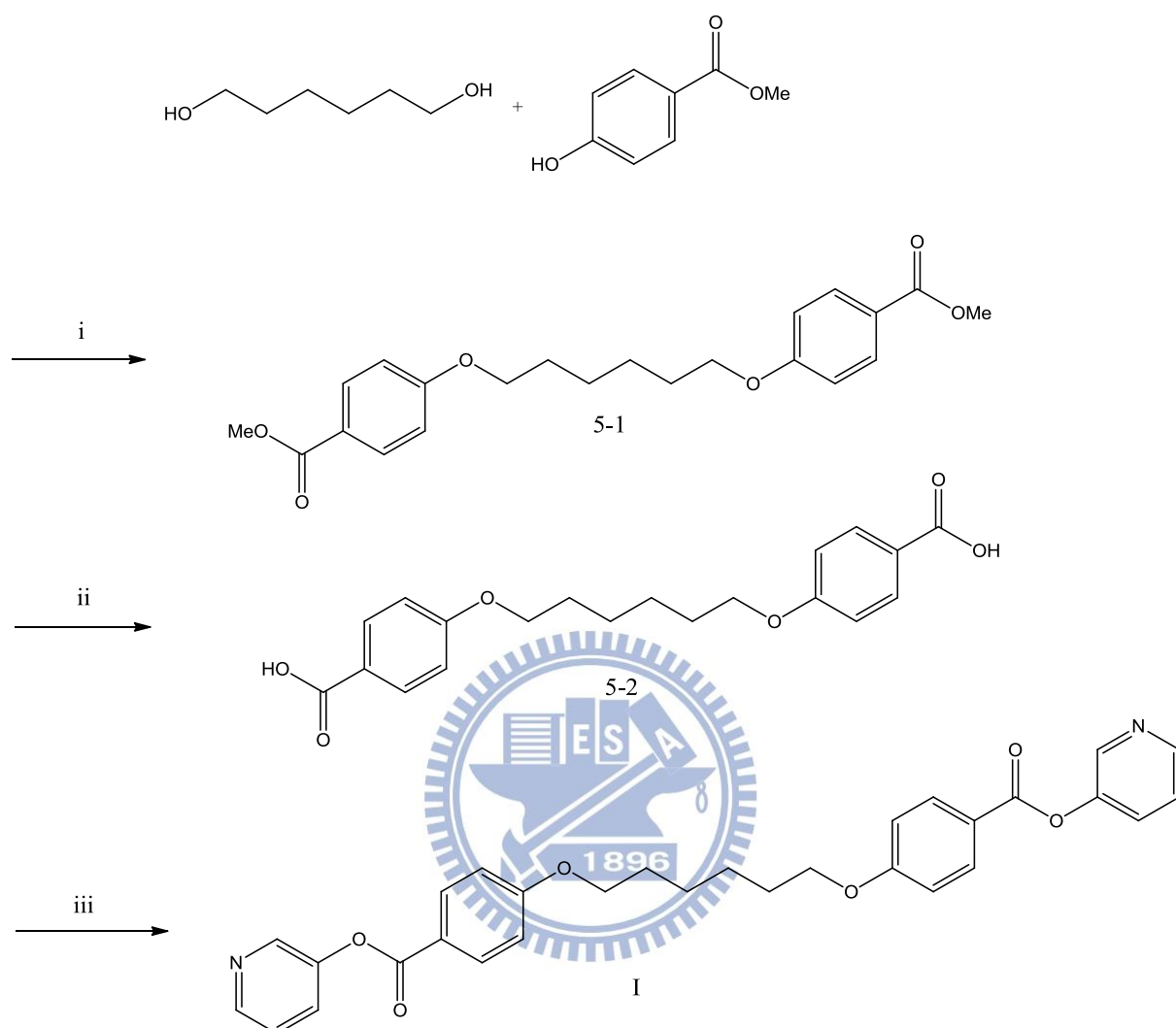
Reagents and conditions: (i) Na_2CO_3 , DMF, r.t.; (ii) DIAD, PPh_3 , THF, r.t.; (iii) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, Pt cat., O_2 , Toluene, r.t.; (iv) Pd/C, H_2 , THF, r.t. .

Scheme IV



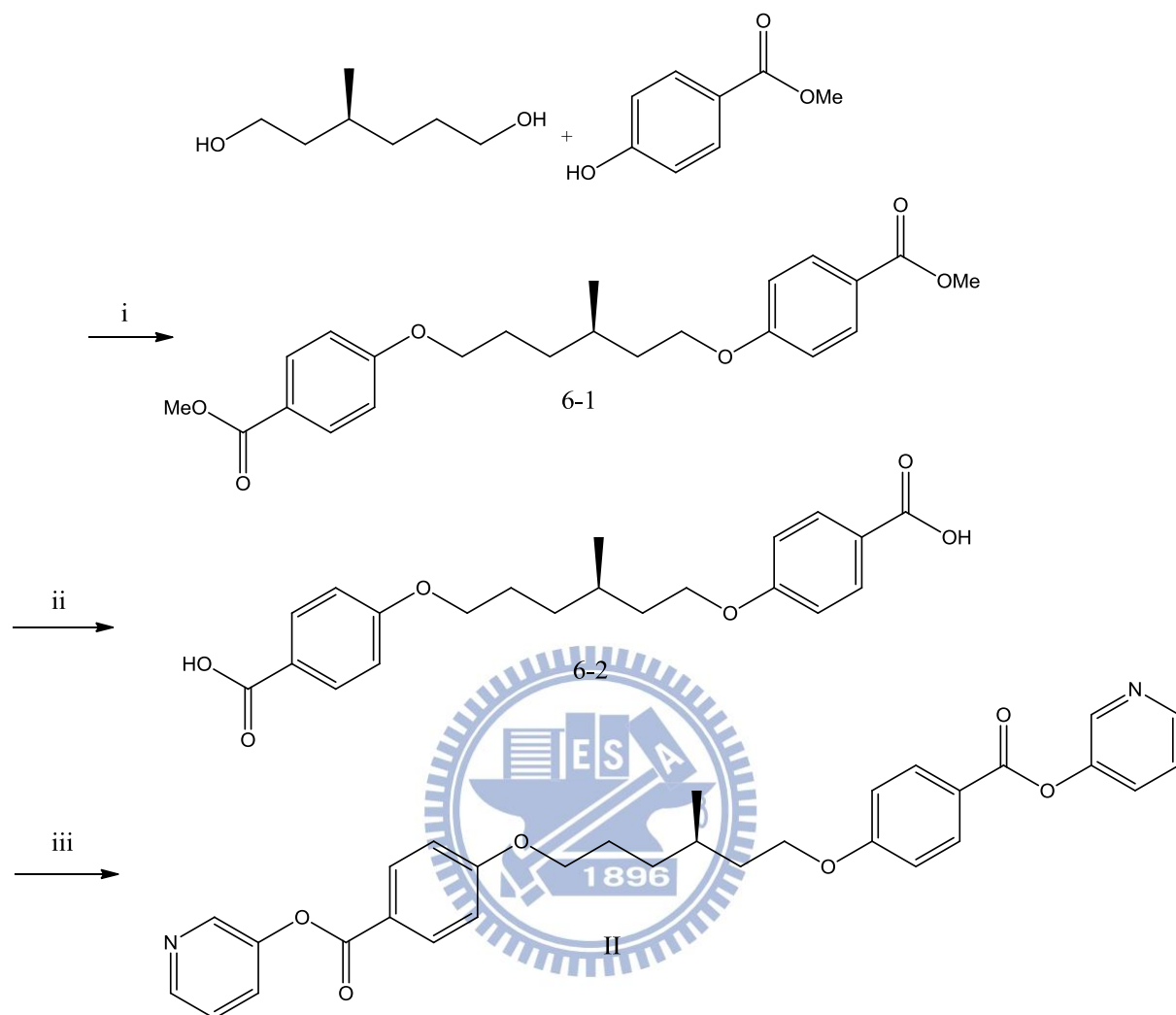
Reagents and conditions: (i) Na_2CO_3 , DMF, r.t.; (ii) DIAD, PPh_3 , THF, r.t.; (iii) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, Pt cat., O_2 , Toluene, r.t.; (iv) Pd/C, H_2 , THF, r.t. .

Scheme V



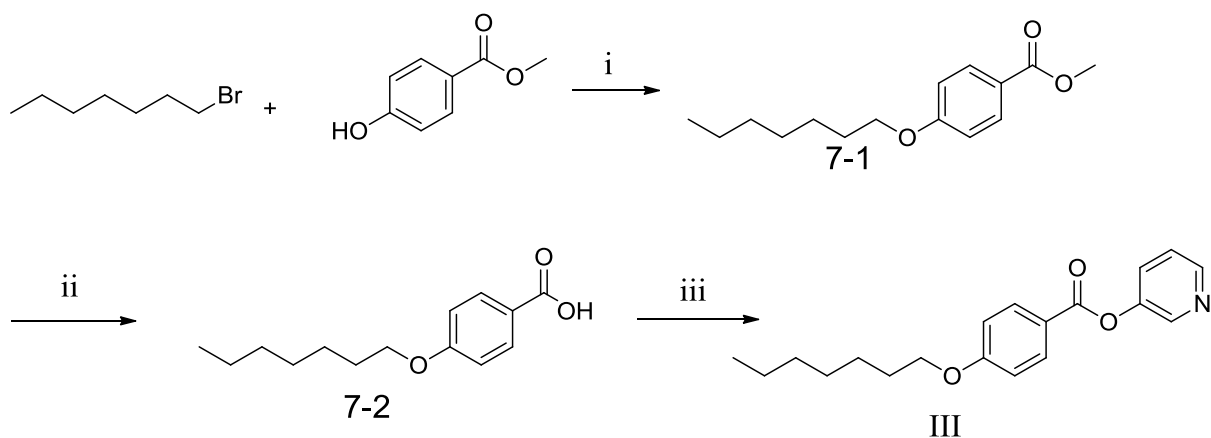
Reagents and conditions: (i) DIAD, PPh₃, THF, r.t.; (ii) KOH, Methanol, reflux; (iii) DCC, DMAP, DCM, r.t. .

Scheme VI



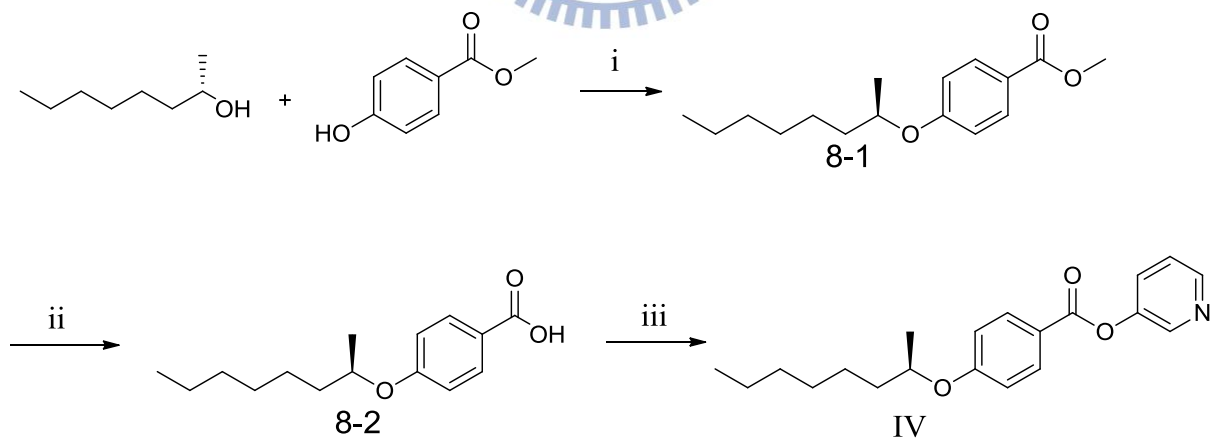
Reagents and conditions: (i) DIAD, PPh₃, THF, r.t.; (ii) KOH, Methanol, reflux; (iii) DCC, DMAP, DCM, r.t. .

Scheme VII



Reagents and conditions: (i) K_2CO_3 , Acetone, reflux ;(ii) KOH, Methanol, reflux ;(iii) DCC, DMAP, DCM, r.t. .

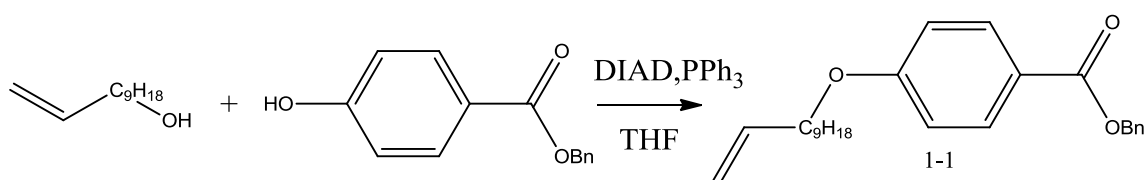
Scheme XIII



Reagents and conditions: (i) DIAD, PPh_3 , THF, r.t.; (ii) KOH, Methanol, reflux; (iii) DCC, DMAP, DCM, r.t. .

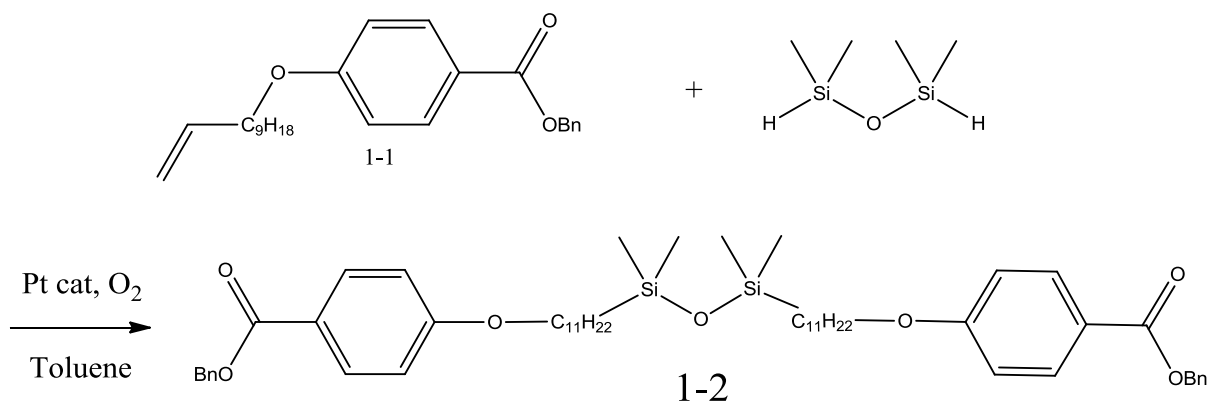
2-4 合成步驟

Scheme I



將 1g (6.6mmole) Benzyl 4-hydroxybenzoate, 0.93g (5.5mmole) undecylenyl alcohol, 與 2.15g (8.22mmole) Triphenyl phosphine, 抽灌氮氣三次, 注入 200ml (dry) THF 溶解, 在冰浴下注入 1.62ml (8.22mmole) Diisopropyl azodicarboxylate, 在室溫下反應一天後, 以 DCM 萃取濃縮, EA 與 hexane 10 比 1 比例, silica gel 分離純化, 得油狀液體產物, 代號 1-1, 產率 90%。

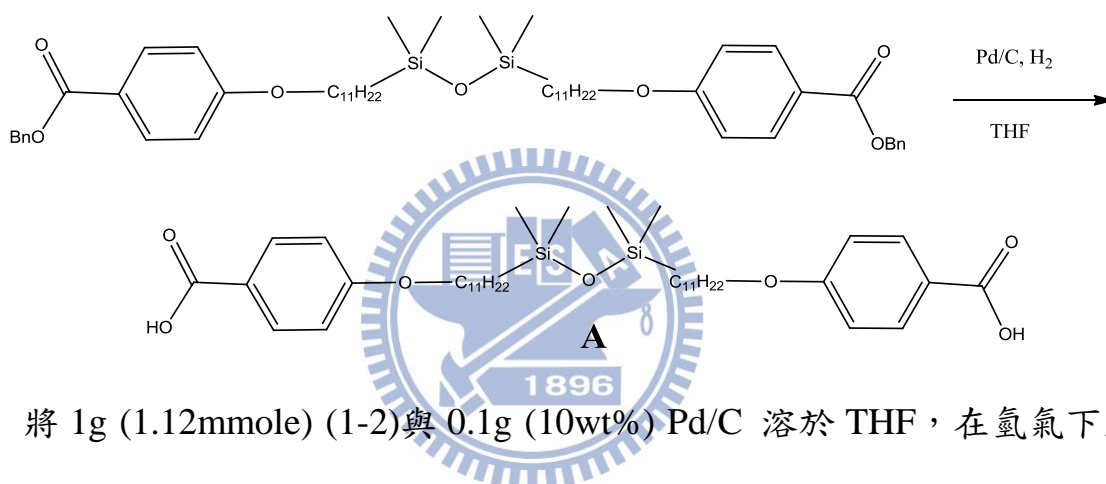
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.02 (d, J=9Hz, 2H), 7.45-7.29 (m, 5H), 6.92 (d, J=9Hz, 2H), 5.88-5.74 (m, 1H), 5.33(s, 2H), 5.03-4.91(m, 2H), 3.98 (t, J=6Hz, 2H), 2.08-2.01 (m, 2H), 1.83-1.71 (m, 2H), 1.47-1.27 (m, 12H).



將 1g (2.63mmole) (1-1) 與 0.22ml (1.25mmole) 1,1,3,3-tetramethyl

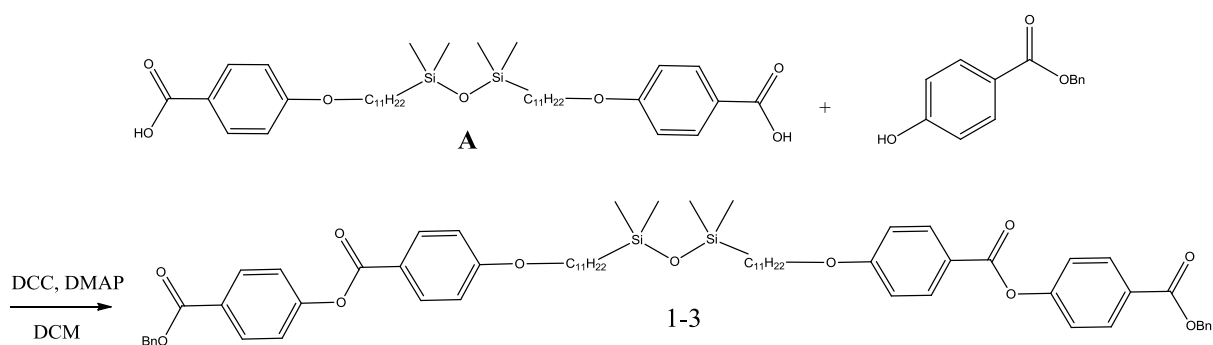
disiloxane 混合，注入 100ml Toluene 溶解，在開放系統下加入 0.1ml platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylenes, (2%Pt)，在室溫下反應一天後，以 DCM 萃取濃縮，EA 與 hexane 10 比 1 比例，silica gel 分離純化，得油狀液體產物，代號 1-2，產率 87%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.01 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 7.43-7.31 (m, 10H), 6.89 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 5.32 (s, 4H), 3.97 (t, 6.3Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.47-1.26 (m, 36H), 0.009 (s, 12H).



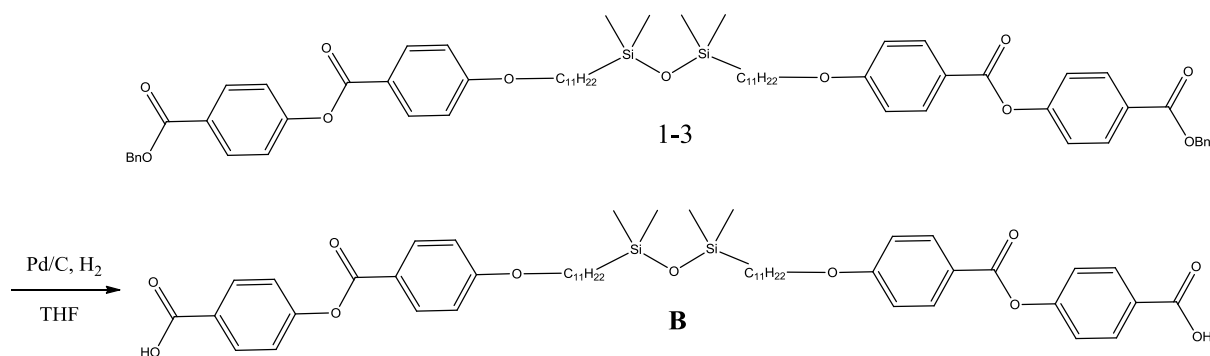
將 1g (1.12mmole) (1-2)與 0.1g (10wt%) Pd/C 溶於 THF，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd/C，以 DCM 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，代號 A，產率 85%。

^1H NMR (300 MHz, D-THF) δ (ppm): 7.93 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 6.91 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 4.00(t, $J=6\text{Hz}$, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.47-1.31 (m, 36H), 0.03 (s, 12H).
Anal. Calcd for $\text{C}_{40}\text{H}_{66}\text{O}_7\text{Si}_2$: C, 67.18; H, 9.30. Found: C, 66.80; H, 9.08.



將 1g (1.4mmole)(A)，0.7g(3.08mmole) Benzyl-4-hydroxybenzoate，與 0.034g (0.28mmole) 4-Dimethyl aminopyridine，抽灌氮氣三次，注入 150ml (dry) DCM 溶解，再加入 1.44g (7mmole) N,N'-dicyclohexyl carbodiimide，在室溫下反應一天後，以 CH_2Cl_2 萃取濃縮，EA 與 hexane 5 比 1 比例，silica gel 分離純化，得油狀液體產物，代號 1-3，產率 80%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.16 (m, 8H), 7.47-7.31 (m, 10H), 7.29 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 6.95 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 5.37 (s, 4H), 4.03 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.49-1.32 (m, 36H), 0.048 (s, 12H).

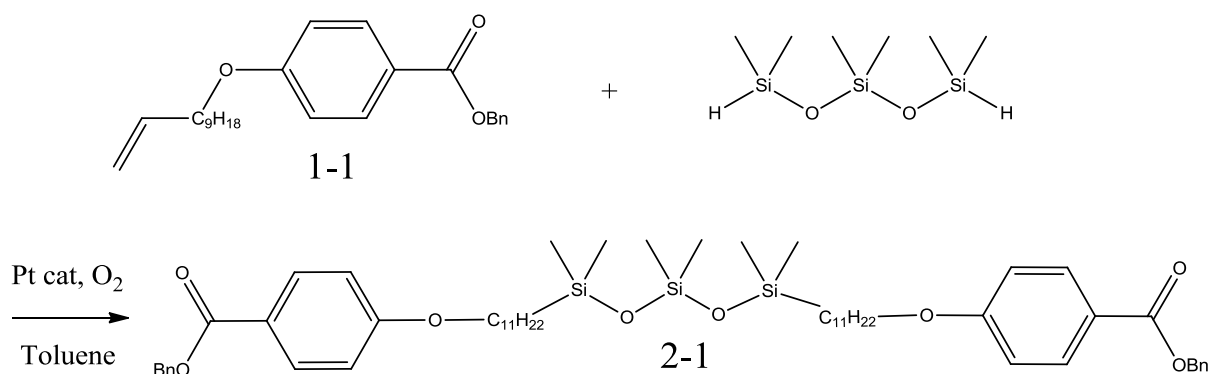


將 1g (0.88mmole) (1-3) 與 0.1g (10wt%) Pd/C 溶於 THF 在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd/C，以 DCM 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，代號 B，產率 75%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, D-THF) δ (ppm) : 8.11 (m, 8H), 7.32 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H),

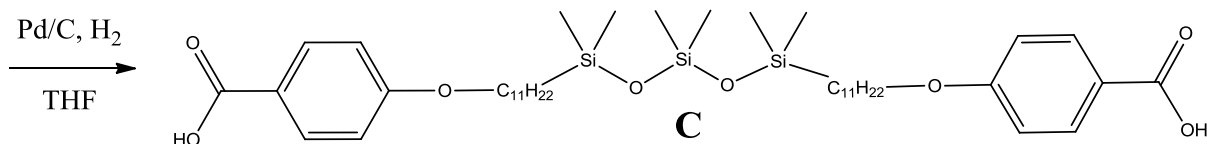
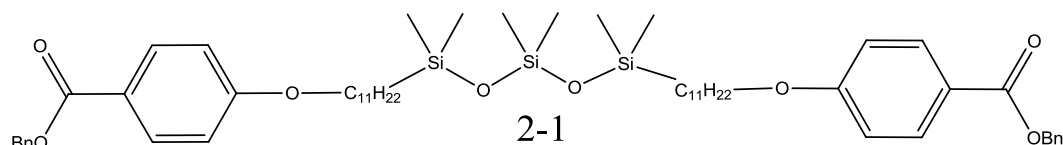
7.04 (d, J=9Hz, 4H), 4.06 (t, J=6.45Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.47-1.26 (m, 36H), 0.04 (s, 12H). Anal. Calcd for C₅₄H₇₄O₁₁Si₂: C, 67.89; H, 7.81. Found: C, 67.38; H, 7.80.

Scheme II



將 1g (2.63mmole) (A) , 0.317ml (1.25mmole) 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane 混合, 加入 100ml Toluene 溶解, 在開放系統下加入 0.1ml platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldi siloxane complex solution in xylene,(2%Pt), 在室溫下反應一天後, 以 DCM 萃取濃縮, EA 與 hexane 10 比 1 比例, silica gel 分離純化, 得白色固體產物, 代號 2-1, 產率 90%。

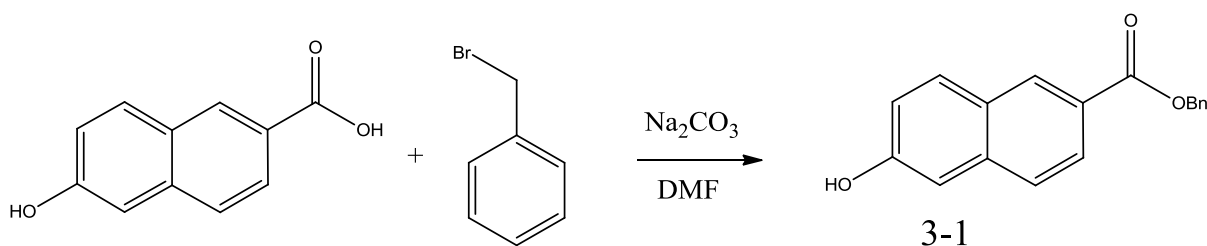
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.04 (d, J=9Hz, 4H), 7.46-7.33 (m, 10H), 6.90 (d, J=9Hz, 4H), 5.34 (s, 4H), 3.99 (t, J=6.45Hz, 4H), 1.83-1.75 (m, 4H), 1.67-1.28 (m, 36H), 0.06 (s, 12H), 0.02 (s, 6H).



將 1g (1.03mmole) (2-1)與 0.1g (10wt%) Pd/C 溶於 THF，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd/C，以 DCM 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，代號 C，產率 86%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO) δ (ppm) : 7.87 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 6.98 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 3.99 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 4H), 1.73-1.64 (m, 4H), 1.37-1.22 (m, 36H), 0.02 (s, 12H), -0.02 (s, 6H). Anal. Calcd for $\text{C}_{42}\text{H}_{72}\text{O}_8\text{Si}_3$: C, 63.91; H, 9.19. Found: C, 63.91; H, 9.19.

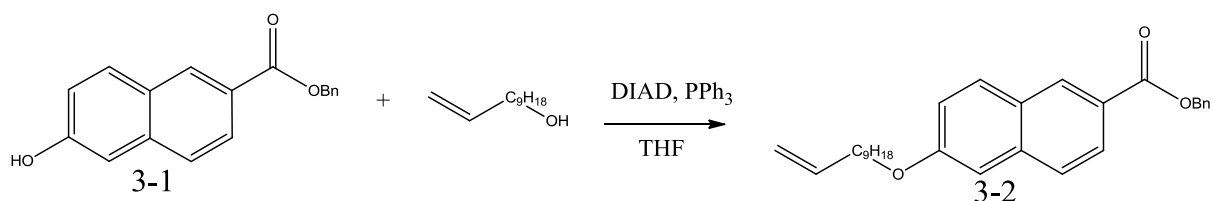
Scheme III



將 1g (5.32mmole) 6-Hydroxy-2-naphthoic acid，0.67ml (5.59mmole) benzyl bromide，與 0.6g (5.59mmole) Sodium carbonate，抽灌氮氣三次，注入 180ml (dry) DMF 溶解，在室溫下反應一天後，以 EA 萃取濃縮，EA 與 hexane 3 比 1 比例，silica gel 分離純化，得白色固體產物，代號 3-1，產率

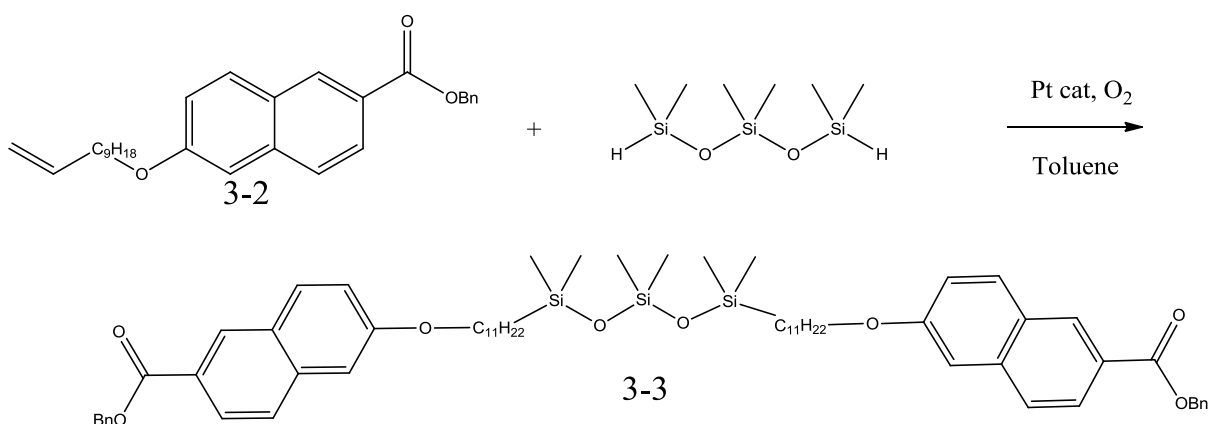
88%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.56 (s, 1H), 8.06 (d, $J=9.3\text{Hz}$, 1H), 7.86 (d, $J=6\text{Hz}$, 1H), 7.71 (d, $J=9\text{Hz}$, 1H), 7.51-7.32 (m, 5H), 7.16 (d, $J=9\text{Hz}$, 1H), 7.13 (s, 1H), 5.41 (s, 2H).



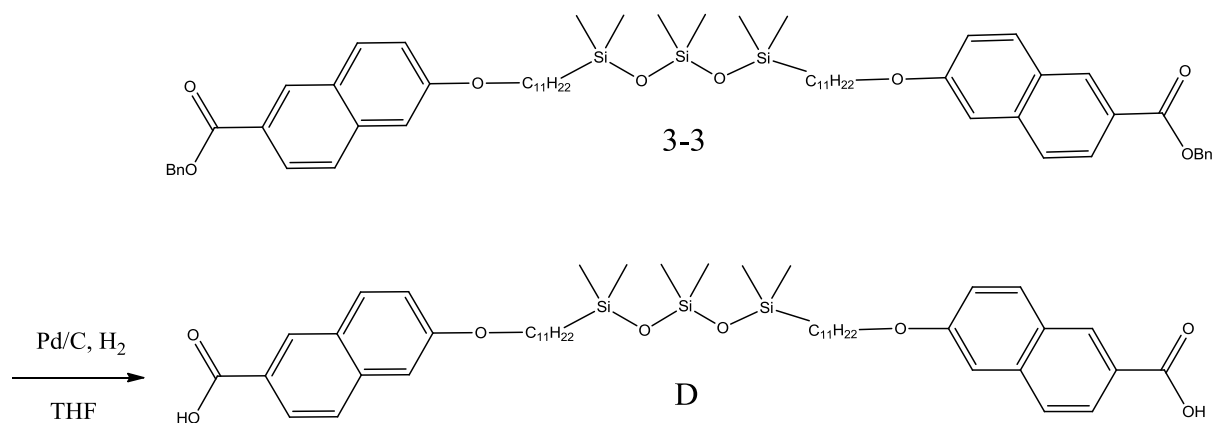
將 1g (3.6mmole) (3-1)，0.56g (3.3mmole) undecylenyl alcohol，與 1.28g (4.9mmole) triphenyl phosphine，抽灌氮氣三次，注入 200ml (dry) THF 溶解，再注入 0.96ml (4.9mmole) Diisopropyl azodicarboxylate，在室溫下反應一天後，以 DCM 萃取濃縮，EA 與 hexane 10 比 1 比例，silica gel 分離純化，得白色固體產物，代號 3-2，產率 85%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.47 (s, 1H), 8.02 (d, $J=9\text{Hz}$, 1H), 7.66 (d, $J=9\text{Hz}$, 1H), 7.60 (d, $J=6\text{Hz}$, 1H), 7.41-7.24 (m, 5H), 7.10 (d, $J=9\text{Hz}$, 1H), 6.97 (s, 1H), 5.82-5.70 (m, 1H), 5.32 (s, 2H), 5.02-4.90 (m, 2H), 3.86 (t, $J=6\text{Hz}$, 2H), 2.03-1.96 (m, 2H), 1.73-1.66 (m, 2H), 1.39-1.23 (m, 12H).



將 1g (2.33mmole) (3-2) , 0.28ml (1.11mmole) 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane 以 100ml Toluene 溶解,在開放系統下加入 0.1ml platinum(0)-1,3-divinyl -1,1,3,3-tetramethyl disiloxane complex solution in xylenes,(2%Pt) , 在室溫下反應一天,以 DCM 萃取濃縮,EA 與 hexane 10 比 1 比例, silica gel 分離純化得油狀液體產物,代號 3-3,產率 86%。

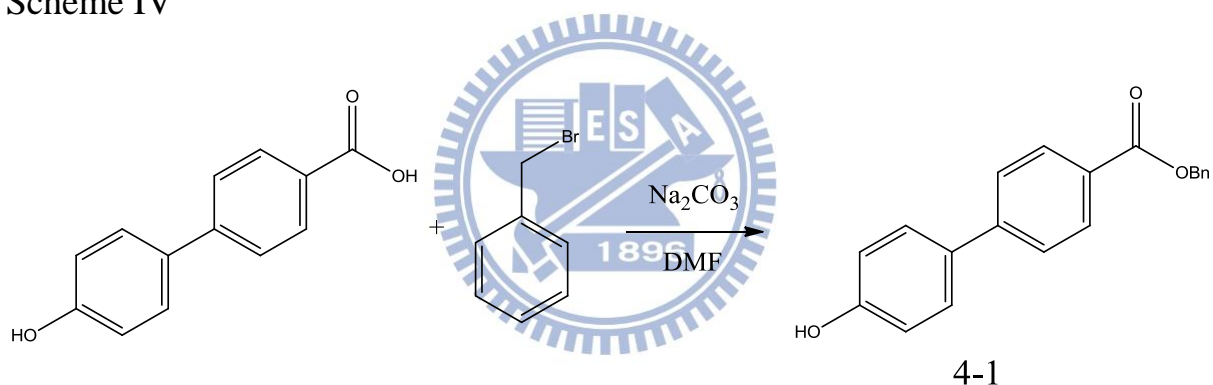
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.56 (s, 2H), 8.08 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J=6.9\text{Hz}$, 2H), 7.74 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.52-7.33 (m, 10H), 7.21 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.13(s, 2H), 5.42 (s, 4H), 4.07 (t, $J=6\text{Hz}$, 4H), 1.90-1.81 (m, 4H), 1.51- 1.27 (m, 36H), 0.08 (s, 12H), 0.05 (s, 6H).



將 1g (0.94mmole) (3-3)與 0.1g (10wt%) Pd/C 溶於 THF，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd/C，以 DCM 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，代號 D，產率 78%。

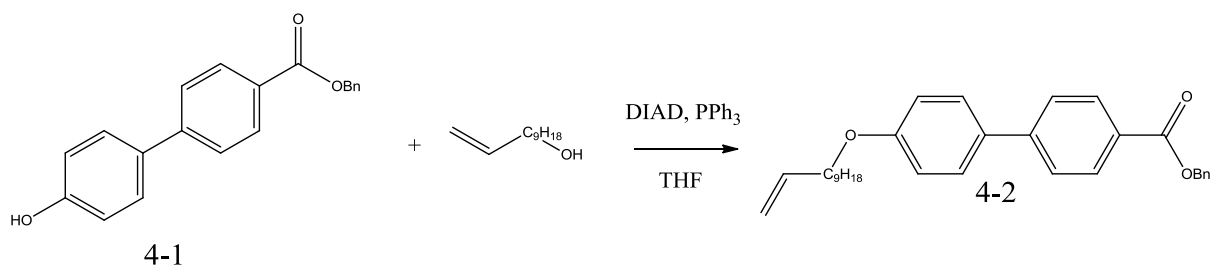
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.57(s, 2H), 8.05 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H), 7.84 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.73 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H), 7.16 (d, $J=9\text{Hz}$, 2H), 7.10 (s, 2H), 4.05 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 4H), 1.86-1.79 (m, 4H), 1.49-1.29 (m, 36H), 0.06 (s, 12H), 0.02 (s, 6H). Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{O}_8\text{Si}_3$: C, 67.52; H, 8.61. Found: C, 67.21; H, 8.72.

Scheme IV



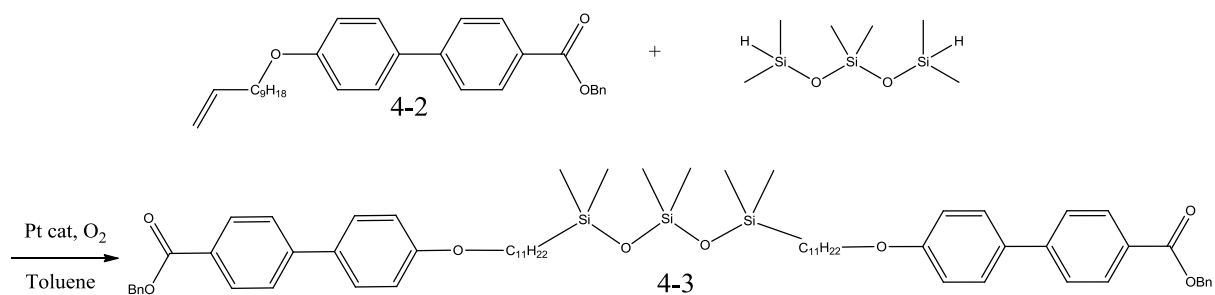
將 1g (4.67mmole) 4'-Hydroxy-4-biphenyl carboxylic acid，0.56ml (4.67mmole) benzyl bromide 與 0.495g (4.67mmole) Sodium carbonate，抽灌氮氣三次，注入 100ml DMF 溶解，在室溫下反應一天後，以 EA 萃取濃縮，EA 與 hexane 3 比 1 比例，silica gel 分離純化，得白色固體產物，代號 4-1，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.12 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 7.53 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 7.49-7.35 (m, 5H), 6.94 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 5.38 (s, 2H).



將 1g (3.29mmole) (4-1), 0.56g (3.29mmole) undecylenyl alcohol, 與 1.18g (4.49mmole) triphenyl phosphine 抽灌氮氣三次, 注入 200ml (dry) THF 溶解, 再注入 0.88ml (4.49mmole) Diisopropyl azodicarboxylate, 在室溫下反應一天後, 以 DCM 萃取濃縮, EA 與 hexane 10 比 1 比例, silica gel 分離純化, 得白色固體產物, 代號 4-2, 產率 82%。

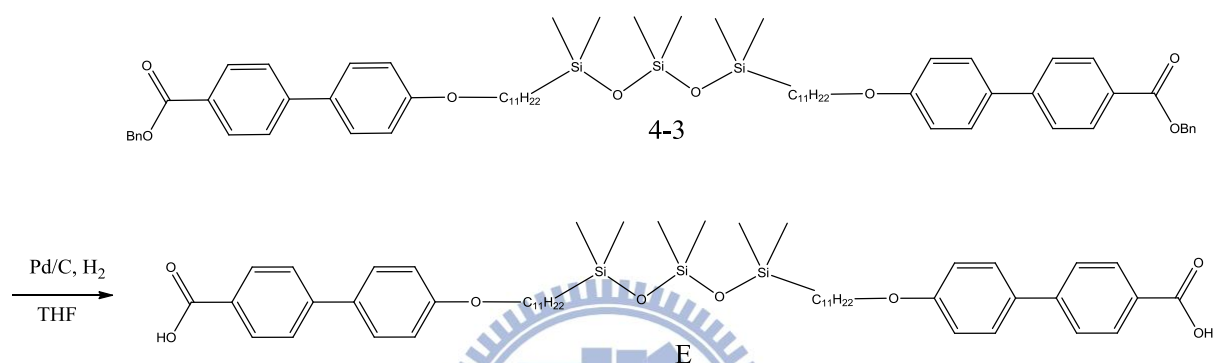
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.13 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 7.62 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 7.56 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 7.48-7.32 (m, 5H), 7.00 (d, $J=6\text{Hz}$, 2H), 5.88-5.74 (m, 1H), 5.39 (s, 2H), 5.03-4.91 (m, 2H), 4.01 (t, $J=6\text{Hz}$, 2H), 2.05-2.00 (m, 2H), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.51-1.25 (m, 12H).



將 1g (2.19mmole) (4-2), 0.264ml (1.04mmole) 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane 以 150ml Toluene 溶解, 在開放系統下加入 0.1ml platinum(0)-1,3-divinyl -1,1,3,3-tetramethyl disiloxane complex solution in xylene,(2%Pt), 在室溫下反應一天, 以 DCM 萃取濃縮, EA 與 hexane 10

比 1 比例，silica gel 分離純化，得白色固體產物，代號 4-3，產率 83%。

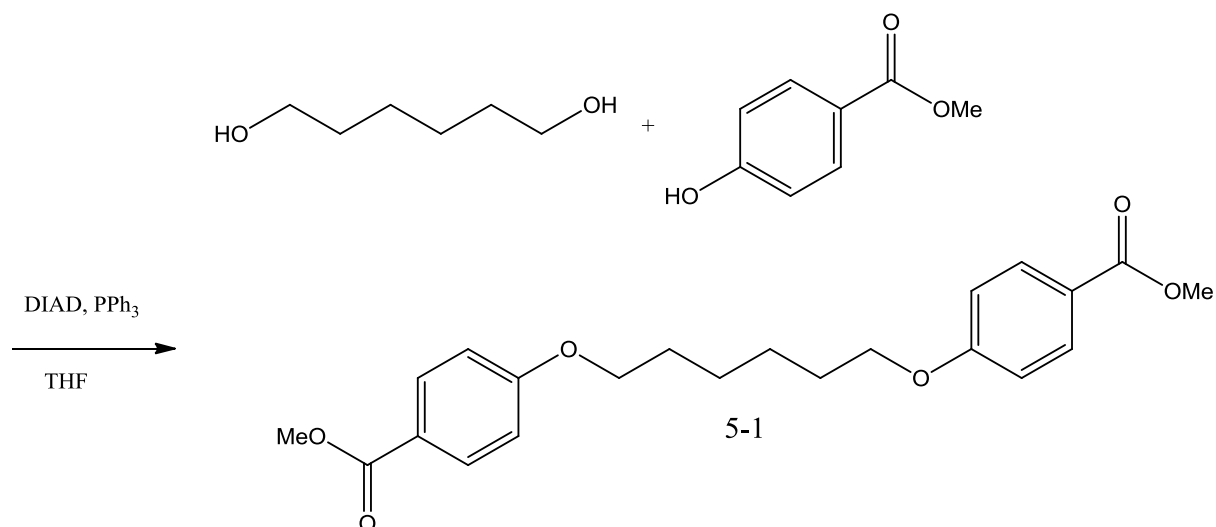
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.12 (d, $J=6\text{Hz}$, 4H), 7.65 (d, $J=6\text{Hz}$, 4H), 7.60 (d, $J=6\text{Hz}$, 4H), 7.48-7.26 (m, 10H), 6.98 (d, $J=6\text{Hz}$, 4H), 5.40 (s, 4H), 3.99 (t, $J=6\text{Hz}$, 4H), 1.84-1.75 (m, 4H), 1.51-1.28 (m, 36H), 0.056 (s, 12H), 0.026 (s, 6H).



將 1g (0.89mmole) (4-3) 與 0.41g (10wt%) Pd/C 溶於 THF 在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd/C，以 THF 與 Methanol 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物，代號 E，產率 88%。

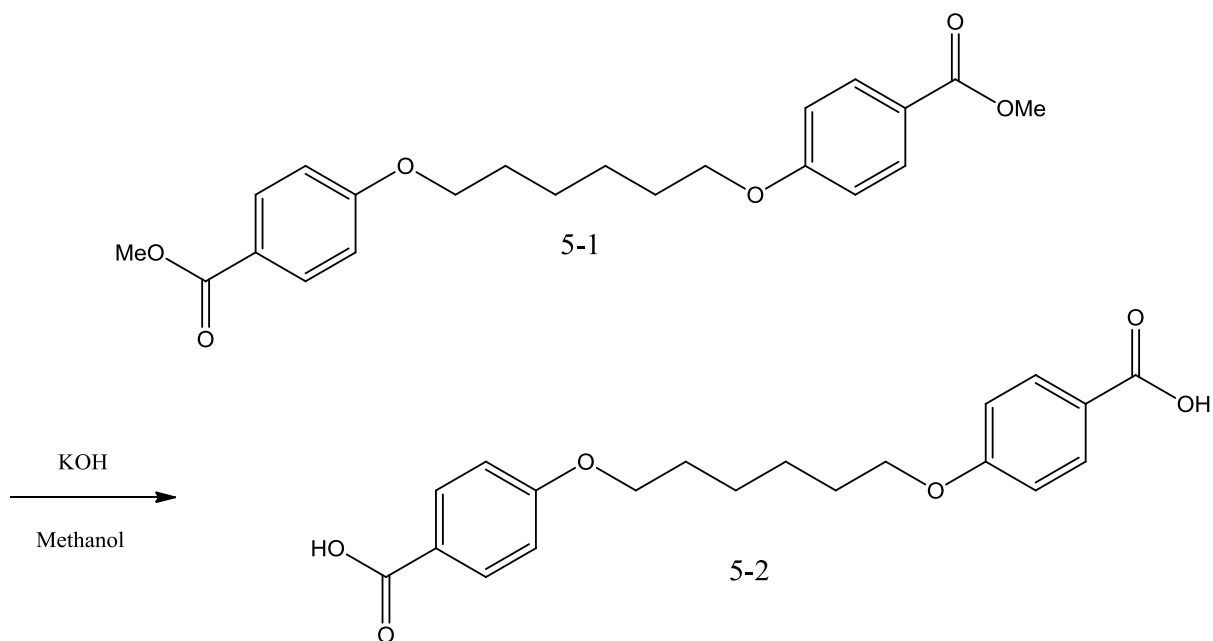
^1H NMR (300 MHz, D-THF) δ (ppm) : 8.04 (d, $J=6\text{Hz}$, 4H), 7.67 (d, $J=9\text{Hz}$, 4H), 7.62 (d, $J=9\text{Hz}$, H), 6.99 (d, $J=6\text{Hz}$, 4H), 3.99 (t, $J=6\text{Hz}$, 4H), 1.80-1.74 (m, 4H), 1.48-1.27 (m, 36H), 0.07 (s, 12H), 0.02 (s, 6H). Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{80}\text{O}_8\text{Si}_3$: C, 68.89; H, 8.56. Found: C, 68.73; H, 8.51.

Scheme V



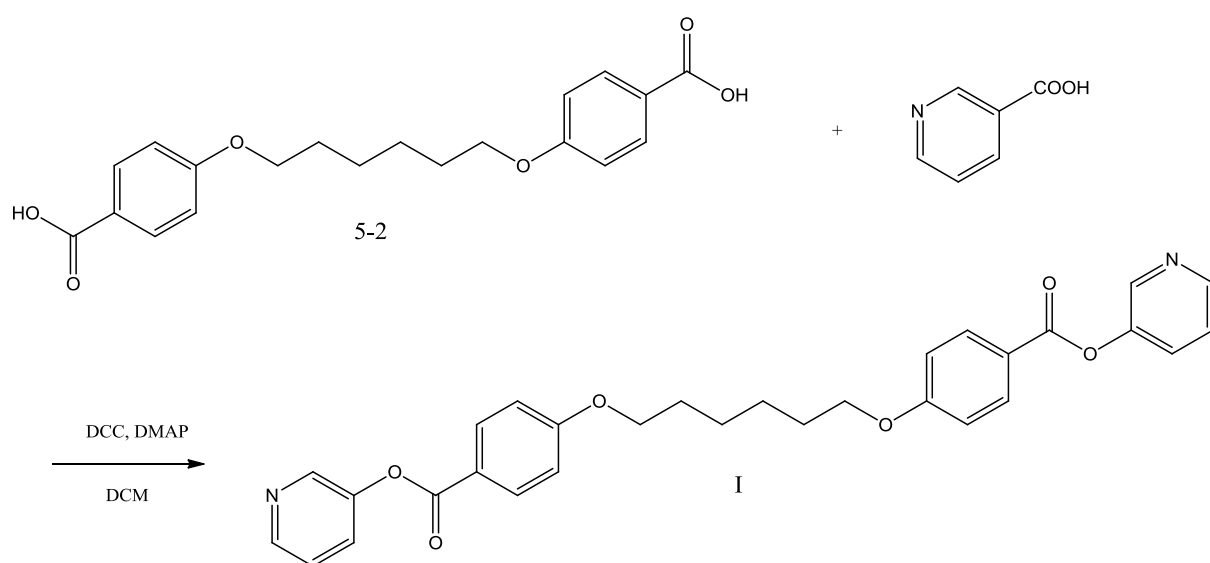
將 1g (8.47mmole) 1,6-Hexanediol， 2.83g (18.64mmole) Methyl 4-hydroxybenzoate 與 6.66g(25.42mmole) triphenyl phosphine 抽灌氮氣三次，注入 200ml THF 溶解，在冰浴下加入 5.00ml (25.42mmole) Diisopropyl azodicarboxylate，在室溫下反應一天，以 DCM 萃取濃縮，EA 和 Hexane 比例 10：1，silica gel 分離純化，得白色固體，代號 5-1，產率 75%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.97 (d, 4H, Ar-H), 6.87 (d, 4H, Ar-H), 4.15 (t, 4H, -OCH₂-), 3.88 (s, 6H, -OCH₃), 1.82-1.47 (m, 8H, -CH₂-).



將 1g (2.59mmole) (5-1) 溶於 200ml Methanol，再將 1.45g (25.9mmole) KOH 溶於 50ml water 後注入，加熱迴流兩小時，再以 HCl 中和至中性，濃縮後以 Methanol 再結晶，得白色固體，代號 5-2，產率 95%。

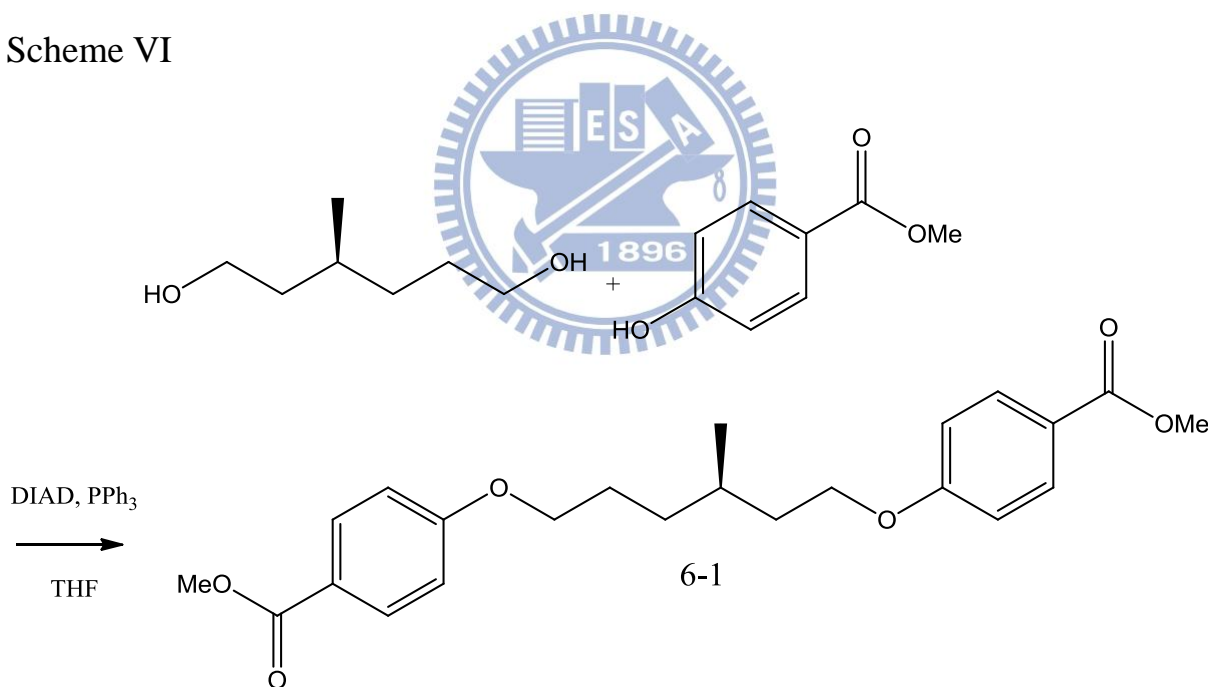
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.04 (d, 4H, Ar-H), 6.91 (d, 4H, Ar-H), 4.14 (t, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.93-1.52 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$).



將 1g (2.80mmole) (5-2), 0.59g(6.14mmole) 3-Hydroxypyridine, 0.068g (0.56mmole) 4-Dimethyl aminopyridine, 抽灌氮氣三次, 注入 150ml (dry) DCM 溶解, 再加入 2.90g (13.90mmole) N,N'-dicyclohexyl carbodiimide, 在室溫下反應一天後, 以 DCM 萃取濃縮, DCM 和 EA 比例 3:1, silica gel 分離純化, 得白色固體, 代號 I。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.55 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (d, 4H, Ar-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.39 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (m, 4H, Ar-H), 4.14 (t, 4H, -OCH-), 1.90-1.49 (m, 8H, -CH₂-) .

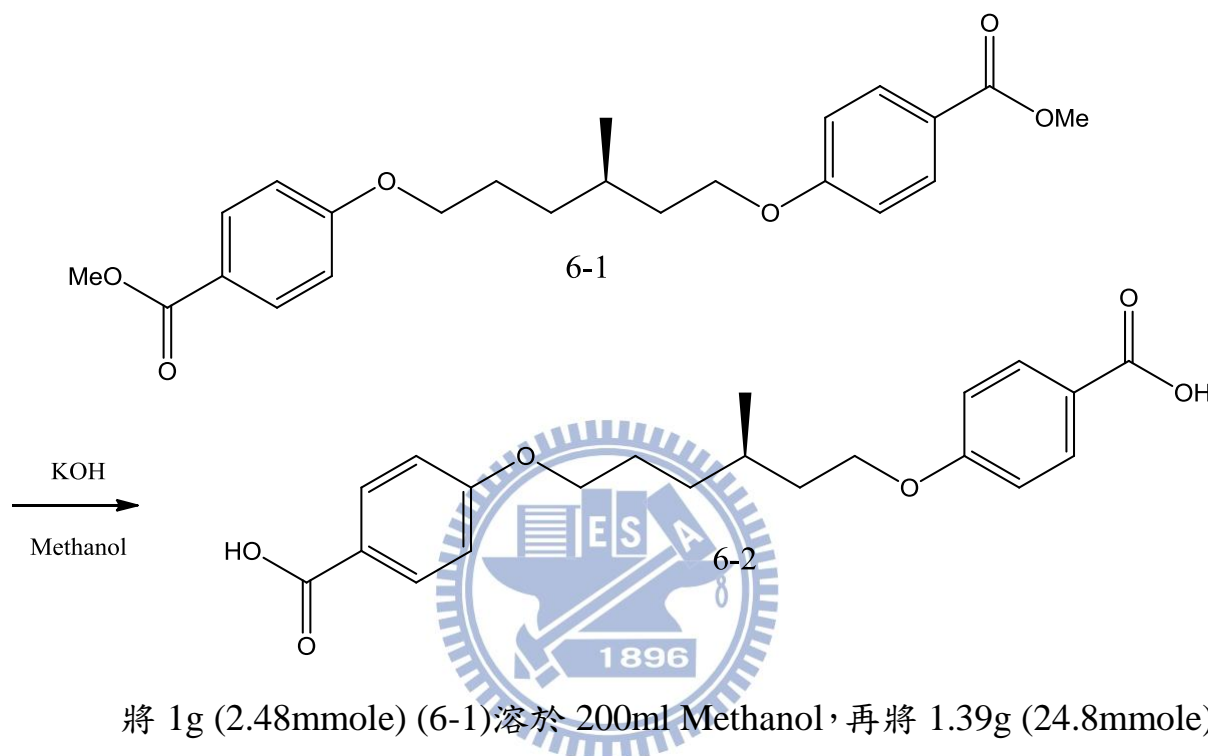
Scheme VI



將 1g (7.58mmole) (S)-3-Methylhexane-1,6-diol, 2.53g (16.7mmole) Methyl 4-hydroxybenzoate 與 6g (22.70mmole) triphenyl phosphine 抽灌氮氣三次, 注入 200ml THF 溶解, 在冰浴下加入 4.50ml (22.7mmole) Diisopropyl azodicarboxylate, 在室溫下反應一天, 以 DCM 萃取濃縮, EA 和 Hexane

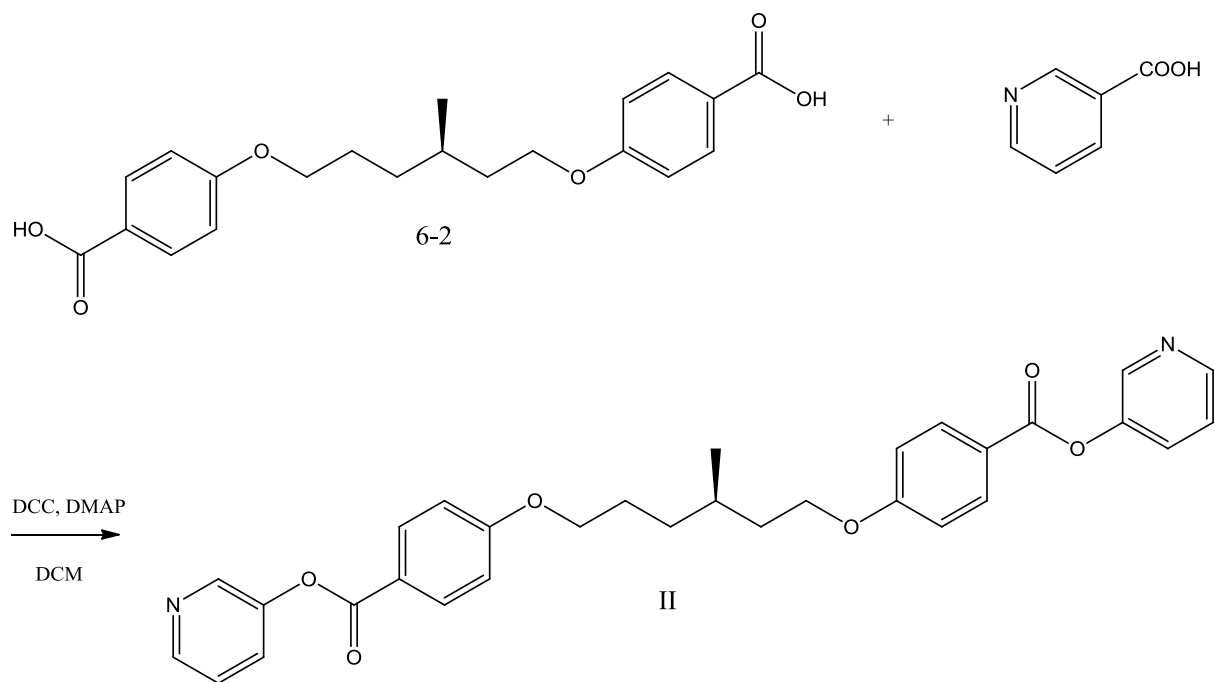
比例 10 : 1，silica gel 分離純化，得白色固體，代號 6-1，產率 75%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.10 (d, 4H, Ar-H), 6.87 (d, 4H, Ar-H), 4.12 (t, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3.88 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 1.82-1.24 (m, 7H, $-\text{CH}_2-$), 1.11 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).



將 1g (2.48mmole) (6-1) 溶於 200ml Methanol，再將 1.39g (24.8mmole) KOH 溶於 50ml water 後注入，加熱迴流兩小時，再以 HCl 中和至中性，濃縮後以 Methanol 再結晶，得白色固體，代號 6-2，產率 95%。

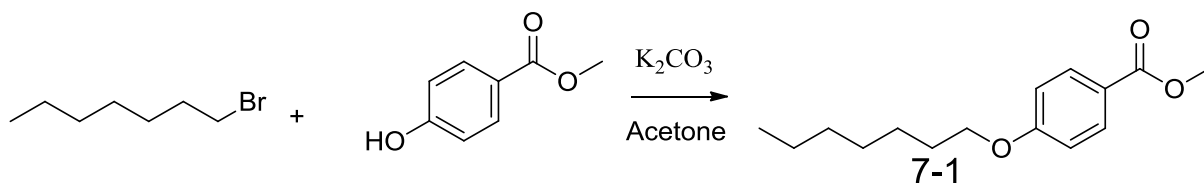
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.06 (d, 4H, Ar-H), 6.92 (d, 4H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, $-\text{OCH}_2$), 1.84-1.28 (m, 7H, $-\text{CH}_2-$), 1.12 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).



將 1g (2.69mmole) (6-2), 0.56g (5.91mmole) 3-Hydroxypyridine, 0.065g (0.54mmole) 4-Dimethyl aminopyridine, 抽灌氮氣三次, 注入 150ml (dry) DCM 溶解, 再加入 2.77g (13.40mmole) N,N'-dicyclohexyl carbodiimide, 在室溫下反應一天後, 以 DCM 萃取濃縮, DCM 和 EA 比例 3:1, silica gel 分離純化, 得白色固體, 代號 II。

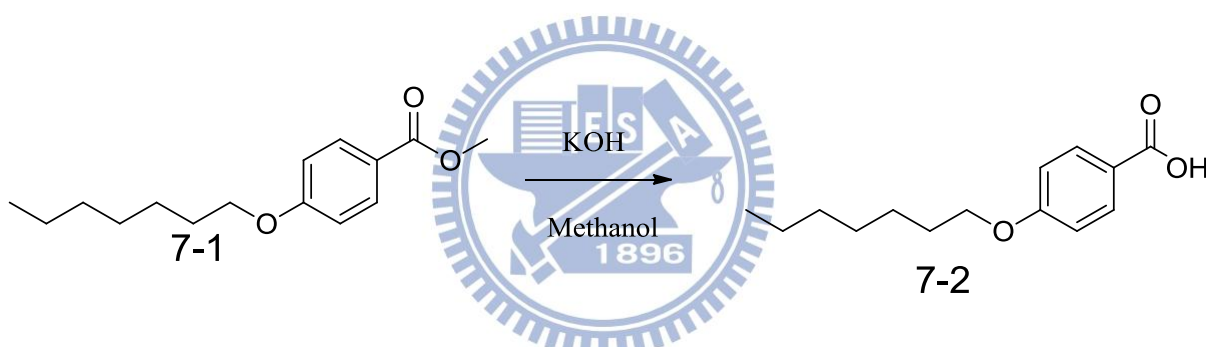
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.55 (m, 4H, Ar-H), 8.14 (d, 4H, Ar-H), 7.60 (m, 2H, Ar-H), 7.39 (m, 2H, Ar-H), 6.98 (m, 4H, Ar-H), 4.10 (t, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.90-1.34 (m, 7H, $-\text{CH}_2-$), 1.15 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

Scheme VII



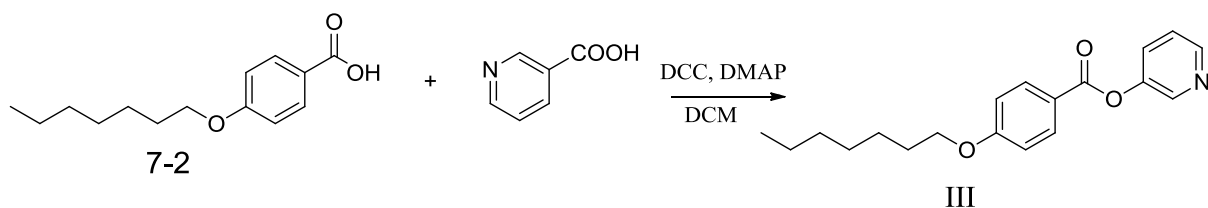
將 1 g (6.58 mmole) Methyl 4-hydroxybenzoate, 2.73g (19.74 mmol) K_2CO_3 和少許 KI 溶於 200ml Acetone, 然後滴入 8.13 g (49.3 mmol) 1-bromohexane 加熱迴流, 反應一天, 以 DCM 萃取濃縮, EA 和 Hexane 比例 10 : 1, silica gel 分離純化, 得白色固體, 代號 7-1, 產率 90%。

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, $-OCH_2-$), 3.88 (s, 3H, $-OCH_3$), 1.71-1.61 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.42-1.25 (m, 8H, $-CH_2-$), 0.88 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-CH_3$).



將 1g (4.24mmole) (7-1)溶於 200ml Methanol, 再將 1.19g (21.2mmole) KOH 溶於 50ml water 後注入, 加熱迴流兩小時, 再以 HCl 中和至中性, 濃縮後以 Methanol 再結晶, 得白色固體, 代號 7-2, 產率 95%。

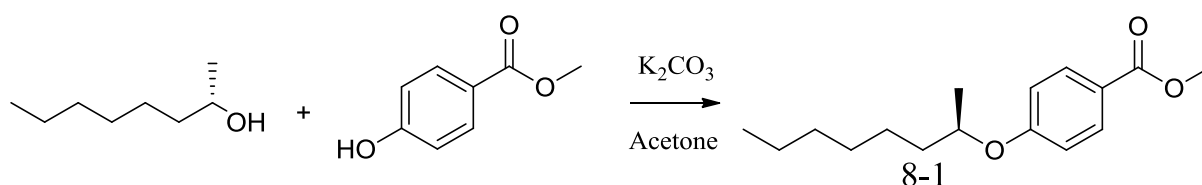
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8.04 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 1.83-1.70 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.46-1.25 (m, 8H, $-CH_2-$), 0.89 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-CH_3$).



將 1g (4.23mmole) (7-2), 0.48g (5.08mmole) 3-Hydroxypyridine, 0.052g (0.42mmole) 4-Dimethyl aminopyridine, 抽灌氮氣三次, 注入 150ml (dry) DCM 溶解, 再加入 2.18g (10.60mmole) N,N'-dicyclohexyl carbodiimide, 在室溫下反應一天後, 以 DCM 萃取濃縮, DCM 和 EA 比例 3:1, silica gel 分離純化, 得白色固體, 代號 III。

$^1\text{H NMR}$ (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, 73.06; H, 7.53; N, 4.79.

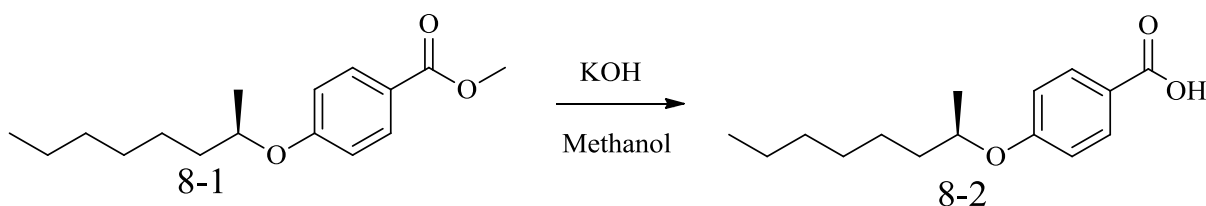
Scheme VIII



將 1g (7.70mmole) (S)-(+)-2-Octanol, 1.4g (9.23mmole) Methyl 4-hydroxybenzoate 與 3.02g (11.5mmole) triphenyl phosphine 抽灌氮氣三次, 注入 200ml THF 溶解, 在冰浴下加入 2.26ml (11.5mmole) Diisopropyl azodicarboxylate, 在室溫下反應一天, 以 DCM 萃取濃縮, EA 和 Hexane

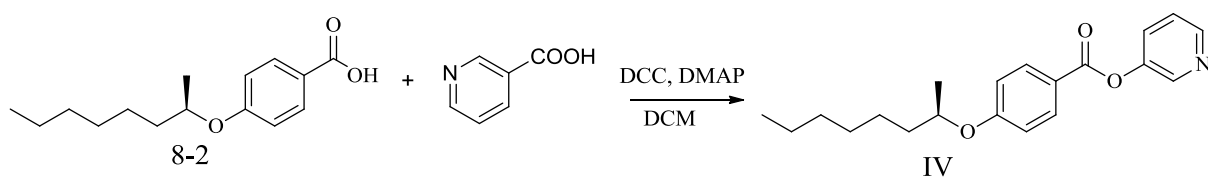
比例 10 : 1，silica gel 分離純化，得白色固體，代號 8-1，產率 75%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.10 (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, - OCH_3), 1.71-1.57 (m, 2H, - CH_2 -), 1.42-1.25 (m, 11H, - CH_2 -), 0.88 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, - CH_3)



將 1g (4.04mmole) (8-1) 溶於 200ml Methanol，再將 1.13g (20.2mmole) KOH 溶於 50ml water 後注入，加熱迴流兩小時，再以 HCl 中和至中性，濃縮後以 Methanol 再結晶，得白色固體，代號 8-2，產率 95%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) 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, - CH_2 -), 1.44-1.26 (m, 11H, - CH_2 -), 0.90 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, - CH_3).



將 1g (4.00mmole) (8-2), 0.46g (4.8mmole) 3-Hydroxypyridine, 0.049g (0.40mmole) 4-Dimethyl aminopyridine，抽灌氮氣三次，注入 150ml (dry) DCM 溶解，再加入 2.06g (10.00mmole) N,N'-dicyclohexyl carbodiimide，在室溫下反應一天後，以 DCM 萃取濃縮，DCM 和 EA 比例 3 : 1，silica gel 分離純化，得白色固體，代號 IV。

$^1\text{H NMR}$ (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 (m, 1H, -OCH-), 1.78-1.58 (m, 2H, - CH_2 -), 1.44-1.26 (m, 11H, - CH_2 -), 0.90 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, - CH_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{NO}_3$: C, 73.37; H, 7.70; N, 4.28. Found: C, 73.06; H, 7.77; N, 4.49.

2-5 混摻流程

1. 利用高精度天平 (誤差 0.1mg) 取五種雙頭酸與兩種雙頭吡啶以 1:1 當量比例，配成十種主鏈高分子型(Main chain polymer)氫鍵液晶，再取五種雙頭酸與兩種單頭吡啶以 1:2 當量比例，配成十種三元體 (Triad) 氫鍵液晶，使各配方總重量約 30mg 即可。
2. 將各混摻物以 THF 溶解，並置於超音波洗淨器中震動約 10 分鐘，使樣品完全溶於溶劑中，溶液呈澄清透明。
3. 將各混合好之混摻物溶液置於加熱台上，以 50°C 控溫，靜置 1~3 天等溶劑揮發完畢，即可作為性質量測之樣品。

2-6 偏光顯微鏡 (POM) 鑑定

取 1~2mg 樣品置於上下二層玻片中並置於加熱台上，以控溫裝置加熱至等向性液體狀態 (isotropic state)，再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降溫到液晶相，並可施加剪應力 (shear force) 於蓋玻片，藉觀察液晶紋理圖以初步判斷樣品是否具

有液晶相及液晶相種類與液晶相溫度範圍。

2-7 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

取 2~3 mg 樣品與 100mg 乾燥 KBr 於研鉢磨成粉末，並壓成透明薄片進行量測。

2-8 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

取 2~5 mg 樣品，在氮氣下 10°C/min 從 100°C 加熱至 500°C，取熱重損失 5% 相對應之溫度為熱裂解溫度(Td)。

2-9 示差掃描熱量計 (DSC) 鑑定

取 2~5 mg 樣品將其裝在金屬鋁盤中，以壓片機加蓋密閉後以升降溫速率 10°C/min 量測，取第二次數據，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。再利用偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射及光電量測，則可準確判斷液晶相。

2-10 X 光粉末射線繞射儀 (Powder X-ray Diffractometer, PXRD)

取 3~5 mg 樣品置於蓋玻片放置加熱台上加熱至等向性液體，再緩慢降溫至液晶相，直接使用 X-ray 光源持溫照射 X-ray 約 180 秒，待完成後讀取負片並作成 2-D 繞射圖譜，觀察在廣角範圍有非晶相散射 (scattering)，說明此溫度下樣品為層列相，由 Bragg's Law ($n\lambda = 2d \sin\theta$)，計算得到

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

2-11 液晶元件制作流程

1. 以 TGA 鑑定五種雙頭酸與四種吡啶之熱裂解溫度，並以偏光顯微鏡鑑定樣品是否相分離，及其液晶相 isotropic 溫度。
2. 取 4~5mg 樣品於錫箔紙上，再置於已加熱至樣品 isotropic 溫度之真空烘箱內，再將 cell gap=9 μm ，電極面積=1 cm^2 ，反平行配向之液晶空盒 (cell) 垂直立於熔融液晶中置入真空烘箱內，待液晶以毛細現象填滿整個 cell 即可取出。
3. 取導電銀膠與導線黏接於平行配向 cell 兩旁黏接處，待黏膠與導線固定後，即可進行光電量測。

2-12 光電量測

常用於量測自發極化值的方法有：三角波法(triangular wave method)^[29]、場反轉法 (field reversal method) 以及電橋法(Sawyer-Tower diamond bridge method)，本論文自發極化值量測一律使用三角波法。先利用控溫裝置加熱至液晶相溫度，在液晶元件二端施加經放大器放大三角波交流電，並且將液晶元件串聯已知大小電阻，自發極化值改變造成電流變化，再藉串聯示

波器偵測(如圖2-12-1)，將所得電流對時間面積積分，利用自發極化值與電流關係式(如下所示)，可計算出自發極化值大小，並配合偏光顯微鏡(POM)觀察液晶紋理圖。

$$P_s \text{ (spontaneous polarization value)} = \int V dt / 2RA \quad (\text{nC/cm}^2)$$

式中， $\int V dt$ 為電流對時間面積積分 (C)、 $R=3(\text{K}\Omega)$ 、 $A=1 (\text{cm}^2)$ 、係數 $1/2$ 為考慮分極反轉電流。

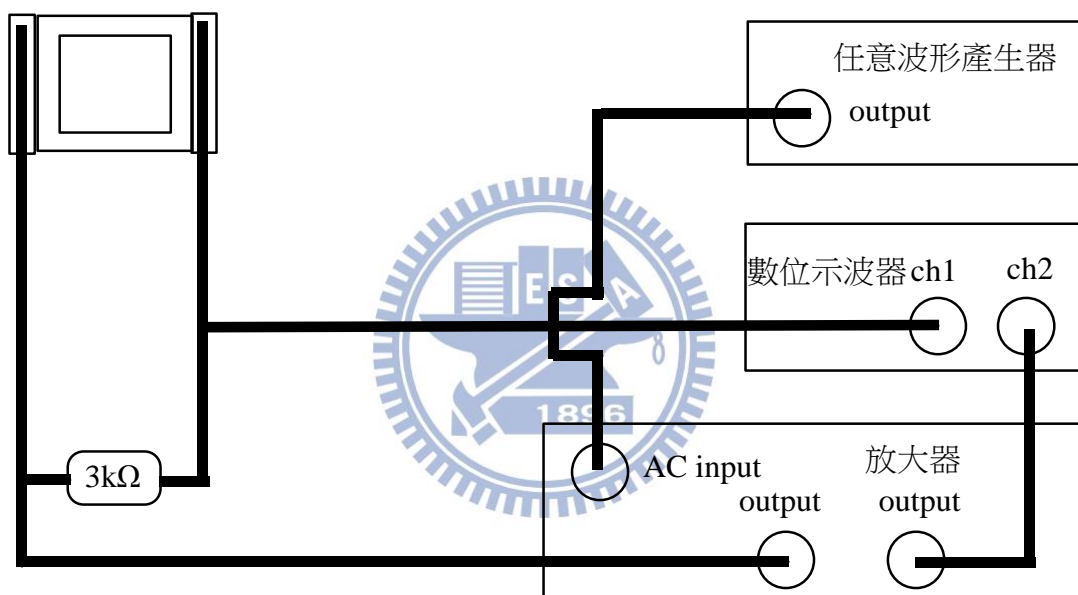


圖2-12-1 以三角波法量測自發極化值之儀器裝置圖



第三章 結果與討論

3-1 合成機制探討

3-1-1 Mitsunobu coupling

Mitsunobu^[30]反應以 DEAD 與 PPh₃ 先行反應，再與 2 級醇反應形成具高反應性之鹽類中間體 (alkoxyphosphonium intermediate)，在緩和中性條件下親核試劑於親核座席 (electrophilic site) 行親核置換反應而使構型反轉 (inversion)，親核試劑可為 RCO₂⁻、RCOS⁻、RCN⁻、ArO⁻、TsO⁻、R₃SiO⁻、I⁻、Br⁻、Cl⁻、F⁻、CN⁻，此反應具有高產率、易純化、省合成步驟的優點。

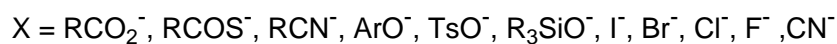
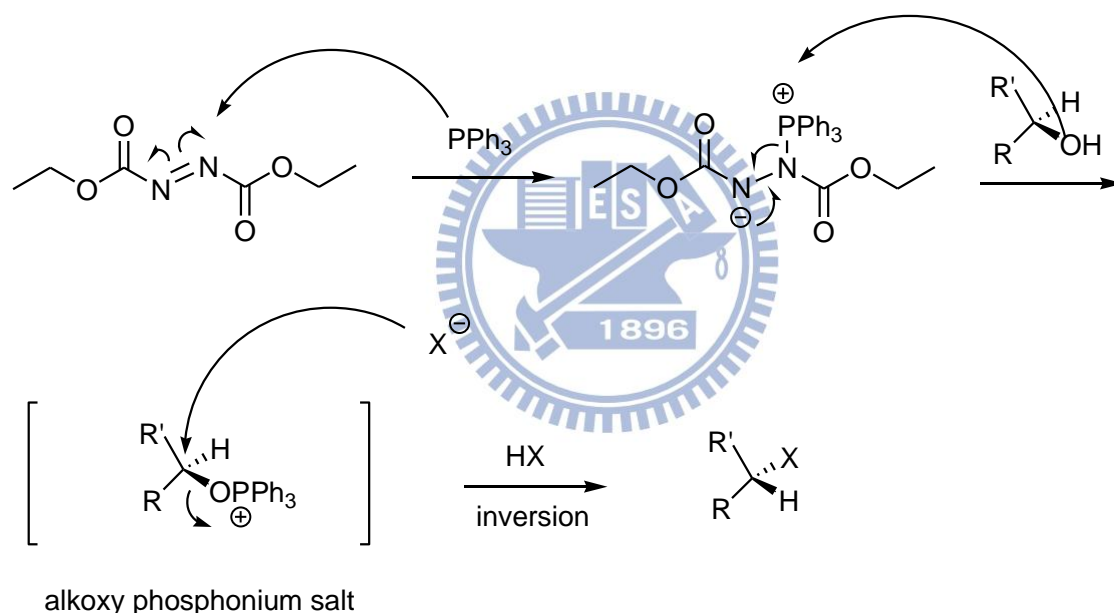


圖 3-1-1-1 Mitsunobu coupling 反應機構圖

3-1-2 Hydrosilylation

Hydrosilylation^[31]為 Karstedt's platinum catalyst 與 O₂ (co-catalyst) 先形成 0 價之鉑凝體 (Pt Colloid)，再與矽試劑之氫矽端形成 0 價之中間體，此時與烯基 (vinyl group) 進行還原消去反應 (Hydrosilylation) 產生氫氣與我們所

想要的含矽化合物，進行此反應不希望有水或醇類而進行其它副反應，此反應具有反應速度快與簡易之優點，唯獨 Pt 催化劑價格昂貴為其缺點。

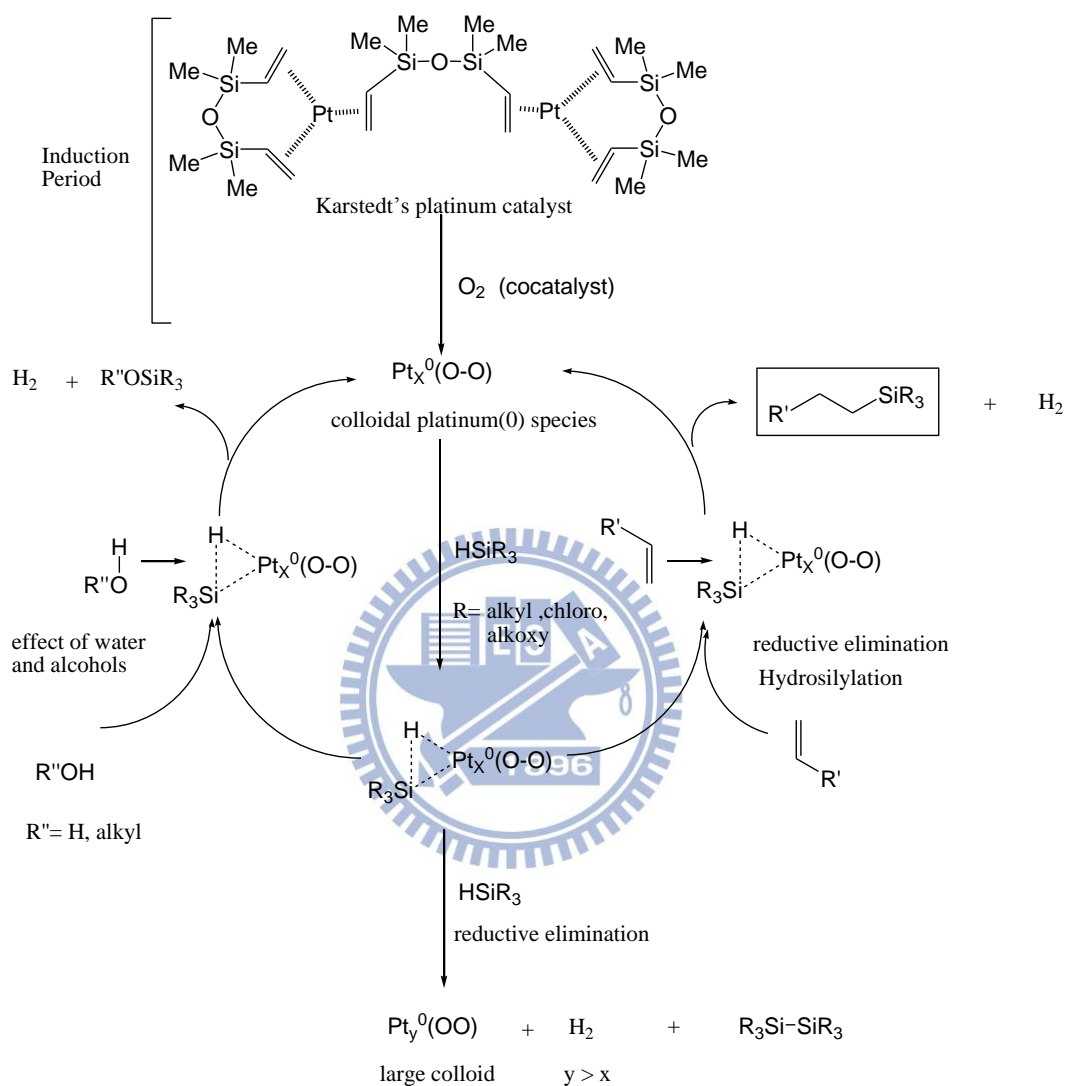


圖 3-1-2-1 Hydrosilylation 反應機構圖

3-1-3 Direct One-pot process

Direct One-pot process^[32]為酸基與 DCC 先行酯化產生一個較好的離去基，此時 DMAP 加速反應進行，接著羥基再以氧原子上的孤對電子作親核攻擊，生成酯化物與 DCU (Dicyclohexylurea)。此反應可有效地將酸和

酚縮合成酯基但反應必須進行在無水狀態，DCC 的使用儘量在冰浴下緩慢加入且量不可過多，反應後所產生的 DCU (Dicyclohexylurea) 可藉由過濾除去大部份，剩餘微量的 DCU 可用甲醇做再結晶除去。

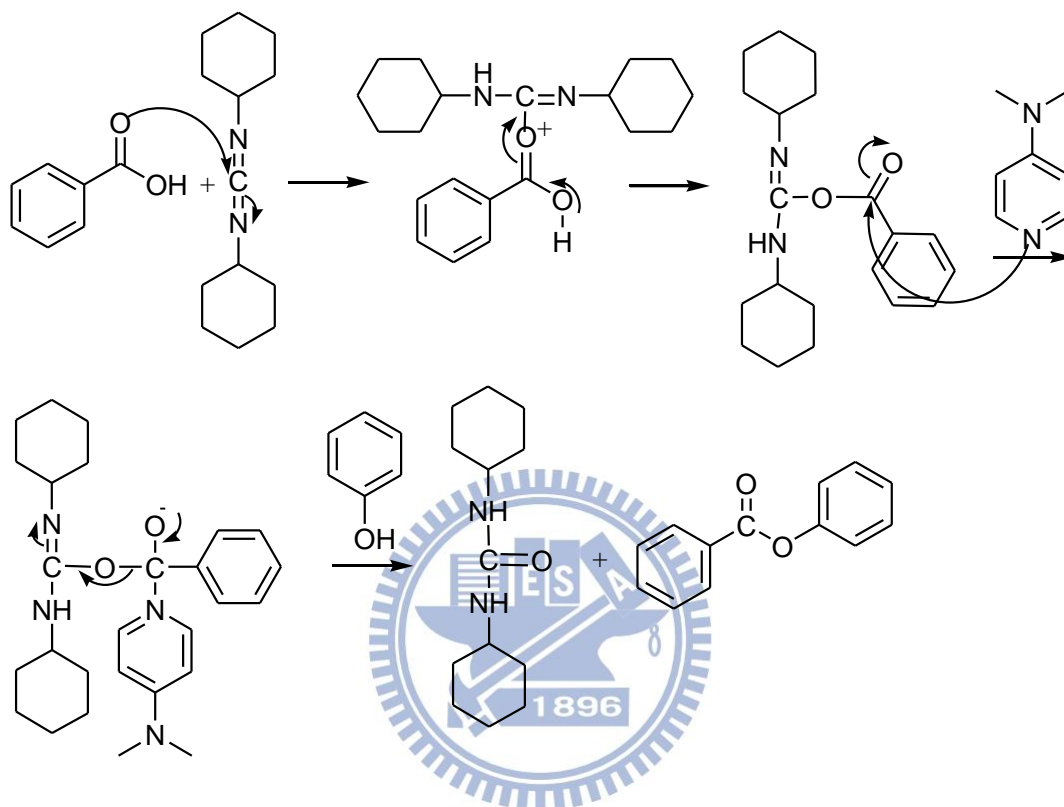


圖 3-1-3-1 Direct One-pot process 反應機構圖

3-2 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。

在本論文中所合成的化合物可分作兩大類：一、末端具有吡啶基當作 H-Bond acceptor；二、末端具有羧酸基當作 H-Bond donor；並與兩者混摻

後的氫鍵液晶分子三者來比較。

從圖 3-2-1 與圖 3-2-2 中，分別可證明在聚合物與三元體系下吡啶基與羧酸基之間氫鍵的形成。兩張圖均在 2600 到 2500 cm^{-1} 以及 2000 到 1900 cm^{-1} 出現兩寬廣之譜峰，此為吡啶基與羧酸基形成氫鍵之吸收峰。

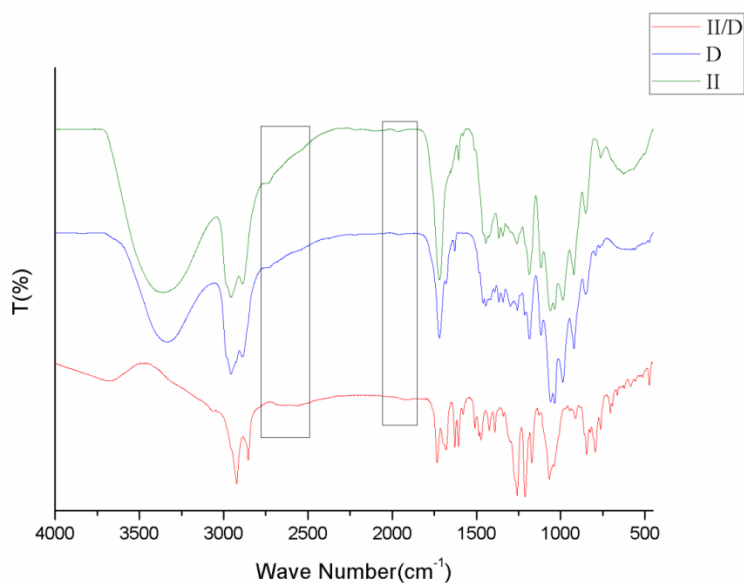


圖 3-2-1 II/D 之 FT-IR 光譜

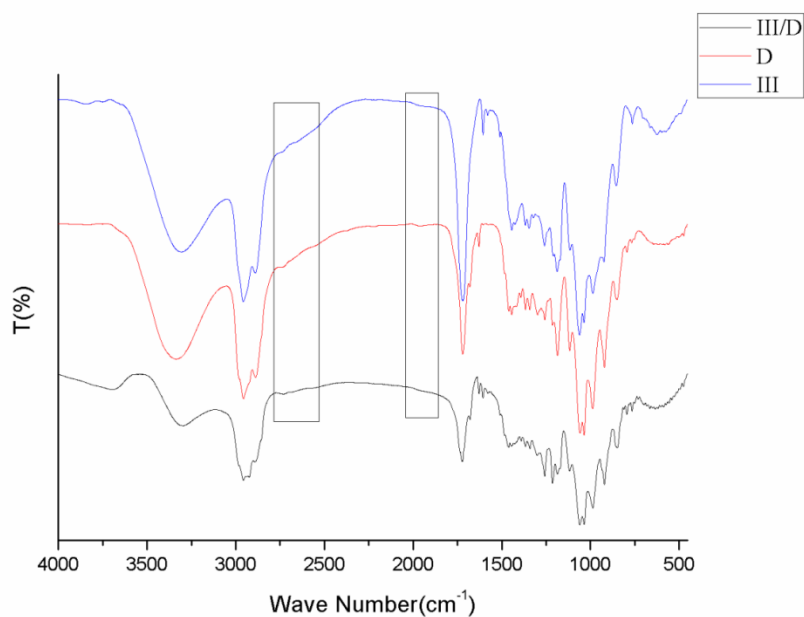


圖 3-2-2 III/D 之 FT-IR 光譜

3-3 熱性質(DSC, TGA)的量測

我們運用 TGA 測量了五種雙頭酸及十種高分子主鏈型液晶獲得其熱裂解溫度(Td)。從表 3-3-1 中我們得知在混摻前，增加矽氧鏈使軟鏈段更柔軟後，熱穩定性會變差，變換芳香環種類(苯環、萘環、雙苯環)使硬段更剛硬，則可提升熱穩定性；混摻後的熱穩定性均沒有混摻前來的好的，但影響各化合物熱穩定性的主因應為硬段軟硬所導致，硬段越硬則越穩定；加入旋光中心後在兩個矽氧鏈下會使熱穩定性降低，但在三個矽氧鏈下則會提高。

TGA					
Diacid	A	B	C	D	E
Td(°C)	305.39	282.87	293.60	321.00	363.22
Main-chain polymer	I/A	I/B	I/C	I/D	I/E
Td(°C)	253.92	256.77	236.65	254.99	256.66
Main-chain polymer	II/A	II/B	II/C	II/D	II/E
Td(°C)	233.84	237.98	263.52	283.80	281.57

表 3-3-1 五種雙頭酸及十種高分子主鏈型液晶之熱裂解溫度(Td)

在表 3-3-2 中為雙頭酸之 DSC 數據，從中得知在升溫情況下，只有 A 無法獲得液晶相，推測是由於矽氧鏈太短及硬段環數太少所導致；而在降溫的情況下，每一組產物均有 SmC 相。在熔點及溫寬方面，由 A 與 C 的比較得知在增加一個矽氧基之後可使軟鏈段更柔軟，熔點下降，液晶相範圍變寬；在變換芳香環種類後，B 與 E 的硬段均有大幅提升熔點及液晶相溫寬的現象，而產物 D 相比下變化較前面二者少。

DSC		
Diacid	Heating(°C, J/g)	Cooling(°C, J/g)
A	Cr→82.11(14.23)→Cr'→151.41 (26.60)→I	I→143.35(-9.38)→SmC→132.67(-9.62) →Cr'→73.92(-14.57)→Cr
B	Cr→96.67(7.65)→SmC→225.23 (13.12)→I	I→218.68(-8.48)→SmC→88.20(-3.14)→K
C	Cr→64.25(1.36)→Cr'→126.68 (12.33)→SmC→141.76(9.03)→I	I→137.40(-8.53)→SmC→83.64(-1.05) →Cr'→54.14(-2.73)→Cr
D	Cr→123.32(11.42)→SmC→180.04 (18.94)→I	I→176.59(-17.82)→SmC→118.85(-10.82) →Cr
E	Cr→148.10(13.53)→SmC→249.03 (20.98)→I	I→231.47(-15.40)→SmC→133.86(-10.80) →Cr

表 3-3-2 雙頭酸之 DSC

註：Cr 為結晶相，SmC 為層列相，I 為等相性液體。

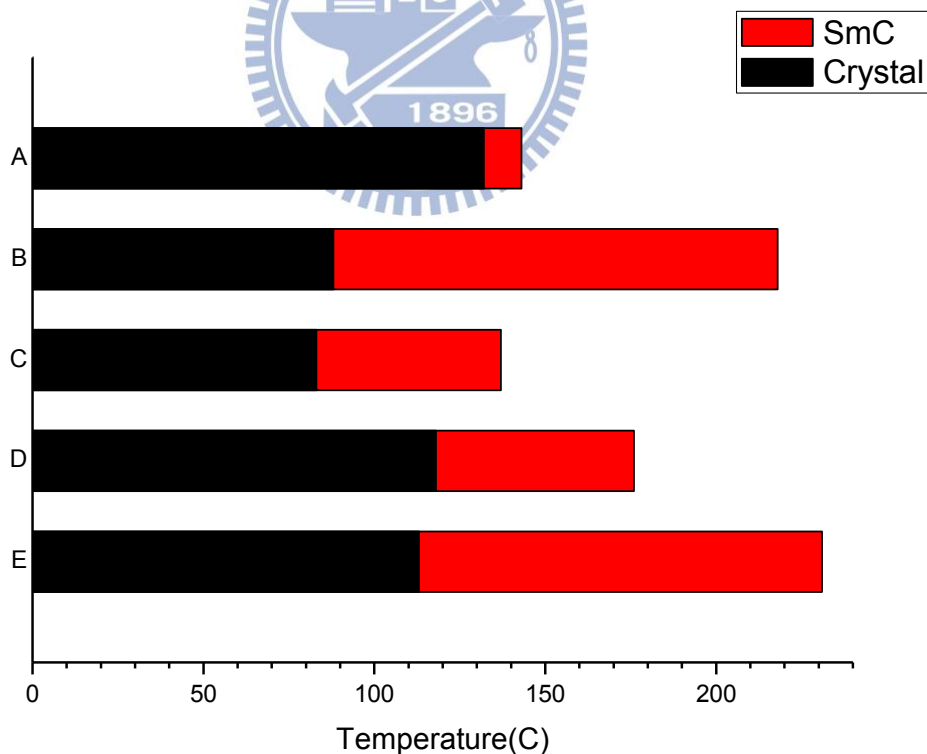


圖 3-3-1 雙頭酸之 DSC 橫條圖

表 3-3-3 為吡啶之 DSC 數據，由表中得知本實驗合成之四種吡啶自身都無液晶相。由於產物 IV 在室溫下為液體，所以沒有測量，並由 I 與 II、III 與 IV 比較可得知在加入旋光中心後熔點均會降低；I 與 III 比較為環數較多之分子熔點較高。

DSC		
Pyridine	Heating(°C, J/g)	Cooling(°C, J/g)
I	Cr→163.30(63.07)→I	I→136.52(-57.51)→Cr
II	Cr→120.61(62.23)→I	I→94.09(-59.67)→Cr
III	Cr→62.82(66.67)→I	I→31.56(-62.76)→Cr

表 3-3-3 吡啶之 DSC

註：Cr 為結晶相，I 為等相性液體。

表 3-3-4 為主鏈高分子型液晶之 DSC 數據；表中 I/A、I/C、II/A 三者均無液晶相，可得知在矽氧鏈較短且硬段較短的情況下加入旋光中心無法產生液晶相，而 II/C 與前三者比較後得知需增加矽氧鏈以及加入旋光中心才能補強硬段過短之缺陷；I/B 與 I/D 與 I/E、II/B 與 II/D 與 II/E 的差異與雙頭酸的結論相近，均是由於硬段差異所造成，與 B、E 混摻後的化合物可得較寬之液晶溫寬；I/B 與 II/B、I/D 與 II/D、I/E 與 II/E 三組的比較為是否加入旋光中心，由結果得知在加入旋光中心後，熔點下降、液晶溫度下降、液晶相溫寬增加。

DSC		
Main-chain polymer	Heating(°C, J/g)	Cooling(°C, J/g)
I/A	Cr→81.04(11.24)→Cr' →139.90(21.60)→Cr'' →159.77(46.24)→I	I→145.31(-50.94)→Cr'' →120.04(-27.30)→Cr' →71.60(-11.02)→Cr
I/B	Cr →68.06(13.52)→Cr' →163.16(72.56)→I	I→160.75(-0.59)→SmC→119.17 (-46.62)→Cr
I/C	Cr→129.37(34.85)→Cr' →164.21(16.78)→I	I→150.36(-34.47)→Cr'''' →119.71(-9.06)→Cr'' →77.26(-4.00)→Cr' →50.40(-2.36)→Cr
I/D	Cr→122.28(13.28)→Cr' →157.11(71.97)→I	I→137.00(-3.73)→SmC→121.82 (-36.77)→Cr''→112.64(-4.14)→ Cr' →103.13(-1.93)→Cr
I/E	Cr→119.80(2.84)→Cr' →146.68(1.01)→K'' →152.96(1.16)→I	I→150.61(-0.98)→SmC→131.10 (-1.14)→ Cr' →72.85(-1.05)→Cr
II/A	Cr→88.31(19.63)→Cr' →126.32(31.73)→I	I→103.86(-33.27)→Cr' →71.61(-14.11)→Cr
II/B	Cr→81.64(11.63)→Cr' →152.80(15.01)→I	I→140.05(-3.07)→SmC→95.87 (-4.03)→Cr
II/C	Cr→110.79(41.48)→ Cr' →123.69(5.17)→I	I→108.22(-3.97)→SmC→61.90 (-37.56)→Cr
II/D	Cr→107.79(41.14)→Cr' →114.84(4.76)→Cr'' →150.18(0.67)→I	I→128.93(-3.29)→SmC→101.27 (-10.22)→Cr'→44.40(-27.85)→Cr
II/E	Cr→120.05(35.27)→Cr' →152.24(9.10)→I	I→138.52(-8.24)→SmC→65.74 (-26.45)→Cr

表 3-3-4 主鏈高分子香蕉型氫鍵液晶之 DSC

註：Cr 為結晶相，SmC 為層列相，I 為等相性液體。

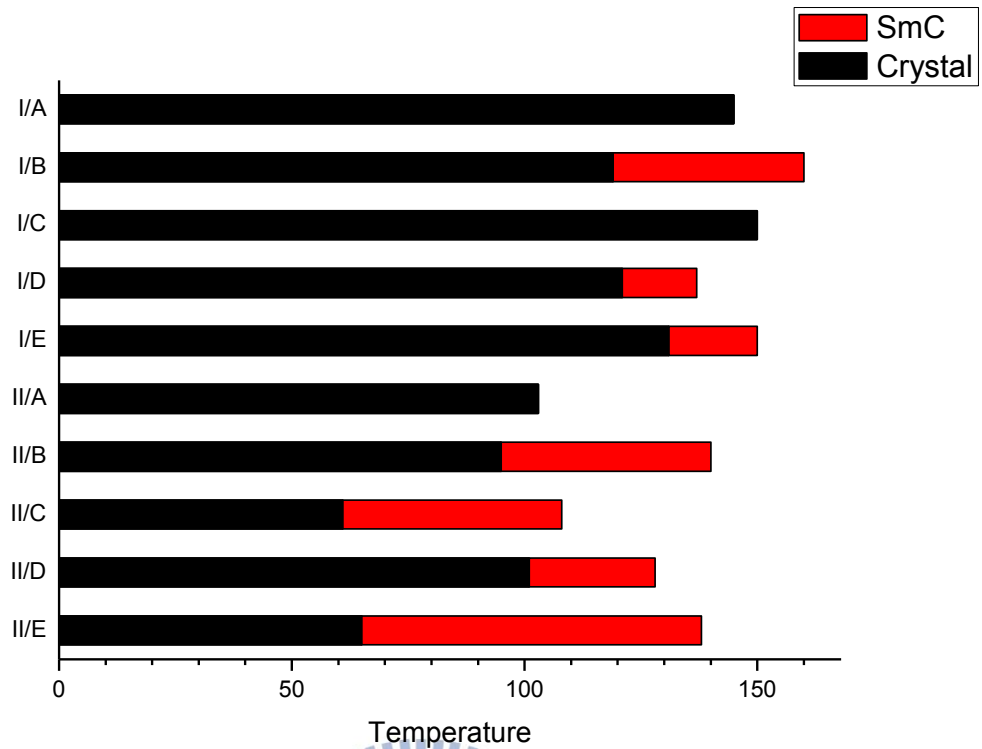


圖 3-3-2 主鏈高分子香蕉型氫鍵液晶之 DSC 橫條圖

表 3-3-5 為三元體液晶之 DSC；III/A 與 IV/A 因硬段過短而無液晶相，III/C 與 IV/C 在相同硬段下，則因增加了矽氧鏈而有液晶相；III/B 與 IV/B 因加入旋光中心後液晶溫度略升及液晶溫寬減少，與前面推測出的結論違背；III/D 與 IV/D 的在加入旋光中心後熔點溫度下降較多，但液晶相溫寬大約只有 10°C；III/E 與 IV/E 兩者在冷卻時都先有 N 相的產生，且兩者的 N 相溫寬相近，但 IV/E 因為加入旋光中心所以 SmC 相的溫寬較寬。

DSC		
Triad	Heating(°C, J/g)	Cooling(°C, J/g)
III/A	Cr → 77.03(10.70) → Cr' → 120.24(13.45) → I	I → 94.64(-18.26) → Cr' → 63.26(-8.95) → Cr
III/B	Cr → 88.26(21.69) → Cr' → 170.00(0.28) → I	I → 130.65(0.18) → SmC → 75.03 (-2.41) → K' → 51.80(-13.11) → Cr
III/C	Cr → 101.41(14.25) → I	I → 94 ^a → N → 71.50(-14.28) → K
III/D	Cr → 109.22(17.50) → I	I → 106.65(-0.38) → SmC → 98.99(-4.83) → Cr' → 64.79(-0.56) → Cr
III/E	Cr → 104.29(18.05) → Cr' → 129.24(2.44) → I	I → 124.59(-0.89) → N → 109.92 (-1.22) → SmC → 72.05(-12.05) → Cr
IV/A	Cr → 89.50(22.67) → Cr' → 124.00(21.52) → I	I → 94.71(-27.37) → Cr' → 62.52(-12.61) → Cr
IV/B	Cr → 59.43(14.05) → K' → 152.24(26.29) → I	I → 135.99(-4.55) → SmC → 98.51 (-13.13) → Cr' → 42.82(-9.06) → Cr
IV/C	Cr → 59.28(1.67) → Cr' → 67.91(0.91) → Cr'' → 102.05(18.42) → I	I → 87 ^a → SmC → 71.63(-8.46) → Cr' → 51.90(-1.06) → K
IV/D	Cr → 96.61(35.49) → I	I → 91.19(-2.33) → SmC → 82.39 (-12.07) → Cr
IV/E	Cr → 90.53(7.51) → Cr' → 149.79(6.07) → Cr'' → 154.31(1.15) → I	I → 145.91(-1.20) → N → 133.89 (-7.92) → SmC → 72.48(-7.44) → Cr

表 3-3-5 三元體香蕉型氫鍵液晶之 DSC

註：Cr 為結晶相，N 為向列相，SmC 為層列相，I 維等相性液體，a 為 POM

下觀察液晶相區間之相轉移溫度。

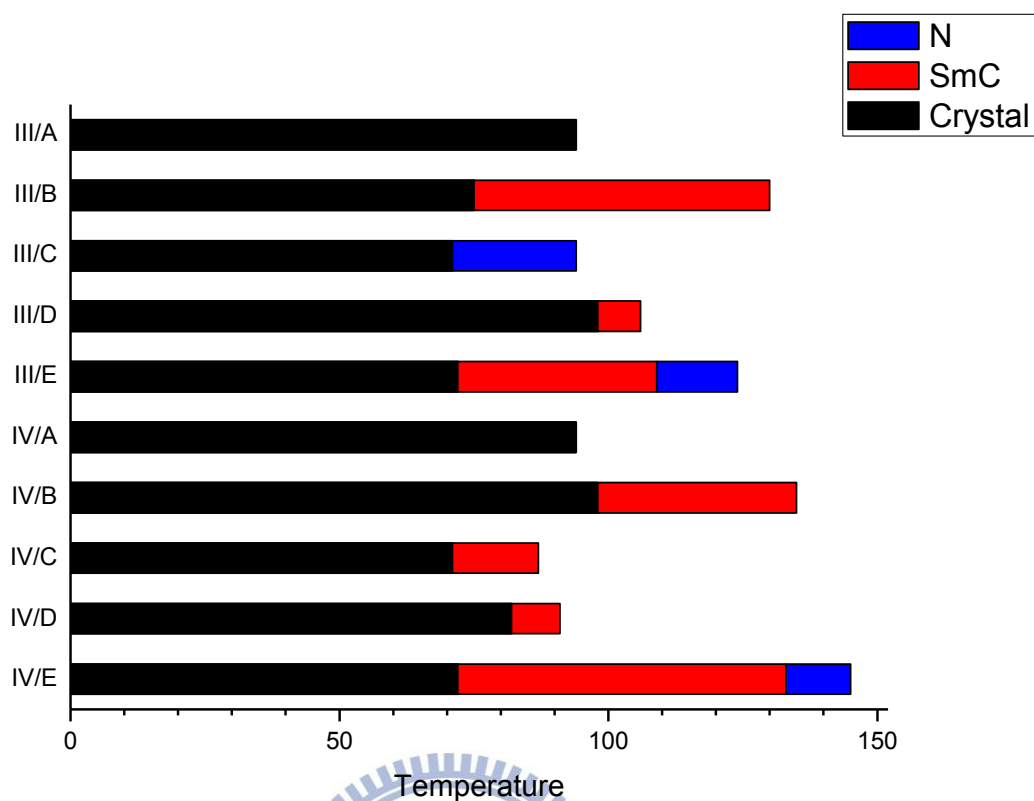


圖 3-3-3 三元體香蕉型氫鍵液晶之 DSC 橫條圖

3-4 POM 之觀察

我們在偏光顯微鏡下觀察所有化合物的紋理圖；圖 3-4-1 為 I/B 與 II/B 的紋理圖，可看出在加入旋光中心前，因有矽氧鏈的關係分子容易產生自聚集，也較不易見到十字紋理的出現，而在加入旋光中心後，分子自聚集的能力依舊，但十字紋理較無旋光中心明顯許多。

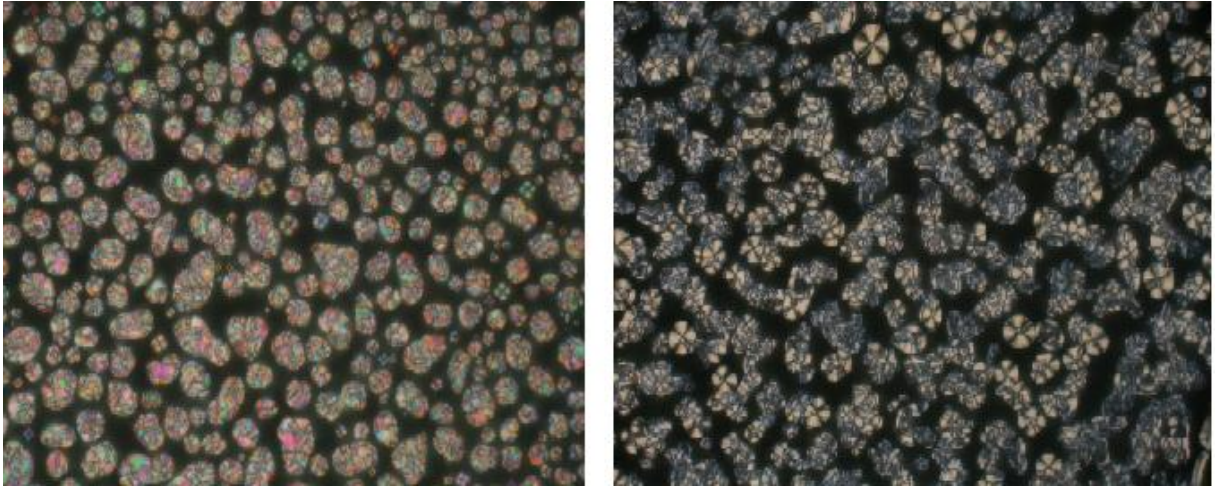


圖 3-4-1 I/B(左)與 II/B(右)之 POM 紋理圖

圖 3-4-2 為 I/D 與 IV/D 之紋理圖，雖然此二化合物是 SmC 相，但其紋理圖卻非十字紋理，而是瓣狀紋理，其他兩組同樣由萘環所組成的化合物紋理圖也是類似，應是由於萘環所導致。

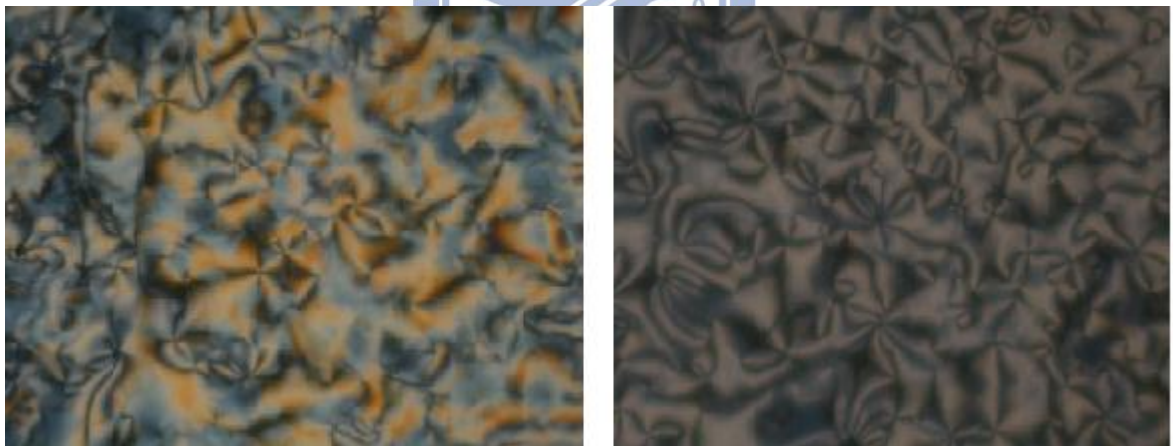


圖 3-4-2 I/D(左)與 IV/D(右)之 POM 紋理圖

圖 3-4-3 為 III/C 與 IV/C 之 POM 紋理圖，在左圖中分子容易聚集成球狀，應為硬段過短所造成，而在加入旋光中心後，分子排列仍較接近球狀紋理，但十字紋理較明顯。

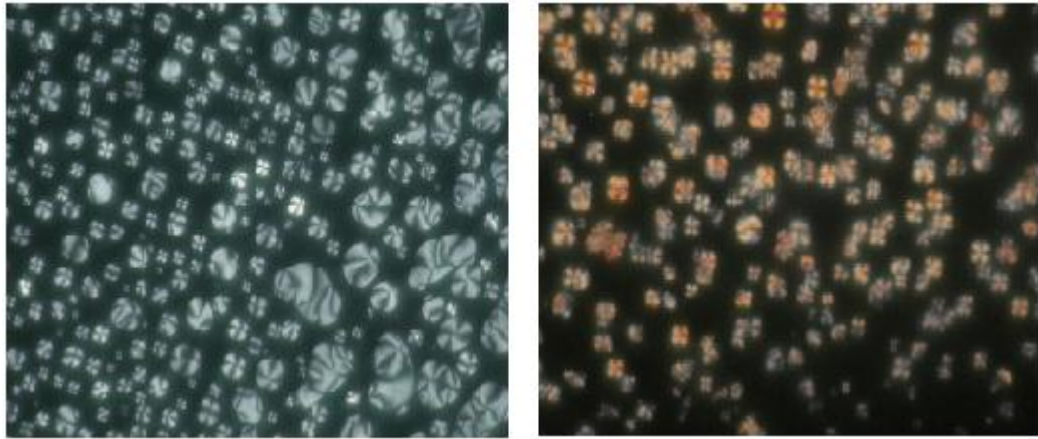


圖 3-4-3 III/C(左)與 IV/C(右)之 POM 紋理圖

圖 3-4-4 為 I/E 與 III/E 之 POM 紋理圖，在左圖中為主鏈高分子，分子的自我聚集能力好，所以不易見到十字紋理；而右邊為三元體分子，自我聚集現象較高分子弱些，所以紋理圖較明顯。

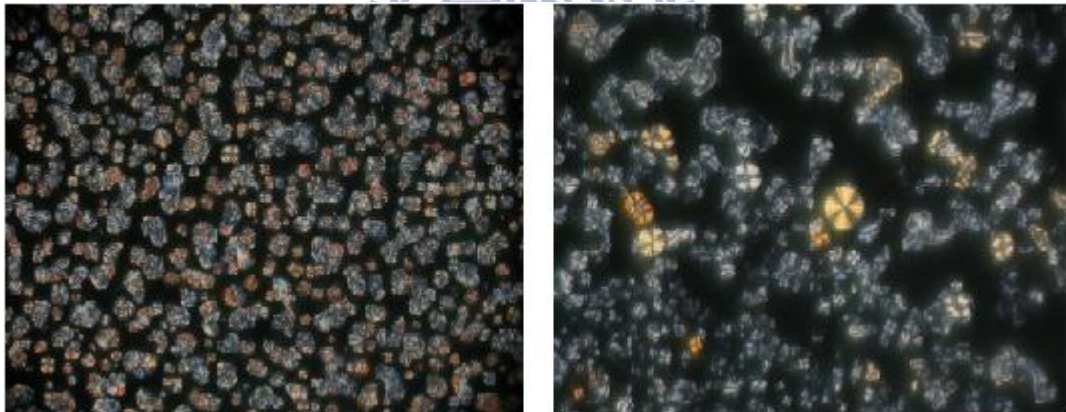


圖 3-4-4 I/E(左)與 III/E(右)之 POM 紋理圖

3-5 XRD 之探討

由於矽氧基團(Siloxane)形成次層(Sublayer)，與軟鏈段和彎曲硬段形成微分隔(Micro-segregation)而抑制分子層界面波動(Fluctuation)，促使氫鍵分子形成穩定的層列相，在廣角範圍有非晶相散射(scattering)，並經由儀器得知 2θ 值且經由計算後獲得 D-spacing 長度，再用分子模擬軟體計算分子

長度如圖 3-5-1，此兩者的數值並不相近，可得知在液晶相溫度下分子有傾斜角(Tilt angle)，且經由計算後大部份在 50~60 度之間如表 3-5-1、3-5-2，證實含矽氧基團之香蕉型氫鍵液晶為層列 C 相；由實驗結果得知在加入旋光中心後對於傾角的改變並不規則，所以旋光中心不是影響傾角主因。

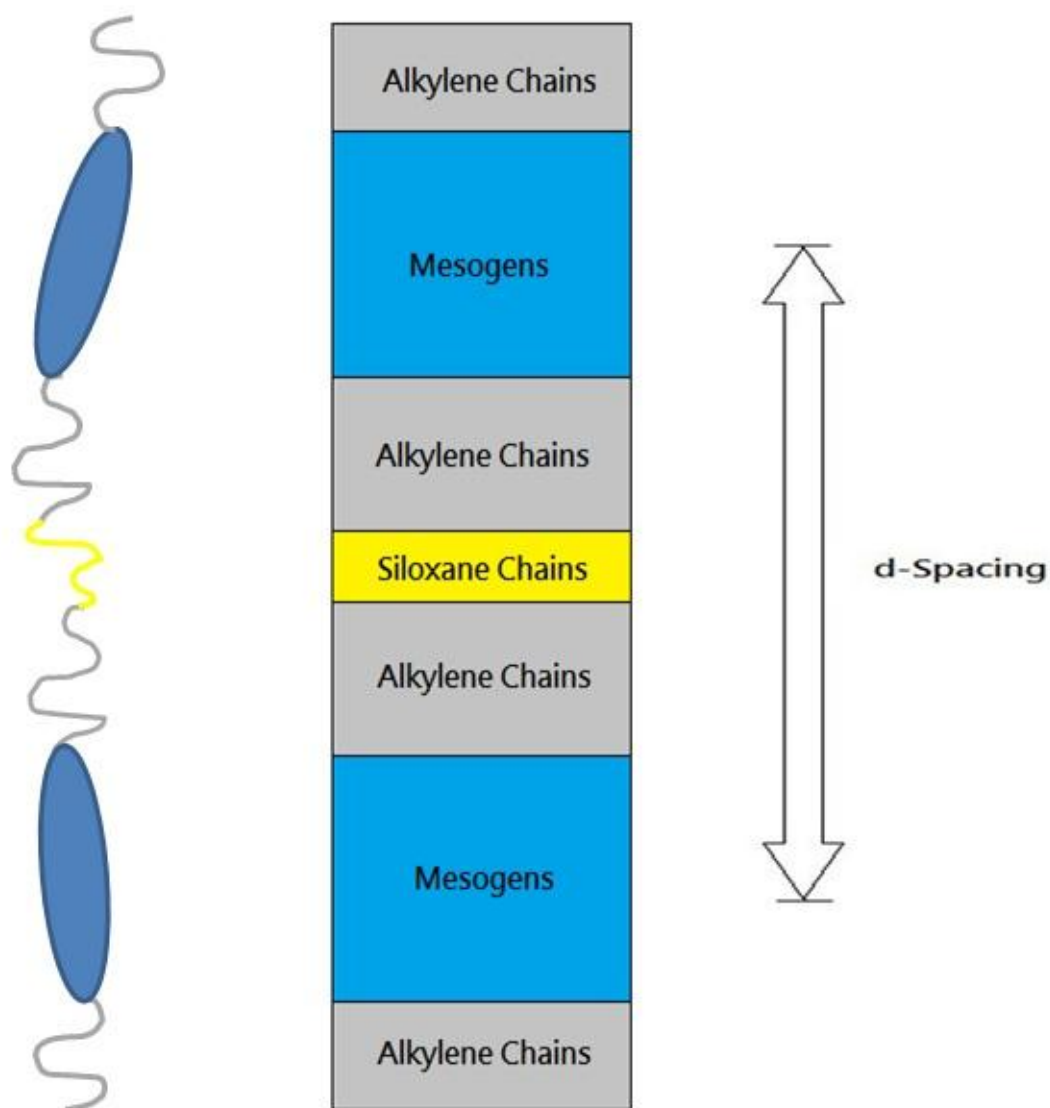


圖 3-5-1 分子模型示意圖

XRD					
Main-chain polymer	Temperature (°C)	Miller index (a b c)	D-spacing D (Å)	Molecular length L(Å)	Tilt angle θ (degree)
I/B	130	(0 0 1)	50.69	59.34	31.33
I/D	110	(0 0 1) (0 0 2)	35.69 18.23	55.61	50.07
I/E	140	(0 0 1) (0 0 2)	43.14 22.11	58.25	42.22
II/B	120	(0 0 1)	37.54	60.86	51.92
II/C	100	(0 0 1) (0 0 2)	33.91 17.02	49.82	47.11
II/D	115	(0 0 1) (0 0 2)	35.89 17.99	55.79	49.96
II/E	120	(0 0 1) (0 0 2)	41.18 20.70	59.34	46.06

表 3-5-1 主鏈高分子型液晶之 XRD 列表

XRD					
Triad	Temperature (°C)	Miller index (a b c)	D-spacing D (Å)	Molecular length L(Å)	Tilt angle θ (degree)
III/B	110	(0 0 1)	38.43	60.39	50.48
III/C	90	/	/	54.60	/
III/D	103	(0 0 1) (0 0 2)	35.31 17.52	58.39	52.79
III/E	100	(0 0 1)	21.82	57.66	67.76
IV/B	120	(0 0 1)	38.55	62.45	51.88
IV/C	80	(0 0 1) (0 0 2)	32.49 16.26	52.64	51.88
IV/D	88	(0 0 1) (0 0 2)	34.69 17.31	56.35	52.00
IV/E	120	(0 0 1) (0 0 2)	38.72 19.37	59.17	49.13

表 3-5-2 三元體液晶之 XRD 列表

註：III/C 之數據為 N 相，無法計算。

3-6 電性量測

本實驗亦有做電性量測，但參照本實驗室所發表之論文 *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 14648 中內容可得知，吡啶基設計之位置在四號位置時會有鐵電性，而設計在三號位置時則失去了鐵電性；所以本實驗嘗試使用三號位置的吡啶基，並加入了矽氧鏈結構與旋光中心，所得結果仍無鐵電性。

3-7 結論

1. 本實驗成功合成出五種不同雙頭酸及四種吡啶並成功混摻，形成主鏈高分子(Main-chain polymer)香蕉型氫鍵液晶和三元體(Triad)香蕉型氫鍵液晶。
2. 從 TGA 及 DSC 的熱性質探討中我們能得知，增加矽氧鏈長度可以使軟段更柔軟，雖然會減少熱穩定性，但會較容易產生液晶相，且有利降低熔點及液晶溫度；矽氧鏈短，硬段短的情況下，會沒有液晶相；比較雙頭酸末端之芳香環差異，有利液晶相產生的能力應為雙苯環>萘環=單苯環，由實驗可得知這三種環的結晶相溫度差異不大，但液晶相溫寬在雙苯環下大很多，萘環產生液晶相的能力在主鏈高分子型液晶系統時略好過單苯環，但在三元體液晶系統時則略弱；在加入旋光中心後，高分子系列可以降低結晶相、液晶相溫度，並提升液晶相溫寬，且有機會使無液晶相分子轉換成液晶相，但三元體系列的變化無規律性。
3. 在 POM 下，比較芳香環差異發現雙苯環的十字紋理皆很明顯，且邊界明顯，萘環的紋理圖則為瓣狀，而單苯環容易形成球狀；而在加入旋光中心後，可使十字紋理更加顯著，也可減少球狀的產生。
4. 從 XRD 的結果中得知，經由模擬後的分子長度在加入旋光中心前後並無太大差異，且對於分子排列之傾角無影響；本實驗所設計之分子所能獲得之傾角約介於 50~60 度之間，且由電性量測發現並無鐵電性，判斷

此液晶相為 Smectic C。

3-8 未來展望

1. 未來可改變雙頭酸中的苯環和矽氧鏈去做更多差異的比較。
2. 可將吡啶基的位置改成四號位置，並去做結構上的變化進行探討。



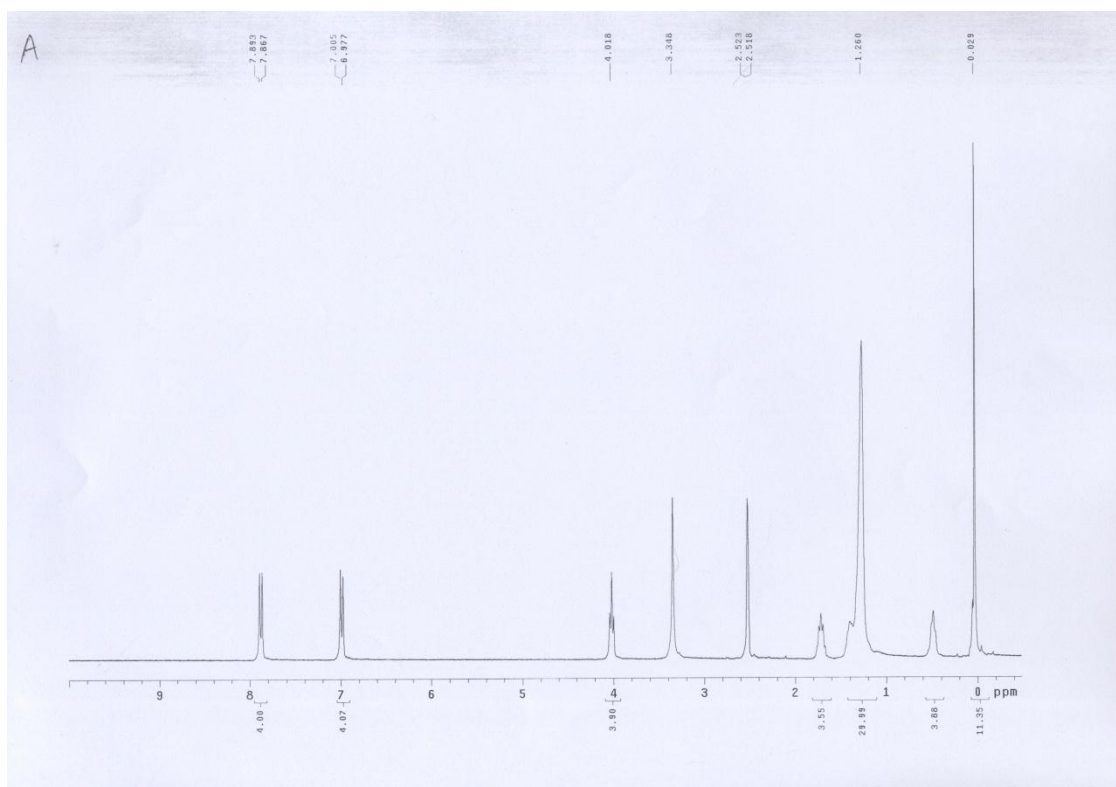
参考文献

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. P. Oswald and P. Pieranski, *Nematic and Cholesteric Liquid Crystals*, Taylor & Francis, Boca Raton, **2005**.
5. T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1231; T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 301, 337; F. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, L1201.
6. R. A. Reddy, C. Tschierske. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907.
7. Y. Matsunaga, S. Miyamoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1993**, 237, 311
8. D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **2000**, 288, 2181.; M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. Fuente and C. L. Foicia, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5093.
9. H. Takezoe.; Y. Takanishi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, 45, 597.
10. M. W. Schroder, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog. *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 99.; G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog. *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 707.
11. Gimeno, N.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1262
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, J. Frechet, *Macromolecules*, **1989**, 22, 3818
16. C. Fouqueny, J. M. Lehn, A. M. Levelut, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 254
17. H. Bernhardt, W. Weissflog, H. Kresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 874.
18. T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 3449.
19. Meyer R B, Strzelecki L and Keller P, *J. Phys. (Fr.) Lett.*, **1975**, 36, 69
20. Clark N A and Lagerwall S T, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, 36, 899

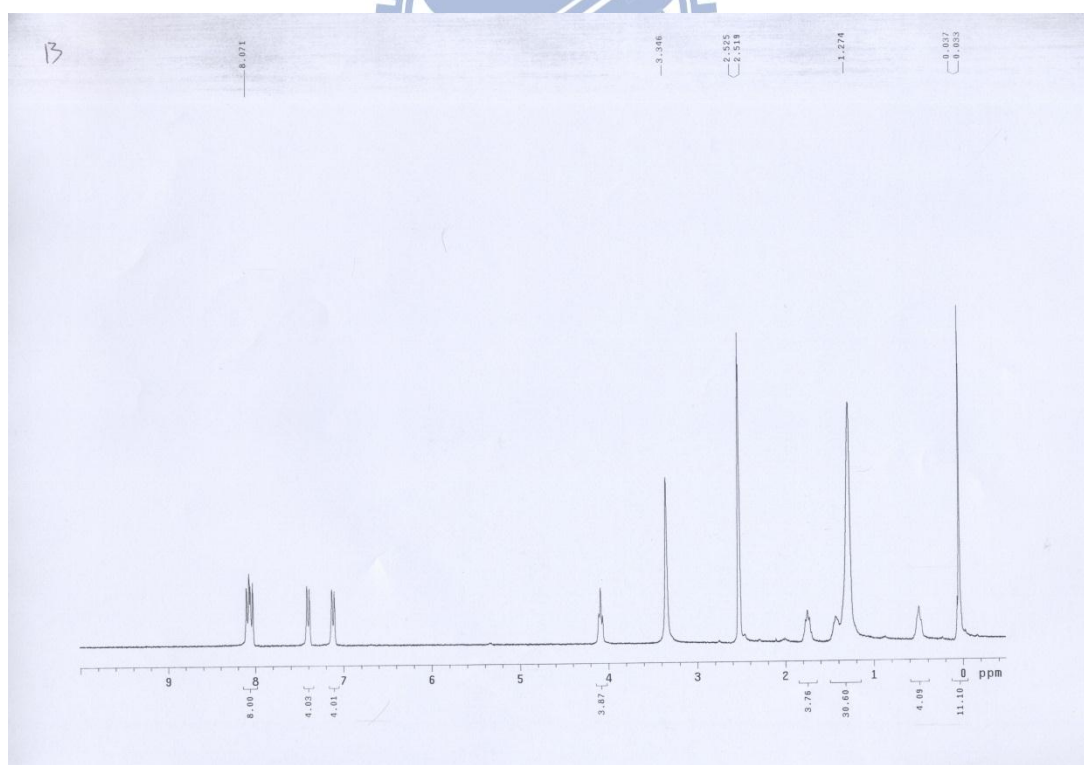
21. Chandani A D L, Hagiwara T, Suzuki Y, Ouchi Y, Takezoe H and Fukuda A, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, 729
22. (a) Dantlgraber, G.; Eremin, A.; Diele, S.; Hauser, A.; Kresse, H.; Pelzl, G.; Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 13. (b) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Hahn, H.; Lang, L.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2004**, 1898. (c) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Hauser, A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3051. (d) Keith, C.; Dantlgraber, G.; Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 694. (e) Amaranatha, R. R.; Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1928. (f) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Hauser, A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14312. (g) Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Keith, C.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 62. (h) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Kresse, H.; Chao, J. L.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2556. (i) Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Keith, C.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Soft Matter.* **2007**, 3, 558.
23. (a) Dantlgraber, G.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2002**, 2768. (b) Kosata, B.; Tamba, G. M.; Baumeister, U.; Pelz, K.; Diele, S.; Pelzl, G.; Galli, G.; Samaritani, S.; Agina, E. V.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Weissflog, W. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 691. (c) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3444. (d) Achten, R.; Koudus, A.; Giesbers, M.; Marcelis, A. T. M.; Sudholter, E. J. R.; Schroeder, M. W.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2007**, 34, 59.
24. (a) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2005**, 871. (b) Achten, R.; Koudus, A.; Giesbers, M.; Amaranatha, R. R.; Verhulst, T.; Tschierske, C.; Marcelis, A. T. M.; Sudholter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2006**, 33, 681.
25. (a) Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Luhmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14852. (b) Hahn, H.; Keith, C.; Lang, H.; Amaranatha, R. R.; Tschierske, C. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2629.
26. Keith, C.; Dantlgraber, G.; Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3796.
27. (a) Amaranatha, R. R.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 907. (b)

- Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, 45, 597.
28. 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
29. Miyasato, K.; Abe, S.; Takezoe, H.; Fukada, A.; Kuze, E. *Japanese Journal of Applied Physics* **1983**, 22, 661.
30. (a) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, 1. (b) Castro, B. R. *Org. React.* **1983**, 29, 1. (c) Ahn, C.; Correia, R.; DeShong, P. J. *Org. Chem.* **2002**, 67, 1751.
31. (a) Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7228. (b) Lewis, L. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5998. (c) Britcher, L. G.; Kehoe, D. C.; Matison, J. G.; Swincer, A. G. *Macromolecules* **1995**, 28, 3110.
32. 液晶化學及物理入門, Collings, P. J.; Hird, M., 偉明出版, chapter 8, page 163.

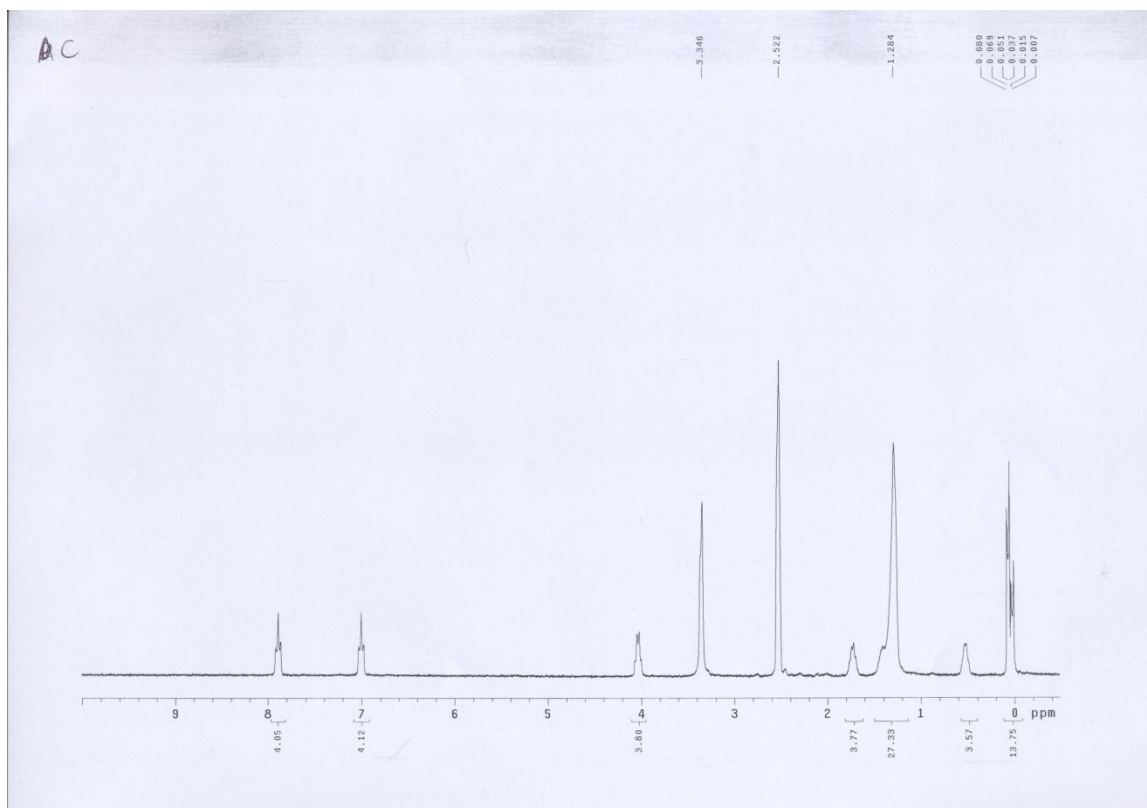




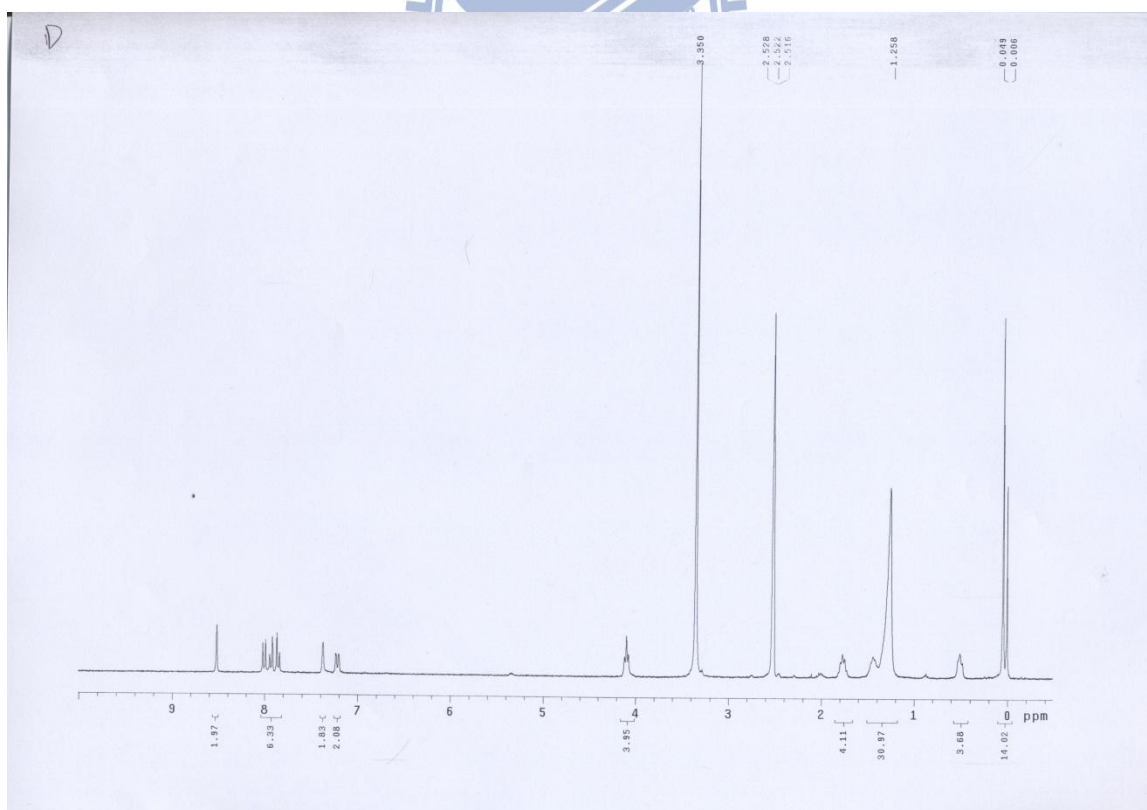
A 之 NMR



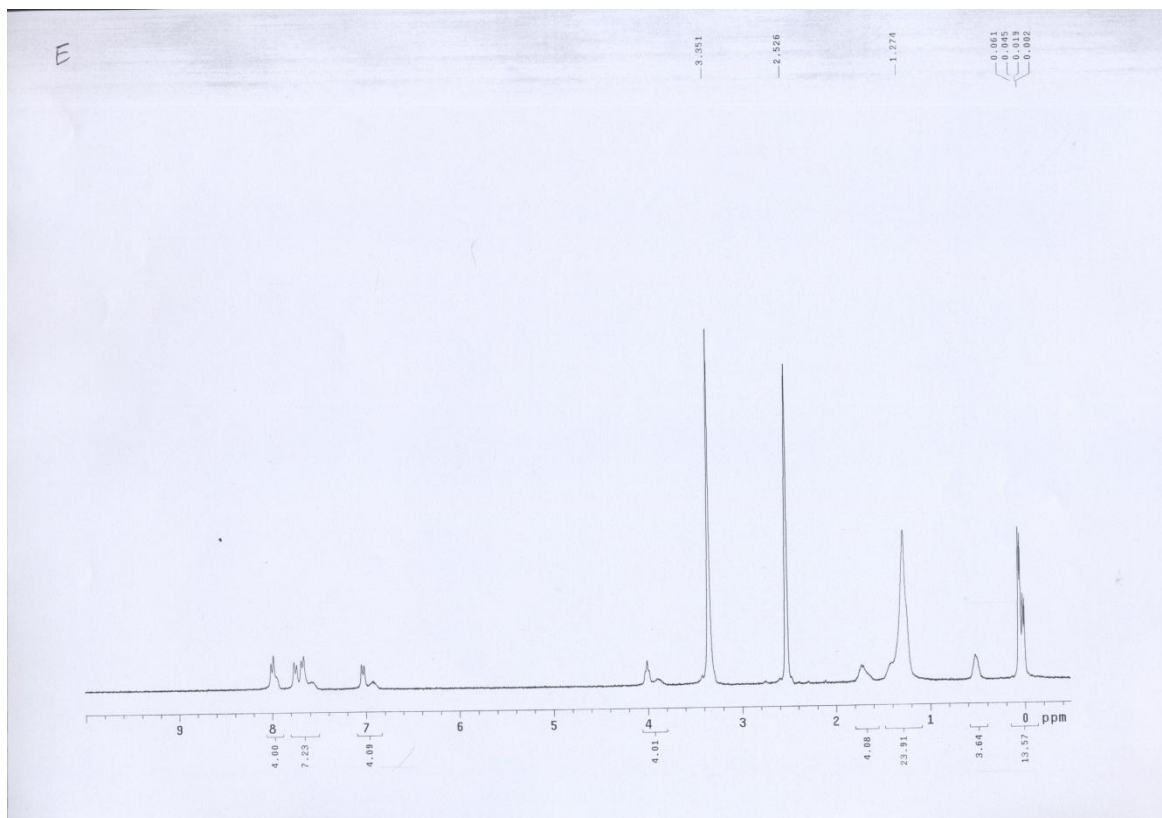
B 之 NMR



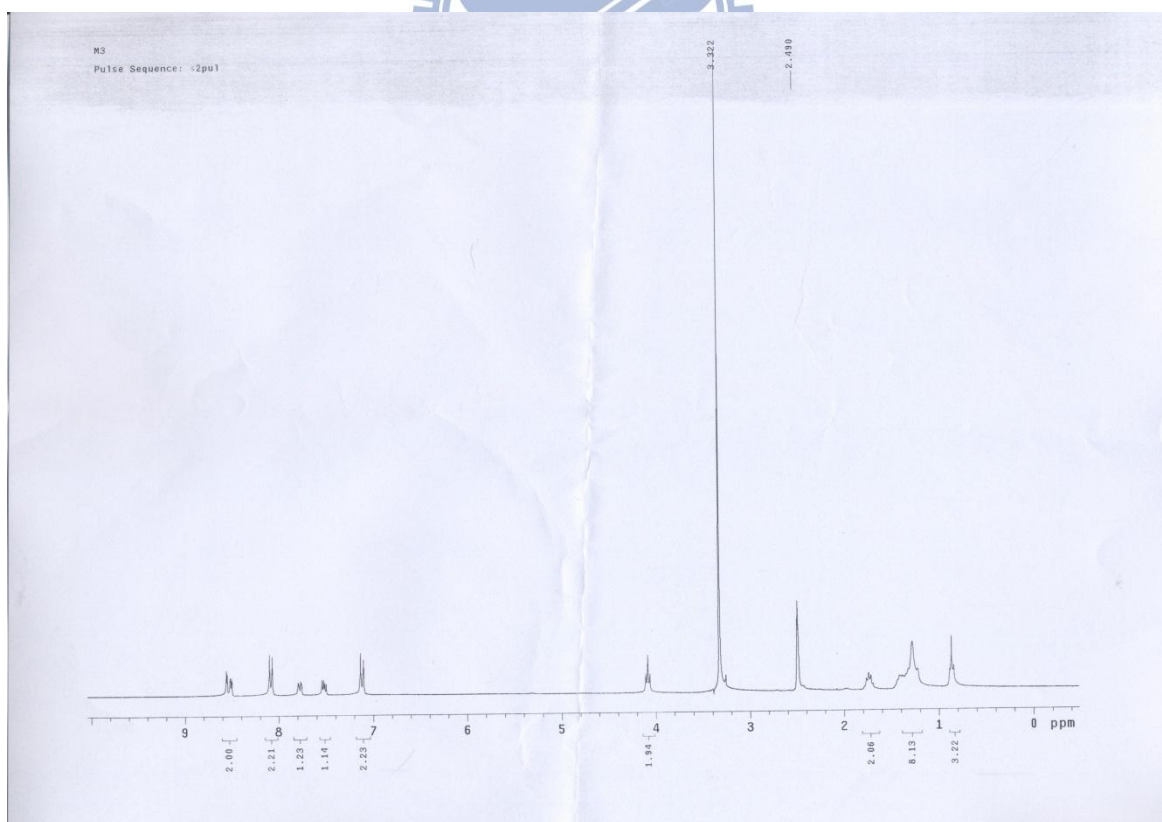
C 之 NMR



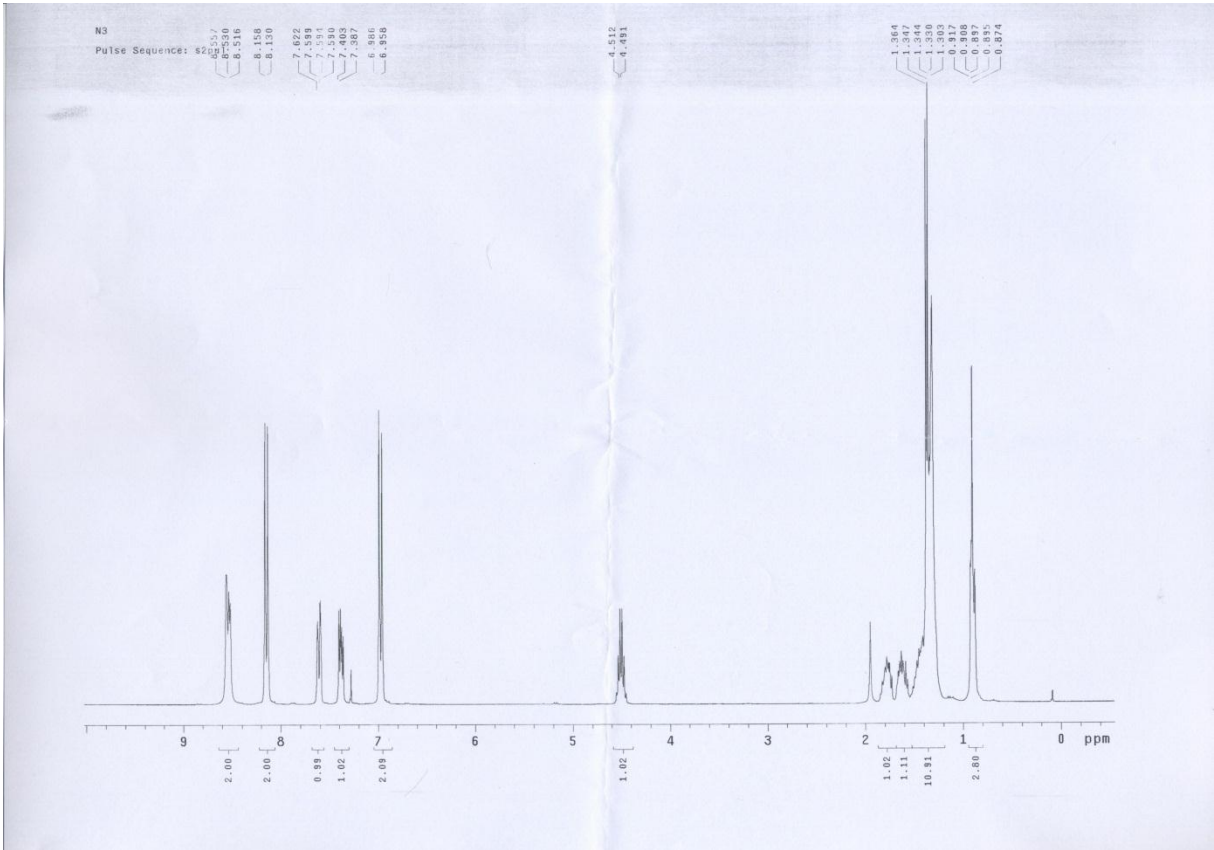
D 之 NMR



E 之 NMR



III 之 NMR



IV 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：黃冠穎	中心編號：1010747		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：AF		
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.	— 66.76 9.05		
2.	— 66.80 9.08		
3.			
4.			
推測值：	— 67.18 9.30		
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	70.83	6.78
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：裁士李慈明

A 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：黃冠穎		中心編號：1010749	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：BF	
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.	—	67.38	7.80
2.	—	67.25	7.82
3.			
4.			
推測值：	—	67.89	7.81
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	70.83	6.78
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

B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：黃冠穎	中心編號：10106123
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：CF
收件日期：101年6月26日	完成日期：101年6月26日
分析結果：	
實驗值：	N% C% H%
1.	— 63.64 9.13
2.	— 63.91 9.19
3.	
4.	
推測值：	— 63.91 9.19
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：	10.16 71.32 6.96
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

C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：黃冠穎	中心編號：10106124		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：DF		
收件日期：101年6月26日	完成日期：101年6月26日		
分析結果：			
實驗值：	N% C% H%		
1.	— 67.14 8.63		
2.	— 67.21 8.72		
3.			
4.			
推測值：	— 67.52 8.61		
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：	10.16	71.32	6.96
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

D 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：黃冠穎		中心編號：1010748	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：EF	
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.	—	68.73	8.51
2.	—	68.58	8.53
3.			
4.			
推測值：	—	68.89	8.56
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	70.83	6.78
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：技士李蘊明

E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：黃冠穎	中心編號：1010751	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：MF	
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.	4.79 73.06 7.53	
2.	4.92 73.06 7.45	
3.		
4.		
推測值：	4.47 72.82 7.40	
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	70.83 6.78
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：技士李蕊明

國立交通大學應用化學系

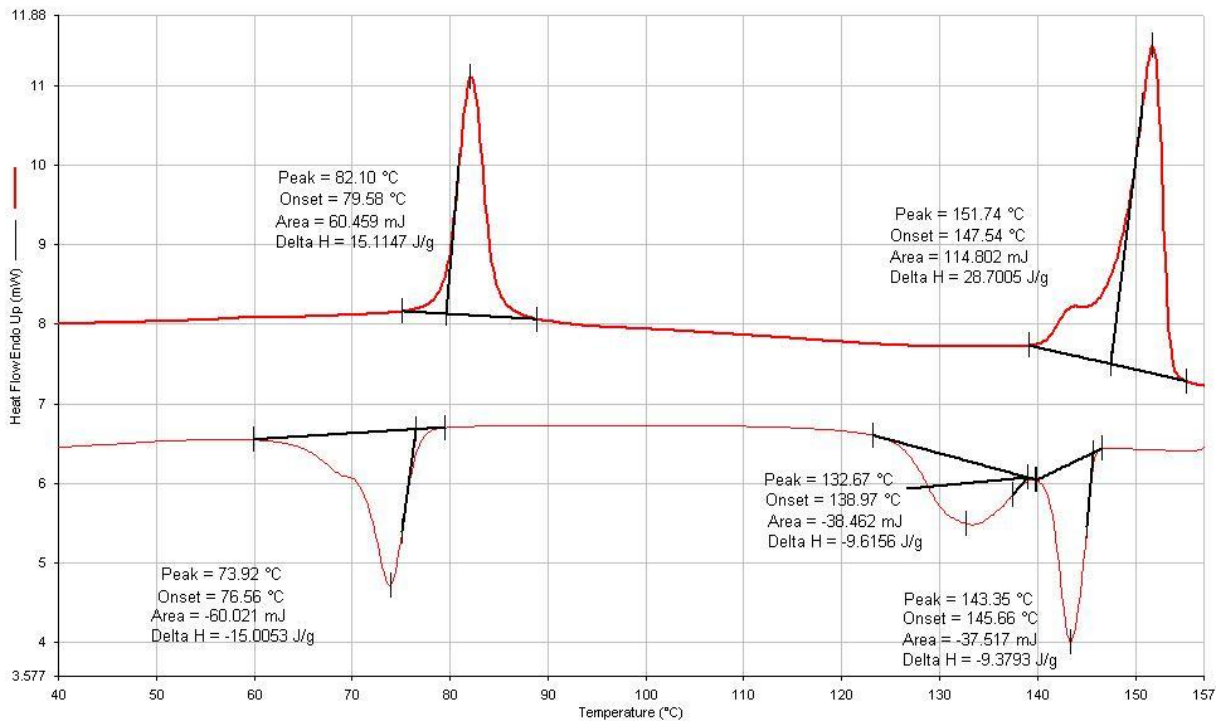
元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：黃冠穎		中心編號：1010766	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：NF	
收件日期：101年7月23日		完成日期：101年7月26日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	4.49	73.06	7.77
2.	4.58	73.49	7.74
3.			
4.			
推測值：	4.28	73.37	7.70
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：	10.22	71.24	6.84
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

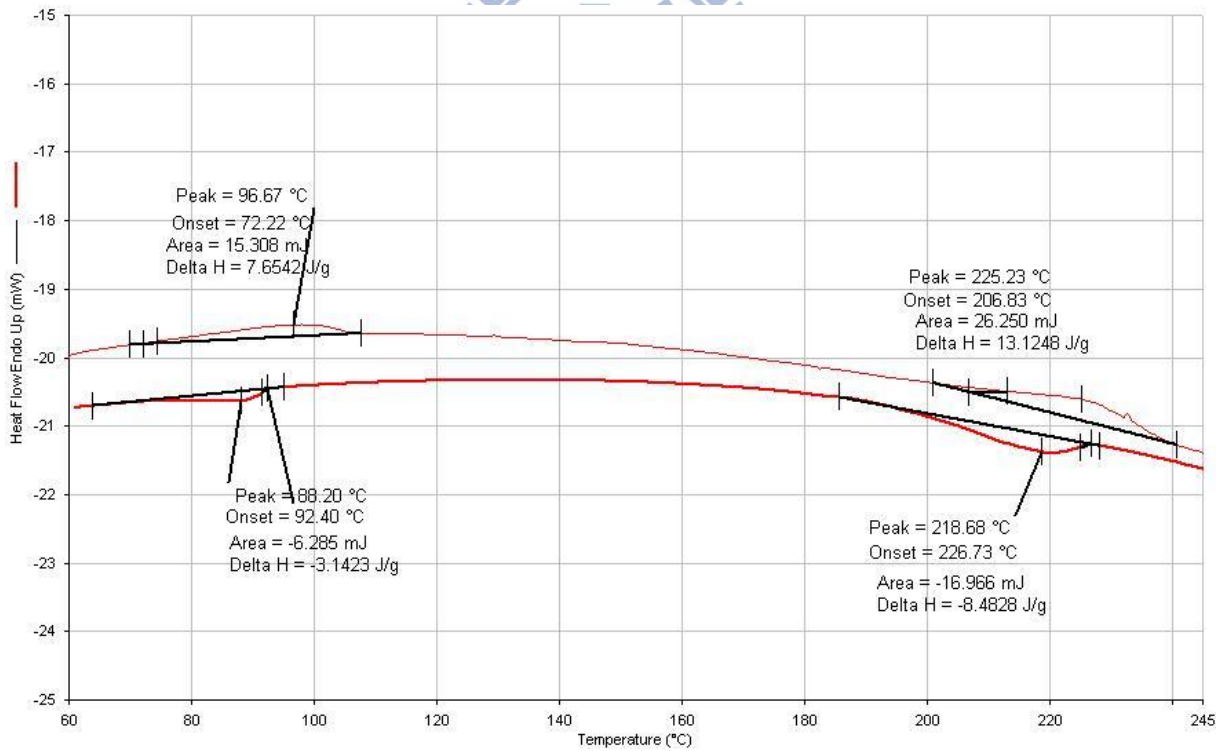
儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李蘊明

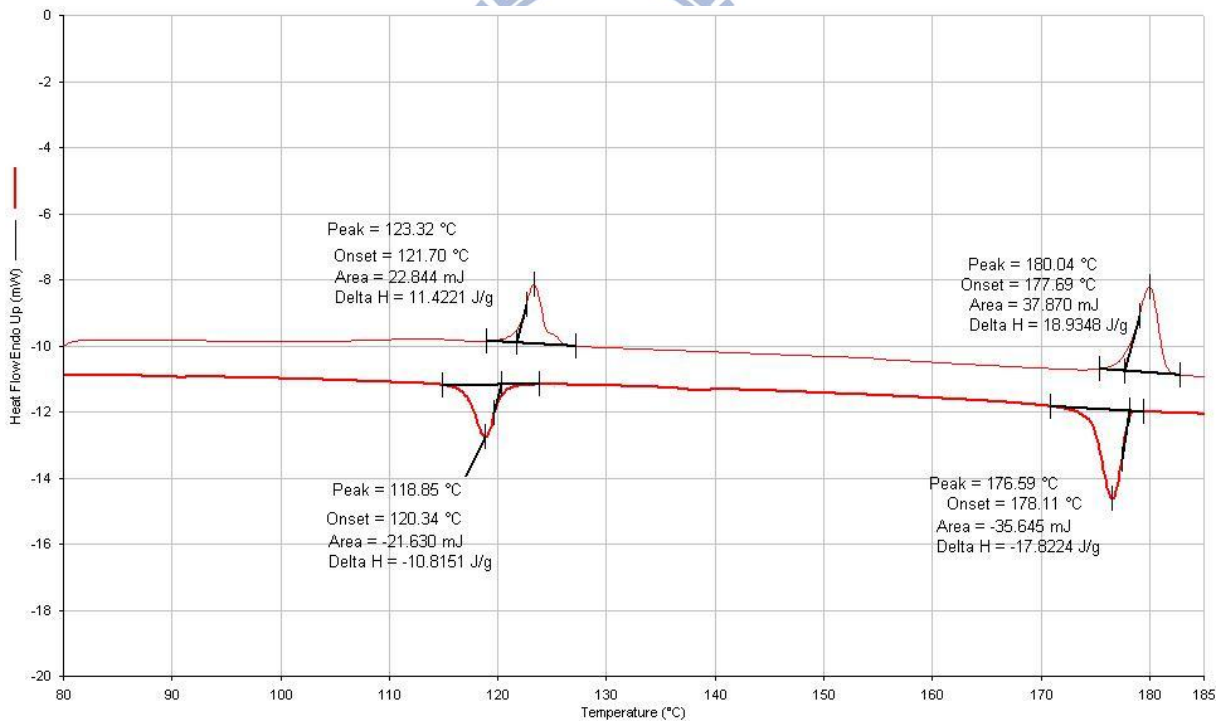
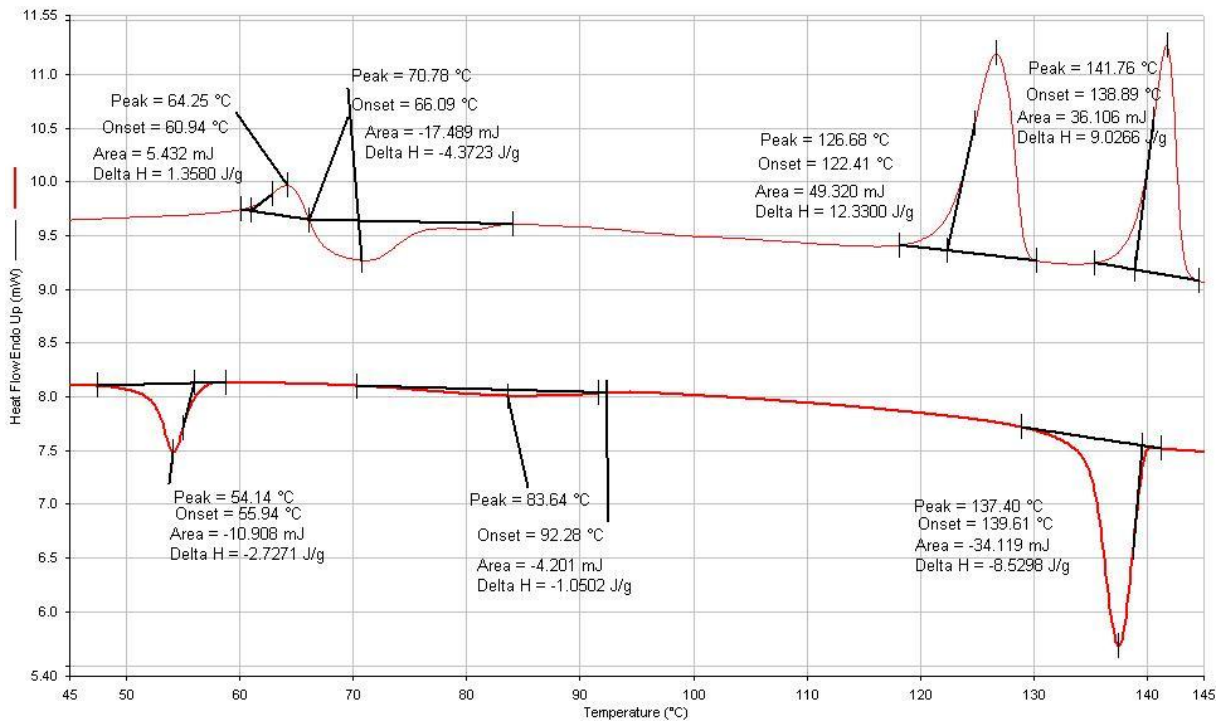
IV 之 EA



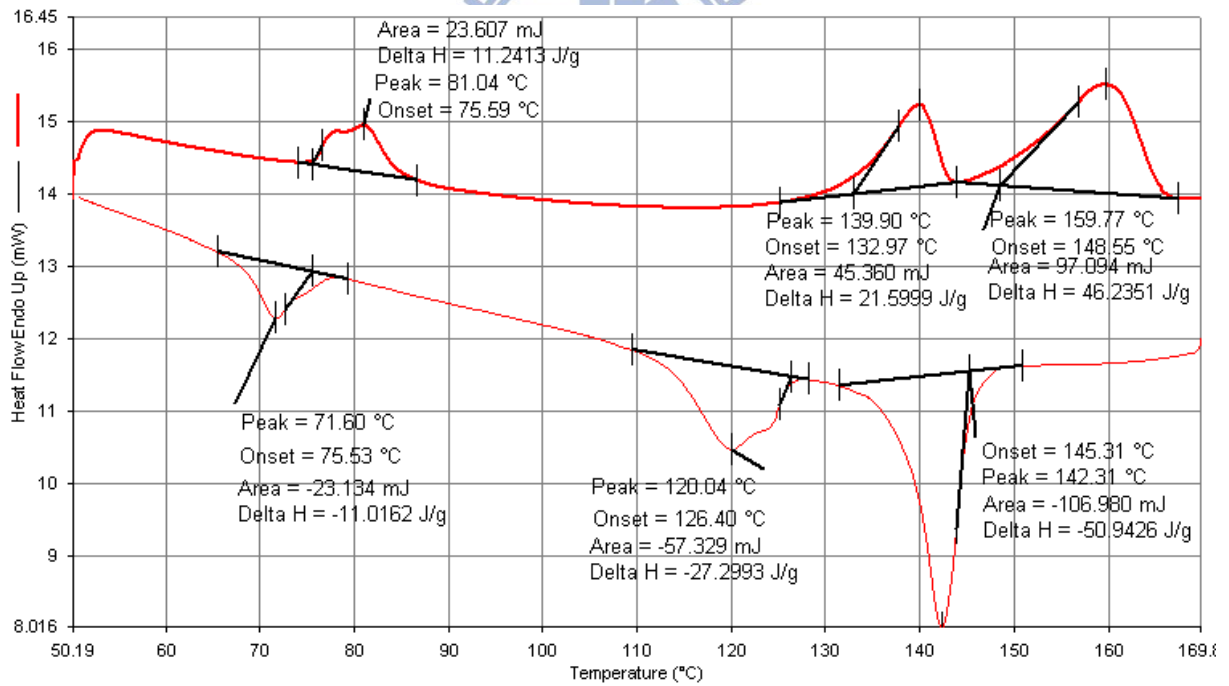
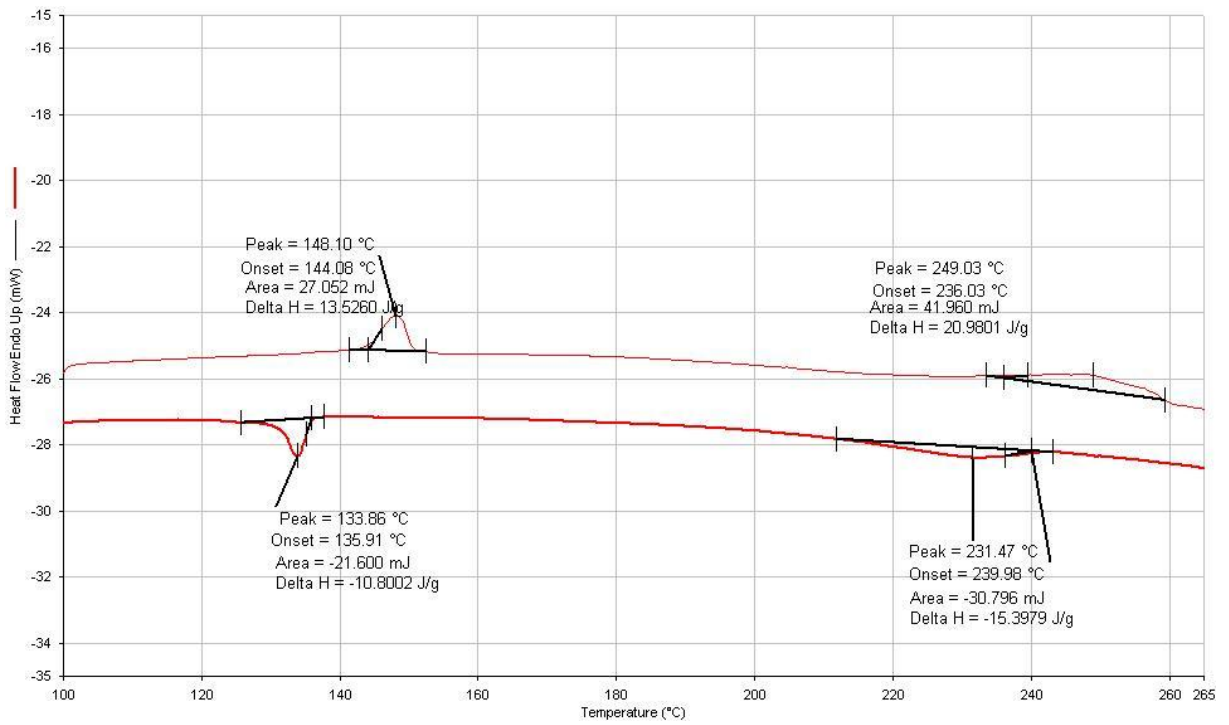
A 之 DSC



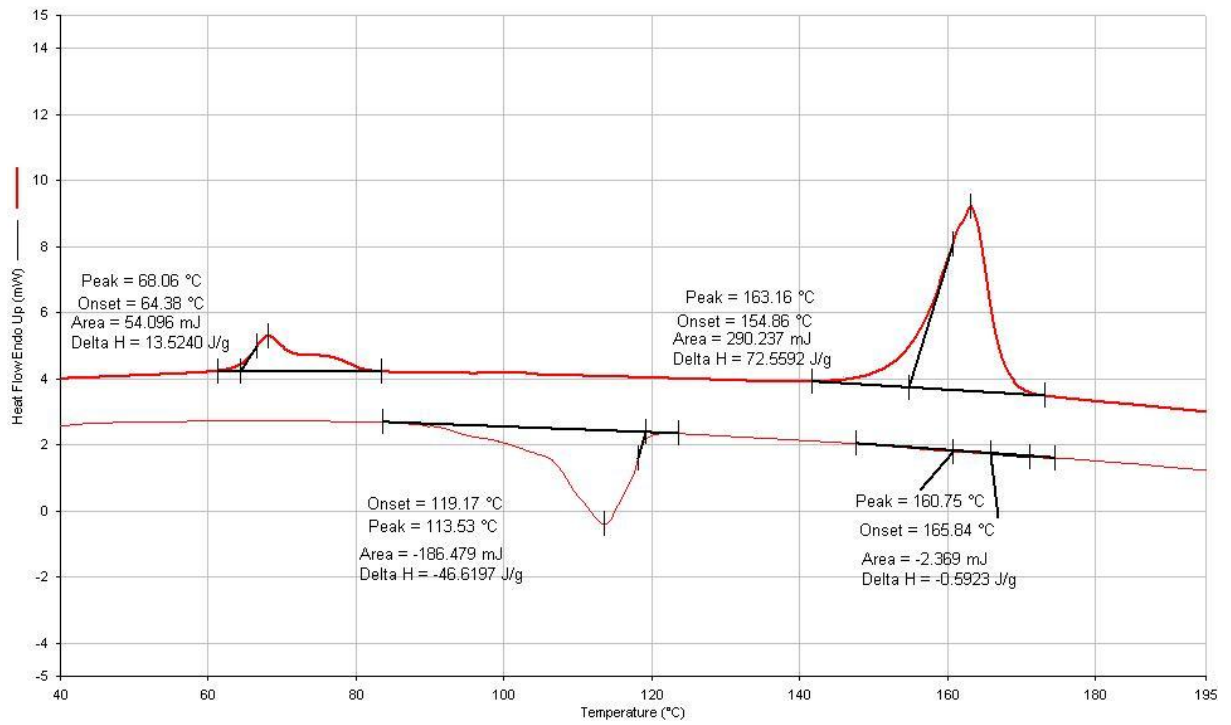
B 之 DSC



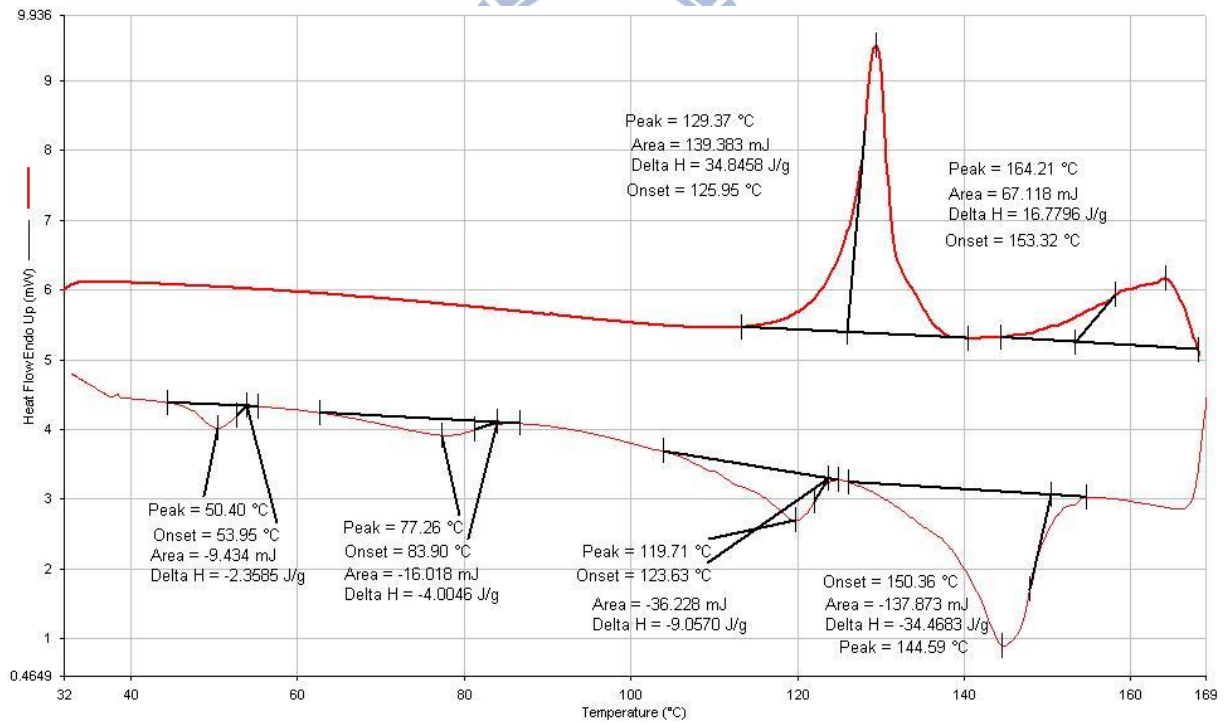
D-DSC



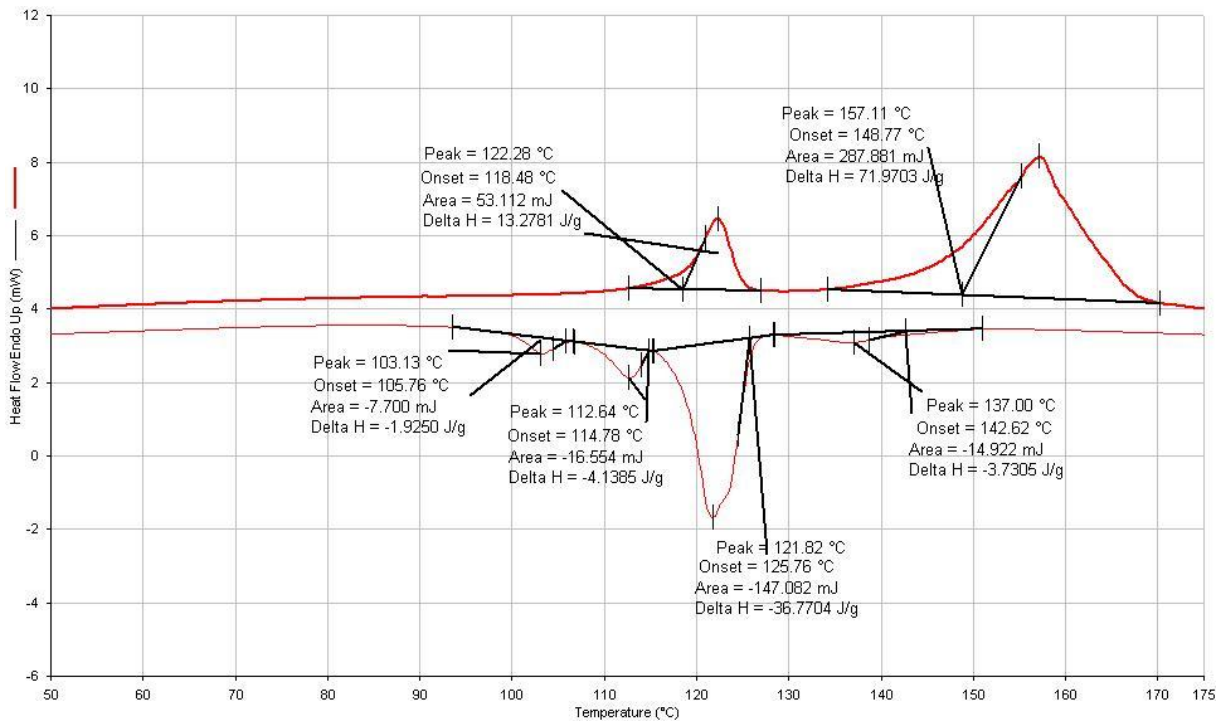
I/A 之 DSC



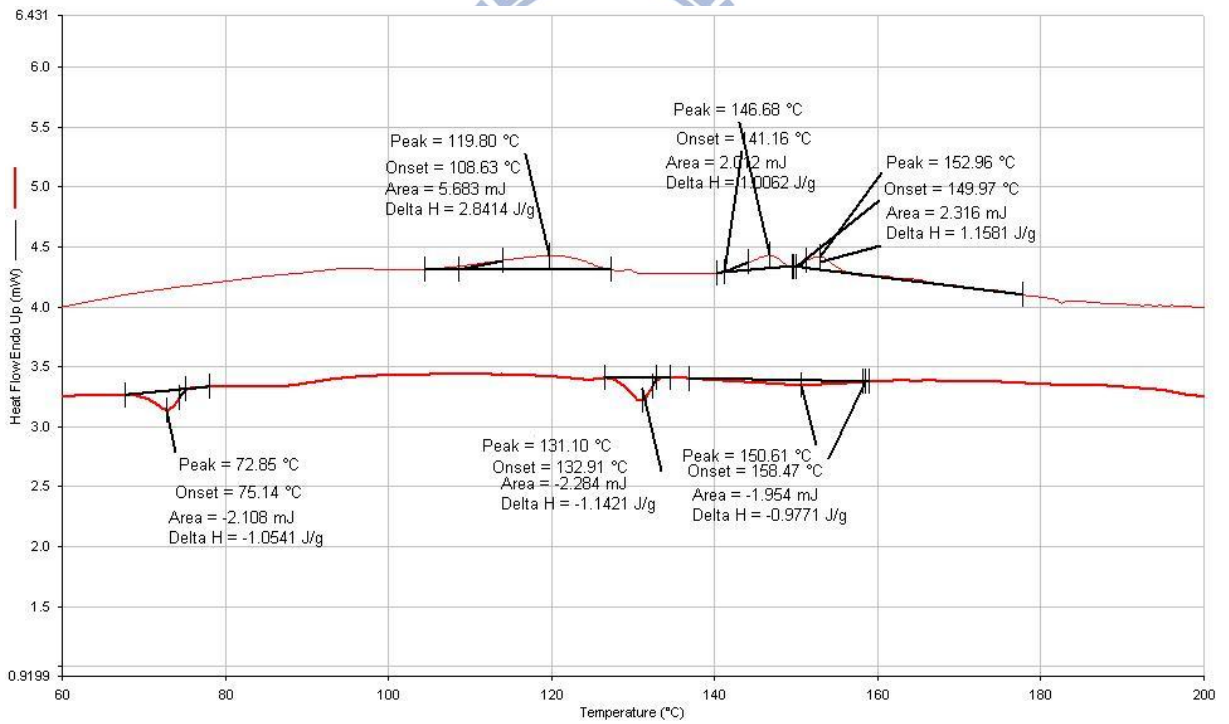
I/B 之 DSC



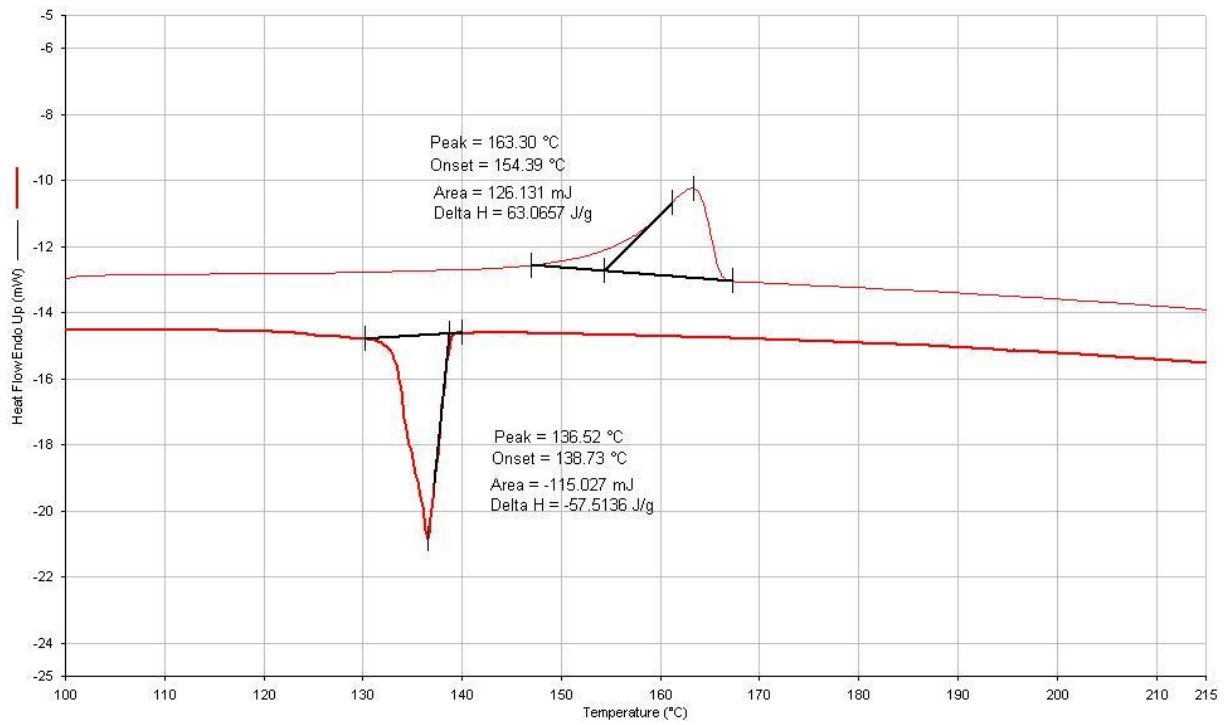
I/C 之 DSC



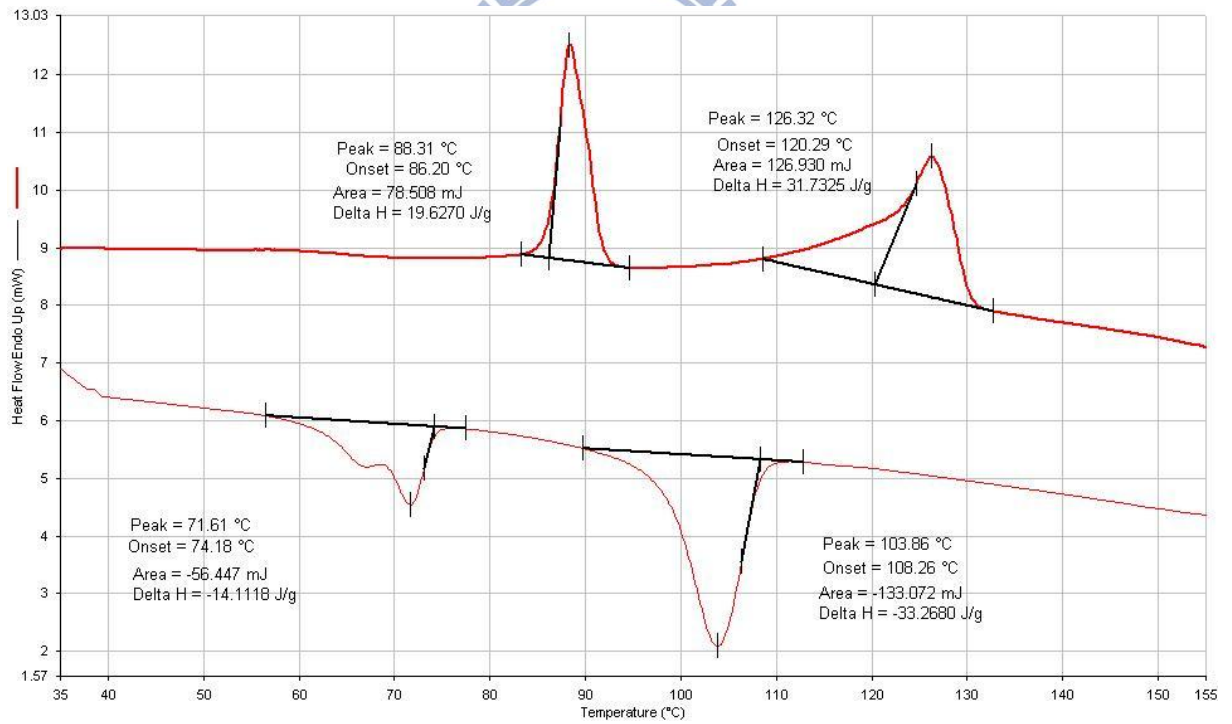
I/D 之 DSC



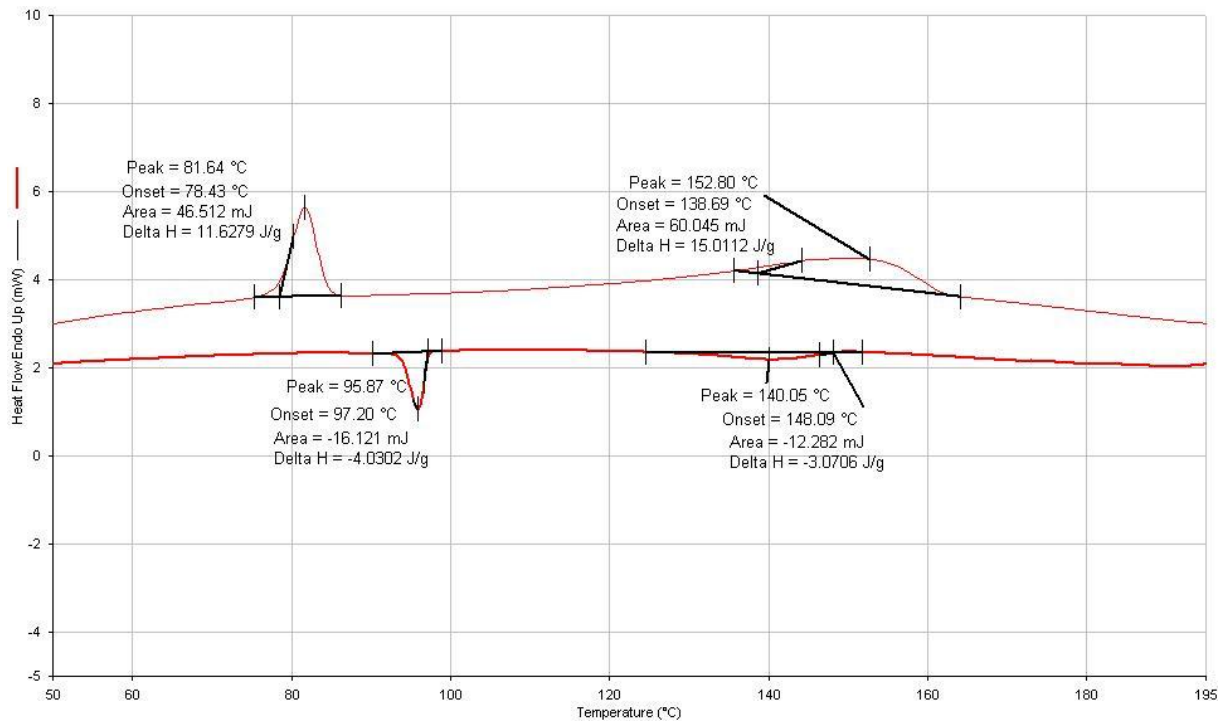
I/E 之 DSC



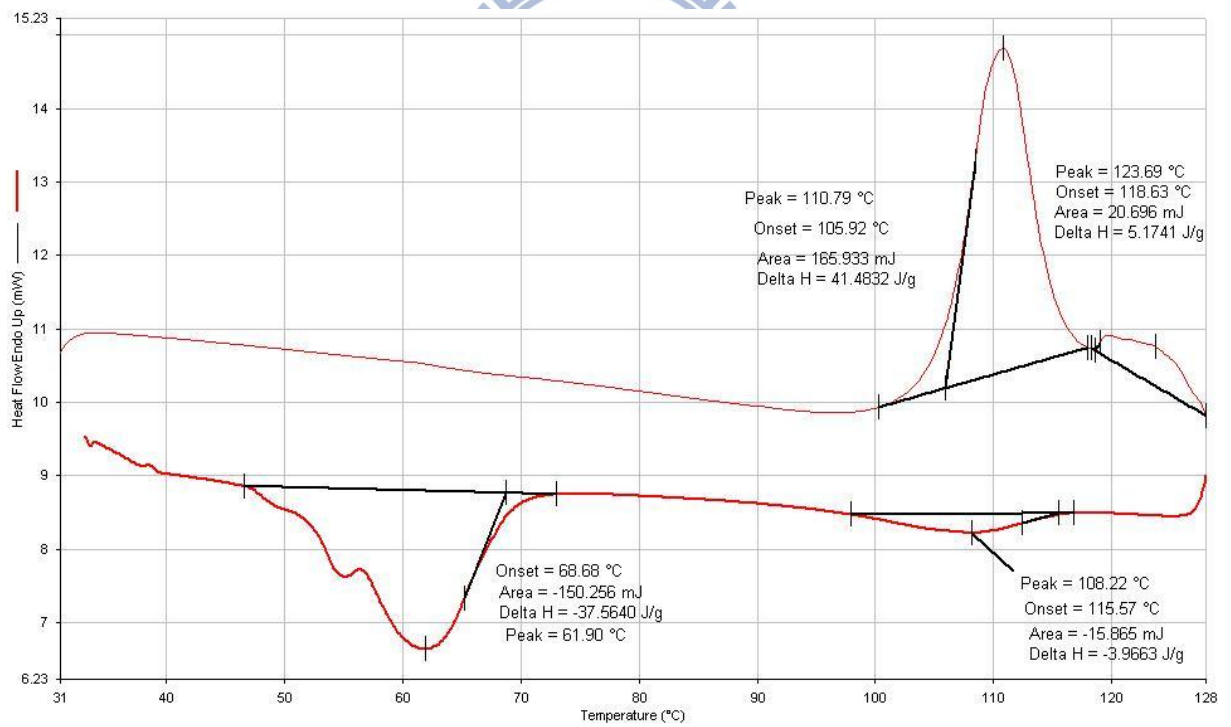
I 之 DSC



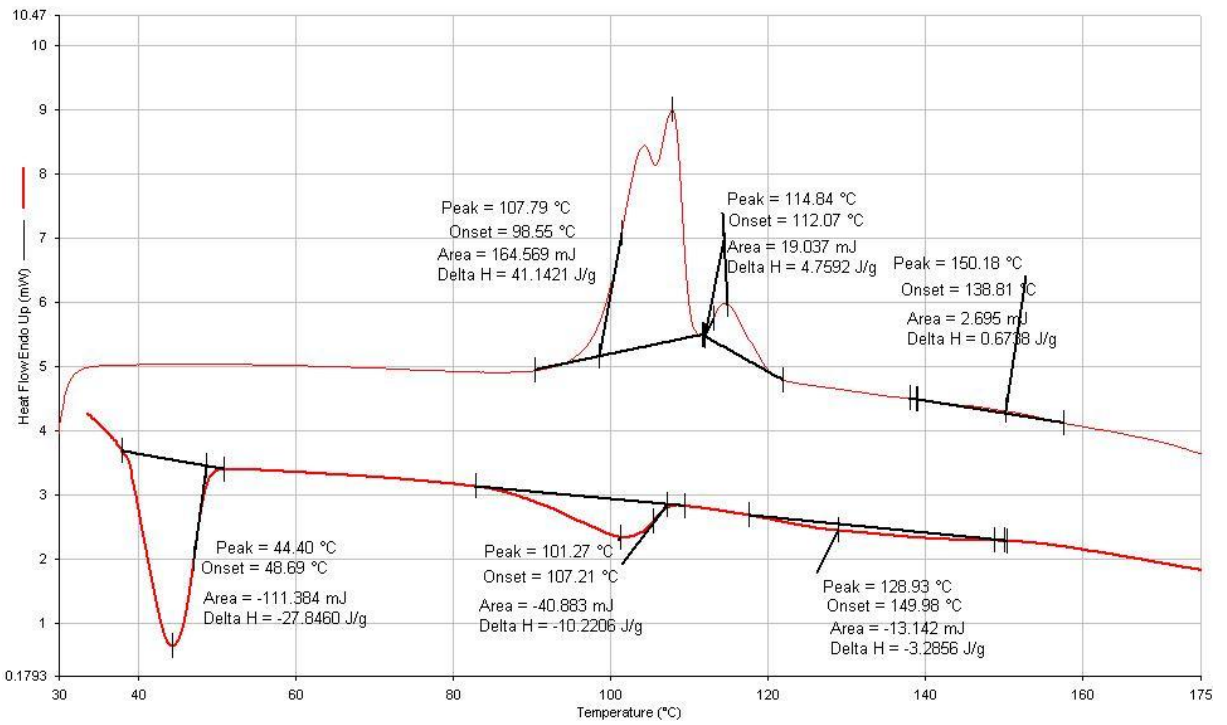
II/A 之 DSC



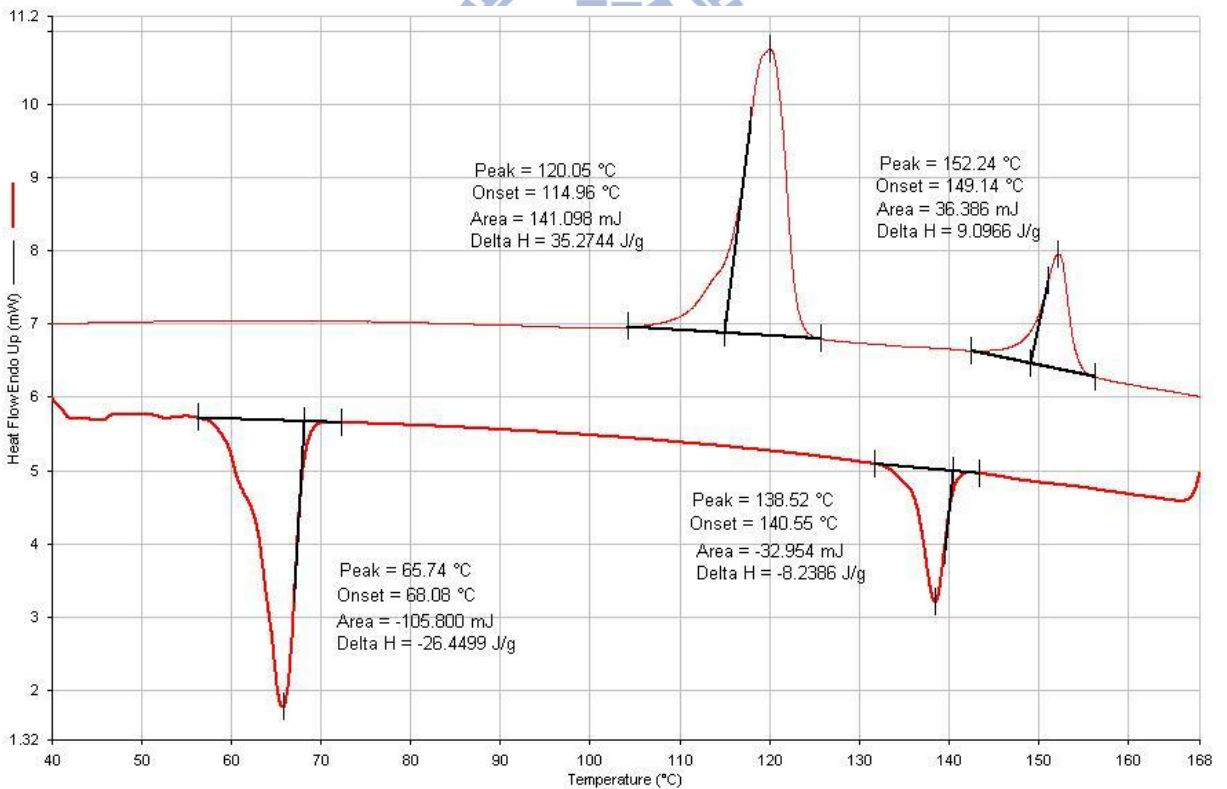
I/B 之 DSC



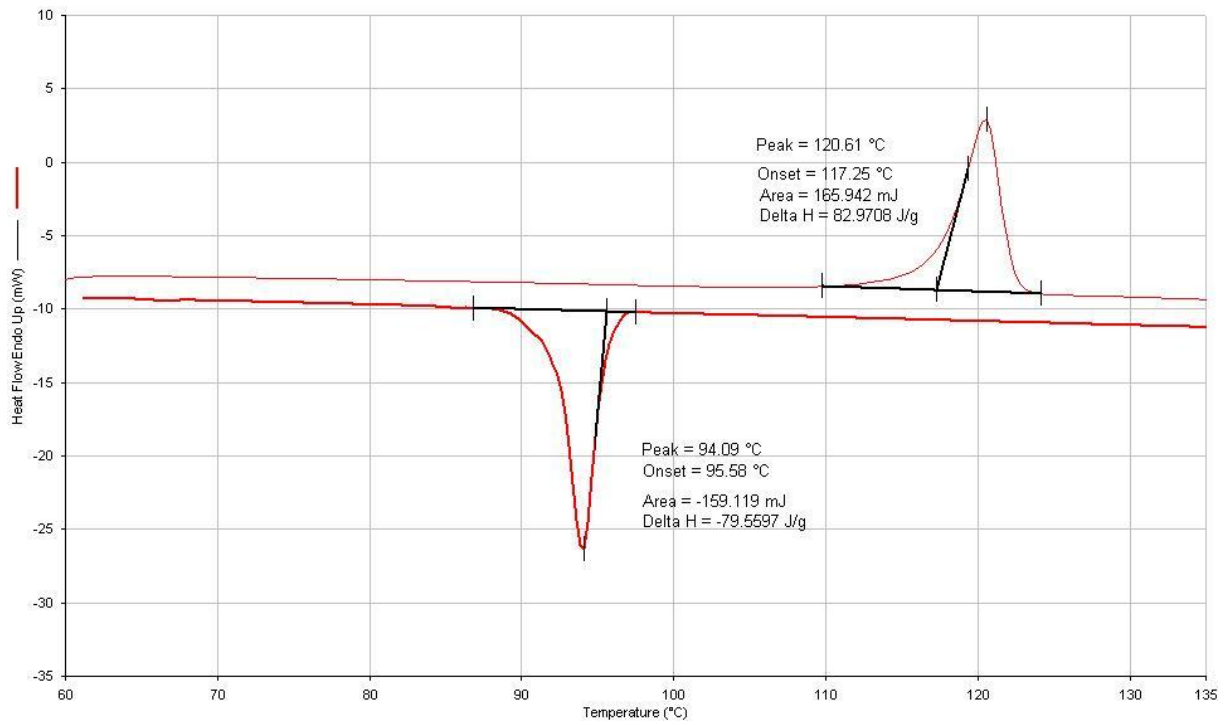
I/C 之 DSC



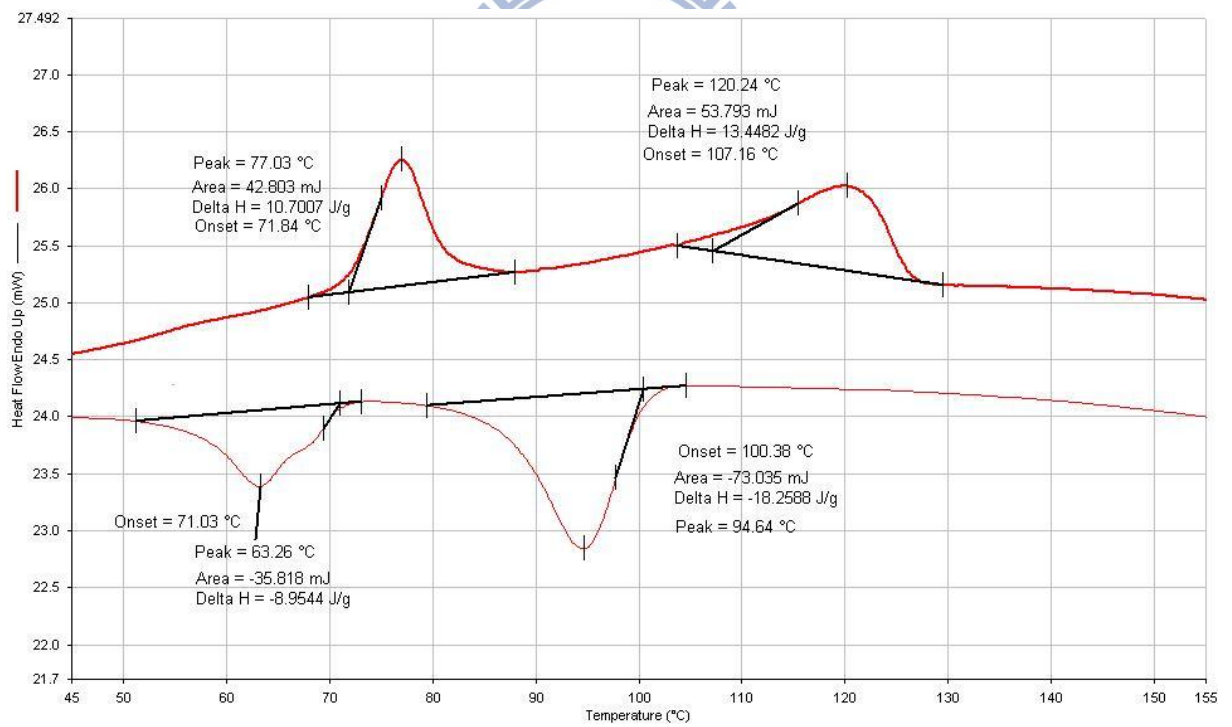
I/D 之 DSC



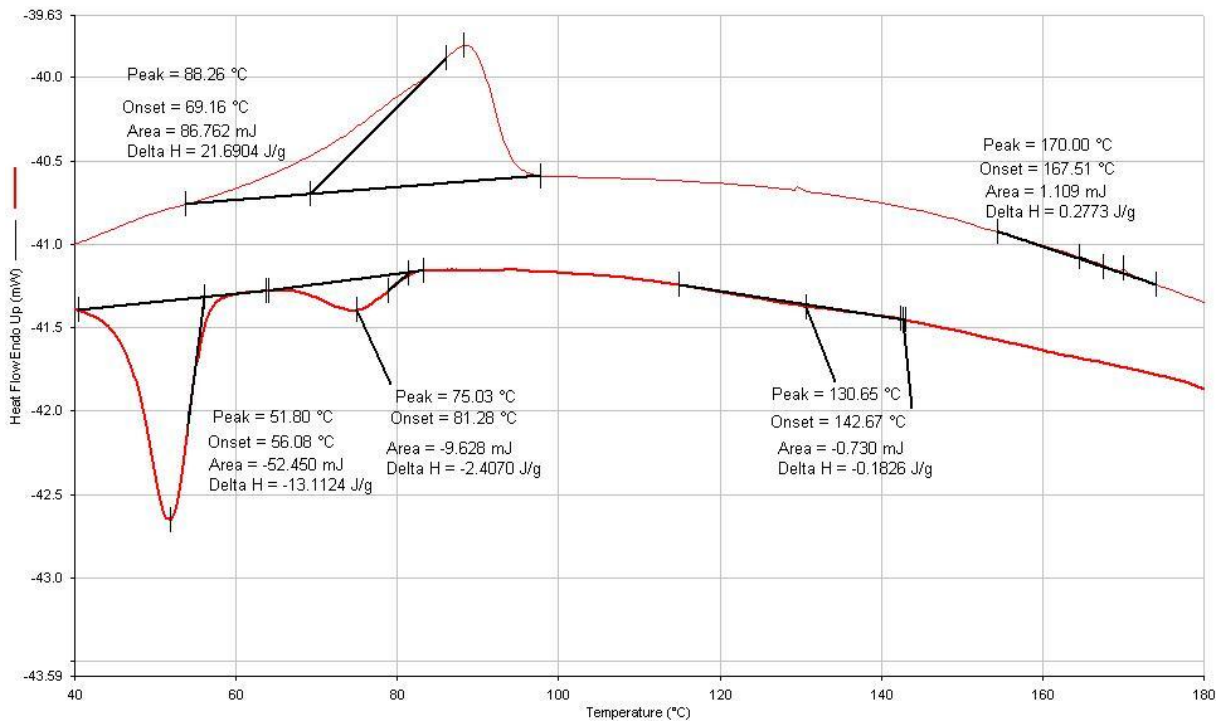
I/E 之 DSC



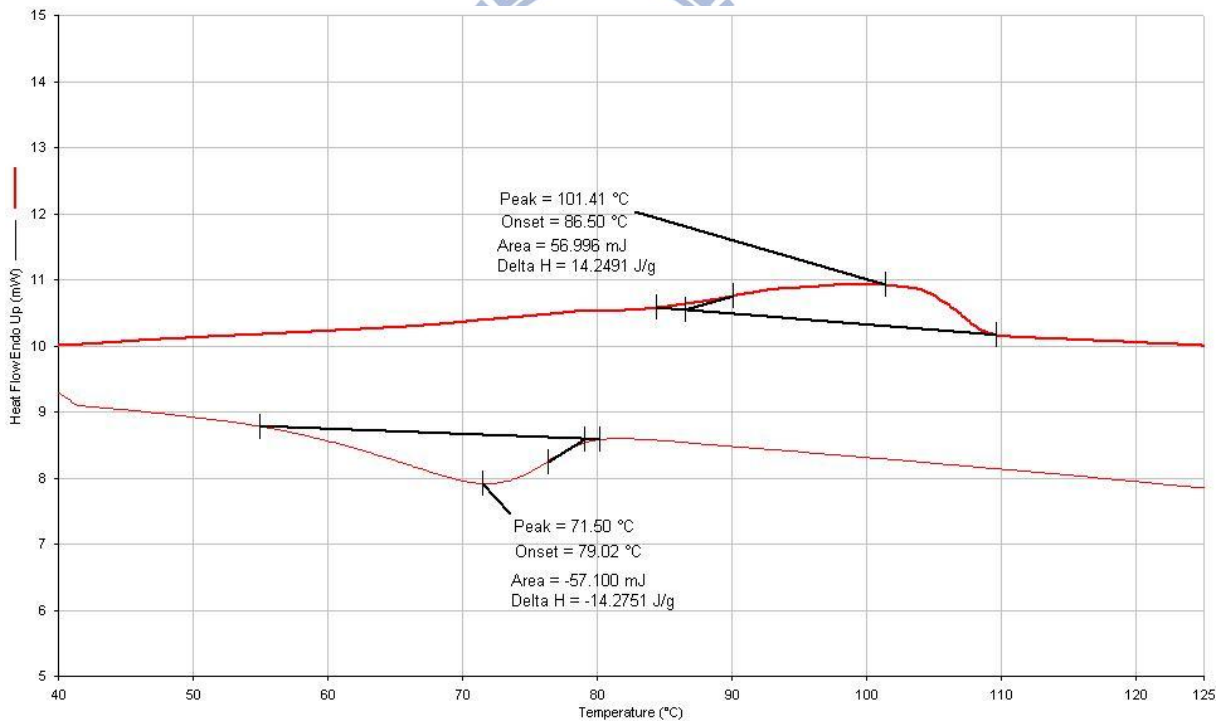
II 之 DSC



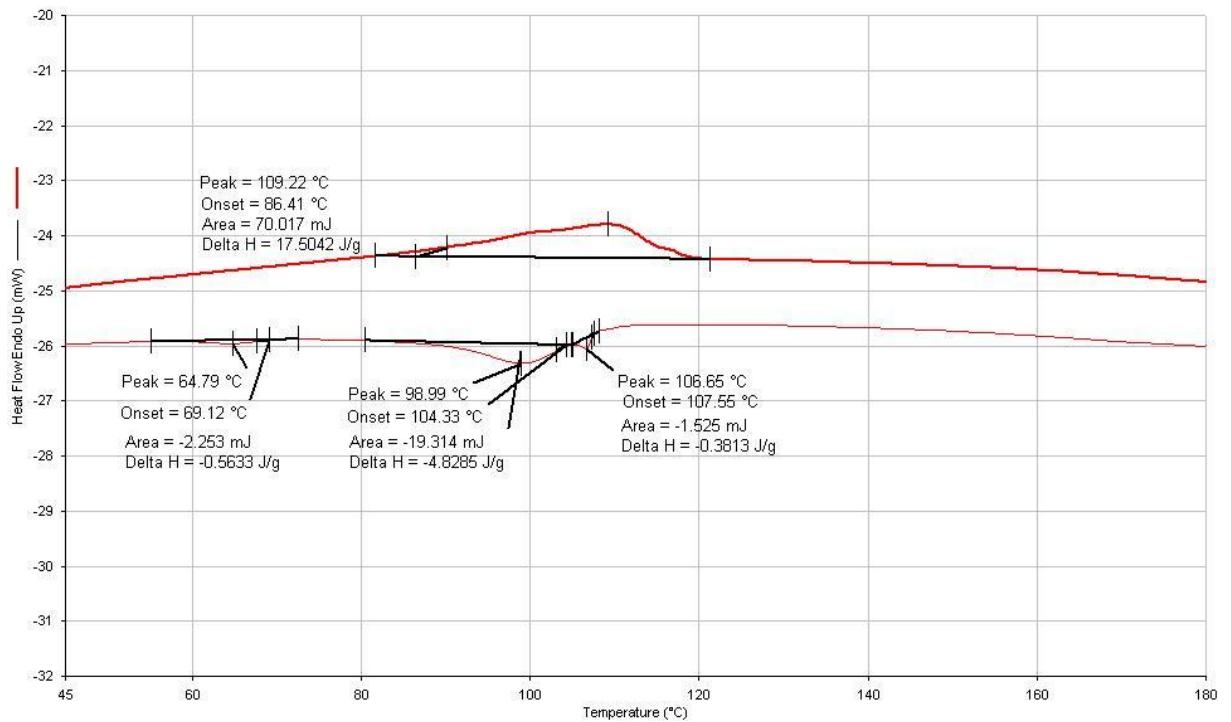
III/A 之 DSC



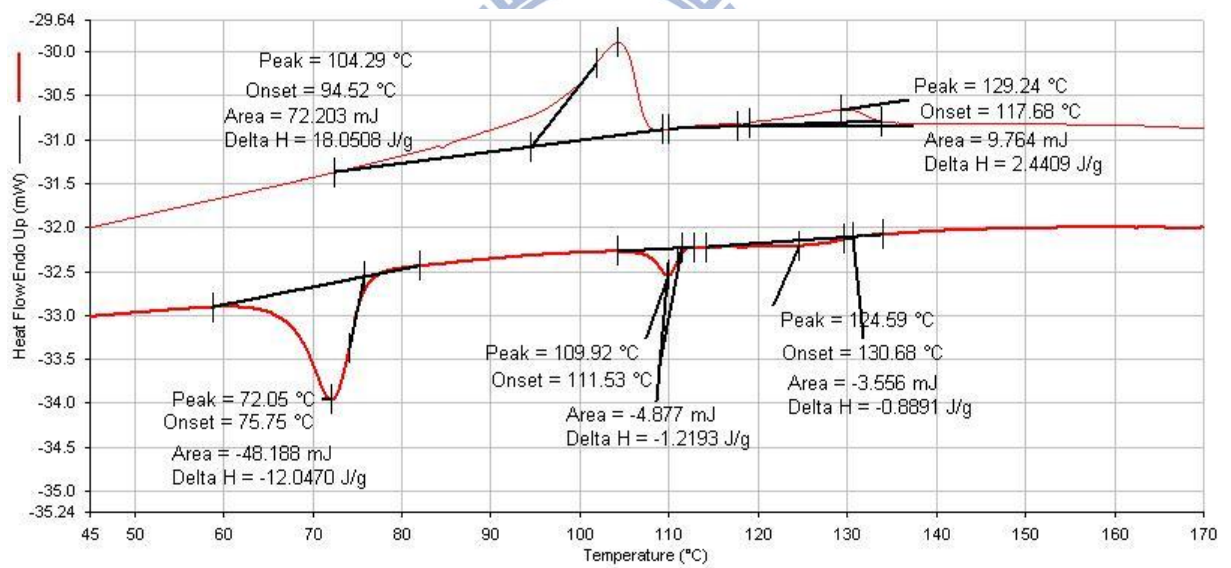
III/B 之 DSC



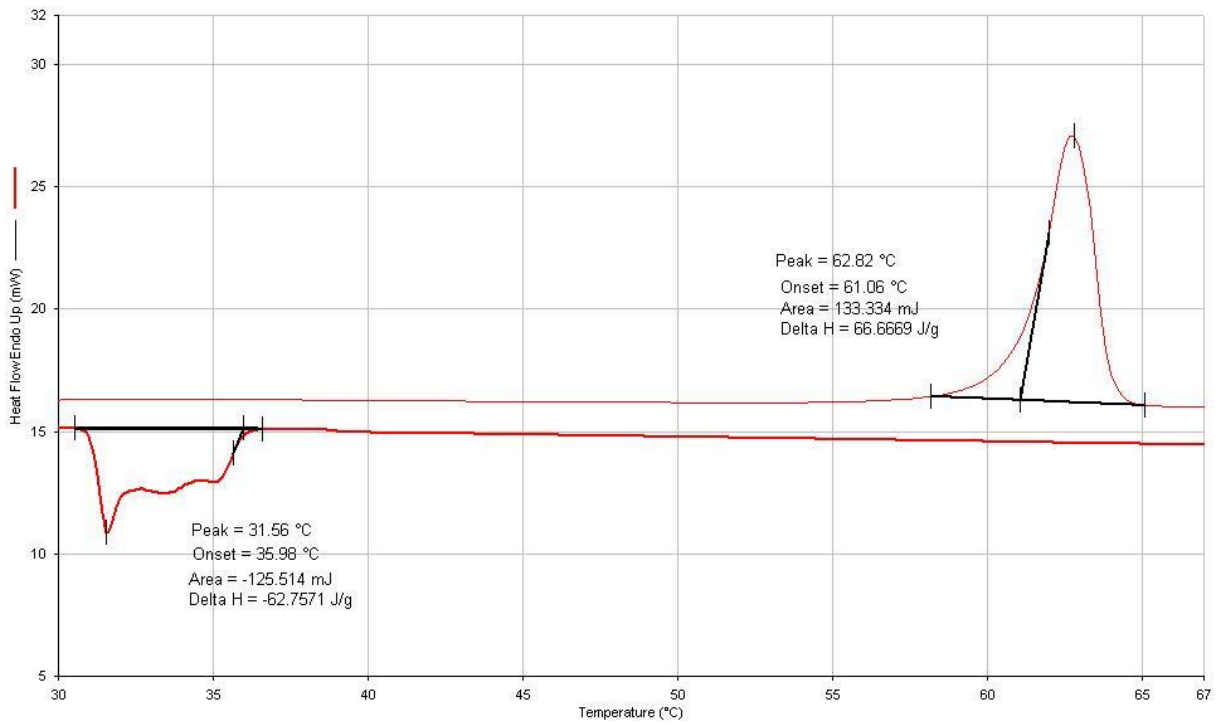
III/C 之 DSC



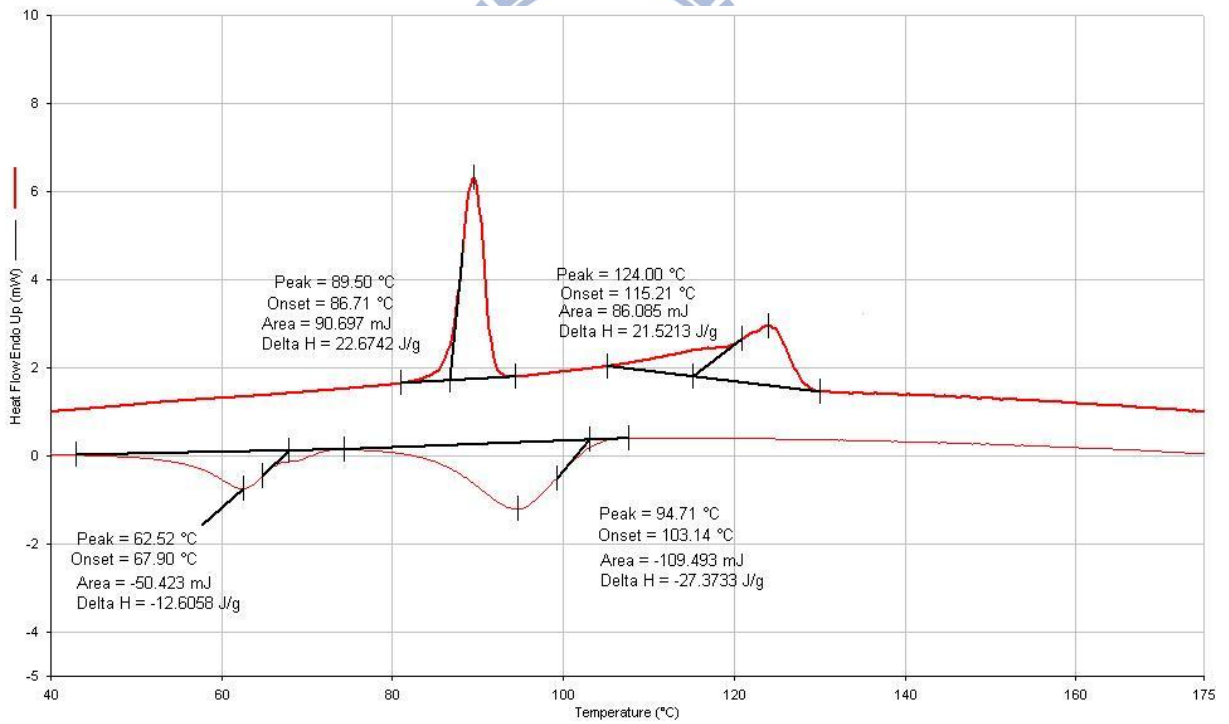
III/D 之 DSC



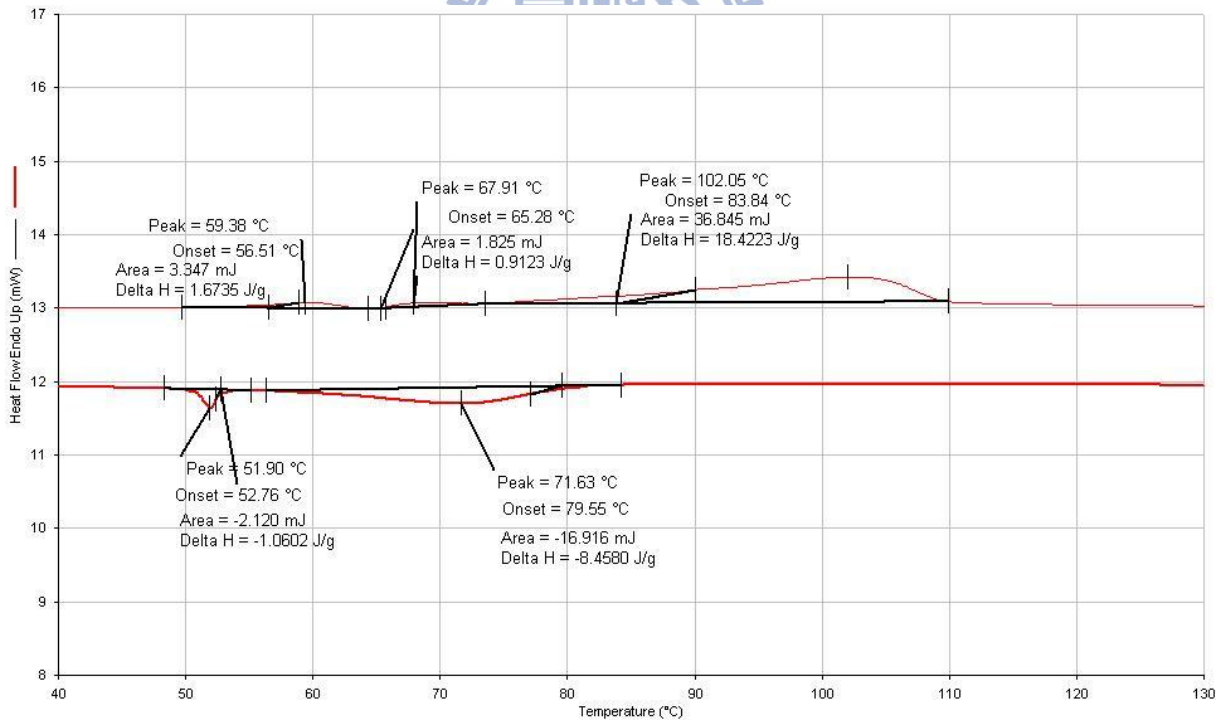
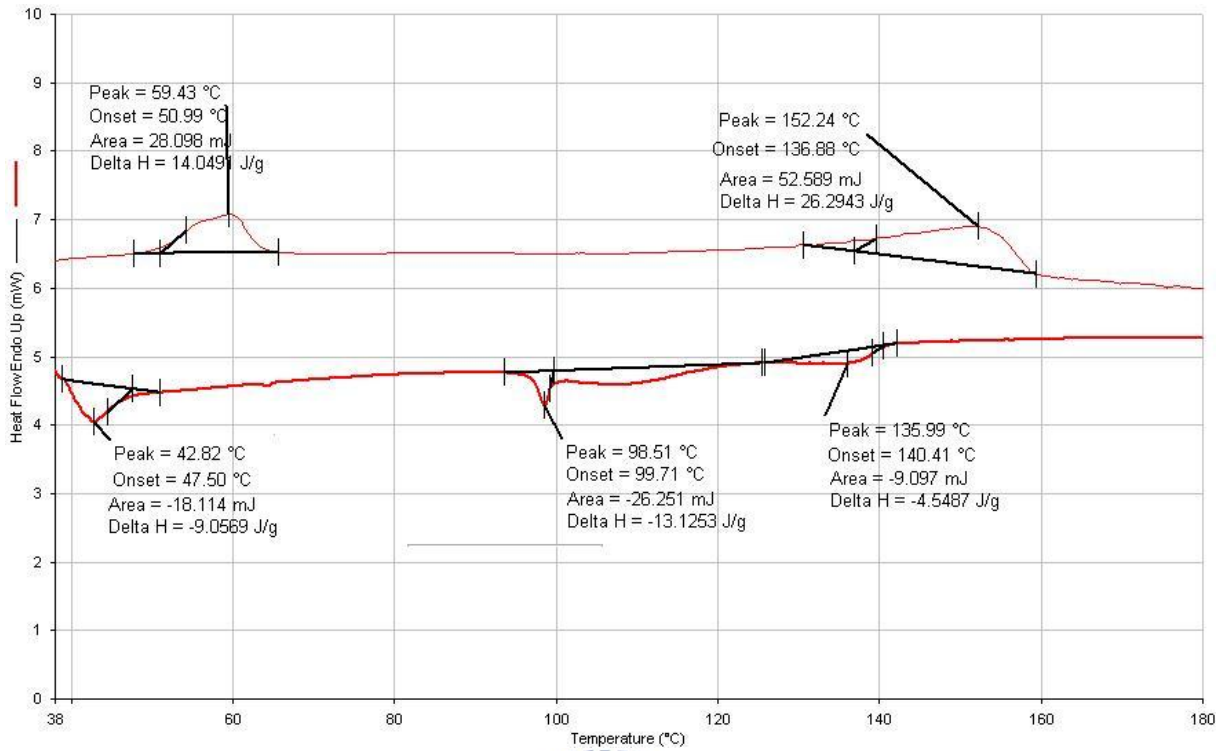
III/E 之 DSC



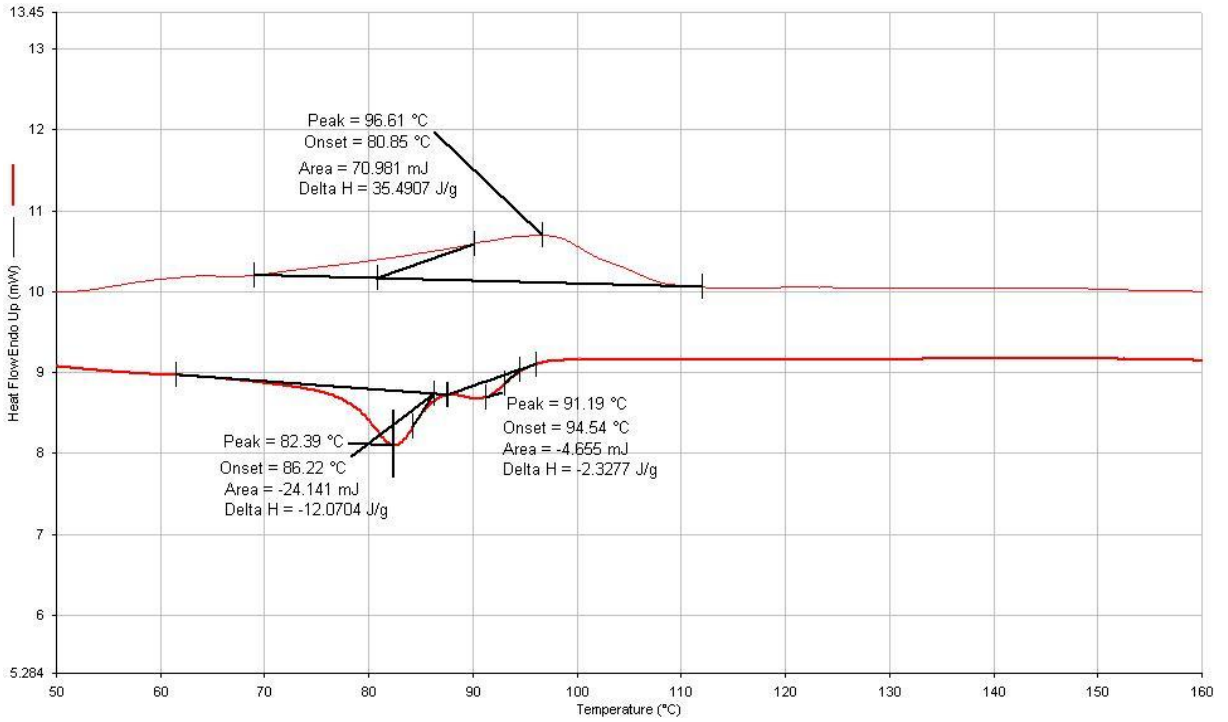
III 之 DSC



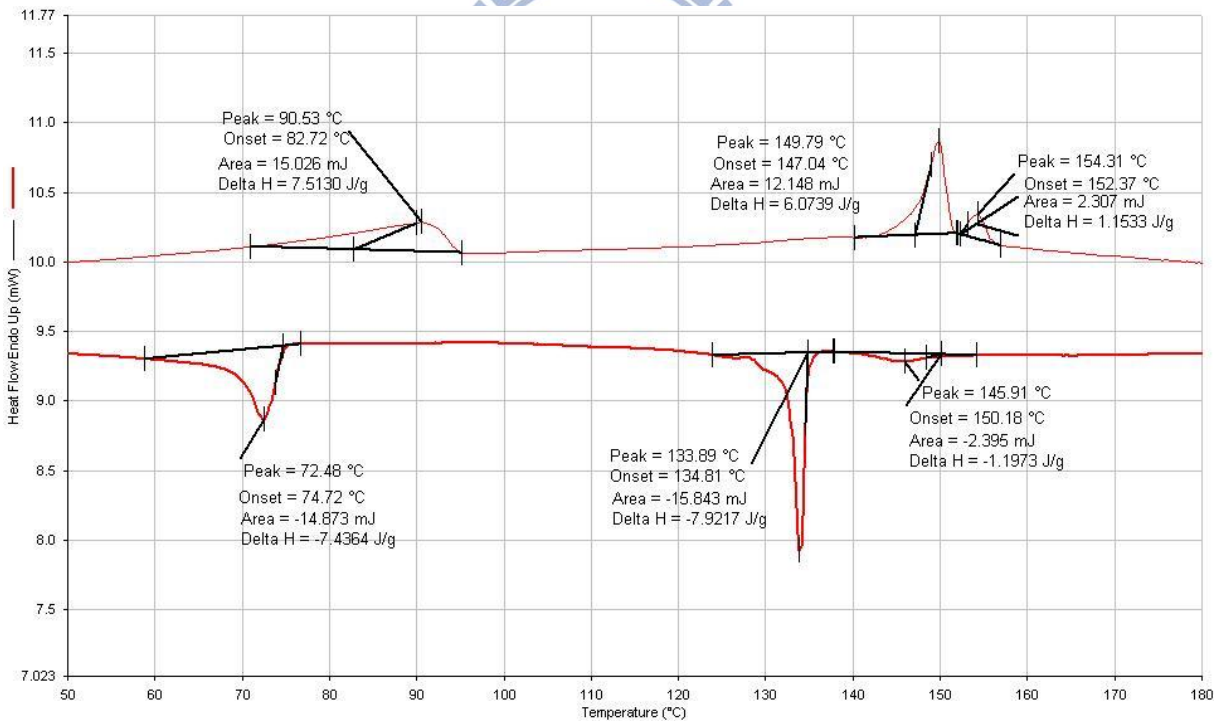
IV/A 之 DSC



IV/C 之 DSC



IV/D 之 DSC



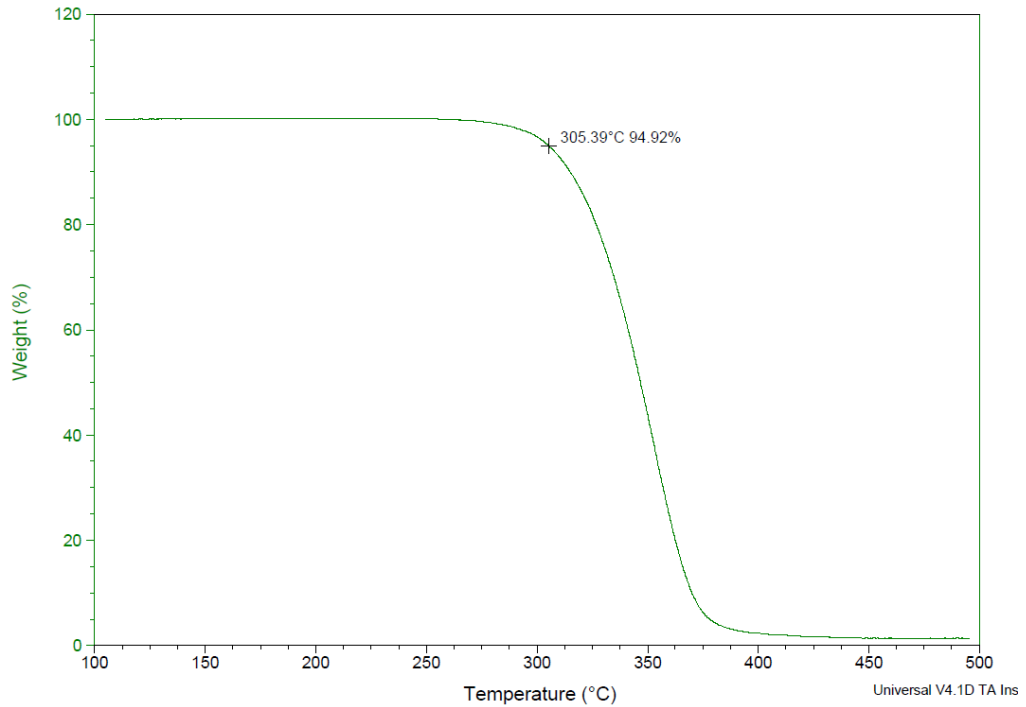
IV/E 之 DSC

Sample: AF
Size: 1.6910 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\AF.001

Run Date: 2012-08-17 11:32
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

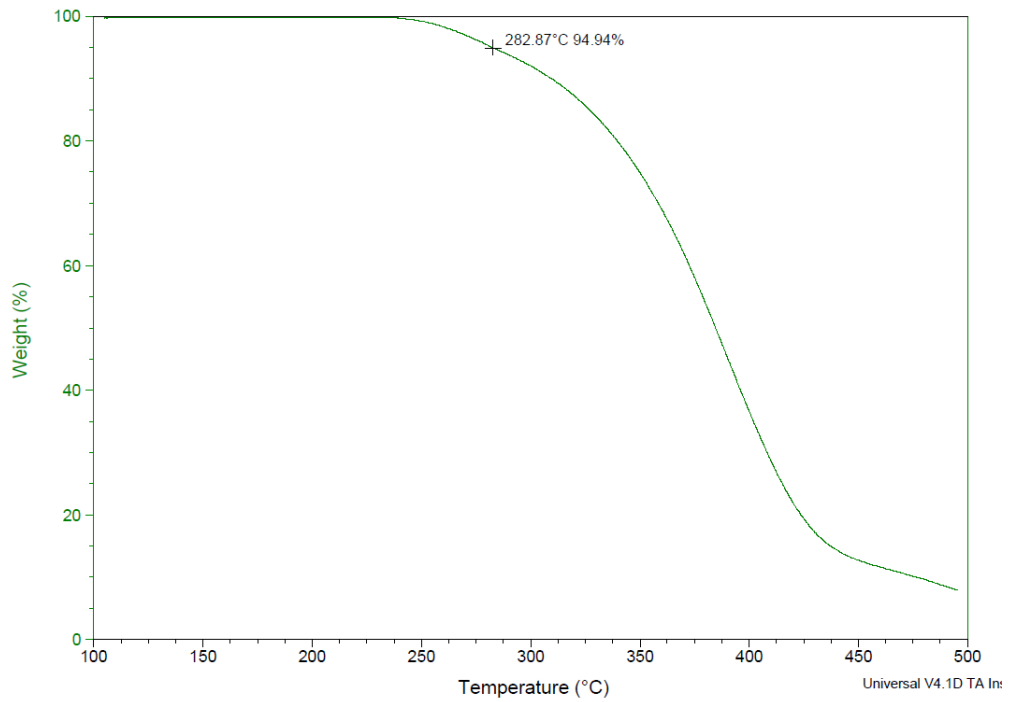


Sample: BF
Size: 1.7600 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\BF.001

Run Date: 2012-08-17 12:53
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



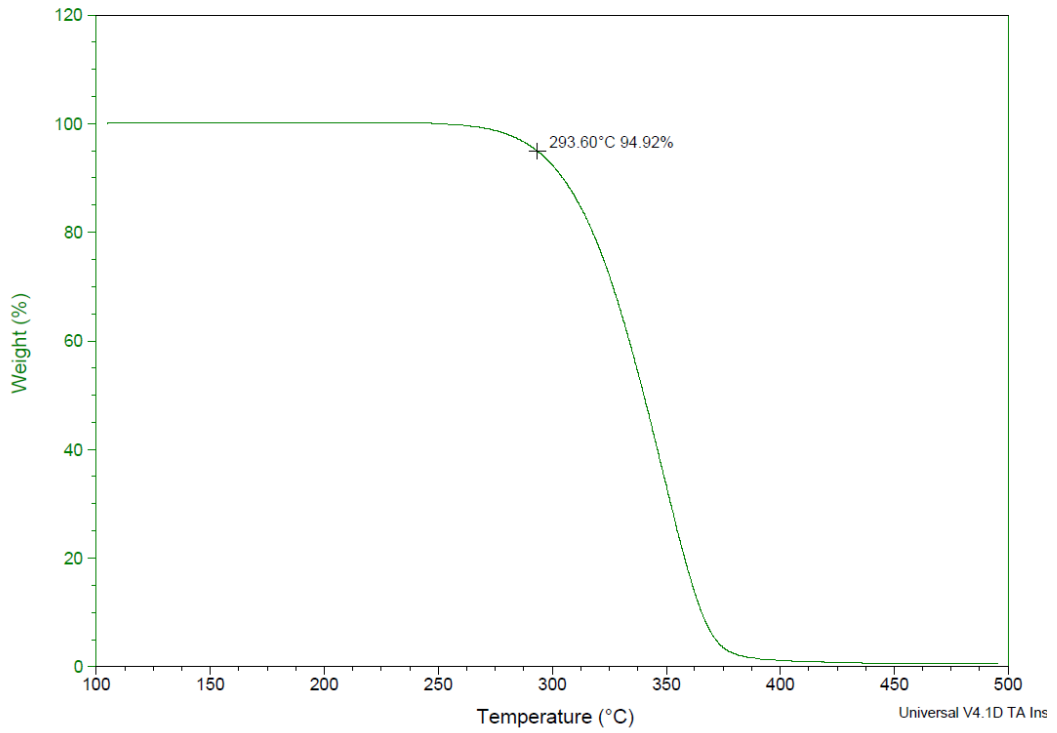
B之TGA

Sample: CF
Size: 2.3450 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\CF.001

Run Date: 2012-08-17 14:17
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

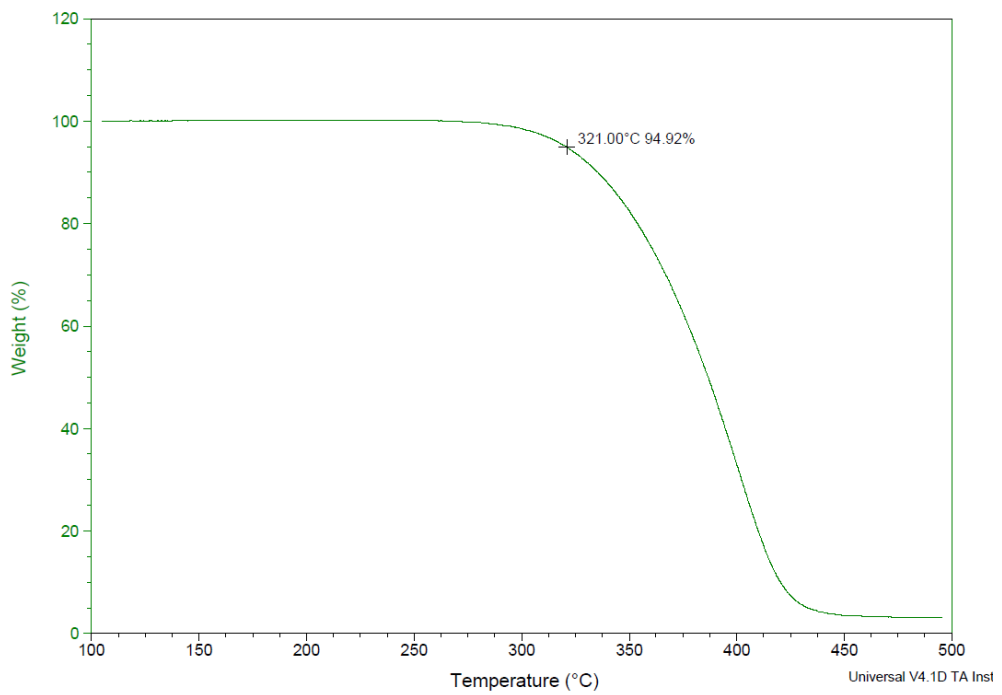


Sample: DF
Size: 1.4740 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\DF.001

Run Date: 2012-08-17 15:35
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



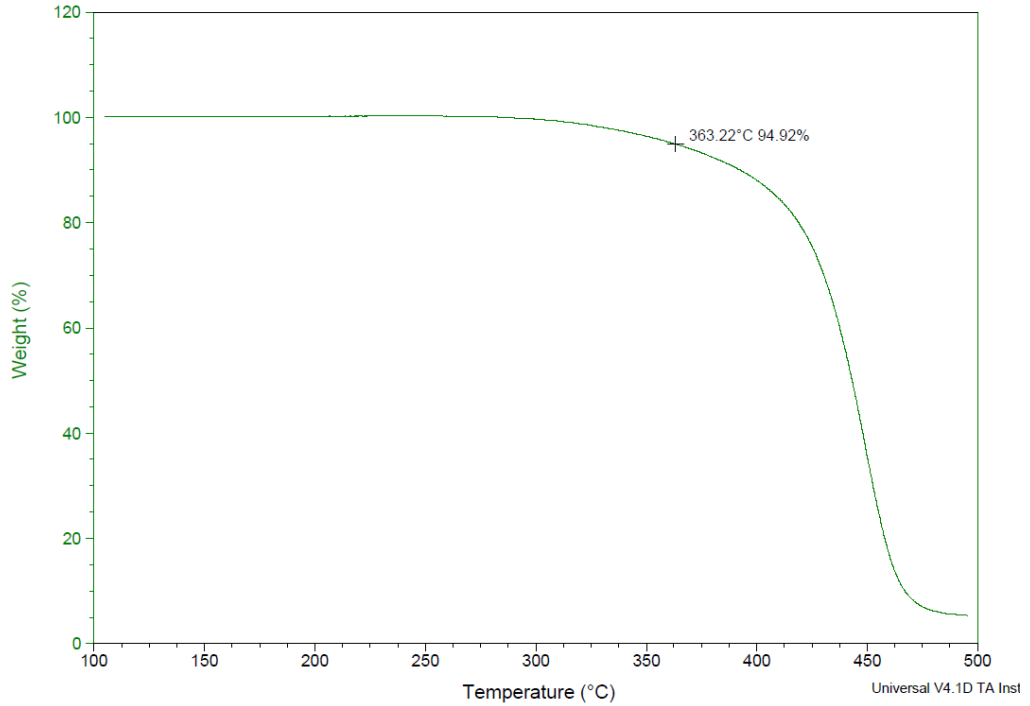
D之TGA

Sample: EF
Size: 3.2350 mg

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\EF.001

Run Date: 2012-08-20 10:44
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

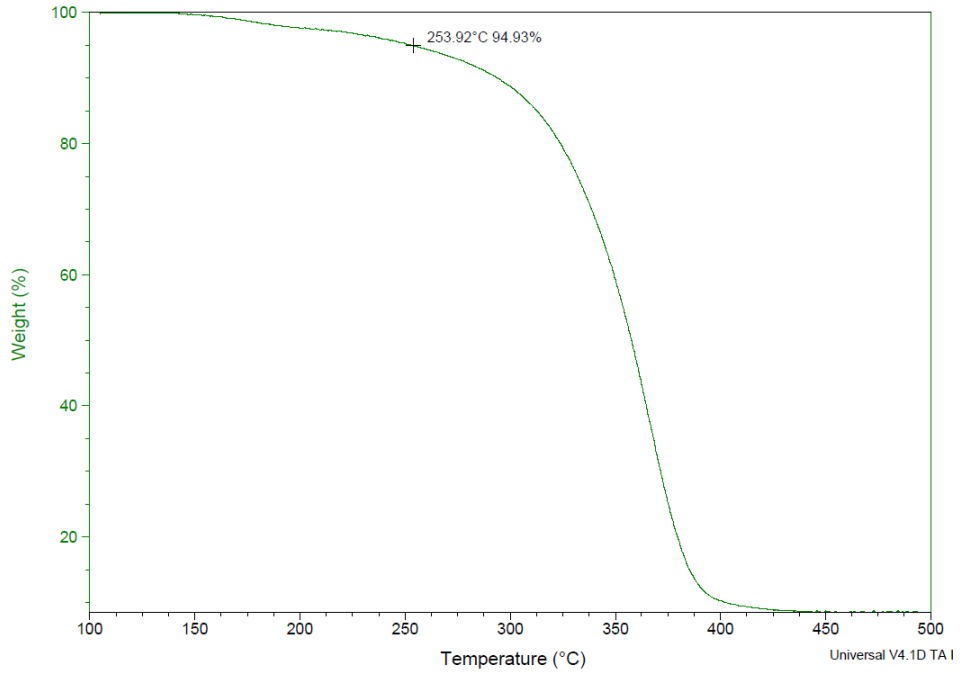


Sample: HA
Size: 1.1780 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\HA.001

Run Date: 2012-07-18 11:55
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



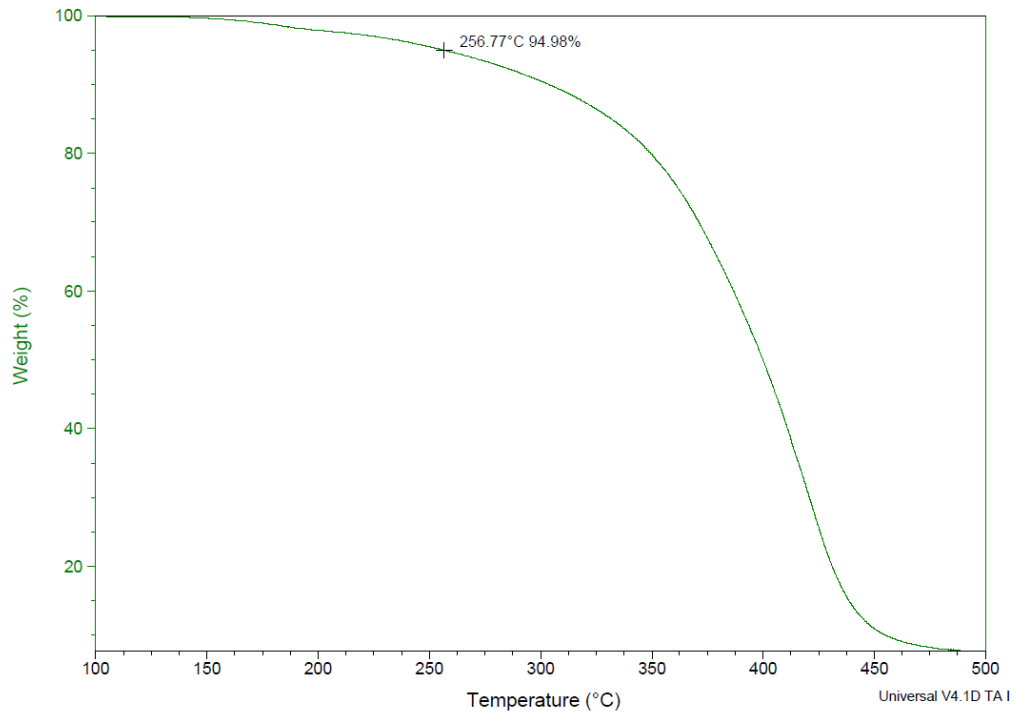
I/A 之 TGA

Sample: HB
Size: 2.7010 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\HB.001

Run Date: 2012-07-18 13:28
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

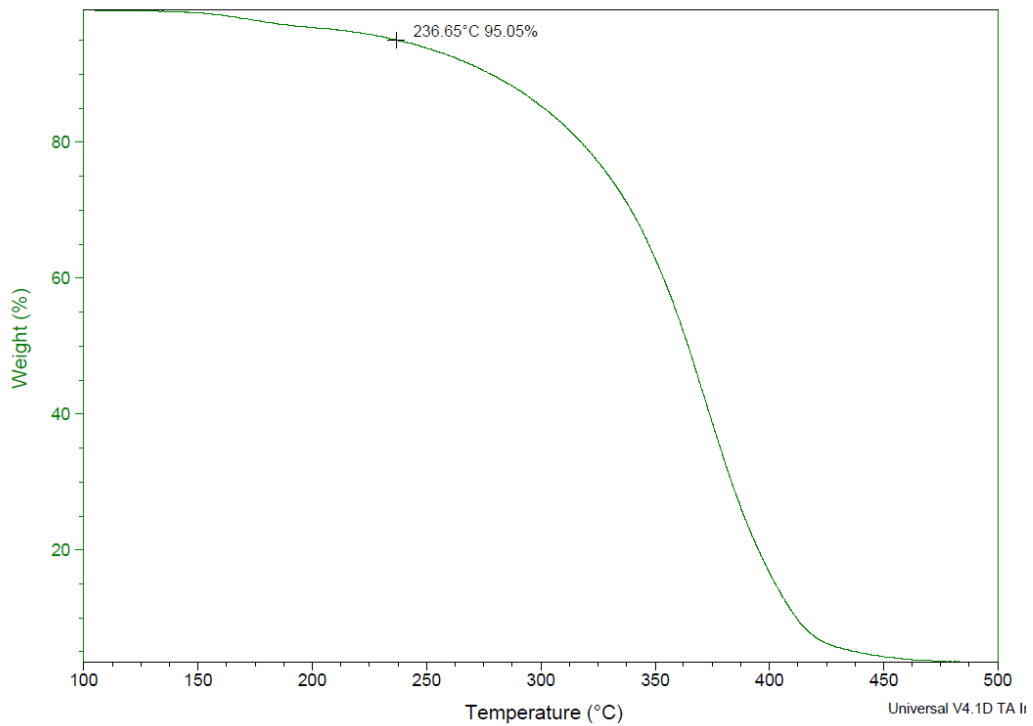


Sample: HC
Size: 1.4090 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\HC.001

Run Date: 2012-07-18 15:03
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



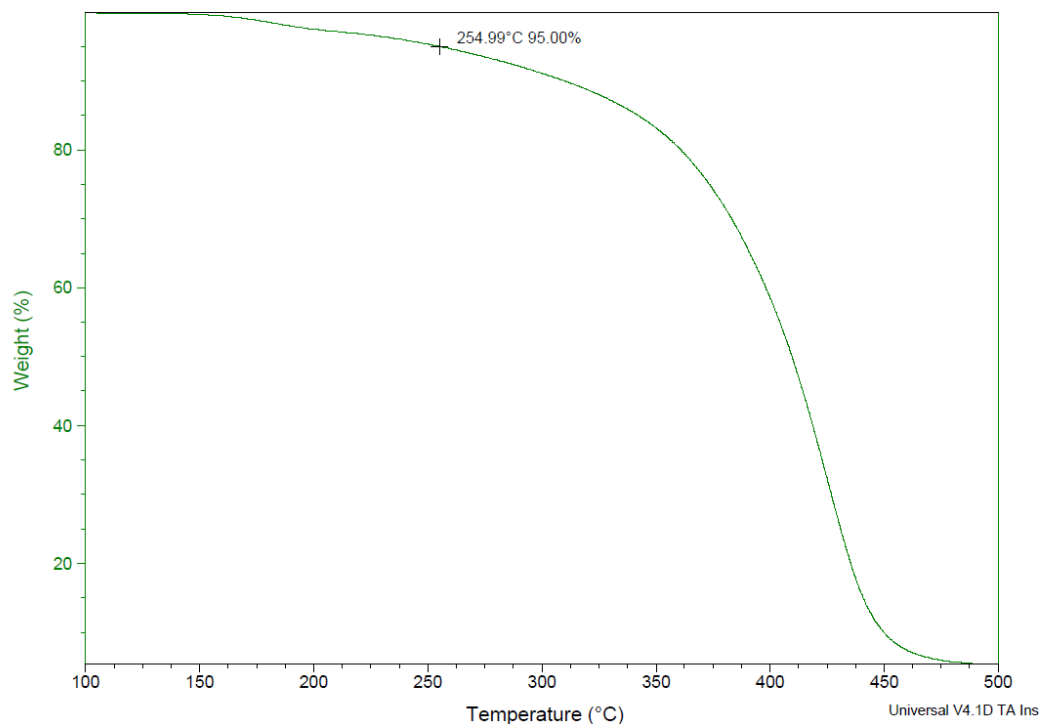
I/C 之 TGA

Sample: HD
Size: 2.4500 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\HD.001

Run Date: 2012-07-18 16:45
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

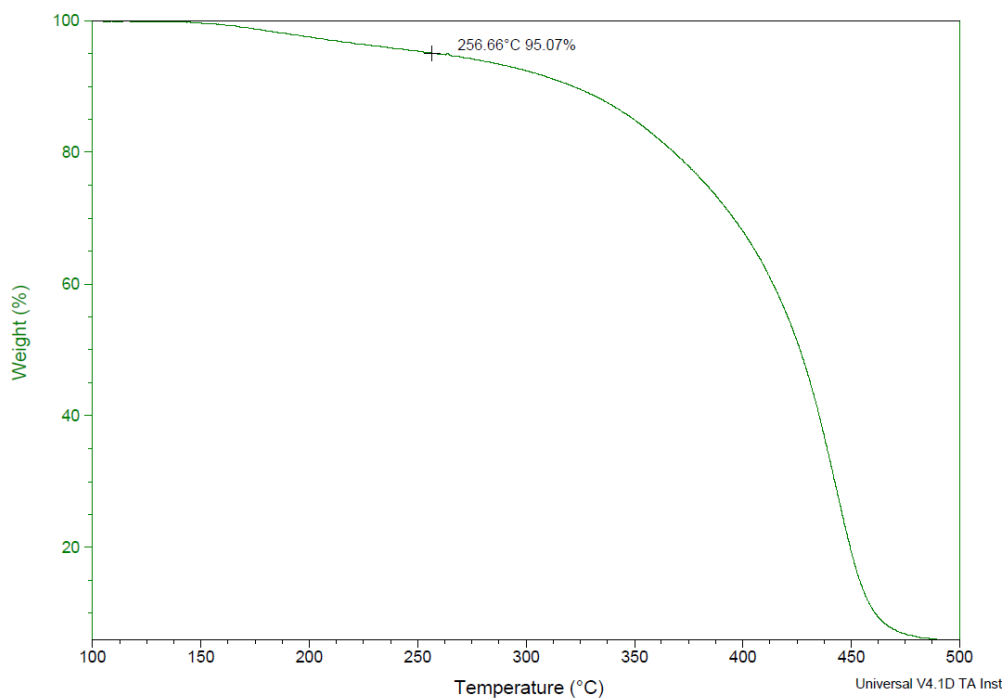


Sample: HE
Size: 1.4010 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\HE.001

Run Date: 2012-07-18 18:18
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



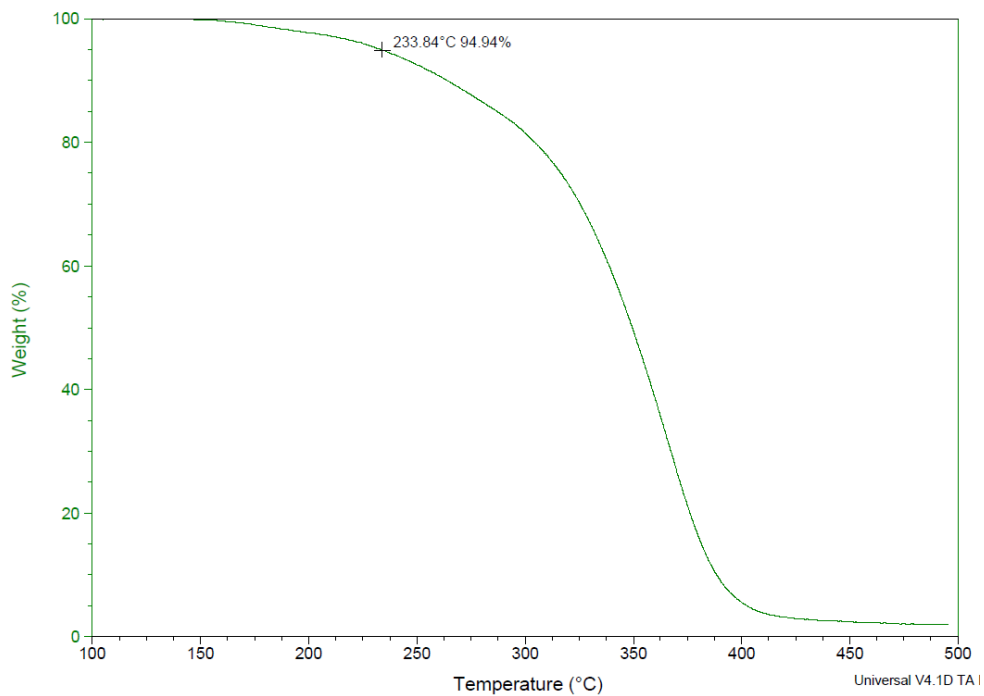
I/E 之 TGA

Sample: JA2
Size: 2.8590 mg

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\JA2.001

Run Date: 2012-08-22 09:04
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

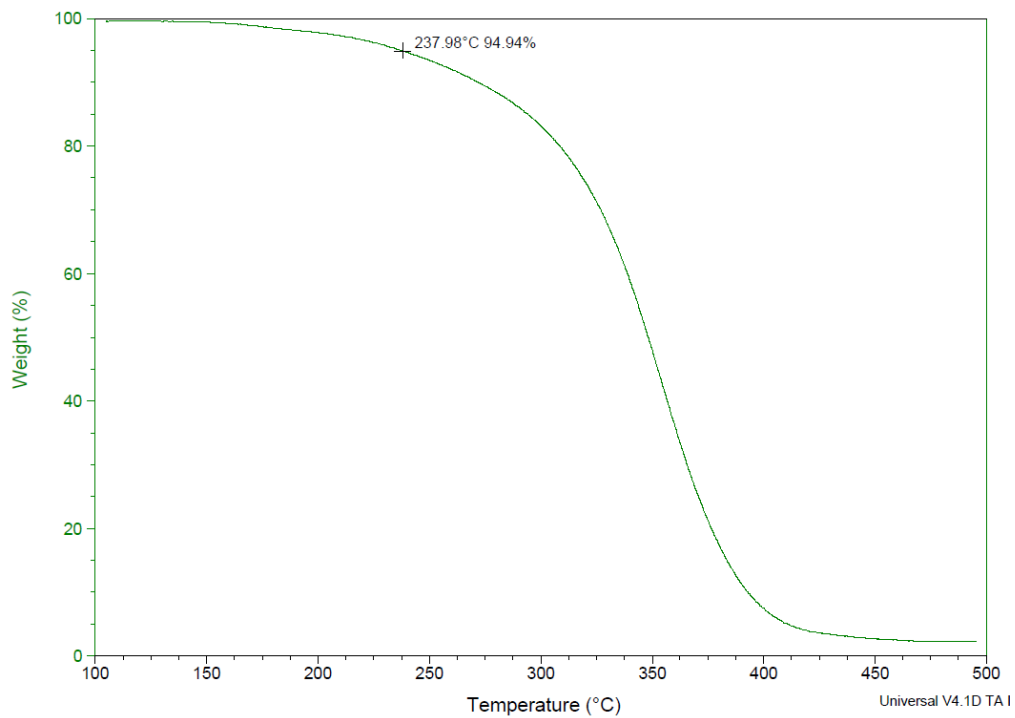


Sample: JB2
Size: 1.6550 mg

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\JB2.001

Run Date: 2012-08-22 10:29
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



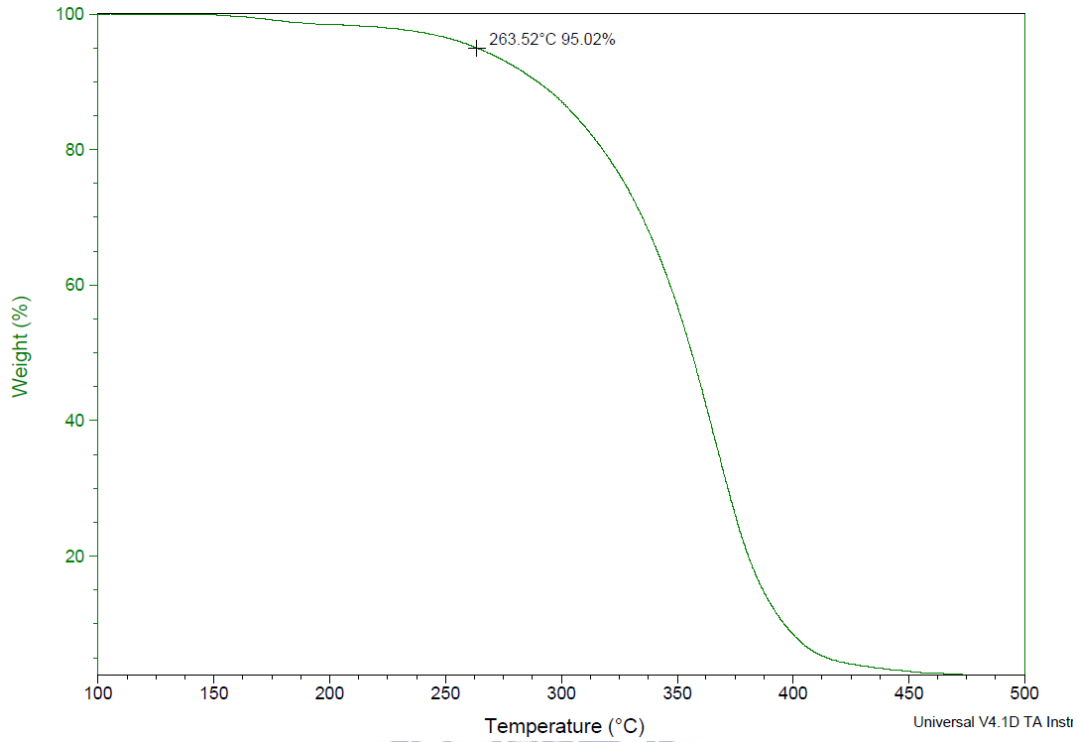
II/B 之 TGA

Sample: JC
Size: 1.9750 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\JC.001

Run Date: 2012-08-16 13:24
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

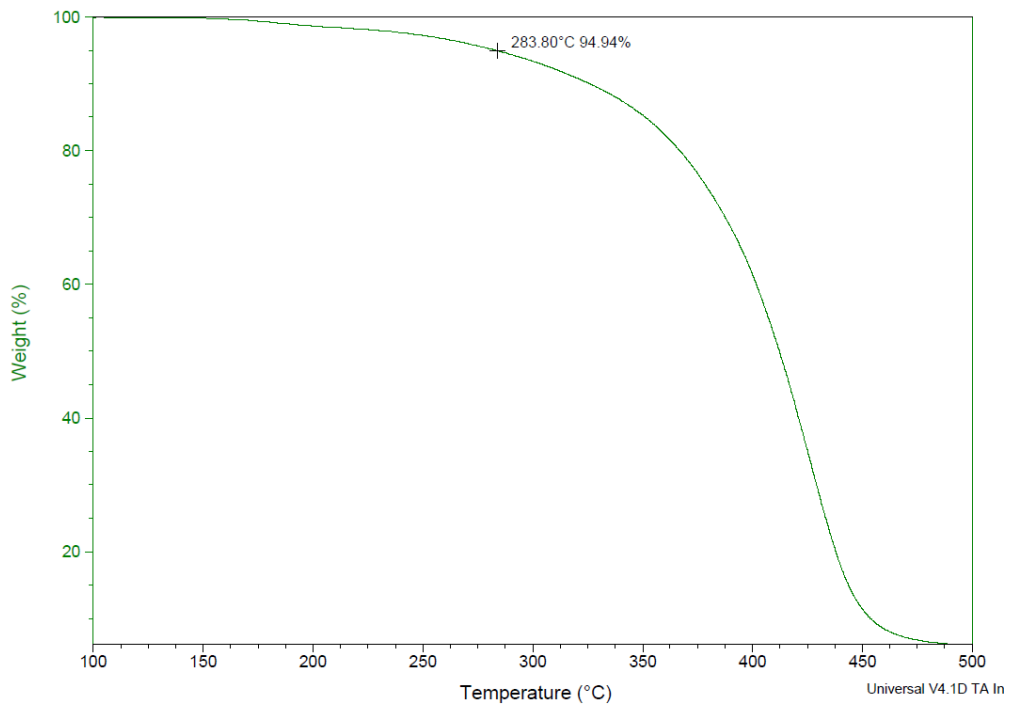


Sample: JD
Size: 3.2020 mg
Method: polymer

TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSD\JD.001

Run Date: 2012-08-16 14:49
Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189



I/D 之 TGA

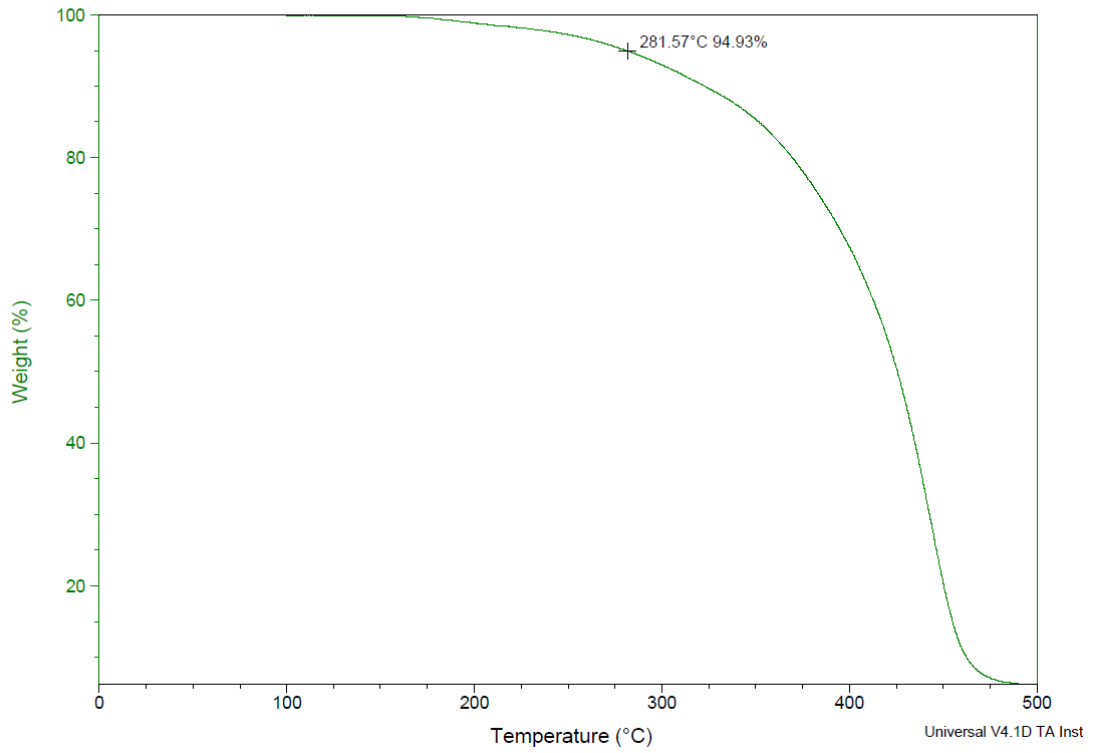
Sample: JE
Size: 1.7180 mg
Method: polymer

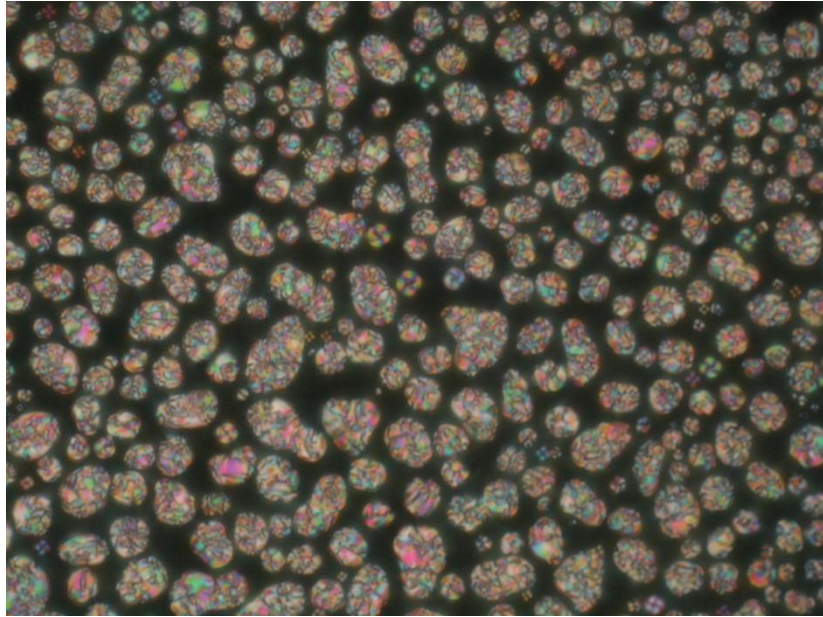
TGA

File: D:\Data\TGA\55376\SNSDJE.001

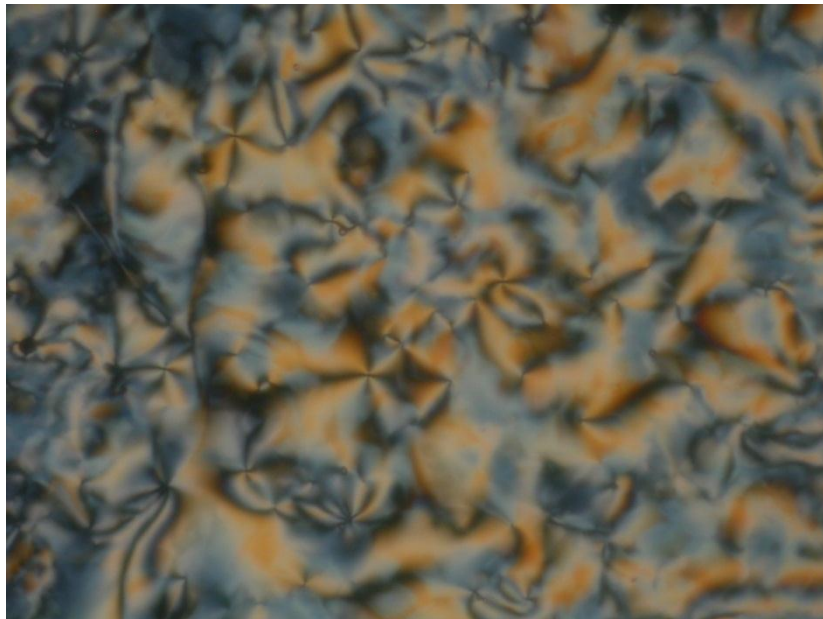
Run Date: 2012-08-16 16:19

Instrument: TGA Q500 V6.3 Build 189

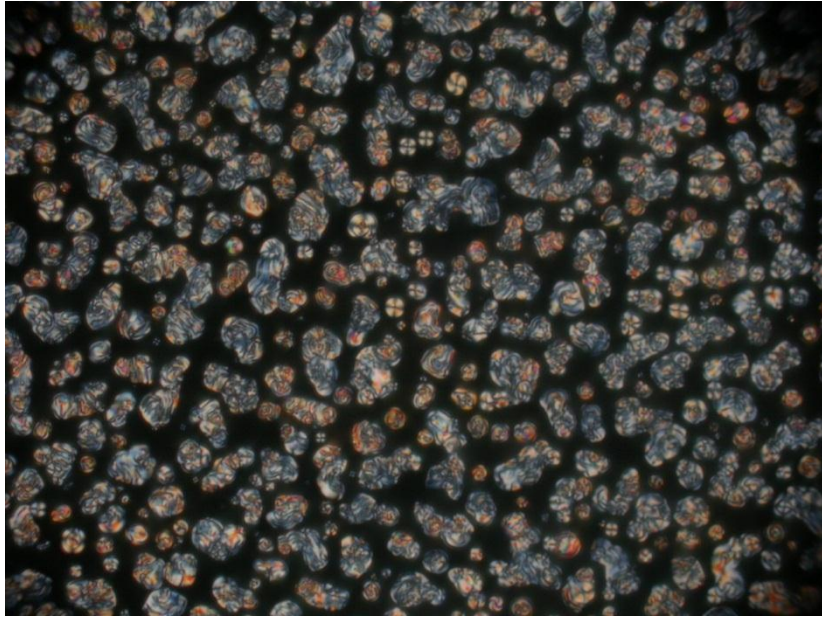




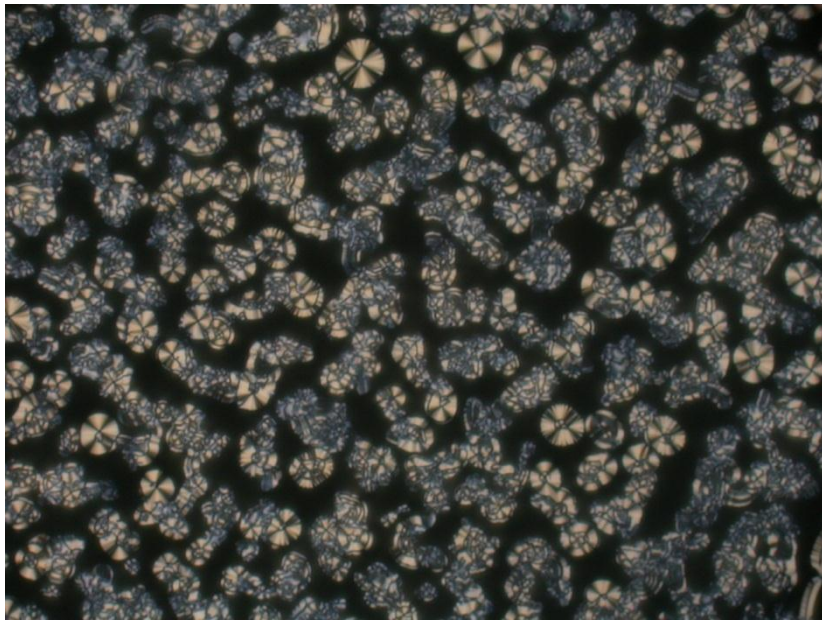
I/B 之 POM 紋理圖在 130°C



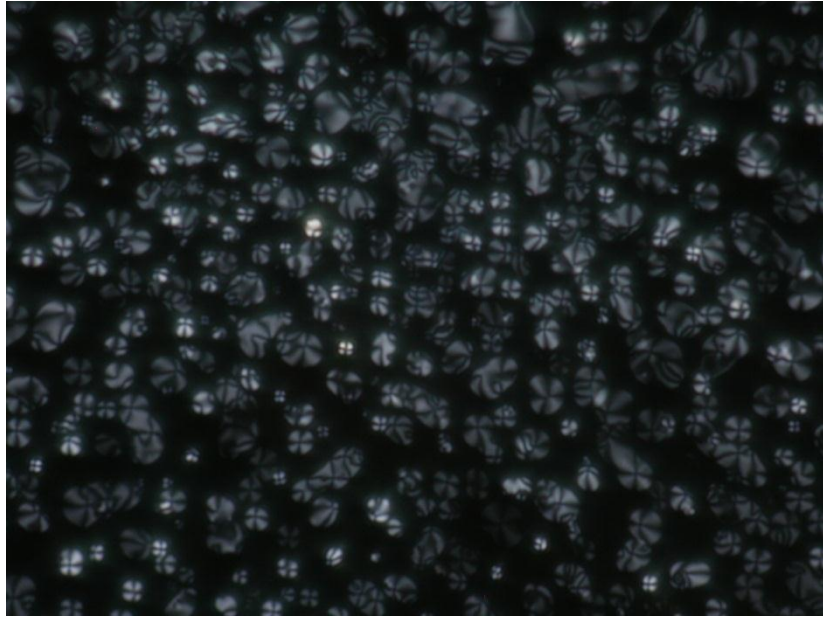
I/D 之 POM 紋理圖在 110°C



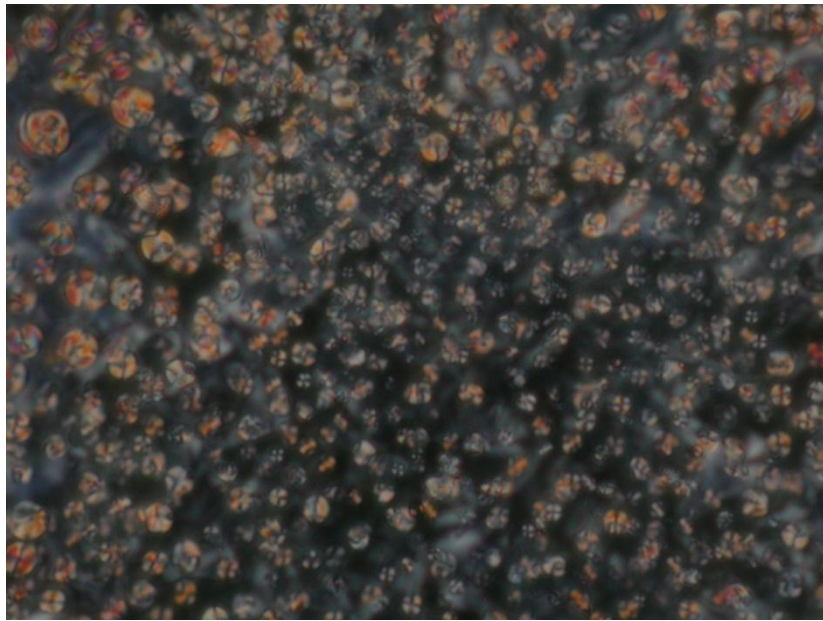
I/E 之 POM 紋理圖在 140°C



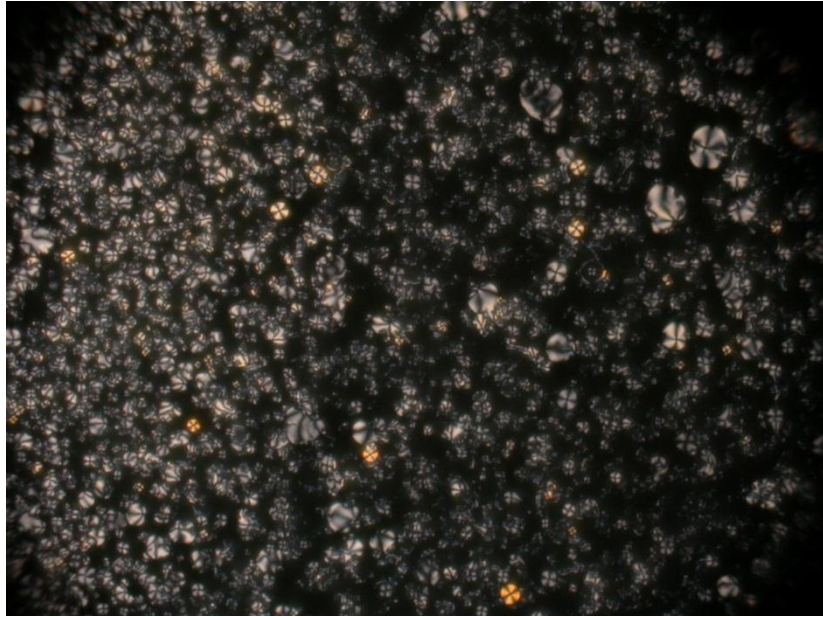
II/B 之 POM 紋理圖在 120°C



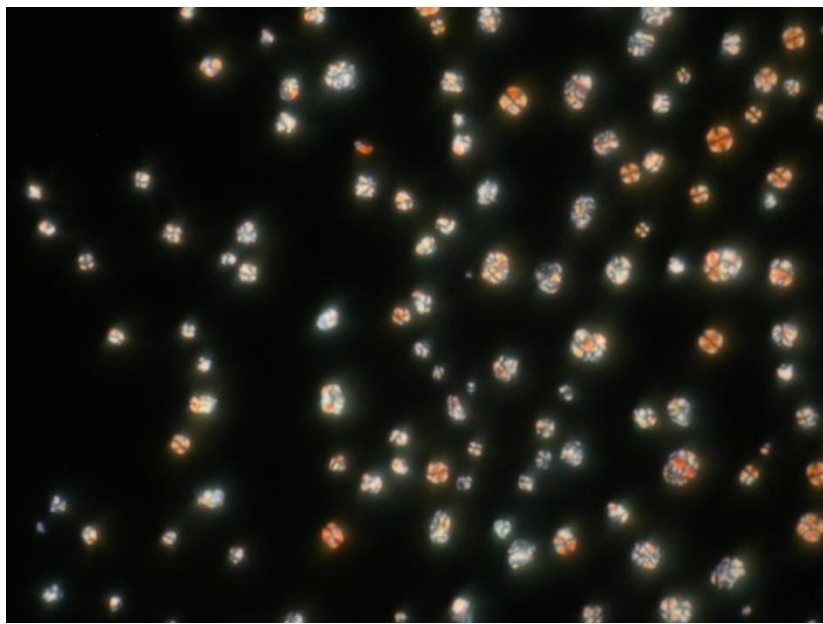
II/C 之 POM 紋理圖在 100°C



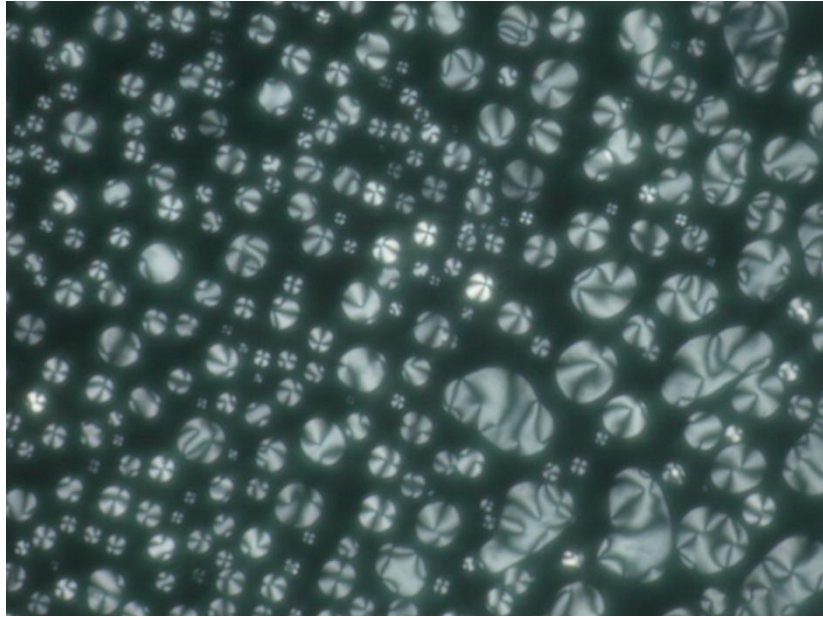
II/D 之 POM 紋理圖在 115°C



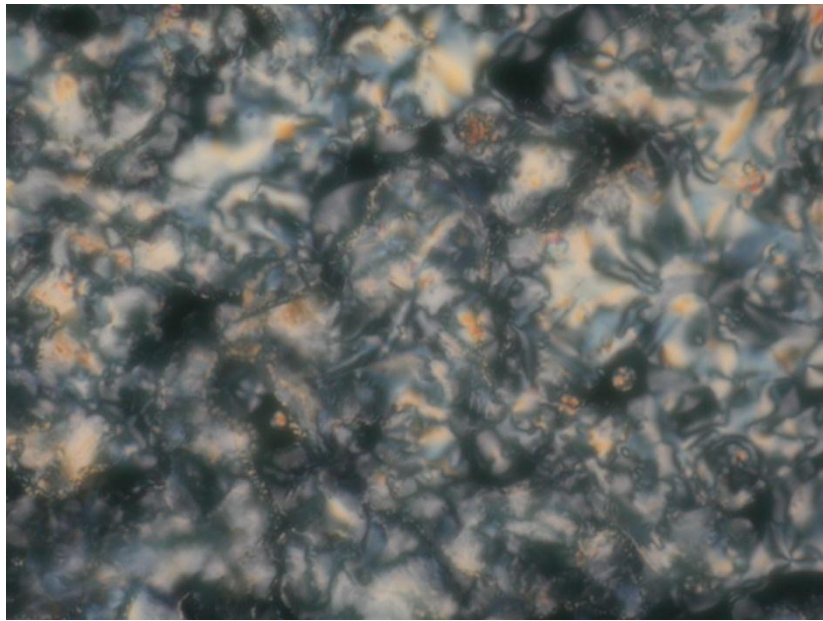
II/E 之 POM 紋理圖在 120°C



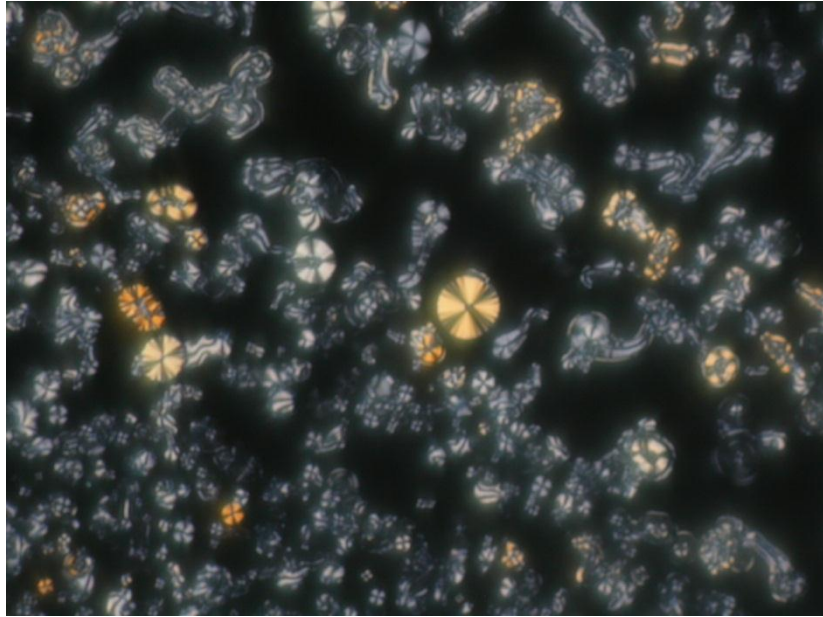
III/B 之 POM 紋理圖在 110°C



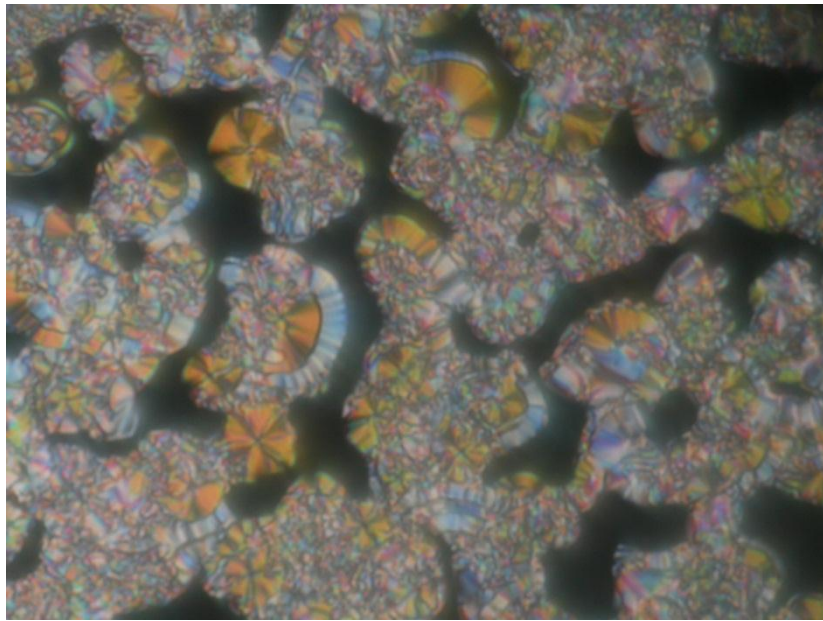
III/C 之 POM 紋理圖在 90°C



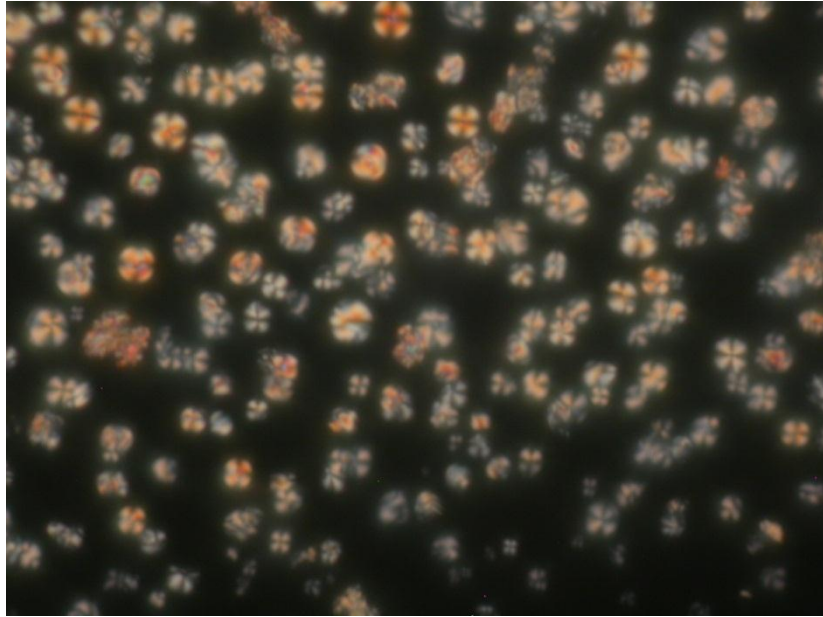
III/D 之 POM 紋理圖在 103°C



III/E 之 POM 紋理圖在 110°C



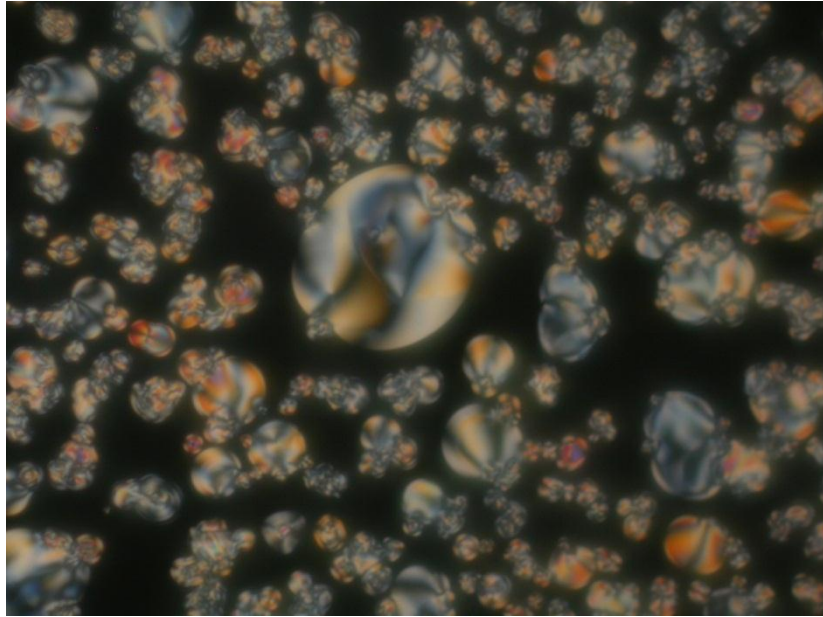
IV/B 之 POM 紋理圖在 120°C



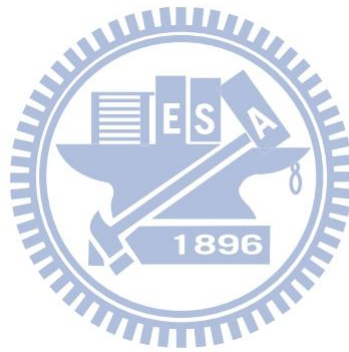
IV/C 之 POM 紋理圖在 80°C

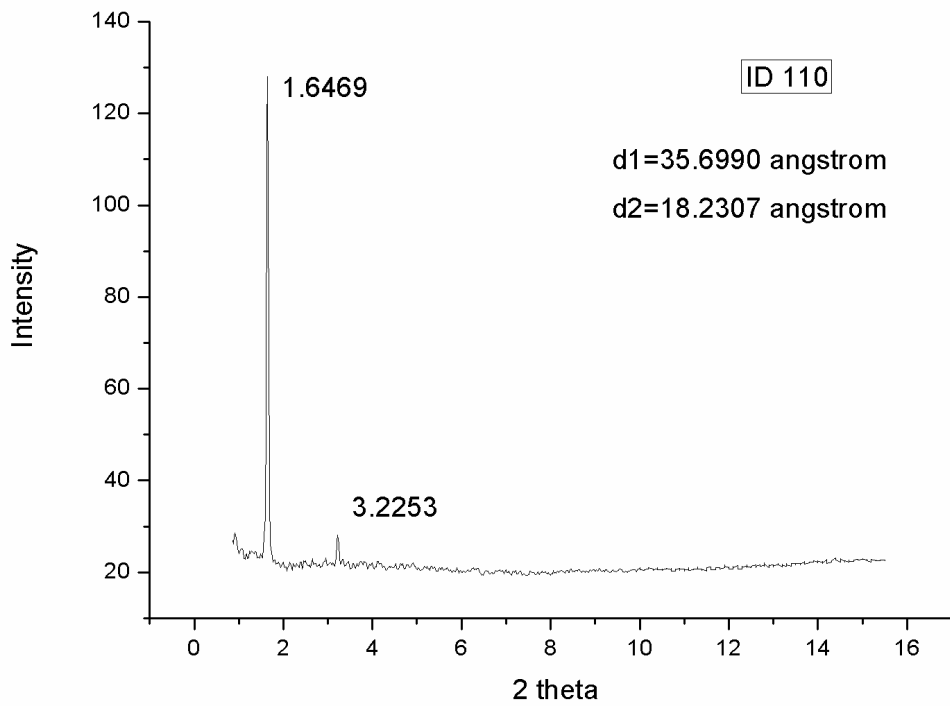
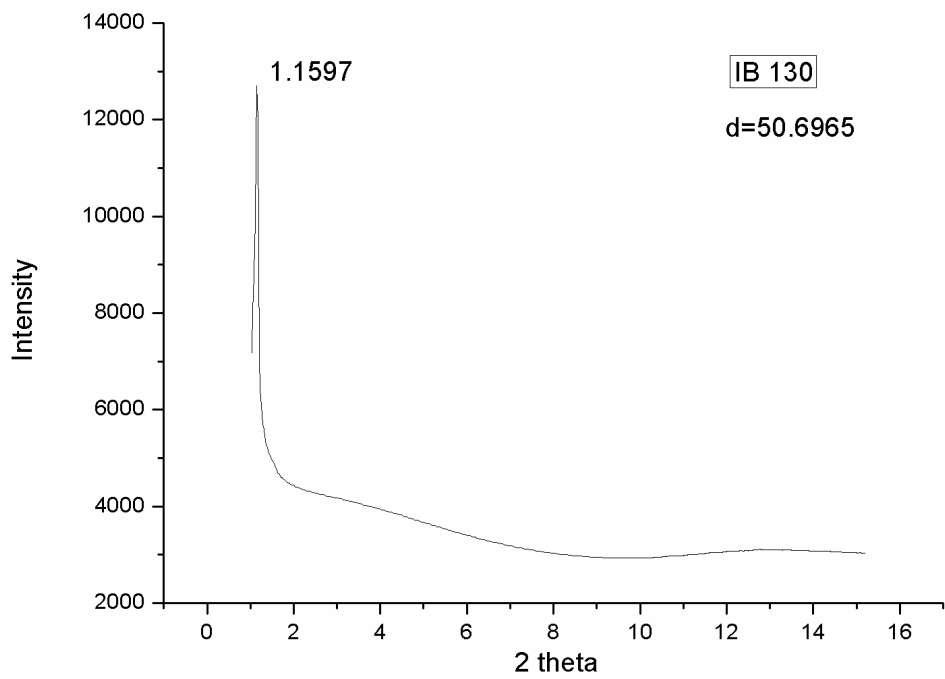


IV/D 之 POM 紋理圖在 88°C

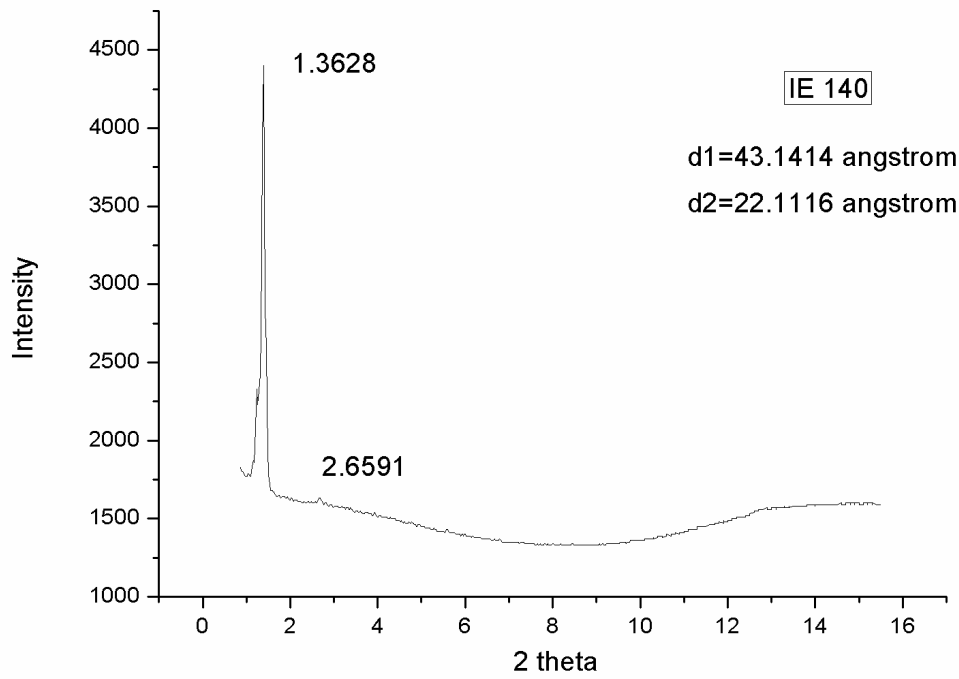


IV/E 之 POM 紋理圖在 120°C

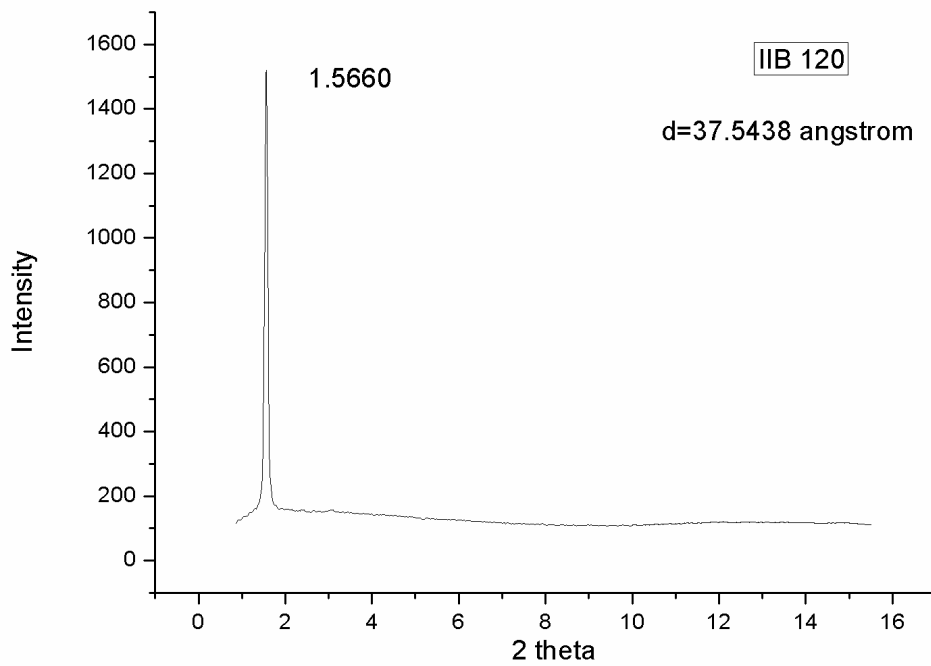




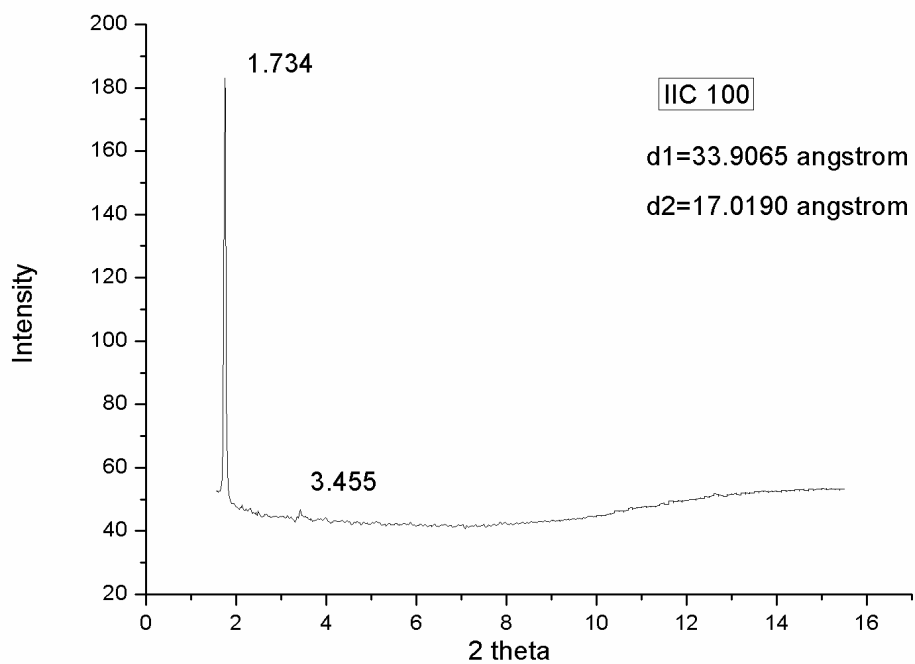
I/D 之 XRD 圖



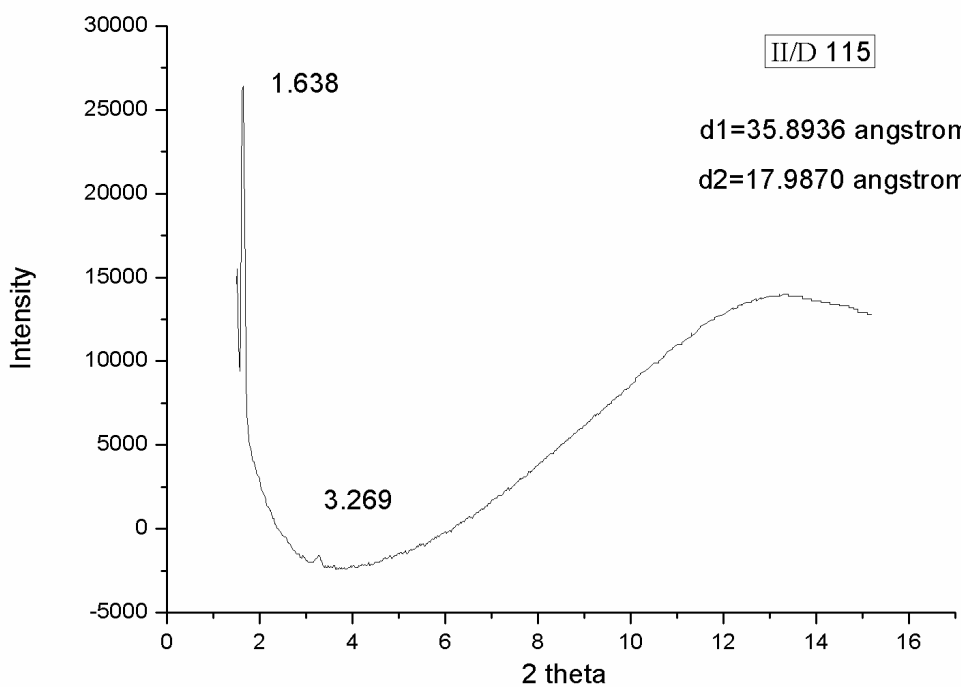
I/E 之 XRD 圖



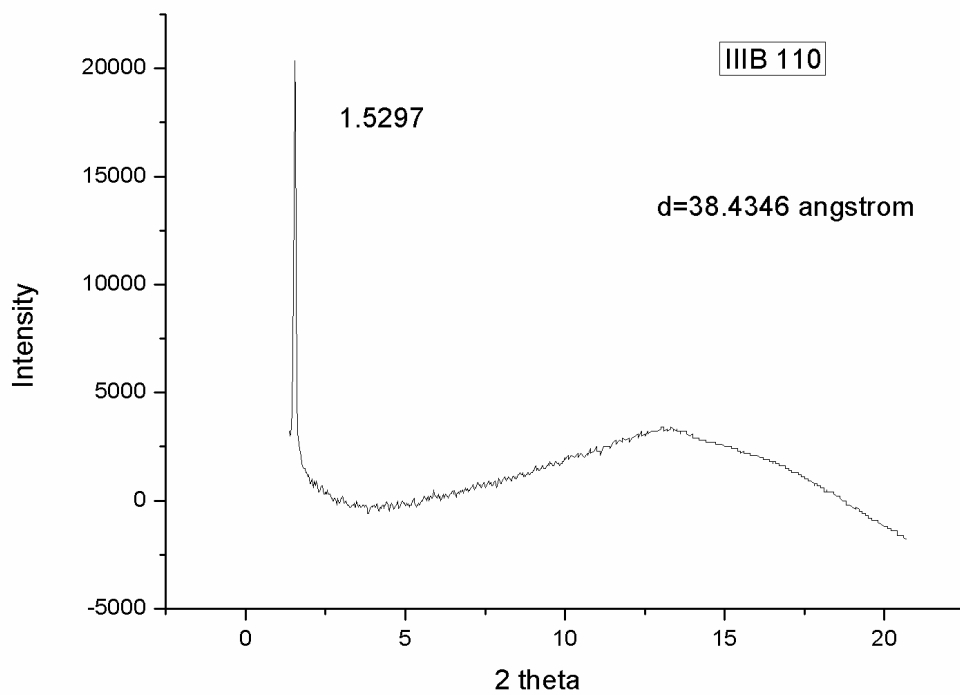
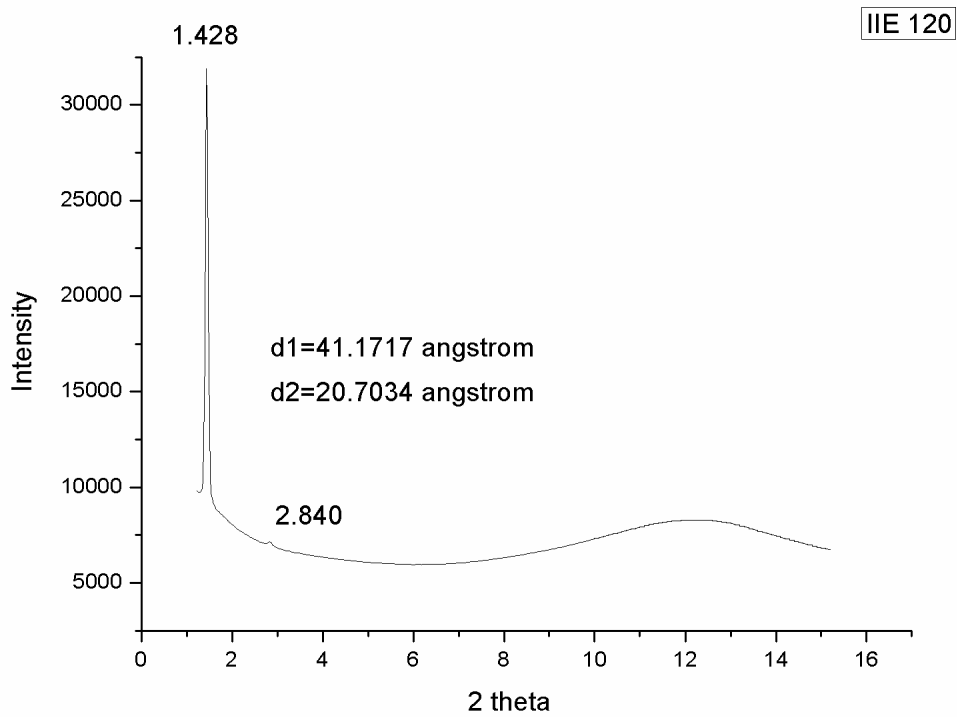
II/B 之 XRD 圖



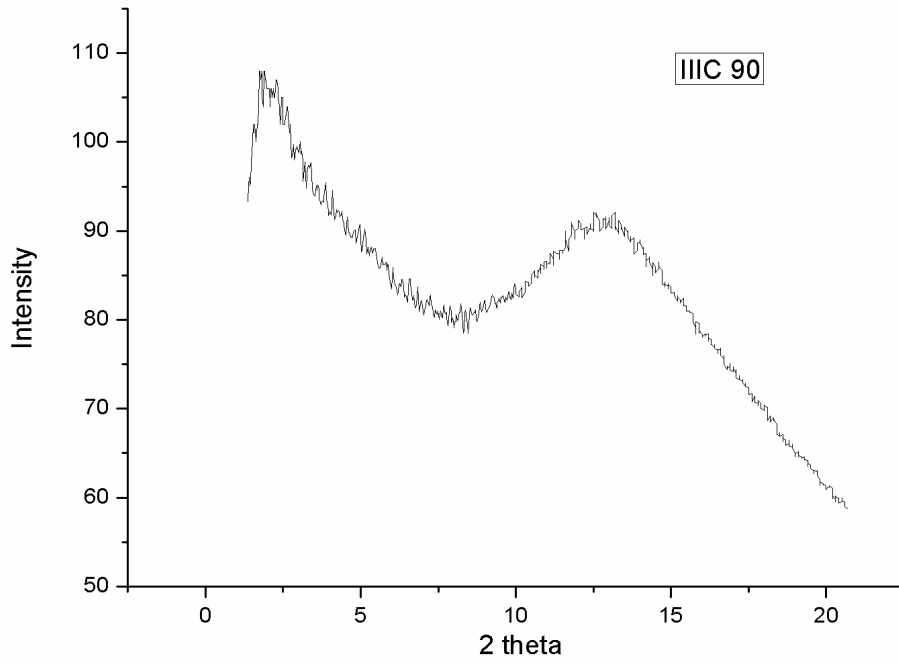
II/C 之 XRD 圖



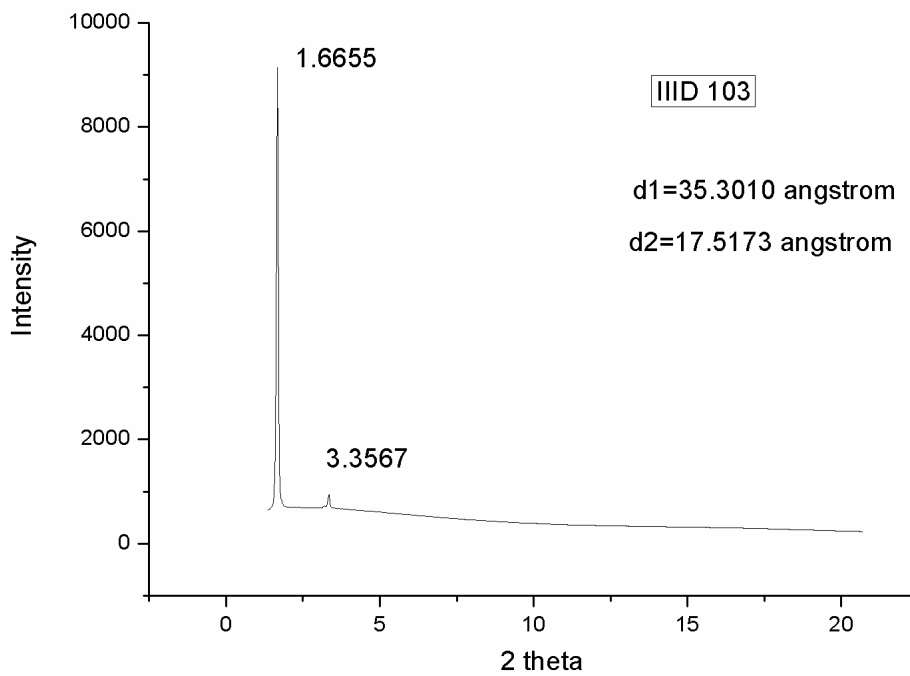
II/D 之 XRD 圖



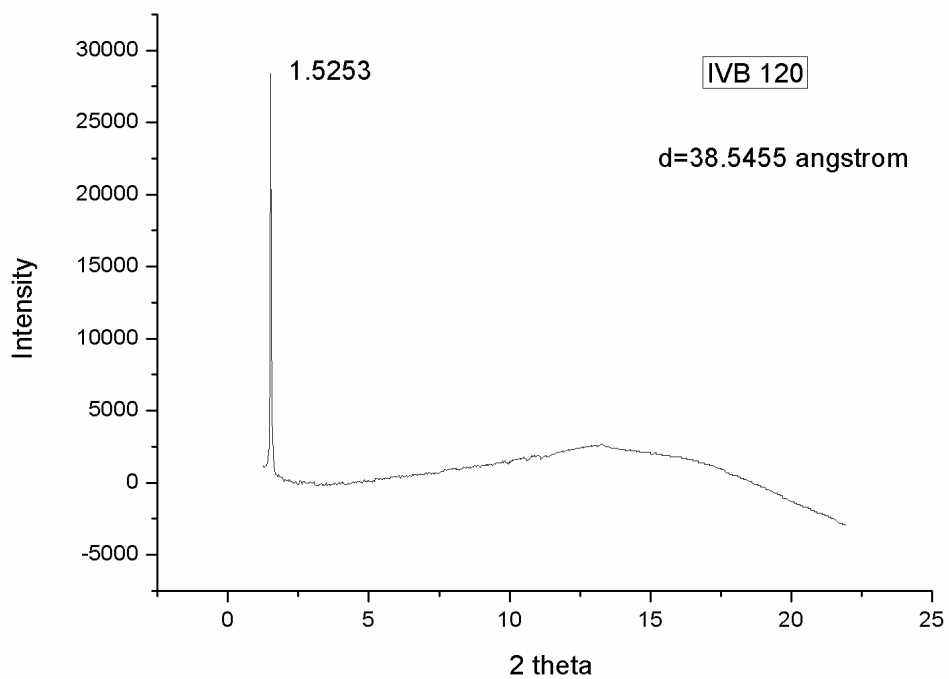
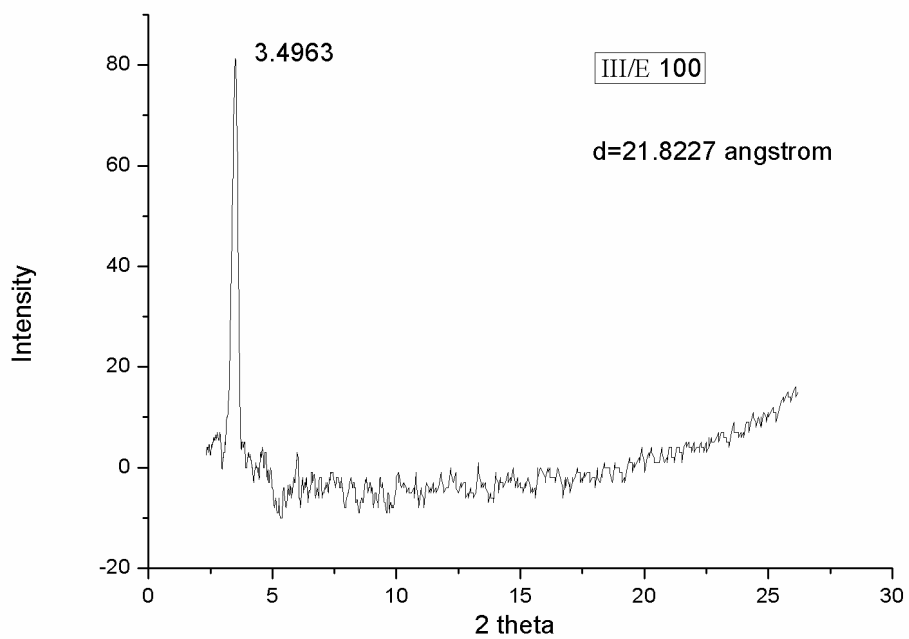
III/B 之 XRD 圖



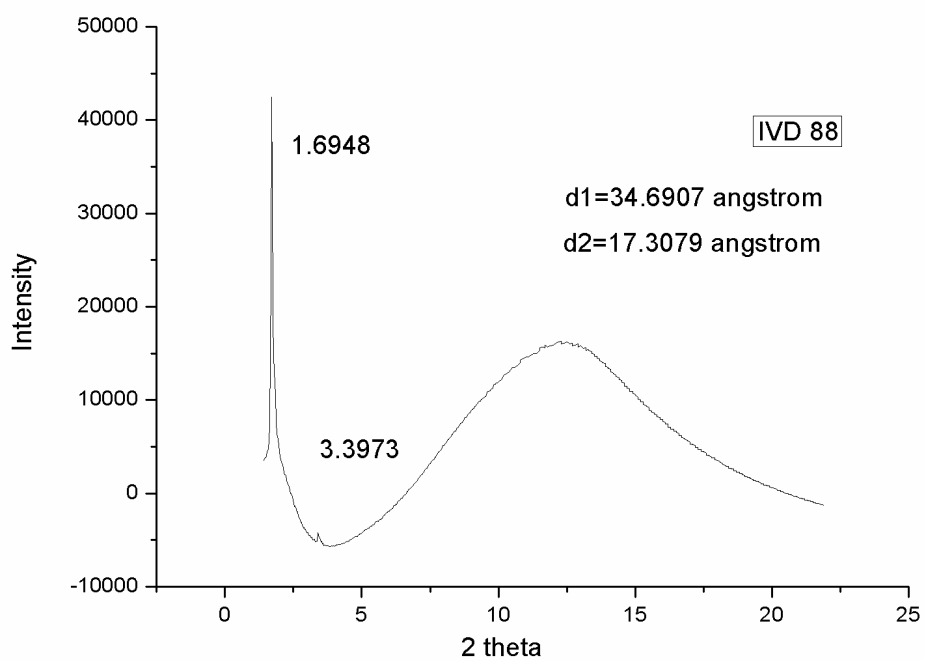
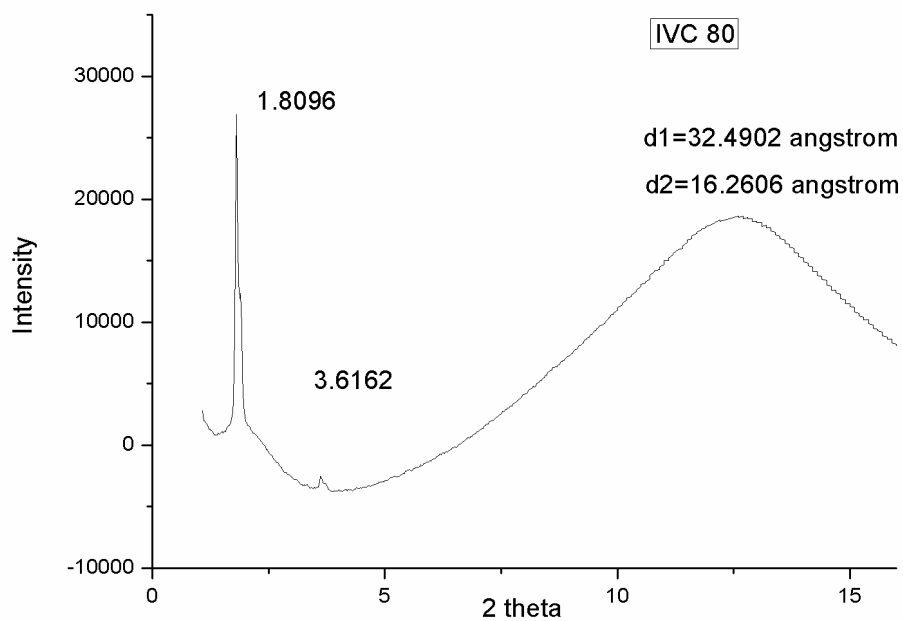
III/C 之 XRD 圖



III/D 之 XRD 圖



IV/B 之 XRD 圖



IV/D 之 XRD 圖

