

國立交通大學

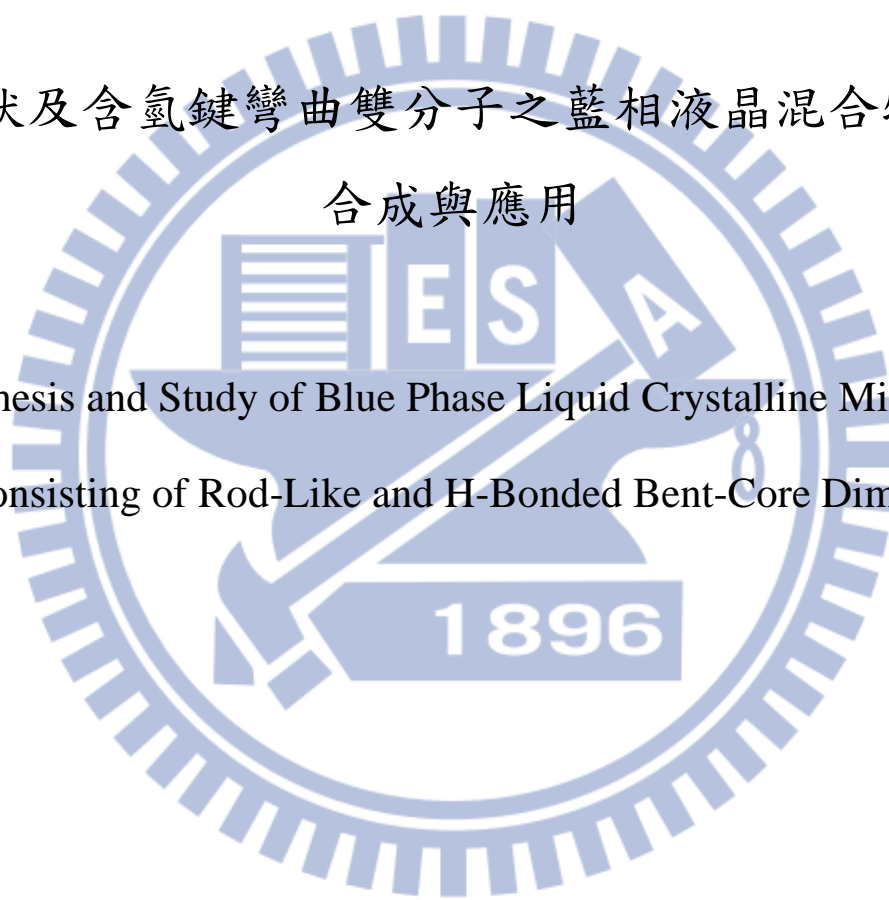
材料科學與工程研究所

碩士論文

棒狀及含氫鍵彎曲雙分子之藍相液晶混合物之
合成與應用

Synthesis and Study of Blue Phase Liquid Crystalline Mixtures

Consisting of Rod-Like and H-Bonded Bent-Core Dimers



研究生：楊李涵

指導教授：林宏洲 教授

中華民國一百零一年七月

棒狀及含氫鍵彎曲雙分子之藍相液晶混合物之
合成與應用

Synthesis and Study of Blue Phase Liquid Crystalline Mixtures

Consisting of Rod-Like and H-Bonded Bent-Core Dimers

研究生：楊李涵

Student: Li-Han Yang

指導教授：林宏洲 博士

Adviser: Dr. Hong-Cheu Lin



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

in Materials Science and Engineering

July 2012

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百零一年七月

棒狀及含氫鍵彎曲雙分子之藍相液晶混合物之合成與應用

學生：楊李涵

指導教授：林宏洲 教授

國立交通大學材料科學與工程研究所碩士班

摘要

本論文合成出一系列棒狀結合含氫鍵彎曲雙分子結構，探討聯結雙分子結構的軟段上(即 CN 聯苯雙分子吡啶)，導入對掌中心或沒有對掌中心的差別和 CN 聯苯雙分子吡啶硬段長短造成的不同；並且在氫鍵羧基分子部分側邊 F 的導入、軟段上對掌中心的導入或者同時 F 與對掌中心導入的差別且羧基分子不同的硬段長度造成的不同，對於產生藍相的關係，作為探討。在我們的研究中，得要在 $\text{II} : \text{A2F}^* = 1 : 3$ 時，有近 3 度的藍相；並且得到以 $\text{II} : \text{A2}^* = 1 : 1$ ，藍相溫寬可達近 7 度。其它的分 子結構，大部分可得到寬裕溫度範圍的膽固醇液晶相。並且有些氫鍵的結構無法得到液晶相。這些棒狀結合含氫鍵彎曲的雙分子，我們利用 DSC、POM、NMR、EA 來進行驗證分析其物性及化性。

關鍵字：香蕉型液晶,藍相,雙分子,氫鍵,棒狀液晶

Synthesis and Study of Blue Phase Liquid Crystalline Mixtures

Consisting of Rod-Like and H-Bonded Bent-Core Dimers

Student : Li-Han Yang

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University



Abstract

This paper discusses the relationship between blue-phase and a series of rod-like dimers with H-bonded bent-core. We synthesized the dimers which are H-acceptors with different soft segments that have chiral centers or not, and the different lengths of hard segments. Also, we synthesized the hard segments of H-donors with or without fluorine functional groups, and the soft segments with or without a chiral center. Furthermore, both H-donors and H-acceptors with fluorine functional group and a chiral center are synthesized. In this study, as the system is II:A2F* = 1:3, it induced the temperature range of blue-phase about 3 degrees ; as the system is II:A2* = 1:1, it induced the widest temperature range of blue phase near 7 degrees. Most of other liquid crystal molecules have wide temperature range of N* phase. And some of them have no liquid crystal phase. We use the FT-IR, DSC, POM, NMR, EA to analyze these rod-like dimers with H-bonded bent-core and verify their physical and chemical properties.

Keywords: bent-core liquid crystal, blue phase, dimer , H-bond, rod-like

誌謝

僅將誌謝獻給在人生的路程上，給予過幫助並且鼓勵我前進的你們，有你們，人生幸福萬分。

首先，感謝指導教授林宏洲老師，老師兩年來的指導與栽培讓我在研究所期間，成長、茁壯，成為一個更獨立且能獨當一面的個體。並且因老師不厭其煩耐心的教導下，才使得本論文完善，一切的一切皆點滴在心，由衷感謝。

其次，感謝林建村教授、賴重光教授、楊勝雄教授於口試當日的蒞臨且指教，提供寶貴意見，使得本論文盡善盡美，感謝十分。

感謝實驗室的同胞們，一路相輔相成，人生的路途上朋友是不可或缺的，而你們就是那必需存在我生命中的人物，再次感謝你們兩年真誠的相伴。

阿純、小丸、小花、南海姑娘們等，茶餘飯後的陪伴與喧鬧、閒暇周末的大自然眷村之旅、緊湊午後文藝青年的表露、用誠摯的心對人與對社會、言語交流中的共同默契與認同，皆使我內心悸動萬分，這段路有你們真心相待，溫馨幸福倍至。

最後感謝爸媽，如人生的路途上有任何一絲成就與驕傲，皆因為有你們，未來，只希望盡一切來榮耀你們。我愛你們。

楊李涵 謹誌於新竹交通大學

中華民國一百零一年七月

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
誌謝.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VII
表目錄.....	XI
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶簡介.....	2
1-2-1 液晶的發現.....	2
1-2-2 液晶的分類.....	4
1-2-3 液晶性質.....	9
1-2-4 液晶觀察與識別.....	12
1-2-5 液晶相的鑑定儀器與方法.....	13
1-3 香蕉型液晶.....	16
1-3-1 香蕉型液晶簡介.....	16
1-3-2 香蕉型液晶分子設計.....	17
1-4 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶.....	18

1-4-1 氫鍵型液晶分子歷史.....	18
1-4-2 含醯胺鍵之氫鍵型液晶.....	20
1-5 藍相液晶.....	21
1-5-1 藍相液晶簡介.....	21
1-5-2 藍相液晶的特點.....	21
1-5-3 藍相液晶分子設計.....	23
1-5-4 彎曲型藍相液晶.....	24
1-5-5 超分子藍相液晶.....	27
1-5-6 雙分子藍相液晶.....	29
1-5-7 U-Shape 藍相液晶.....	30
1-5-8 高分子網狀結構穩定藍相.....	31
1-6 研究動機與方向.....	34
第二章 實驗部分.....	39
2-1 實驗藥品.....	40
2-2 實驗儀器.....	42
2-3 合成步驟總流程.....	45
2-4 合成步驟.....	51
第三章 結果與討論.....	77
3-1 紅外線光譜分析 (IR).....	78

3-2 II 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較...	80
3-2-1 向列相探討.....	82
3-2-2 H-donor 含旋光中心羧酸基側向導入F與否之影響.....	83
3-2-3 含旋光中心羧酸基分子比例之影響.....	84
3-3 III 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較...	88
3-3-1 含旋光中心羧酸基側向導入F與否之影響.....	89
3-3-2 含旋光中心之羧酸基分子比例之影響.....	90
3-4 II* 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較...	90
3-4-1 含旋光中心羧酸基側向導入F與否之影響.....	93
3-4-2 羧酸基側向含F分子軟段旋光中心導入與否之影響.....	94
3-4-3 含旋光中心的羧酸基分子比例之影響.....	95
3-5 III* 吡啶基與不同羧基氫鍵作用力形成超分子型液晶比較....	96
3-5-1 含旋光中心羧酸基側向導入F與否之影響.....	99
3-5-2 羧酸基側向含F分子軟段旋光中心導入對液晶影響.....	102
3-6 含藍相分子結構之比較.....	103
3-6-1 不同吡啶基與導入F且含旋光中心羧酸基比例為1:3之對 液晶影響.....	103
3-7 結論.....	104
3-8 未來展望.....	105

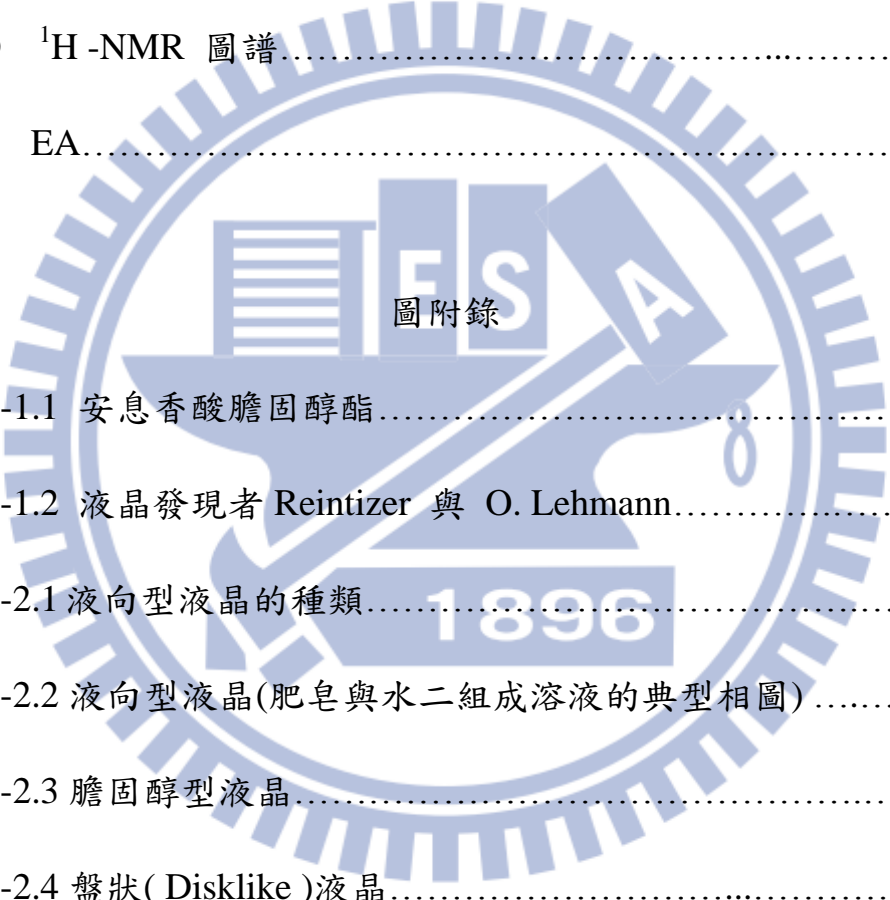
參考文獻.....	106
附錄.....	108
附錄 A DSC 圖譜.....	108
附錄 B FT-IR 圖譜.....	113
附錄 C POM 圖.....	114
附錄 D ^1H -NMR 圖譜.....	117
附錄 E EA.....	123
	
圖附錄	
Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯.....	3
Fig.1-2-1.2 液晶發現者 Reintizer 與 O. Lehmann.....	4
Fig.1-2-2.1 液向型液晶的種類.....	5
Fig.1-2-2.2 液向型液晶(肥皂與水二組成溶液的典型相圖).....	5
Fig.1-2-2.3 膽固醇型液晶.....	7
Fig.1-2-2.4 盤狀(Disklike)液晶.....	7
Fig.1-2-2.5 高分子型液晶.....	7
Fig.1-2-5.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理.....	14
Fig.1-2-5.2 分子在層內傾斜之角度示意圖.....	15
Fig.1-3-1.1 圖解典型非旋光性彎曲型分子.....	16

Fig.1-3-2.1 彎曲分子的基本架構.....	17
Fig.1-4-2.1 氫鍵型液晶示意圖.....	20
Fig.1-4-2.2 超分子液晶結構示意圖.....	20
Fig. 1-5-1.1 藍相紋理圖.....	21
Fig.1-5-2.2 Fig.1-5-1.2 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相 之間(左)。 (a) BPI, (b) BPII 的晶格結構(右).....	22
Fig. 1-5-4.1 Nakata 等人開發出藍相液晶結構.....	24
Fig. 1-5-4.2 Nakata 等人開發出藍相液晶相圖.....	24
Fig. 1-5-4.3 Nakata 等人開發出藍相液晶 POM 圖.....	25
Fig. 1-5-4.4 Nakata 等人開發出藍相液晶 POM 圖.....	25
Fig.1-5-4.5 Zhigang Zheng 等人開發出藍相液晶結構.....	26
Fig.1-5-4.6 Zhigang Zheng 等人開發出藍相液晶溫寬.....	26
Fig.1-5-4.7 Zhigang Zheng 等人開發出藍相液晶 POM 圖.....	26
Fig.1-5-4.8 Kikuchi 等人開發出藍相液晶(a)結構(b)相圖.....	27
Fig.1-5-4.9 Kikuchi 等人開發出藍相液晶 POM 圖.....	27
Fig.1-5-5.1 Huai Yang 團隊所開發出超分子藍相液晶(A)結構(B) POM 圖.....	28
Fig.1-5-5.2 Huai Yang 團隊所開發出超分子藍相液晶相圖.....	28
Fig.1-5-6.1 Coles 等人開發出 dimer 藍相液晶結構與相圖.....	29

Fig.1-5-6.2 Yelamaggad 開發不對稱雙分子藍相液晶結構與溫寬.....	29
Fig.1-5-6.3 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶結構與溫寬....	30
Fig.1-5-7.1 Yoshizawa 團隊開發 U 型藍相液晶分子結構及相圖.....	31
Fig.1-5-7.2 Yoshizawa 團隊開發 U 型藍相液晶分子結構及相圖.....	31
Fig.1-5-8.1 丙烯酸酯類液晶單體結構.....	32
Fig.1-5-8.2 FLC3B2C 分子結構.....	33
Fig.1-5-8.3 HDDA 分子結構.....	33
Fig.1-5-8.4 (a)藍相液晶的三維光子晶體結構 (b)藍相液晶結構中 isclination line (c)高分子鏈穿過藍相液晶結構中的disclination line...	34
Fig.1-6-1.1 不對稱香蕉型分子示意圖.....	35
Fig.1-6-1.2 CN 聯苯 dimer 吡啶示意圖.....	35
Fig.1-6-1.3 羧基分子示意圖.....	36
Fig.3-1.1 FT-IR spectra.....	79
Fig.3-2.1 吡啶基與不同含有旋光中心的羧基分子液晶溫寬圖.....	82
Fig.3-2-1.1 吡啶基與含 F 不同硬段數量羧酸基分子液晶溫寬圖....	82
Fig.3-2-1.2 (A)II/A1F 98.0°C N 相, (B)II/A2F 175°C N 相 POM 圖....	83
Fig.3-2.2 吡啶基與含旋光中心羧酸基側向導入 F 與否液晶溫寬圖..	83
Fig.3-2-2.1 II/A2F* 134.5°C N* (A)壓前(B)壓後.....	84
Fig.3-2-3.1 羧酸基對吡啶基的比例為 3 的示意圖.....	85

Fig.3-2-3.2 Blue Phase 紋理圖	86
Fig.3-2-3.3 N* 紋理圖	86
Fig.3-2-3.4 DSC 圖	86
Fig.3-3.1 III 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬.....	89
Fig.3-4-1.1 吡啶基與含旋光中心羧酸基導入F與否分子液晶溫寬圖	93
Fig.3-4-1.2 (A)II*/A2F* 55°C N*相,(B)II*/A3F*114.6°C N*相	94
Fig.3-4-2.1 II*吡啶基與含 F 羧酸基分子軟段旋光中心與否溫寬圖..	94
Fig.3-4-2.2 (A)II*/A3F 140°C N*相, (B) II*/A3F* 153°C N*相	95
Fig.3-4-3.1 II*吡啶基和含 F 與否羧酸基分子比例液晶溫寬圖	95
Fig.3-4-3.2(A) II*:A2F*=1:3 92.2°C N*相(B) II*:A2F*=1:3 130.6°C N* 相	96
Fig.3-5-1.1 III*吡啶基與含旋光中心羧酸基導入F與否液晶溫寬圖..	99
Fig.3-5-1.2 III*/A2* 結構表示圖	100
Fig.3-5-1.3 (A)Blue Phase 紋理圖,(B)BP 與 N*混相	100
Fig.3-5-1.4 (A)Blue Phase 紋理圖,(B) N*紋理圖	100
Fig.3-5-1.5 DSC 圖	101
Fig.3-5-1.6 III*/A2F*(A) 201.3°C N*相(B) 77°C N*相	101
Fig.3-5-2.1 III*吡啶基與是否含旋光中心羧酸基液晶溫寬圖	102
Fig.3-6-1.1 不同吡啶基與含旋光中心含F羧酸基 1:3 液晶溫寬圖...	103

表目錄

Table.1-2-2.1 液晶的分類.....	8
Table 1-5-8.1 在藍相溫度範圍內照光聚合擴大藍相液晶溫度範圍..	32
Table.1-6-1.1 規劃CN聯苯 dimer吡啶結構.....	35
Table.1-6-1.2 規劃羧基分子結構.....	36
Table.1-6-1.3 Chiral dopant 分子結構.....	37
Table.2-1.1 實驗藥品.....	40
Table.2-1.2 實驗溶劑.....	41
Table 3-2.1 II 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力超分子型液晶.....	80
Table 3-2.2II 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬.....	81
Table 3-3.1 III 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力超分子型液晶.....	88
Table 3-3.2III 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬.....	89
Table 3-4.1 II*吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力超分子型液晶.....	90
Table 3-4.2II*吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬.....	92
Table 3-5.1 III*吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力超分子型液晶.....	96
Table 3-5.2III*吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬.....	98



第一章 緒論

1-1 前言

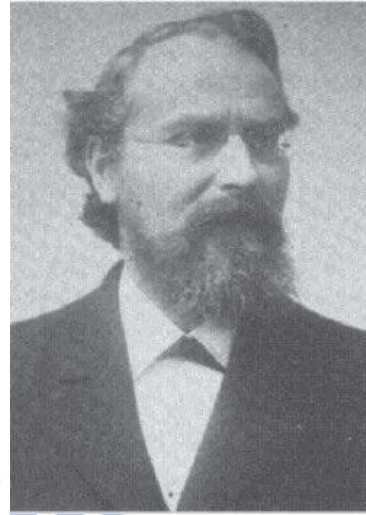
液晶顯示器最早的產品原型為美國 RCA 實驗室的 Heilmeyer 團隊在 1968 年所發表以液晶顯示面板為材料的電子錶。

過去顯示器僅頻繁的使用在電腦、電視上。但隨著無線通訊技術和網際網路的快速發展，個人化可攜帶式的資訊產品均快速發展，如數位相機、行動電話、筆記型電腦等相關產品。而因為液晶顯示器具備輕薄、省電、高畫質、無輻射、壽命長且可與半導體製程技術相容等優點，搭上這股資訊化市場的興起，在近期有飛躍式的成長。相對於傳統 CRT 顯示器，液晶顯示器更具有增大畫面尺寸、增加視角、提高應答速度、擴大開口率、高畫質，因此開發更新穎的液晶材料是必然的趨勢。

1-2 液晶簡介

1-2-1 液晶的發現

在 1854 年即有人發現肥皂水和神經細胞含適量水時，會具有光學異相性（即是現在的 lyotropic 液向型液晶）。而在 1888 年，奧地利植物學家 Friedrich Reinitzer 在觀察我們已熟知的膽固醇甲酸酯時，發現它具有兩個熔點的奇怪現象（即是現在的 thermotropic 熱向型液晶）^[1]。



Friedrich Reintzer (1857-1927)

Otto Lehmann (1855-1922)

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

1-2-2 液晶的分類

1. 依據形成方法之不同可分為液向型液晶 (Lyotropic liquid crystals) 及熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystals) 兩大類。

(1). 液向型液晶 (Lyotropic liquid crystals)

液向型液晶是由溶劑以及可溶於溶劑的分子所組成，當濃度低時，分子無秩序性地分佈於溶劑中形成等方性 (isotropic) 液體，當濃度逐漸提高時，溶質分子之間的作用力克服雜亂的分佈情形，以較規則的方式聚集排列在一起，則出現多種具雙折射性的中間相，大略可分成一開始出現的微胞 (micelles)，濃度在高一點時出現的 hexagonal 相，以及高濃度出現的 lamellar 相，其分子排列如 Fig.1-2-2.1 所示，日常生活中常見的肥皂水即是一例，如 Fig.

1-2-2.2 所示，此種因濃度改變而呈現液晶相者稱為液向型液晶。

液向型液晶在自然界非常常見，尤其是在生物體組織更為豐富，例如大腦、神經液、血液等與生命現象有關的主要組織，因此液向型液晶在生物化學（biochemistry）、生物物理（biophysics）以及生物電子工程（bionics）等領域漸受重視。

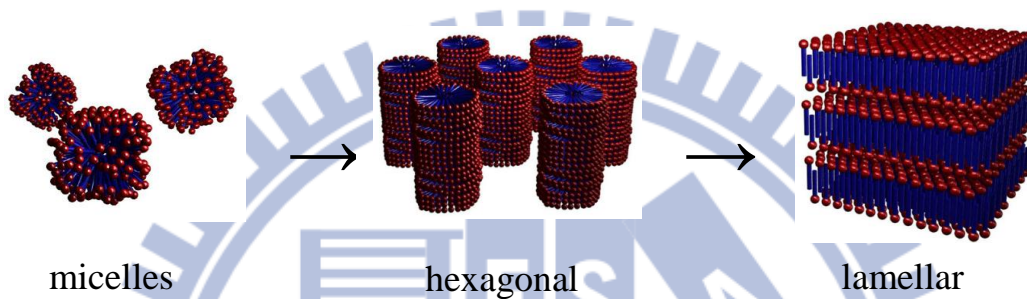


Fig. 1-2-2.1 液向型液晶的種類

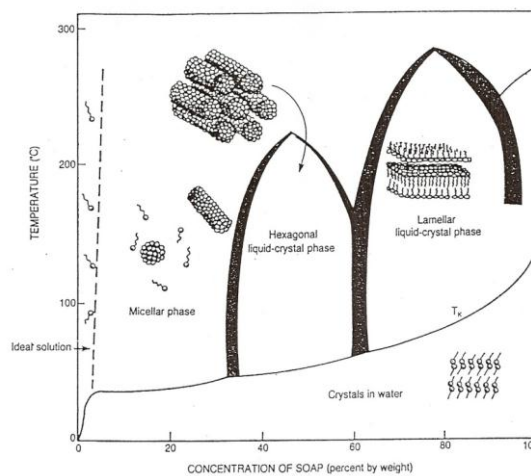


Fig. 1-2-2.2 液向型液晶(肥皂與水二組成溶液的典型相圖)

(2).熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystals)

藉由加熱液晶物質至某一溫度，形成液晶相，而此液晶相可存在於某個溫度範圍內。

2.依據分子間排列之不同液晶相可分為向列型相 (Nematic phase)、層列型液晶 (Smectic phase)、膽固醇型液晶 (Cholesteric liquid crystals or Chiral nematic liquid crystals) 和藍相液晶 (Blue phase)

(1).向列相 (Nematic ; N)

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。

(2).層列相 (Smectic ; S)

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，但每一層內的分佈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。

(3).膽固醇相 (Cholesteric ; N*)

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

(4).藍相 (Blue ; BP)

在由 isotropic phase 進入 cholesteric phase 時，藉由緩慢降溫 可

發現藍相液晶的存在，此項的光學紋理圖類似於彩色的血小板。

3. 依據液晶基 (Mesogen) 之不同可分為桿狀 (Rodlike)、盤狀 (Disklike)、板狀 (Lathlike)、筒狀 (Tubularlike)、碗狀 (Bowlic) 及超分子 (Supramolecular) 之液晶基。

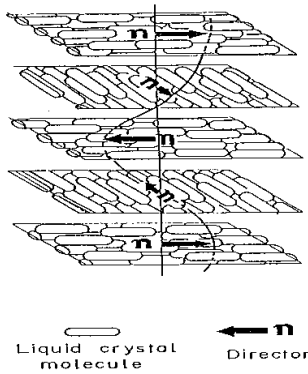
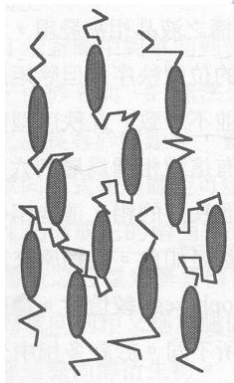


Fig.1-2-2.3 膽固醇型液晶

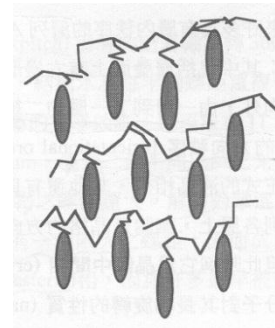


Fig.1-2-2.4 盤狀 (Disklike) 液晶

4. 依據其分子量大小可分為小分子液晶材料和高分子液晶材料，而高分子液晶部分又分為主鏈型 (main-chain) 高分子液晶和側鏈 (side-chain) 型高分子液晶。



主鏈 (main-chain) 型高分子液晶



側鏈 (side-chain) 型高分子液晶

Fig.1-2-2.5 高分子型液晶

分類方式	液晶相種類	
形成方式	熱向型(Thermotropic)液晶	
	液向型(Lyotropic)液晶	
分子排列形態	向列型(Nematic)液晶	
	層列型(Smectic)液晶	
	膽固醇型(Cholesteric)液晶	
	藍相(Blue)液晶	
液晶基(Mesogen)	桿狀(Rodlike)	
	盤狀(Disklike)	
	板狀(Lathlike)	
	筒狀(Tubularlike)	
	碗狀(Bowlic)	
	超分子(Supramolecular)	
	分子量大小	高分子
側鏈型(Side-chain)		
小分子		

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。由下列公式表示： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 正負值決定分子排列方向， $\Delta\epsilon > 0$ 時，分子主軸與感應偶極矩平行，可用在平行配位；當 $\Delta\epsilon < 0$ 時，分子主軸是與感應偶極矩垂直的，只可做垂直配位才有其光電效應。故藉著電場之開與關，可控制分子排列之方向決定光的穿透與否，此乃液晶顯示器重要應用性質之一，而且對起始電壓 (threshold voltage ; V_{th}) 有決定性之影響。

2. 電磁場效應：

液晶的排列除了受電場影響外，也會受到磁場影響。因為液晶分子中通常具有芳香族和有極性的結構，易於與電磁場作用，在作用下改變其排列方式，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， $\Delta\chi < 0$ 則是較少，而在電場或磁場移除後，液晶分子會逐漸回復原來的排列方向，此段時間稱為應答時間 (Response time)。並且此段時間的長短與液晶分

子結構及液晶之厚度有關。

3.黏滯性：

液晶分子在外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關：黏性小者，則反應快；反之，反應較慢。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力。一般而言，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。故此亦是判斷液晶利用價值之重要指標之一，由於盤狀液晶分子於形狀上的限制，故黏滯性相當可觀。

4.曲彈性(Curvature elastic property)：

彈性係數對液晶顯像主要影響有二，起始電壓與反應時間。彈性係數愈大，則起始電壓相對愈大，不過反應時間也會加快。而液晶之彈性常數取決於分子結構、形狀及操作溫度，溫度增加，彈性常數會迅速降低。

5.雙折射 (Birefringence)：

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 。其雙折射率之定義由以下

說明：

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

$$\Delta n = 0 \rightarrow \text{Liquid}$$

$$\Delta n \neq 0 \rightarrow \text{Crystal or liquid crystal (Birefringence)}$$

液晶之所以具有光學異向性，乃因分子有極化異向性（ Anisotropic polarizability ）所造成，此現象與介電異向性之原因類似。液晶基於下列的折射率異向性，而顯現出有用的光學性質：

- (1).入射光的進行方向會向分子長軸（ director n ）方向偏向（ 入射於液晶的光會偏向主軸方向進行，此乃因液晶中 $n_{//} > n_{\perp}$ ，且光速與折射率成反比，故與主軸平行的速率 $v_{//}$ 比垂直方向速率 v_{\perp} 為慢所致 ）。
- (2).可改變入射光的偏光狀態（ 直線、橢圓、圓偏光 ）及偏光方向。
- (3).可將入射偏光依左右的旋光性而反射或使透過液晶之雙折射性質 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，後續會有詳細說明。

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

一般科學上鑒定液晶的方法不外乎偏光顯微鏡 POM (polarized optical microscopy) 觀察液晶紋理圖、DSC (differential scanning calorimeter)、XRD (X-ray diffraction)，最為方便的就是利用偏光顯微鏡觀察液晶所特有的雙折射性的光學紋理，首先，液晶亦被稱之為異方性液體，具有單一光軸特性。液晶分子之光軸與分子軸方向一致，其液晶的光學性質為正，如：層列型或向列型液晶；反之，如膽固醇型液晶之光軸則與螺旋軸方向一致，故其光學性質為負。將液晶分子置於二薄玻璃片間，並架設好加熱裝置，通常在相互垂直偏光板下觀察。此手法可初略識別液晶種類及決定液晶相的轉移溫度。即使是同名稱的光學紋理，若液晶相不同則所觀測的光學紋理也會呈微妙的不同。而且，同一液晶其所生成的紋理也會因玻璃片的表面狀態、液晶分子狀態及液晶相的生成過程等不同而有顯著的不同。

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，。

1-2-5 液晶相的鑑定儀器與方法

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^[3]。

1. 微差掃描熱分析 (Differential scanning calorimeter DSC) :

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

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

將液晶樣品置於兩玻璃片間，經由控溫裝置加熱或冷卻玻璃基板，放置於搭載偏光片的光學顯微鏡下，兩片偏光片（一稱為 Polarizer，一稱為 Analyzer）的偏光角度差通常調為 90 度，由 Fig. 1-2-5.1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理：

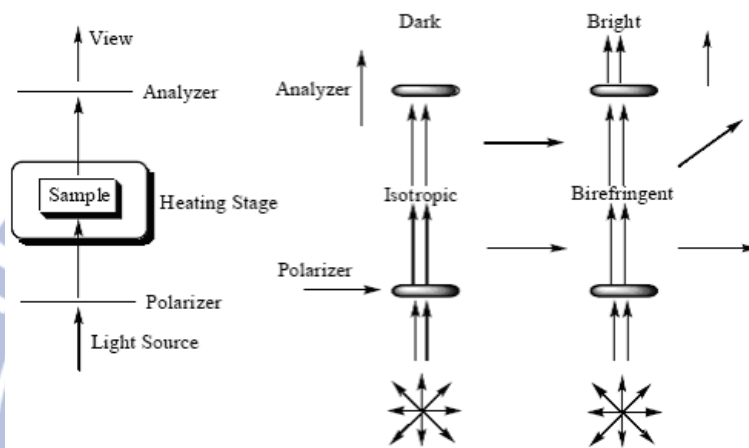


Fig.1-2-5.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

由上圖可得知在交叉偏光的兩片偏光片中，試樣若是處於等向性的澄清相時，此時光無法透過，這是因為光源向量的方向是垂直於光行進的方向且是各方向皆有，當光通過 polarizer 後，將會使光的向量偏向（光僅能讓左右方向的分量通過）。此道偏光通過等向性液體後，光的向量仍維持原來的方向，再通過 analyzer 時，因兩片偏光片相差 90 度（光僅能讓上下方向的分量通過），故此道偏光無法透過 analyzer 到達目鏡，所以看到的是一片黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過而呈現某種光學紋理。

3.互溶性測試 (Mutual miscibility tests) :

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

4.PXRD (Powder X-ray diffractometer) :

可以對液晶相分子 3-D 排列的進一步資料，粉末 X-ray 繞射儀是必備的工具，尤其對層列型液晶而言，如 SmA 相為所有層列液晶相中最不規則者，因其層內分子結構並不具有規則性排列，故其 X-ray 繞射圖只在小角度區域顯現層列結構的繞射峰，而大角度的區域則為分散的繞射峰。除此之外，因 SmC 是 SmA 的傾斜液晶相，因此可利用變溫 X-ray 繞射儀測量其液晶層厚度(d-spacing) 與溫度是否有相依性，而決定是否為 SmC 相；若為 SmC 相，配合液晶分子的理論長度，就可約略計算出該 SmC 相其傾斜角度^[4]。

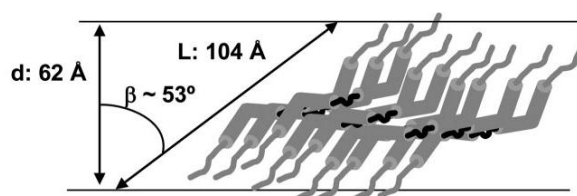


Fig.1-2-5.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-3 香蕉型液晶

1-3-1 香蕉型液晶簡介

香蕉型液晶分子是近年來新發現具有光電性(鐵電性、反鐵電性)的液晶分子。這類分子由於具有獨特的彎曲形狀。表現出不同于棒狀分子的液晶性能，儘管分子本身不含特別基團。但其極性排佈形成鐵電性(反鐵電性)，而且有很高的自發極化值。

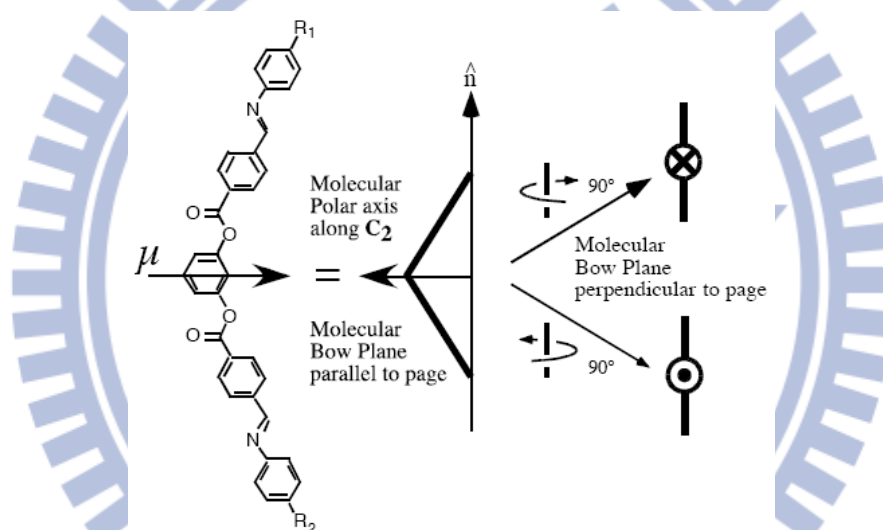


Fig.1-3-1.1 圖解典型非旋光性彎曲型分子

1996年，Niori^[5]首先報導非旋光性彎曲型液晶分子，具有鐵電行為，震驚整個液晶研究界，推翻了形成鐵電液晶相，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）觀念。發展至今，香蕉型液晶分子在材料科學與超分子化學領域都已佔有一席之地。彎曲型液晶分子，其彎曲結構能緊密堆疊排列(如 Fig.1-3-1.1 所示)，進而限制分子旋轉，分子生成另一新型

態液晶相。這些新型液晶相以 Bent-core 和 Banana-shaped 的開頭字母 B 命名，分別為 B₁、B₂、B₃.....B₇，各相之間主要區別乃依光學紋理及 X-Ray 繞射為基礎，B₁相為管柱狀堆疊（Column stacking），B₄相層與層間為扭轉結構，故稱 TGB（Twisted grain boundary），其餘液晶相為薄層狀（Lamellar）結構。

總體而言，分子如此緊密堆疊排列，在層與層之間引導出極化秩序（Polar order）。再者有些液晶相甚至展現超分子旋光性（Supramolecular chirality），可藉由電場或含旋光性配向層調控左右旋切換。

1-3-2 香蕉型液晶分子設計

香蕉型液晶分子偶極與旋光性，主要取決於分子化學結構與分子間互相作用力。然而構成彎曲型分子基本架構，如 Fig.1-3-2.1 所示。

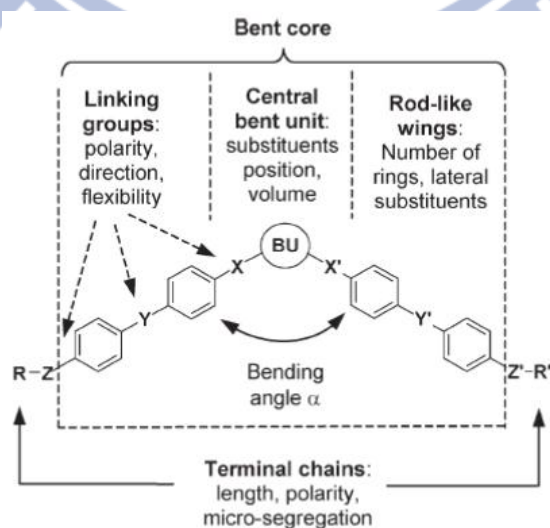


Fig.1-3-2.1 彎曲分子的基本架構

1. Central bent unit (BU)：液晶硬段所在，典型 1,3 取代苯環、2,6 取代吡啶、2,7 取代萘環及 1,3 取代雙苯環等。
2. Rod-like wings：液晶硬端總環數多寡，及硬端側邊取代基。
3. Linking group：為連接中心硬端(BU)與二邊 rod-like wings 連接基，則形成液晶分子彎曲角度(Bending angle)為 120° ，一般常見連接基有酯基、Schiff 鹼基、雙鍵、單鍵、 CH_2O 、 COS 或 $\text{N}=\text{N}$ 等。
4. Terminal chains：末端軟鏈段所在，其長度決定液晶相結構。

1-4 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶

1-4-1 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) 可以構築多種超分子液晶^[6]。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等^[7]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^[8]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^[9]，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^[10]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。

1-4-2 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)^[11]，如 Fig.1-4-2.1 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^[12]如 Fig.1-4-2.2 所示

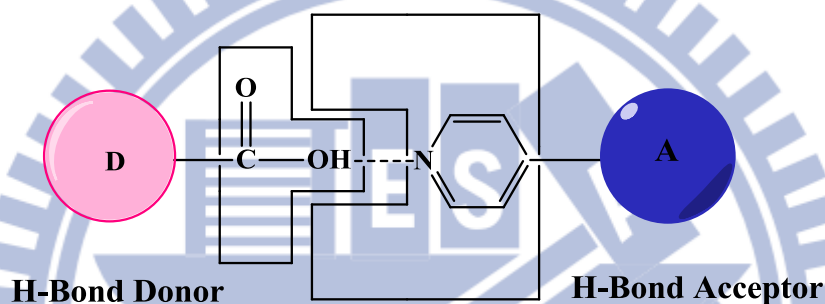


Fig.1-4-2.1 氫鍵型液晶示意圖

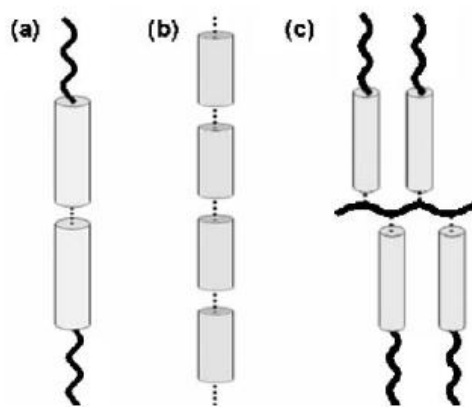


Fig.1-4-2.2 超分子液晶結構示意圖

(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鏈相接。

1-5 藍相液晶

1-5-1 藍相液晶的簡介

在 1888 年奧地利植物學家 Reinitzer 觀察膽固醇苯甲酸酯時就已發現藍色的霧相^[1]，後來經過證實就是藍相。但是由於其溫寬特別窄並且沒有雙折射的現象，非常不容易被觀察到。而近期時代科技的進步，社會上大尺寸、高解析度的顯示器的問世，提高了液晶材料在顯示上的應用要求，特別著重在應答速度上。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，韓國大廠 Samsung 推出藍相液晶模式顯示器後，再次開啟了人們對藍相液晶的認識與關注，而近年藍相液晶材料最熱門的液晶研究主題之一。



Fig. 1-5-1.1 藍相紋理圖

1-5-2 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^[13-15]，由低溫至高溫依序為 BPI、BPII、BPIII。而藍相液晶的排列又可細分為三種，分別為 BPIII 非晶態 (amorphous)、BPII 簡單立方 (simple cubic) 和 BPI 體心立方 (body center cubic) 結構 (Fig.1-5-2.2 所示)。

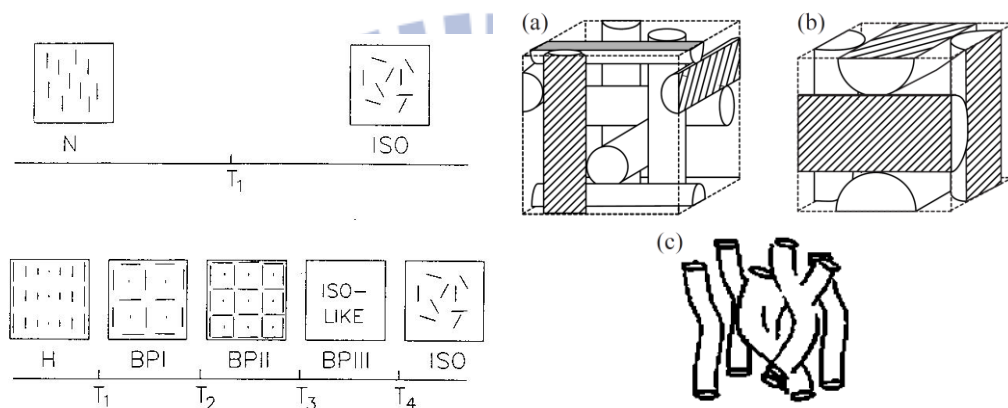


Fig.1-5-2.2 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間(左)。

(a) BPI, (b) BPII 的晶格結構(右)。

因為藍相的自組裝三維週期結構，且晶格週期大小約數百奈米，所以具有可見光 Bragg 反射的特性。藍相的電場效應一直引起眾人的興趣。在電場的影響下，會改變的包括晶格或分子的指向改變、晶格的變形、相轉換等。除此之外，藉由電場引導出藍相雙折射性的效應，也在最近被廣泛的討論。使用藍相模態的顯示器跟目前的液晶顯示器相比，具有不需要配向膜以及超高速的反應時間等優點。

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，不論是哪種藍相 (BPI、

BPII、BPIII 三種液晶相) 均為 isotropic 狀態，所以在 cross-polarizers 下的液晶 cell 是為暗態；當施加電場 (on state) 時，由於藍相 isotropic 的排列狀態被電場破壞，變成膽固醇相的螺旋排列，此時是為類似 TN cell 內的螺旋向列相排列，所以在液晶 cell 內是為亮態。由此可知，在 IPS 模組的電壓驅動下，藍相液晶顯示器是種常態 (off state) 為暗態的液晶顯示器，而這類型的液晶顯示器具有超高快速應答的特點，最快可到達幾毫秒之等級。

在早期，藍相的溫度範圍狹窄 (1-2 °C) 一直是藍相的重大缺點，可是近幾年來的研究，可以調配不同比例的反應型單體，在藍相的溫度範圍內透過照光聚合之方式，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。

1-5-3 藍相液晶分子設計

在文獻的搜尋中我們可發現，要具有藍相的液晶分子大致上都具備幾個結構上的要素：1.有芳香環的硬端。2.旋光中心之軟端結構。3.側向極性等要素。在分子組成上，有單分子結構、雙分子 (兩硬段

中間以軟段相連) 結構、或添加摻雜體 (chiral dopant) 等多樣化的結構產生。

1-5-4 彎曲型藍相液晶

Nakata^[16]等人以 nematic liquid crystal (NLC) ZLI-2293 摻入具有旋光性的 MLC6248 當 host，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。但是添加非旋光性的棒狀型液晶 (TBBA) 卻無法誘導出藍相。(YR21 表示滲入 21.04% MLC6248)

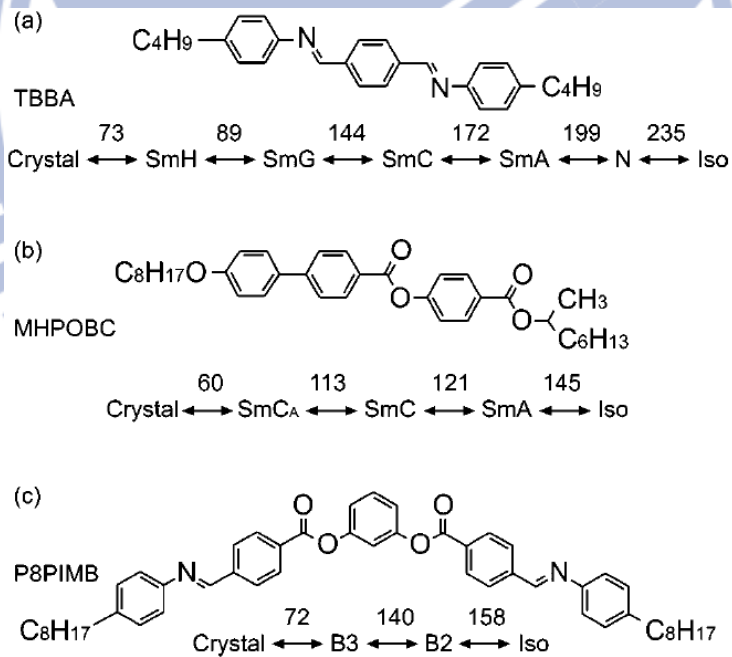


Fig. 1-5-4.1 (a)TBBA (b)MHPOBC (c)P8PIMB 結構與單一結構的溫寬

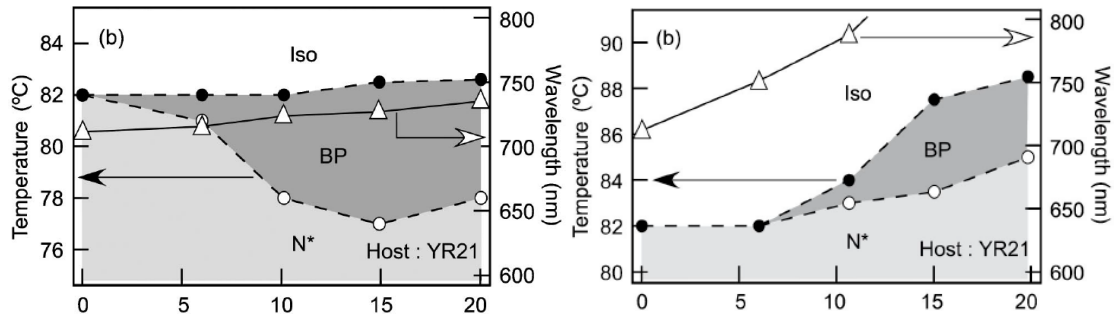


Fig.1-5-4.2 P8PIMB/YR21(左) MHPOBC /YR21(右)相圖與反射波長

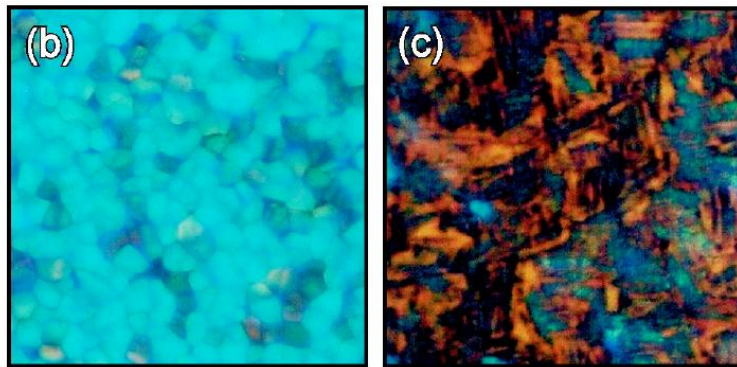


Fig.1-5-4.3 15% P8PIMB/YR21 POM 圖 (b)BPII(81 °C) (c)BPI(79 °C)

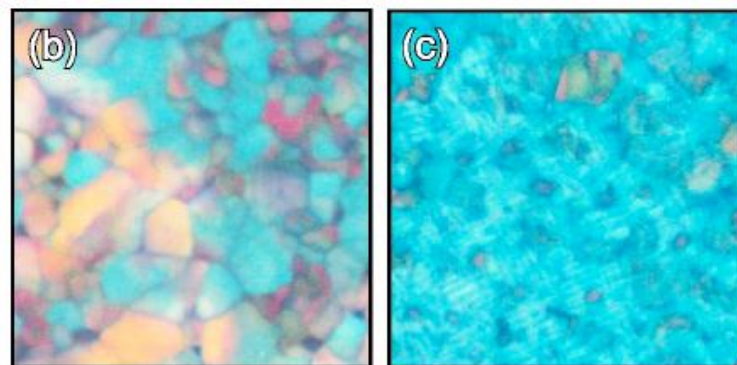


Fig.1-5-4.4 15% MHPOBC/YR21 POM 圖 (b)BPII(86°C) (c)BPI(84°C)

2010年中國大陸 Zhigang Zheng^[17] 等人發展出以 Oxadiazole 為頂點的彎曲型分子摻入以 67.2 wt% NLC(SLC-9023)和 32.8wt% 具有旋光性的 R811 為 host 的液晶材料，成功的獲得最高 29 °C 溫寬的藍相。

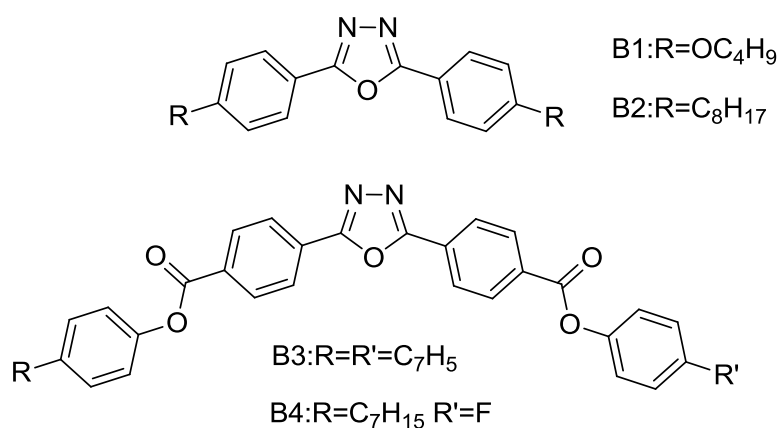


Fig.1-5-4.5 兩種 Oxadiazole 結構

Sample	N*LC (93 wt%)	Dopant (7 wt%)	T _{iso-BP} (°C)	T _{BP-N^a} (°C)	Range (°C)
D1	67.2 wt%	B1	80.9	70.3	11
D2	NLC+	B2	80.4	72.2	8
D3	32.8 wt%	B3	82.5	53.4	29
D4	R811	B4	82.3	59.5	23

Fig.1-5-4.6 液晶摻彎曲分子後的相變溫度

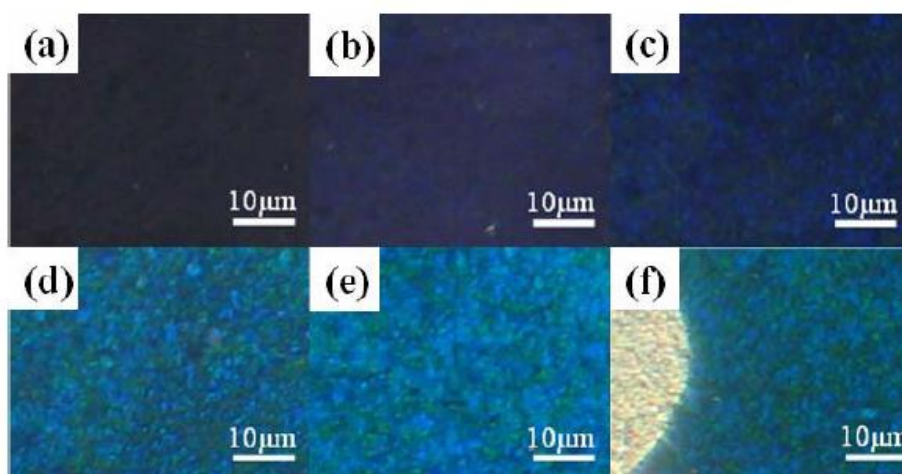


Fig.1-5-4.7 Sample D3 POM 圖(a) Isotropic at 82 °C (b) BPIII at 79 °C
 (c) BPI at 76 °C (d) 67 °C (e) 56 °C (f) BPI to N*LC at 53 °C

同樣在 2010 年，Kikuchi^[18]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。

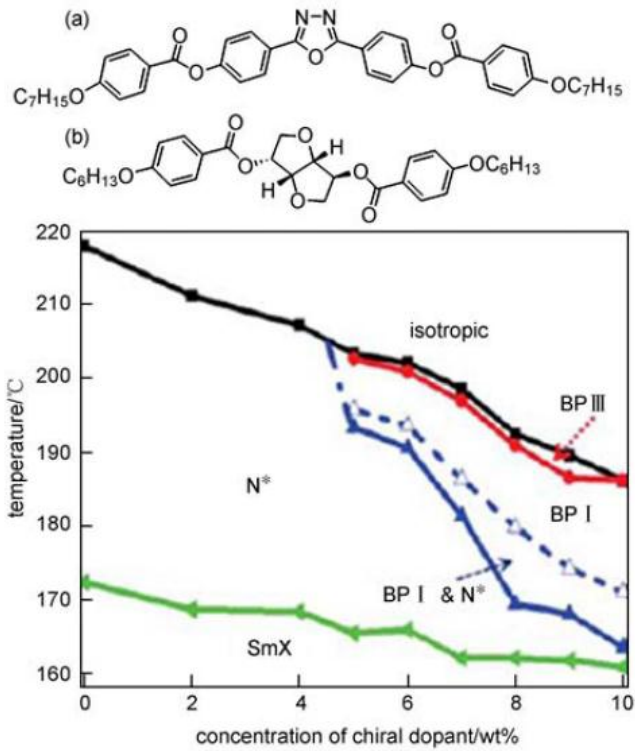


Fig.1-5-4.8 (a)彎曲狀分子 (b)旋光摻雜體 及其相圖

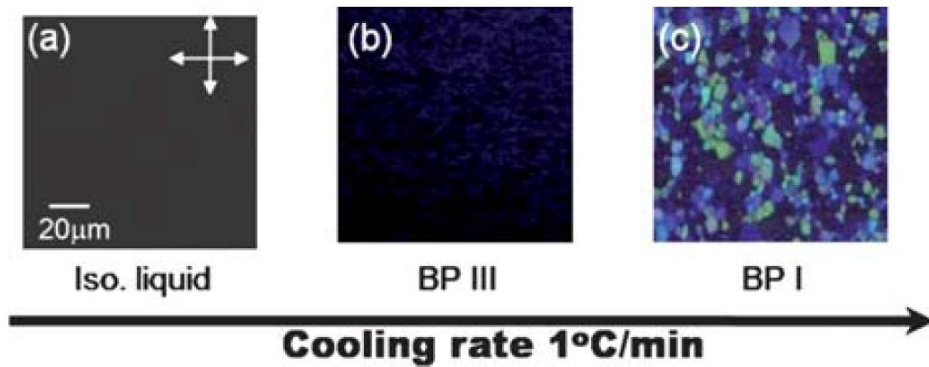


Fig.1-5-3.9 POM 圖 mixture with 8wt% of chiral dopant

(a) Isotropic (b) BPIII (c) BPIII to BPI

1-5-5 超分子藍相液晶

對超分子而言，由 Huai Yang^[19]團隊所開發出的含旋光中心及側向極性氟的苯環酸分子，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 °C (Fig.1-5-4.1-2)。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。

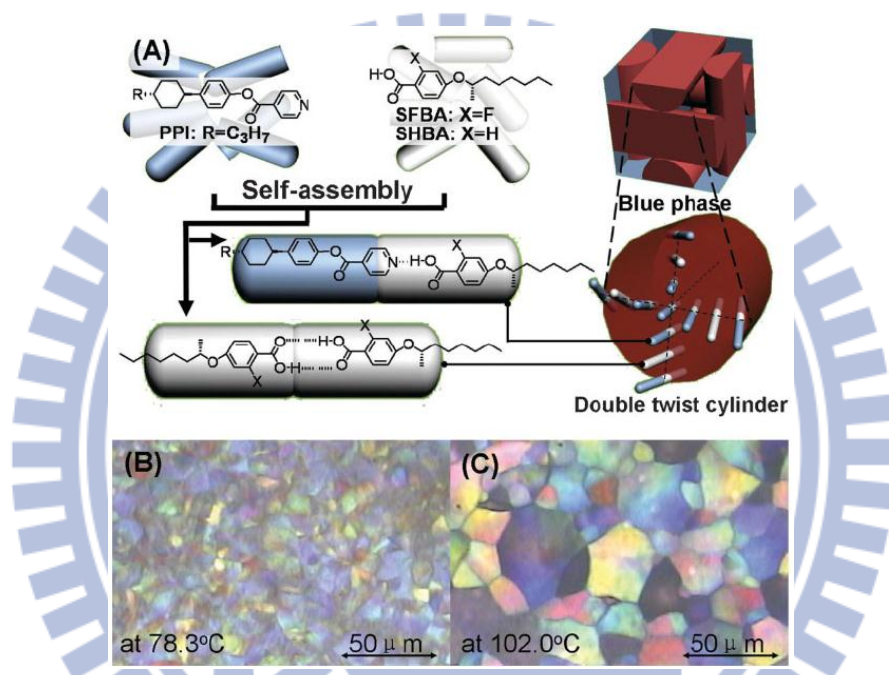


Fig.1-5-5.1 (A)形成 BPII 結構；POM 圖 BPII (B) (SFBA)₂-PPI (C) SFBA-PPI with 10mole% S811

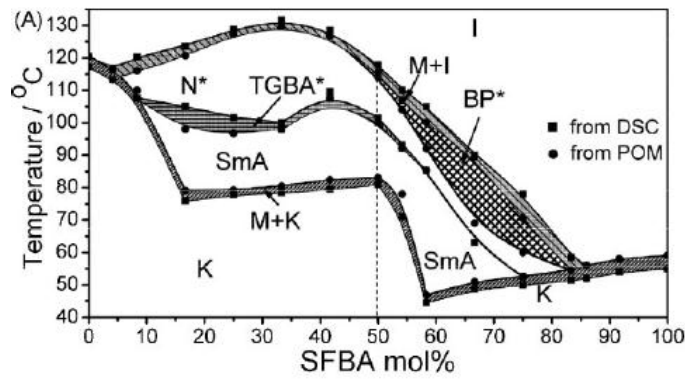


Fig.1-5-5.2 PPI vs.SFBA mol% 相圖

1-5-6 雙分子藍相液晶

2005 年英國劍橋大學的 Coles^[20] 等人在 Nature 發表了一篇文章充分顯示對稱雙分子 (symmetric dimer) 結構在藍相液晶溫寬的潛力，在添加 BDH1281 旋光摻雜體 (chiral dopant) 後藍相溫寬可達約 40 °C 的範圍，並且其溫度範圍首次涵蓋了室溫範圍 (16 - 60 °C)。

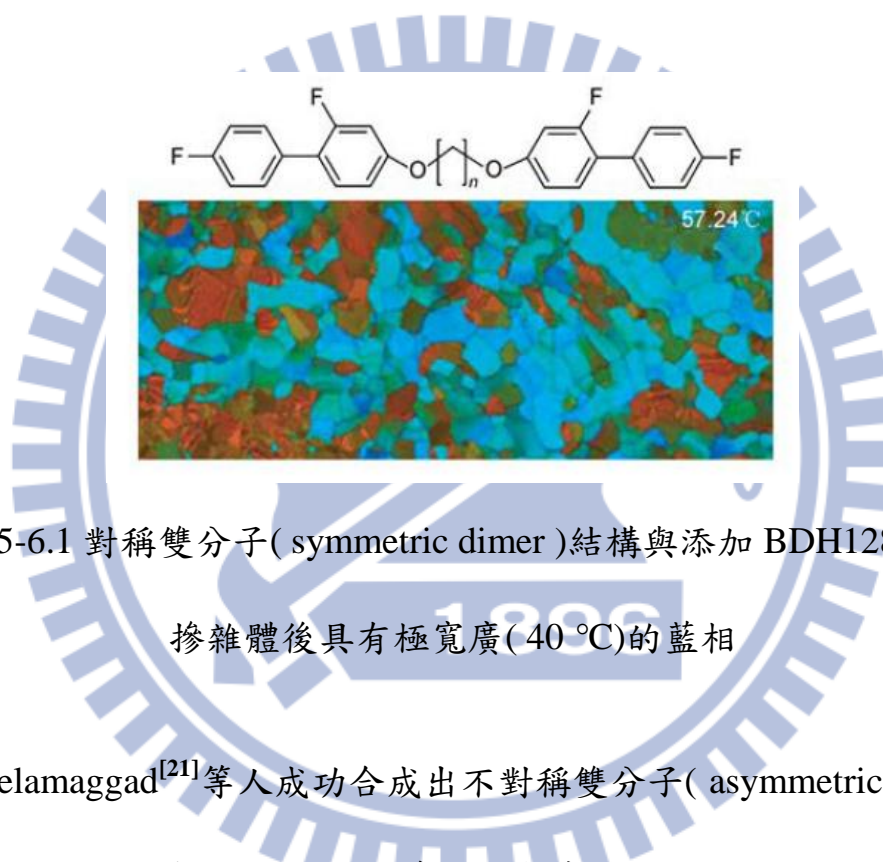


Fig.1-5-6.1 對稱雙分子 (symmetric dimer) 結構與添加 BDH1281 旋光摻雜體後具有極寬廣 (40 °C) 的藍相

Yelamagad^[21] 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。

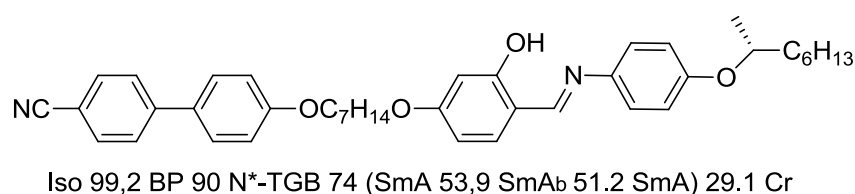


Fig.1-5-6.2 不對稱雙分子結構具有藍相液晶相。

近幾年來，由日本 Yoshizawa^[22-25] 團隊的研究中，開發出多種 T

型 (T-shaped) 的藍相液晶分子 (Fig.1-5-6.3)，這系列的 T 型分子中 (單一成份中) 最寬廣的藍相溫度範圍約 13 °C。

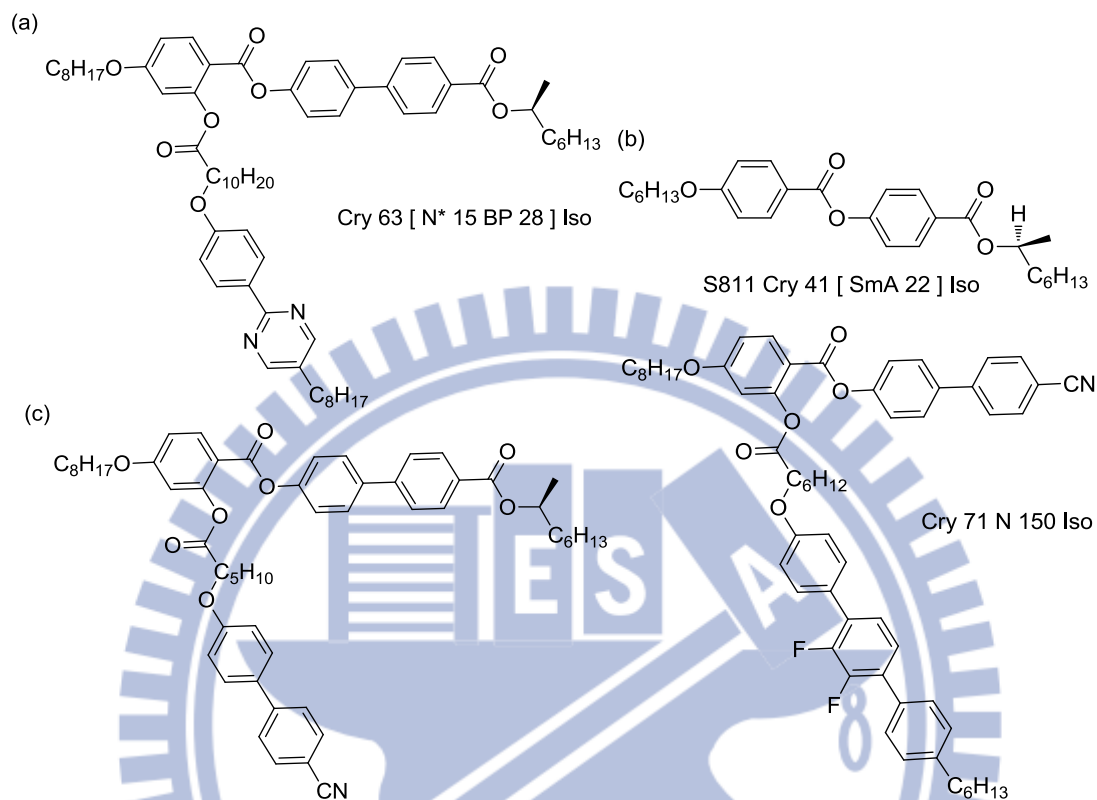


Fig.1-5-6.3 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子。

1-5-7 U-Shape 藍相液晶

2005 年 Yoshizawa^[26] 等人在研究聯萘二酚類 U 型三分子液晶發現當間隔碳數為奇數時，只可觀察到膽固醇相。而當碳數更改為偶數時，可觀察到藍相，而最寬的藍相可有 10 °C 的溫寬。

而 Yoshizawa^[27] 等人又在 2009 年發展了一個溫度範圍寬達到 30 °C 藍相的聯萘二酚類 U 型三分子液晶結構。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。

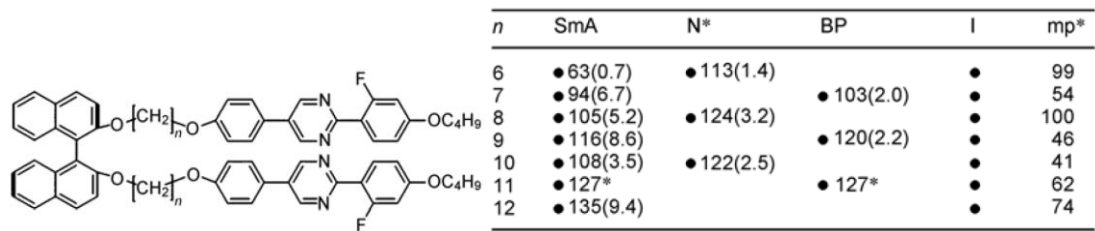


Fig.1-5-7.1 三分子中軟段碳數為偶數時，可觀察到藍相的結構

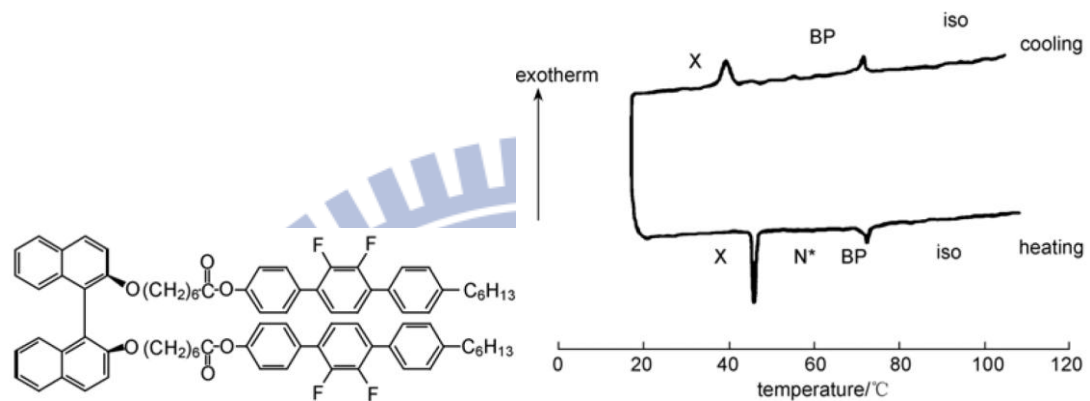


Fig.1-5-7.2 單支溫寬可達 30 °C 的 U 型藍相液晶分子結構及相圖

1-5-8 高分子網狀結構穩定藍相

1993 年, Kitzerow^[28] 將含旋光中心及不含旋光中心的丙烯酸酯類液晶單體混合, 可觀察到藍相 (如 Fig.1-5-8.1)。並且經過混合不同比例, 可觀察到 BPI、BPII 和 BPIII。當這些混合物經過照光聚合後, 可將藍相的溫度降至室溫或是更低溫, 可知藍相結構排列可被聚合物網穩定下來。

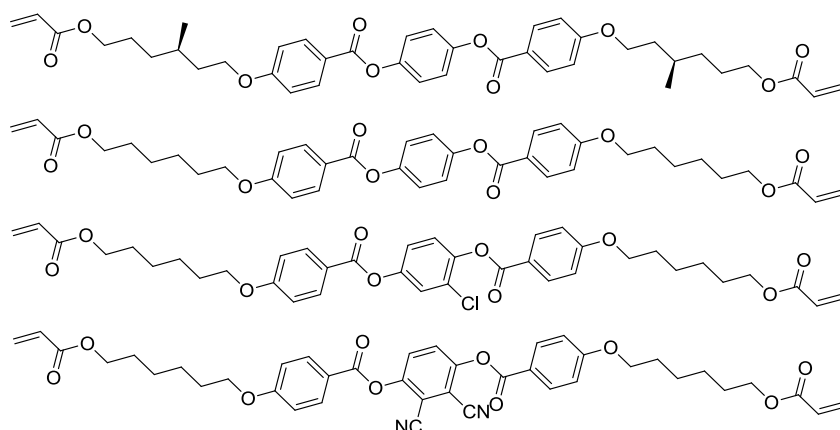


Fig.1-5-8.1 含旋光中心及不含旋光中心的丙烯酸酯類液晶單體結構

添加不同比例的反應型單體在藍相溫度範圍內照光聚合，一篇發表在 *Nature Materials* 的論文^[29]中提到，藉由調配藍相液晶組成中適當比例的反應型單體、光起始劑、及旋光摻雜體 (chiral dopant)，利用照光聚合的方式可以將原本約 7 °C 的藍相溫度範圍擴充到大於 60 °C 以上的溫寬 (如 Table 1-5-8.1 在藍相溫度範圍內照光聚合，可擴大藍相液晶溫度範圍)。

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

Sample no.	Monomer (mol%)		Initiator (mol%) DMPAP	Liquid crystal (mol%)		Chiral dopant (mol%) ZLI-4572	Transition temperature (K)		ΔT^a (K)
	EHA	RM257		JC-1041XX	5CB		N [*] -BP	BP-Iso	
1	0	0	0	48.19	47.37	4.44	330.7	331.8	1.1
2	2.37	1.51	0.19	45.08	45.79	5.06	319.5	326.3	6.8
3	3.99	2.60	0.33	44.74	43.44	4.89	<260	326.4	>60
4	5.76	3.66	0.47	42.73	42.54	4.85	<260	326.4	>60
5	6.81	4.33	0.58	39.73	43.69	4.87	<260	327.0	>60
6	4.11 ^b	2.00	0.38	44.40	43.89	5.22	<260	326.2	>60
7	4.00 ^c	2.03	0.34	44.12	44.32	5.17	318.0	326.2	8.2
8	3.60 ^d	0.19	0.19	46.64	44.37	5.01	329.0	330.8	1.8
9	2.76 ^d	1.14	0.20	46.18	44.67	5.01	327.7	329.8	2.1
10	1.16 ^d	2.67	0.21	45.58	45.35	5.04	328.2	329.9	1.7

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

Table 1-5-8.1 在藍相溫度範圍內照光聚合可擴大藍相液晶溫度範圍

高分子穩定化液晶 Polymer-Stabilized Liquid Crystal (PSLC)，將少量高分子分散於液晶中，高分子濃度通常在 5% 以下，因高分子濃度很低所以與液晶間的折射率差異非常小。使用高分子網狀結構擴大藍相溫度範圍，是由於高分子所形成的網狀結構可以穩固住藍相液晶的三維光子晶體結構，有相關研究^[30]指出在 FLC3B2C (Fig.1-5-8.2) 中加入雙官能基高分子 HDDA (Fig.1-5-8.3) 控制溫度於藍相下進行高分子聚合反應，則藍相溫度可有效的擴張為 13.5 °C。

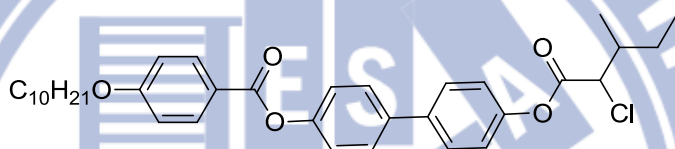


Fig.1-5-8.2 FLC3B2C

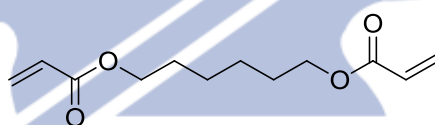


Fig.1-5-8.3 HDDA

一般使用 PSLC 方法是藉著高分子結構控制液晶區域 (domain) 凝聚結構及固定液晶排列方向，例如以高分子來固定藍相液晶；因為當高分子照光聚合後所形成的立體網狀結構 (crosslinked network) 時，高分子鏈可以穿過藍相液晶晶體結構中的 disclination line 藉此穩固住藍相液晶的液晶型態^[29] (Fig.1-5-8.4)。

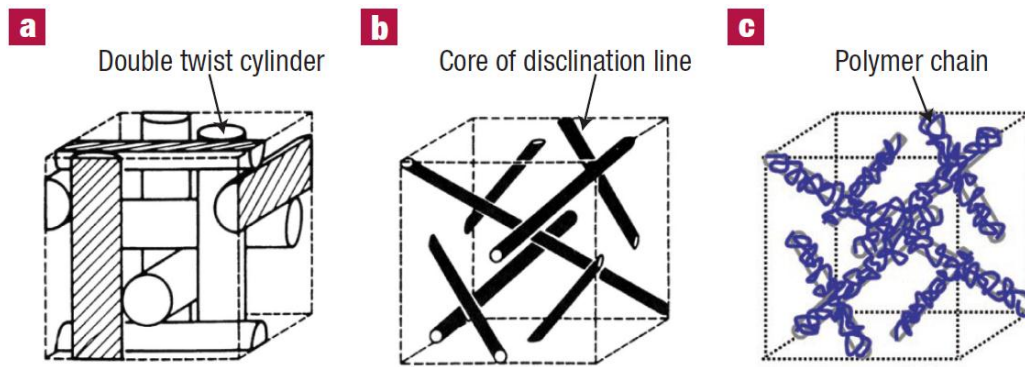


Fig.1-5-8.4 (a)藍相液晶的三維光子晶體結構 (b)藍相液晶結構中 disclination line (c)高分子鏈穿過藍相液晶結構中的disclination line

1-6 研究動機與方向

本論文實驗之目的為：

- (1).以氫鍵與 dimer 為主設計出具前瞻性的藍相液晶材料。
- (2).不對稱香蕉型分子 (bent-core with rod) 的藍相液晶材料。
- (3).期望能開發出溫寬廣可涵蓋室溫的藍相液晶。

合成設計上我們規劃了三大方向，其中包含了：

- (1).以 dimer 的為基礎與氫鍵為基礎，設計出不對稱香蕉型分子 (bent-core with rod)。
- (2).在 dimer 軟段中掌性結構的加入。
- (3).在酸分子側鏈中，加上 F 的官能基和軟段上掌性結構的加入。



Fig.1-6-1.1不對稱香蕉型分子 (bent-core with rod)

本論文歸劃的目標分子整理如下：

H-bond acceptor

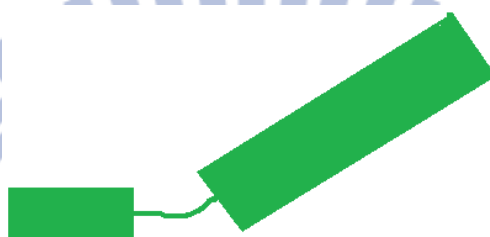


Fig.1-6-1.2 CN 聯苯 dimer 吡啶示意圖

Name	結構
II	
III	
II*	

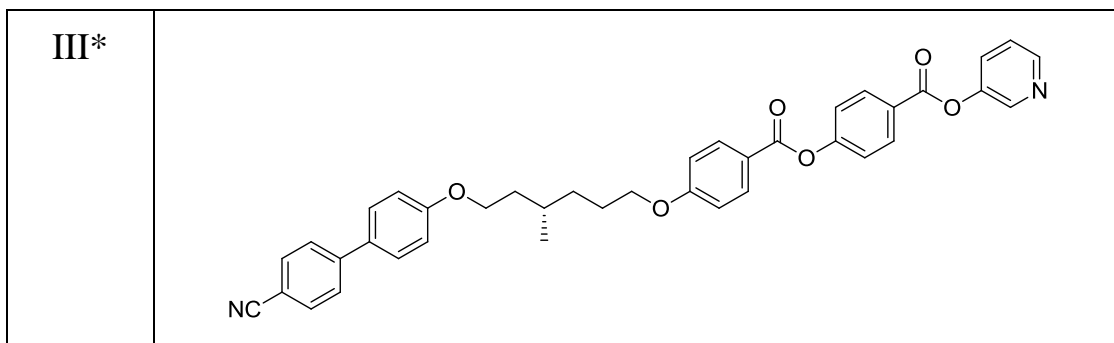


Table.1-6-1.1 規劃 CN 聯苯 dimer 吡啶結構

H-bond donor

Fig.1-6-1.3 羧基分子示意圖

Name	結構
A1F*	
A2F*	
A3F*	
A1*	

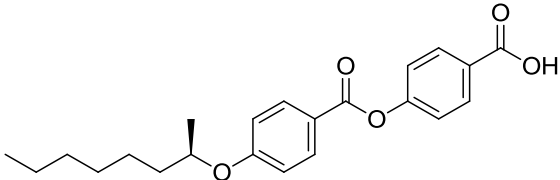
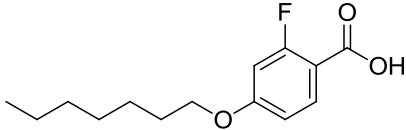
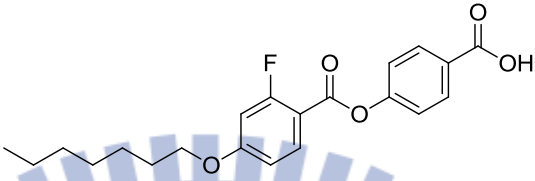
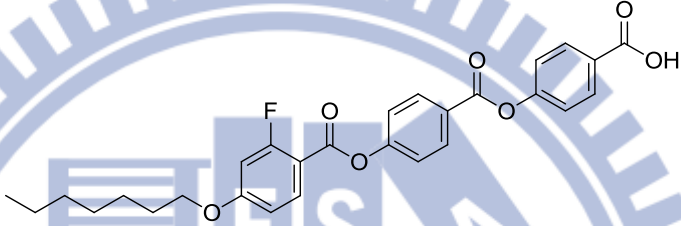
A2*	
A1F	
A2F	
A3F	

Table.1-6-1.2 規劃羧基分子結構

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。

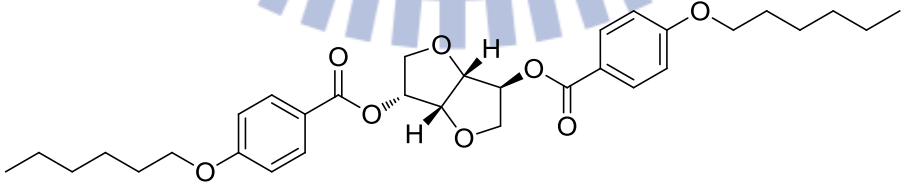
Chiral dopant
ISO60BA


Table.1-6-1.3 Chiral dopant 分子結構

摻雜流程

1. 利用高精度天平取液晶主體和混摻物，使各配方總重量約 20 mg 即可。將各混摻物以 THF 與 CH_2Cl_2 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。
2. 將各混合好之混摻物溶液置於加熱台上，以 75°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。





2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate (K_2CO_3)	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide (KOH)	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	2.5 L	Aldrich
BBr_3	100 g	ACROS
Bromine	100 g	Alfa Aesar
Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD)	100 g	ACROS
Triphenyl phosphine, 99%	1 Kg	ACROS
Benzyl 4-hydroxybenoate	100 g	Aldrich
Methyl-4-hydroxybenoate	500 g	TCI
(S)-(+)-2-Octanol	5 g	Alfa Aesar
2-Fluro-4-methoxyacetophenone	100 g	Alfa Aesar
(S)-(-)- β -Citronellol	100g	SAFC
Cabon tetrabromide, 98%	100g	Alfa Aesar
4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl	25g	TCI

3-hydroxypyridine	50g	Alfa Aesar
Sodium borohydride	100g	Alfa Aesar

Table.2-1.1 實驗藥品

實驗所需溶劑種類如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Acetonitrile	4 L	TEDIA
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
<i>n</i> -Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran	4 L	Mallinckrodt Chemicals
Toluene	4 L	GRAND
Triethylamine (Et ₃ N)	4 L	ACROS

Table.2-1.2 實驗溶劑

無水之 THF 以金屬鈉乾燥；無水之 Dichloromethane 則以 CaH 乾燥，使用前再煮沸蒸餾而得。

2-2 實驗儀器

1、真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

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

型號：Bruker AC-300 型

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

3、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

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

型號：TA Q10 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品，秤重在 1.5~5.0 mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。Krigbaum 根據液晶聚合物的焓值 (enthalpy) 而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在

0.35~0.85 kcal/mol，而層列型液晶焓值在 1.5~5.0 kcal/mol 間，但這些數值也只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。

DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之種類（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器，例如：偏光顯微鏡（POM），X-ray 繞射等。

5、偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope, POM)

型號：LEICA DMLP

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

6、傅立葉紅外線光譜儀 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum One 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。

7、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

8、高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

9、超音波洗淨器

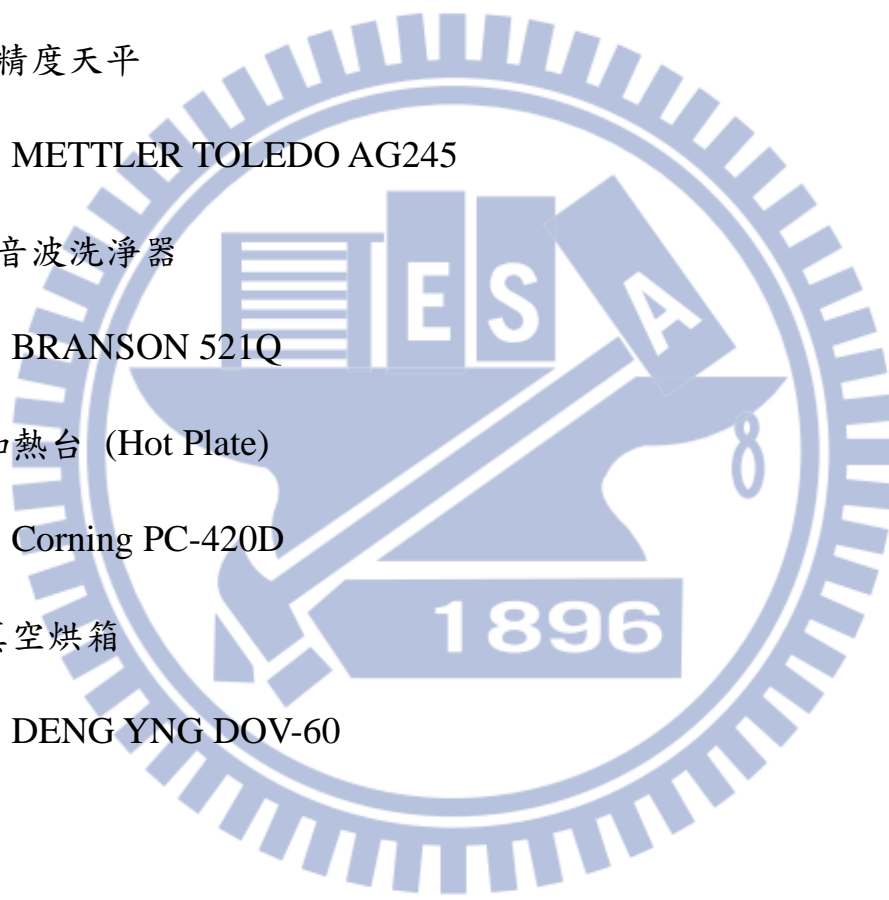
型號：BRANSON 521Q

10、加熱台 (Hot Plate)

型號：Corning PC-420D

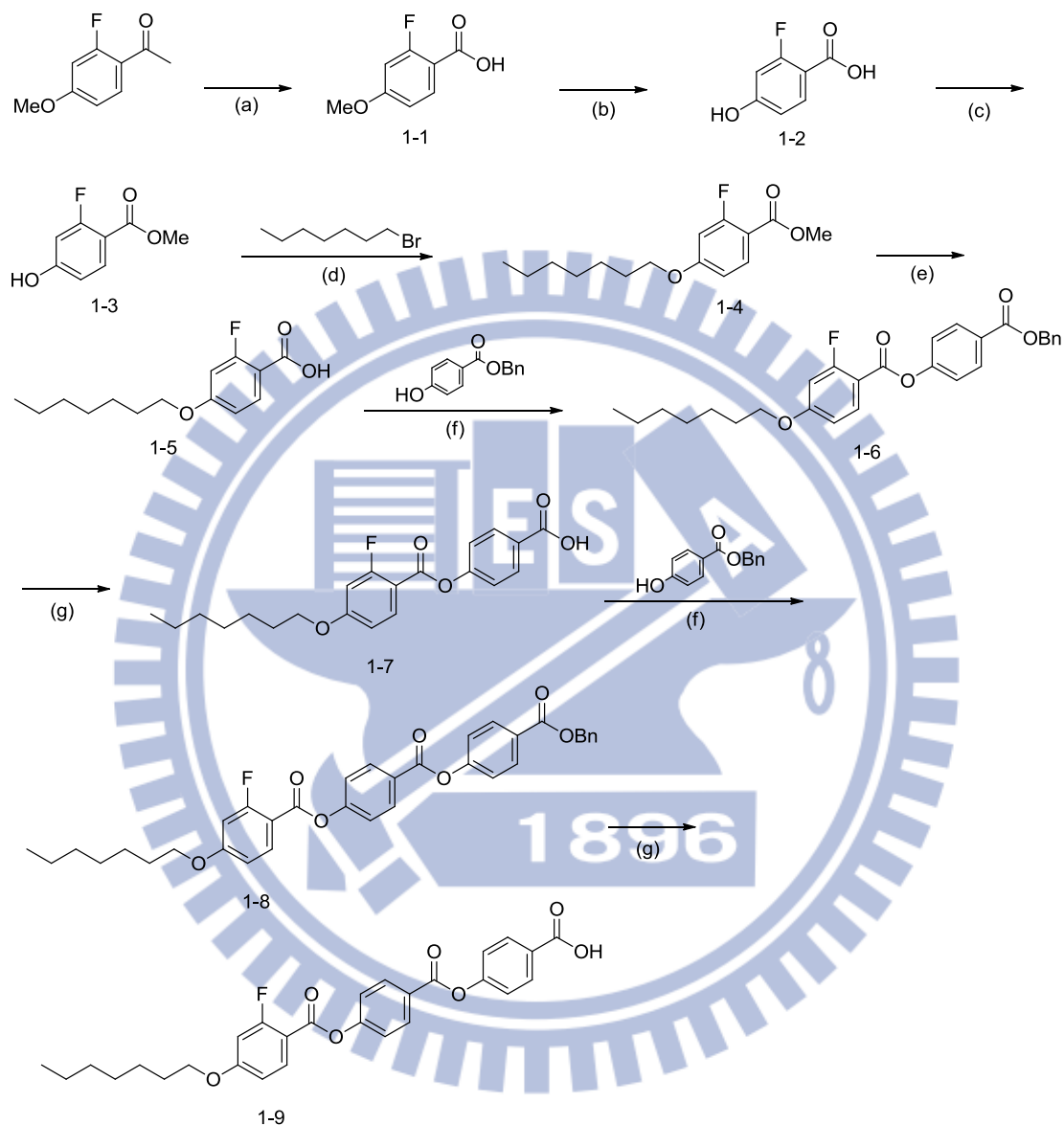
11、真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

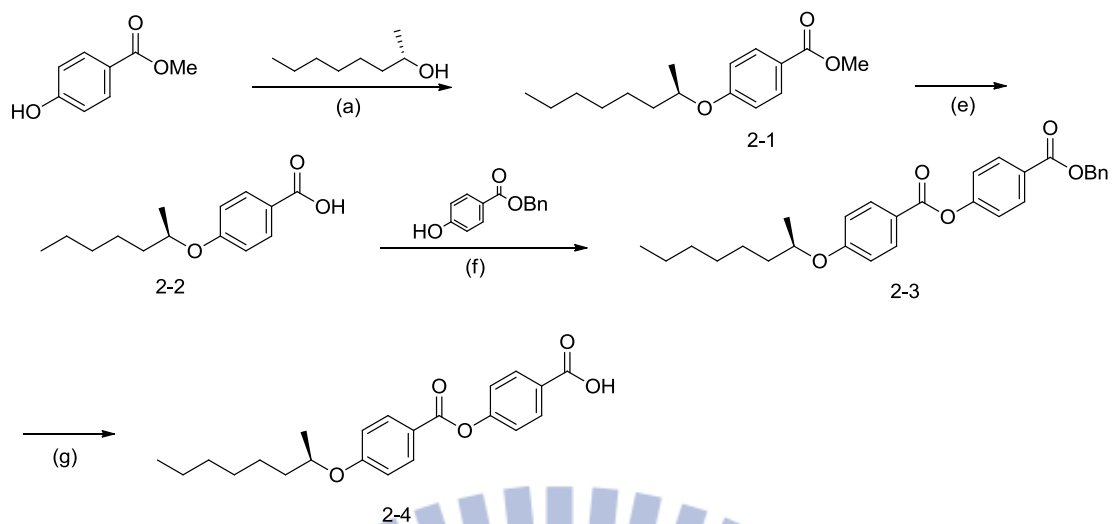


2-3 合成步驟總流程

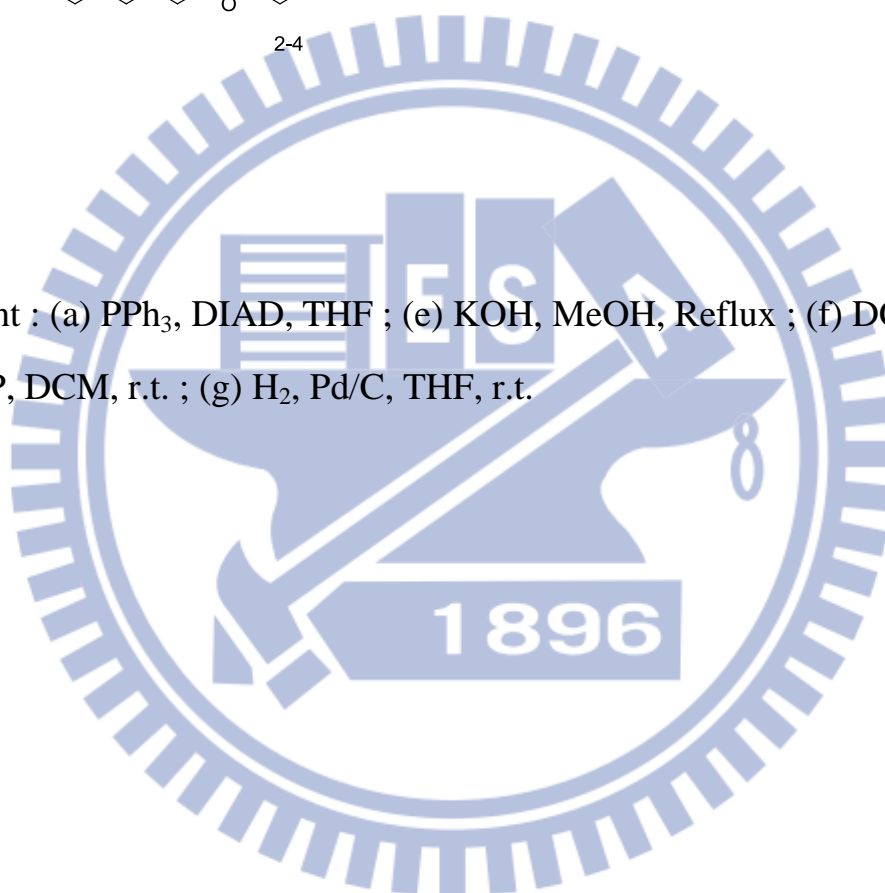
Scheme I

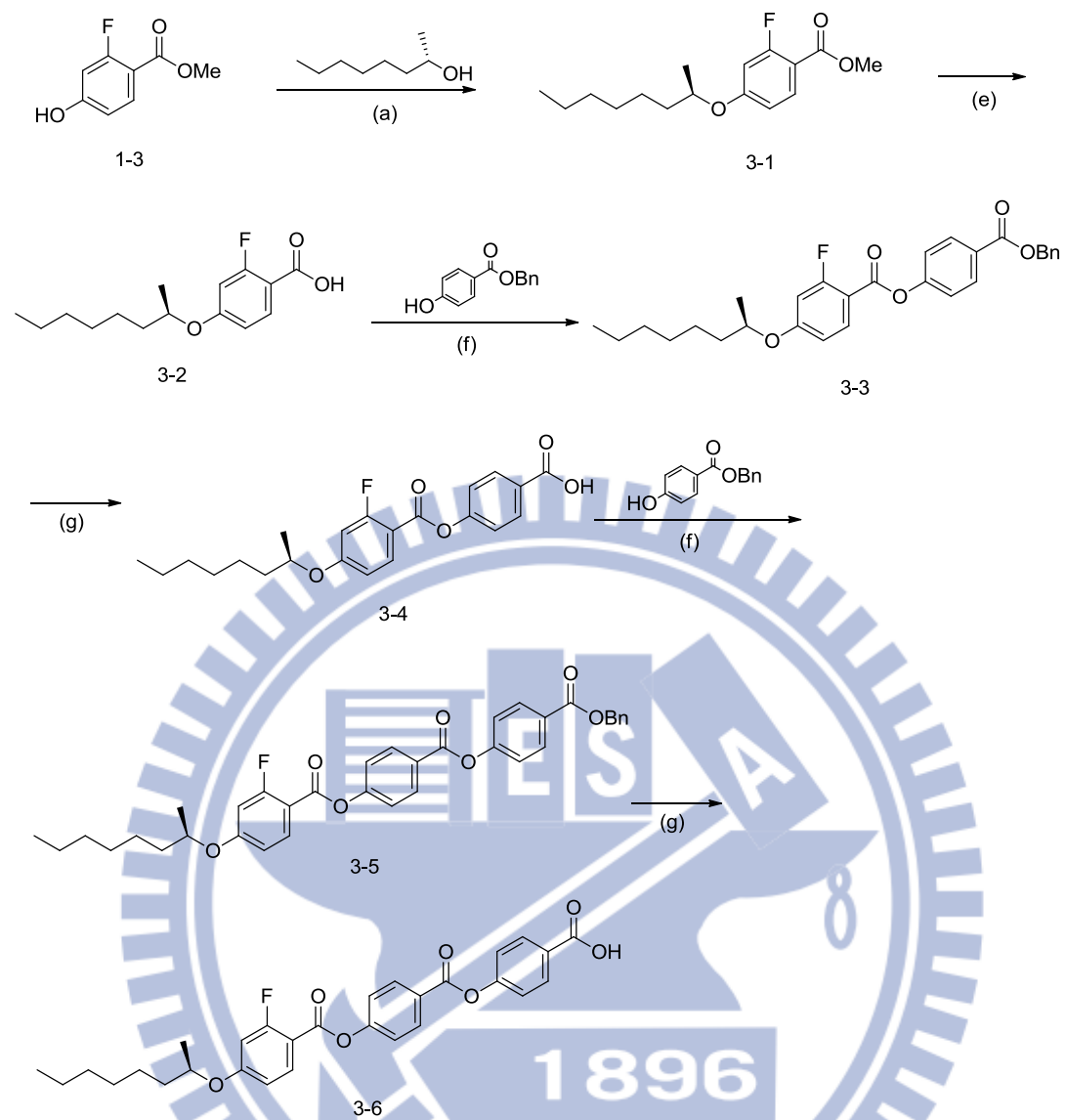


Reagent : (a) Br_2 , NaOH, 1,4-Dioxane, $0\text{ }^\circ\text{C}$; (b) BBr_3 , DCM, r.t. ;
(c) H_2SO_4 , MeOH, Reflux ; (d) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux ; (e) KOH,
MeOH, Reflux ; (f) DCC, DMAP, DCM, r.t. ; (g) H_2 , Pd/C, THF, r.t. ◦



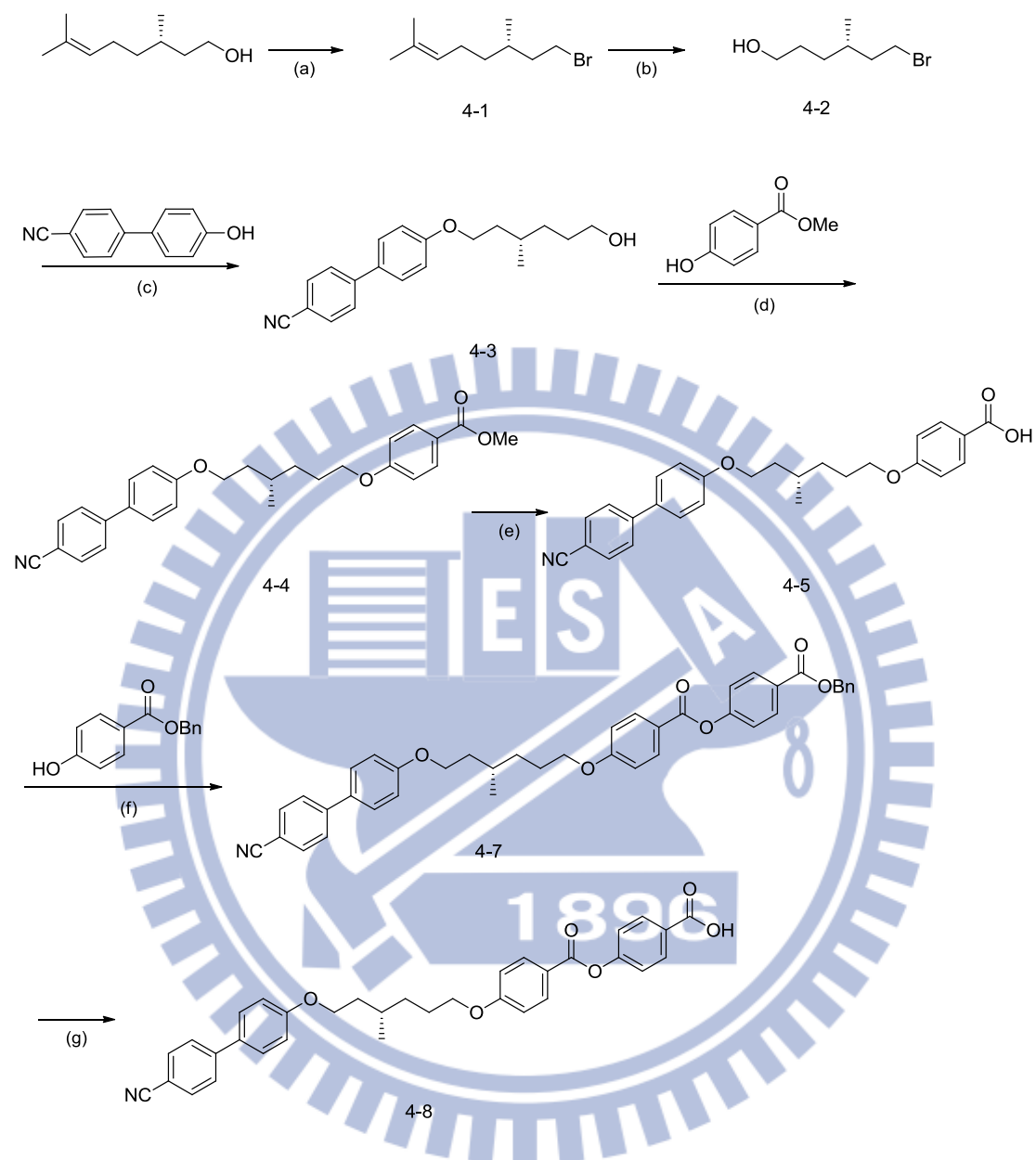
Reagent : (a) PPh_3 , DIAD, THF ; (e) KOH, MeOH, Reflux ; (f) DCC, DMAP, DCM, r.t. ; (g) H_2 , Pd/C, THF, r.t.



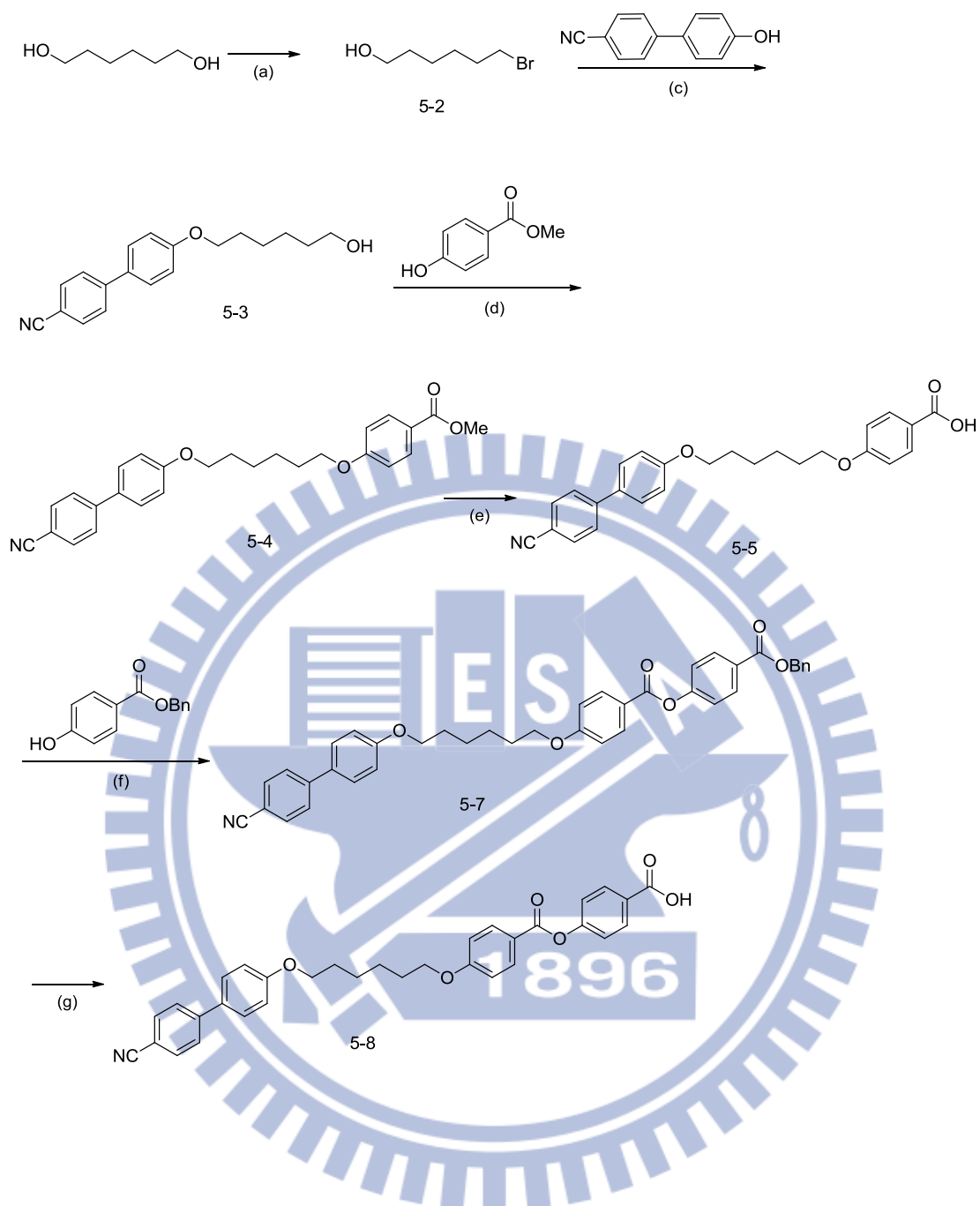


Reagent : (a) PPh_3 , DIAD, THF ; (d) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux ; (e) KOH, MeOH, Reflux ; (f) DCC, DMAP, DCM, r.t. ; (g) H_2 , Pd/C, THF, r.t.

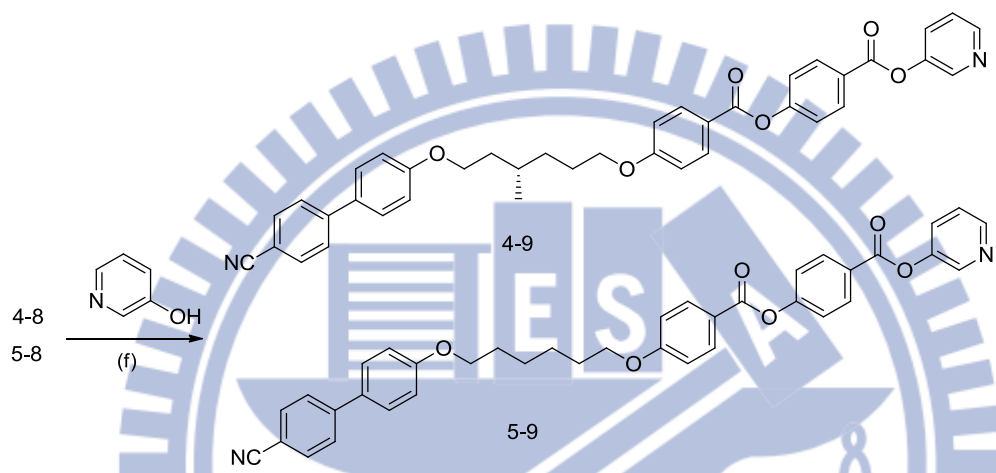
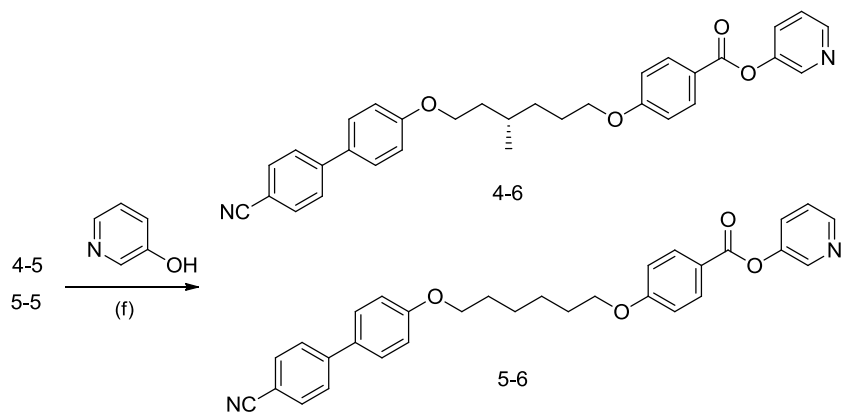
Scheme II



Reagent : (a) CBr_4 , PPh_3 , DCM, r.t. ; (b) O_3 , NaBH_4 , MeOH, -15°C ; (c) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux ; (d) DIAD, PPh_3 , THF, 0°C ; (e) KOH, MeOH, Reflux ; (f) DCC, DMAP, DCM, r.t. ; (g) H_2 , Pd/C, THF, r.t. °



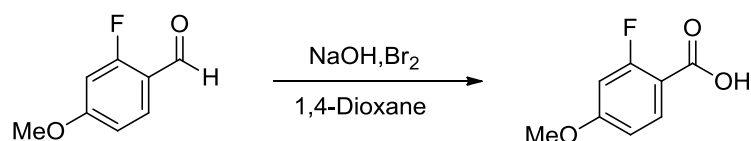
Reagent : (a) HBr, toluene, Reflux ; (c) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux ; (d) DIAD, PPh_3 , THF, $0^\circ C$; (e) KOH, MeOH, Reflux ; (f) DCC, DMAP, DCM, r.t. ; (g) H_2 , Pd/C, THF, r.t. °



Reagent : (f) DCC, DMAP, DCM, r.t. °

2-4 合成步驟

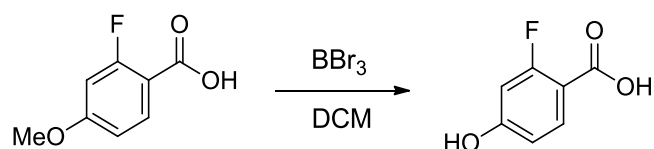
2-fluoro-4-methoxybenzoic acid, 1-1



將化合物 2-fluoro-4-methoxyacetophenone (5 g, 29.8 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 1,4-Dioxane 混合攪拌溶解，再將 NaOH (3.57 g, 89.3 mmol) 和適量 H₂O 溶解，然後慢慢滴入 Bromine (4.75 g, 29.8 mmol) 之後一起緩慢在冰浴下加入圓底燒瓶內，在室溫下反應，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。利用 H₂O 和 CH₂Cl₂ 萃取，取水層加入鹽酸水溶液直到 pH 值等於 3 為止，過濾後並且以去離子水清洗，得到純白色固體，產率 90 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.9 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.83-7.78 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.02 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 3.97 (s, 3H, -OCH₃).

2-fluoro-4-hydroxybenzoic acid, 1-2

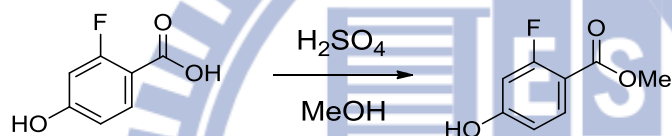


將化合物 1-1 (4.9 g, 28.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，在氮氣系統下，打入 dry CH₂Cl₂ (30 mL)，於 -78 °C 下打入 BBr₃ (14.4 g,

57.6 mmol), 反應回到室溫約 12 小時, 用 2N NaOH 溶液終止反應, 直至溶液澄清, 隨後加入鹽酸溶液直至中性為止, 並用 ethyl acetate 和 H₂O 萃取, 取有機層用 MgSO₄ 除水, 真空旋轉濃縮得到白色固體, 產率 95 %。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 7.9 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.62-7.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H).

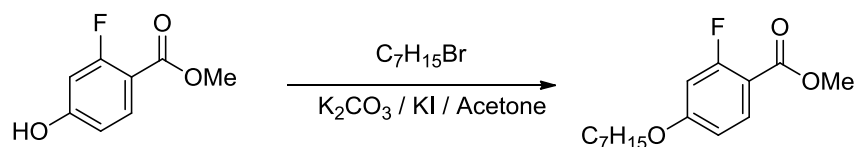
methyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate, 1-3



取化合物 1-2 (5 g, 32 mmol)、H₂SO₄ (7 mL) 以及 MeOH (250 mL) 同置於 500 mL 圓底燒瓶內, 於 90 °C 下迴流; 運用 TLC 片, 點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮去除溶劑後, 利用 EA 和水萃取; 取有機層並用 MgSO₄ 除水, 最後藉由 silica gel 管柱層析純化, 用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液, 得到純白色固體, 產率 80 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.76 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.74 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 3.91 (s, 3H, -OCH₃).

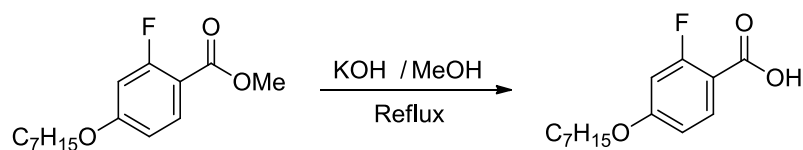
methyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 1-4



將化合物 methyl 2-fluoro-4-hydroxy benzoate (11.05 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol) ，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromodecane (17.3 g, 78 mmol) 加熱至 60 °C 迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H_2O 和 EtOAc 萃取，取有機層加入 $MgSO_4$ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液，得到純白色固體，產率 95%。反應得白色固體，產率 80%。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.86 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.69 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.61 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 3.97 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, $-OCH_2-$), 3.87 (s, 3H, $-OCH_3$), 1.77 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.45-1.20 (m, 8H, $-CH_2-$), 0.87 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-CH_3$).

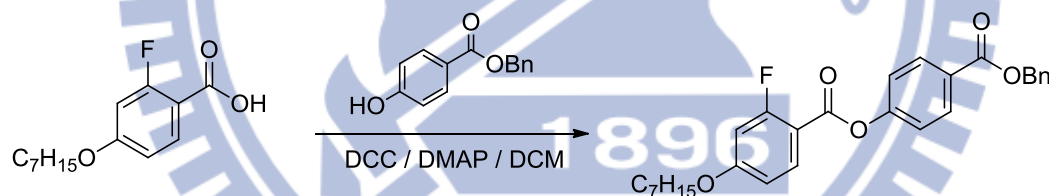
2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoic acid, 1-5



取化合物 **1-4** (10.7 g, 36 mmol)、KOH (6.04 g, 107 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，加熱迴流 90 °C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 pH 值等於 3 為止，產物為白色固體，產率 89 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, d-DMSO) δ (ppm) : 7.80 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.85 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.80 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 4.00 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.50-1.20 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.87 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{FO}_3$: C, 66.12; H, 7.53. Found: C, 64.88; H, 7.50.

4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, **1-6**



將化合物 **1-5** (10.7 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 5.3 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 100 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (14.5 g, 70 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH_2Cl_2 洗滌，再利用 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層加入

MgSO₄ 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 EtOAc 當沖提液，得到白色固體，產率 79 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.11 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.01 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.44-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.32-7.22 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.70 (dd, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, -CH₂Ph), 4.01 (t, *J* = 4.5 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.77 (q, 2H, -CH₂-), 1.50-1.31 (m, 8H, -CH₂-), 1.02 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, -CH₃).

4-((2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, **1-7**

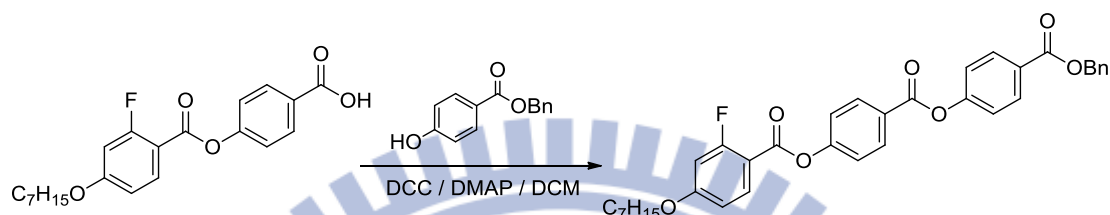


將化合物 **1-6** (10 g, 21 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 THF 洗滌過濾，濃縮乾燥，隨後運用 *n*-hexane / CH₂Cl₂ 溶解度差異再結晶，得白色固體，產率 89 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.17 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.04 (t, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.33 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.77 (dd, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 4.03 (t, *J* = 6.3 Hz, 2H, -OCH₂-), 1.86 (t, 2H, -CH₂-), 1.47-1.27 (m, 8H, -CH₂-), 0.86 (t, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₁H₂₃FO₅: C, 67.37; H, 6.19. Found: C, 67.25; H,

6.39.

4-((4-((benzyloxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl-2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 1-8



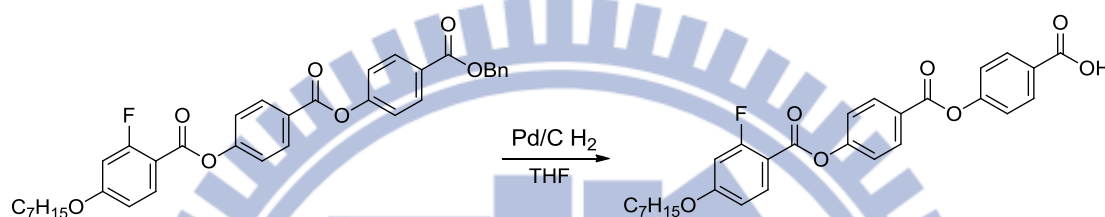
將化合物 **1-7** (4 g, 10.7 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.93g, 12.84 mmol)、催化劑 DMAP (0.065 g, 0.53 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 100 mL dry CH₂Cl₂ 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (6.65 g, 32.1 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH₂Cl₂ 洗滌，再利用 H₂O 和 CH₂Cl₂ 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 EtOAc 當沖提液，得到白色固體，產率 75 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.29 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.12 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-H), 7.52 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.48 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.44-7.38 (m, 5H,

Ar-H), 7.29 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.91 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.26 (s, 2H, -CH₂Ph), 4.06 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.79 (m, 2H, -CH₂-), 1.43-1.29 (m, 8H, -CH₂-), 0.88 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, -CH₃).

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

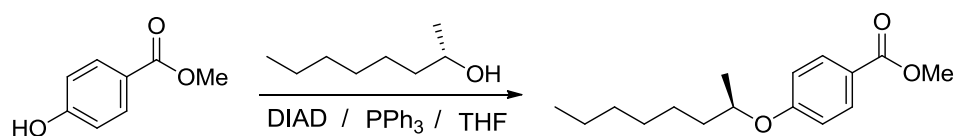
1-9



將化合物 **1-8** (5 g, 8.6 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (0.75 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 THF 洗滌過濾，濃縮乾燥；隨後運用 *n*-hexane/CH₂Cl₂ 溶解度差異再結晶，得白色固體，產率 85 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.30 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.65 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, -OCH₂-), 1.8 (m, 2H, -CH₂-), 1.50-1.20 (m, 8H, -CH₂-), 0.90 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₂₈H₂₇FO₇: C, 68.01; H, 5.50. Found: C, 67.55; H, 5.88.

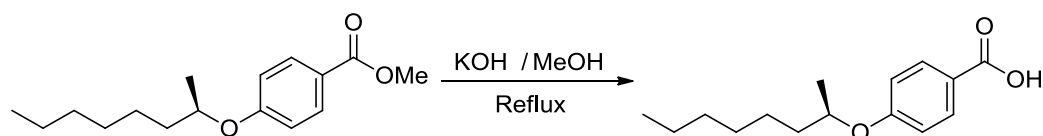
methyl 4-(heptyloxy)benzoate, 2-1



將Methyl 4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol)、PPh₃ (12.9 g, 49.3mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打 (S)-2-octanol (4.7 g, 36.2 mmol)，攪拌 15 分鐘後打入 DIAD (9.97 g, 49.3 mmol)，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH₂Cl₂ 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 85 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.8 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.06 (m, 1H, -OCH₂-), 3.89 (s, 3H, -OCH₃-), 1.76 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.83 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, -CH₃).

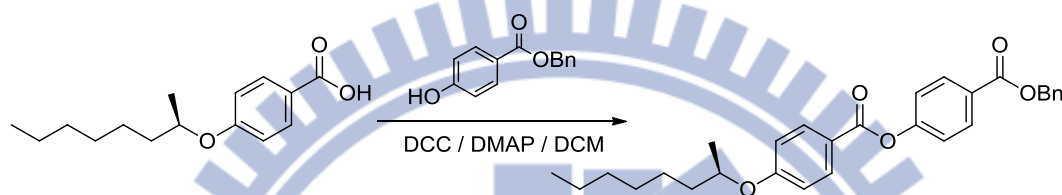
4-(heptyloxy)benzoic acid, 2-2



合成方法與 1-5 類似。取化合物 2-1 (5g, 19 mmol)、KOH (3.2 g, 57 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，產物為白色固體，產率 92%。

^1H NMR (300 MHz, d-DMSO) δ (ppm) : 8.05 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 6.95 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (m, 1H, -OCH₂-), 1.80 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.22 (m, 11H, -CH₂CH₃-), 0.90 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, -CH₃).
 Anal. Calcd for C₁₅H₂₂O₃: C, 71.97; H, 8.86. Found: C, 71.34; H, 8.87.

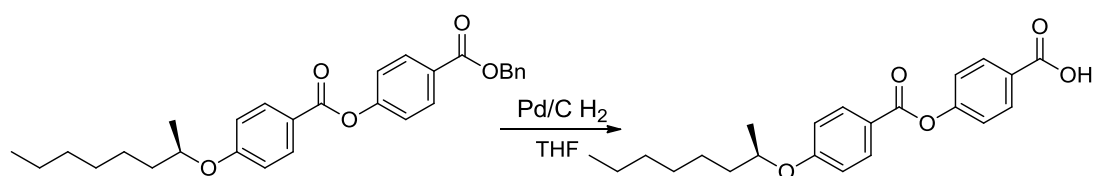
benzyl 4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 2-3



合成方法與 **1-6** 類似。將化合物 **2-2** (5 g, 20 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (4.1 g, 18.1 mmol)、催化劑 DMAP (0.22 g, 0.18 mmol) 及 DCC (10.9 g, 54.3 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內，溶劑 dry CH₂Cl₂，於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 85%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.11 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.58 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.47-7.38 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 5.30 (s, 2H, -CH₂Ph), 4.02 (m, 1H, -OCH-), 1.77 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.29 (m, 11H, -CH₂-), 0.95 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, -CH₃).

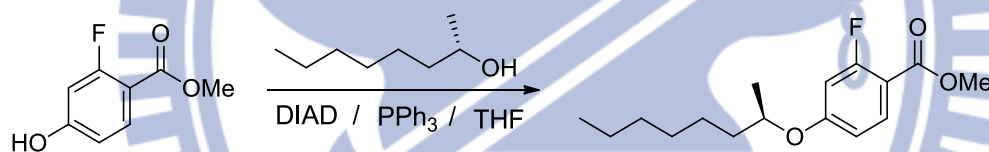
4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 2-4



合成方法與 **1-7** 類似。將化合物 **2-3** (5 g, 10.8 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (0.75 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 88 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.35(d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-H), 4.10 (m, 1H, -OCH-), 1.85 (m, 2H, -CH₂-), 1.50-1.20 (m, 11H, -CH₂-), 0.90 (t, $J = 5.7$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_5$: C, 71.33; H, 7.07. Found: C, 70.96; H, 7.11.

methyl 4-((R)-octan-2-yloxy)-2-fluorobenzoate, **3-1**

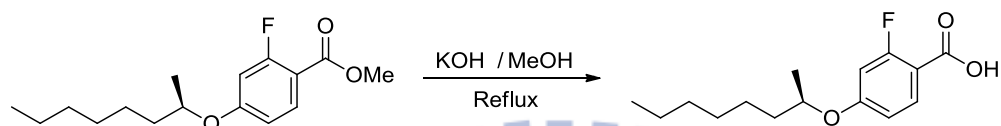


合成方法與 **2-1** 類似。將化合物 **1-3** (5 g, 29.4 mmol)、PPh₃ (8.89 g, 33.8 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打 (S)-2-octanol (4.6 g, 35.2 mmol)，攪拌 15 分鐘後打入 DIAD (8.9 g, 44 mmol)，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 85 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.92 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.25

(d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.87 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.30 (m, 1H, -OCH-), 3.84 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.57 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.83 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, -CH₃).

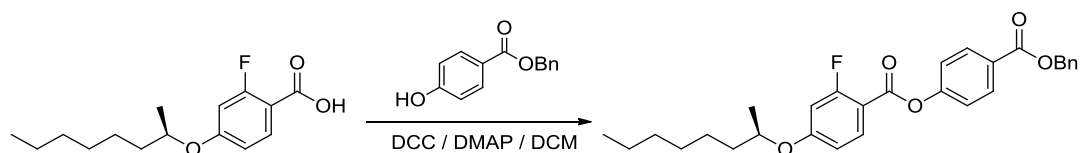
4-((R)-octan-2-yloxy)-2-fluorobenzoic acid, **3-2**



合成方法與 **1-5** 類似。取化合物 **3-1** (10 g, 35.5 mmol)、KOH (5.95 g, 106 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，產物為白色固體，產率 89%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.95 (t, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.70 (dd, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.60 (dd, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.80-1.60 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.20 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.90 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₁₅H₂₁FO₃: C, 67.14; H, 7.89. Found: C, 67.06; H, 7.89.

(R)-4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-((octan-2-yloxy)benzoate, **3-3**

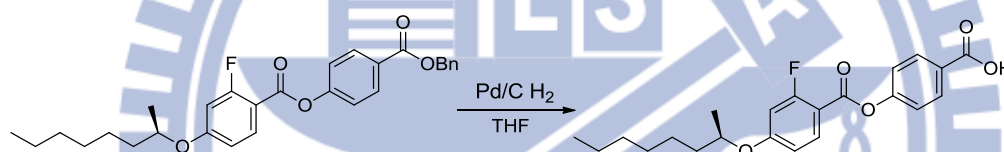


合成方法與 **1-6** 類似。將化合物 **3-2** (11.25 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 53 mmol)，

以及 DCC (14.5 g, 70 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內，溶劑為 dry CH_2Cl_2 ，於室溫下反應約 16 小時，得到白黃色固體，產率 87 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.13 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, $J = 8.7$ Hz, 1H, Ar-H), 5.37 (s, 1H, -OCH₂Ph), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.26 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, -CH₃).

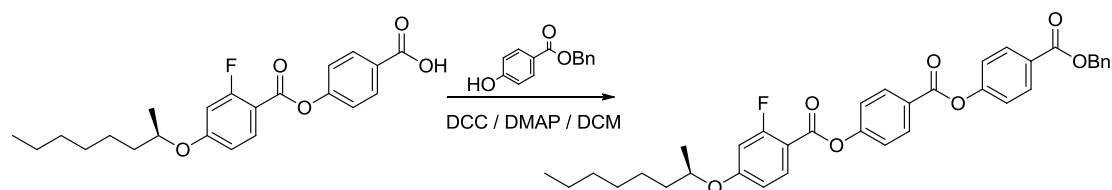
(R)-4-((2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 3-4



合成方法與 **1-7** 類似。將化合物 **3-3** (10 g, 20 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 92 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.20 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.30 (m, 2H, Ar-H), 6.70 (dd, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.60 (dd, $J = 11.7$ Hz, 1H, Ar-H), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.80-1.51 (m, 2H, -CH₂-), 1.40-1.20 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.80 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{FO}_5$: C, 68.03; H, 6.49. Found: C, 67.78; H, 6.44.

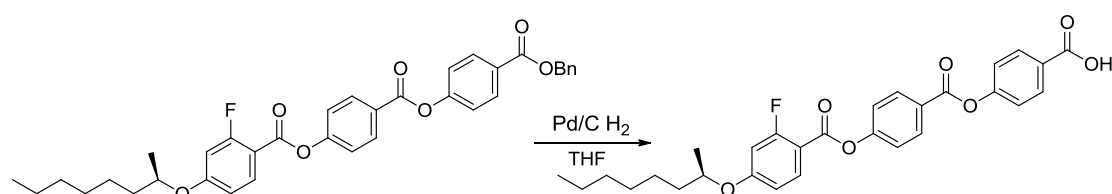
(R)-4-((4-((benzyloxy)carbonyl)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 3-5



合成方法與 1-6 類似。將化合物 3-4 (6 g, 15.4 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.9 g, 12.8 mmol)、催化劑 DMAP (0.016 g, 1.3 mmol)，以及 DCC (7.9 g, 38.4 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，溶劑為 dry CH₂Cl₂，於室溫下反應約 16 小時，得到白色固體，產率 85 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 8.00 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.40-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.25 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.00 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, Ar-H), 5.28 (s, 2H, -CH₂Ph), 3.86 (m, 1H, -OCH₂-), 1.67 (m, 2H, -CH₂-), 1.40 (m, 3H, -CH₃), 1.31-1.25 (m, 8H, -CH₂-), 0.85 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, -CH₃) .

(R)-4-((4-((2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 3-6

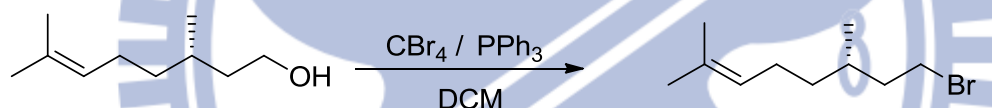


合成方法與 1-7 類似。將化合物 3-5 (5 g, 8.35 mmol) 置於 1000

mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 92 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.20 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 8.02 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.30 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.75 (dd, $J = 7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 6.65 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1H, Ar-H), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.60 (m, 2H, -CH₂-), 1.30-1.25 (m, 8H, -CH₂-), 0.89 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for $\text{C}_{39}\text{H}_{29}\text{FO}_7$: C, 68.49; H, 5.75. Found: C, 68.31; H, 5.78.

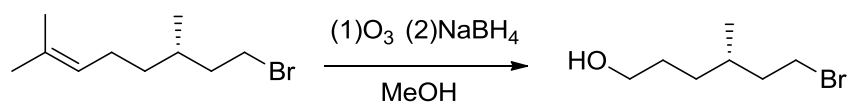
(S)-9-bromo-2,7-dimethylnon-2-ene, 4-1



將化合物 (S)-(-)- β -Citronellol (5 g, 32 mmol)、 CBr_4 (11.5 g, 35.2 mmol) 在冰浴 0°C 下加入至 250 mL 雙頸瓶內，再加入適量溶劑 dry CH_2Cl_2 ，將 PPh_3 溶於適量溶劑 dry CH_2Cl_2 中，並使用滴液漏斗將 PPh_3 溶液慢慢滴入反應瓶中，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane 當沖提液，得到透明無色液體，產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 5.22 (t, $J = 2.4$ Hz, 1H, =CH), 3.43 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H, -CH₂Br), 2.3-1.52 (m, 9H, -CH₂-, -CH), 1.02 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, -CH₃).

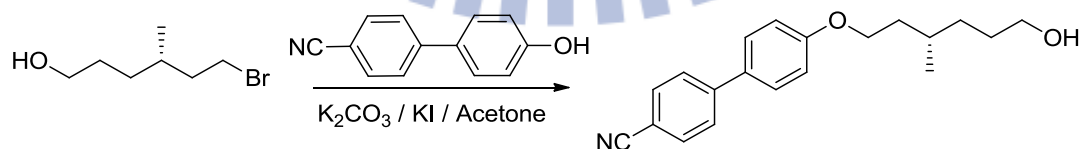
(S)-7-bromo-5-methylheptan-1-ol, 4-2



將化合物 4-1 (5 g, 22.93 mmol) 置於 250mL 圓底燒瓶中，加入 100 mL MeOH 溶解，溫度維持在 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 通入 O_3 ，反應約 30 分鐘，溶液由透明轉淡黃，以 TLC 片點片確認反應。加入 NaBH_4 (0.88 g, 22.93 mmol) 此時溶液變為透明，靜置室溫攪拌 2 小時。加入 40 g 冰塊與 3mL H_2SO_4 ，以 H_2O 和 chloroform 萃取，取有機層加入 MgSO_4 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, CDCl_3) δ (ppm) : 3.82 (t, $J=3.9$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.42 (t, $J=4.8$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), 1.82-1.41 (m, 7H, $-\text{CH}_2$), 1.00 (t, $J=6.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

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

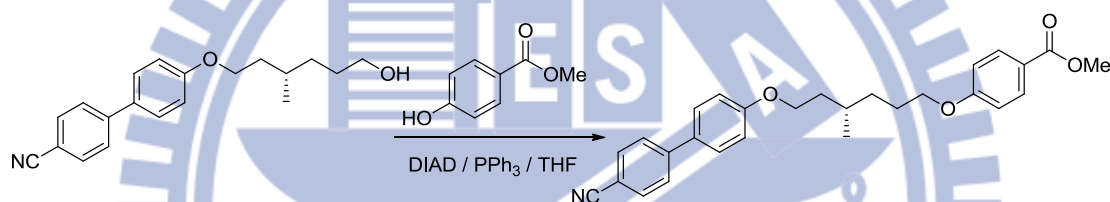


合成方法與 1-4 類似。將化合物 4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl (5 g, 25.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (10.64 g, 76.8 mmol) 和 KI (3.25 g, 12.8

mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 **4-2** (6.42 g, 30.72 mmol) 加熱至 60 °C 迴流，得到純白色固體，產率 95%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.82 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.61 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.20 (t, $J=6.3$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 4.00 (t, $J=6.6$, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.82-1.22 (m, 7H, $-\text{CH}_2-$), 1.00 (t, $J=6.0$, 3H, $-\text{CH}_3$).

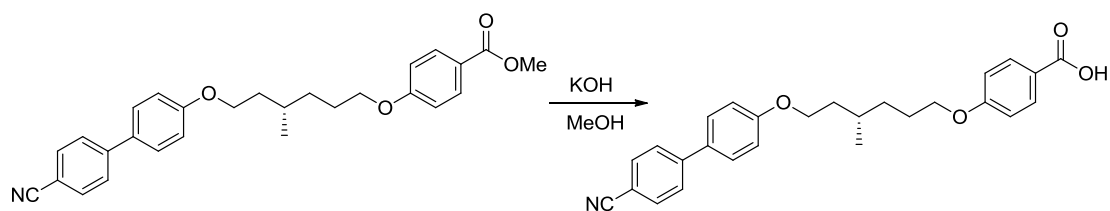
(S)-methyl 4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl)oxy) benzoate, 4-4



合成方法與 **2-1** 類似。將化合物 **4-3** (5 g, 16.2 mmol)、Methyl 4-hydroxybenzoate (2.95 g, 19 mmol)、 PPh_3 (6.39 g, 24.3 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內，在氮氣系統下，加入適量溶劑 THF，而後打入 DIAD (4.9 g, 24.3 mmol)，得到淡黃色液體，產率 80%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.88 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.68 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3.89 (s, 3H, $-\text{OCH}_2-$), 1.75-1.60 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$), 1.21 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 0.96 (d, $J=6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

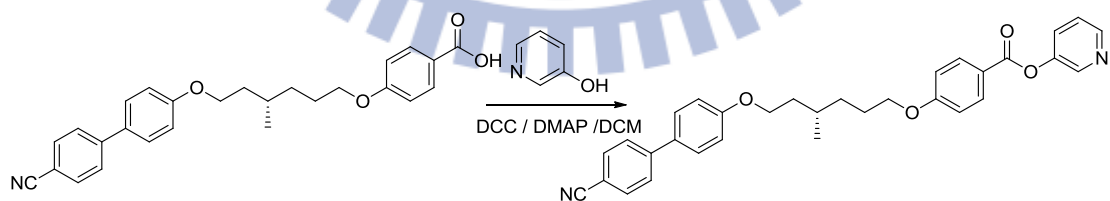
(S)-4-(((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl)oxy)benzoic acid, 4-5



合成方法與 1-5 類似。取化合物 4-4 (5 g, 11.3 mmol)、KOH (1.9 g, 33.9 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，產物為白色固體，產率 92%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.10 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.70 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.00 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.71-1.65 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$), 1.25 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.00 (d, $J=6.3$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

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

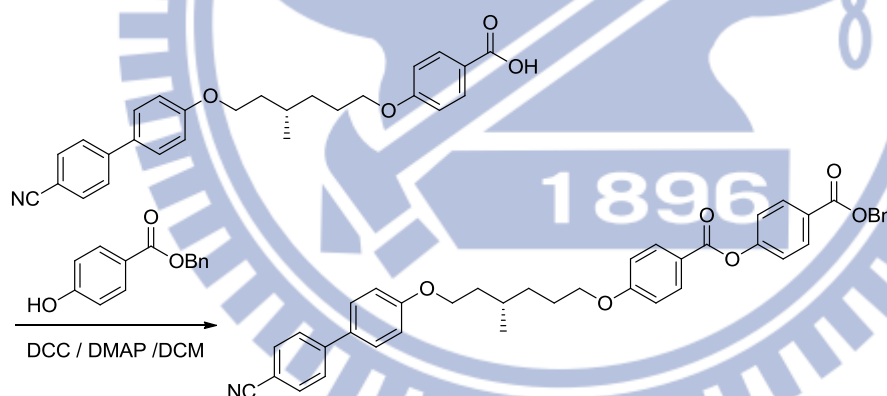


將化合物 4-5 (2 g, 3.81 mmol)、pyridin-3-ol (0.43 g, 4.6 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.05 g, 0.381 mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入 100 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (2.38 g,

11.43 mmol) 攪拌均勻，產物為白色固體，產率 60%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.60 (s, 1H, Ar-H), 8.50 (d, $J=4.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.12 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.90-1.70 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$), 1.43-1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.00 (d, $J=6.0$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$). Anal. Calcd for $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 75.87; H, 5.97. Found: C, 74.63; H, 6.43.

(S)-benzyl 4-(((4-(((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, 4-7

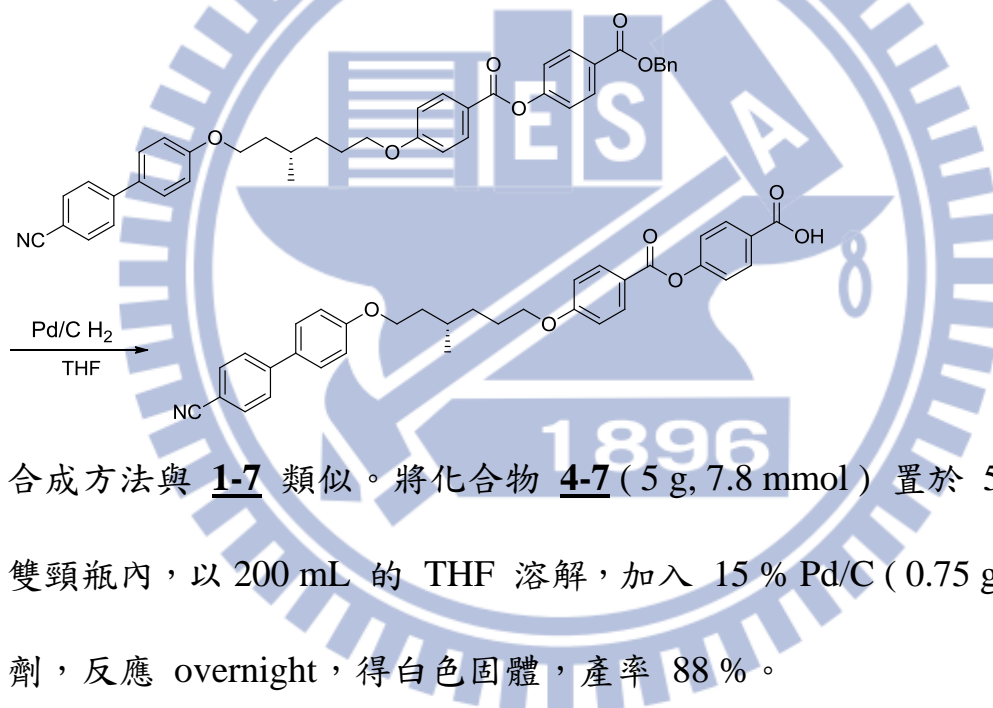


合成方法與 1-6 類似。將化合物 4-6 (5 g, 11.6 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (3.2 g, 14 mmol)、催化劑 DMAP (0.145 g, 1.16 mmol)、以及 DCC (7.2 g, 34.8 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，溶劑為得 dry CH_2Cl_2 ，得到純白色固體，產率 85%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.20 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.10

(d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.82 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.65 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.50 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.45-7.35 (m, 5H, Ar-H), 7.12 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.01 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 5.20 (s, 2H, -OCH₂Ph), 4.10 (m, 4H, -OCH₂-), 1.70-1.55 (m, 5H, -CH₂-), 1.23 (m, 2H, -CH₂-), 1.00 (d, $J=6.3$ Hz, 3H, -CH₃).

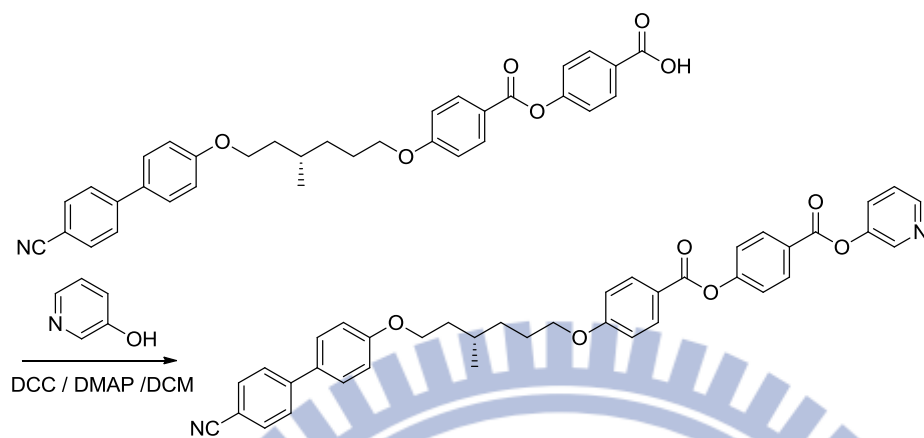
(S)-4-((4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 4-8



合成方法與 1-7 類似。將化合物 4-7 (5 g, 7.8 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 200 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (0.75 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 88 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.30 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.70 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.60 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.14 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.07 (m, 4H, -OCH₂-), 1.71-1.65 (m, 5H, -CH₂-), 1.21 (m, 2H, -CH₂-), 0.99 (d, $J=6.3$ Hz, 3H, -CH₃).

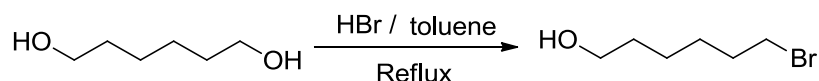
(S)-pyridin-3-yl 4-((4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methyl hexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, 4-9



合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 **4-8** (2 g, 3.1 mmol)、pyridin-3-ol (0.345 g, 3.72 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.04 g, 0.31 mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入 100 mL dry CH₂Cl₂ 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (1.9 g, 9.3 mmol) 攪拌均勻，物為白色固體，產率 60%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.60 (s, 1H, Ar-H), 8.55 (d, *J*=4.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.25 (d, *J*=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.10 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (q, *J*=9.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (d, *J*=4.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.12 (m, 4H, -OCH₂-), 1.90-1.70 (m, 5H, -CH₂-), 1.45-1.70 (m, 2H, -CH₂-), 1.00 (d, *J*=6.3 Hz, 3H, -CH₃). Anal. Calcd for C₃₉H₃₄N₂O₆: C, 74.74; H, 5.47. Found: C, 74.01; H, 5.93.

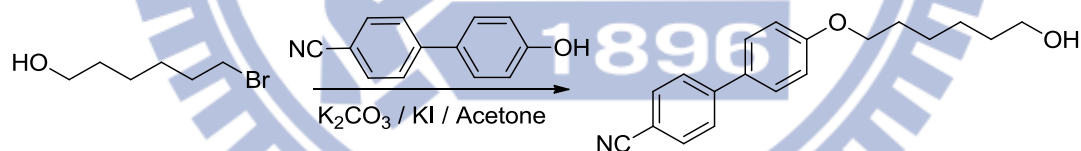
6-bromohexan-1-ol, 5-2



將化合物 hexane-1,6-diol (10 g, 85 mmol) 和適量 toluene 置於 500 mL 單頸瓶中，升溫至迴流後，使用滴液漏斗將 HBr (7.2 g, 89 mmol) 緩慢滴入，反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。先將溶劑旋轉濃縮抽乾，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 Hexane 當沖提液，得得到淡黃色液體，產率 90%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3.70 (t, $J=3.9$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.50 (t, $J=4.8$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80-1.40 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$).

4'-((6-hydroxyhexyl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile, 5-3



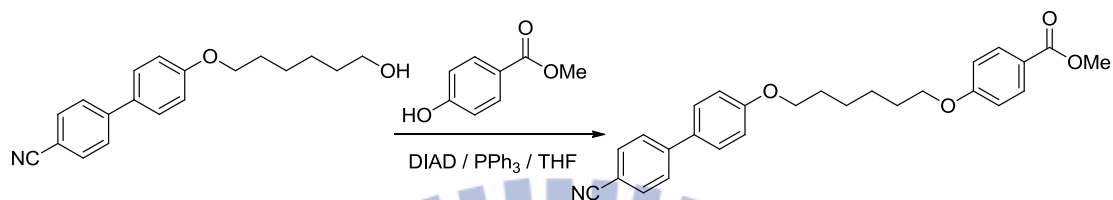
合成方法與 **1-4** 類似。將化合物 4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl (5 g, 25.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (10.64 g, 76.8 mmol) 和 KI (3.25 g, 12.8 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 **5-2** (6.0 g, 30.72 mmol) 加熱至 60 °C 迴流，得到純白色固體，產率 95%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.82 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.61 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.10 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.12 (t, $J=6.3$

Hz, 2H, -OCH₂), 3.63 (t, *J*=6.6, 2H, -OCH₂), 1.82-1.41 (m, 8H, -CH₂).

methyl 4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl)oxy)benzoate,

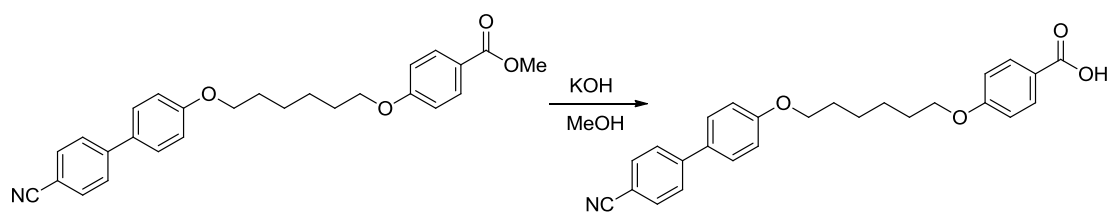
5-4



合成方法與 **2-1** 類似。將化合物 **5-3** (5 g, 16.9 mmol)、Methyl 4-hydroxybenzoate (3.15 g, 20.3 mmol)、PPh₃ (6.65 g, 25.3 mmol) 加入 500 mL 雙頸瓶內，在氮氣系統下，加入適量溶劑 THF，而後打入 DIAD (5.1 g, 25.3 mmol)，得到白色固體，產率 80%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.83 (q, *J*=9.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.62 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.12 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.03 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 6.83 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.06 (m, 4H, -OCH₂-), 3.84 (s, 3H, -OCH₂-), 1.76 (m, 4H, -CH₂-), 1.42 (m, 4H, -CH₂-).

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

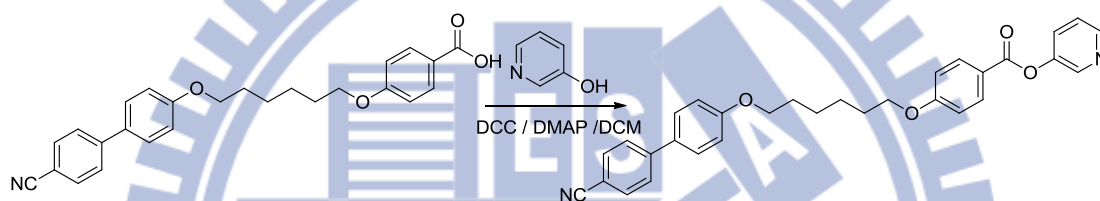


合成方法與 **1-5** 類似。取化合物 **5-4** (5 g, 11.6 mmol)、KOH (1.96 g, 34.9 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，產物為

白色固體，產率 92 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.15 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.83 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.67 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.20 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.11 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.71 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.35 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$).

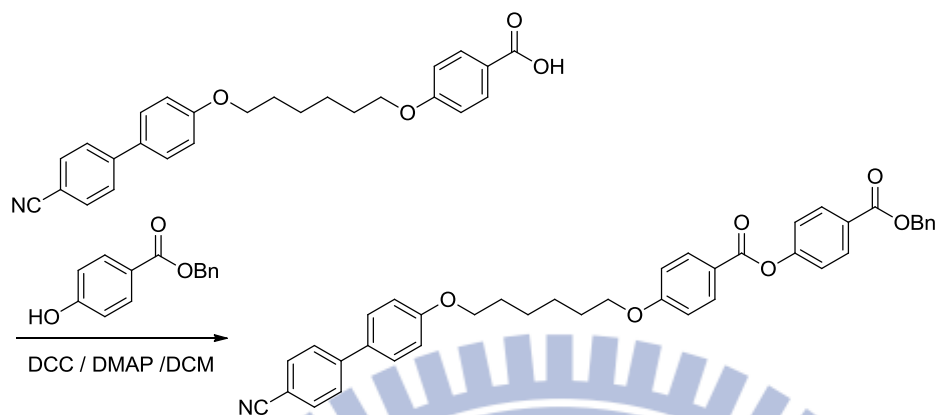
pyridin-3-yl 4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl)oxy)benzoate, 5-6



合成方法與 4-6 類似。將化合物 5-5 (2 g, 3.9 mmol)、pyridin-3-ol (0.44 g, 4.7 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.05 g, 0.39 mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入 100 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (2.4 g, 11.7 mmol) 攪拌均勻，物為白色固體，產率 60 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.60 (s, 1H, Ar-H), 8.50 (d, $J=4.5$ Hz, 1H, Ar-H), 8.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.70 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, Ar-H), 7.50 (m, 1H, Ar-H), 7.15 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.11 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.90-1.65 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.40-1.65 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$). Anal. Calcd for $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$: C, 75.59; H, 5.73. Found: C, 74.71; H, 6.02.

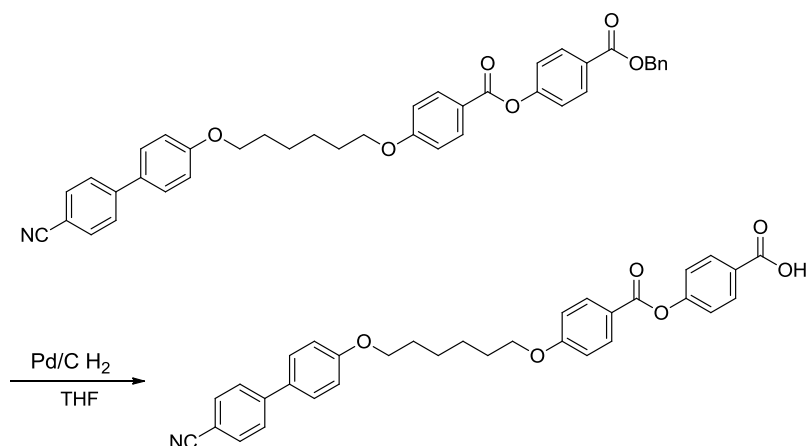
benzyl 4-((4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, 5-7



合成方法與 **1-6** 類似。將化合物 **5-6** (5 g, 12 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (3.3 g, 14.4 mmol)、催化劑 DMAP (0.15 g, 1.2 mmol)、以及 DCC (7.5 g, 36 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，溶劑為得 dry CH₂Cl₂，得到純白色固體，產率 85%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.15 (d, *J*=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.09 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.84 (q, *J*=9.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.62 (d, *J*=4.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.45 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.42-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.14 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 5.25 (s, 2H, -OCH₂Ph), 4.12 (t, 4H, -OCH₂-), 1.72 (m, 5H, -CH₂-), 1.23 (m, 4H, -CH₂-).

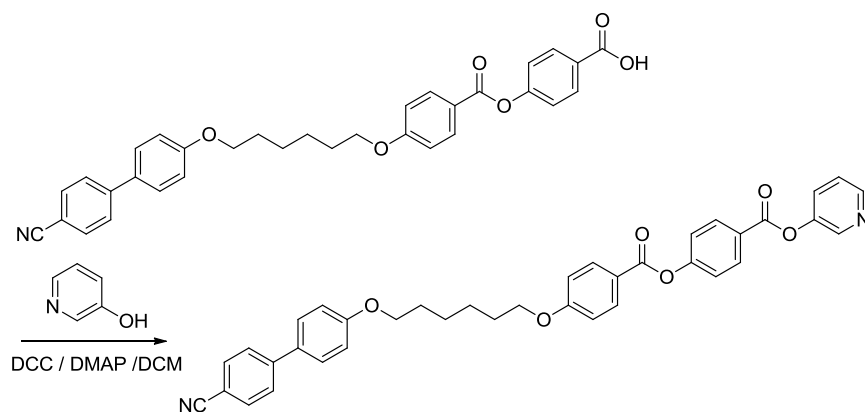
4-((4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)hexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 5-8



合成方法與 **1-7** 類似。將化合物 **5-7** (5 g, 8 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 200 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (0.75 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 88 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.30 (d, $J=9.0$ Hz, 2H, Ar-H), 8.15 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.85 (q, $J=9.3$ Hz, 4H, Ar-H), 7.65 (d, $J=4.5$ Hz, 2H, Ar-H), 7.54 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 7.00 (d, $J=8.7$ Hz, 2H, Ar-H), 4.10 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.73 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.21 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$).

(S)-pyridin-3-yl 4-((4-((6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, **5-9**



合成方法與 **4-6** 類似。將化合物 **5-8** (2 g, 3.7 mmol)、pyridin-3-ol (0.415 g, 4.48 mmol)、及催化劑 DMAP (0.048 g, 0.37 mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入 100 mL dry CH₂Cl₂ 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (2.27 g, 11.1 mmol) 攪拌均勻，得白色固體，產率 60 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.60 (s, 1H, Ar-H), 8.50 (d, *J*=4.5 Hz, 1H, Ar-H), 8.15 (d, *J*=9.0 Hz, 2H, Ar-H), 8.05 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.88 (q, *J*=9.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.75 (d, *J*=7.8 Hz, 1H, Ar-H), 7.70 (d, *J*=4.5 Hz, 2H, Ar-H), 7.55 (m, 1H, Ar-H), 7.50 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.15 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 7.05 (d, *J*=8.7 Hz, 2H, Ar-H), 4.12 (m, 4H, -OCH₂-), 1.90-1.70 (m, 4H, -CH₂-), 1.45-1.70(m, 4H, -CH₂-).



本論文研究成功合成出多種超分子液晶化合物，在本章節將完整地探討含不同硬段數量、側邊氟基團(F)的導入與否，與末端軟鏈段上是否含有旋光中心的羧酸基分子，以氫鍵的模式與不同硬段數量和軟段上是否含有旋光中心的棒狀棒狀雙分子(dimer)吡啶基作鍵結而對於液晶相行為有何影響，並利用傅立葉轉換紅外線光譜儀(FT-IR)、偏光顯微鏡(POM)、示差掃描熱量計(DSC)、電性量測探討其性質。

3-1 紅外線光譜分析 (IR)

紅外線光譜儀是分子振動能譜，依據振動光譜獲得官能基(functional group)及指紋區(fingerprint)資訊來鑑定結構與官能基的重要工具，FT-IR 是利用干涉光譜作傅立葉轉換，得到化合物振動光譜，因此 FT-IR 是最常用在鑑定有機及無機化合物的分析技術，當有機分子的振動頻率與紅外光頻率相同時會被吸收，而在光譜上產生一吸收峰，利用此特徵吸收峰就能鑑定官能基是否存在。

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，將兩者混和得到棒狀及彎曲氫鍵型液晶雙分子結構。

從 Fig.3-1.1 中可證明吡啶基與羧酸基間之氫鍵的形成。從(b)可看出含有羧酸基的圖譜在 2500 cm^{-1} 到 2700 cm^{-1} 具有 O-H 的費米共振

(Fermi Resonance) 譜峰，其來自於兩個苯酸之間形成二聚體(dimer) 所致，而當形成超分子氫鍵化合物，此費米共振的譜峰會因為苯酸與吡啶之間形成而產生變化，從(a)可看出 $2700 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 以及 $2000 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 出現兩寬廣之譜峰此為氫鍵形成之貢獻。另外原本羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 的 stretching 在 1683 cm^{-1} 會因為氫鍵形成之後而位移到較大的波數(wavenumber)，在圖中可看見其已經合併至酯基中 $\text{C}=\text{O}$ 的 stretching 的位置。而從本實驗室先前研究之例子^[31]可知這些特徵峰會隨著溫度上升而變的較寬廣且位置會往長波數的範圍移動，代表溫度上升的確會減弱此氫鍵作用力，但在液晶溫度範圍內仍具有氫鍵的作用力。

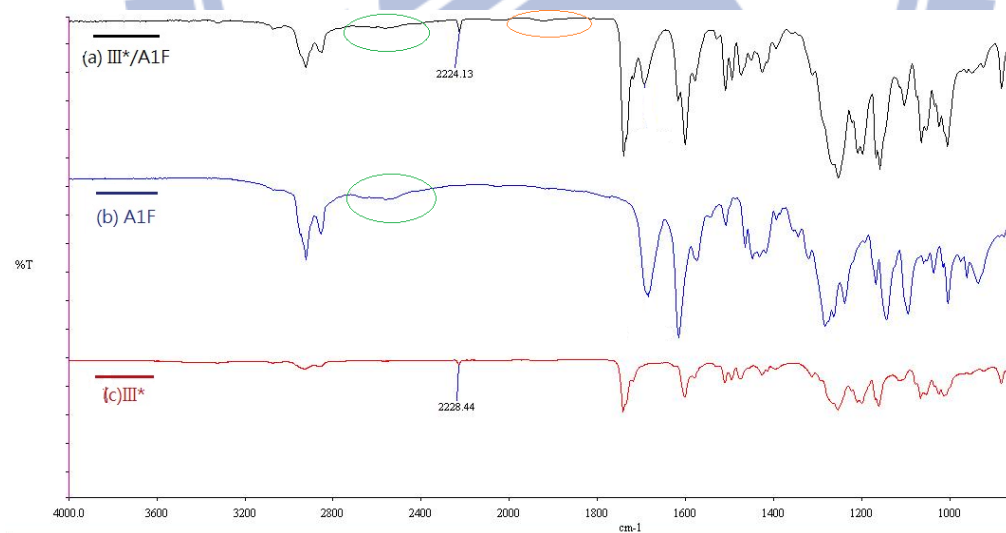


Fig. 3-1.1 FT-IR spectra of (a) H-bonded complex III*/A1F, (b) benzoic acid A1F, (c) pyridyl tail III*

3-2 II 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較

II/A1F
II/A2F
II/A3F
II/A1*
II/A2*
II/A1F*

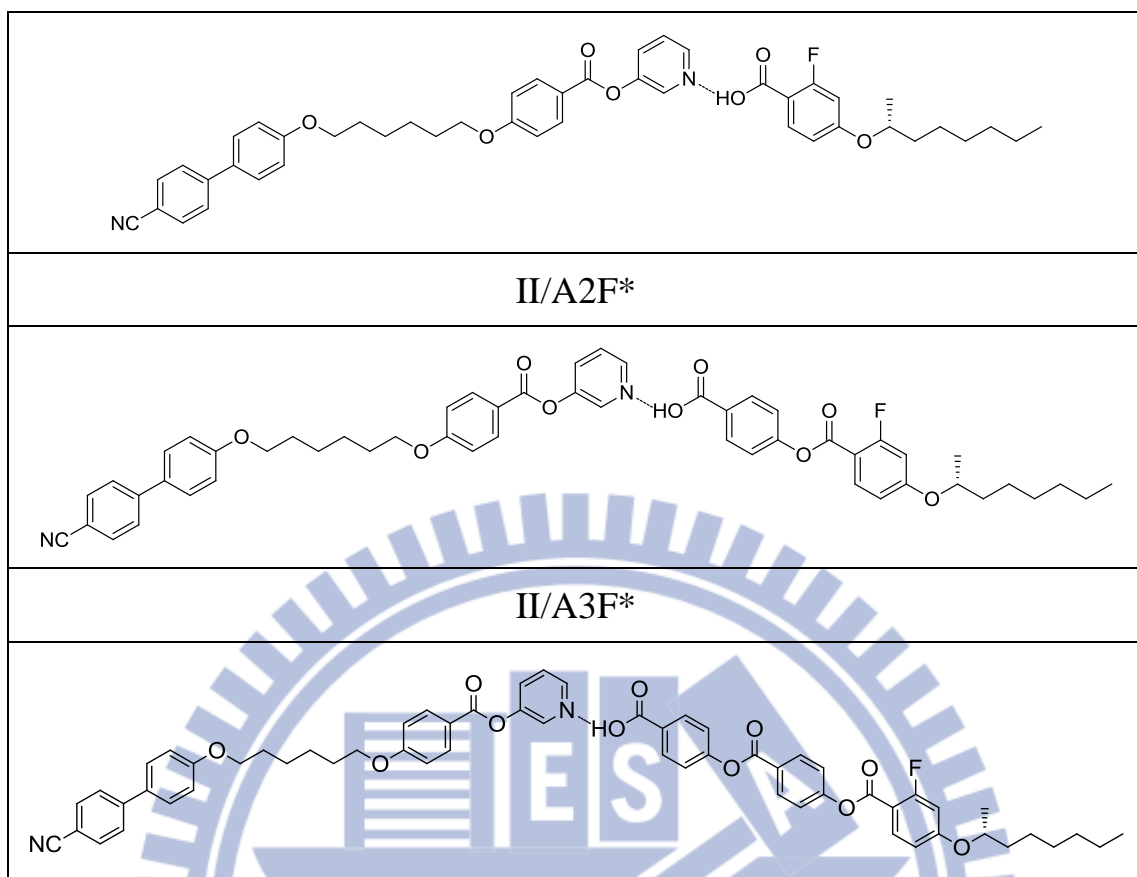


Table 3-2.1 II 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力形成超分子型液晶

	temperature range
II/A1F	118.1 - N(21.1) - 97
II/A2F	181.3 - N(87.8) - 93.5
II/A3F	250 - N(189.1) - 60.9
II/A1*	no LC phase
II/A2*	138.8 - N*(52.2) - 86.6
II/A2*=1/3	154.4 - N*(74.4) - 80
II/A1F*	no LC phase
II/A2F*	136.5 - N*(36.3) - 100.2
II/A2*F=1/3	147 - BP(2.8) - 144.2 - BP/N*(6) - 138.2 - N*(53.2) - 85
II/A3F*	194.2 - N*(138.9) - 55.3

Table 3-2.2II 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力形成超分子液晶溫寬

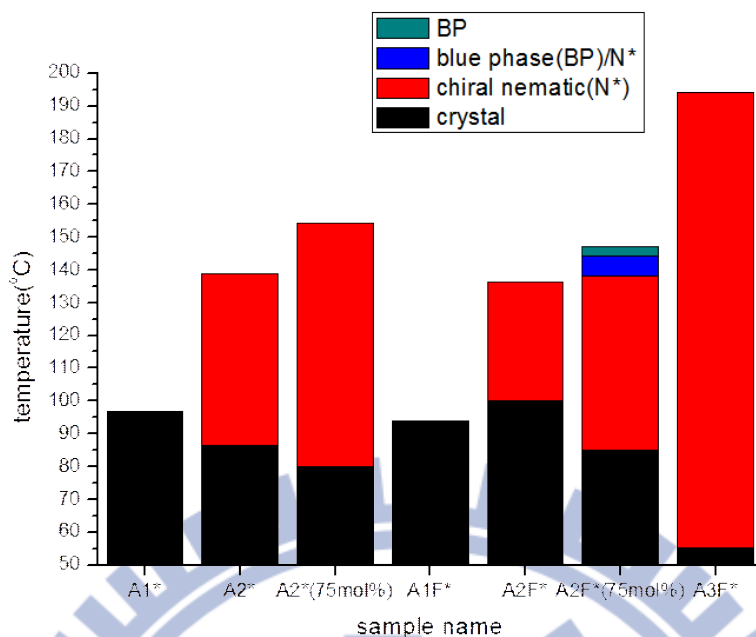


Fig.3-2.1 吡啶基與不同含有旋光中心的羧酸基分子液晶溫寬圖

3-2-1 向列相探討

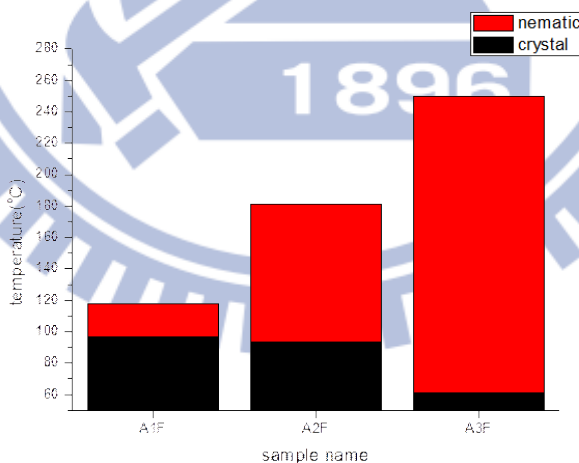


Fig.3-2-1.1 吡啶基與含 F 不同硬段數量羧酸基分子液晶溫寬圖

可明顯的由上圖看出，當側向含 F 羧酸基分子的硬段數量增加時，液晶相的溫度範圍也會增加，而當硬段數量增加至三時，雖然有寬裕

的 nematic phase，但因為分子結構過大，由於溫度需要高於 250°C 才會進入 isotropic phase，會有一些熱裂解的現象，但依然可觀察到明顯的向列相紋理圖。

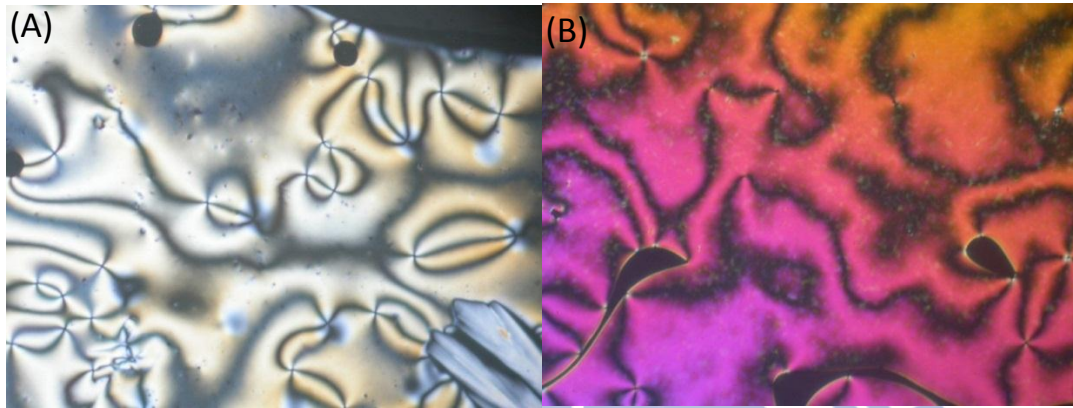


Fig.3-2-1.2 (A)II/A1F 98.0°C N phase, (B)II/A2F 175°C N phase

3-2-2 含旋光中心羧酸基側向導入 F 與否之影響

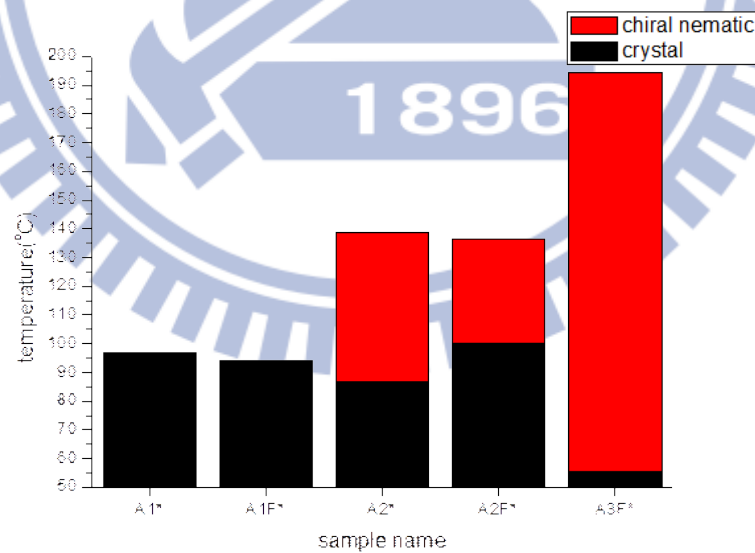


Fig.3-2.2 吡啶基與含旋光中心羧酸基側向導入 F 與否液晶溫寬圖

(1).羧酸基環數為 1:無論是否在側向導入 F 與否都無法得到液晶相。

(2).羧酸基環數為 2: 在側向導入 F 後，有小量的降低液晶相的溫度，但是可以明顯的觀察到，在沒有導入 F 時，液晶相的溫寬較為寬裕，相對寬裕了 15°C 左右，而得到的都為膽固醇液晶相。並且在觀察導入 F 的分子時，發現當一出現液晶相時，會有一層層片狀像層列相的紋理圖，但當拿鑷子輕壓後，會出現明顯的油狀膽固醇相紋理圖，即推斷原本的類似片狀的紋理圖亦為膽固醇相。

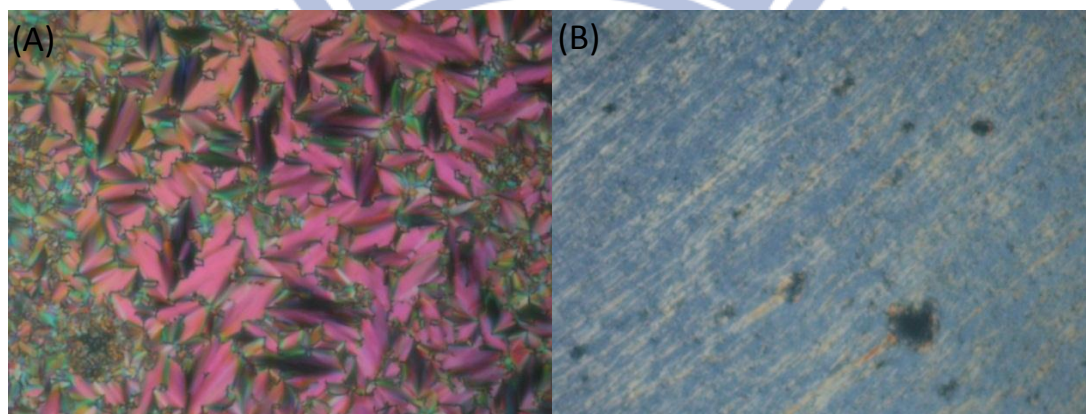


Fig.3-2-2.1 II/A2F* 134.5°C N* phase (A)壓前(B)壓後

(3).羧酸基環數為 3: 雖然液晶相的溫寬變得更加寬裕，但相對來看，進入 isotropic phase 需要的溫度也會越高，所以只針對的有側向導入 F 的分子作探討。即在 194.2°C 至 55.3°C 觀察到膽固醇相，溫寬大約有 140°C 左右。

3-2-3 含旋光中心羧酸基分子比例之影響

在本實驗中羧酸基相對吡啶基的比例增加至 3，一方面多出兩倍

的羧酸基可以以自身氫鍵作鍵結，和羧酸基與吡啶基的氫鍵聯結以 1:1 的方式混合，一方面可以以相似結構混摻的角度增加旋光性欲誘導出藍相。此實驗只針對在比例為 1 時有液晶相及溫度寬裕且液晶溫度不會太高的羧酸基環數為 2 作探討。

(1).H-donor 羧酸基分子側向導入 F 與吡啶基 II 比例為 3 時，即為

Fig.3-2-3.1 的示意圖，在 POM 輔以加熱控溫系統的觀察中 (ramp 0.5 °C/min from 150 °C to 140 °C)，在降溫過程中觀察到藍相的紋理圖產生，純的藍相是從 147 °C 至 144.2 °C，溫寬大約近 3 °C 左右，藍相與 N* 混相也約有 6 °C 左右，而 N* 的溫寬也明顯的寬於當羧酸基對吡啶基的比例為 1 時，表示當比例增加為 3 時，是可以穩定液晶相的。

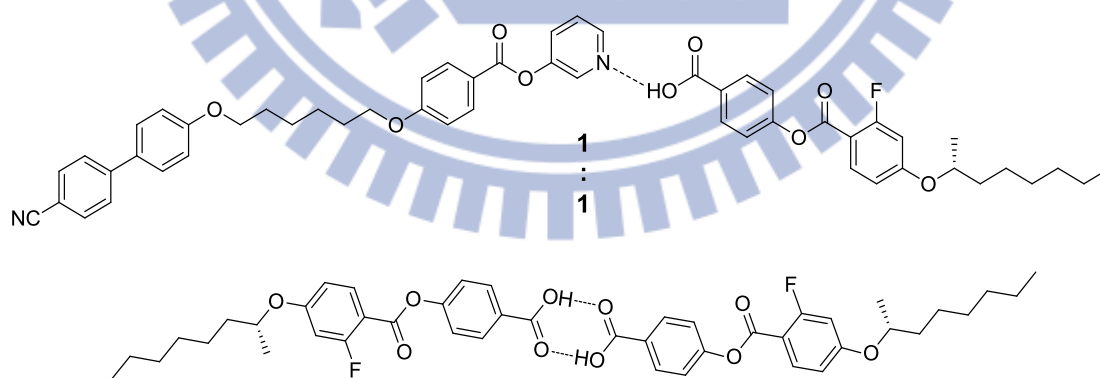


Fig.3-2-3.1 羧酸基對吡啶基的比例為 3 的示意圖

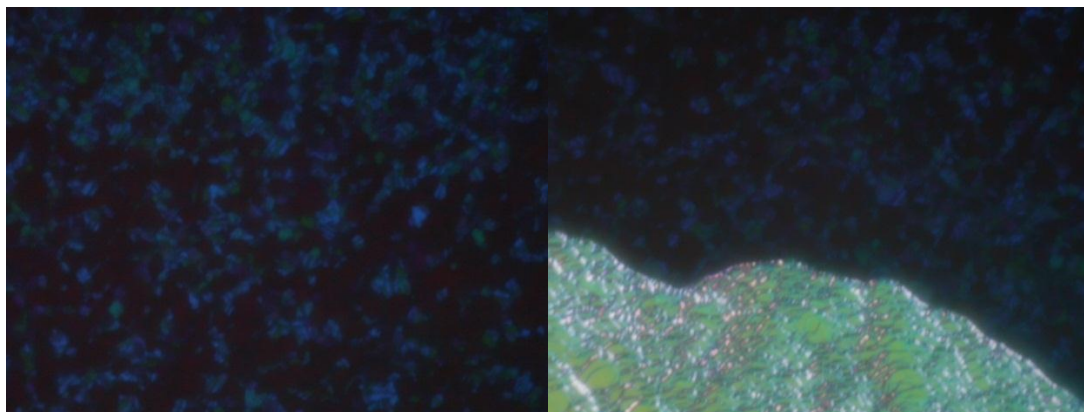


Fig.3-2-3.2 Blue Phase I / Blue Phase II 紋理圖

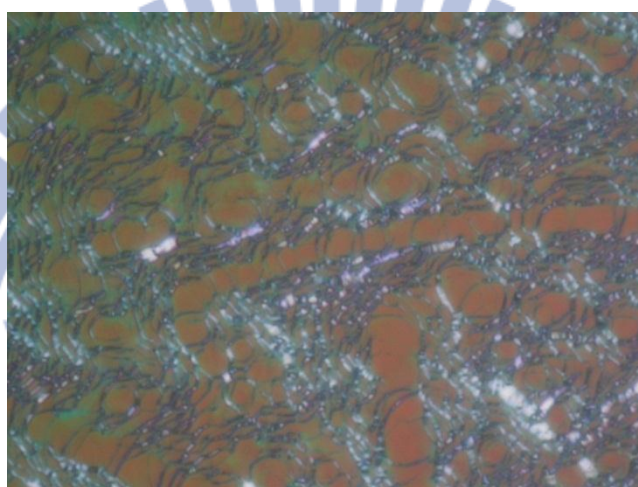
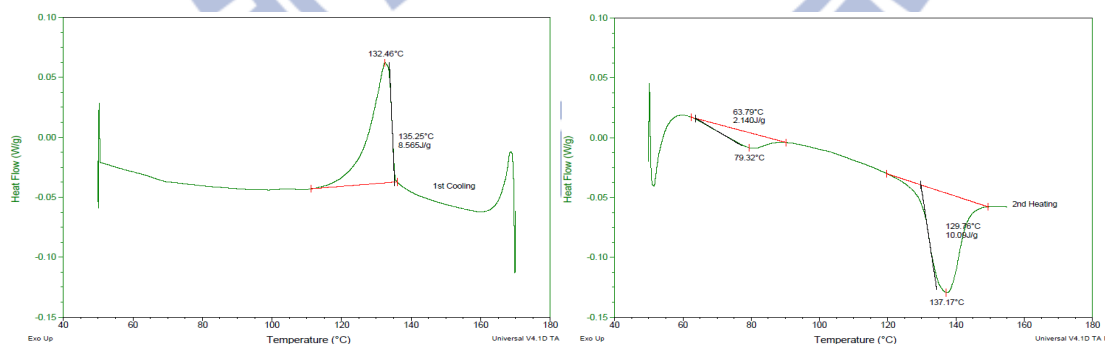


Fig.3-2-3.3 N* phase 紋理圖

1st cooling

2nd heating



step1.ramp 10°C /min → 170 °C , step 2.isotherm 1 min , step 3.ramp 2°C /min → 50 °C , step 4.isotherm 1 min , step 5.ramp 2°C /min → 170 °C .

Fig.3-2-3.4 Blue Phase DSC 圖

在 1st cooling 時，無法得到進結晶相的 peak，但在 2nd heating 時，可以明顯看出有兩個峰。在升溫時，當溫度升至 63.79°C 出現 N* 相，熱焓值為 2.14 J/g。再繼續升溫至 129.67 °C 進入 isotropic phase，熱焓值為 10.09 J/g，所觀測到的溫度為 79 °C ~137 °C，約近 60 °C 的 N*相，與在 POM 下觀察時的溫度範圍有點落差，但總體來說液晶溫寬是大至相同的，而在 DSC 中無法觀察到 blue phase 的 peak。

- (2). H-donor 羧酸基分子側向無導入 F 的分子與吡啶基比例為 3 時，在 POM 輔以加熱控溫系統的觀察中，雖然無法觀察到藍相，但也可以明顯的發現當比例增加至 3，相對於比例為 1 時，N*的溫寬也有增加，同樣證實當比例增加至 3 時，可穩定其液晶相。
- (3).在羧酸基與吡啶基比例為 3 下，羧酸基側向不導入 F 時，雖然沒有得到藍相，但相對於液晶溫度範圍來說較為導入 F 的分子寬裕，對照羧酸基與吡啶基比例為 1 時，亦是不導入 F 的分子液晶溫寬較導入 F 的分子寬裕。

3-3 III 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較

III/A1*
<p>The structure of III/A1* consists of a 4-cyano-4'-oxybiphenyl group connected via a hexyl chain to a 4'-oxyphenyl group. This is further linked to a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, which is connected to a pyridine ring. The pyridine ring is linked to a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, which is connected to a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group. Finally, this is connected to a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, which is connected to a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, and finally to a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group with a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group and a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, and finally to a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group with a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group and a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group.</p>
III/A2*
<p>The structure of III/A2* is similar to III/A1*, but the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group is replaced by a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group with a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group and a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group.</p>
III/A1F*
<p>The structure of III/A1F* is similar to III/A1*, but the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group is replaced by a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group with a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group and a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, and a fluorine atom is attached to the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group.</p>
III/A2F*
<p>The structure of III/A2F* is similar to III/A2*, but the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group is replaced by a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group with a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group and a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, and a fluorine atom is attached to the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group.</p>
III/A3F*
<p>The structure of III/A3F* is similar to III/A1*, but the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group is replaced by a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group with a 2-hydroxy-4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group and a 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group, and a fluorine atom is attached to the 4-oxocyclohex-1-en-1-ylidene group.</p>

Table 3-3.1 III 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶

benzoic acid	temperature range
III/A1*	no LC phase
III/A2*	124.6 - N*(67.8) - 56.8
III/A1F*	no LC phase
III/A2F*	no LC phase
III/A2F*=1/3	154.4 - N*(74.4) - 80
III/A3F*	153.6 - N*(47.6) - 106

Table 3-3.2 III 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬

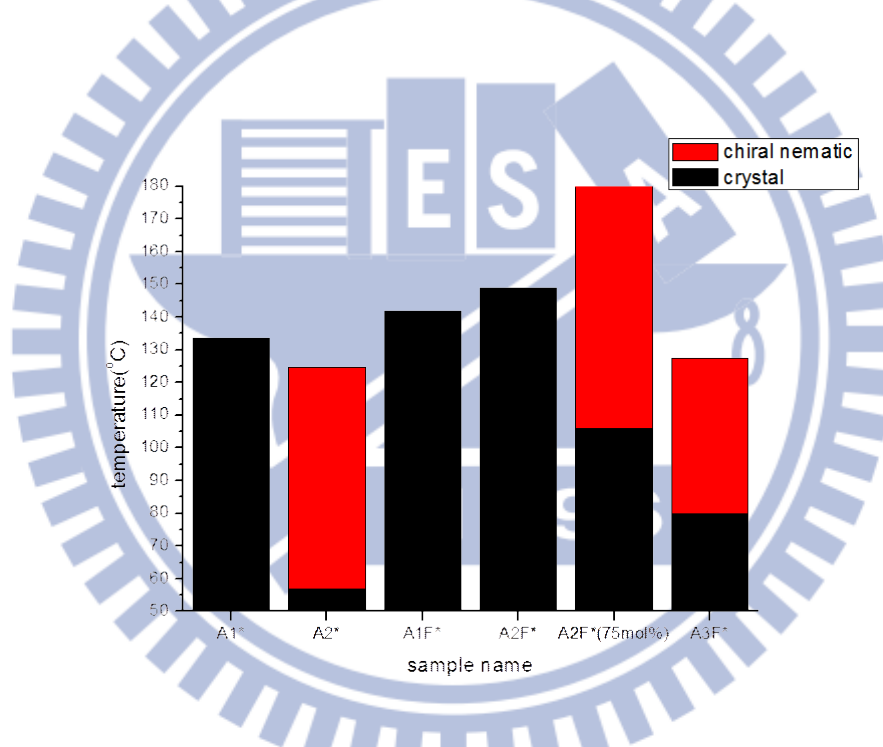


Fig.3-3.1 III 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力液晶溫寬

3-3-1 含旋光中心羧酸基側向導入 F 與否之影響

(1).羧酸基環數為 1:無論是否在側向導入 F 與否都無法得到液晶相。

(2).羧酸基環數為 2:若在側向導入 F,沒有觀察到液晶相,而在沒

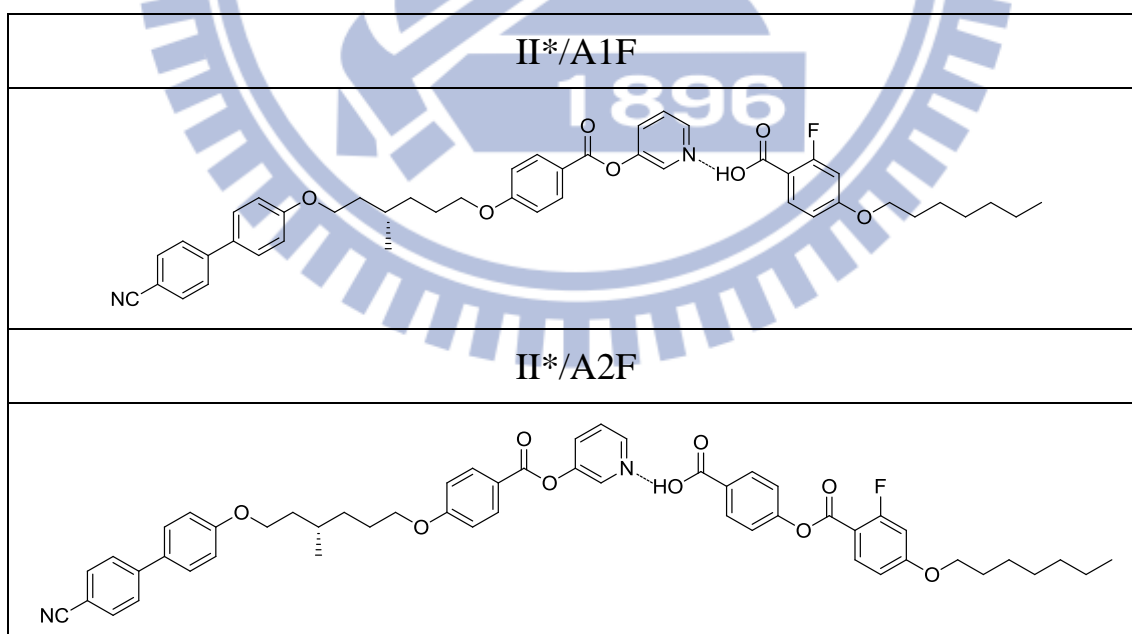
有導入 F 的情況時,則有寬裕的液晶溫度範圍,為膽固醇相。

(3).羧基環數為 3：羧基環數增加至三個時，在側向有導入 F 的羧基分子可觀察到液晶相，但溫寬不像 II 系列有寬廣的溫域。

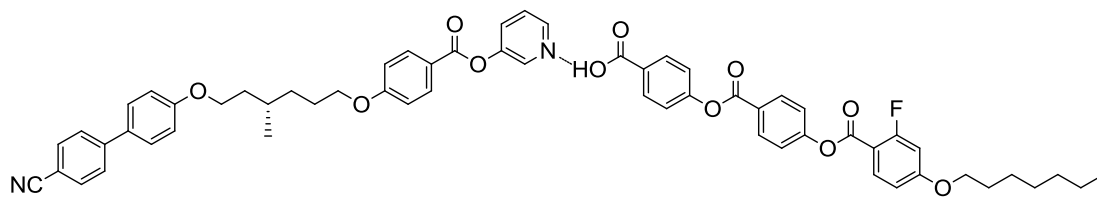
3-3-2 含旋光中心之羧基分子比例之影響

含旋光中心羧基分子側向導入 F 與吡啶基比例為 3，可以明顯的觀察到相對於比例為 1 時，由無液晶相轉變為有液晶相，有溫寬 75°C 的膽固醇相，再次證明當比例增為 3 而多出的兩倍羧基分子形成自身氫鍵與原本的吡啶基和羧基聯接成的分子，以 1:1 的混摻是有助於穩定液晶相的。

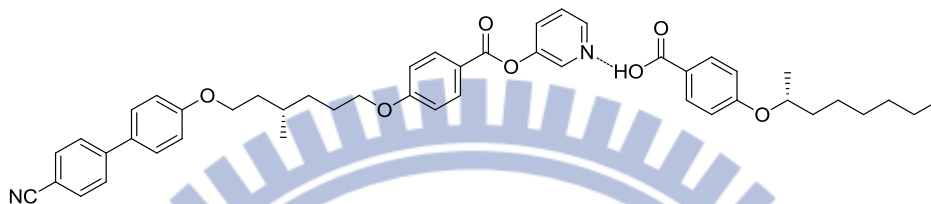
3-4 II*吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較



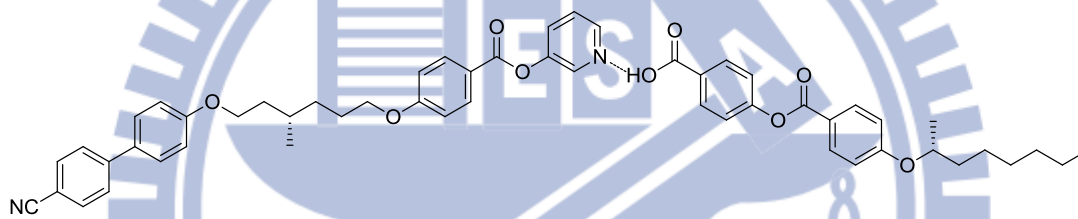
II*/A3F



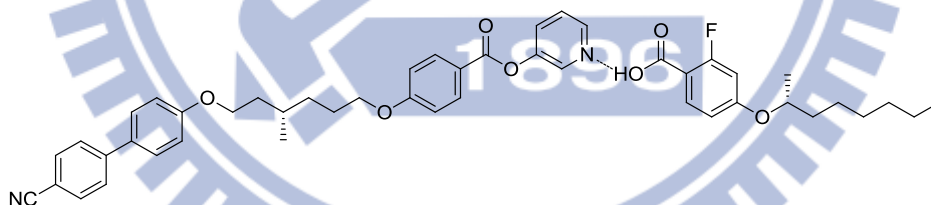
II*/A1*



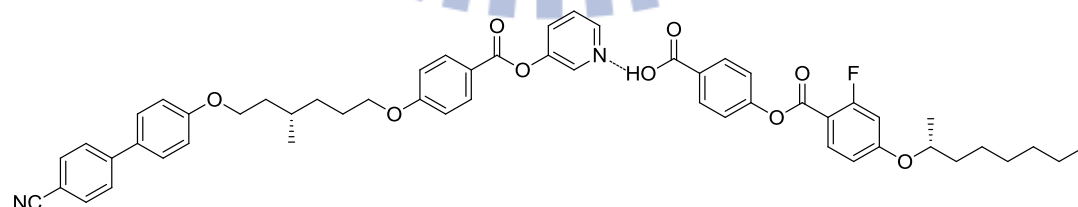
II*/A2*



II*/A1F*



II*/A2F*



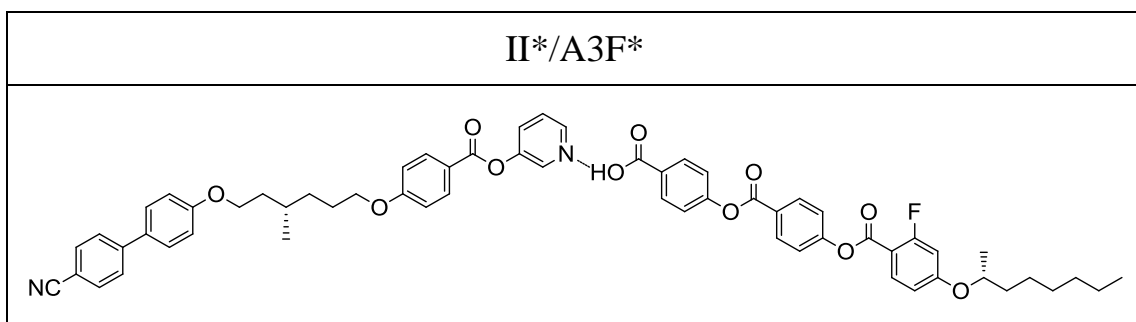


Table 3-4.1 II^* 吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶

benzoic acid	temperature range
$\text{II}^*/\text{A1F}$	no LC phase
$\text{II}^*/\text{A2F}$	152.2 - $\text{N}^*(42.5)$ - 109.7
$\text{II}^*/\text{A3F}$	206.5 - $\text{N}^*(138)$ - 68.5
$\text{II}^*/\text{A1}^*$	no LC phase
$\text{II}^*/\text{A2}^*$	96 - $\text{N}^*(25.9)$ - 70.1
$\text{II}^*/\text{A2}^*=1/3$	132.4 - $\text{N}^*(40.1)$ - 92.3
$\text{II}^*/\text{A1F}^*$	51.5 - $\text{N}^*(40.1)$ - 92.3
$\text{II}^*/\text{A2F}^*$	71.6 - $\text{N}^*(29)$ - 42.6
$\text{II}^*/\text{A2F}^*=1/3$	104.4 - $\text{N}^*(51.7)$ - 52.7
$\text{II}^*/\text{A3F}^*$	161.8 - $\text{N}^*(65.5)$ - 96.2

Table 3-4.2 II^* 吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力超分子液晶溫寬

3-4-1 含旋光中心羧酸基側向導入 F 與否之影響

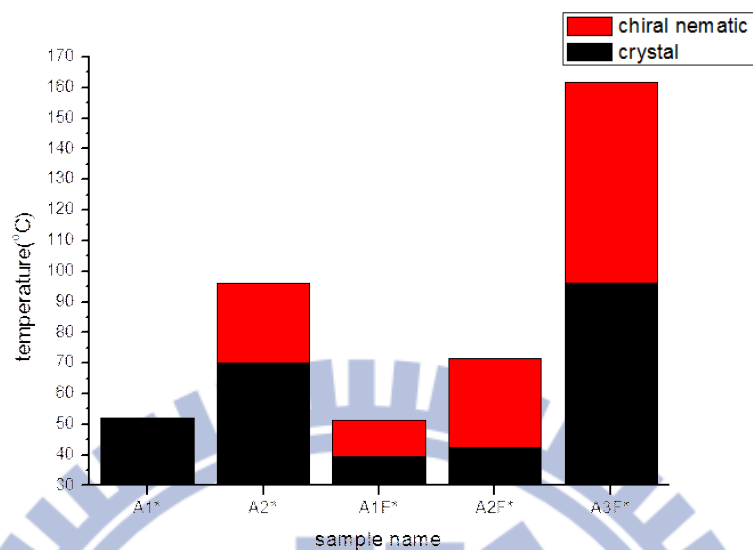


Fig.3-4-1.1 吡啶基與含旋光中心羧酸基導入 F 與否分子液晶溫寬圖

- (1).羧酸基環數為 1：在側向導入 F 後，誘導出液晶相，而沒有導入 F 時，沒有觀察到液晶相。
- (2).羧酸基環數為 2：在側向導入 F 後，相對於沒有導入 F 的分子，有明顯降低液晶相的溫度，並且在導入 F 的分子相對於沒有導入 F 的分子，液晶相相對寬裕了 3°C 左右。
- (3).羧酸基環數為 3：同理因為當羧酸基環數增加 3，進入 isotropic phase 的溫度會大幅的提升，所以只針對有側向導入 F 的分子作探討，溫寬大約有 140°C 左右。

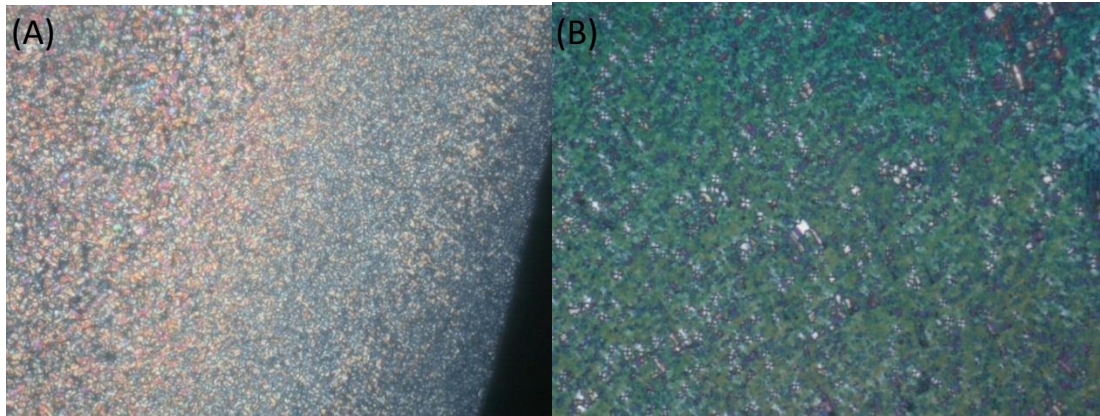


Fig.3-4-1.2 (A)II*/A2F* 55°C N* phase,(B)II*/A3F*114.6°C N* phase

3-4-2 羧基側向含 F 分子軟段旋光中心導入與否之影響

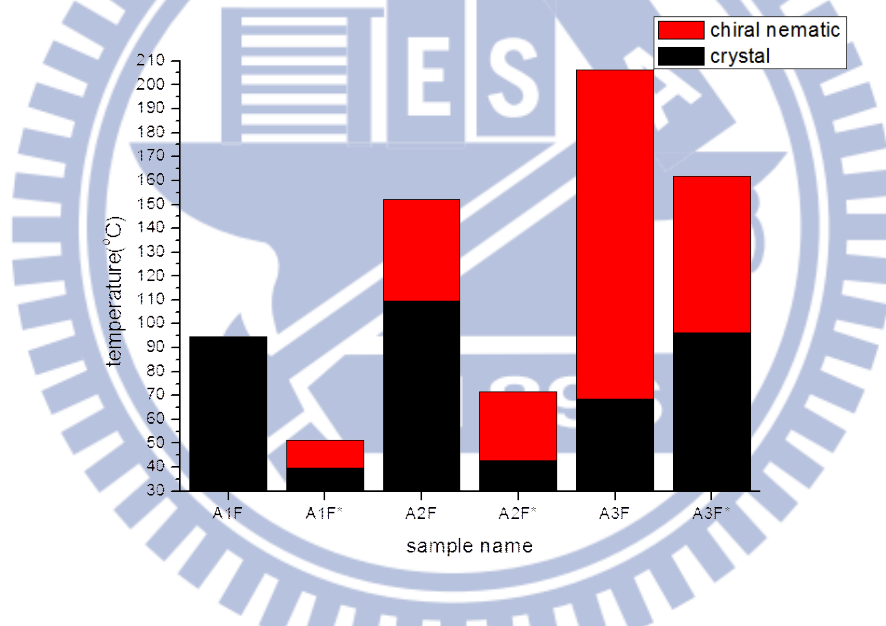


Fig.3-4-2.1 II*吡啶基與含 F 羧基分子軟段旋光中心與否溫寬圖

- (1)羧基環數為 1：旋光中心的引入可誘導出液晶相，而沒有引入旋光中心時，沒有觀察到液晶相。
- (2).羧基環數為 2：引入旋光中心相對於沒引入旋光中心時的分子，明顯降低液晶相的溫度並且溫寬變窄，液晶相相對窄了 13°C 左右。

(3).羧基環數為 3：引入旋光中心相對於沒有引入旋光中心時的分子，明顯降低液晶相的溫度並且溫寬變窄，液晶相相對窄了 70°C 左右。同樣的當羧基環數增加至三個時，進 isotropic phase 的溫度也相對升高需多。

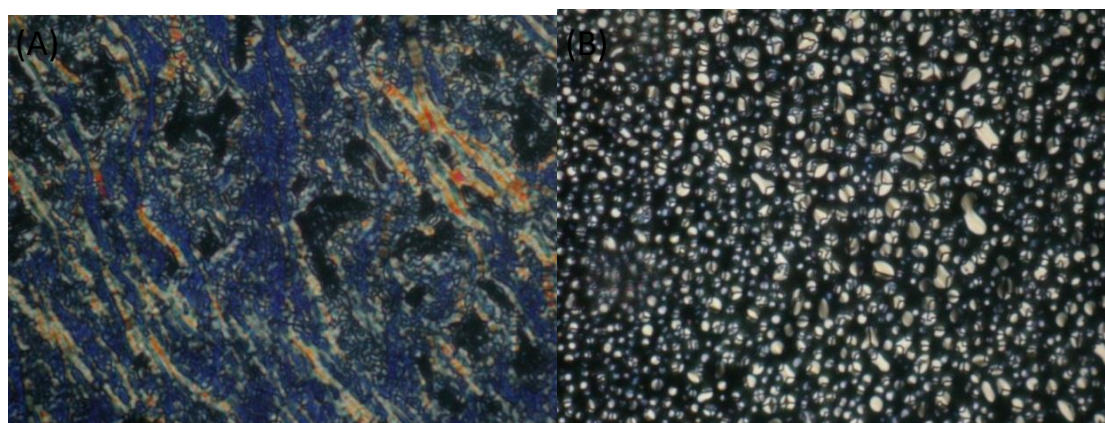


Fig.3-4-2.2 (A)II*/A3F 140°C N* phase, (B) II*/A3F* 153°C N* phase

3-4-3 含旋光中心的羧基分子比例之影響

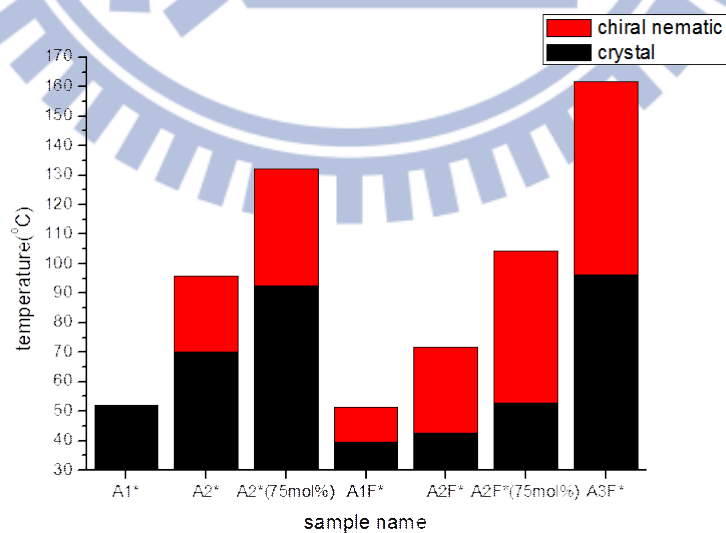


Fig.3-4-3.1 II*吡啶基和含 F 與否羧基分子比例液晶溫寬圖

(1).含旋光中心的羧酸基分子無論側向是否有導入F與吡啶基比例為3時，都相較於羧酸基對吡啶基的比例為1時的液晶溫寬較為寬裕，即表示多加兩倍的羧酸基分子可以穩定液晶相。

(2).含旋光中心的羧酸基分子側向導入F與吡啶基比例為3的分子，相較於沒有導入F的分子的液晶溫度範圍較寬裕許多。就算是比例為1的實驗中，導入F可以穩定液晶相，使溫度範圍拉寬。而導入F的分子的液晶溫度也相較於沒有導入F的分子低了許多。

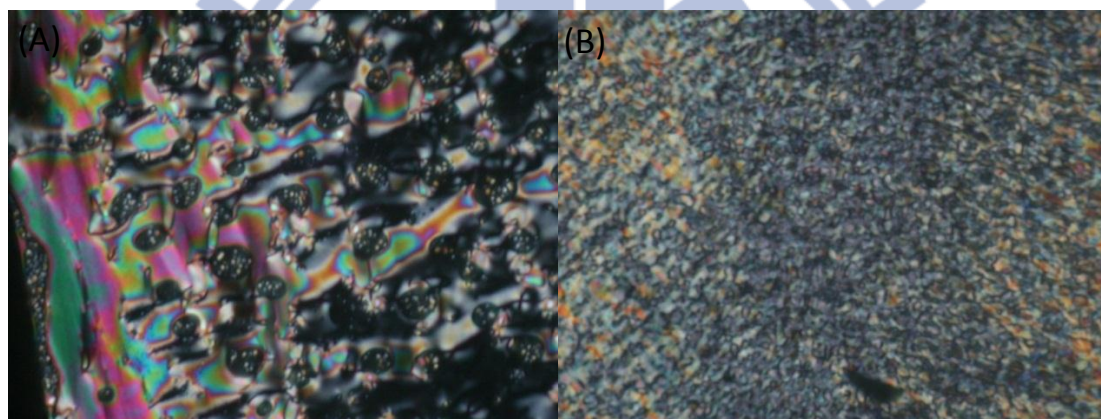
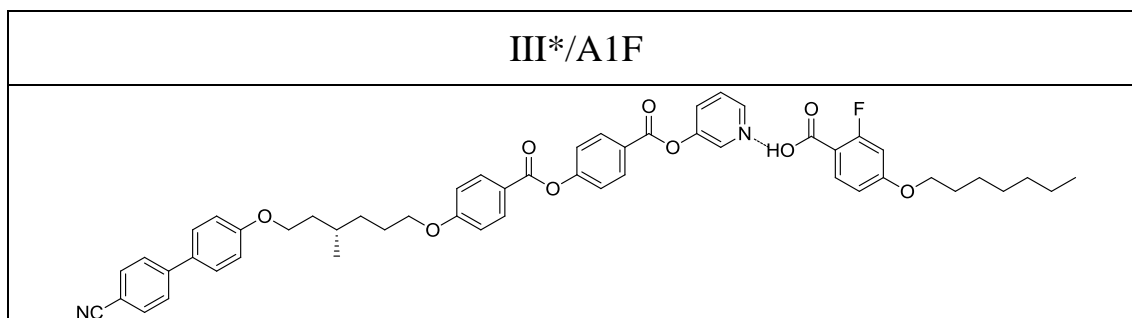


Fig.3-4-3.2(A) II*:A2F*=1:3 92.2°C N* phase

(B) II*:A2F*=1:3 130.6°C N* phase

3-5 III*吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶比較



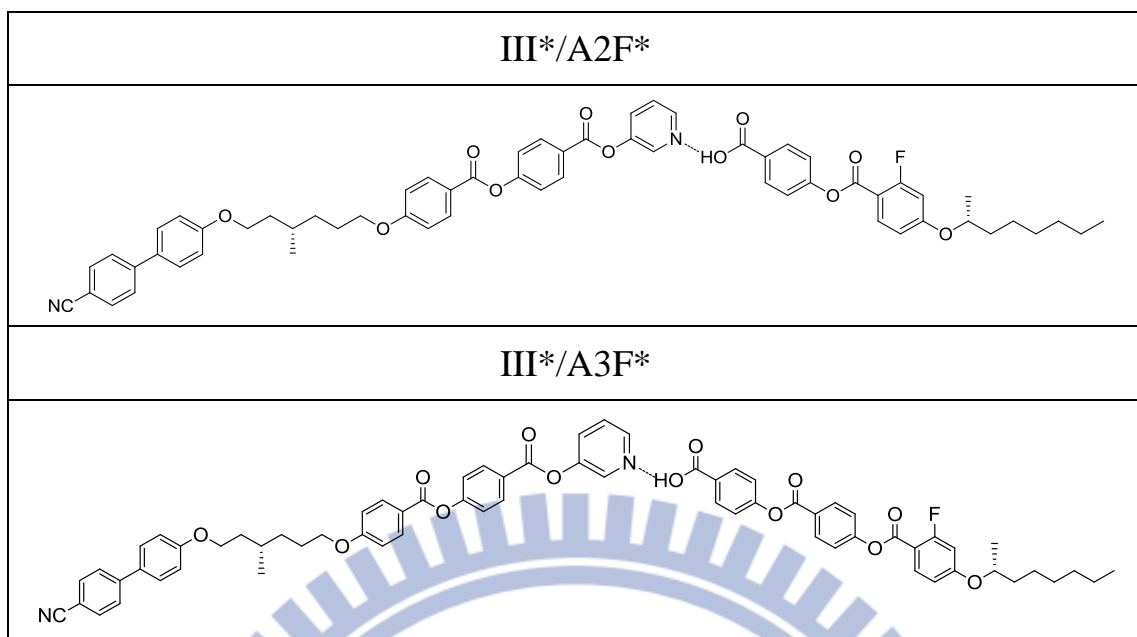


Table 3-5.1 III*吡啶基與不同羧基的氫鍵作用力形成超分子型液晶

	temperature range
III*/A1F	154 - N*(86.7) - 67.3
III*/A2F	165.2 - N*(120.3) - 44.9
III*/A3F	266.6 - N*(201.8) - 64.8
III*/A1*	122.1 - N*(33.9) - 88.2
III*/A2*	151.2 - BP(6.9) - 144.3 - BP/N*(6.8) - 137.5 - N*(69.3) - 68.2
III*/A2*=1/3	156.2 - N*(83.8) - 72.4
III*/A1F*	122.8 - N*(47.7) - 75.1
III*/A2F*	148.3 - N*(87.7) - 60.6
III*/A2F*=1/3	142.3 - N*(72.6) - 69.7
III*/A3F*	209.6 - N*(134.7) - 74.9

Table 3-5.2 III*吡啶基與不同羧酸基的氫鍵作用力超分子液晶溫寬

3-5-1 含旋光中心羧酸基側向導入 F 與否之影響

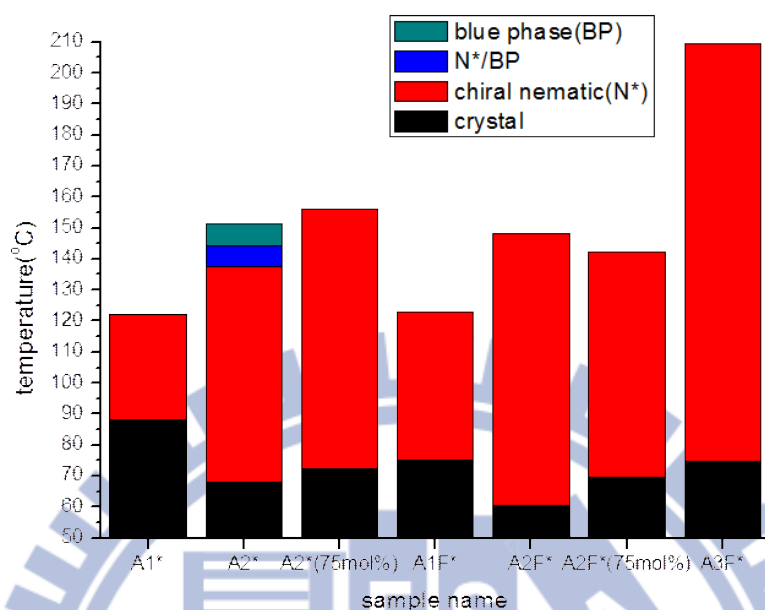


Fig.3-5-1.1 III*吡啶基與含旋光中心羧酸基導入 F 與否液晶溫寬圖

(1).羧酸基環數為 1：在側向導入 F 後相對於沒有導入 F 的分子，雖然有沒有明顯的降低液晶相的溫度，但在溫度範圍的部分有些微增加膽固醇液晶相溫寬。

(2).羧酸基環數為 2：在側向導入 F 後，相對於沒有導入 F 的分子，有些微降低液晶相的溫度，並且液晶相溫寬也有些微的增加。但值得注意的是，在 POM 輔以加熱控溫系統的觀察中 (ramp 0.5 °C /min from 155 °C to 140 °C)，在側邊無導入 F 且軟段上含有旋光中心的羧酸基分子時，可以誘導出藍相液晶，實際的結構可由 Fig.3-5-1.2 表示，並且純的藍相是從 151.2 °C 至 144.3 °C，溫寬大約近 7 °C 左右，與 N* 混相也約有 7 °C 左右。而側邊導入 F 且軟段上含有旋光

中心的羧酸基分子時，可以明顯看出顏色非常藍，並且 N* 的溫寬有 90 °C，所以針對此結構我們嘗試加入 ISO-60BA 的 chiral dopant 至 6 mol%，欲引導出藍相，但結果皆無法得到 Blue phase，推論應該是因為側向加入 F 的分子，影響液晶的排列或者 dipole 方向改變，影響結構排列。

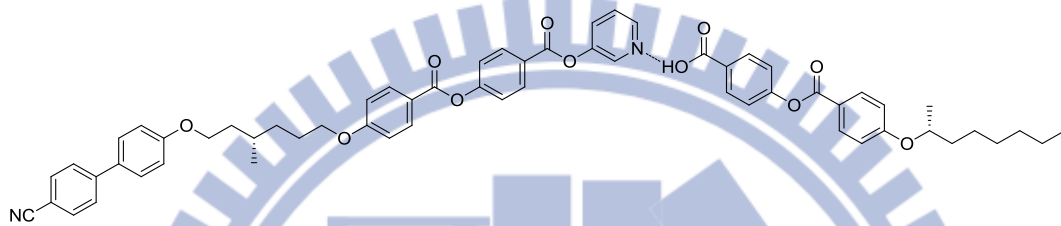


Fig.3-5-1.2 III*/A2* 結構表示圖

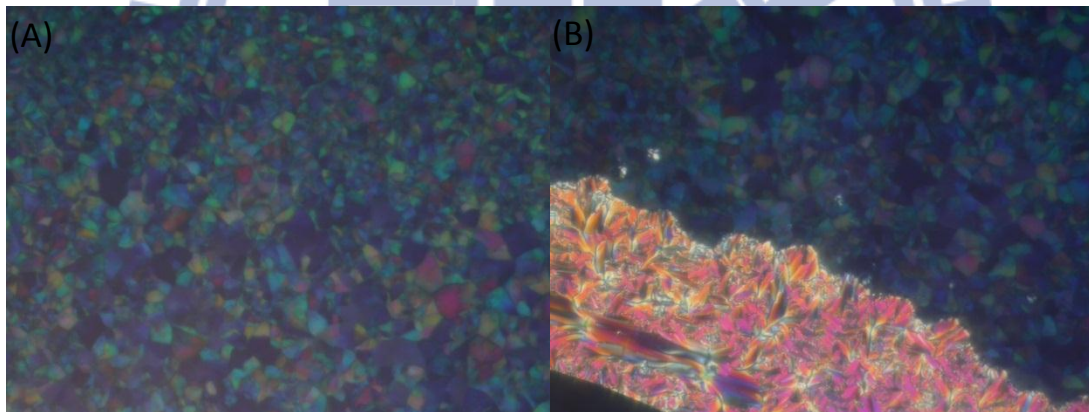


Fig.3-5-1.3 (A) BPI / BPII 紋理圖 145°C, (B) BP 與 N* 混相 143°C

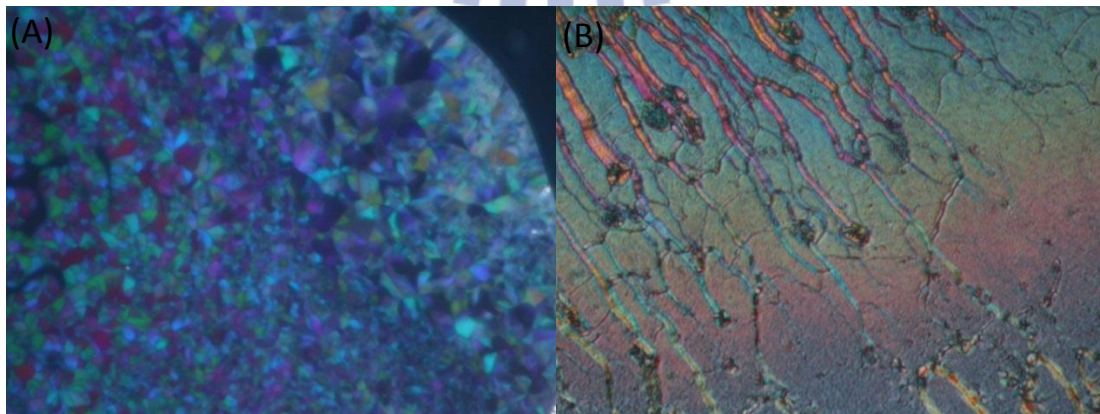
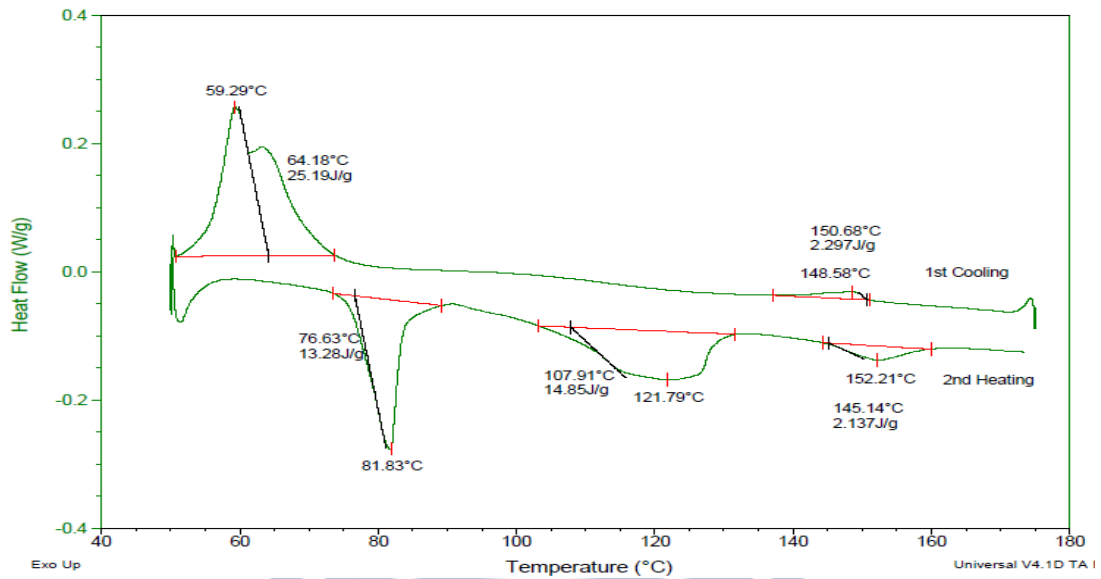


Fig.3-5-1.4 (A) BPI / BPII 紋理圖 148°C, (B) N* phase 紋理圖 130°C



step1.ramp 10°C/min → 170 °C , step 2.isotherm 1 min , step 3.ramp 2°C/min → 50 °C , step 4.isotherm 1 min , step 5.ramp 2°C/min → 170 °C 。

Fig.3-5-1.5 III*/A2*DSC 圖

1st cooling 時，可以明顯看出有兩個峰。在降溫時，當溫度降至 150.68 °C 出現 N*相，熱焓值為 2.279 J/g，再繼續降溫至 64.18 °C 進入結晶相，熱焓值為 25.19 J/g，所觀測到的溫度為 150~59°C，約近 90°C 的 N*相。而在 DSC 中無法觀察到 Blue Phase 的 peak 。

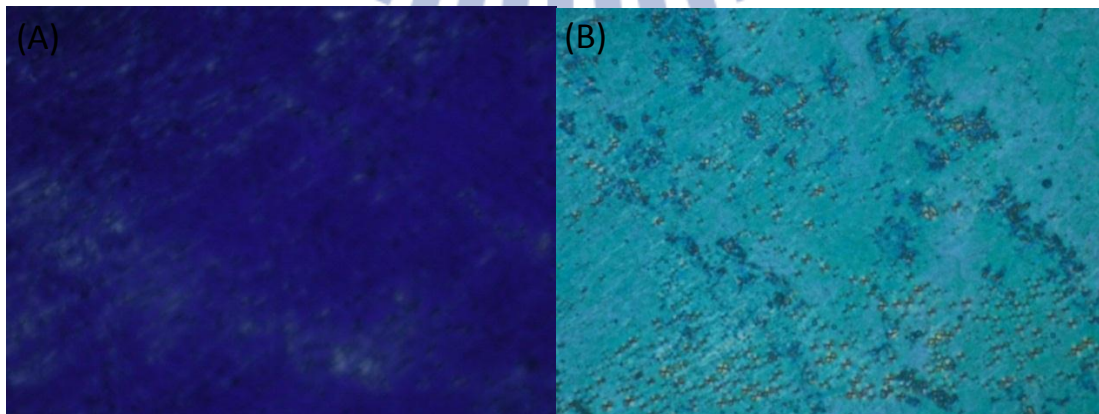


Fig.3-5-1.6 III*/A2F*(A) 145 °C N* phase,(B) 77 °C N* phase

(3).羧酸基環數為3：只針對的有側向導入F的分子作探討，溫寬大約有 135 °C 左右。但相對來說，進入 isotropic 時的溫度也升高許多。

3-5-2 羧酸基側向含F分子之軟段旋光中心導入與否對液晶相之影響

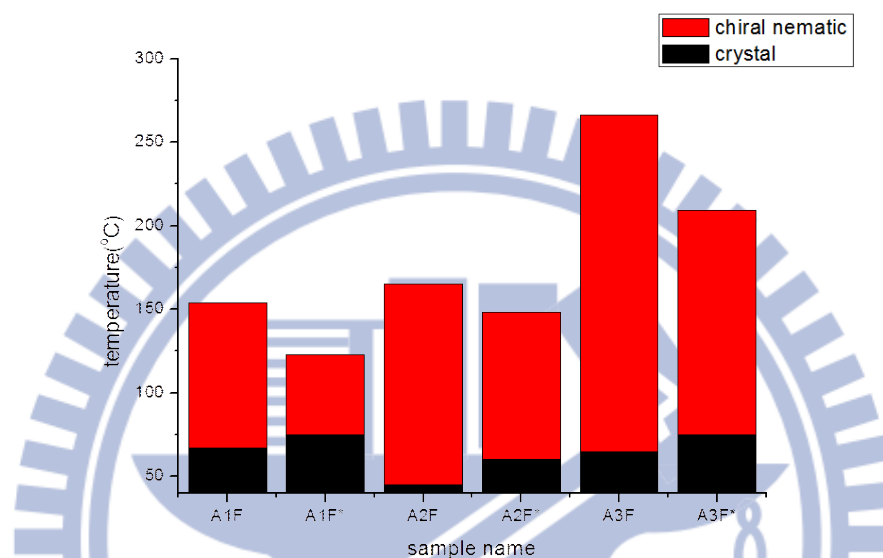


Fig.3-5-2.1 III*吡啶基與是否含旋光中心羧酸基液晶溫寬圖

直接由上方圖表可以明顯的看出，無論在幾個環數的系統中，當旋光中心的引入時，會降低液晶相的溫度，並且降低了液晶溫度範圍，即表示溫寬變窄了。在液晶的影響中，當吡啶基分子本身含旋光中心時，與其鍵結的羧酸基分子以沒有含有旋光中心的分子較佳，液晶的溫寬較寬。

3-6 含藍相分子結構之比較

3-6-1 不同吡啶基與導入 F 且含旋光中心羧酸基比例為 1:3 之對液晶

影響

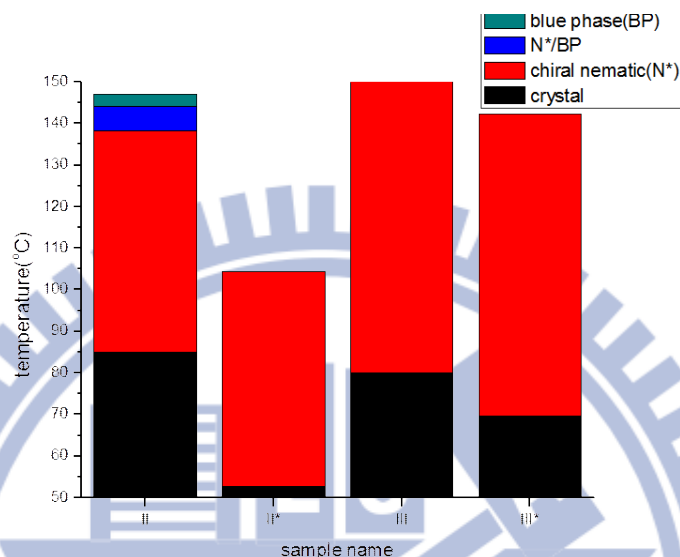


Fig.3-6-1.1 不同吡啶基與含旋光中心且含 F 羧酸基 1:3 液晶溫寬圖

由上方圖表可得知在液晶相觀察上，不含旋光中心吡啶基與含 F 含旋光中心羧酸基 1:3 鍵結時，相較含旋光中心吡啶基與羧酸基鍵結時，液晶的溫度較高且溫度的範圍也較窄，但在結構上，不含旋光中心吡啶基 II 與含 F 含旋光中心羧酸基 1:3 鍵結時，卻可以成功的誘導出藍相。

3-7 結論

- (1).本實驗成功合成出不同硬段數且有無旋光中心在軟段上的 CN 聯苯 dimer 吡啶基四個結構。也成功的合成出不同硬段數且有無旋光中心在軟段上和側向 F 的導入與否的羧酸基分子八個。結構以氫鍵的模式作鍵結，成功得到棒狀及含氫鍵彎曲雙分子。
- (2).在棒狀及含氫鍵彎曲雙分子中，成功以吡啶基 II 與有旋光中心且側向含 F 的羧酸基分子 A2F* 以 1:3 的鍵結模式，得到藍相液晶，而溫寬為 3°C。另外也成功的以吡啶基 III* 與有旋光中心且側向不含 F 的羧酸基分子 A2* 以 1:1 的鍵結方式，也得到藍相液晶，且得到的藍相溫寬約為 7°C。
- (3).在一系列液晶的性質探討中，以 II、III 軟段上不含旋光中心吡啶基分子以氫鍵模式與不同的羧酸基分子鍵結時，不含 F 的羧酸基分子相較於含 F 的羧酸基分子性質來的好，且當羧酸基分子的比例增加至 3 時，更穩定了液晶相。
- (4).另外，以 II*、III* 軟段上不含旋光中心吡啶基分子以氫鍵模式與不同的羧酸基分子鍵結時，有相反的結論，含 F 的羧酸基分子相較於不含 F 的羧酸基分子性質來的好，但當羧酸基分子的比例增加至 3 時，也同樣可以更穩定了液晶相。
- (5).在其他的鍵結分子中，也可以得到寬廣溫寬(最寬~200°C)的膽固

醇相。

3-8 未來展望

- (1).明確的鑑定出本論文所得到的藍相為 BPI or BPII。
- (2).將本論文合成出的氫鍵結構，改作成共價鍵的分子，探討氫鍵與共價鍵對於藍相液晶相的影響。
- (3).共價鍵的分子，更改末端棒狀的分子結構，探討對於液晶相的影響。



参考文献

- [1] F. Reinitzer, *Monatsh, Chem.*, 1888, **9**, 421; *Ann Physik.*, 1908, **27**, 213.
- [2] O. Lehmann, *Z. Physik. Chem.*, 1889, 4, 462; *Ann Physik.*, 1908, **25**, 852.
- [3] S. Kumar, *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, New York, 2001, p.49.
- [4] N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 1262.
- [5] T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1231; T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, 301, 337; F. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. Watanabe, H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, L1201.
- [6] T. Kato, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8533.
- [7] T. Kato, *Structure & Bonding*, **96**; Berlin :Springer2 Verlag, 2000, **85**.
- [8] A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, *Macromolecules*, 1989, **111**, 243.
- [9] T. Kato, J. Frechet, *Macromolecules*, 1989, **22**, 3818.
- [10] C. Fouqueny, J. M. Lehn, A. M. Levelut, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 254.
- [11] H. Bernhardt, W. Weissflog, H. Kresse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 874.
- [12] T. Kajitani, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Kishikawa, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3449.
- [13] D. Armitage, F. P. Price, *Appl. Phys.*, 1976, **47**, 2735.
- [14] Z. Kutnjak, C. W. Garland, J. L. Passmore, P. J. Collings, *Phys. Rev. Lett.*, 1995, **74**, 4859.

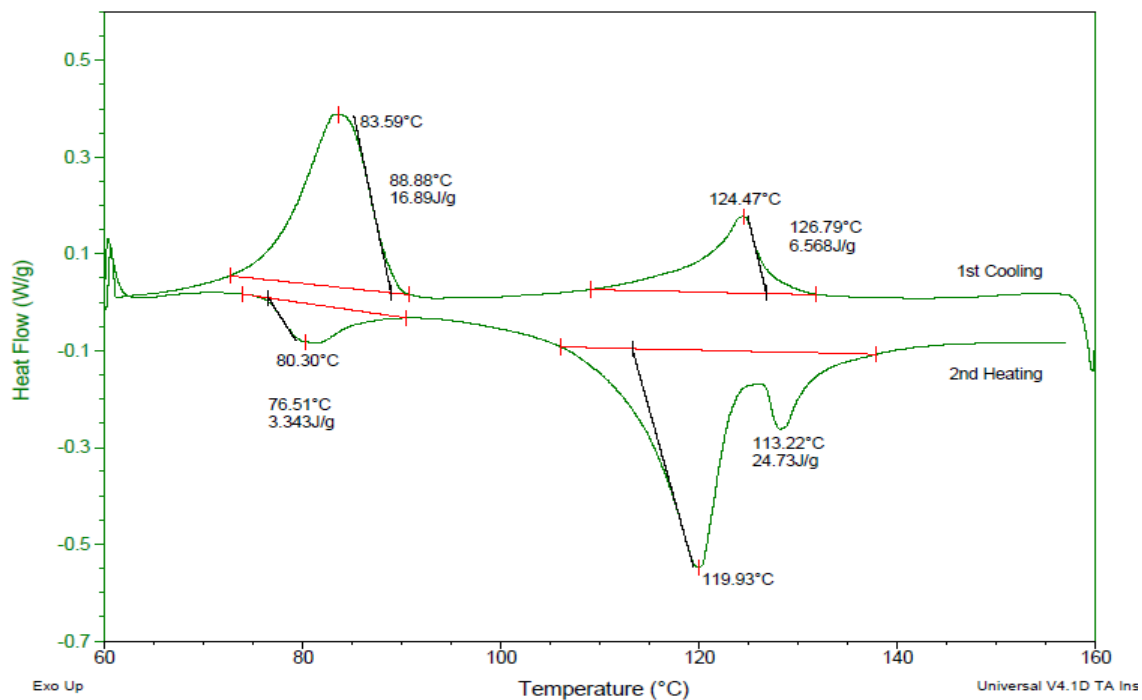
- [15] I. Dierking, *Texture of Liquid Crystals*, Weinheim, WILEY-VCH Verlag GMBH & Co. KGaA, 2003.
- [16] M. Nakata, Y. Takanishi, J. Watanabe, H. Takezoe, *Phys. Rev. E*, 2003, **68**, 41710.
- [17] Z. Zheng, D. Shen, P. Huang, *New J. Phys.*, 2010, **12**, 113018.
- [18] M. Lee, S.T. Hur, H. Higuchi, K. Song, S.W. Choi, H. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, 2010, **21**, 5813.
- [19] W. L. He, G. H. Pan, Z. Yang, D. Y. Zhao, G. G. Niu, W. Huang, X. T. Yuan, J. B. Guo, H. Cao, H. Yang, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2050.
- [20] H. J. Coles and M. N. Pivnenko, *Nature*, 2005, **436**, 997.
- [21] C. V. Yelamaggad, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 2906.
- [22] Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 3285.
- [23] A. Yoshizawa, H. Iwamochi, S. Segawa, M. Sato, *Liq. Cryst.*, 2007, **34**, 1039.
- [24] H. Iwamochi, A. Yoshizawa, *Appl. Phys. E.*, 2008, **1**, 111801.
- [25] M. Sato, A. Yoshizawa, *Adv. Mater.*, 2007, **19**, 4145.
- [26] J. Rokunohe, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, 2005, **15**, 275.
- [27] A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi, J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 5759.
- [28] H. S. Kitzerow, H. Schmid, A. Ranft, G. Heppke, R. A. M. Hikmet, *Lub J. Liq. Cryst.*, 1993, **14**, 911.
- [29] H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, T. Kajiyama, *Nat. Mater.*, 2002, **1**, 64.
- [30] 曾德仁、蔡協和、黃振球，高分子網狀結構於強誘電性液晶中對藍相溫度範圍擴張影響之研究。

[31] W. H. Chen, W. T. Chuang, U. S. Jeng, H. S. Sheu, H. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, 20011, **133**, 15674.

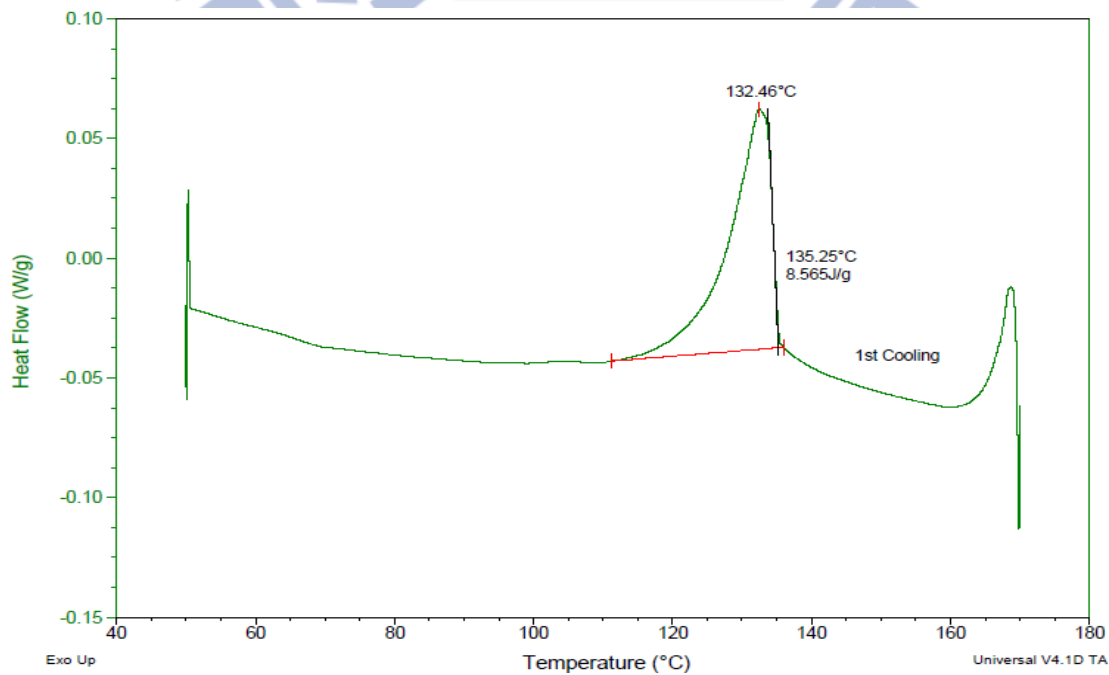
附錄

附錄 A DSC 圖譜

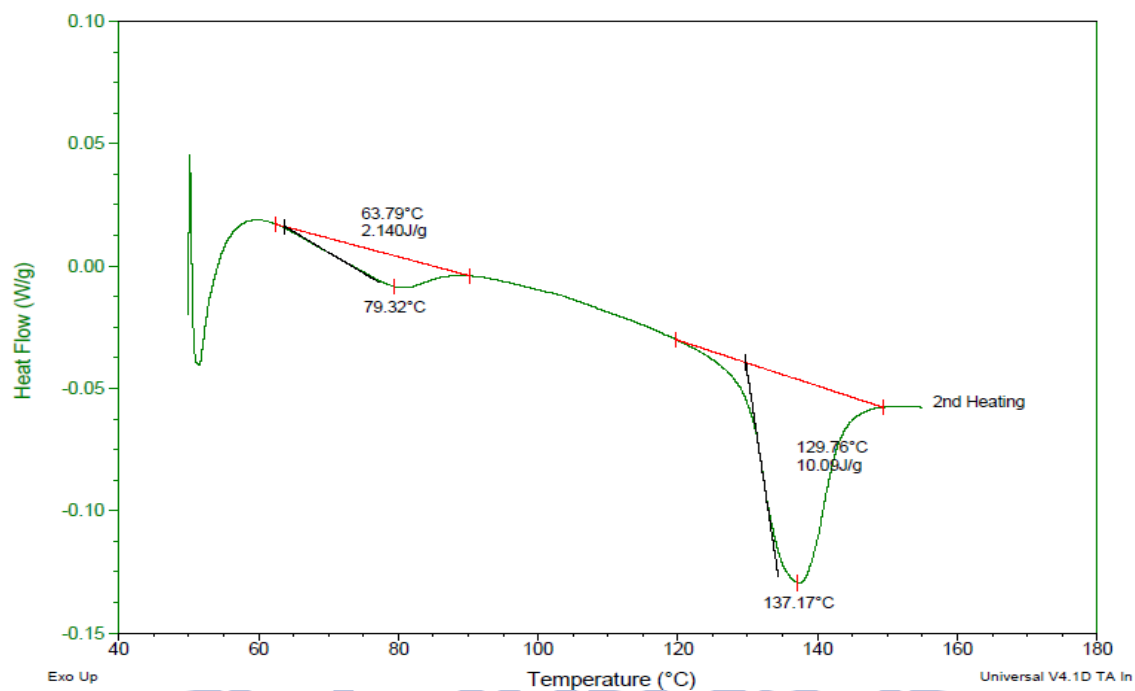
II/A2F* (Ramp10°C/min)



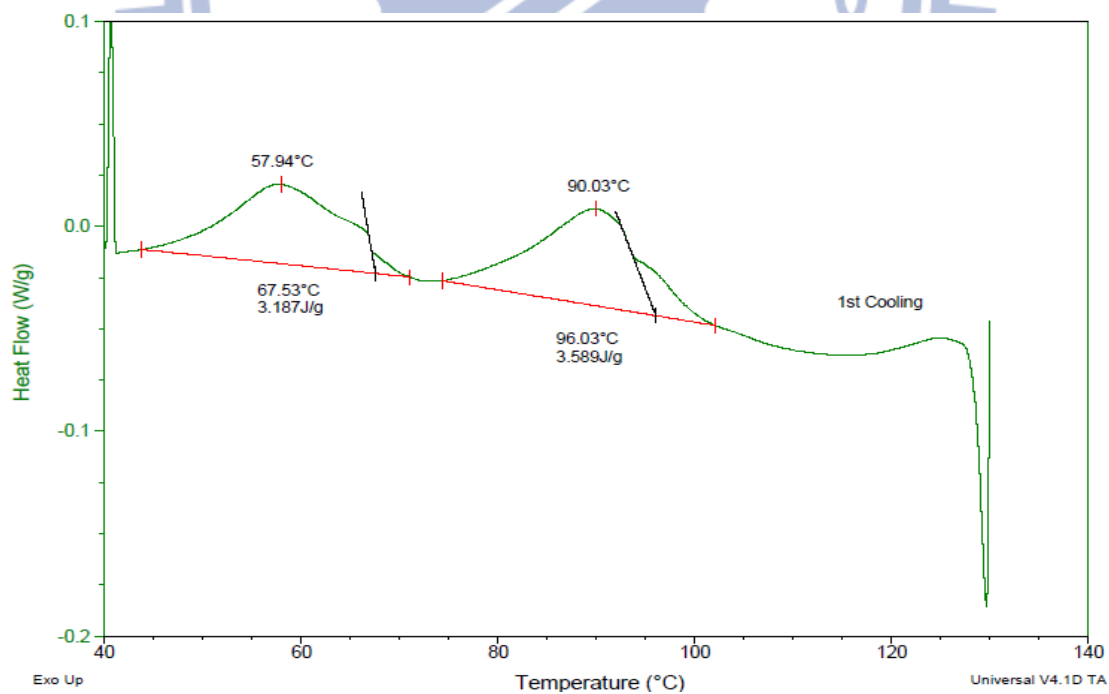
II/A2F* 1:3 (Ramp2°C/min) 1st Cooling



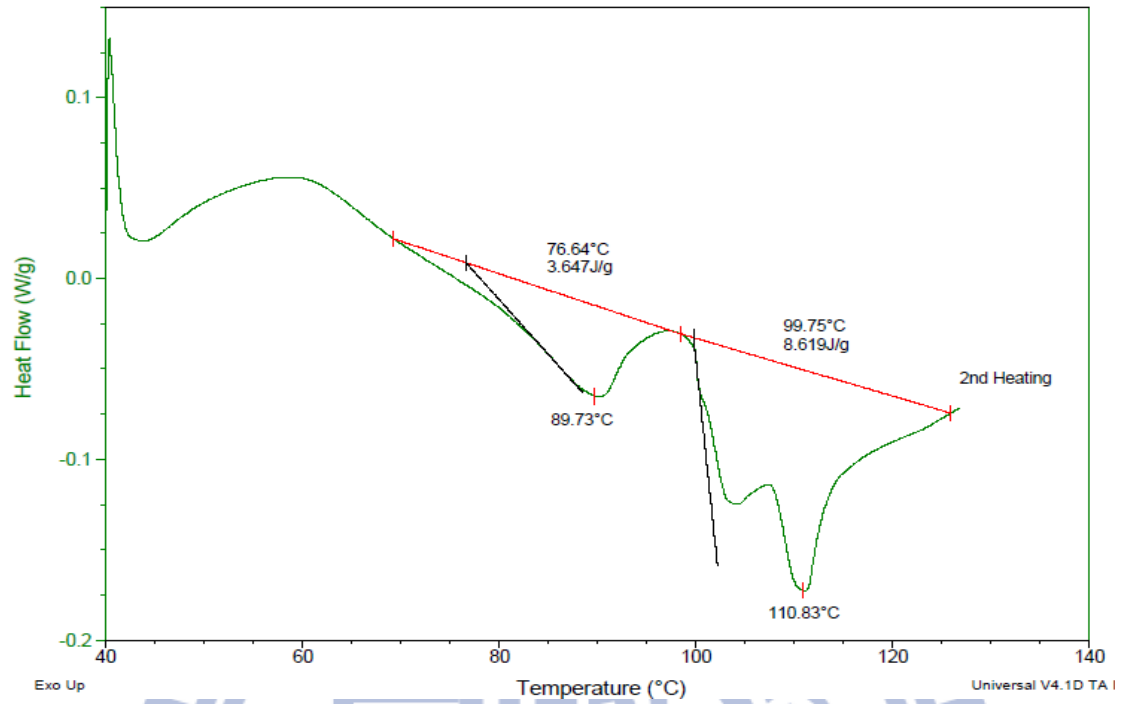
II/A2F* 1:3 (Ramp2°C /min) 2nd Heating



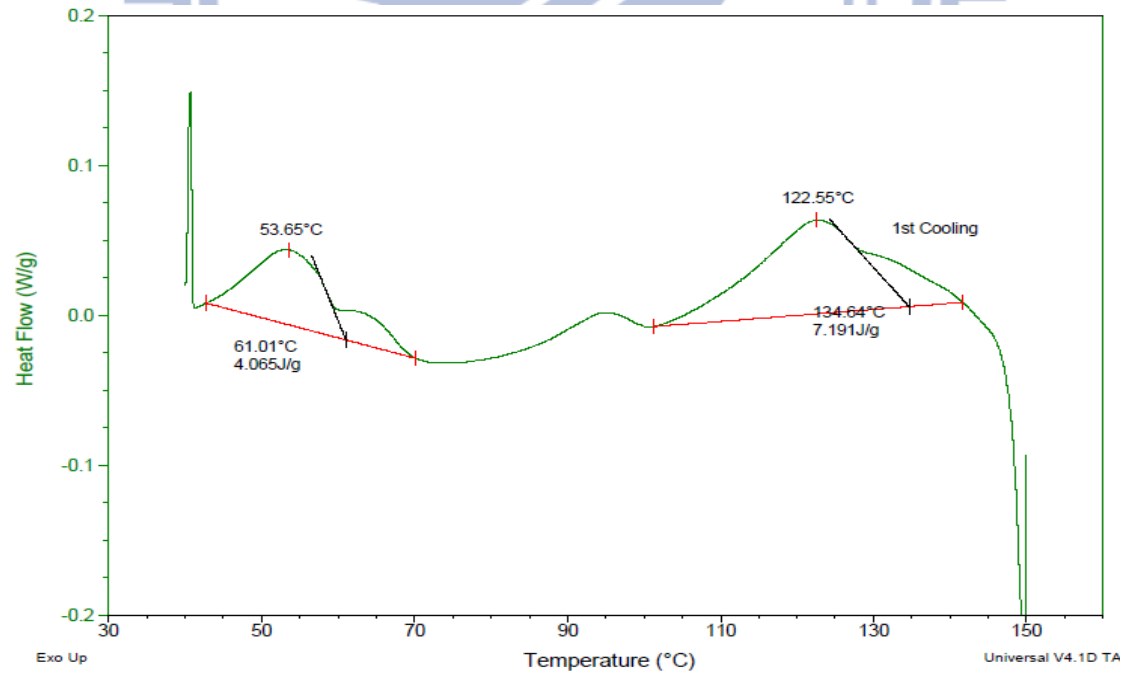
II*/A2F* 1:3 (Ramp10°C /min) 1st Cooling



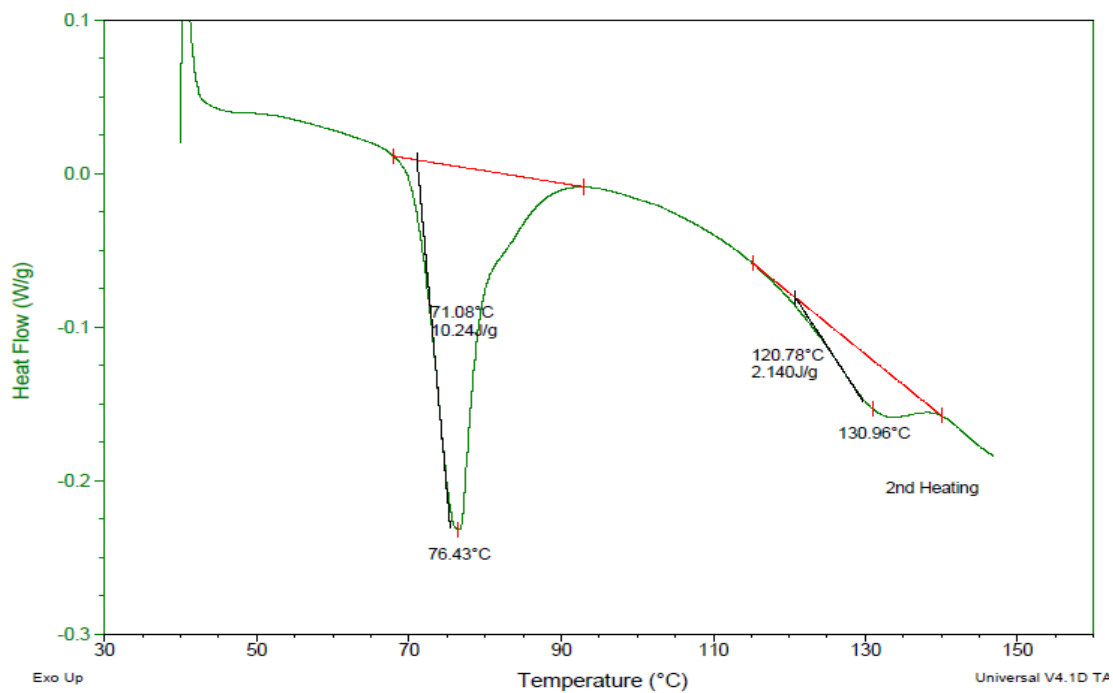
II*/A2F* 1:3 (Ramp10°C /min) 2nd Heating



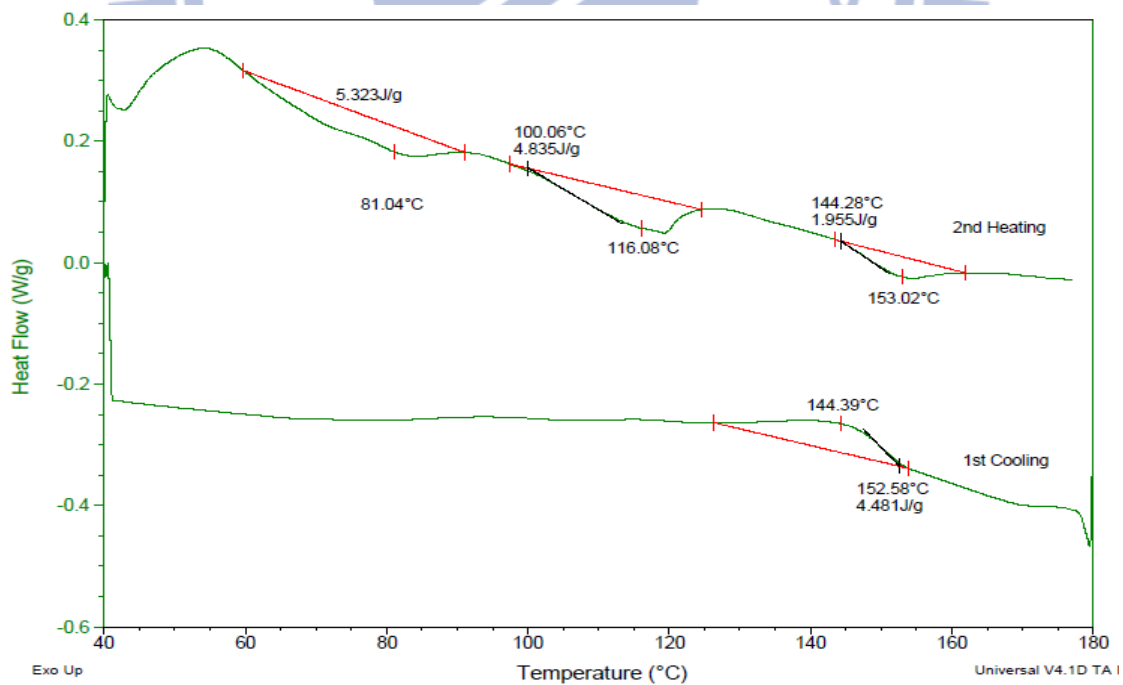
III/A2* (Ramp10°C /min) 1st Cooling



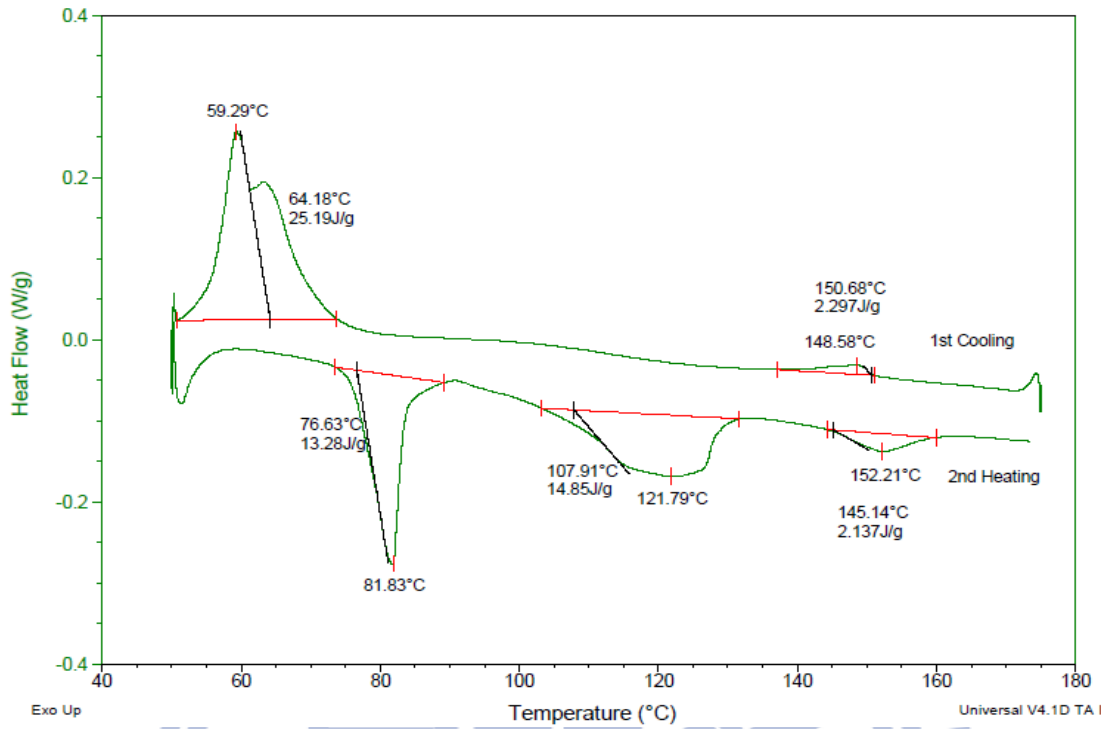
III/A2* (Ramp10°C /min) 2nd Heating



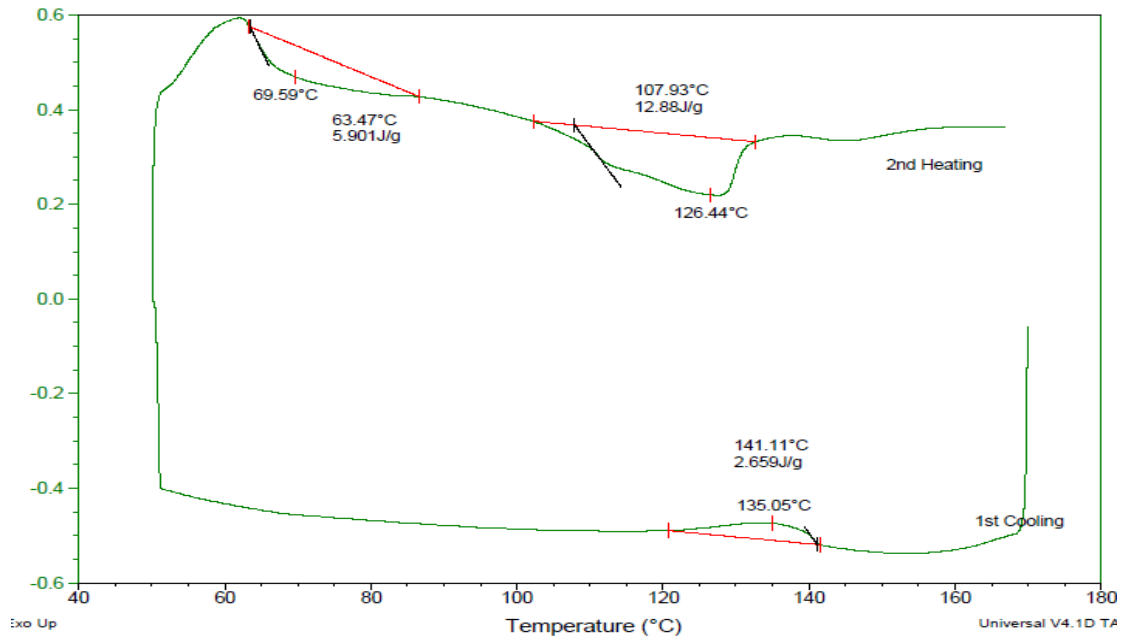
III*/A2F (Ramp10°C /min)



III*/A2* (Ramp 2°C /min)

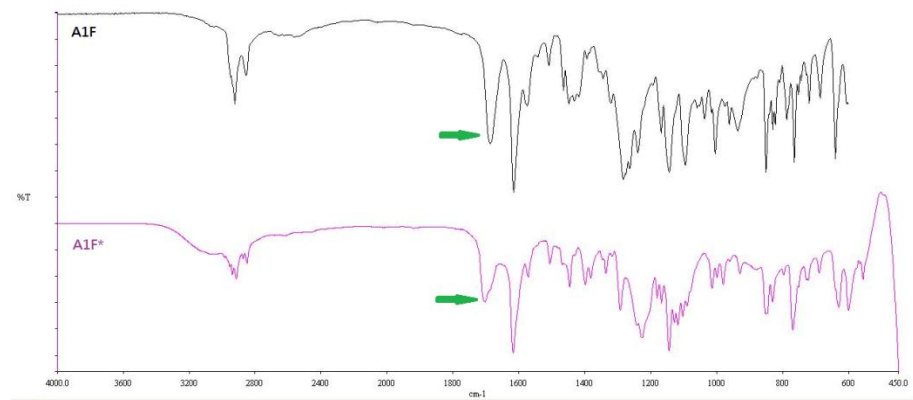


III*/A2F* (Ramp 10°C /min)



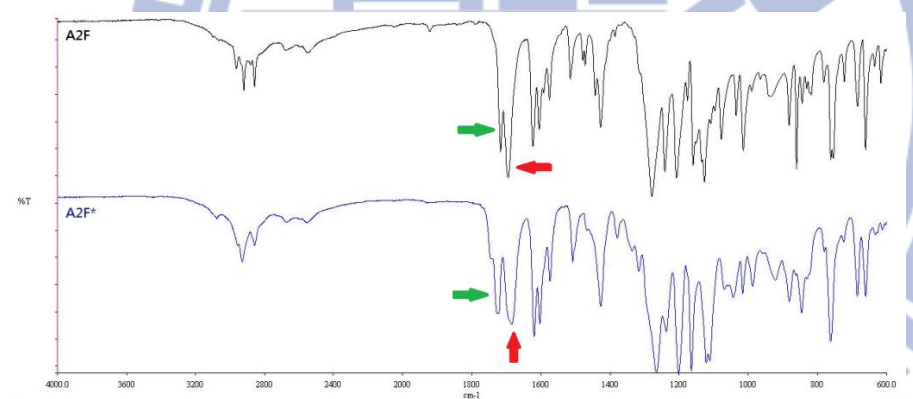
附錄 B FT-IR 圖譜

一個苯環的羧酸基 A1F&A1F* $\rightarrow 1690\text{cm}^{-1}$ 為 acid 的 C=O peak



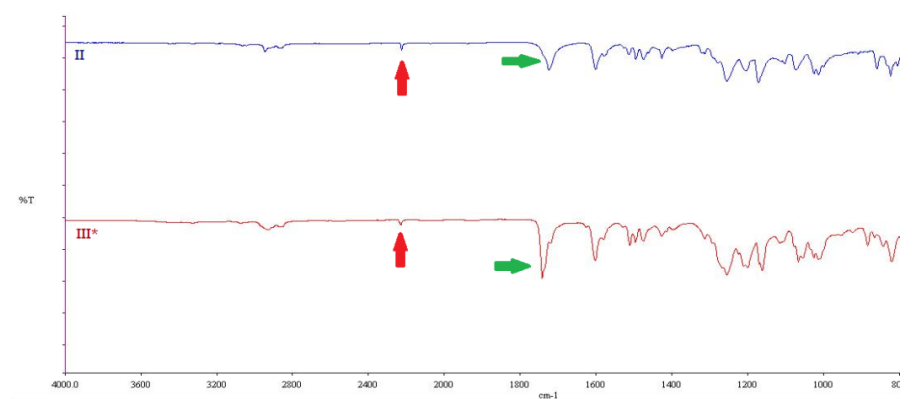
兩個苯環的羧酸基 A2F&A2F*

$\rightarrow 1690\text{cm}^{-1}$ 為 acid 的 C=O peak, 1715cm^{-1} 為 ester 上的 C=O peak



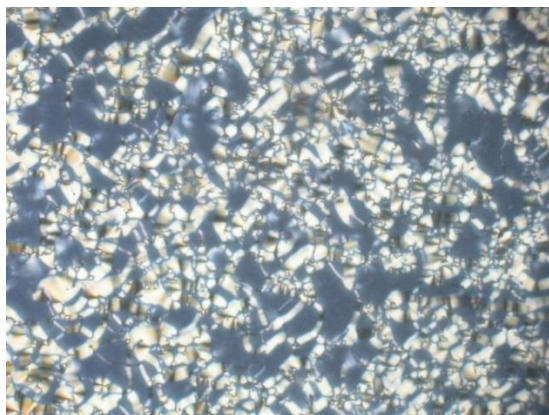
聯苯 CN 吡啶基

$\rightarrow 2200\text{cm}^{-1}$ 為 CN peak, 1715cm^{-1} 為 ester 上的 C=O peak

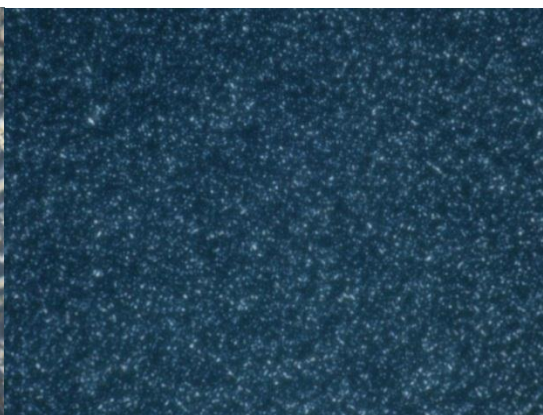


附錄 C POM 圖

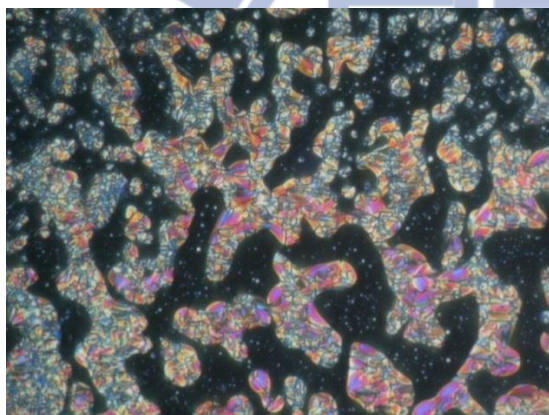
II/A3F* 191°C N*



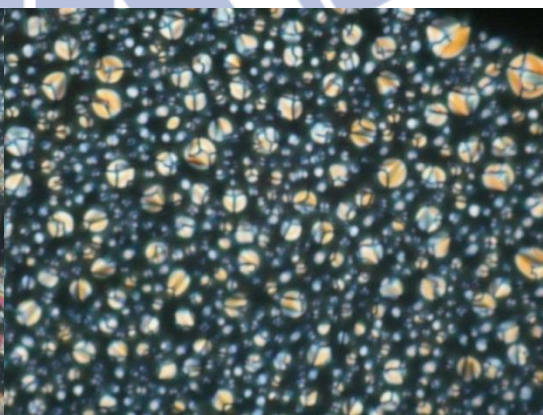
II*/A1F* 47°C N*



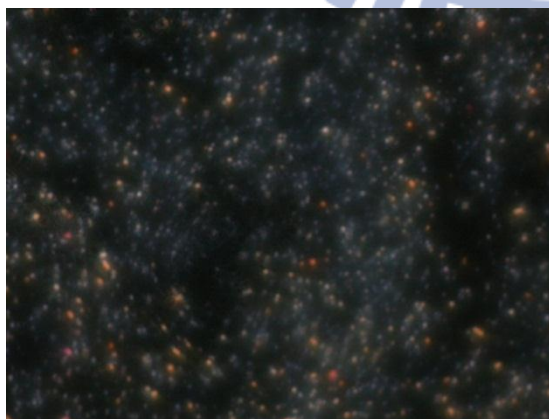
II*/A3F 160°C 47°C N*



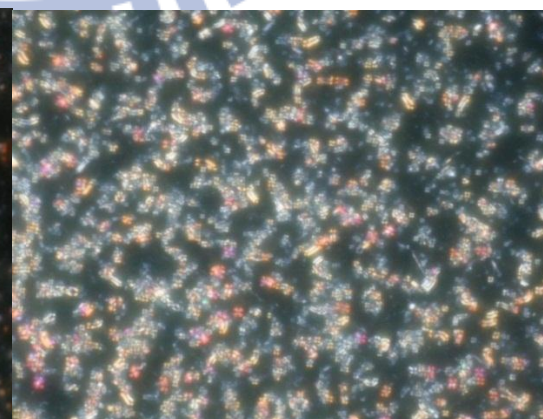
II*/A2F 147.8°C N*



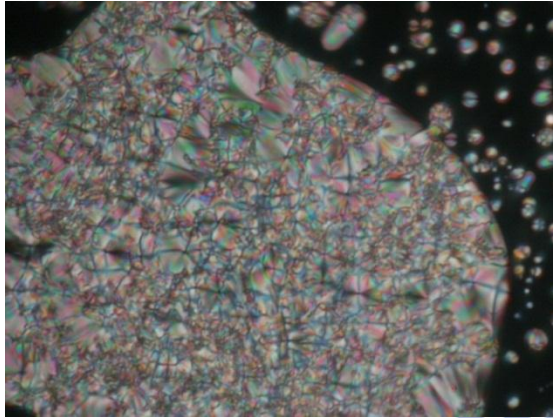
II*/A2* 84.5°C N*



III/A3F* 124.7°C



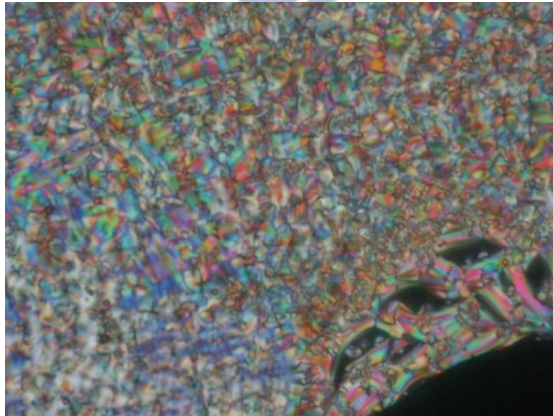
III*/A1* 109.4°C N*



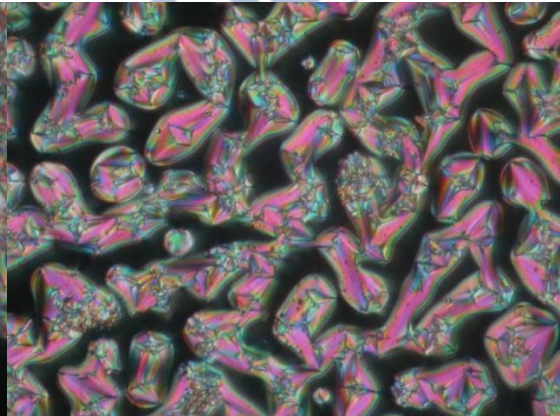
III*/A1F* 112.4°C N*



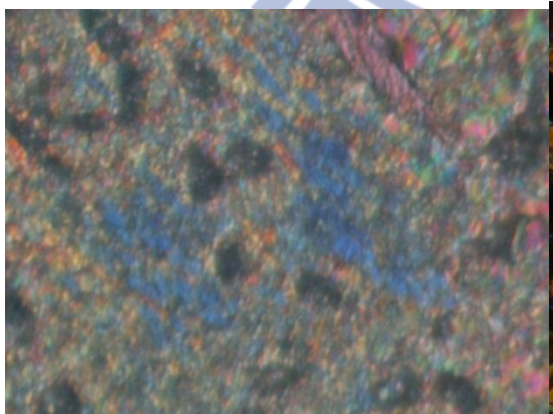
III*/A3F* 201.3°C N*



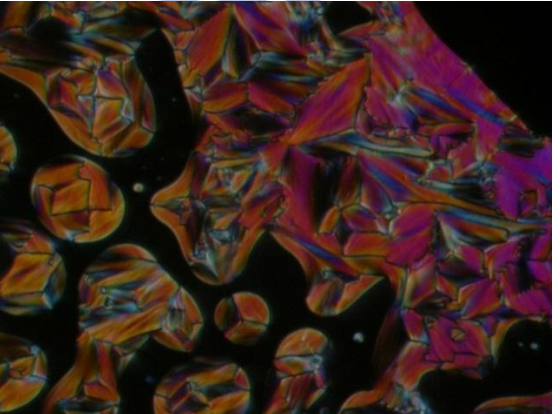
III*/A2F 140.3°C N*



III*/A2F 105.1°C N*

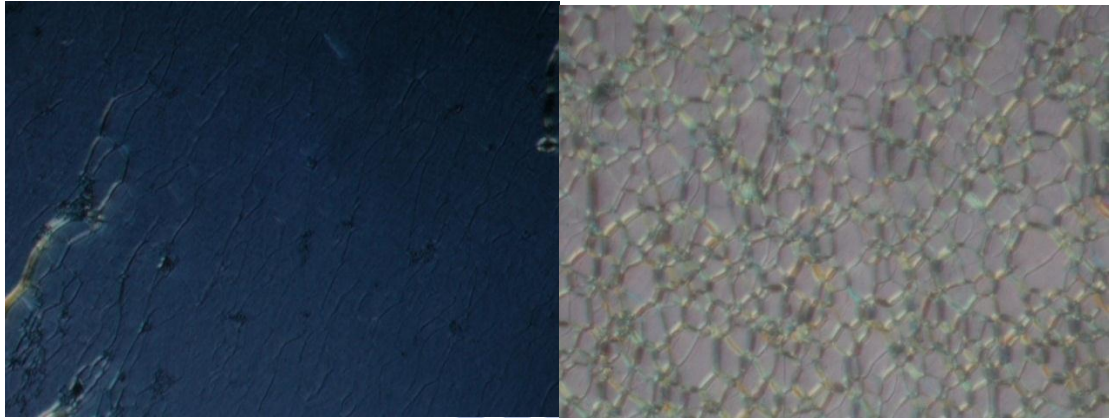


III*/A3F 105.1°C N*

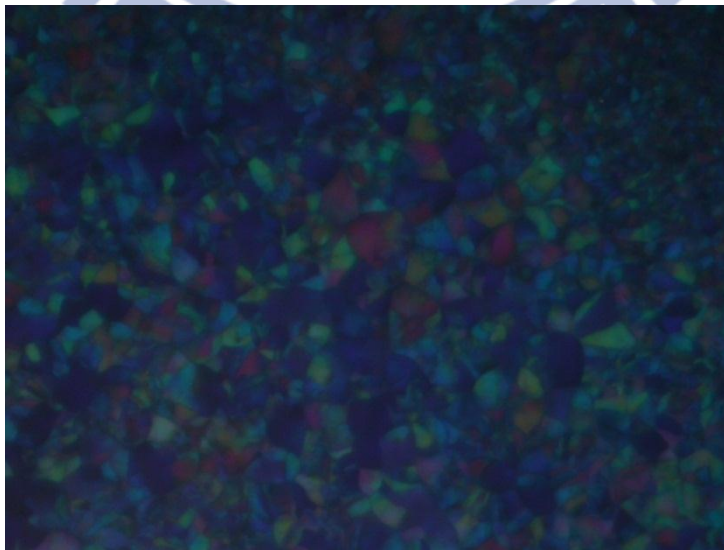
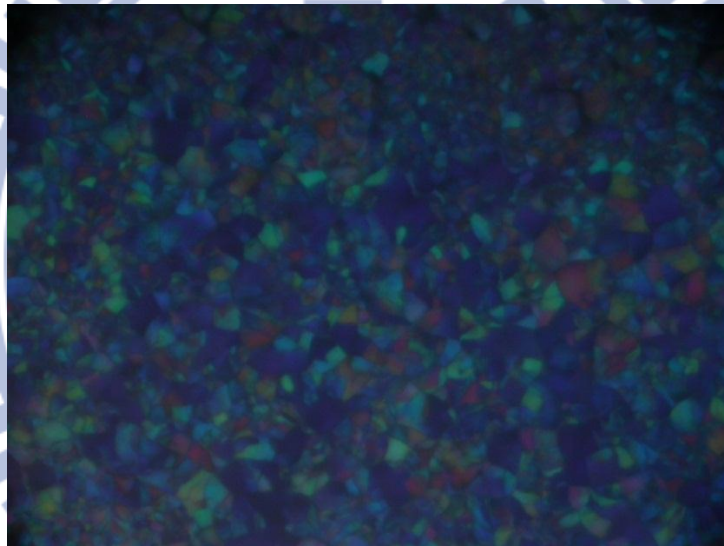


III*:A2F*=1:3 138.0°C N*

III*:A2*=1:3

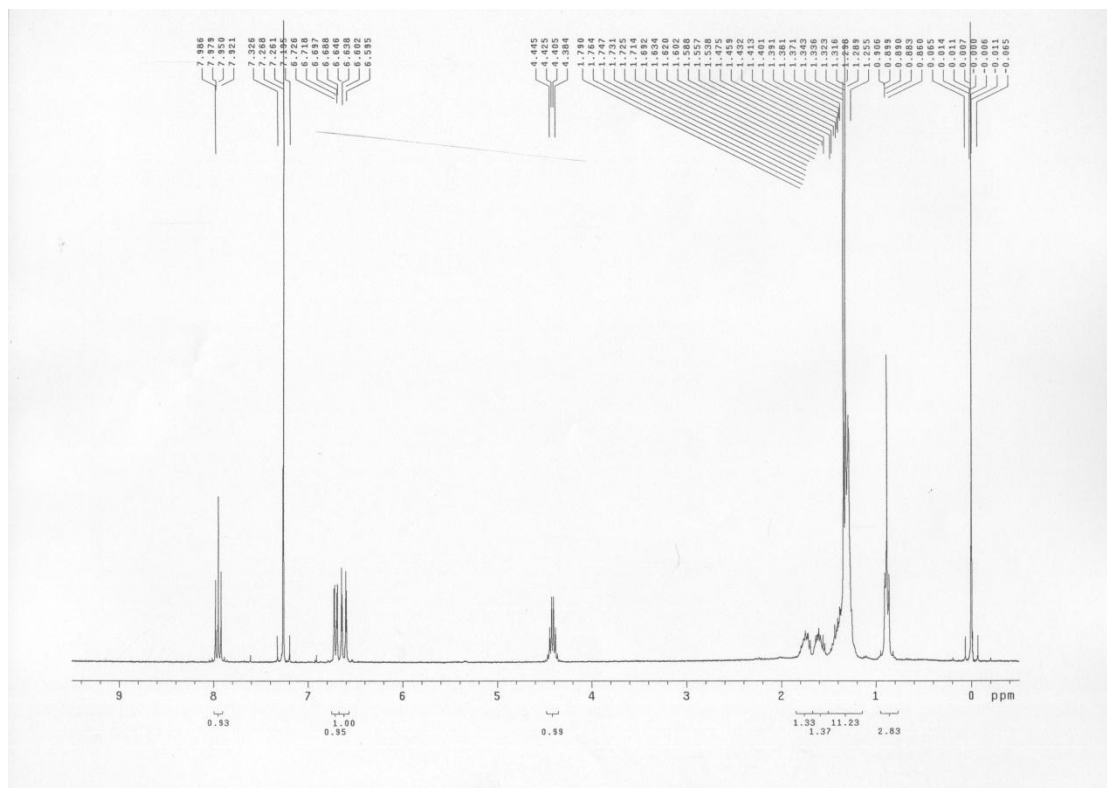


III*/A2* Blue Phase

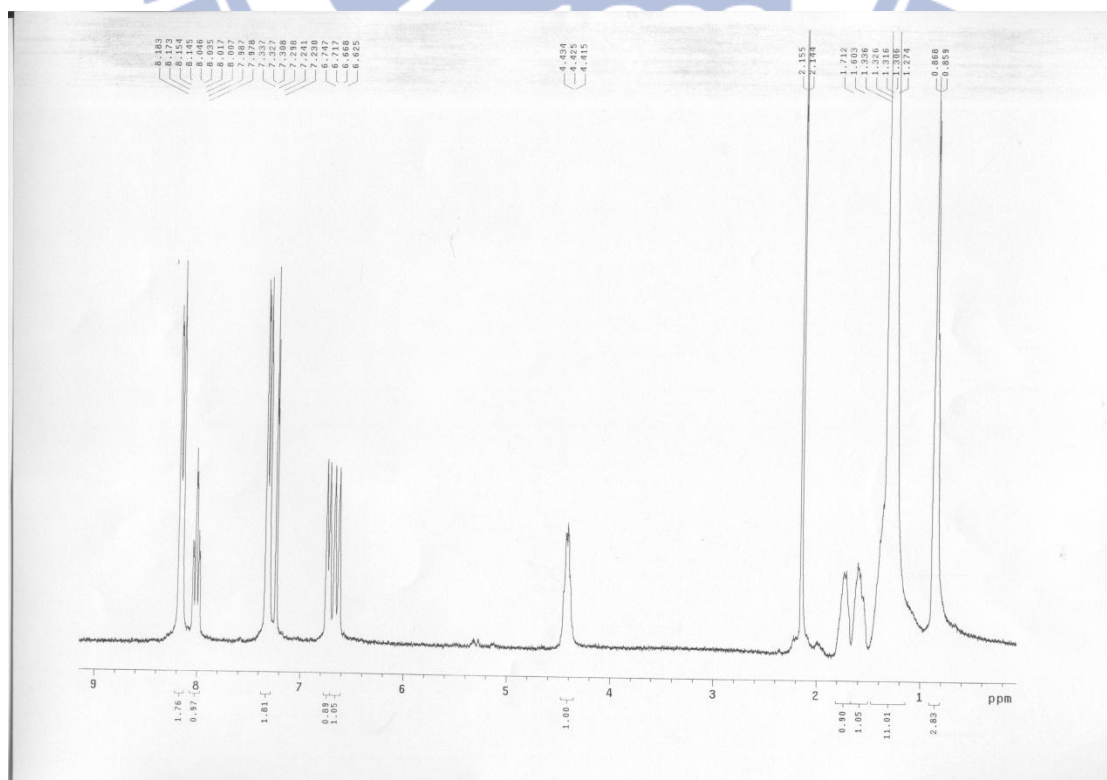


附錄 D ¹H-NMR 圖譜

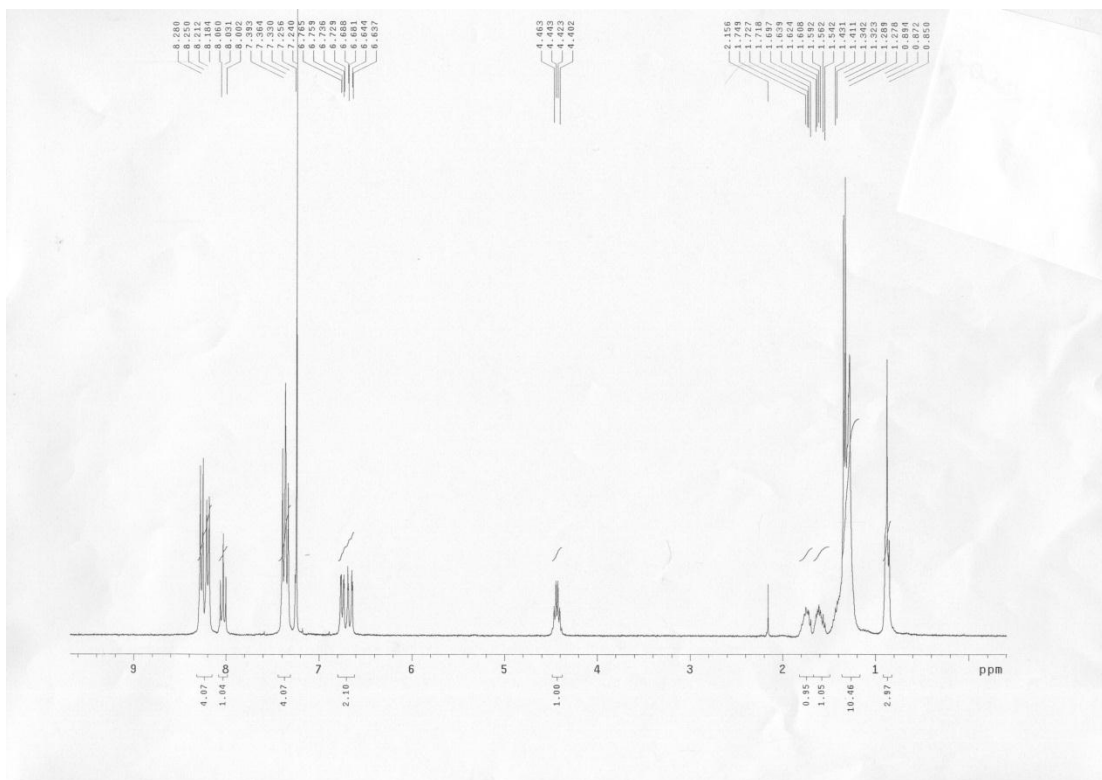
A1F*



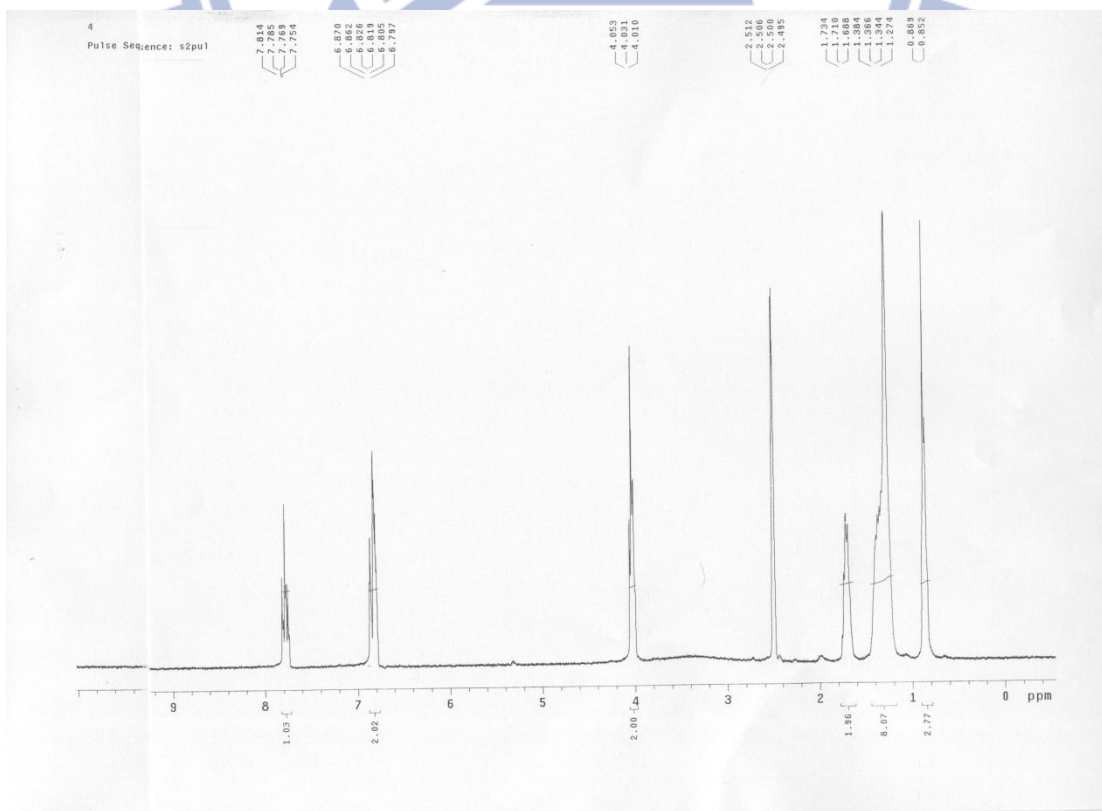
A2F*



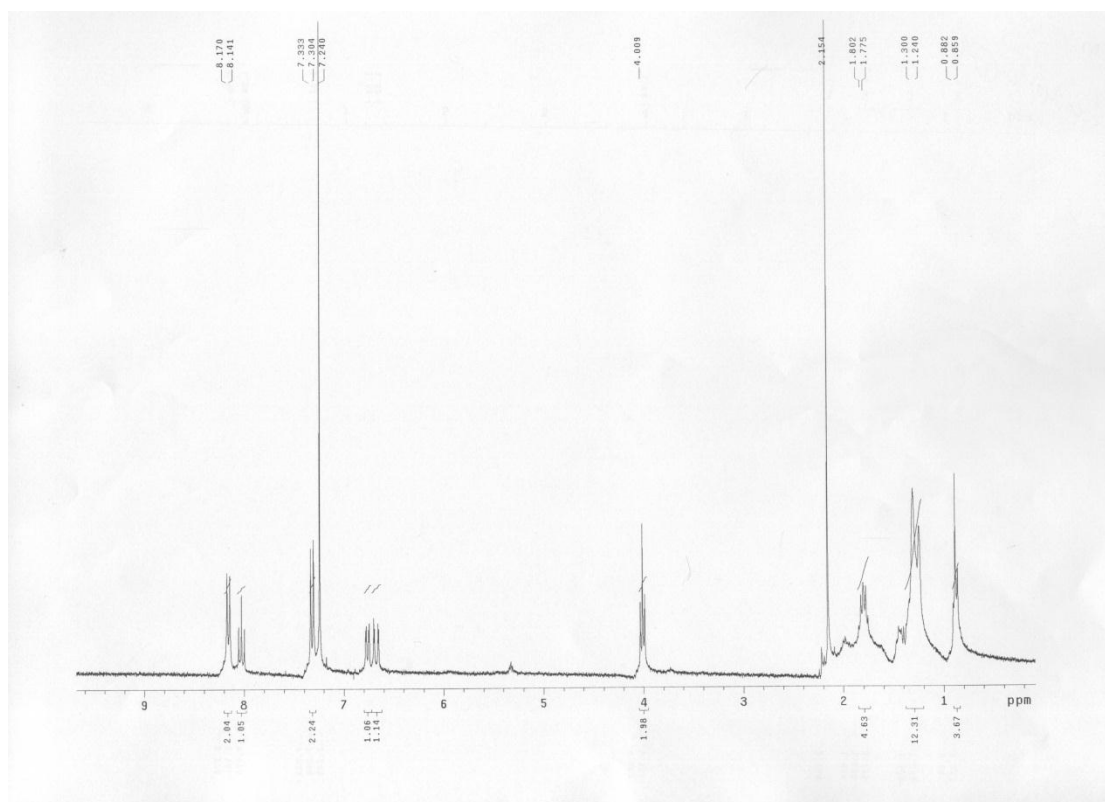
A3F*



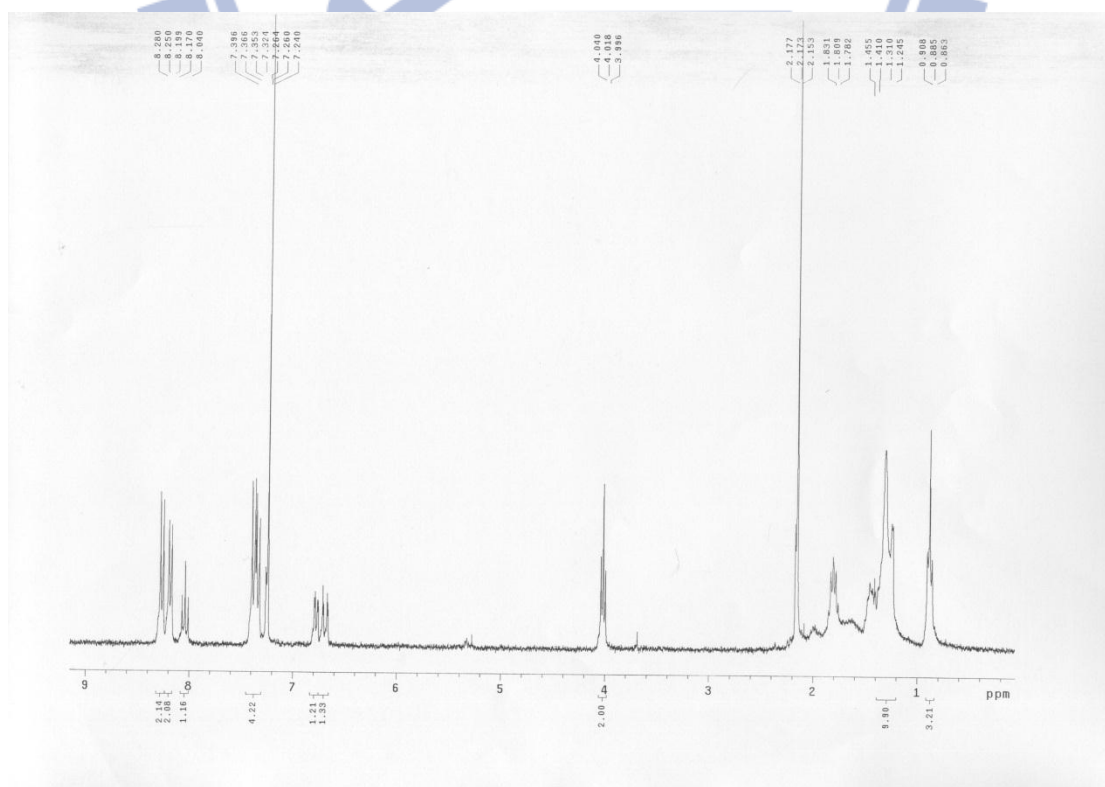
A1F



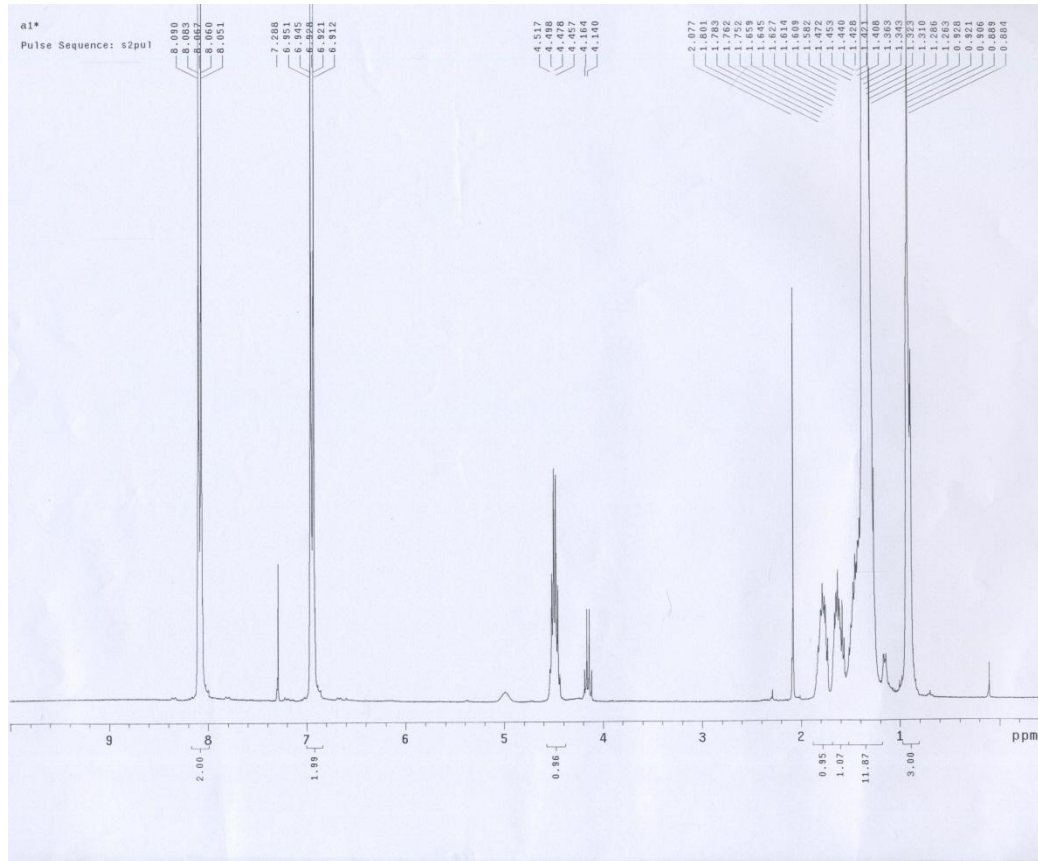
A2F



A3F



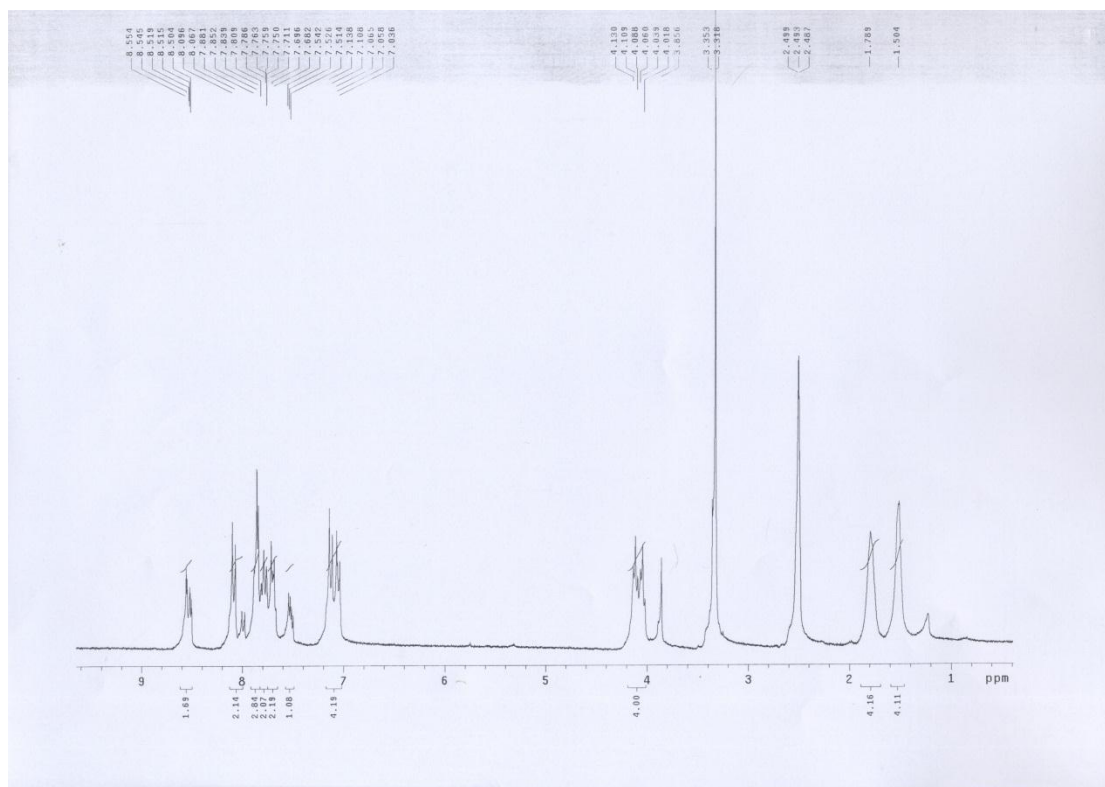
A1*



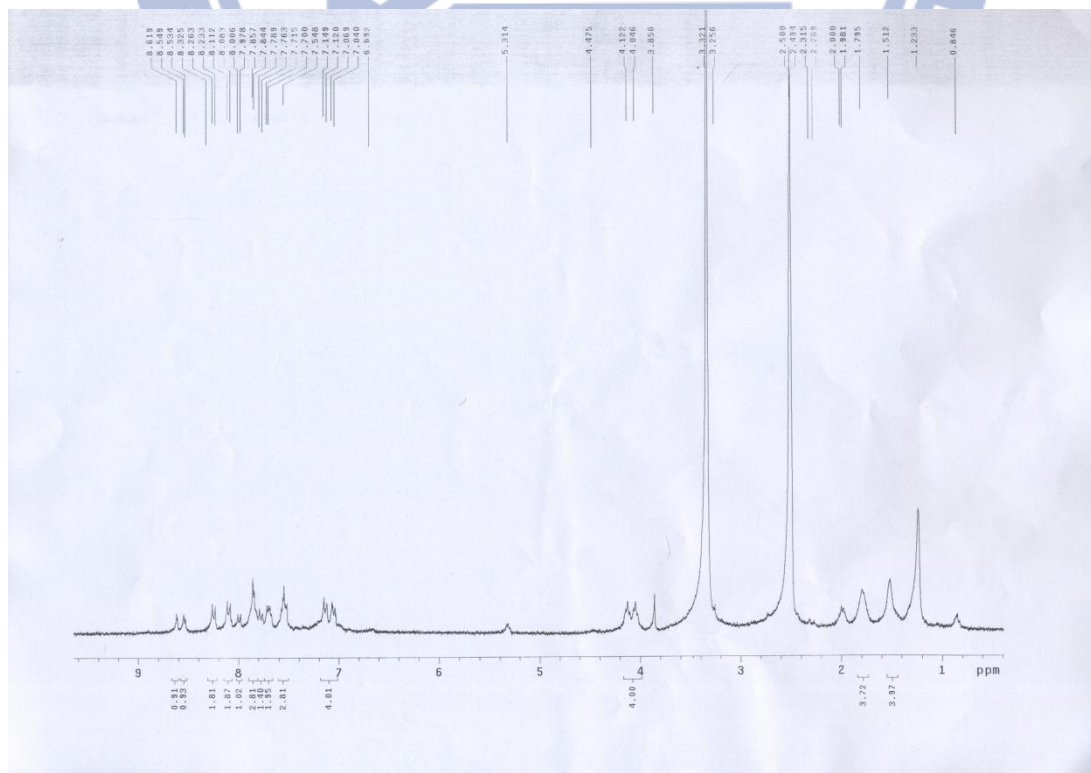
A2*



II



III

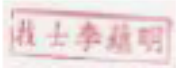


國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：楊李涵		中心編號：1010713	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：AIF*-1			
收件日期：101年7月23日		完成日期：101年7月24日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	66.97	7.88
2.	—	67.06	7.89
3.			
4.			
推測值：	—	67.14	7.89
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.35	71.17	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝宥容

技術員簽章：

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：楊李涵		中心編號：10106197	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2F*			
收件日期：101年6月25日 完成日期：101年6月27日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	67.78	6.44
2.	—	67.71	6.29
3.			
4.			
推測值：	—	68.03	6.49
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.37	71.18	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月29日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李蕓明

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：楊李涵	中心編號：10106192		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室	樣品名稱或代號：A3F*		
收件日期：101年6月25日	完成日期：101年6月27日		
分析結果：			
實驗值：	N% C% H%		
1.	— 68.15 5.80		
2.	— 68.31 5.78		
3.			
4.			
推測值：	— 68.49 5.75		
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetamide	(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：技士李毓明

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：周子強		中心編號：10106128	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A1*			
收件日期：101年6月25日 完成日期：101年6月26日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	71.34	8.87
2.	—	70.94	8.80
3.			
4.			
推測值：	—	71.97	8.86
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetamilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月28日			

儀器負責人簽章：謝宥容

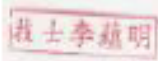
技術員簽章：技士李顯明

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：周予強		中心編號：10106133	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2*			
收件日期：101年6月25日		完成日期：101年6月26日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	70.90	7.11
2.	—	70.96	7.12
3.			
4.			
推測值：	—	71.33	7.07
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetamide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.36	71.14	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年6月28日			

儀器負責人簽章：謝宥容

技術員簽章：

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：楊李涵		中心編號：1010715	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A1F			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月24日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	64.88	7.47
2.	—	64.30	7.50
3.			
4.			
推測值：	—	66.12	7.53
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.35	71.17	6.66
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李植明

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：楊李涵	中心編號：1010739		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A2F			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月25日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	66.92	6.39
2.	—	67.25	6.54
3.			
4.			
推測值：	—	67.37	6.19
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.14	71.05	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李積明

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：楊李涵		中心編號：1010722	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：A3F			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月24日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	67.55	5.97
2.	—	67.30	5.88
3.			
4.			
推測值：	—	68.01	5.50
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.39	71.32	6.54
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

張士李慈明

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：楊李涵	中心編號：1010736		
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：II			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月25日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	4.75	74.71	6.02
2.	4.76	74.22	6.13
3.			
4.			
推測值：	5.69	75.59	5.73
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetamilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.14	71.05	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：張士李慈明

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：楊李涵		中心編號：1010737	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：II*			
收件日期：101年7月23日 完成日期：101年7月25日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	5.54	73.67	6.59
2.	5.68	74.63	6.72
3.	5.80	74.18	6.43
4.			
推測值：	5.53	75.87	5.97
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.40	70.90	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝宥容

技術員簽章：張士李慈明

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：楊李涵		中心編號：1010738	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：III*			
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.	4.02	73.94	6.16
2.	4.12	74.01	5.93
3.	4.15	73.57	5.93
4.			
推測值：	4.47	74.74	5.47
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：	10.40	70.90	6.62
備註：			
費用核算：NCH：800元			
報告日期：101年7月30日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：

技士李慈明