

國立交通大學

應用化學所

博士論文

香蕉型液晶之合成及自組裝研究

Synthesis and Self-assembled Hierarchical
Superstructures of Banana Shaped Liquid
Crystals

研究生：張晉彥

指導教授：許千樹 博士

何榮銘 博士

中華民國九十七年十月

香蕉型液晶之合成及自組裝研究

Synthesis and Self-assembled Hierarchical
Superstructures of Banana Shaped Liquid Crystals

研究生：張晉彥

Student: Chin-Yen Chang

指導教授：許千樹 博士

Advisor : Dr. Chain-Shu Hsu

何榮銘 博士

Dr. Rong-Ming Ho

國立交通大學
應用化學研究所
博士論文



A Thesis
Submitted to Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University
in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of
PhD of Science
in
Applied Chemistry

October 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

香蕉型液晶之合成及自組裝研究

研究生：張晉彥

指導教授：許千樹 博士

何榮銘 博士

國立交通大學大學應用研究所

摘要

本研究成功的合成了對稱結構之 KBC7、BC7、BC11、DBC7、BC7RR、BC7SS 以及不對稱化合物 BC7R、BC7S、TBC6、B6-PEG。其中化合物 KBC7 為向列型液晶，DBC7 化合物具藍光發光現象，但是由於結構過於平面，於是並未顯現液晶相，但在分子自組裝以及光電特性相關研究上仍然有很大的發展空間。TBC6 分子則由於 tolane 結構過於平面且較剛硬，以致於不易誘導液晶相產生。親水性分子 B6-PEG 為黏稠狀流體，於室溫下的自組裝製程中，無法得到預期的結果。化合物 BC7 和 BC11 分別為 B_2 及 B_1 香蕉型液晶相，我們成功的利用 BC7 及 BC11 排列出螺旋的結構，證實三級結構下香蕉型分子的排列並且推測出其可能的機制。化合物 BC7R 以及 BC7S 皆具有 B_1 香蕉型液晶相。根據 BC7 及 BC11 的結果，我們進一步的將光學

活性中心引進香蕉型分子，BC7R 及 BC7S 化合物中。由分子自組裝的結論，我們可以得知引進光學活性官能基至香蕉型分子末端基時，由於光學活性中心的立體障礙由分子層面進而轉移到分子堆疊上使結構扭轉成螺旋管狀。BC7R 化合物自組裝為右旋扭轉，BC7S 化合物為左旋扭轉。我們利用光學活性官能基的引入成功的有方向性的控制香蕉型液晶的螺旋扭轉方向。本研究係首度證實香蕉型液晶分子可以在溶液中自組裝形成具有螺旋結構狀之超分子結構。



Synthesis and Self-assembled Hierarchical Superstructures of Banana Shaped Liquid Crystals

Student: Chin-Yen Chang

Adviser: Dr. Chain-Shu Hsu
Dr. Rong-Ming Ho

Institute of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

We have designed and synthesized several banana shaped liquid crystalline (LC) compounds, namely KBC7, BC7, BC11, DBC7, BC7RR, and BC7SS, and asymmetric LC compounds BC7R, BC7S, TBC6, and B6-PEG. The compound KBC7 exhibits nematic phase. DBC7 shows no mesomorphic behavior, however it exhibits photoluminescence behavior. The self-assembly of BC7 from molecular to macroscopic level, in particular the morphology of hierarchical superstructure, has been studied to examine the mechanisms of chirality from achiral banana-shaped LC molecules at different self-assembling levels. Various hierarchical superstructures including flat-elongated lamellar crystal, left- and right-handed helical ribbons, and tubular texture were observed when BC7 molecules were self-assembled in THF/H₂O solution. Furthermore, a new variety of bent-core LC molecules with chiral entity, BC7R and BC7S, has been synthesized. The formation of hierarchical superstructures with helical sense can be found via the self-assembly of the BC7R and BC7S. The results indicate that the controlled helicity of the helical architectures can be successfully achieved by introducing the

chirality from molecular level. Here we demonstrate the first example of a banana-shaped liquid crystal to form a hierarchical superstructure with helical sence via self-assembly of molexules in solution.



誌謝

本論文的完成，首先要感謝的是何榮銘教授帶領我跨進自組裝的領域以及在自組裝方面提供了相當多的指導，也要感謝許千樹教授在液晶的領域上的教導，讓我的人生獲益良多。另外相當感謝林宏洲教授、賴重光教授還有鄭彥如助理教授能夠在百忙中惠予口試。

在這麼多年實驗室的時光中，要先感謝的是帶領我熟悉自組裝實驗的林子楓及林士傑學弟無論是在實驗上或觀念上給了我很多的建議，本文的完成有很大的部分是他們的功勞。還有要感謝一起同甘共苦同學還有學弟妹們。另外謝謝勝雄學長在文章發表上的修改及幫助，還有小燕姐一直以來的照顧。一路走來要感謝的人實在太多，最後還是那句感謝。感謝所有給我支持與忠告的好朋友，我會永遠記得這段日子，感謝你們的付出。

謹以本文獻給家中的父母，你們才是最辛苦的。

目錄

中文摘要.....	iii
英文摘要.....	v
目錄.....	viii
圖表目錄.....	x
第一章 序論.....	1
1.1 前言.....	2
1.2 液晶的發現.....	2
1.3 液晶的分類.....	5
1.3.1 液晶分子的形成方式.....	6
1.3.2 液晶分子的形狀.....	8
1.4 彎角型液晶.....	9
1.4.1 香蕉型液晶分子之分類.....	10
1.5 彎角型液晶分子的結構.....	16
1.6 掌性液晶.....	19
1.6.1 掌性分子.....	20
1.7 分子自組裝.....	24
1.7.1 光學活性結構與自組裝化學.....	26
第二章 實驗部份.....	33
2.1 試藥.....	33
2.2 測試儀器及方法.....	34
2.3 合成策略與流程.....	37
2.4 合成步驟.....	38
2.5 分子自組裝製程.....	72
第三章 結果與討論.....	73
3.1 彎角型液晶分子之合成.....	73
3.1.1 雜環彎角型分子 KBC7 之合成研究.....	74
3.1.3 含光學活性香蕉型分子 BC7R、BC7S、BCRR 及 BC7SS 之合成研究.....	80
3.1.4 不對稱結構彎角型分子 TBC6 及 B6PEG 之合成研究.....	83

3.2 化合物熱性質研究.....	86
3.2.1 化合物 KBC7 之性質研究	87
3.2.2 BC7 及 BC11 化合物之性質	88
3.2.3 化合物 BC7R、BC7S、BC7RR 及 BC7SS 之性質	90
3.2.4 化合物之熱性質比較.....	94
3.3 分子自組裝之研究.....	95
3.3.1 化合物 KBC7 及 DBC7 分子自組裝	95
3.3.2 化合物 BC7 及 BC11 之分子自組裝	102
3.3.3 化合物 BC7R 及 BC7S 分子自組裝之探討	111
3.3.3 化合物 TBC6 及 B6PEG 之性質及分子自組裝.....	116
第四章 結論.....	119



圖表目錄

圖 1-1 膽固醇類苯甲酯之結構	3
圖 1-2 液晶分類圖	5
圖 1-3 熱向型液晶相變化序列圖	8
表 1-1 五苯環結構的雙酯類彎角型液晶	9
圖 1-4 典型的三角波電場量測圖 ^[42]	10
圖 1-5 典型 B ₁ 相分子排列示意圖	11
圖 1-6 (a) 由澄清相降溫到 B ₁ 相時長出樹枝狀紋理圖 (b) 降溫後樹枝狀結構持續成長形成馬賽克紋理圖 (c) B _{1t} 液晶相紋理圖	12
圖 1-7 B ₂ 相下的四種 SmCP 堆積方式	13
圖 1-8 B ₂ 香蕉型液晶相之 Focal-conic-like 紋理圖	13
圖 1-9 B ₄ Phase (TGB) 分子排列示意圖	14
圖 1-10 B ₄ phase 之液晶相紋理圖	14
圖 1-11 (a) B ₆ 液晶相之分子排列圖 (b) 扇狀 B ₆ 液晶相之紋理圖	15
圖 1-12 B ₇ 液晶相之分子排列示意圖	16
圖 1-13 B ₇ 液晶相紋理圖	16
圖 1-14 香蕉型液晶分子示意圖	17
圖 1-15 絕對組態判斷圖	20
圖 1-16 鏡像異構物與非鏡像異構物關係圖	21
圖 1-17 無掌性中心的掌性分子	22
圖 1-18 PS280PLLA174 ($f_{\text{plla}}^v = 0.35$) 之 (a) TEM 顯微攝影圖 (b) 單一螺旋結構之示意圖 (c) 3D TEM 顯微攝影圖	27
圖 1-19 PS55PLLA95 ($f_{\text{plla}}^v = 0.65$) 之 (a) 圓柱狀 TEM 顯微攝影圖 (b) TEM 圓柱結構剖面圖 (c) 中空管狀 TEM 顯微攝影圖	28
圖 1-20 溫度變化下化合物在 B ₂ 及 B ₄ 相之間轉換，其偏光紋理圖以及 CD 光學活性變化圖	29
圖 1-21 以白光光源入射化合物中反射出不同顏色的光	29
圖 1-22 (a) 化合物 DRC4 之 (R) 及 (S) 異構物之 AFM 圖 (b) 利用 UV 光調控螺旋結構之 AFM 圖	29
Scheme 1. 化合物 KBC7 之合成路徑	41
Scheme 2. 化合物 BC7、BC11 之合成路徑	42
Scheme 3. 化合物 BC7R 及 BC7S 之合成路徑	43
Scheme 4. 化合物 BC7RR 及 BC7SS 之合成路徑	44
Scheme 5. 化合物 DBC7 之合成路徑	44
Scheme 6. 化合物 TBC6 之合成路徑	45
Scheme 7 化合物 B6-PEG 之合成路徑	46
圖 3-1 Click reaction 反應機構	76

表 3-1 疊氮雜環液晶分子列表	77
圖 3-2 聚合物 PPVs 分子結構圖	78
圖 3-3 Heck reaction 反應機構圖	80
圖 3-4 Mitsunobu reaction 反應機構	83
表 3-2 為本研究合成之化合物相轉移溫度表	86
圖 3-5 KBC7 分子構型示意圖	88
圖 3-6 化合物 KBC7 之液晶相紋理圖	88
圖 3-7 (a) 化合物 BC7 降溫過程中 110 °C 之 B ₁ 液晶相紋理圖 (b) 化合物 BC11 降溫過程中 100 °C 之 B ₂ 液晶相紋理圖*	89
圖 3-8 (a) 化合物 BC7 之 DSC 掃瞄圖 (b) 化合物 BC11DSC 掃瞄圖	90
圖 3-9 (a) 化合物 BC7R 於降溫過程中 70 °C 下拍攝之 B ₁ 液晶相紋理圖 (b) 化合物 BC7S 於降溫過程中 75 °C 下拍攝之 B ₁ 液晶相紋理圖*	91
圖 3-10 (a) 化合物 BC7R 之 DSC 掃瞄圖 (b) 化合物 BC7S 之 DSC 掃瞄圖	92
圖 3-11 (a) 化合物 BC7RR 於降溫過程中 23 °C 下拍攝之結晶圖 (b) 化合物 BC7SS 於降溫過程中 25 °C 下拍攝之結晶圖*	93
圖 3-12 化合物 KBC7 之 (a) UV 吸收訊號圖 (b) CD 光譜圖。	96
圖 3-13 KBC7 之 SEM 圖	97
圖 3-14 化合物 DBC7 之 (a) UV 吸收訊號圖 (b) CD 光譜圖。	97
圖 3-15 化合物 DBC7 (a) 1.6 X 10 ⁻⁶ M 溶於 THF 下螢光放射光譜 (b) 隨濃度變化下 DBC7 自組裝 PL 光譜圖	99
圖 3-16 隨時間變化下 DBC7 自組裝 PL 光譜圖。	100
圖 3-17 化合物 DBC7 於分子自組裝後之 (a) TEM 圖 (b) SEM 圖 ...	101
表 3-3	102
圖 3-18 化合物 BC7 於 1.6 X 10 ⁻⁵ M 溶液下之 (a) UV 吸收光譜圖 (b) CD 訊號圖*	103
圖 3-19 BC7 自組裝時間變化下 CD 訊號圖*	104
圖 3-20 化合物 BC7 分子自組裝後之(a) SEM 圖 (b) TEM 圖	105
圖 3-21 化合物 BC7 之 TEM 顯微照相圖 (a) 平版狀 (b) 右旋結構 (c) 左旋結構 (d) 管柱狀結構*	105
圖 3-22 BC7 化合物之 zig-zag 結構 (a) TEM 圖 (b) SEM 圖 (c) SPM*圖	107
圖 3-23 BC7 化合物結構由平版進而轉折成螺旋之顯微照相圖*	107
圖 3-24 BC7 分子自組裝螺旋排列機制示意圖*	109
圖 3-25 化合物 BC11 之分子自組裝 TEM 圖*	110
表 3-4	110
圖 3-26 不同液晶相狀態下的 CD 光譜圖	111

圖 3-27 (a) BC7R 之 UV 吸收光譜圖 (b) BC7S 之 UV 吸收光譜圖 (c) BC7R 之 CD 訊號圖 (d) BC7R 之 CD 訊號圖*	113
圖 3-28 (a) BC7R 在 TEM 下的右旋方向螺旋管狀顯微照相圖 (b) BC7S 在 TEM 下的左旋方向螺旋管狀結構圖*	114
圖 3-29 化合物 BC7R 及 BC7S 之分子自組裝機制示意圖*	115
表 3-5	116
圖 3-30 化合物 TBC6 於 THF 稀薄溶液下之(a) UV 吸收圖 (b) CD 訊號圖	117
表 3-6	118





Synthesis and Self-assembled Hierarchical
Superstructures of Banana Shaped Liquid
Crystals

香蕉型液晶之合成及自組裝研究



第一章 序論

1.1 前言

液晶材料雖然早在 1888 年就被發現，但在 1960 年以前因為缺乏實際應用性，所以並未受到重視。1968 年科學家發現液晶通電後造成的光電性質，至 1973 年由日本 Sharp 及 Seiko 首先使液晶顯示器進入量產。因為液晶顯示器所需耗費的能量小，且易製成大面積又不佔空間的顯示幕，所以液晶材料備受重視。近二十幾年來液晶科技正如同半導體工業之發展成為今日高科技的象徵，而液晶科技結合了化學、物理、材料、化工、電子及相關領域科學家和工程師的共同開發研究，才得以有今日的科技成就。其科技產品已成功的應用於筆記型電腦的顯示器、光纖、溫度感應薄膜等。

1.2 液晶的發現

液晶的發現可回溯自 1888 年奧地利植物學家 Friederich Reinitzer^[1] 明確指出由植物分離出的膽固醇的苯甲酸酯及乙酸酯化合物具有雙熔點(double melting)的特性而揭開液晶研究的序幕。苯甲酸膽石醇(cholesteryl benzoate) (圖 1-1) 在溫度 145 °C 時由結晶態形成混濁的

糊狀，達 179 °C 時成為透明澄清的液體。若將溫度冷卻降低，則同樣於 179 °C 時，再次看到混濁不透明之液體，繼續降至 145 °C 時，形成固體之結晶。在這百多年間，無數的科學家投身於此領域，建立了液晶學的系統性學說。

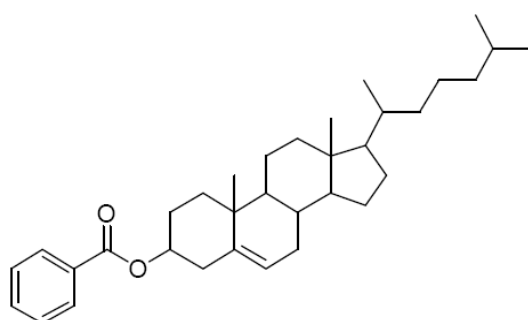


圖 1-1 膽固醇類苯甲酯之結構



Reinitzer 在文章中提及俄國的 Planar、巴黎的 Raymann 與德國的 Lobisch 亦曾經觀察到膽固醇衍生物的折射行為使得樣品出現特殊的顏色，但明確指出其「雙熔點」特性是 Reinitzer。隔年，他更將樣品送至一位專精於利用偏光顯微鏡研究相變化的德國物理學家 Otto Lehmann，請他代為研究膽固醇酯類衍生物的光學特性。Lehmann 在 1888 年證實了 Reinitzer 的想法：這些物質並非不純物造成^[2]，而是勻態的(homogeneous)，此物質呈混濁不透明狀時具流動性，且呈光學異向性，即具有雙折折性質 (birefringence)。1889 年八月 Lehmann

在「Zeitschrift für Physikalische Chemie」這期刊中發表一篇標題為「Über fließende Kristalle」的論文。文中指出：晶體可存於柔軟的狀態，甚至近似液體的狀態。

即使經過 Reinitzer 與 Lehmann 的努力，當時「液晶是一種具有中間態的特殊物質」的觀念還是無法被廣泛的接納。Tammann^[3-5]認為液晶不過是一種膠體懸浮液而已而著名的物理學家 W. Nernst^[6]亦抱持反對意見，他認為所謂液晶是一種互變異構物(tautomers)的混合物而已。往後經過一些科學家如 Schenk、Stumpf 和 Oseen 的努力^[7-9]，液晶為一種新的物質狀態的爭論並未停止過。真正使爭議落幕的應是法國科學家 G. Friedel 的著名著作(Les États Mesomorphes de la Matière)^[10]。Friedel 是第一位將結構與偏光顯微鏡下的特殊紋理圖(texture)做分類的人，他將液晶分類成向列相(nematic phase)、層列相(semctic phase)與膽固醇相(cholesteric phase)。Friedel 雖然平息了物理性質的爭議卻掀起了有關於液晶的名稱的討論。Friedel 反對以液晶(liquid crystal)來命名此一中間態，因為這樣的物質狀態既不是液體(liquid)亦不是晶體(crystal)，這位大師偏好使用中間體(mesogen)來稱呼此物質，而以中間相(mesophase)來稱呼液晶相。時至今日，這樣兩種稱呼方式都廣為人使用，早已不再是紛爭了。

與 Friedel 同時期還有一位卓越的科學家，德國 Halle 大學的 D.

Vorländer。在液晶發現之初，投入研究的學術工作者總是圍繞在膽固醇衍生物的相關研究上而 Vorländer 卻是積極尋找非膽固醇系列的液晶化合物，在一次偶然的機會^[11-13]，Vorländer 等人在完全人工合成的方式下第一次得到了非膽固醇系的液晶^[14, 15]，他們旋即對結構進入了系統性的研究。1908 年他們得到了一個相當重要的經驗法則：直線型分子有利於液晶相形成。這樣偉大的成就為液晶研究開啟了一盞明燈，造就往後百年的棒狀液晶結構的研究。

1.3 液晶的分類

我們依不同的分類條件可將液晶做如下圖的分類：




圖 1-2 液晶分類圖

液晶態可藉由對特定物質或混合物之溫度或者濃度的改變來達成。因此，液晶可依形成方式分為液向(溶致)型(lyotropic)或熱向(熱致)型(thermotropic)兩大類。而液晶的巨觀(macroscopic)物理特性是個別微觀(microscopic)分子的運動、形狀(如：棒狀、圓盤狀、香蕉狀...等)、分子間作用力如：偶極、氫鍵、電子供受關係(electron donor acceptor interaction)、結構和分子空間排列的方式、對稱性與規則度...等的綜合表現。

1.3.1 液晶分子的形成方式

液向型液晶



液向型液晶又稱作溶致型液晶，通常是由雙性分子(amphiphilic molecular)在特定溫度、特定溶液中(通常是水)，達一定濃度時溶液中的微胞增加而構成具某種程度的規律性的溶液。此溶液呈現出液晶的雙折射光學性質。此時的溶液稱為液向性液晶。事實上，在 Reinitzer 發現液晶之前，Planar、Raymann、Lobisch、Mettenheimer^[16]、Valentin^[17]、Virchow^[18]等人就已發現一些生物體的神經組織與脂肪酸鈉鹽的水溶液具有這樣的性質，只不過當時並未深入探討。

在基礎研究的活躍度上，液向型要比熱向型液晶遜色許多，但是卻很早的出現在人類生活中，主要是應用於石油工業、食品工業、清潔劑工業與生物醫學方面。其雙性分子所呈現的不同液晶態，與溫

度、濃度的關係，文獻^[19-22]中有更深入的介紹。

熱向型液晶

熱向型液晶是因為升降溫過程中，溫度造成分子運動自由度改變進而使分子堆積規律性的逐步消失或建立，亦即在固相與液相間仍存在一至數個熱力學安定之中間相，因各中間相有其分子特定的堆積方式與複折射性而能在偏光顯微鏡下形成特徵的紋理圖。

熱向型液晶相的形成過程可細分成：

1. 單變型(monotropic)液晶相：

此液晶相只在降溫過程中出現，升溫過程中不出現，或是出現另一種液晶相。

2. 雙變型(enantiotropic)液晶相：

同一種液晶相皆出現在升溫與降溫的過程。

3. 重置型(re-entrant)液晶相：

在一般液晶的相轉移常識中，若是在升溫過程，通常是由較低溫排列規則性較大的層列相(smectic, Sm)先出現，而後於高溫區再出現排列規則性較小的向列相(nematic, N)，反之，若是降溫過程則是先出現向列相而後層列相。如下圖所示：

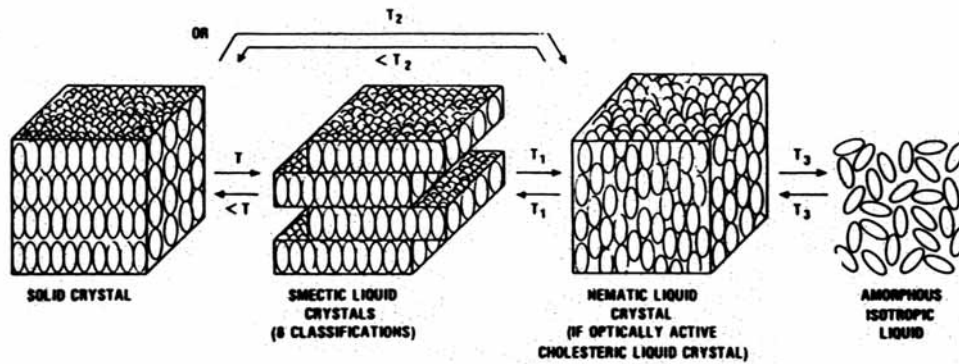


圖 1-3 熱向型液晶相變化序列圖

1.3.2 液晶分子的形狀

在 1908 年，科學家 Vorländer^[23] 提出的經驗法則：棒狀分子有利於液晶相形成。從此液晶學進入了系統性研究，在大量的實驗數據與理論基礎的支持下，完整地架構了直線型(calamitic, rod-like)液晶的知識體系。事實上這位科學家並未因此滿足，Vorländer 在研究生涯中也嘗試著突破並尋找出許多特殊形狀的非傳統液晶(unconventional liquid crystals)^[24-31]，如：星型(star-like)、十字型(cross-like)、U 型(U-type)、香蕉型(banana-shaped)、雙聚體型(twins)、含金屬混合物液晶(metallomesogens)...等等。這些在當時頗具衝擊性的想法在不久後或者後輩們的努力下逐一被實現，由此可見 Vorländer 的創意與其對液晶學的卓越貢獻，而這些特殊液晶在近十幾年來都各自發展成液晶學的次領域。其中必須提到的次領域是 1977 年 Chandrasekhar 與 Billard^[32] 發現的盤狀液晶(disc-like liquid crystals)。在相關學者的努力

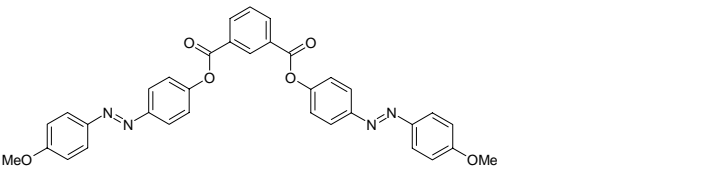
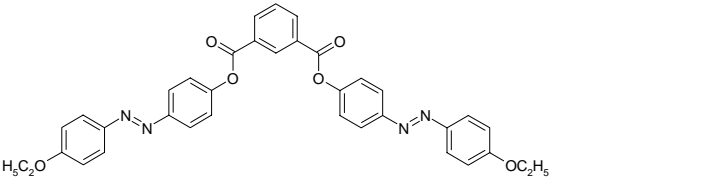
下，相當多此類型的液晶被合成與分類，相關的理論基礎也被發展得相當完整，甚至已被應用於平面的顯示元件上，用以增加顯示器的視角。本實驗室也曾經合成碟狀液晶材料並且應用在光學補償膜上^[33]。

在 D. Demus 的分類與介紹下^[34]，我們可清楚地看見這些液晶的發展的脈絡，其中以棒型、盤型、含金屬液晶與最近頗受注目的彎角型液晶材料研究結果最為豐富^[35-37]。由於本研究以彎角型液晶為主，所以在下個章節我們主要將探討彎角型液晶分子的性質以及分子結構設計。

1.4 彎角型液晶

第一個彎角型的液晶分子其實早在20世紀初期就已經被合成出來。1925年，Shröter合成出具有五個苯環的雙酯類彎角型液晶^[38]，其結構如下表1.4-1中1a與1b。由於液晶相溫度過高，當時作者並未深入研究並鑑定其液晶相種類。

表 1-1 五苯環結構的雙酯類彎角型液晶

1a		Cr 259 M 266 I
1b		Cr 252 M 256 I

在 1996 年 Niori 與其工作團隊提出了不具有光性的傾斜層列相也具有自發性的極化，即光學活性的特性^[39]。由於這類的分子形狀是彎角型的，故稱之為 bananamaia、banana shaped 或 bent core 分子。直到 1997 年，Heppke 等人^[40]以電場三角波法量測出彎角型液晶分子具有反鐵電的特性。同年，Link 等人^[41]也證實了此一結果，並解釋這類非對掌性分子的旋光特性是由於分子傾斜層狀堆積造成，並且指出可以用電場來調控鐵電與反鐵電特性的互換。時至今日，已經有相當多的香蕉型液晶被合成出來。

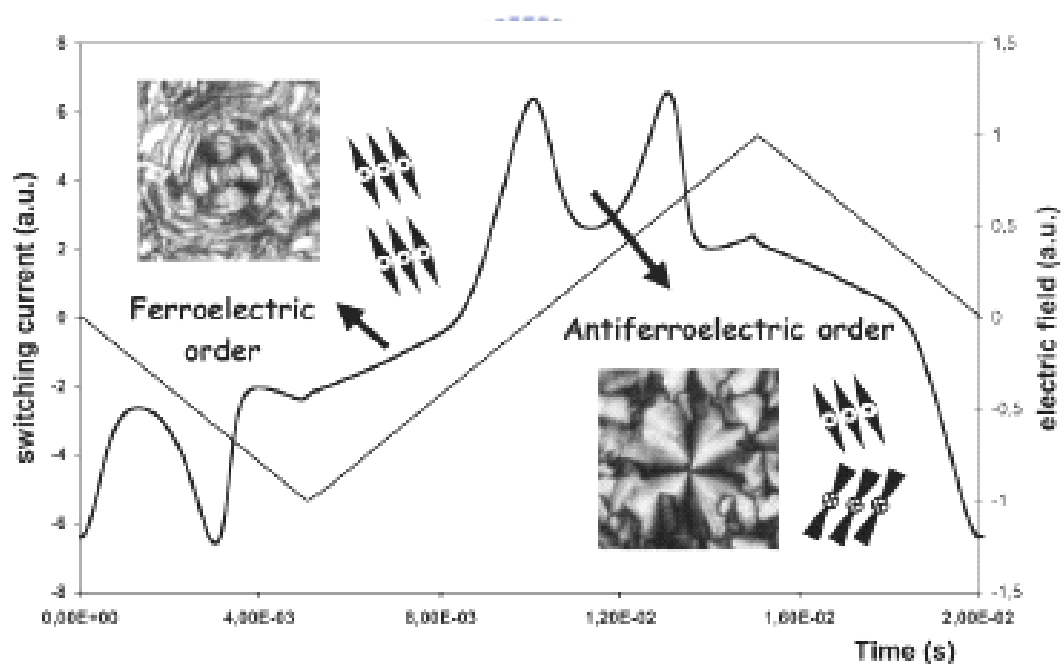


圖 1-4 典型的三角波電場量測圖^[42]

1.4.1 香蕉型液晶分子之分類

目前香蕉型液晶的命名是依據 1997 年 12 月在柏林召開的”非掌性

分子之掌性特性研討會”結論名之。當時發現的七種香蕉型液晶相依照發現的順序名為 B_1 - B_7 其中 B_3 及 B_4 證實為結晶相，其餘的香蕉型液晶相為可流動的層列相。 B_2 及 B_5 具有可調控的鐵電與反鐵電特性。 B_1 及 B_7 是屬於二維空間一致性的液晶相。 B_6 則為交錯(Intercalated)的液晶相。在此僅針對數個香蕉型液晶相做簡單的介紹。

1. B_1 相

B_1 phase也稱之為 SmA_b 或 X_{B1} ，為一2D相並相似於正交晶格 (rectangular lattice)，屬於類似盤狀分子中的垂直管柱 (columnar) 液晶，簡稱為 Col_r 。除了一般的 B_1 排列外，Diele也在2003年發表了與以往不同分子排列 B_1 液晶相，稱之為 B_{1rev} 。其中還有具傾斜角度排列的 B_1 相，如圖1-5所示^[43]。圖1-5， B_1 相在高溫下由澄清點慢慢冷卻會長出樹狀突出 (denritic nuclei)，漸漸合併為馬賽克紋理 (mosaic texture)。^[44]

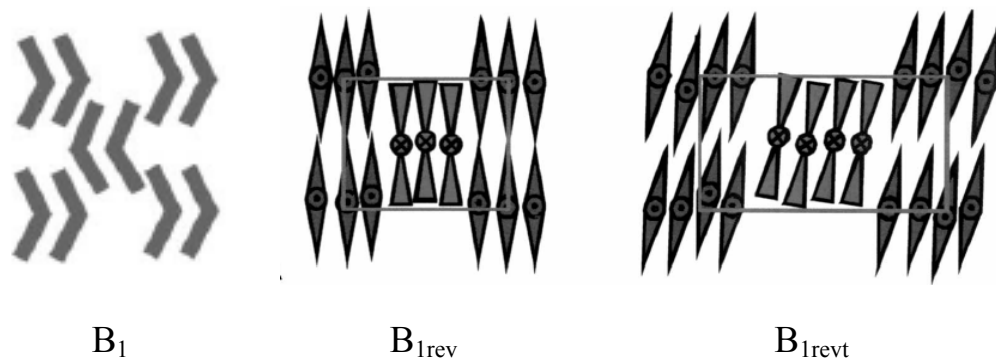


圖 1-5 典型 B_1 相分子排列示意圖

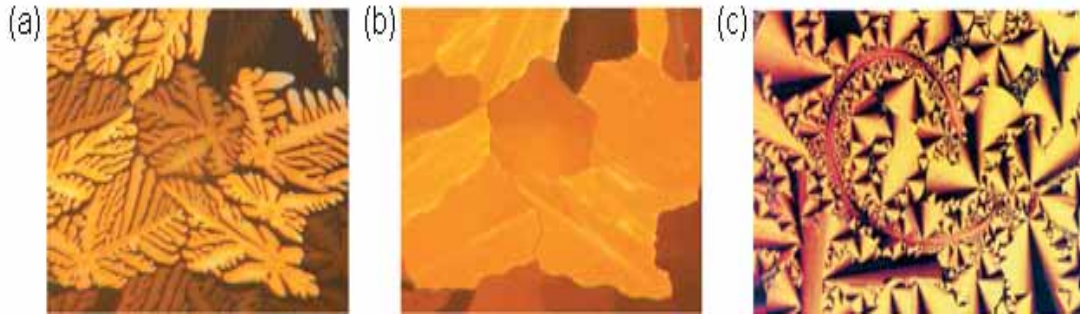


圖 1-6 (a) 由澄清相降溫到 B_1 相時長出樹枝狀紋理圖 (b) 降溫後樹枝狀結構持續成長形成馬賽克紋理圖 (c) B_{1t} 液晶相紋理圖

2. B_2 相

B_2 phase 也可命名為 smA_b 、 S_{x1} 、 smX_1 、 $M1$ 、 X_{B2} 或 $SmCP_A$ 。具有 B_2 液晶相的分子是在香蕉型液晶中累積最多研究結果的，如此吸引科學家研究的原因是在於其鐵電性與反鐵電性在電場下可調控的特性。 B_2 液晶相的分子同時相對於層法線方向具一傾斜角，如層列相 C_2 對稱，並且此排列為具有極性層列 C 相，故以 $SmCP$ 命名 (P 代表 polar)。此液晶相在給予電場下會有四種可能的鐵電與反鐵電分子構形的轉換： $SmC_A P_A$ 、 $SmC_S P_A$ 、 $SmC_A P_F$ 、 $SmC_S P_F$ 。如圖 1.7 所示^[45]，其中 $SmC_{A(S)}$ 代表兩層分子間屬於同向 (S) 或者反向 (A) 傾斜， $SmC_{A(S)} P_{A(F)}$ 代表具有鐵電 (F) 或者反鐵電 (A) 的特性。圖 1-8 為 B_2 phase 之液晶相紋理圖。

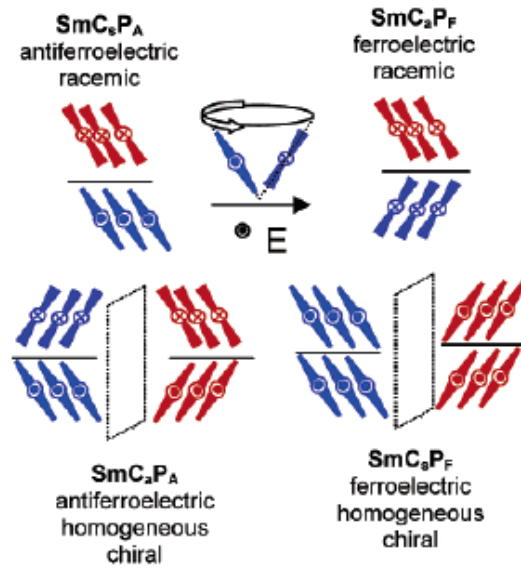


圖 1-7 B_2 相下的四種 SmCP 堆積方式

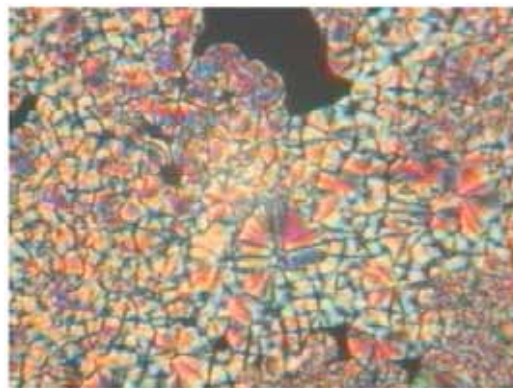


圖 1-8 B_2 香蕉型液晶相之 Focal-conic-like 紋理圖

3. B_4 相

B_4 Phase 由於在紋理圖中有藍色的特徵又稱做 blue phase，也稱為 SmX_3 ，在結構上為三維的秩序 (crystalline-like)。如圖 1-9 所示^[46] 其層與層間為扭轉結構 (twisted structure like)，如同 TGB 相 (twisted grain boundary phase)，圖 1-10 為 B_4 phase 的偏光紋理圖。具有 B_4 相的

液晶最近被研究的重點在於其光學活性特質，Watanabe在blue phase
下不同深淺顏色的區塊間得到不同旋性方向的CD訊號^[47]。由此，B₄
光學應用的研究便發展起來。

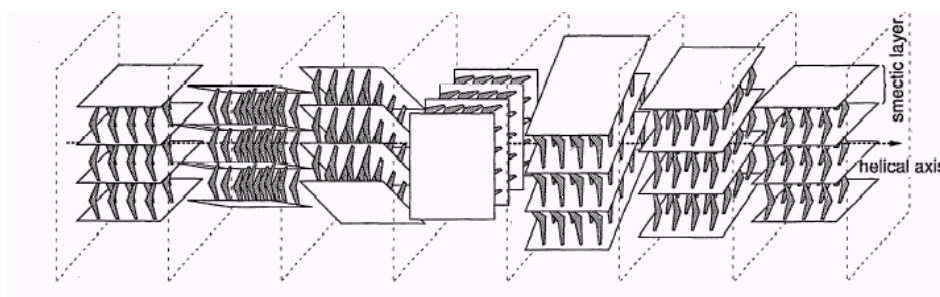


圖 1-9 B₄ Phase (TGB) 分子排列示意圖

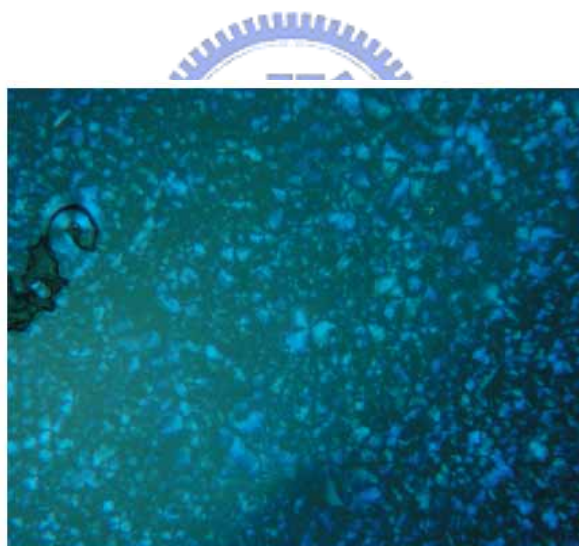


圖 1-10 B₄ phase 之液晶相紋理圖

4. B₅相

目前為止，只有少數的香蕉型液晶具有B₅相。大部分發生在B₂
冷卻過程，其相轉移熱焓值及紋理圖的變化都很小。主要證據可在

X-ray 廣角範圍找到明顯的改變，而在高溫的時候具有反鐵電的特性；在較低溫的時候呈現鐵電的性質，表示此化合物有雙穩態 (bistable) 的切換。B₅ phase 和 B₂ phase 同時都有相同的對稱性 (symmetry) 和光電上的應答；此外 B₅ phase 的黏度比B₂ phase 還大，但還是可以在施加電場下重定向 (reorient)。

5. B₆相

B₆相為插入型 (intercalated) 層列相，具有相似於扇狀紋理 (fan-shaped texture)，所以為 smectic A 的一種。

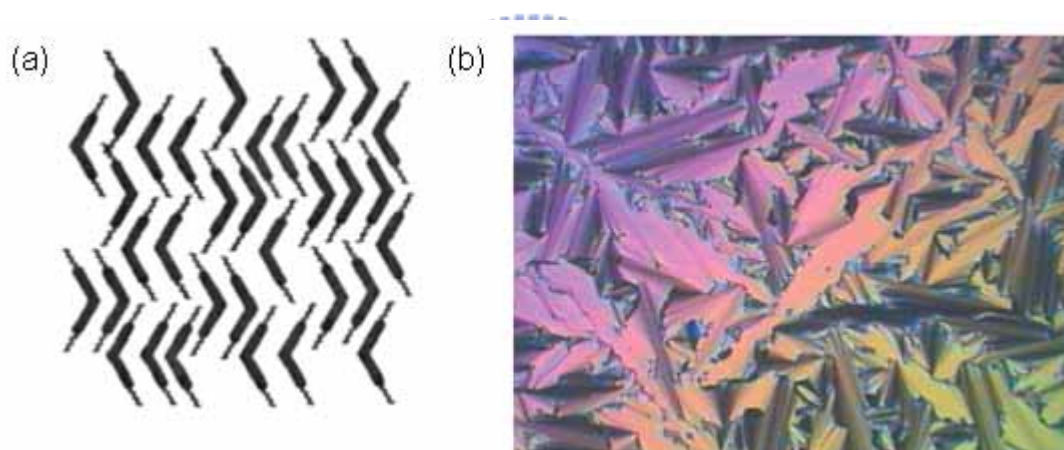


圖 1-11 (a) B₆ 液晶相之分子排列圖 (b) 扇狀 B₆ 液晶相之紋理圖

6. B₇相

B₇相為一個螺旋超結構 (helical super-structure)，也是2 D或3 D結構，其分子排列如圖1-12所示。此類液晶相光學活性性質與B₄相類似，在偏光顯微鏡下可以觀察到不同的光學區塊但是最著名的紋理圖是類似“spiral-domain”、“telephonewire-like”、“myelinic”紋理或是

DNA-like (如圖1-13所示)。當施加電場於B₇液晶分子時，具有鐵電應答的特性。

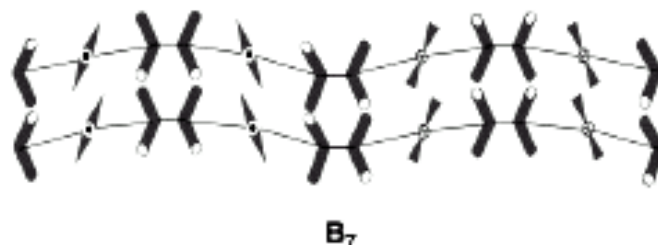


圖 1-12 B₇ 液晶相之分子排列示意圖

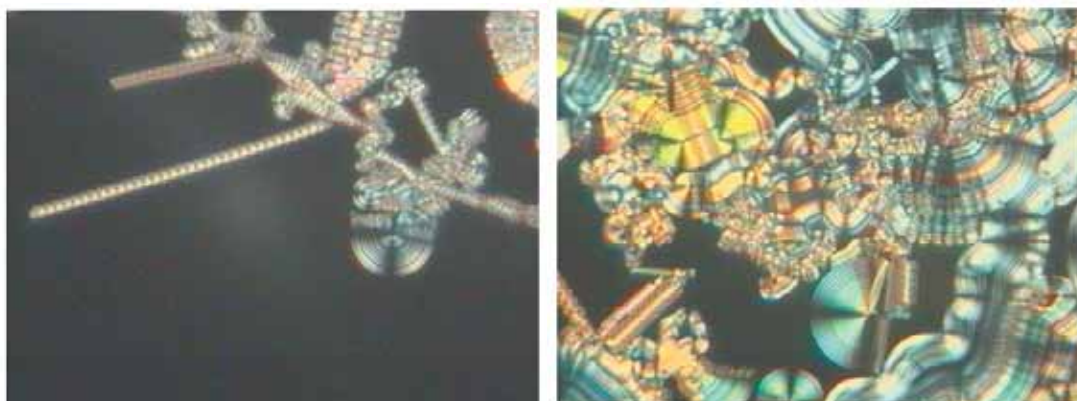


圖 1-13 B₇ 液晶相紋理圖

1.5 彎角型液晶分子的結構

液晶分子可由數個不同的部分組合而成，而每個部分都有數十至數百種不同的分子結構可搭配，一般是由中心環向外連接兩側臂環。液晶相的產生受立體效應與極性兩者所限制，僅有特殊分子結構的物質才能呈現液晶相。本研究著重於香蕉型液晶的合成與應用，在此就

其結構進行詳細探討。

香蕉型液晶結構簡示如下圖：

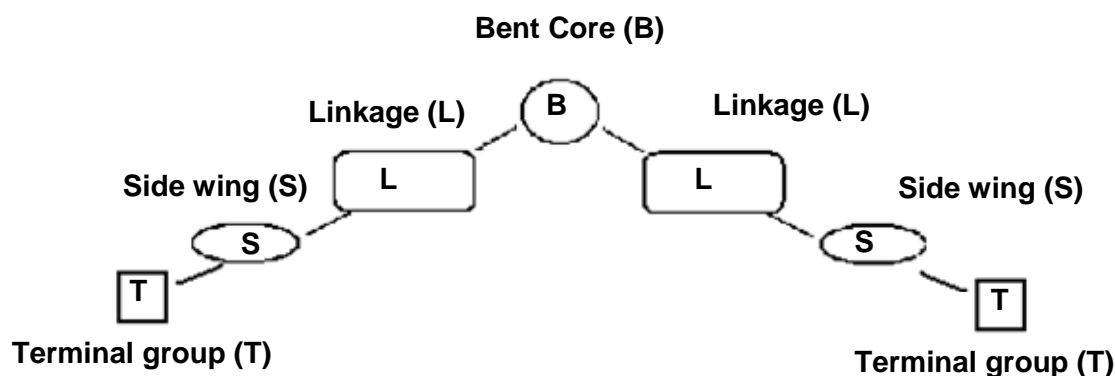


圖 1-14 香蕉型液晶分子示意圖

我們可將液晶分子結構分成數個部分，分別為T：末端基(Terminal group)、S：側翼硬端(Side wing group)、L：連接基(Linkage group)、B：中心端(Bent core group)。

最常見的香蕉型液晶結構設計是以苯環1,3位置取代或類似的系統，例如萘環2,7取代及雙苯環1,3取代衍生物。也有為了改變分子極性或修正彎曲角度而引入雜環或更柔軟系統為中心彎曲核心(B: Bent core)。為了順利產生液晶相，連接基(L: Linkage)必須保持核心的線形，且能與其餘的結構互容。傳統上，連接基用以擴張分子核心長度及極化率異向性，以致生成較寬廣的液晶相溫度範圍。就物理性質而言，連接基的影響並非均有利於液晶相的性質；例如在大部分的例子

中，酯基為連接基會增加黏度導致液晶應答時間趨緩，但其所產生的極性卻能幫助層狀堆疊與生成層列型液晶。為了維持側翼的線性，側翼結構一般與中心結構都是以苯環或者雙苯環為主。目前香蕉型液晶以五環結構最容易出現液晶相，六環跟七環的為主體的液晶分子在近年來科學家的努力之下陸續的發展起來。中心環上側取代基會影響液晶的性質，相同取代基在不同位置對於液晶性質也會造成影響。任何突出於分子側邊的東西可認定會明顯地瓦解分子的堆疊。因此，取代基的引入可誘導出液晶相的產生，但也有可能降低原有液晶相的穩定度。一般而言，將取代基導入液晶中，由於堆疊性被破壞可使熔點和澄清點下降，且下降量與取代基的尺寸成正比。另外，隨著取代基極性的增加，分子間側邊吸引力變強，有助於層狀堆疊，但也會造成分子黏度提高。末端基(T: Terminal group)一般是長鏈的烷基或烷氧基鏈，加入了這軟端使得硬端的中心結構上加入了撓曲性，有助於液晶相的存在。理論上，增加鏈長由於撓曲性的提高，可降低熔點，但當鏈變的很長時，過大的分子間凡得瓦爾力 (van der waals force) 反而會使熔點提高。另外，鏈分叉對液晶的表現亦具有明顯的影響，側鏈及末端基的分叉會破壞分子堆疊，通常會降低熔點但是容易減少液晶相穩定度；當分叉愈靠近核心位置，會提高堆疊被破壞程度，導致更低的熔點。

液晶的巨觀物理特性，如相變化序列、溫度、熱穩定性...等等，或許可從同一系列或者結構相近的不同系列之類似物找到一些規則性，但此規則性是否能適用於所有液晶分子是有待商榷的。也就是說當末端分子、核心分子、連接基...等等改變的幅度很大時，上述的一般規則將面臨相當大的考驗，甚至出現完全相反的結果。因此，即使數以萬計的液晶分子早已被合成，但科學家以現今對液晶的瞭解還是無法準確的預測其液晶相出現的可能性，更別說是其液晶相行為了，這也是全世界在此領域工作的學者最終的目的。

1.6 掌性液晶



最早拉開了立體化學的序幕的是1848年Louis Pasteur^[48]發現酒石酸的鹽類，這化合物可出現兩種不同的結晶而且兩個不同立體結構的同一種物質卻可呈現迥然不同的功用，合成單一立體結構化合物的高困難性更使立體化學的不對稱合成就如同藝術般令人著迷。也因此直到一百多年後的1980年代，Meyer等人^[49-51]才將掌性分子應用於液晶，發展出液晶學的另一個全新的領域。不對稱化學的合成探討也是相當有趣的領域，但由於與本研究關聯不大，礙於篇幅所限故不多加著墨，我們將簡略的介紹掌性液晶的性質。

1.6.1 掌性分子

一、絕對組態 (absolute configuration) :

當碳原子同時連接四個不同取代基我們就稱此碳原子為不對稱碳(chiral carbon)，依所連接原子的原子序由大到小排列成A~D，如下圖將最小的D原子置於紙後，其他三個原子置於紙上，若其排列為順時針即稱其絕對組態為R型，反之為S型。國際上以大寫斜體示之。

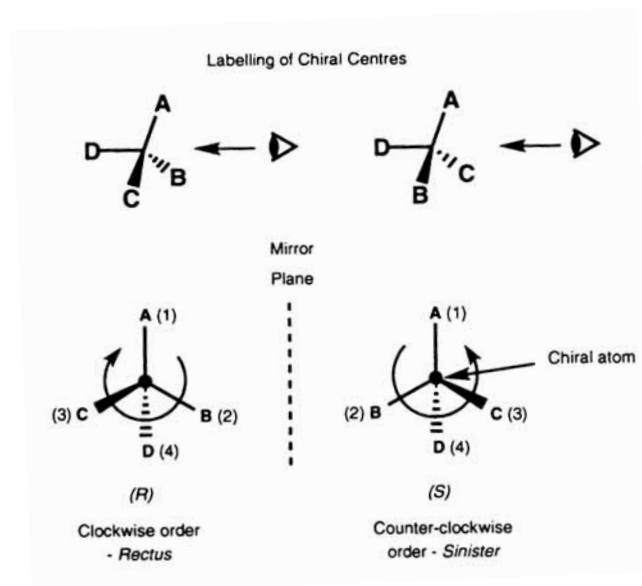


圖 1-15 絕對組態判斷圖

絕對組態圖的判斷需注意相對組態 (relative configuration，標示為 D 與 L) 是立體化學發展之初有關醣類的命名方式，與絕對組態和下一段落的光學活性 (optical activity) 並無絕對的關係。

二、光學活性 (optical activity)

具光學活性的物質定義為使鈉的原子光譜波長在589 nm (D-line) 的平面偏極光之光軸在穿透此物質或其溶液後，能偏轉某個角度者。其偏轉角度表示為旋光度 α ，其數值與溫度、濃度、光徑長皆有關。故量測時必須固定溫度並排除其光徑長(L)和濃度(C)的影響，而表示為比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ ，下標的D表示為鈉的D-line，上標的數字為其溫度一般常溫為25 °C，定義如下式：

$$[\alpha]_D = \alpha / C \times L$$

鏡像異構物 (enantiomer) 與非鏡像異構物 (diastereoisomers)：

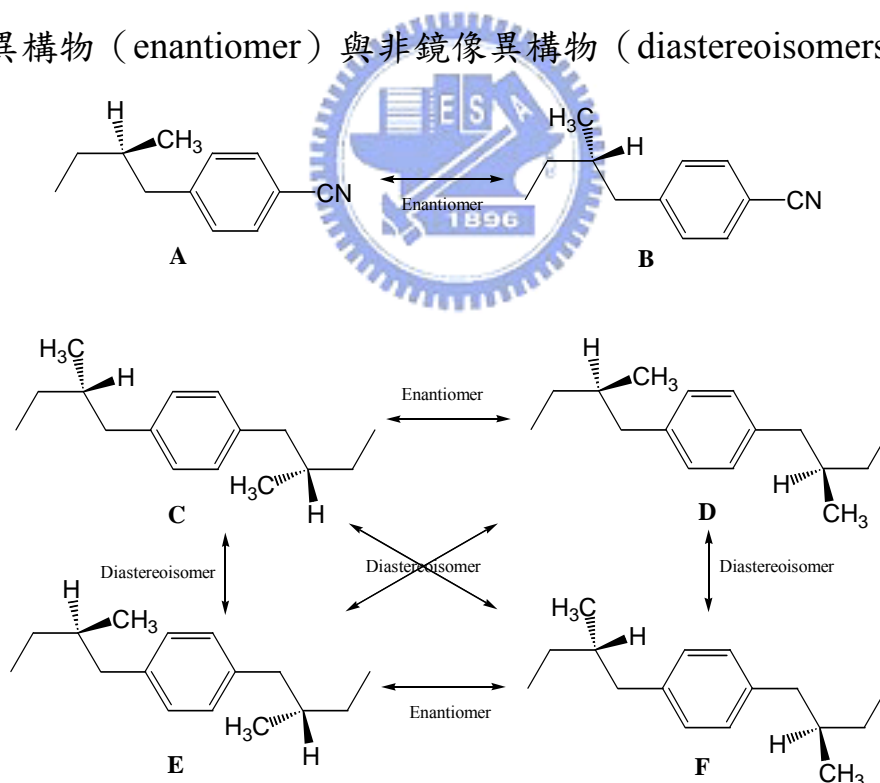


圖 1-16 鏡像異構物與非鏡像異構物關係圖

在上圖中當分子具有一個不對稱光學活性中心時，其分子具有兩

個互為鏡像的異構物A與B，我們就稱其為鏡像異構物。當分子有兩個掌性碳時，就有可能具有4個不同的立體異構物C~F (*SS*, *RR*, *SR*, *RS*)，其中C (*SS*) 與D (*RR*)，E (*SR*) 與F (*RS*) 互為對掌體，而C (*SS*) 對E (*SR*)、F (*RS*) 和D (*RR*) 對E (*SR*)、F (*RS*) 的關係並無對稱鏡面的存在，就稱其為非鏡像異構物。鏡像異構物之物性及化性幾乎完全相同，只有光學活性有(+)、(-)的差異而已，而非鏡像異構物的化性與物性皆不同，較容易利用一些簡單的物理方式如再結晶與分餾...等等方式加以分離。

其實具備光學活性中心(chiral center)並不是可促使分子呈現掌性的唯一因素，下圖的a,b,c,d等分子就是因為不對稱軸(chiral axis)的存在而具掌性，而e則是因不對稱面(chiral plane)的影響而具掌性。

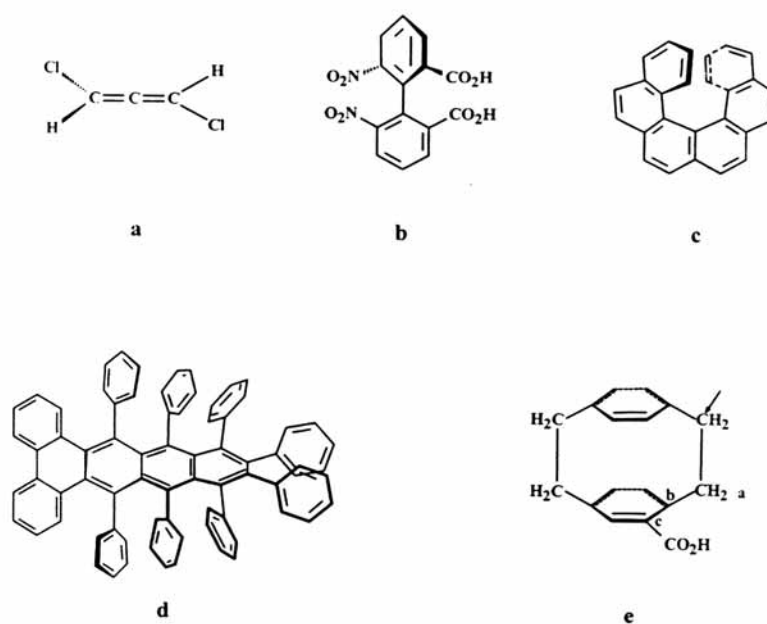


圖 1-17 無掌性中心的掌性分子

綜合以上，我們可由微觀到巨觀來分類出物質出現掌性的原因：

1. 因掌性原子及掌性中心形成的掌性。
2. 不具掌性中心亦可形成掌性的分子，亦即具不對稱軸或不對稱平面的分子。
3. 因原子、離子或分子的長程有序排列形成的掌性。如香蕉形液晶 (banana shaped liquid crystal) 之B₂相。
4. 巨觀物質形成的掌性，亦即掌性結晶體。

四、掌性液晶

就液晶研究的觀點來說合成掌性液晶的困難性相較於一般非掌性液晶要來的高，以天然的掌性分子為起始物來合成液晶是最常用與最經濟的方式。隨著液晶學的發展，掌性液晶的重要性與應用性卻日與遽增。下面列舉掌性液晶的應用，而這也是使液晶工業日新月異的關鍵所在。

1. 使分子堆積產生螺旋結構(helical structure)並使分子巨觀的偶極矩因對稱性的降低無法經由分子本身的運動來消弭而產生特殊的光電特性，若將此特性應用於平面顯示器(SSFLCD)其應答時間可縮短至 μs 等級。
2. 產生可與非掌性液晶摻混的新中間相(N*，SmC*)。

3. 產生只發生於掌性液晶的新中間相(blue phase, TGB phase)。

就掌性液晶的光電特性與應用方面來討論：掌性向列相最特別的光學特性就屬其「選擇性反射」了(selective reflection)。若將平行於螺旋軸入射的光源分為左旋圓偏光與右旋圓偏光時，其偏光方向與螺旋方向相同的圓偏光將穿透而相反者將會全數反射，穿透的圓偏光之波長若與螺距相同者亦會進一步地被「選擇性反射」，螺距又與溫度有關。因此，若螺距在可見光的波長範圍內，反射出的顏色會隨著溫度的變化而隨之改變，此特性被應用於色變溫度計。另外掌性液晶的螺旋堆積方式常應用於TN或是STN型平面顯示器的助扭轉劑，使液晶在大範圍能以同方向旋轉而不至於在螢幕上出現旋轉方向不同的區塊。



1.7 分子自組裝


生命與物質均由分子所組成，由分子進展至生命，最大的關鍵在於自組裝(Self-Assembling)與自複製(Self-Replicating)。欲以分子為組成單元建構分子材料或分子元件，其製程同樣需考慮組裝與複製程式。自然界中的自組裝程式可區分為熱力學自組裝與編碼自組裝兩類型，前者主要由熱力學平衡所驅動。而編碼自組裝則依據儲存於DNA鏈上的結構密碼複製至mRNA，再經由核糖體依mRNA編碼合成組裝成蛋白質的分子鏈。就自然

界例子來說，節肢動物:如螃蟹的蟹殼，是一種類似玻璃纖維的混合物，結晶及微纖維散佈於基質當中。在適當染色的電子顯微鏡切片下，有可能憑藉著具規則排列之構型而解開結晶之特殊構造。許多昆蟲外骨骼、外翅鞘也發現存在螺旋結構^[52, 53]。螺旋結構也曾在某些種類的魚卵上被發現^[54]，這使魚卵具備了氣體擴散、物理上的保護。這些其實都是生物體中膽固醇液晶固化後，在生物體內形成另一種名為helicoid的結構，即在許多動植物體上發現之骨骼螺旋結構。A. C. Neville等人將其視為一種解釋生物外骨骼發展發育的過程^[55]。自從Bouligand這位法國科學家在1965年發表辨識出螃蟹外殼之螺旋構造後，許多的發現連續地被證實。其中很多的樣品證實來自動物^[56]。另外關於植物方面的觀察發表出幾類被證實具有螺旋狀細胞壁之植物^[57-59]。概括而言，螺旋狀結構大多存在於規則細胞外架構。

一直以來人類司法自然，利用相似的原理研究分子自組裝並且廣泛的應用在各方面。在自然界中，分子自組裝是根據分子間之作用力如凡得瓦爾力、金屬配位、氫鍵、 π - π stacking、分子極性、化學結構的立體障礙、光學活性中心以及親疏水性等等，造成分子自我聚集成規則性結構的現象^[60]。2002年Witeside提出了對自組裝的觀點，分子自組裝是化合物自發的聚集而形成的，並且可以分為熱力學及動力學兩種典型的型態。熱力學自組裝是在一個平衡的系統下不牽

涉任何能量散失的狀態下的自發聚集過程。動力學的自組裝是在系統中有能量改變下發生的聚集行為^[61]。除了自然界中的生物自組裝，近年科學界也相當重視微小化材料的需求，使原本微小材料的尺寸從微米(10^{-6} m)推進到了奈米(10^{-9} m)的範圍。奈米材料的定義大小為1-100奈米之間，科學家們利用分子自組裝進而演伸出各式各樣奈米結構。在結構奈米化後物質所出現的光學、電磁學、熱傳導以及機械強度、表面催化性質等等都會有很有趣的變化，使奈米材料的發展相當令人重視。

1.7.1 光學活性結構與自組裝化學



生物利用少數幾種化合物及簡單的組裝方式，根據編碼自組裝程式形成複雜的階層結構，其中在自然界中最常見也最有趣的便是螺旋結構了^[62-67]。小分子的自組裝所形成的奈米螺旋結構經常應用在生化分子、非線性光學、電磁學及立體選擇性的催化劑上。這些螺旋構型主要是憑藉著其分子的親疏水性、溶解度、分子特殊的構型、分子間氫鍵以及光學活性中心進而形成的。其中的過程分成四個時期：一開始由分子結構的堆疊(一級結構)進而形成分子鏈的二級結構，繼續堆疊而形成巨觀的螺旋結構(三級結構)並且在最後形成螺旋的四級結構^[68-74]。光學活性中心的影響為形成螺旋結構中最常為人們所利用，影響也最顯著的因素。

除了在小分子的自組裝，高分子共聚物的自組裝也是最近科學家所研究的重點。Nolte認為光學活性中心是影響螺旋結構的主要因素，並且是第一個以調控溶液的酸鹼度、離子鍵、以及分子鏈長短來控制自組裝螺旋結構的科學家^[75-78]。另外必須提到的是Meijer及Moore，所提出的有趣的實驗。Meijer在不具光學活性的寡聚物甚至高分子側鏈位置引進了不對稱光學活性中心，並且藉著溶劑在自組裝時高分子側鏈的光學活性中心會誘導非光學活性主鏈排列出螺旋結構^[79-86]。近年來，清大何榮銘教授利用溶劑揮發速率的控制，在2004年發表了poly(styrene)-block-poly (L-lactide)共聚物的三維空間的分子自組裝堆疊結構^[87]如圖1-18 其兩邊聚合物的體積比PS280PLLA174($f_{\text{plla}}^v = 0.35$)。2006年發表了在體積比PS55PLLA95($f_{\text{plla}}^v = 0.65$)下具有光學活性的高分子的管柱狀結構^[88]。在形成自組裝成螺旋結構時，光學活性中心為相當重要的因素。

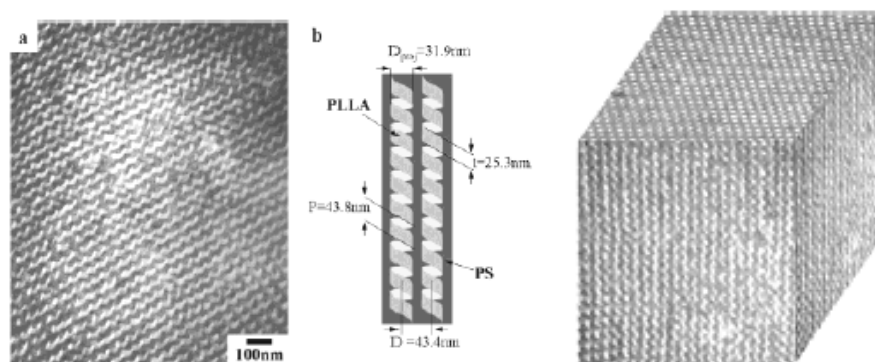


圖 1-18 PS280PLLA174($f_{\text{plla}}^v = 0.35$)之(a)TEM 顯微攝影圖 (b)單一螺旋結構之示意圖 (c) 3D TEM 顯微攝影圖

在棒狀液晶分子結構中，有很多的液晶分子引進光學活性中心後，我們可以在四級結構的液晶相中觀察到具有光學選擇性的性質^[89-91]。這些具有光學活性的液晶相較常見的有膽固醇型、twist grain boundary smectic A(TGBA)和chiral smectic C(SmC*)相^[92, 93]。在文章前部分介紹的彎角型分子液晶相中，B₂相即具有鐵電及反鐵電性質^[94]，並且可以利用電場控制其扭轉方向，而B₄相的堆疊相當類似於TGBA相的扭轉排列方式^[95]，最有趣的B₇相甚至可以在偏光顯微鏡下觀察到螺旋的紋路^[96]。

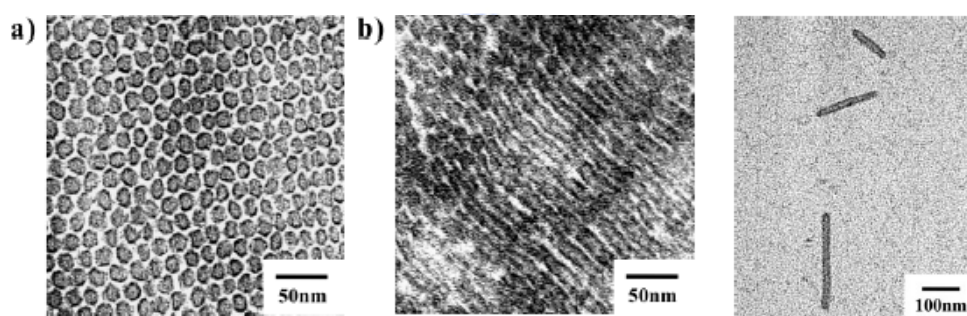


圖 1-19 PS55PLLA95 ($f_{\text{plla}}^v = 0.65$)之(a)圓柱狀 TEM 顯微攝影圖
(b)TEM 圓柱結構剖面圖 (c)中空管狀 TEM 顯微攝影圖

Watanabe及Takezoe利用彎角型液晶分子對電場以及溫度上的性質變化，改變並且調控液晶相排列將彎角型分子材料的應用在光學及控制旋性的記憶元件上^[97]。近年來在液晶原件的發展上利用膽固醇型液晶的螺旋特性，分段擷取固定螺矩達到以白光光源入射化合物調控反射光色的性質^[98]。

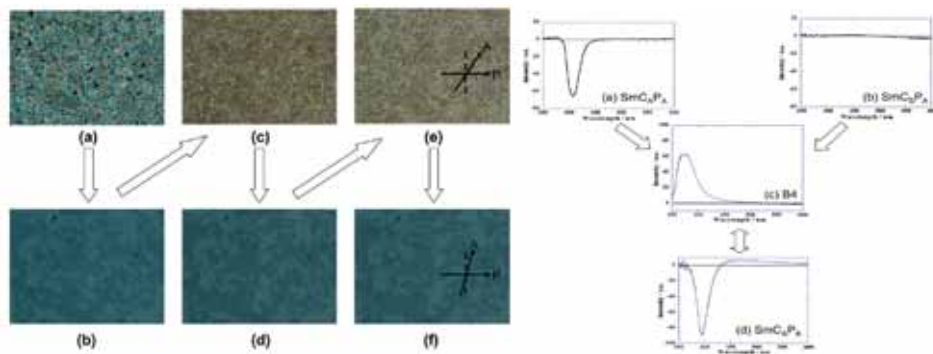


圖 1-20 溫度變化下化合物在 B₂ 及 B₄ 相之間轉換，其偏光紋裡圖以及 CD 光學活性變化圖

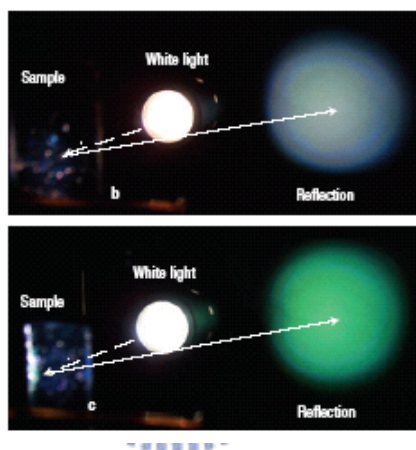


圖 1-21 以白光光源入射化合物中反射出不同顏色的光

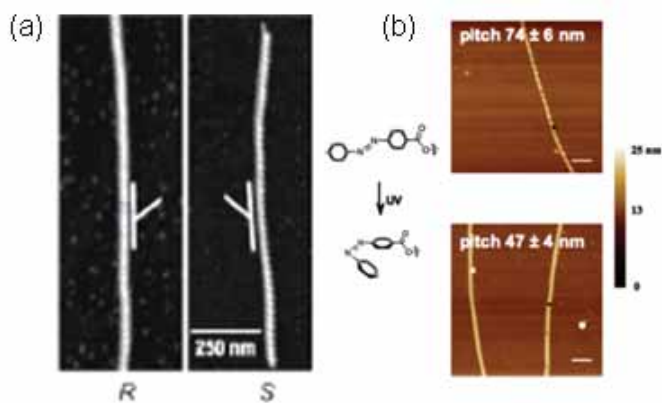


圖 1-22 (a) 化合物 DRC4 之(R)及(S)異購物之 AFM 圖 (b) 利用 UV 光調控螺旋結構之 AFM 圖

Stupp利用樹枝狀分子調整分子中化學結構的軟硬端達到螺旋結構的調控。2005年Stupp發表了利用相反光學活性中心peptide的生化分子，在acetonitrile溶劑下以雲母片為載體，成功的得到左右旋性相反的自組裝結構^[99]。在2007年發表了利用疊氮雙鍵的光學特性藉此改變化合物的cis-及trans-進而達到控制分子堆疊的螺距大小^[100]。論及生化材料樹枝狀分子的自組裝必須提到percec教授。Percec主要是以dipeptide為誘引基團，促使樹枝狀分子自組裝成盤狀進一步形成螺旋或柱狀的結構^[101]。在生物科技的範疇中生物晶片即為利用自組裝機制調整發光材料的光色變化應用到偵測器上一例。另一方面，控制自組裝的結構大小並且改質藥物的溶解度在醫學藥物上面奈米材料也有很大的貢獻，近年來抗癌的標靶藥物就是利用結構的選擇性去攜帶藥物並且辨別及釋放藥物以治療病症。不論是小分子或者高分子甚至細胞內，奈米結構相當令人著迷的地方在於我們可以利用每個分子的固有特性去編排組裝成對人類有用的材料。透過分子自組裝這個技術現今物理及化學家可以瞭解從一級到四級結構間的關係，進而調控並製作出不同尺寸的結構。

1.8 研究動機

在自然界中，分子自組裝是生物成型演化的重要關鍵。其過程根據分子間之作用力如凡得瓦爾力、金屬配位、氫鍵、 π - π stacking、分子極性、化學結構的立體障礙、光學活性中心以及親疏水性等等，造成分子自我聚集成規則性結構。自組裝過程中所形成的眾多的結構中最令人有興趣的是螺旋狀。液晶分子同時具有液體及晶體的性質，在液晶態堆疊排列時具有某程度的方向性，而造成液晶性質的關鍵在於分子構型(盤狀、棒狀、香蕉狀)。由前言中可以知道，在液晶分子相互堆疊下，可以出現六角柱狀、傾斜層列狀甚至螺旋排列的結構。但這些液晶相下的構形，是屬於四級結構的範疇但液晶在三級結構的排列卻鮮少資訊。在分子自組裝的螺旋狀排列中，一般是以引進光學活性的結構作為主要控制螺旋結構的因素^[102, 103]。本實驗室曾將自組裝應用在發光材料上可使明顯的大幅增加元件的亮度^[104]。在生化分子自組裝方面，本實驗室曾合成出具有醣類結構之棒狀液晶分子，並與清華大學何榮銘教授實驗室共同研究。藉著醣類分子的親疏水性以及 π - π interaction而自組裝成螺旋結構，進一步改變液晶分子末端烷鏈數目歸納出液晶分子碳鏈的長度影響螺距的結論^[105]。

在液晶分子中，除了含光學活性的棒狀液晶具有螺旋狀四級結構外，另個著名的例子即為彎角型液晶相的螺旋結構及光學旋光特性。

在前面章節中我們提到了很多彎角型液晶的特性，本研究主要將分成三部分。第一部分對稱結構的彎角型化合物，我們利用”click”反應合成不具光學活性的新型彎角型液晶分子，另外設計出具共軛系統的彎角型分子，並探討在奈米結構下分子的光電行為。進一步合成具香蕉型液晶相的分子，利用其特殊的分子構型藉著分子自組裝的方式觀察液晶分子在三級結構下分子自組裝的形態，並且利用溶劑的調控自組裝出螺旋結構。第二部分，我們在彎角型分子上引進具有光學活性中心，控制自組裝初期的排列位向達到控制螺旋方向的效果。依此實驗提出彎角型分子的自組裝三級結構，並提出其排列的型態。第三部分為不對稱結構之彎角型分子，我們在彎角型化合物上引進親水基團並且期待能應用在自組裝上。



第二章 實驗部份

2.1 試藥

所有使用之試藥均購自 Aldrich、Lancaster、TCI、Acros 公司試藥級產品，一般皆未經純化直接使用。所有使用之溶劑均購自景明化工和聯工化學公司，其中工業級溶劑（正己烷，乙酸乙酯）作為沖提液。THF 以金屬鈉乾燥之。

藥品名稱	廠商
Bis(triphenylphosphine)palladium chloride	Lancaster
1-Bromo-heptane	Acros
1-Bromo-dodecane	Acros
Cyclohexene	Acros
Copper iodide	Acros
1,3-Dibromobenzene	Lancaster
4-(Dimethylamino)pyridine	TCI
4-Hydroxy benzoaldehyde	TCI
4-Hydroxy benzoic acid benzyl ester	Lancaster
<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	Lancaster
4-Iodobenzoic acid	Acros
3-Iodophenol	Acros
Resorcinol	Aldrich
Tetrabutyl ammonium fluorid 1.0M in THF	Lancaster
Hydrochloric acid	聯工
S-(+)-2-Octanol	TCI
R-(-)-2-Octanol	TCI
Triphenylphosphine	Acros
Diisopropylazodicarboxylate	Acros

4-(Nonyloxy)benzoic acid	Lancaster
Methyl-4-hydroxybenzoate	Lancaster
Palladium on 10% Carbon	Acros
Potassium tert-butoxide	Lancaster
Palladium acetate	Acros
Potassium carbonate	Acros
Potassium hydroxide	Acros
Potassium iodide	Acros

溶劑	廠商
Tetrahydrofuran	Mallinckrodt
Acetonitrile	TEDIA
Actone	Acros
Triethylamine	Acros
Dichloromethane	Mallinckrodt
n-Hexane	景明
Ethyl Acetate	景明
Ethyl Alcohol	TEDIA
Methyl Alcohol	TEDIA

2.2 測試儀器及方法

1. 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter ; DSC)

使用 Seiko SSC 6000 DSC 以及 Computer/Termal Analyzer，另使用液態氮冷卻系統。溫度以鈾與錫作校正，取樣品 2 至 5 毫克，加熱及冷卻掃描速率為 5-10 °C/min，測試試樣之相轉移溫度、焓值 (ΔH)；溫度取其極值。

2. 偏光顯微鏡 (Optical Polarizing Microscope)

使用 Ziess Axiophot 型光學顯微鏡，放大倍率為 40~800 倍，另使用 Mettler FP82 型加熱器和 Mettler FP90 型控溫器。

3. 色層分析 (Chromatography)

薄膜色層分析 (Thin Layer Chromatography, TLC) 係使用 Merck 105554 Silica gel 60 F₂₅₄ 型鋁箔薄片。管柱色層分析 (Column Chromatography) 係使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70~230mesh) 型矽膠，溶劑以重力方式沖提，分瓶收集，再用 TLC 片，以紫外光 (ENF-240C 型) 或高錳酸鉀溶液顯色。

4. 核磁共振光譜儀 (NMR)

係使用 Varian Unity-300MHz 核磁共振光譜儀。使用 D-氯仿 (CDCl₃) 為溶劑，化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以四甲基矽烷 (tetramethylsilane) $\delta = 0.00\text{ppm}$ 做為內部基準。光譜資料中：s 代表單峰 (singlet)；d 代表二重峰 (doublet)；t 代表三重峰 (triplet)；q 代表四重峰 (quartet)；m 代表多重峰 (multiplet)，br 表示寬帶的吸收峰。

5. 旋光儀 (Digital Polarimeter)

使用 JASCO 公司之 DIP-1000 型旋光儀。以 10mg/1mL 比例配製測試溶液，置於石英樣品槽中量測。

6. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, FT-IR)

使用 PERKIN ELMER 公司 Spectrum One 型號之紅外光譜儀測量，樣品以 KBr 打成鹽片的方式測量。

7. 穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electronic Microscopy, TEM)

使用 JEOL 公司之 M-1200CXII 型號穿透式電子顯微鏡。將測試材料滴在試片上，並於室溫乾燥。所用試片為表面含 400 mech 碳膜之銅網，於高真空下以 30 度角濺鍍金屬 Pt/Pb = 4/1 至銅網表面。在高真空度下以電壓 120kV 驅動電子槍觀測。

8. 掃描式電子顯微 (Field Emission Scanning Electronic Microscope, SEM)

SEM 是使用 JEOL 公司之型號為 JSM-7400 及 JSM-7401F 掃描式電子顯微鏡。將測試材料滴在玻璃試片上，並於室溫乾燥。並於真空下垂直濺鍍 Pd 金屬於試片上。使用電壓 25kV 驅動電子槍觀測。

9. 管柱層析法

管柱為自行裝填，口徑 20 mm，內填約 20 公分高的 Merck silica gel 60 (63~200 μm , normal phase) 固定相。

10. 紫外光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrum UV-Vis)

使用 Hewlett Packard (HP) 公司型號為 Agilent 8453 之紫外光光譜儀。將樣品配置於 10 mm 之石英樣品槽中，用於量測化合物之吸收光譜，量測光譜範圍 200 nm-800 nm。

11. 圓二色光譜儀 (Circular Dichroism Spectrometer, CD)


是使用 JASCO 公司型號 J815 之圓二色光譜儀。將樣品配置於 10

mm 之圓形石英樣品槽中，量測化合物之偏極化吸收光譜，量測光譜範圍 200 nm-800 nm。

12. 熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

熱重分析儀使用 Perkin Elmer 公司型號為 Pyris 1 TGA 之儀器。測量方式為秤取 5-10 mg 之樣品於白金盤中，於氮氣流速 100 mL/min 以每分鐘 20 °C 升溫速率下由 45 °C 升溫至 750 °C 量測化合物之熱穩定及裂解溫度。

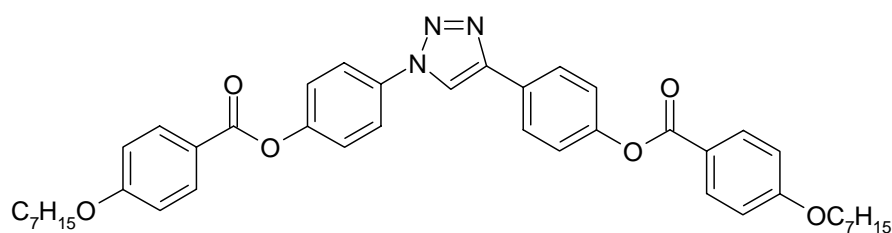
2.3 合成策略與流程



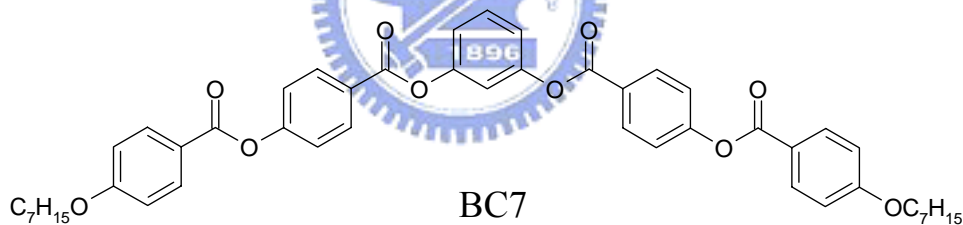
本研究分成兩部分：第一部份為對稱結構之香蕉型分子的合成，由典型的酯基為連接基香蕉型分子為起始，並且改變結構來針對分子自組裝做一連串的研究。進一步合成含光學活性結構之香蕉型分子，探討光學活性結構存在於香蕉型分子時，對分子自組裝的影響。第二部分以合成新型之不對稱香蕉型分子為主，主要以苯環三鍵的 tolane 結構與酯基為連接基，並且改變末端基的親疏水性，在末端基位置引進親水性聚合物 poly ethylene glycol (PEG)，利用此親水性基團於不同極性溶劑中行分子自組裝。

2.4 合成步驟

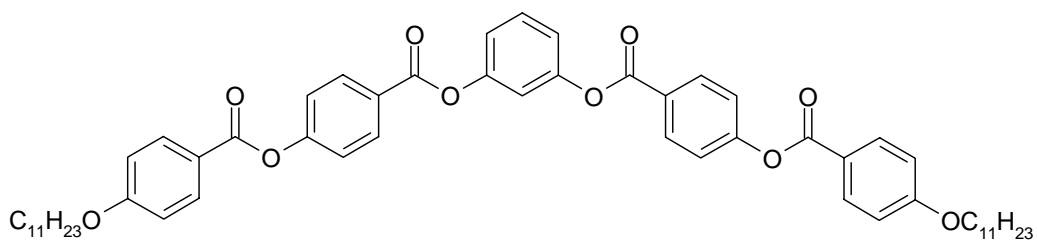
本章節主要探討香蕉型結構之液晶分子的自組裝行為，其中 KBC7、BC7、BC11、DBC7 為對稱結構之香蕉型分子，而 BC7R 以及 BC7S 為具有光學活性結構之化合物，BC6 以及 B6-PEG 為不對稱結構化合物。以下為化合物之化學式及反應途徑。



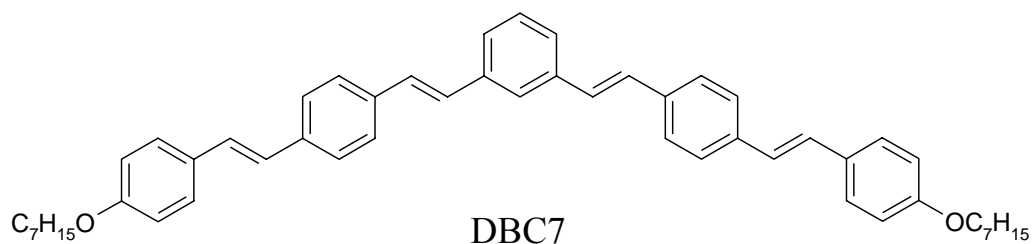
KBC7



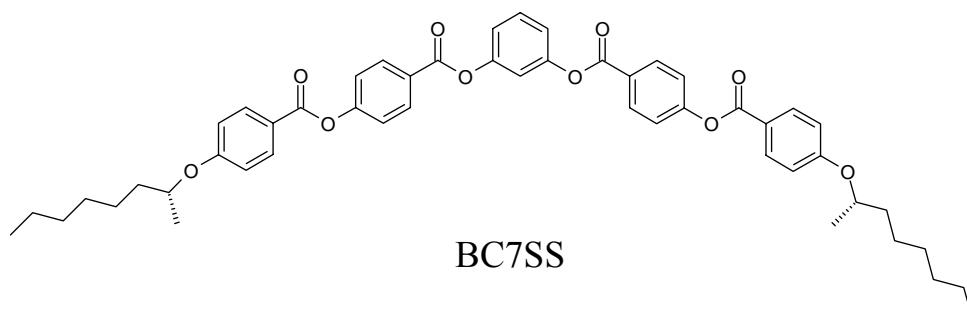
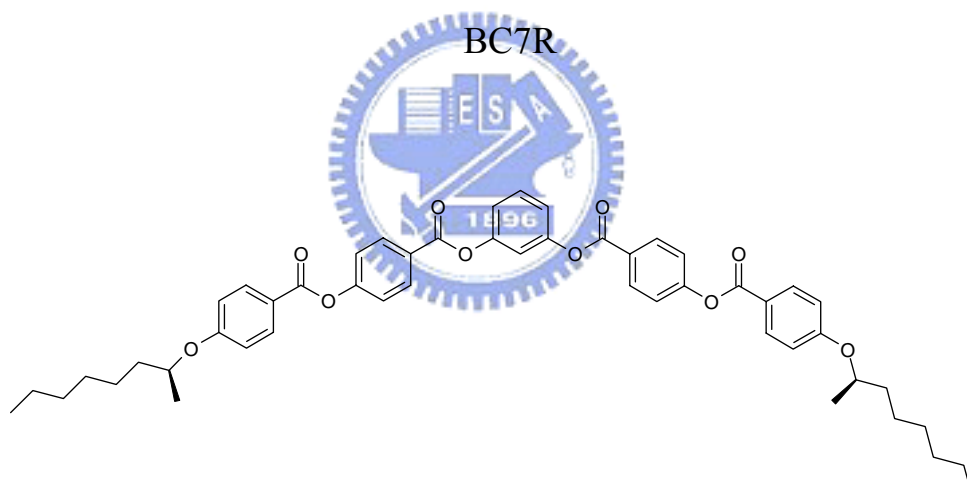
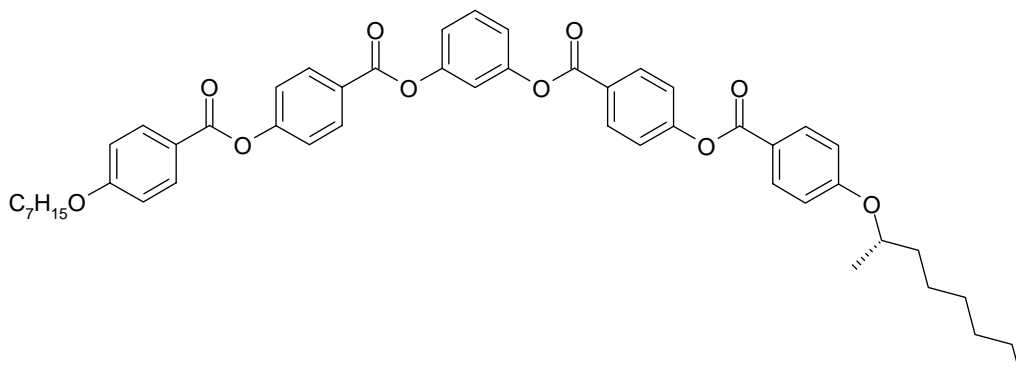
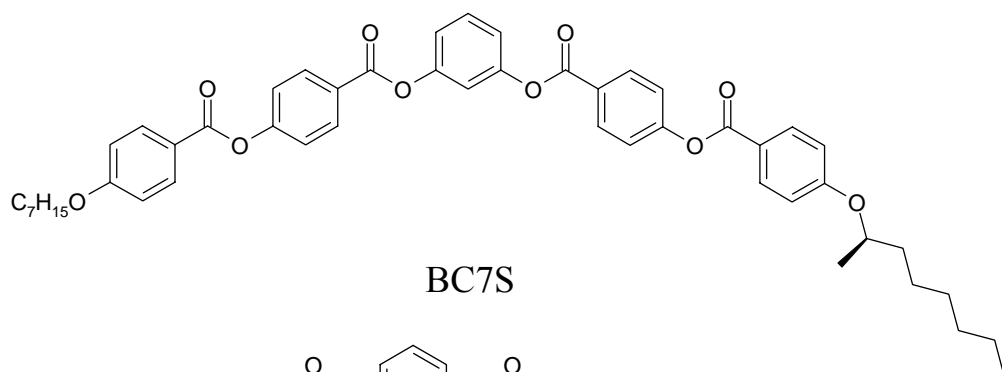
BC7

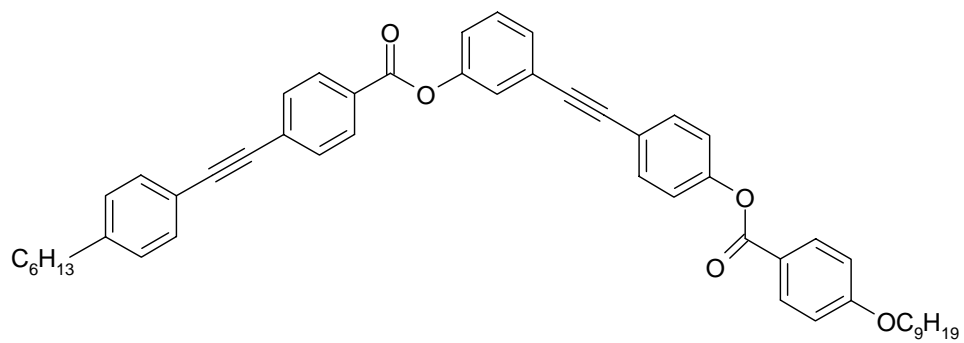


BC11

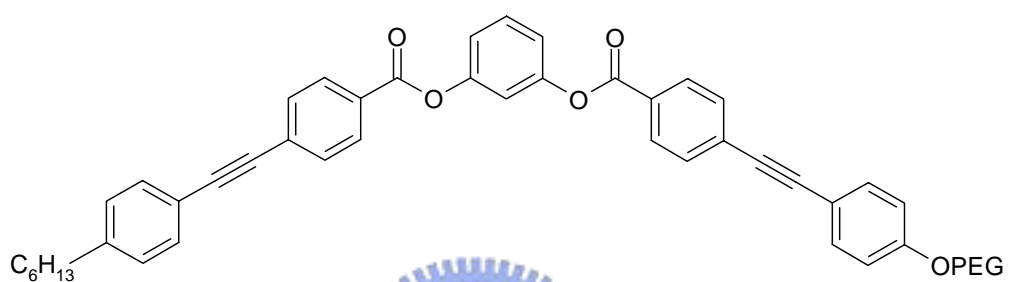


DBC7





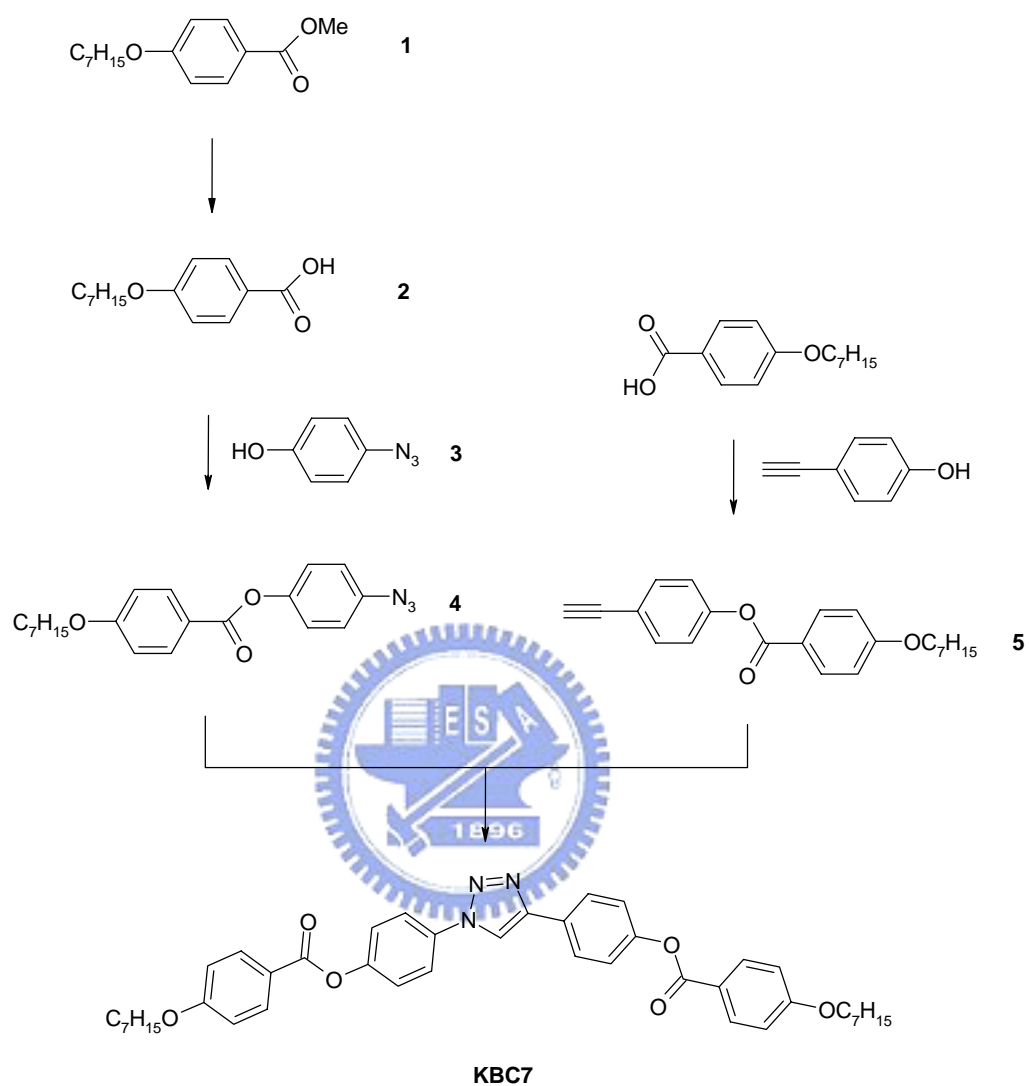
TBC6



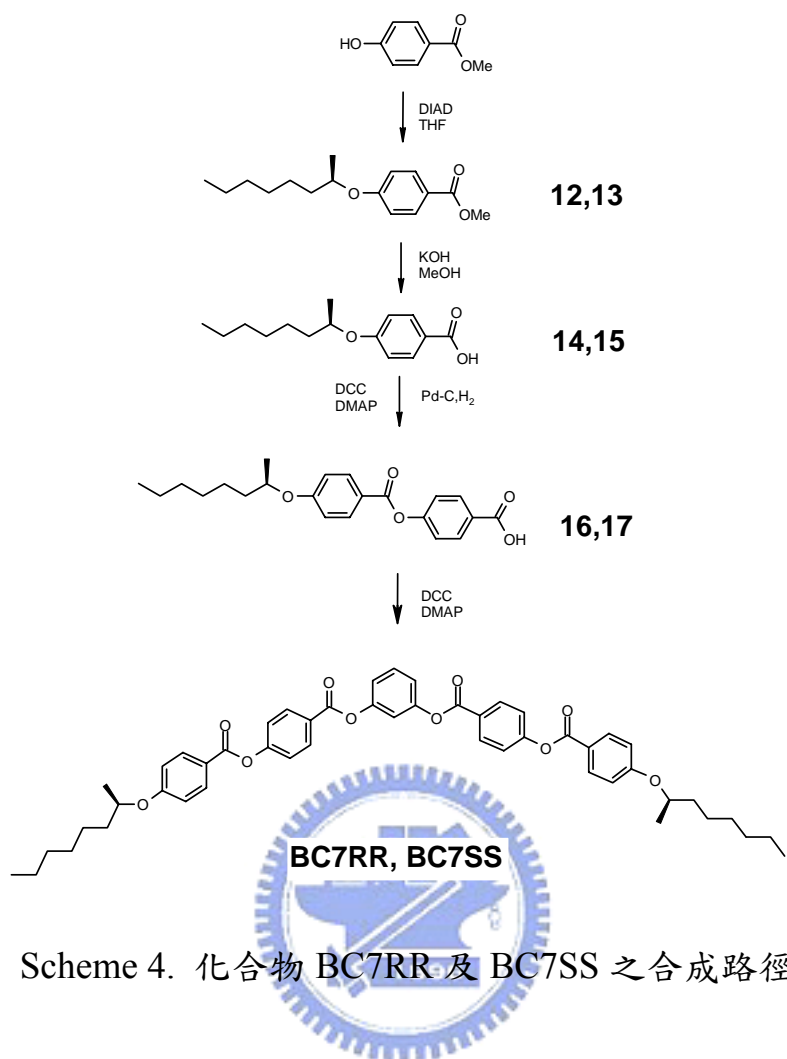
B6-PEG



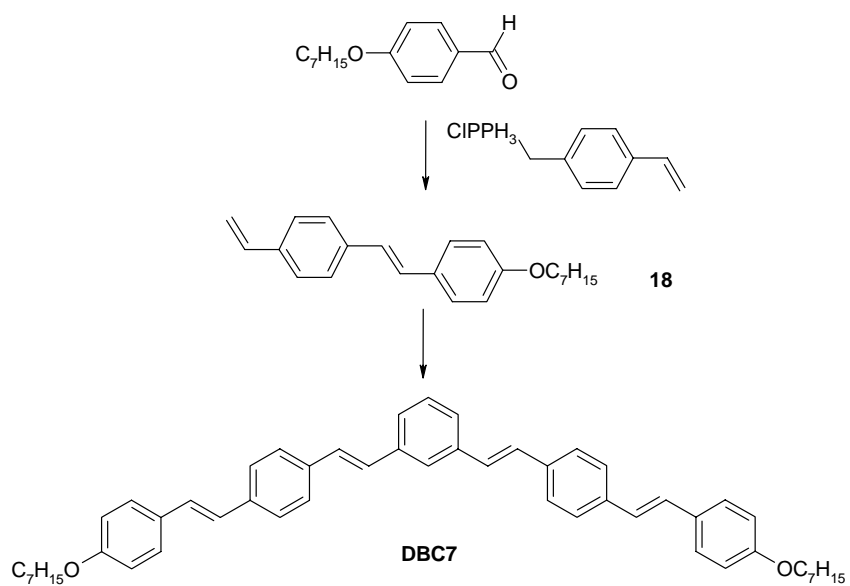
以下為本研究之合成路徑：



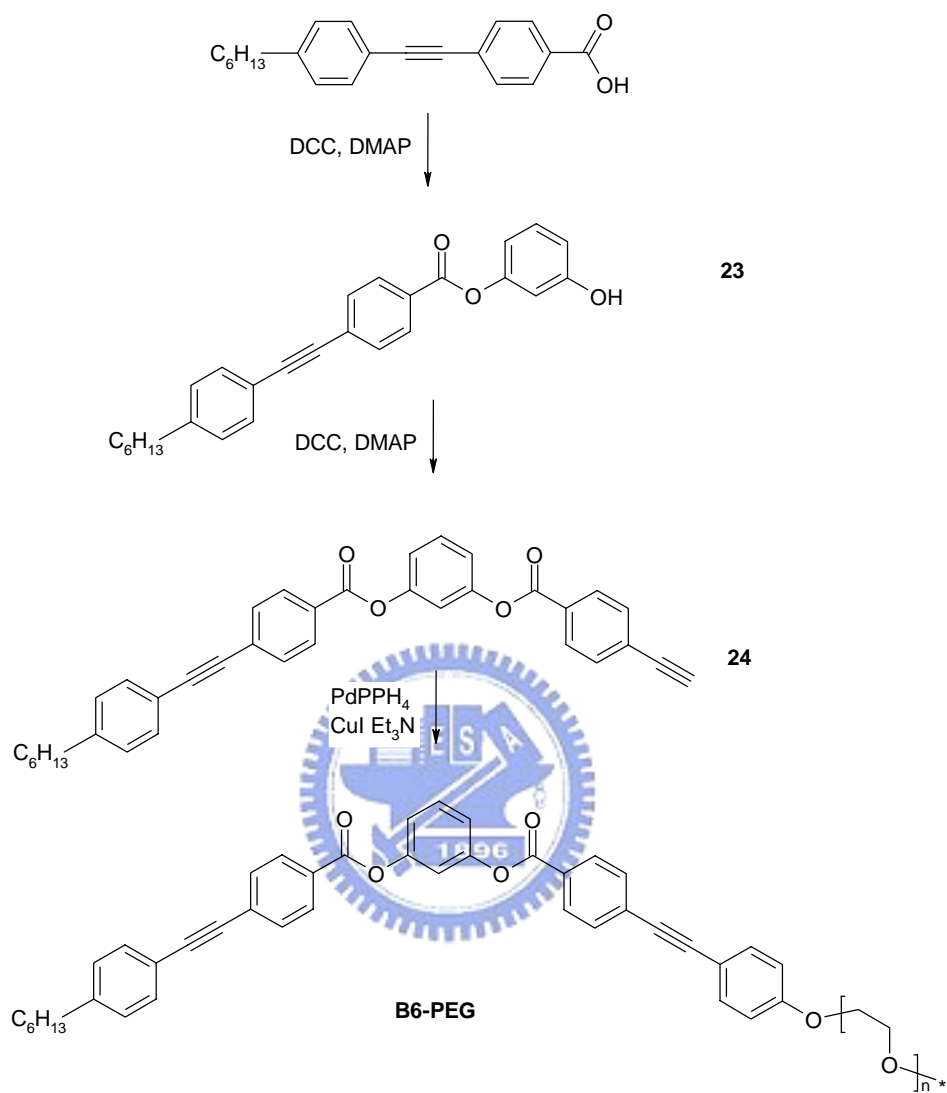
Scheme 1. 化合物 KBC7 之合成路徑



Scheme 4. 化合物 BC7RR 及 BC7SS 之合成路徑

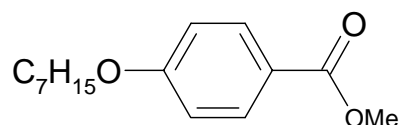


Scheme 5. 化合物 DBC7 之合成路徑



Scheme 7 化合物 B6-PEG 之合成路徑

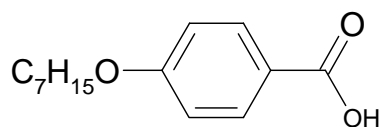
1. 化合物 methyl 4-(heptyloxy) benzoate (1)之合成。



將 5 g (27.9 mmol) 的 1-bromoheptane,與 4.2 g (27.9 mmol) 的 methyl-4-hydroxybenzoate, 以及 11.6 g (83.7 mmol) 的 potassium carbonate 溶於 acetone (50 mL) 中,並加入 1.4 g (8.4 mmol) potassium iodide, 攪拌後加熱至迴流 6 小時。反應完成後降溫到室溫並過濾掉 K_2CO_3 。以旋轉濃縮機除去丙酮後,加入乙酸乙酯及飽和碳酸氫鈉水溶液萃取再以飽和食鹽水清洗,所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥,過濾,濃縮後以管柱層析法(正己烷)純化。得到褐色固體 6.5 g 產率 93%。

化合物 1 : 1H NMR ($CDCl_3$, TMS, 300 MHz): δ = 0.83-0.88 (t, J = 7.5 Hz, 3H, \underline{CH}_3), 1.30-1.44 (m, 8H, $-(CH_2)_4-CH_3$), 1.76-1.83 (m, 2H, $PhOCH_2CH_2-$), 3.85 (s, 1H, $COOCH_3$), 3.95-3.99 (t, J = 6.0 Hz, 2H, $Ph-OCH_2$), 6.86-6.90 (d, J = 10.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.94-7.97 (d, J = 9 Hz, 2H, 2 arom. H).

2. 化合物 4-(heptyloxy) benzoic acid (2)、4-(undecyloxy) benzoic acid (6)、4- $\{[(1S)-1\text{-methylheptyl}]\text{oxy}\}$ benzoic acid (14)、4- $\{[(1R)-1\text{-methylheptyl}]\text{oxy}\}$ benzoic acid (15)之合成。



以化合物 2 為例：

取 8 g (52.6 mmol) 的化合物 1 及 4.2 g (105.2 mmol) 的 potassium hydroxide 溶於 tetrahydrofurane (30 mL) 和水 (10 mL) 的混和溶液中，加熱至 80 °C。8 小時後將 THF 溶液以旋轉濃縮機移除並滴入 10% HCl_(aq) 直到溶液 PH = 6。所得固體過濾後以水清洗並真空乾燥之，得到白色固體 5.8 g，產率 80%。

化合物 2：¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.83-0.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.30-1.44 (m, 8H, -(CH₂)₄-CH₃), 1.76-1.83 (m, 2H, PhOCH₂CH₂-), 3.95-3.99 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ph-OCH₂), 6.88-6.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.01-8.04 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, 2 arom. H).

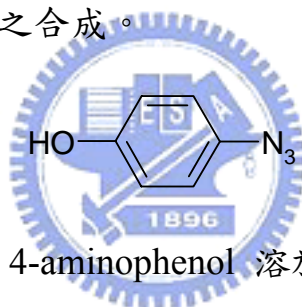
化合物 6：¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.83-0.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH₃), 1.20-1.37 (m, 18H, -(CH₂)₉-CH₃), 3.99-4.04 (t, *J* = 6 Hz, 2H, Ph-OCH₂), 6.88-6.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.01-8.04 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, 2 arom. H)。

化合物 14: mp 64.5 °C: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.85-0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -(CH₂)₃-CH₃), 1.26-1.34 (m, 6H, -CH₂(CH₂)₃-CH₃), 1.31-1.33 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H, chiral-CH₃), 1.39-1.53 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.53-1.61 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.70-1.78 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 4.41-4.47 (q, *J* = 6.0 Hz, 1H, PhO-CH), 6.88-6.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.01-8.04 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2

arom. H).

化合物 15: mp 64 °C: ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): δ = 0.84-0.88 (t, J = 7.0 Hz, 3H, $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26-1.33 (m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.29-1.31 (d, J = 6.0 Hz, 3H, chiral- CH_3), 1.36-1.53 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.54-1.68 (m, 1H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.76-1.83 (m, 1H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$ -), 4.41-4.47 (q, J = 6.0 Hz, 1H, PhO-CH), 6.87-6.90 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.01-8.04 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H).

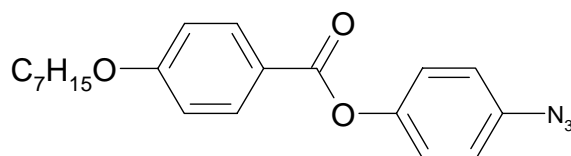
3. 化合物 4-azophenol (3) 之合成。



取 4 g (36.8 mmol) 的 4-aminophenol 溶於 50 mL 的 THF 中。冰浴下慢慢滴入濃鹽酸 8 mL，攪拌 20 分鐘後加入 3 g (44.2 mmol)/8 mL 水的 sodium nitrite 水溶液，並在冰浴下持續攪拌 20 分鐘。接著將水溶液 sodium azide 2.9 g (44.2 mmol)/5 mL 水緩慢滴入反應瓶中，攪拌 3 小時。反應結束後，以旋轉濃縮機除去 THF，並加入乙酸乙酯及飽和碳酸氫鈉水溶液萃取再以飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(正己烷)純化。得到淡褐色液體 4.5 g，產率 91 %。

化合物 3: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300MHz): $\delta = 6.79-6.81$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $6.87-6.90$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H)。

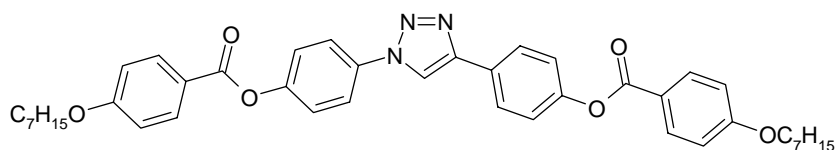
4. 化合物 4-azidophenyl-4-(heptyloxy) benzoate (4)之合成。



秤取 1.2 g (5 mmol) 的化合物 2, 0.7 g (5 mmol) 的 4-azophenol, 1 g (5 mmol) 的 N,N' -Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 以及 0.18 g (1.5 mmol) 的 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 溶於 20 mL 的 CH_2Cl_2 中。室溫下攪拌 10 小時後，加入二氯甲烷及水萃取再以飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(正己烷)純化。得到淡褐色固體 1 g, 產率 80%。

化合物 4: Cr 63.7 S_A 72.1 I 71.3 S_A 36.8 Cr, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.83-0.88$ (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$), $1.30-1.44$ (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), $1.76-1.83$ (m, 2H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), $3.99-4.04$ (t, $J = 6.3$ Hz, 2H, $\text{Ph}-\text{OCH}_2$), $6.93-6.96$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $7.03-7.06$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $7.16-7.19$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $8.08-8.11$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H).

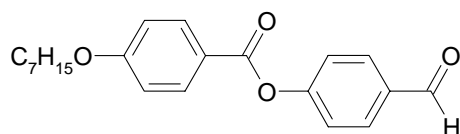
5. 化合物 KBC7 之合成。



將 2.5 g (10 mmol) 的化合物 4 與 2.6 g (11 mmol) 的化合物 5 置入 100 mL 的雙頸瓶中，加入 0.57 g (3 mmol) 的碘化銅(copper iodide)和 2.8 g (20 mmol) 的三乙基胺(triethylamine)並加入 20 mL 的 THF 將上述化合物溶解。於室溫下攪拌 16 小時後，以旋轉濃縮機除去溶劑後，加入乙醚稀釋，先以飽和的氯化銨水溶液清洗至水層藍色消失，再用水及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以管柱層析法（以正己烷/二氯甲烷=5/1 為沖提液）純化後得到黃色固體，產率 23%。

化合物 KBC7: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.85\text{-}0.89$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), $1.30\text{-}1.44$ (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_4\text{-CH}_3$), $1.76\text{-}1.83$ (m, 4H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2-$), $3.97\text{-}4.02$ (t, $J = 9.0$ Hz, 4H, Ph-OCH_2), $6.89\text{-}6.92$ (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 4 arom. H), $8.01\text{-}8.05$ (d, $J = 9.0$ Hz, 4H, 4 arom. H).

6. 化合物 4-[4-(heptyloxy)benzoyloxy] benzaldehyde (7)、4-[4-(undecyloxy)benzoyloxy] benzaldehyde (8)之合成。



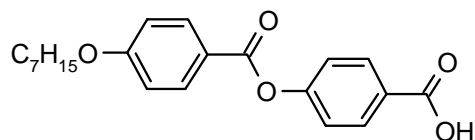
以化合物 7 為例：

秤取 6.3g (26.6 mmol)的化合物 2，3.2g (26.6 mmol)的 4-hydroxy benzaldehyde，5.5g (26.6 mmol)的 *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)以及 0.3g (2.6 mmol)的 4-dimethylaminopyridine(DMAP) 溶於 30 mL 的 CH₂Cl₂ 中。室溫下攪拌 10 小時後，加入二氯甲烷及水萃取再以飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(正己烷)純化。得到白色固體 7.2 g，產率 80%。

化合物 7: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.84-0.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, CH₃), 1.16-1.43 (m, 8H, -(CH₂)₄-CH₃), 1.78-1.83 (m, 2H, PhO-CH₂CH₂-), 4.01-4.05 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ph-OCH₂), 6.94-6.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.36-7.39 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.93-7.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.10-8.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 10.00 (s, 1H, aldehyde protone).

化合物 8: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300MHz): δ = 0.84-0.88 (t, *J* = 6.0 Hz, 3H, CH₃), 1.20-1.37 (m, 14H, -(CH₂)₇-CH₃), 1.39-1.46 (m, 2H, PhO-(CH₂)₂-CH₂), 1.76-1.83 (m, 2H, PhO-CH₂-CH₂), 4.01-4.05 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ph-OCH₂), 6.94-6.97 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.36-7.39 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.93-7.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.10-8.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 10.00 (s, 1H, aldehyde protone).

4. 化合物 4-[4-(heptyloxy)benzoyoxy] benzoic acid (9)、
4-[4-(undecyloxy)benzoyoxy] benzoic acid (10)之合成.



以化合物 9 為例：

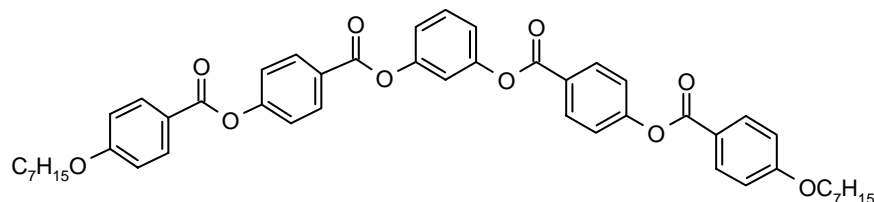
將化合物 7，2.3g (6.7 mmol)，及 1.3g (13.5 mmol)的 chromium trioxide 溶於 60% acetic acid (20mL)中。加熱迴流 16 小時後，於室溫下加入冰水 10 mL 使產物析出，將固體過濾後以水沖洗得到白色固體 1.4g，產率 59%。



化合物 9: Cr 139.8 N 224.3 I; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.86-0.90$ (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, CH_3), $1.30-1.46$ (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), $1.78-1.83$ (m, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), $4.01-4.05$ (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{Ph}-\text{OCH}_2$), $6.94-6.97$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $7.30-7.33$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $8.11-8.14$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $8.16-8.19$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H).

化合物 10: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.84-0.88$ (t, $J = 6.0$ Hz, 3H, CH_3), $1.25-1.61$ (m, 16H, $-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$), $1.75-1.83$ (m, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), $4.01-4.05$ (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, $\text{Ph}-\text{OCH}_2$), $6.94-6.97$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $7.29-7.32$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $8.10-8.13$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), $8.14-8.17$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H).

5. 化合物 BC7、BC11、BC7RR、BC7SS 及化合物 11 之合成。



以化合物 BC7 為例：

秤取 1g (2.8 mmol) 的化合物 9，0.15g (1.4 mmol) 的 Resocinol，0.58g (2.8 mmol) 的 N,N-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 以及 0.17g (1.4 mmol) 的 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 溶於 20 mL 的 CH₂Cl₂ 中。室溫下攪拌 10 小時後，加入二氯甲烷及水萃取，再以飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯/正己烷 = 1:4)純化。得到淡褐色固體 0.73 g，產率 66%。

BC7: Yield: 74%; ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.86-0.90 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.31-1.38 (m, 12H, -(CH₂)₃-CH₃), 1.41-1.47 (m, 4H, PhO-(CH₂)₂-CH₂), 1.75-1.83 (m, 2H, PhOCH₂CH₂-), 4.00-4.05 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H, Ph-OCH₂), 6.95-6.98 (d, *J* = 9.0 Hz, 8H, 8 arom. H), 7.15-7.18 (m, 3H, 3 arom. H), 7.34-7.37 (d, *J* = 8.1 Hz, 8H, 8 arom. H), 7.45-7.51 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, 1 arom. H), 8.11-8.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 8H, 8 arom. H), 8.24- 8.27 (d, *J* = 9.0 Hz, 8H, 8 arom. H). ¹³C NMR (CDCl₃, TMS, 75 MHz): δ = 14.1, 22.6, 25.9, 29.0, 29.1, 31.7, 68.4 (aliph.C); 114.4, 115.8, 119.3, 120.9, 130.9, 131.8, 132.4 (secondary arom. C); 120.9, 126.6, 151.4, 155.4, 164.1 (quaternary arom. C); 164.3 (Carbonyl C).

BC11: Yield: 72 %; ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.84\text{-}0.88$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.25-1.31 (m, 28H, $-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$), 1.41-1.47 (m, 4H, $\text{PhO}-(\text{CH}_2)_2\text{-CH}_2$), 1.76-1.85 (m, 2H, $\text{PhOCH}_2\text{CH}_2$ -), 4.01-4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 4H, Ph-OCH_2), 6.95-6.98 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H, 8 arom. H), 7.14-7.18 (m, 3H, 3 arom. H), 7.34-7.37 (d, $J = 8.1$ Hz, 8H, 8 arom. H), 7.44-7.50 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, 1 arom. H), 8.11-8.14 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H, 8 arom. H), 8.24- 8.27 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H, 8 arom. H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS, 75 MHz): $\delta = 14.0, 22.6, 25.9, 29.3, 29.3, 29.3, 29.3, 29.3, 29.5, 31.8, 68.3$ (aliph.C); 114.4, 115.8, 119.2, 122.1, 129.8, 131.8, 132.4 (secondary arom. C); 120.9, 126.6, 151.4, 155.4, 164.1 (quaternary arom. C); 164.3(Carbonyl C).

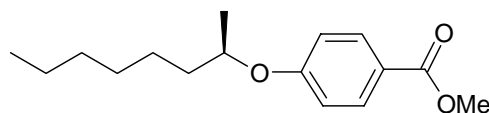
BC7RR: Yield: 60 %; ; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -2.4^\circ$ (c 0.01, dichloromethane); ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.83\text{-}0.88$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3), 1.22-1.31 (m, 12H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.29-1.31 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, chiral- CH_3), 1.38-1.48 (m, 4H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.69-1.75 (m, 4H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$ -), 4.44-4.50 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H, PhO-CH-CH_3), 6.92-6.95 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.15-7.18 (m, 3H, 3 arom. H), 7.33-7.37 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.45-7.50 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, 1 arom. H), 8.10-8.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 8.24-8.27 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H). Anal. Calcd for $\text{C}_{50}\text{H}_{54}\text{O}_{10}$: C, 73.69; H, 6.68, found: C, 72.93; H, 6.88.

BC7SS: Yield: 68 %; $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +2.8^\circ$ (c 0.01, dichloromethane); ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.84\text{-}0.88$ (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH_3),

1.27-1.34 (m, 12H, $-\text{CH}_2(\underline{\text{CH}}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.32-1.34 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, chiral- $\underline{\text{CH}}_3$), 1.37-1.44 (m, 4H, $\text{PhO-CH-CH}_2\underline{\text{CH}}_2$), 1.53-1.62 (m, 4H, $\text{PhO-CH-CH}_2\underline{\text{CH}}_2-$), 1.70-1.77 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\underline{\text{CH}}_2-$), 4.44-4.50 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H, PhO-CH-CH_3), 6.93-6.96 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.15-7.19 (m, 3H, 3 arom. H), 7.33-7.36 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.45-7.50 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H, 1 arom. H), 8.10-8.13 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 8.24-8.27 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS, 75 MHz): $\delta = 14.3, 19.8, 22.8, 25.6, 29.4, 31.9, 36.5, 74.4$ (aliph. C), 115.5, 116.2, 119.5, 120.8, 131.8, 132.1, 132.7, (tertiary arom. C), 120.8, 126.8, 151.6, 155.7, 163.3 (quaternary arom. C), 164.3, 164.5 (Carbonyl C).

化合物 11: Yield 73 %; ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300MHz): $\delta = 0.86-0.90$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, CH_3), 1.31-1.38 (m, 6H, $\text{PhO-(CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.41-1.47 (m, 2H, $\text{PhO-(CH}_2)_2\text{-CH}_2$), 1.75-1.83 (m, 2H, $\text{PhOCH}_2\underline{\text{CH}}_2-$), 4.00-4.05 (t, $J = 9$ Hz, 2H, Ph-OCH_2), 6.81-6.77 (m, 3H, 3 arom. H), 7.12-7.14 (d, $J = 9$, 2H, 2 arom. H), 7.26-7.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, 1 arom. H), 7.49-7.51 (d, $J = 8.9$ Hz, 2H, 2 arom. H), 8.14-8.16 (d, $J = 9$ Hz, 2H, 2 arom. H), 8.25-8.27 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, 2 arom. H).

6. 化合物 methyl 4-{[(1*R*)-1-methylheptyl]oxy}benzoate (12), methyl 4-{[(1*S*)-1-methylheptyl]oxy}benzoate (13)之合成.



秤取 R-(+)-2-octanol 4 g (30.6 mmol), methyl-4-hydroxybenzoate 4.6 g (30.6 mmol), 以及 PPh_3 8 g (30.6 mmol) 將其溶於 THF (30 mL) 中並

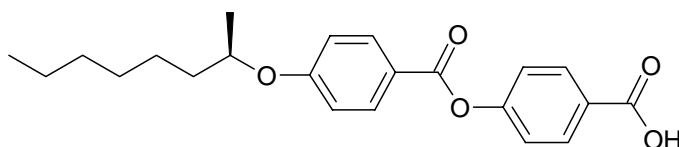
在 0 °C 下攪拌 15 分鐘。在氮氣下將 DIAD 試劑緩慢的滴入上述反應中，並在室溫下攪拌 3 小時後將溶劑以旋轉濃縮機除去溶劑後，加入乙酸乙酯稀釋，以水及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以管柱層析法（以正己烷為沖提液）純化後得到透明液體 7.6 g，產率 94%。

化合物 12: ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.83\text{-}0.87$ (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26-1.34 (m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26-1.30 (d, $J = 12$ Hz, 3H, chiral- CH_3), 1.45-1.57 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.65-1.82 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.76-1.83 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$ -), 3.86 (s, 3H, Ph-COO-CH_3), 4.39-4.45 (q, $J = 6.0$ Hz, 1H, PhO-CH), 6.84-6.88 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.92-7.97 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H).

化合物 13: ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): $\delta = 0.83\text{-}0.88$ (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.26-1.34 (m, 6H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.28-1.33 (d, $J = 12.0$ Hz, 3H, chiral- CH_3), 1.45-1.57 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.65-1.82 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.76-1.83 (m, 2H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$ -), 3.86 (s, 3H, Ph-COO-CH_3), 4.38-4.44 (q, $J = 6.0$ Hz, 1H, PhO-CH), 6.83-6.88 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.92-7.97 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H).

7. Synthesis of 4-[(4-[(1*R*)-1-methylheptyl]oxybenzoyl)oxy]benzoic acid

(16) and 4-[(4-[(1*S*)-1-methylheptyl]oxybenzoyl)oxy]benzoic acid (17)



以化合物 16 為例：

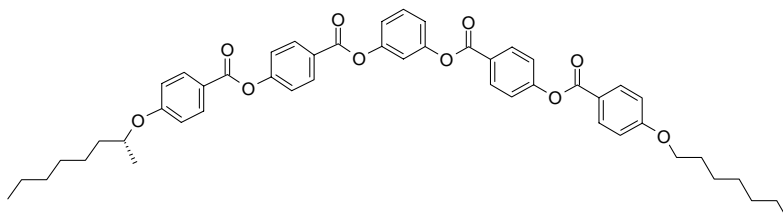
秤取 6.6g (26.6 mmol)的化合物 13，6.1g (26.6 mmol)的 4-hydroxy benzoic acid benzyl ester，5.5g (26.6 mmol)的 *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)以及 0.3g (2.6 mmol)的 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 溶於 30 mL 的 CH₂Cl₂ 中。室溫下攪拌 10 小時後，除去溶劑後以管柱（以 CH₂Cl₂ 為沖提液）快速過濾。所得粗產物與 0.1 g 的 Palladium on 10% Carbon 加入 10 mL cyclohexene 及 30 mL ethanol 中加熱迴流 8 小時。反應完成後過濾，所得之有機層經濃縮後以 (THF/Hexane)再結晶。得到白色固體 7 g，產率 71%。

化合物 16 : Yield 71%: Cr₁ 103 °C Cr₂ 115.7 °C Chol 165.2 °C I: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.84-0.89 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, -(CH₂)₃-CH₃), 1.27-1.34 (m, 6H, -CH₂(CH₂)₃-CH₃), 1.32-1.34 (d, *J* = 6.0 Hz, 3H, chiral-CH₃), 1.38-1.44 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.58-1.63 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.70-1.80 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 4.44-4.52 (q, *J* = 6.3 Hz, 1H, PhO-CH-CH₃), 6.93-6.96 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.31-7.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.11-8.14 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.17-8.20 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 2 arom. H); ¹³C NMR (CDCl₃, TMS, 75 MHz): δ = 14.1, 19.6, 22.6, 25.4, 29.2, 31.7, 36.3, 74.2 (aliph.C);

115.3, 122.0, 131.9, 132.5 (arom. C); 120.6, 126.6, 155.6, 163.0 (quaternary arom. C); 164.3 (Ph-COOPh); 171.3 (Ph-COOH); MS m/z [M⁺] 370.

化合物 17 : Yield 74%: Cr 101 °C Chol 153.6 °C I: ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.81-0.85 (t, J = 7.0 Hz, 3H, -(CH₂)₃-CH₃), 1.26-1.32 (m, 6H, -CH₂ (CH₂)₃-CH₃), 1.30-1.32 (d, J = 6.0 Hz, 3H, chiral-CH₃), 1.38-1.44 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.57-1.63 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.69-1.79 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 4.43-4.49 (q, J = 9.0 Hz, 1H, PhO-CH-CH₃), 6.91-6.94 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.28-7.31 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.09-8.11 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.14-8.17 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H); ¹³C NMR (CDCl₃, TMS, 75 MHz): δ 14.1, 19.7, 22.5, 25.3, 29.3, 31.5, 36.4, 74.3 (aliph.C); 115.4, 122.2, 132.0, 132.2 (arom. C); 120.4, 126.3, 155.4, 163.1 (quaternary arom. C); 164.0 (Ph-COOPh); 171.1 (Ph-COOH); MS m/z [M⁺] 370.

8. 化合物 BC7S 及 BC7R 之合成。



以化合物 BC7R 為例：

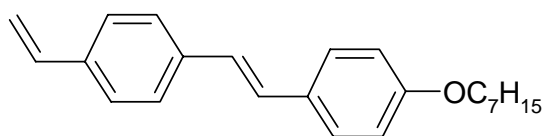
秤取 1 g (2.7 mmol)的化合物 16, 1.4 g (3.2 mmol)的化合物 11, 0.58

g (2.8 mmol)的 N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)以及 0.17 g (1.4 mmol)的 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 溶於 20 mL 的 CH₂Cl₂ 中。室溫下攪拌 10 小時後，加入二氯甲烷及水萃取，再以飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯/正己烷 = 1:4)純化。得到淡褐色固體 0.5 g，產率 25%。

BC7R: Yield: 62 %; $[\alpha]_D^{21}$ -2.8° (c 0.01, dichloromethane); Cr 62°C B₁ 73°C I; T_d 358.1°C; ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.84-0.90 (t, J = 7.0 Hz, 6H, CH₃), 1.28-1.34 (m, 12H, -CH₂(CH₂)₃-CH₃), 1.32-1.34 (d, J = 6.0 Hz, 3H, chiral-CH₃), 1.38-1.48 (m, 4H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.53-1.64 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 1.71-1.85 (m, 3H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 4.01-4.05 (t, J = 6.6 Hz, 2H, PhO-CH₂-CH₂), 4.42-4.52 (q, J = 6.0 Hz, 1H, PhO-CH-CH₃), 6.92-6.95 (d, J = 6.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 6.96-6.98 (d, J = 6.6 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.15-7.18 (m, 3H, 3 arom. H), 7.33-7.36 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 7.45-7.50 (t, J = 7.5 Hz, 1H, 1 arom. H), 8.10-8.15 (dd, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 8.24-8.27 (d, J = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H); ¹³C NMR (CDCl₃, TMS, 75 MHz): δ = 14.0, 19.5, 22.5, 25.3, 25.9, 28.9, 29.0, 29.1, 31.7, 36.2, 68.3, 74.2 (aliph. C), 114.4, 115.2, 119.2, 122.1, 131.8, 132.4, 132.4, (tertiary arom. C), 120.6, 120.9, 126.5, 126.5, 129.8, 151.3, 155.4, 163.0 (quaternary arom. C), 163.8, 164.0, 164.2 (Carbonyl C); MS m/z [M⁺] = 798; Anal. Calcd for C₄₉H₅₂O₁₀: C, 73.48; H, 6.54, found: C, 73.12; H, 6.71.

BC7S: Yield: 48 %; $[\alpha]_D^{21} +2.4^\circ$ (c 0.01, dichloromethane); Cr 68 °C B₁ 79 °C I; T_d 349.4 °C; ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ 0.85-0.91 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H, CH₃), 1.28-1.34 (m, 12H, -CH₂(CH₂)₃-CH₃), 1.32-1.34 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, chiral-CH₃), 1.38-1.50 (m, 4H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.54-1.67 (m, 1H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 1.71-1.85 (m, 3H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 4.01-4.05 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H, PhO-CH₂-CH₂), 4.42-4.52 (q, $J = 6.0$ Hz, 1H, PhO-CH-CH₃), 6.93-6.95 (d, $J = 6.9$ Hz, 2H, 2 arom. H), 6.96-6.98 (d, $J = 6.6$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.15-7.18 (m, 3H, 3 arom. H), 7.34-7.37 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 7.45-7.50 (t, $J = 8.1$ Hz, 1H, 1 arom. H), 8.11-8.15 (dd, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H), 8.24-8.27 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, 2 arom. H); ¹³C NMR (CDCl₃, TMS, 75 MHz): δ 14.0, 19.5, 22.5, 25.3, 25.9, 29.0, 29.0, 29.1, 31.7, 36.2, 68.3, 74.1 (aliph. C), 114.4, 115.8, 122.1, 131.8, 132.4, 132.4 (tertiary arom. C), 120.6, 120.9, 126.5, 126.5, 129.8, 151.3, 155.4, 163.0 (quaternary arom. C), 163.8, 164.1, 164.3 (Carbonyl C); MS m/z [M^+] = 800; Anal. Calcd for C₄₉H₅₂O₁₀: C, 73.48; H, 6.54, found: C, 72.78; H, 6.69.

9. 化合物 2-[4-(heptyloxy)phenyl]-1-ethenyl-4-vinylbenzene (18)之合成。

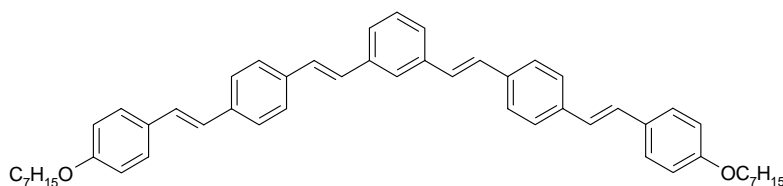


取 1.7 g (15 mmol)之 Potassium tert-butoxide 及 6.2 g (15 mmol)的 chloro(triphenyl)(4-vinylbenzyl)phosphorane，在冰浴下溶於 30 mL 的

CH₂Cl₂ 中攪拌 20 分鐘。將 3 g (13.6 mmol) 的 4-(heptyloxy)benzaldehyde 溶於 10 mL 的 CH₂Cl₂ 中，冰浴下緩慢注入反應瓶中。攪拌 3 小時後加入二氯甲烷及水萃取，再以飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯/正己烷 = 1:1)純化。得到白色固體 3.4 g，產率 85 %。

化合物 18 : ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 300 MHz): δ = 0.85-0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, -(CH₂)₃-CH₃), 1.23-1.31 (m, 6H, -CH₂(CH₂)₃-CH₃), 1.39-1.44 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂), 1.72-1.80 (m, 2H, PhO-CH-CH₂CH₂-), 3.93-3.97 (t, *J* = 6.6 Hz, 1H, PhO-CH₂-), 5.19-5.23 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H, C=CH), 5.70-5.75 (d, *J* = 15.0 Hz, 1H, C=CH), 6.64-6.73 (m, 1H, Ph-CH=CH₂), 6.85-6.88 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, 2 arom. H), 6.90-7.07 (m, 2H, 2 arom. H), 7.35-7.44 (m, 6H, 6 arom. H).

10. 化合物 DBC7 之合成。

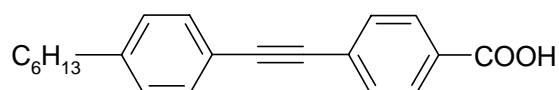


取 3 g (9.3 mmol) 的化合物 17, 1 g (4.6 mmol) 的 1,3-dibromobenzene, 20 mg (0.09 mmol) 之 Pd(OAc)₂, 以及 0.3 g (0.9 mmol) 的 P(o-tol)₃ 溶於 4 mL 的 triethylamine 及 8 mL 的 acetonitrile 中，於氮氣下置於高壓管中封管加熱至 110 °C。24 小時後，加入二氯甲烷及水萃取，再以

飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯/正己烷 = 1:1)純化。得到淡黃色固體 1.1 g，產率 35 %。

化合物 DBC7 : ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 300 MHz): δ = 0.85-0.89 (t, J = 6.9 Hz, 6H, $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.23-1.31 (m, 12H, $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$), 1.39-1.44 (m, 4H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$), 1.72-1.80 (m, 4H, $\text{PhO-CH-CH}_2\text{CH}_2$ -), 3.93-3.97 (t, J = 6.6 Hz, 4H, PhO-CH_2 -), 6.94-7.05 (m, 4H, 4 arom. H), 7.08-7.09 (d, J = 3.6 Hz, 4H, 4 arom. H), 7.15-7.17 (t, J = 3.6 Hz, 1H, 1 arom. H) 7.30-7.37 (m, 4H, 4 arom. H), 7.41-7.51 (m, 12H, 12 arom. H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , TMS, 75 MHz): δ = 14.0, 22.6, 25.9, 29.0, 29.2, 31.7, 68.0 (aliph. C); 114.6, 125.9, 126.4, 126.5, 126.8, 127.6, 128.2, 128.4, 129.8 (tertiary arom. C); 128.6, 137.0, 137.0, 149.5, 158.9 (quaternary arom. C). MS = m/z (M^+) = 798. MS m/z (M^+) = 715.

11. 4-[2-(4-Hexylphenyl)-1-ethynyl] benzoic acid (19)之合成



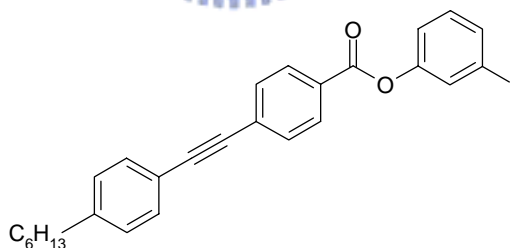
將 5g (20.16 mmole)的 4-Iodobenzoic acid，3.15g(24.29 mmole)的 1-(1-ethynyl)-4-ethylbenzene 及 250 ml 三乙基胺(triethylamine)置入一圓底瓶中，在氮氣下分別將 0.386g(1.518 mmole)的三苯化磷(triphenyl phosphine)，0.143(0.204mmol)的 bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride 和 78mg(0.4048 mmole)的碘化銅(copper(I) iodide)加入，室

溫下攪拌 6 小時。抽去大部份的三乙基胺，加入乙醚稀釋，再以飽和氯化銨水溶液、水、及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以二氯甲烷及正己烷在結晶純化，得到一白色固體 5.8g 產率 95%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz) : δ = 0.84-0.88 (t, 3H, Ph-(CH₂)₅-CH₃), 1.20-1.32 (m, 4H, Ph-(CH₂)₃-(CH₂)₂-CH₃), 1.54-1.62 (m, 4H, Ph-CH₂-(CH₂)₂-C₂H₅), 2.58- 2.63 (t, J = 7.5 Hz, 2H, Ph-CH₂-C₅H₁₁), 7.15-7.17 (d, J = 6.0 Hz, 2H, arom. H), 7.56-7.59 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H), 7.66-7.69 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H), 8.04-8.07 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H).



12. 3-Iodophenyl 4-[2-(4-hexylphenyl)-1-ethynyl]benzoate (20)之合成



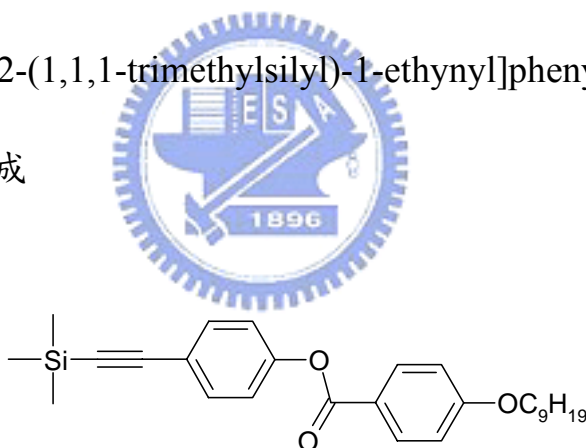
將 3 g (9.8 mmol)之化合物 18 與 2.1 g (9.8 mmol)的 3-Iodophenol 溶於 50 mL 二氯甲烷置於 100 mL 圓底瓶中，依序加入 4.0 g (19.6 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)及 2.4 g (19.6 mmol) 4-dimethyl- amino pyridine (DMAP)後於室溫下攪拌 8 小時。加入飽和碳酸氫鈉水溶液及二氯甲烷萃取及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經

無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯：正己烷=1:4)

純化。得到白色固體 4.2 g 產率 85%

化合物 **20**: $M_p = 86.6\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300\text{ MHz}) : \delta = 0.85\text{-}0.89\text{ (m, 3H, Ph-(CH}_2)_5\text{-CH}_3)$, $1.24\text{-}1.30\text{ (m, 4H, Ph-(CH}_2)_3\text{-(CH}_2)_2)$, $1.55\text{-}1.63\text{ (m, 4H, Ph-CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-C}_3\text{H}_7)$, $2.59\text{-}2.64\text{ (t, } J = 7.0\text{ Hz, 2H, Ph-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11})$, $7.14\text{-}7.18\text{ (m, 3H, a arom. H)}$, $7.44\text{-}7.47\text{ (d, } J = 9.0\text{ Hz, 2H, arom. H)}$, $7.59\text{-}7.63\text{ (m, 4H, arom. H)}$, $8.11\text{-}8.14\text{ (d, } J = 9.0\text{ Hz, 2H, arom. H)}$.

13. 化合物 4-[2-(1,1,1-trimethylsilyl)-1-ethynyl]phenyl-4-(nonyloxy) benzoate (21)之合成

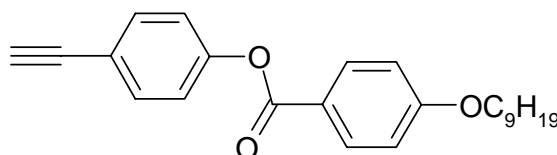


將 2g(10.5mmol)之 4-[2-(1,1,1-trimethylsilyl)-1-ethynyl]phenol · 2.9g (11mmol)的 4-(nonyloxy)benzoic acid 溶於 50ml 二氯甲烷置於 100ml 圓底瓶中，依序加入 4.3g(21mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)及 2.56g (21mmol) 4-dimethylaminopyridine (DMAP)後於室溫下攪拌 8 小時。加入飽和碳酸氫鈉水溶液及二氯甲烷萃取及飽和食鹽水

清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯：正己烷=1:9)純化。得到褐色液體 3.7 g 產率 81%。

化合物 **21**: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300 \text{ MHz}) : \delta = 0.21\text{-}0.24 \text{ (s, 9H, Si-}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3)_3), 0.84\text{-}0.88 \text{ (t, 3H, PhO-}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_8\text{-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_3), 1.21\text{-}1.41 \text{ (m, 10H, PhO-}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_3\text{-}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_5\text{-CH}_3), 1.40\text{-}1.42 \text{ (m, 2H, PhO-}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)_2\text{-}(\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2)\text{-C}_6\text{H}_{13}), 1.75\text{-}1.81 \text{ (m, 2H, PhO-CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{-C}_7\text{H}_{15}), 3.99\text{-}4.11 \text{ (m, 2H, PhO-CH}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}), 6.92\text{-}6.95 \text{ (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H, arom. H), 7.11-7.14 (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H, arom. H), 7.47-7.50 (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H, arom. H), 8.08-8.11 (d, } J = 9.0 \text{ Hz, 2H, arom. H).$

14. 化合物 4-(1-ethynyl)phenyl-4-(heptyloxy)benzoate (5), 4-(1-ethynyl)phenyl-4-(nonyloxy)benzoate (22)之合成



以化合物 22 為例：

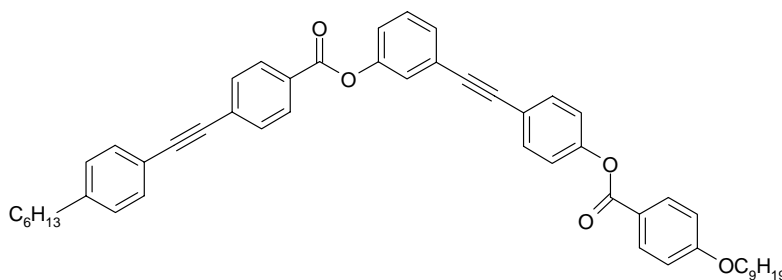
取 3.5 g (8 mmol)之化合物 20 於圓底瓶中，冰浴下緩慢加入 2.3 mL (8 mmol) Tetrabutyl ammonium fluorid 1.0M in THF(TBAF)，室溫下攪拌 1 小時。抽去 THF 後加入乙酸乙酯稀釋，並以水及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙

酸乙酯：正己烷=1:9)純化。得到淡黃色固體 1.2g 產率 41%。

化合物 22 : $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300 \text{ MHz}) : \delta = 0.85-0.89$ (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, $\text{PhO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$), $1.21-1.41$ (m, 10H, $\text{PhO}-(\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$), $1.40-1.42$ (m, 2H, $\text{PhO}-(\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)-\text{C}_6\text{H}_{13}$), $1.75-1.81$ (m, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}_7\text{H}_{15}$), 3.07 (s, 1H, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$), $4.01-4.06$ (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_{17}$), $6.95-6.98$ (d, $J = 9.0$ Hz 2H, arom. H), $7.16-7.19$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H), $7.53-7.56$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H), $8.10-8.13$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H).

化合物 5 : $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300\text{MHz}) : \delta = 0.85-0.89$ (t, 3H, $\text{PhO}-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$), $1.30-1.46$ (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$), $1.78-1.83$ (m, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$), 3.07 (s, 1H, $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{CH}$), $3.99-4.03$ (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, $\text{PhO}-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_{17}$), $6.92-6.95$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H), $7.16-7.19$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H), $7.53-7.56$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H), $8.07-8.10$ (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, arom. H).

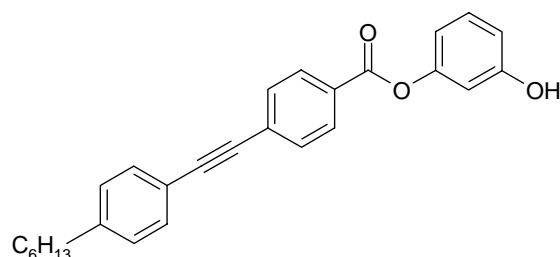
15. 化合物 TBC6 之合成



將 2 g (3.9 mmol)之化合物 19，1.45 g (4 mmol)的化合物 21 及 25 mL 三乙基胺(triethylamine)置入一圓底瓶中，在氮氣下分別將 0.03 g (0.12 mmol)的三苯化磷(triphenyl phosphine)，0.028 g (0.04 mmol)的 bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride 和 0.023 g(0.12 mmol)的碘化銅(copper(I) iodide)加入，室溫下攪拌 12 小時。抽去大部份的三乙基胺，加入乙醚稀釋，再以飽和氯化銨水溶液、水、及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥、過濾，濃縮後以二氯甲烷及正己烷再結晶純化，得到 2.4 g 之白色固體。產率 83%。

¹H NMR(CDCl₃, TMS, 300 MHz) : δ = 0.87-0.92 (m, 6H, terminal CH₃), 1.29-1.32 (m, 16H, PhO-(CH₂)₃-(CH₂)₅-CH₃ and Ph-CH₂-CH₂-C₃H₆-CH₃), 1.46-1.49 (m, 2H, PhO-(CH₂)₂-(CH₂)-C₆H₁₃), 1.62 -1.64 (m, 2H, PhO-CH₂-CH₂-C₇H₁₅), 1.78-1.85 (m, 2H, Ph-CH₂-CH₂-C₄H₉), 2.61-2.66 (t, J = 7.0 Hz, 2H, Ph-CH₂-C₅H₁₁), 4.03-4.07 (t, J = 7.0 Hz, 2H, PhO-CH₂-C₈H₁₇), 6.96-6.99 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H), 7.21-7.26 (m, 6H, arom. H), 7.47-7.50 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H), 7.56-7.57 (d, J = 6.0 Hz, 2H, arom. H), 7.58-7.60 (d, J = 6.0 Hz, 2H, arom. H), 7.64-7.67 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H), 8.13-8.16 (d, J = 9.0 Hz, 2H, arom. H), 8.17-8.20 (d, J = 9.0 Hz, 2H arom. H).

16. 化合物 3-hydroxyphenyl-4-[2-(4-hexylphenyl)-1-ethynyl]benzoate (23)之合成。

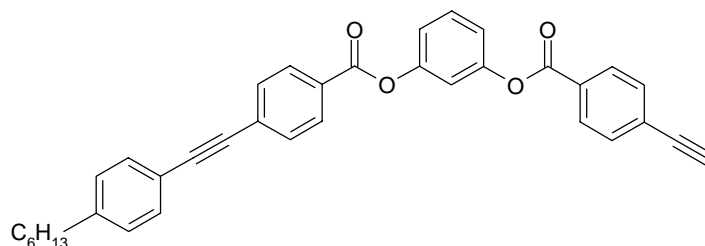


將 5 g (16.3 mmol) 之化合物 18，1.65 g (15 mmol) 的 resorcinol 溶於 70 mL 二氯甲烷置於 100 mL 圓底瓶中，依序加入 3.36 g (16.3 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 及 2.0 g (16.3 mmol) 4-dimethylaminopyridine (DMAP) 後於室溫下攪拌 8 小時。加入飽和碳酸氫鈉水溶液及二氯甲烷萃取及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯：正己烷=1:4)純化。得到白色固體 3.8 g 產率 64%

化合物 23: $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300 \text{ MHz}) : \delta = 0.84\text{-}0.88 \text{ (m, 3H, Ph-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3\text{)}, 1.22\text{-}1.29 \text{ (m, 4H, Ph-(CH}_2\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{)}, 1.52\text{-}1.60 \text{ (m, 4H, Ph-CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_3\text{H}_7\text{)}, 2.57\text{-}2.62 \text{ (t, } J = 7.0 \text{ Hz, 2H, Ph-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{)}, 7.14\text{-}7.18 \text{ (m, 3H, arom. H)}, 6.63\text{-}6.67 \text{ (m, 2H, arom. H)}, 7.01\text{-}7.08 \text{ (m, 1H, arom. H)}, 7.16\text{-}7.18 \text{ (m, 1H, arom. H)}, 7.39\text{-}7.42 \text{ (d, } J = 9 \text{ Hz, 2H, arom. H)}, 7.57\text{-}7.62 \text{ (m, 4H, arom. H)}, 8.09\text{-}8.12 \text{ (d, } J = 9 \text{ Hz, 2H, arom. H)}.$

17. 化合物 3-[4-(1-ethynyl)benzoyl]oxyphenyl 4-[2-(4-hexylphenyl)-1-

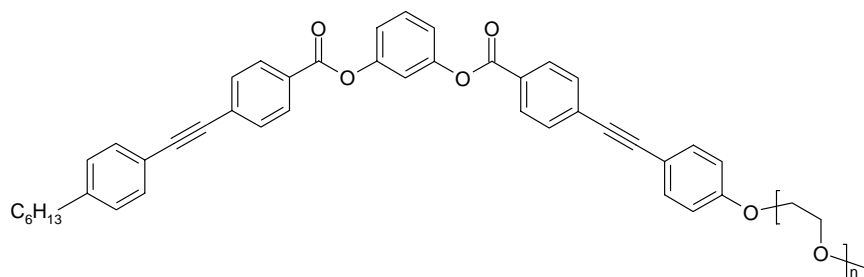
ethynyl]benzoate (24)之合成。



將 3 g (7.5 mmol)之化合物 22，1.17 g (8 mmol) 的 4-(1-ethynyl) benzoic acid 溶於 50 mL 二氯甲烷置於 100 mL 圓底瓶中，依序加入 1.55 g (7.5 mmol) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)及 0.91 g (7.5 mmol)的 4-dimethylamino pyridine (DMAP)後於室溫下攪拌 8 小時。加入飽和碳酸氫鈉水溶液及二氯甲烷萃取及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以管柱層析法(乙酸乙酯：正己烷=1:4)純化。得到褐色固體 2.3 g 產率 60%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, 300 \text{ MHz}) : \delta = 0.84\text{-}0.88 \text{ (m, 3H, Ph-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3\text{)}, 1.22\text{-}1.29 \text{ (m, 4H, Ph-(CH}_2\text{)}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{)}, 1.52\text{-}1.60 \text{ (m, 4H, Ph-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-C}_3\text{H}_7\text{)}, 2.57\text{-}2.62 \text{ (t, } J = 7.0 \text{ Hz, 2H, Ph-CH}_2\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{)}, 3.26 \text{ (s, 1H, Ph-C}\equiv\text{CH)}, 7.01\text{-}7.08 \text{ (m, 1H, arom. H)}, 7.15\text{-}7.24 \text{ (m, 3H, arom. H)}, 7.44\text{-}7.51 \text{ (m, 3H, arom. H)}, 7.58\text{-}7.63 \text{ (m, 4H, arom. H)}, 8.11\text{-}8.15 \text{ (m, 4H, arom. H)}.$

18. 化合物 B6-PEG 之合成



將 1.2 g (2.28 mmole) 化合物 23，4.4 g (4.56 mmol) 的 1-PEG-4-iodo benzene 及 50 mL 三乙基胺(triethylamine) 置入一圓底瓶中，在氮氣下分別將 6 mg (0.023 mmol) 的三苯化磷(triphenyl phosphine)，0.064 g (0.092 mmol) bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride 和 0.017 g (0.092 mmol) 碘化銅(copper(I) iodide) 加入，室溫下攪拌 6 小時。抽去大部份的三乙基胺，加入二氯甲烷稀釋，再以飽和氯化銨水溶液及飽和食鹽水清洗，所得之有機層經無水硫酸鎂乾燥，過濾，濃縮後以二氯甲烷及正己烷再結晶純化，得到一淡黃色液體 0.9 g，產率 30%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , TMS, 300 MHz) : δ = 0.84-0.88 (m, 3H, Ph-(CH_2)₅- CH_3), 1.22-1.29 (m, 4H, Ph-(CH_2)₃-(CH_2)₂), 1.52-1.60 (m, 4H, Ph- CH_3 -(CH_2)₂- C_3H_7), 2.57-2.62 (t, J = 7.0 Hz, 2H, Ph- CH_2 - C_5H_{11}), 3.09-3.16 (m, 4H, PhO CH_2 - CH_2 -(OCH_2CH_2)₁₆), 3.35 (s, 3H, Ph(OCH_2CH_2)₁₇- OCH_3), 3.62 (s, 64H, Ph(OCH_2CH_2)₁₇- OCH_3), 6.61-6.64 (m, 2H, arom. H), 6.73-6.81 (m, 4H, arom. H), 7.18-7.23 (m, 2H, arom. H), 7.43-7.53 (m, 4H, arom. H), 7.61-7.67 (m, 4H, arom. H), 8.11-8.15 (m, 4H, arom. H).

2.5 分子自組裝製程

自組裝溶液製備：

以化合物 BC7 及 BC11 為例：

秤取 1 mg 之化合物 BC7 置於 10 mL 的樣品瓶中，加入 1.2 mL 的 THF 後密閉，將樣品瓶浸泡在 70 °C 的熱水中，10 分鐘後注入 1 mL 70 °C 的熱的去離子水後，將樣品瓶取出靜置在室溫下 8 小時。

各化合物試片製備均用相同方法：

TEM 試樣製備：以滴管取樣滴於 400 mesh 的鍍碳銅網上並在抽風櫥中抽乾，再以真空設備抽乾 3 小時，再做試片前處理。於高真空下以 30 度角濺鍍金屬 Pt/Pb = 4/1 至銅網表面。在高真空度下以電壓 120kV 驅動電子槍觀測。

SEM 試樣製備：以滴管取樣滴於約 0.5 cm × 0.5 cm 的玻璃片上，並置於抽風櫥中抽乾再以真空設備抽乾 3 小時，再做試片前處理。於高真空下垂直濺鍍金屬 Pt 製玻璃表面。

第三章 結果與討論

3.1 彎角型液晶分子之合成

彎角型液晶的分子設計最常見的是兩臂對稱的結構，本章節主要探討四組不具光學活性結構的化合物分別為 KBC7、DBC7、BC7 及 BC11，其中 KBC7 及 DBC7 為新型的彎角型分子。首先我們利用 click reaction 合成方法，合成出以五員疊氮雜環為中心端的彎角型分子。另外為了提供共軛系統便以雙鍵為連接基合成彎角型化合物，並藉由共軛分子的光電特性來觀察分子自組裝。

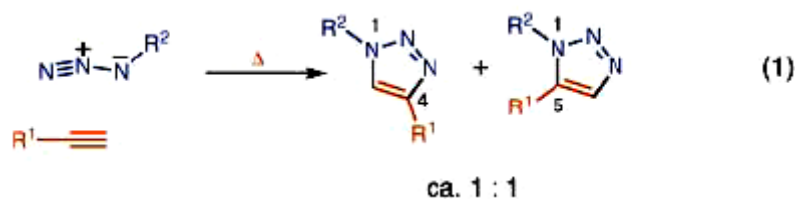
除了新型的香蕉型分子，本研究也合成了以酯基為連接基的傳統型香蕉型化合物 BC7 並改變碳鏈合成了 BC11 兩個不具光學活性化合物。進一步的在末端基團上引進了單一光學活性中心，合成了 BC7R 和 BC7S 兩個具有相反光性的化合物。除此，具有雙光學活性中心的對稱型分子，BC7RR 及 BC7SS 也成功的合成出來。

陸續合成出各種對稱結構的香蕉型分子，依照結構排列都可以表現出扭轉的特性。另外也合成了不對稱的結構之香蕉型分子 TBC6，利用分子的兩端長碳烷鏈的不同以及連接基團的扭曲，希望因此得到新型並具有香蕉型液晶相之化合物。並且以液向型液晶為考量利用分子的親疏水性，在特定有機溶劑與水的濃度下就可以出現規則狀的排

列而合成出 B6-PEG 的結構。

3.1.1 雜環彎角型分子 KBC7 之合成研究

雜環化合物長久以來一直被應用在生化、分子自組裝、發光二極體、液晶、以及藥物等等各領域中。近年來最常見結構如benzoxazole這類具有共軛的化合物很廣泛的被合成出來，並且同時應用在液晶以及有機發光體的研究上^[106]。近年來也有不少的研究專注在五員環的雜環液晶化合物上，主要是以含氧原子及硫原子為主如：thiophene、oxadiazole、thiodiazole^[107, 108]等等。其中Goodby在thiophene雜環化合物的應用以及合成方面曾經整理一系列的相關文獻並發表在Liquid Crystals期刊中^[109]。通常在有機合成中要置換鹵素官能基時，有一個穩定有效的方法即是將鹵素置換成疊氮再進一步轉換官能基，例如下列方程式： $R-X \rightarrow R-N_3 \rightarrow R-NH_2$ 。在這之中Azide疊氮官能基是click reaction關鍵性的結構。早期在合成疊氮雜環化合物時都是以提高溫度為主要方法。但是卻常出現1,4-或者1,5-取代的情形，如下列方程式^[110]：



自從控制此立體選擇性的合成的因素被發表出來，以Cu金屬催化此

反應的結果便陸續被研究^[111]。

2004年Sharpless發表了以triazole為連接基相當簡易的連接三鍵官能基以及疊氮官能基以合成樹枝狀分子。隔年，這一方便的連接方法被應用在block copolymer上^[112]，稱之為”Click reaction”^[113-115]。但這化學反應的始祖並不是Sharpless教授，而是Huisgen提出的。1984年Huisgen在其著作中提出Huisgen’s dipolar cycloaddition直接的連結三鍵以及azide的方法，並且合成出1,2,3-triazole化合物的反應產率相當高。

1,3-dipolar cycloaddition 一般的方法是以 Cu (I) 或者 Cu (II) 鹽類以及 sodium ascorbate 做為催化劑，反應作用在 alkyne 及 azide 的官能基之間，可以將此兩官能基環化合成五員疊氮雜環。Fahmi 及 Sharpless 在 2005 年的 JACS 期刊中發表了詳細的反應機制^[116]。Click reaction 之反應機構如圖 3-1。第一步 Cu (I) 與 sodium ascorbate 形成的鹽類金屬錯合物 Cu-Ln 合 alkyne 結構反應形成化合物 I。第二步 R-N₃ 介入反應，先形成六員環之中間體 III 後進行一重排反應後確立五員環之結構，最後將 CuLn 鹼性下脫去並由 Et₂NH 提供氫原子形成 triazole 結構之目標化合物。

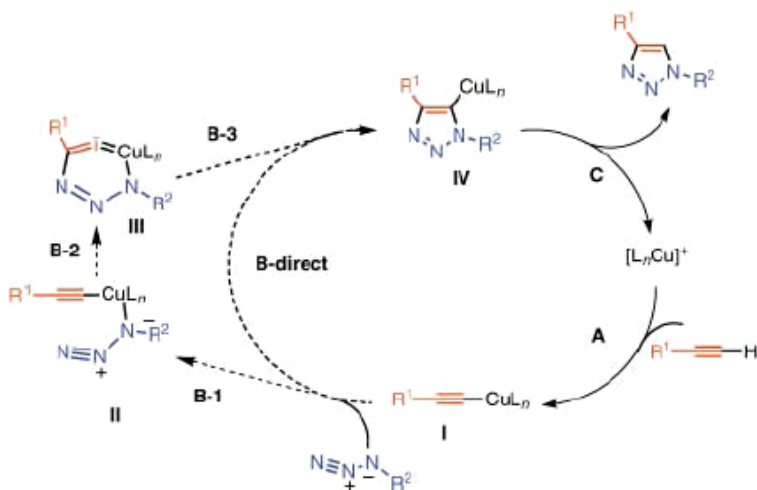
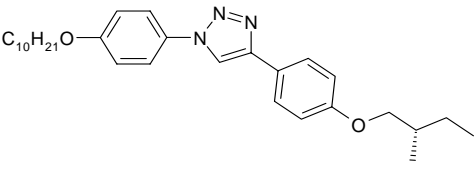
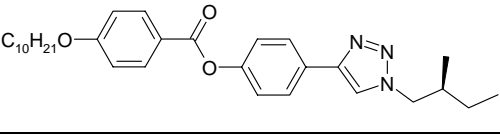
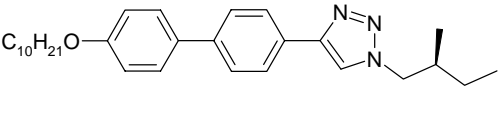
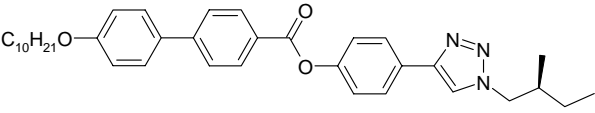
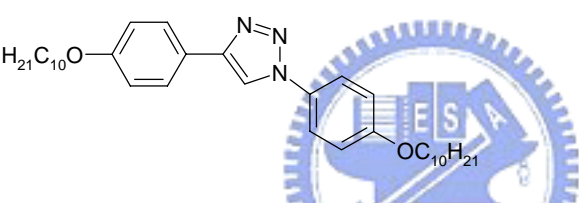
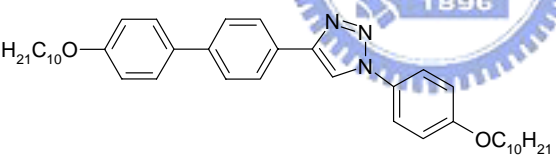
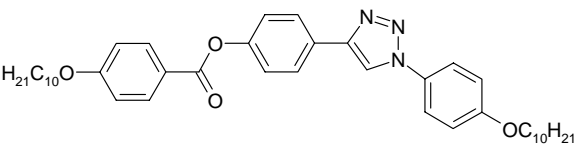
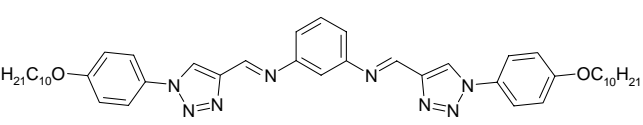


圖 3-1 Click reaction 反應機構

近年來，Hugo 利用 click 反應輕易以化學合成方式改變棒狀結構的末端官能基並引進光學活性結構。2005 年發表了第一篇含疊氮結構的液晶分子，Hugo 將疊氮環接在棒狀分子末端以合成 J 型分子構形，得到的分子皆具有 Sm 液晶相並進一步的將疊氮結構引進在分子的中心合成具有兩苯環的彎角型液晶^[117, 118]。2007 年更提出以疊氮雜環為兩臂連接基並在結構中加入席夫鹼作為連接基的彎角型化合物，但是得到的是 SmC 液晶相^[119]。由下表 3-1 可知，含疊氮雜環的分子結構所提供了很大的分子側邊偶極，容易誘導其液晶相表現傾向以 Smetic 液晶相為主。

表 3-1 疊氮雜環液晶分子列表

1		Cr 136.4 SmA 150.8 I
2		Cr 135.6 I
3		Cr 173.4 I
4		Cr 187.9 SmC* 204.6 N* 238.2 I
5		CrI 138.2 CrII 144.2 SmC 164.1 SmA 167.2 I
6		CrI 136.3 CrII 184.9 SmC 246.1 I
7		Cr 141.6 SmC 221.5 N 224.8 I
8		Cr 106.5 SmC 139.0 I

3.1.2 共軛結構彎角型分子 DBC7 之合成研究

在棒狀液晶中我們通常引進三鍵或者 diacetylene^[120-129]等官能基作為連接基以增加共軛長度，增加液晶化合物的雙折射率(Δn)。但是一般來說三鍵為連接基所形成的化合物構形卻存在著結構過於剛硬致使熔點溫度過高的缺陷。而在彎角型液晶結構設計上，連接基扮演著很重要的角色。通常具有某種角度扭曲的連接基可以提供整個分子扭轉的力道進而影響液晶相的性質。另外為了使分子具備光電性質，共軛結構必須考慮在分子設計之中。本實驗室曾發表過以雙鍵結構為連接基合成出棒狀液晶分子，成功的降低了熔點並且加大了液晶相範圍^[130]。所以我們依據 PPV 結構聚合物，當聚合單位 $n=1-2$ 時其為藍光分子的性質引進彎角型分子設計中，以雙鍵為連接基團藉此延長共軛。彎角型分子在分子設計的角度通常以中心苯環結構 1,3-位置做兩臂的延伸。而雙鍵的結構具有某程度的扭轉，期望能誘導香蕉型液晶相的產生。

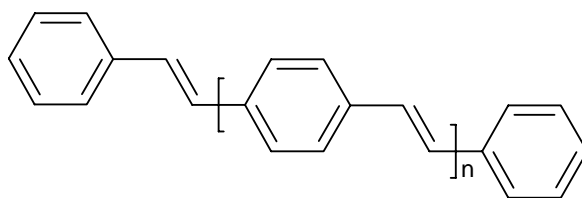


圖 3-2 聚合物 PPVs 分子結構圖

在合成策略上為了能有效率的建構苯環雙鍵的分子結構，我們採用Heck所提出的方法以Pd金屬催化劑直接並有效率的連接雙鍵及苯環鹵素結構，稱之為 Heck reaction^[131, 132]。在1968年化學家Heck利用含汞的有機化合物與具有雙鍵結構之化合物進行碳-碳偶合反應，但反應的副產物卻有著不易純化的缺點^[133]，在此之後Mizoroki以碘化苯與雙鍵化合物成功地解決了副產物問題^[134]。隔年Heck便使用鹵化苯與含雙鍵的化合物，在不需任何溶劑下成功進行碳-碳偶合反應^[135]，於是現在的Heck reaction便由此誕生。其實這兩位化學家所使用的反應物與催化劑都很類似，主要差別在於所搭配鹼的不一樣，因此有些文獻也稱Heck reaction為Mizoroki-Heck reaction^[136]。有關此反應詳細的反應機構由Meijere及Meyer於1994年發表在期刊中^[137]。Heck reaction之反應機構如圖3-3。第一步Pd⁰金屬錯合物與鹵素進行氧化加成反應，Pd⁰金屬會插入苯環及鹵素之間。緊接著金屬鹵素錯合物與雙鍵結構形成pi-complex後雙鍵上的beta位置氫原子與Pd做置換而形成苯環-雙鍵的架構。最後Pd金屬錯合物離去，在鹼性環境下Pd金屬錯合物還原成零價的Pd，並且脫去HBr繼續參與催化反應。

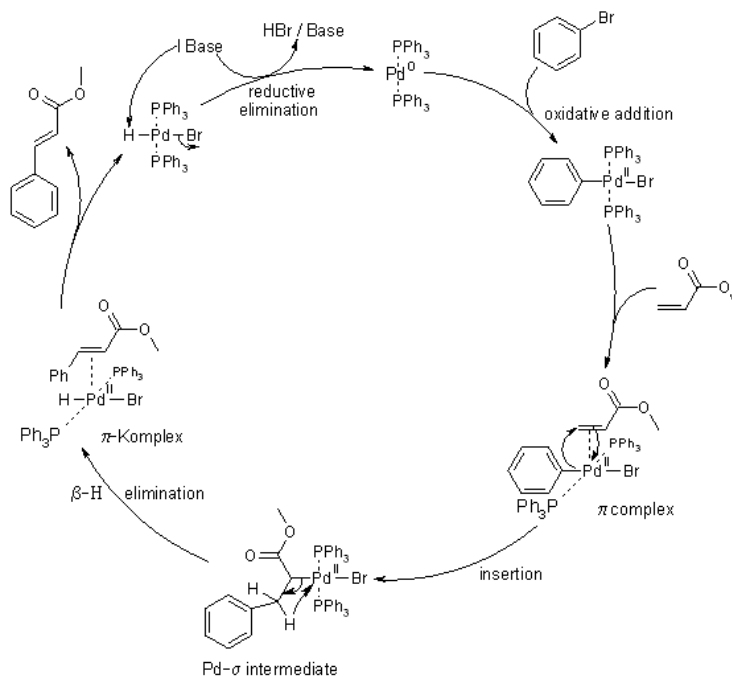


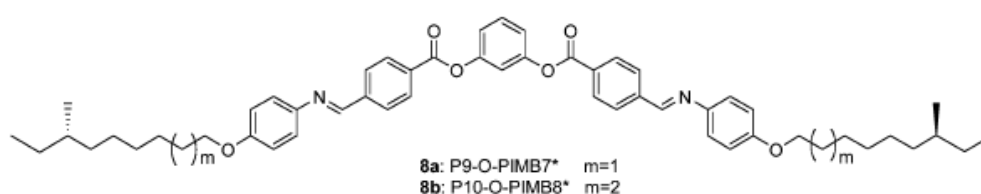
圖 3-3 Heck reaction 反應機構圖

3.1.3 含光學活性香蕉型分子 BC7R、BC7S、BCRR 及 BC7SS 之合成



1996年Niori 等發表了香蕉型 (banana-shaped) 非光性液晶分子具鐵電性液晶相，從此香蕉型分子在液晶材料中引起一陣研究熱潮。香蕉形液晶一般由中心環向外連接兩側臂環。液晶相的產生受立體效應與極性兩者所限制，僅有特殊分子結構的物質才能呈現液晶相。為了順利產生液晶相，連接基必須保持核心的線形，且能與其餘的結構互容。傳統上，連接基用以擴張分子核心長度及極化率異向性，以致生成較寬廣的液晶相溫度範圍。就物理性質而言，連接基的影響並非

均有利於液晶相的性質；例如在大部分的例子中，酯基為連接基會增加黏度導致液晶應答時間趨緩，但其所產生的極性卻能幫助層狀堆疊與生成層列型液晶。在末端基的影響方面，長鏈的烷基或烷氧基鏈在硬的中心結構上加入了撓曲性，有助於液晶相的存在。理論上，增加鏈長由於撓取性的提高，可降低熔點，但當鏈變的很長時，過大的分子間凡得瓦爾力（van der waals force）反而會使熔點提高。另外，鏈分叉對液晶的表現亦具有明顯的影響，側鏈分叉會破壞分子堆疊，通常會降低熔點及減少液晶相穩定度；當分叉愈靠近核心位置，會提高堆疊被破壞程度，導致更低的熔點。2005年Watanabe曾發表了光學活性中心在彎角型分子末端碳鏈的奇偶效應，並合成一系列含光學活性的彎角型分子，在電場下探討其鐵電性與碳鏈關係^[138]。



其中提到改變光學中心在末端碳鏈中的奇偶數位置可以由於立體位向不同進而影響液晶分子堆疊，並且也影響了鐵電性質。以上得到結論酯基為連接基是最容易形成香蕉型液晶的結構，於是我們便合成了酯基為連接基的液晶BC7及BC11。另外光學活性基團越靠近分子硬端可以破壞堆疊，對液晶影響最大，而引進光學活性中心的方法是應用Mitunobu所提出的反應，將光學活性中心建立在末端碳鏈中最

接近分子硬端的位置。

1967 年 Mitsunobu 利用 triaryl-或 trialkylphosphine 和 dialkyl azodicarboxylate 進行一組氧化還原反應，使得 triaryl-或 trialkylphosphine 氧化成 triaryl-或 trialkylphosphine oxide 而 dialkyl azodicarboxylate 還原成 hydrazine^[139]。在這組氧化還原過程中，將分子間或分子內帶有正端及負端的部分加以結合而成。Mitsunobu reaction 中 H-Nu 部分常見的有 oxygen nucleophiles、nitrogen nucleophiles、sulfur nucleophiles 及 carbon nucleophiles 類化合物，如 carboxylic acid、phenol、imide、thiol、thioamide 和 β -ketoester 等。所以其反應常見於形成 phenyl ethers 或者 thioether 等的化合物的立體位向合成。而另一正端的部分(R-OH)一般使用醇類化合物為主，此時 R-OH 限制反應於一級或二級醇，三級醇的反應不並不容易進行，故其例子相當的少。常用試劑方面 triaryl-或 trialkylphosphine 的部分，早期使用三苯基磷 (triphenylphosphine, TPP) 為主，近年來也有與鹵素化合物搭配使用的例子，如加入 carbon tetrachloride、iodomethane 及 *N*-halosuccinimide 等搭配使用。另外 dialkyl azodicarboxylate 部分常見的有偶氮二甲酸二乙酯 (diethyl azodicarboxylate, DEAD) 及偶氮二甲酸二異丙酯 (diisopropyl azodicarboxylate, DIAD) 兩種。其反應機構如圖 3-4 所示，首先 PPh_3 與 DIAD 試劑先形成含磷錯合物，錯合物很快的與醇類氧原子上的電

子反應而形成了具有離去基效應的結構。此時反應中的 carboxylate, mercaptyl, 或者其他的 nucleophile, 可以進行取代反應。此反應的過程完全將將氧原子位置的光學活性結構逆轉得到相反位向的光學活性中心。

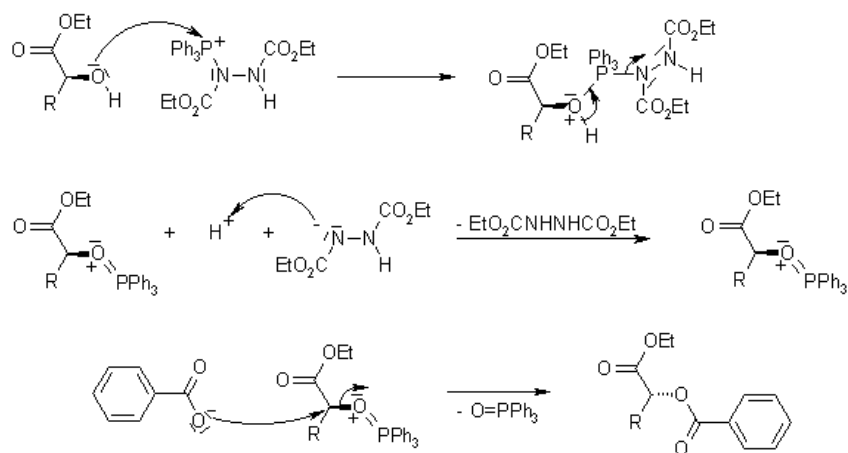


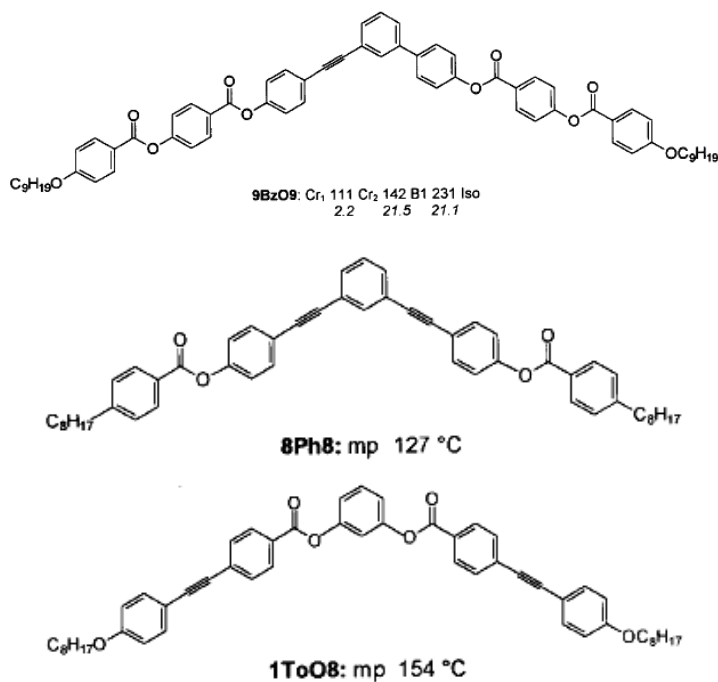
圖 3-4 Mitsunobu reaction 反應機構

3.1.4 不對稱結構彎角型分子 TBC6 及 B6PEG 之合成研究

在上面章節中，我們陸續合成出對稱結構的香蕉型分子，依照結構排列都可以表現出扭轉的特性。因此，若將結構改成不對稱型態，是否依然具有扭轉能力？這是令人感興趣的問題。在此章節中我們合成出不對稱結構之香蕉型分子，利用分子的兩端長碳烷鏈的不同以及連接基團的扭曲，希望因此得到新型並具有香蕉型液晶相之化合物。並且應用於分子自組裝中。

1995年Pelzl發表了不對稱結構之彎角型液晶，以三鍵為連接基兩

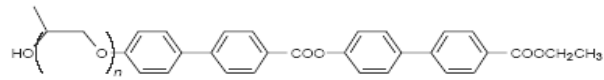
臂不對稱，成功的合成出具有寬廣B₁相的彎角型液晶分子^[140]。



1999 年 Tschierske 也提出了當中心端以三鍵為連接基形成 1,3-位置 bistolane 的中心結構時如為五環的香蕉型分子則無法形成液晶相。這結果說明過於平面的結構並不容易引發香蕉型液晶相的產生。所以一般彎角型分子設計，會維持分子中心夾角接近 120 度原則，在中心位置連接基一部分將酯基修改為炔基結構，並將兩邊末端基長度改為不同於是便設計了 TBC6 的化合物結構，並且希望能以此影響堆疊誘發液晶相。

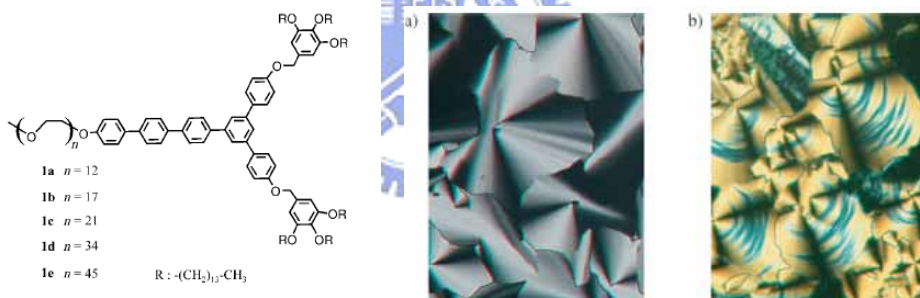
在分子自組裝的因素中，分子的親疏水性是一個相當重要的因素。當化合物同時具有親疏水官能基時，在特定有機溶劑與水的濃度下就可以出現規則狀的排列，液向型液晶即為此例。1998年Myongsoo Lee在棒狀液晶的末端引進poly(propylene oxide)(PPO)的寡聚物，得到

了具有液晶相的新型液晶分子。同年，進一步提出了調控寡聚物(PPO)的長度來使其自組裝成層狀smectic A或六角柱狀堆積^[141]。

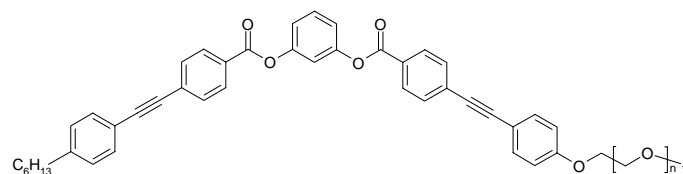


1	n=7	k 62.1	s _C 108.6	s _A 122.8	i
2	n=12	k 38.7	bcc	69.6	i
3	n=15	k 23.0	bcc	41.1	col 46.1

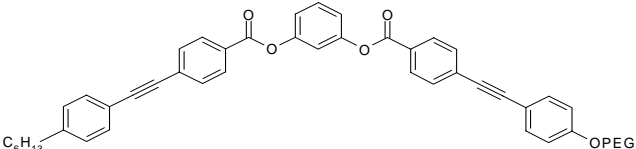
在2005年發展出以Y型及T型的硬端結構下接上poly (ethylene oxide)(PEO)的軟端寡聚物，成功的得到柱狀液晶並且應用在分子自組裝上^[142]。藉著親疏水的效應，先形成六角柱狀堆積並進一步將部分侵蝕形成網狀孔洞結構。



基於上述結果，我們保留結構中心的苯環及雙酯基結構，設計另一含親水性基團的不對稱彎角型結構分子，希望利用分子親疏水性以調控分子自組裝。本研究引進之親水性基團為poly ethylene glycol 簡稱PEG，分子量750。



B6-PEG

B6-PEG		Liquid
--------	--	--------

3.2.1 化合物 KBC7 之性質研究

將表 3.1-2 中 Hugo 所發表於 2006 年的 triazole 液晶分子與 KBC7 相較之下，當分子結構越大，熔點相對會增加。其中 Hugo 所提出的化合物 8 是具有彎角型結構之液晶分子，由於 triazole 雜環的極性影響，整體香蕉型分子的極性被疊氮環抵銷反而並未指向彎角方向，只呈現出 smectic C 的液晶相。因此，我們將疊氮環引進至彎角的中心端，並且控制其分子極性向外，當中心置換成疊氮五環結構後，分子的熔點大幅提高至 216.5 °C。由 KBC7 以及 BC7 之間的相轉移溫度比較中可以看出，酯基所產生的分子擾動影響了熔點的下降，並且由圖 3-5 簡易的分子模擬示意圖所示中心端的結構為三環相連的剛硬結構使得分子熔點因此上升，而整個分子長度拉大後，由於五員環 1,3-位置角度太大致使分子更趨近於棒狀，而傾向出現向列相，液晶相溫度高於 250 °C，並且裂解。圖 3-6 為 KBC7 液晶相紋理圖。

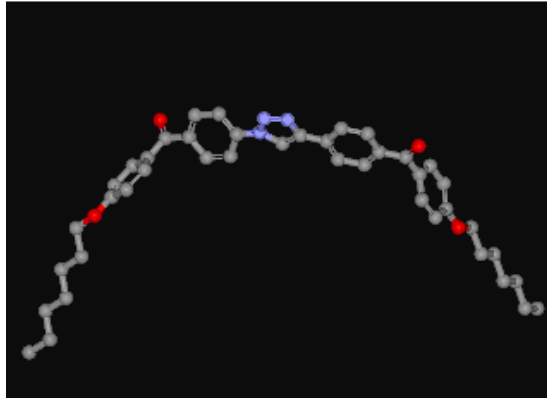


圖 3-5 KBC7 分子構型示意圖

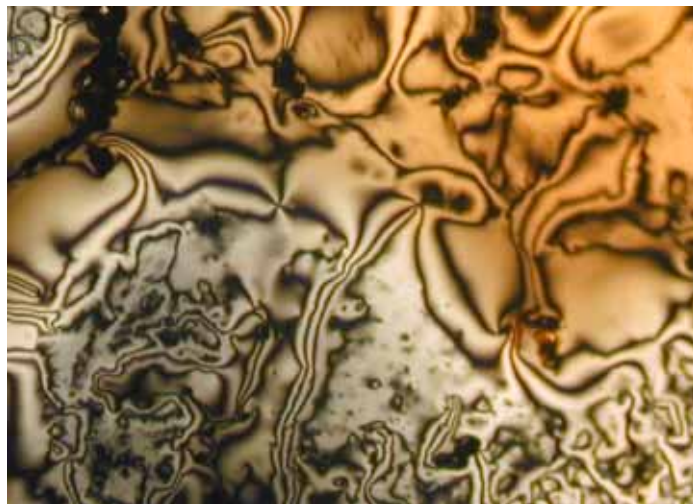


圖 3-6 化合物 KBC7 之液晶相紋理圖

3.2.2 BC7 及 BC11 化合物之性質

例如在大多部分的例子中，酯基所產生的極性能幫助層狀堆疊與生成層列型液晶。化合物 BC7 為單變型液晶，只有在降溫時出現液晶態。在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升降溫速率下，BC7 升溫時於 $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ 進入澄清點，降溫下於 $124\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時進入液晶相，而在 $87\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時進入結晶態。化合物

BC11 卻是雙變型液晶升降溫狀態下均具有液晶態。在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升降溫速率下，BC11 升溫時於 $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ 進入液晶態於 $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ 進入澄清點溫度。降溫下於 $106\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時進入液晶相，而在 $77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 時進入結晶態。

圖 3-7(a) 為化合物 BC7 於降溫過程中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下所拍攝之液晶相偏光紋理圖，由照片可以推測為 fan-shaped 的 B_1 液晶相。圖 3-7(b) 為化合物 BC11 在降溫過程中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下所拍攝之液晶相偏光紋理圖，由照片可以推測為 B_2 液晶相。可以得知彎角型分子末端碳鏈的長度成為控制溫度及液晶相的關鍵，碳鏈長度的增加使末端的擾動變大，可以降低熔點溫度，同時也使液晶相從較規則的 B_1 傾向於 B_2 。

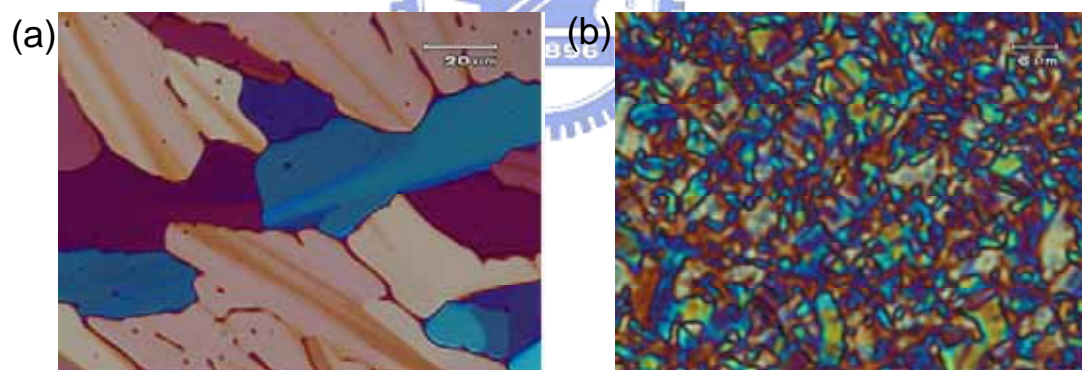


圖 3-7 (a) 化合物 BC7 降溫過程中 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之 B_1 液晶相紋理圖 (b) 化合物 BC11 降溫過程中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之 B_2 液晶相紋理圖*

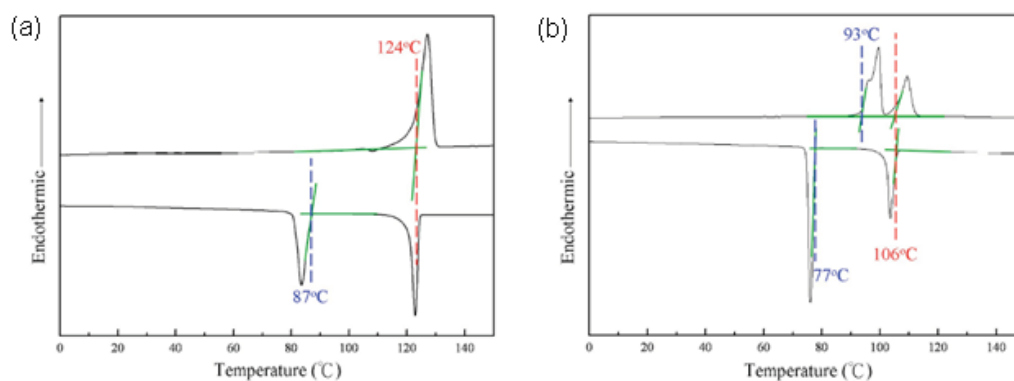


圖 3-8 (a) 化合物 BC7 之 DSC 掃瞄圖 (b) 化合物 BC11DSC 掃瞄圖*

3.2.3 化合物 BC7R、BC7S、BC7RR 及 BC7SS 之性質

任何側向的取代基引入香蕉型分子中都會對分子的堆疊造成影響，末端基也不例外。在不對稱液晶分子的例子中我們分成具光學活性中心以及不具活性中心的部分，光學活性中心化合物的兩個例子中，我們引進了一個甲基光學活性結構於末端基的位置。我們由 H-NMR 光譜之合成鑑定 BC7R 及 BC7S 在 $\delta = 1.5-1.6$ 之間及 $1.7-1.8$ 之間各有因為光學活性中心而造成分裂的兩組 H 訊號。並由 $4.0-4.5$ 之間的兩組醚基上的 H 訊號積分值比例為 1:2 可以判斷只有一個光學活性中心引進香蕉型分子上。旋光儀上的量測以二氯甲烷為溶劑，兩試樣濃度為 0.01 M，在 21°C 下測量。旋光訊號可得到兩個相反的結果，BC7R 為 -2.8° ，BC7S 為 $+2.4^\circ$ 。

BC7R 及 BC7S 皆為雙變型液晶升降溫狀態下均具有液晶態。在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升降溫速率下，BC7R 升溫時於 80°C 進入熔點 95°C 下

進入澄清點，降溫下於 73°C 時進入液晶相轉移溫度，而在 62°C 時進入結晶態。化合物 BC7S 在 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升降溫速率下，升溫時於 84°C 進入液晶態於 101°C 進入澄清點溫度。降溫下於 79°C 時進入液晶相，而在 69°C 時進入結晶態。圖 3.2-2 為 BC7R 及 BC7S 的液晶相紋理圖。圖 3-8(a) 為化合物 BC7R 於降溫過程中 70°C 下所拍攝之液晶相偏光紋理圖，由照片特徵紋路可以推測為 fan-shaped 的 B_1 液晶相。3-8(b) 為化合物 BC7S 於降溫過程中 75°C 下所拍攝之液晶相偏光紋理圖。

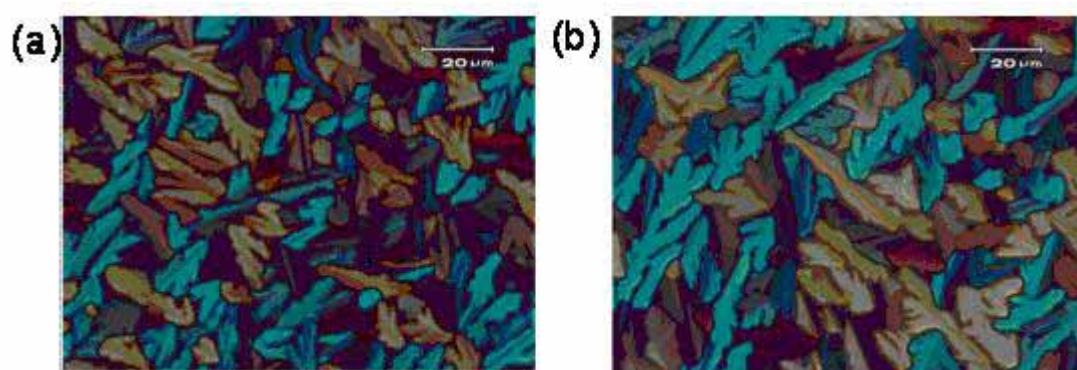


圖 3-9 (a) 化合物 BC7R 於降溫過程中 70°C 下拍攝之 B_1 液晶相紋理圖 (b) 化合物 BC7S 於降溫過程中 75°C 下拍攝之 B_1 液晶相紋理圖*

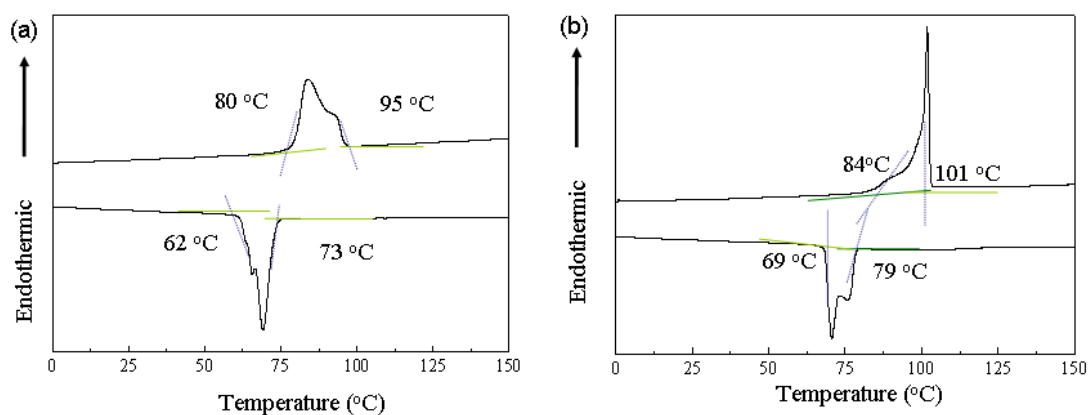


圖 3-10 (a) 化合物 BC7R 之 DSC 掃描圖 (b) 化合物 BC7S 之 DSC 掃描圖*

在對稱液晶分子的例子中我們分成具光學活性中心以及不具活性中心的兩部分，光學活性中心化合物的兩個例子中，我們以 Misunobu reaction 引進了兩個甲基光學活性結構於末端基的位置，為對稱的結構稱之為 BC7RR 以及 BC7SS。旋光儀上的量測以二氯甲烷為溶劑，兩試樣濃度為 0.01 M，在 25 °C 下測量。由訊號可以得知，BC7RR 為 -2.4 °，BC7SS 為 +2.8 °。

BC7RR 及 BC7SS 升降溫狀態下皆不具有液晶性質。化合物 BC7RR 在 5 °C/min 的升降溫速率下，升溫時於 49 °C 進入第一個結晶溫度於 66 °C 進入澄清點溫度，降溫下在偏光顯微鏡下 24 度時觀察到結晶。在 5 °C/min 的升降溫速率下，BC7SS 升溫時 34 °C 進入第一個結晶溫度 53 °C 下進入澄清點，降溫下於 25 °C 時進入結晶溫度。

圖 3-11 為 BC7RR 及 BC7SS 之偏光顯微鏡攝影。

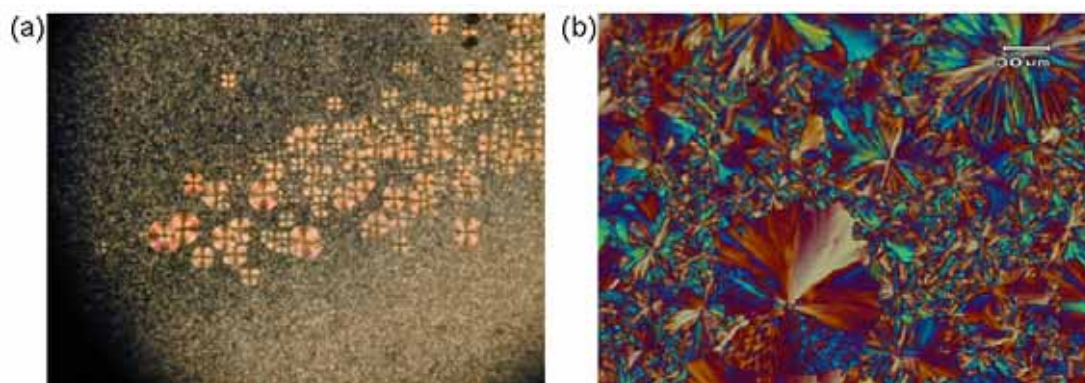


圖 3-11 (a) 化合物 BC7RR 於降溫過程中 23 °C 下拍攝之結晶圖 (b)

化合物 BC7SS 於降溫過程中 25 °C 下拍攝之結晶圖*



3.2.4 化合物之熱性質比較

表 3-2 敘述了本實驗所合成之化合物及其相轉移溫度。尤其中可以比較得知，中心位置為五員雜環分子時由於鍵角過大，並不容易形成香蕉型液晶相反而傾向於 Nematic 液晶相的生成。DBC7 以及 BC7 比較中可以得知連接基若為酯基所產生的分子擾動影響了熔點的下降，雙鍵的結構雖然具有些許的扭轉但並不足以造成液晶相的產生，並且結構過於平面使得熔點溫度偏高。再以 BC7 與 BC11 之間的相轉移溫度的不同可以得到結論，當末端碳鏈增加鏈長由於撓取性的提高，可使分子熔點降低同時也使液晶相從較規則的 B_1 傾向於 B_2 。

當我們將單一光學活性中心引進香蕉型分子的末端碳鏈上的 α 位置上時，立體障礙所呈獻影響立即有明顯的效果，化合物熔點由 BC7 的 124°C 下降至 BC7R 的 62°C 以及 BC7S 的 68°C 。進一步的合成對稱結構的 BC7RR 和 BC7SS 的雙活學活性結構使得化合物熔點更低，但是也因此犧牲了液晶相。

TBC6 的結構由於苯環三鍵的 tolane 結構過於平面，不對稱的碳鏈結構雖然提供了擾動上的差別依然無法誘導香蕉型液晶相的產生，化合物熔點 131°C 。B6-PEG 的親水性寡聚物 PEG 的引進，卻使得此化合物形成流體。

3.3 分子自組裝之研究

分子自組裝主要分為兩部分研究，一部份以紫外光光譜儀(UV)以及圓二色光譜儀(CD)。在加入自組裝配方後隨著時間變化量測其訊號的改變作為追蹤以及辨識旋光活性的測試方法。第二部分是將分子自組裝的溶液移去後，將其所形成的薄膜以穿透式電子顯微鏡(TEM)以及掃描式電子顯微鏡(SEM)在高真空下觀察並拍攝其所形成的結構。

3.3.1 化合物 KBC7 及 DBC7 分子自組裝

分子自組裝我們以 UV 及 CD 訊號作為光學測試依據。測試溶液之溶劑為 THF 並且濃度為 $1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$ ，由圖 3-12 (a) KBC7 分子之 UV 光譜圖中可以得知在 271 nm 為 π - π^* 的電子躍遷訊號，並且在相同濃度下圖 3-12 (b) 顯示 KBC7 化合物在 THF 溶液下並不具有螺旋結構的 CD 光學訊號，表示 KBC7 化合物在稀薄溶液下，並無光學活性的性質。在進行自組裝中，以 THF 及 H_2O 作為溶劑配方。而在調整不同溶劑比例後發現，並沒有明顯的 CD 光學的訊號。

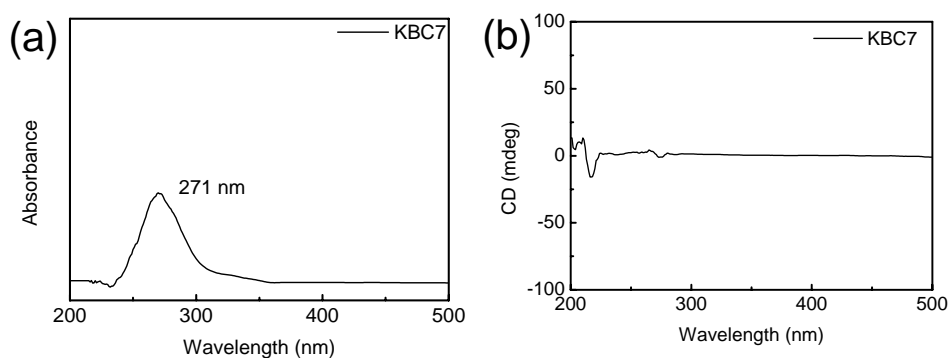


圖 3-12 化合物 KBC7 之 (a) UV 吸收訊號圖 (b) CD 光譜圖。

在嘗試了各種配方比例後以 THF : H₂O = 1.2 mL : 1mL 下的自組裝結構以 SEM 分析可以觀察到結構為平板狀為主，如圖 3-13。在上一節中談到中心端的三環結構造成中心彎角的角度過大以致於分子構型傾向於棒狀，所以在堆疊時並無法提供足夠的分子扭曲使結構被誘導至螺旋扭轉，而在四級結構下我們觀察到的也是 nematic 的液晶相。我們的研究目標是希望利用非光學結構的排列進而自組裝成具螺旋的結構。有鑑於此，在結構的修改上應以合成出具有分子中心有 120 度左右彎角的化合物為首要目標，所以我們進一步的設計了以雙鍵為連接基的新型彎角型分子。

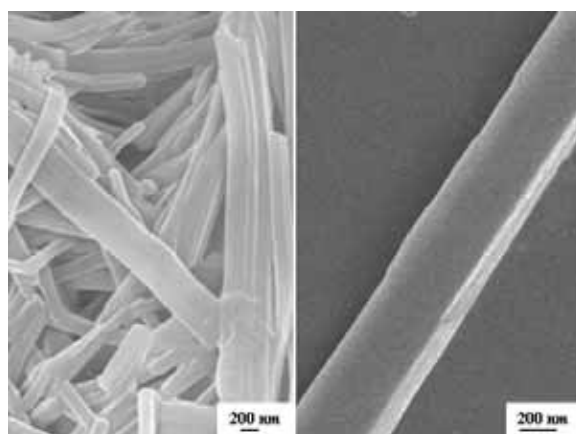


圖 3-13 KBC7 之 SEM 圖

化合物 DBC7 之鑑定與合成敘述於第二章實驗部分中。由於 DBC7 具有共軛結構，所以我們在自組裝的光學追蹤可以應用螢光光譜儀來進行。圖 3-14 為 DBC7 分子的紫外光光譜(UV)以及圓二色光譜圖(CD)，測試濃度為 1.6×10^{-6} M，使用的溶劑為 THF。圖 3-14(a) 為 DBC7 的 UV 吸收位置在 363 nm 此為 PPV 結構之 π - π^* 的電子躍遷訊號。而圖 3-14(b) 為 CD 訊號，在稀薄溶液下並無明顯的 CD 吸收。

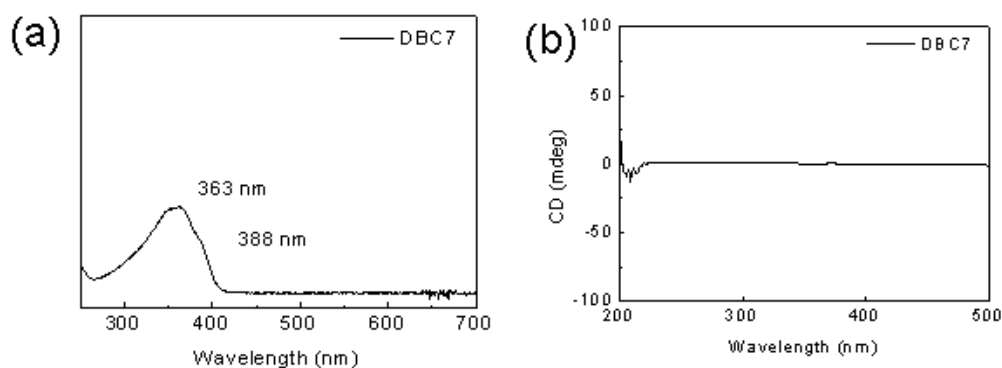


圖 3-14 化合物 DBC7 之 (a) UV 吸收訊號圖 (b) CD 光譜圖。

以 363 nm 作為螢光光譜的激發波長，可以在 436 nm 得到為藍光範圍的螢光放射光譜。此與 PPV 結構的螢光放射訊號相符合。DBC7 量子效率的測量，在溶解於 THF 溶劑狀態下，以內標準品法計算，根據公式(1)可以得到相對的量子效率。

$$\Phi_u = \frac{A_s F_u n^2}{A_u F_s n_0^2} = 0.61 \quad (1)$$

其中 Φ_u 代表化合物量子效率。

A_s 代表內標準品之吸收度。

F_u 代表樣品螢光訊號積分值。

n 代表量測時 solvent 折射率。

A_u 代表樣品之吸收度。

F_s 代表標準品螢光訊號積分值。

n_0 代表內標準品 solvent 折射率。

採用內標準品 9,10-diphenylanthracene 的原因是由於其激發波長為 365 nm，在 cyclohexane 溶劑下折射率為 0.9。經由公式(1)計算得到量子效率為 0.61。

成功的合成出具有發光性質的彎角型化合物後，在自組裝的光學研究上我們利用 PPV 的發光性質進行追蹤。在嘗試各種比例配方的溶劑後，以 THF 與甲醇的配方下搭配水的加入較容易有沈澱產生。

所以在此配方下取 0.5 mg 的 DBC7 加入 1 mL 的 THF 以及 2.5 mL 的 MeOH 下我們嘗試改變 H₂O 所佔的比例。在此配方條件下我們隨著時間可以看到 PL 的強度隨 H₂O 的比例增加時(0-1.0 mL)相對的化合物在溶劑中形成小的聚集增加，吸收訊號強度增加。當水的比例在超過 1.0 mL 後吸收的強度會因分子沈澱聚集而減弱，並且會有紅位移的現象出現。由此結果可知，在加入 1 mL 水時自組裝已經迅速聚集所以在調配分子自組裝配方時並不能將水的體積比提高至 1 mL 甚至更高。

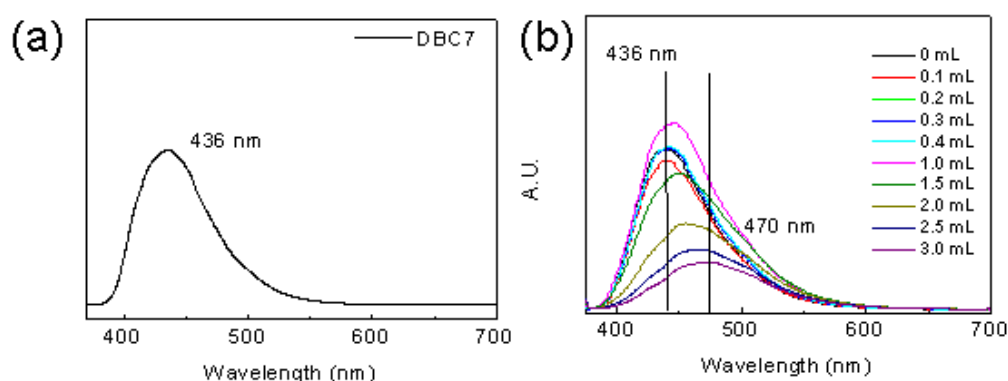


圖 3-15 化合物 DBC7 (a) 1.6×10^{-6} M 溶於 THF 下螢光放射光譜 (b) 隨濃度變化下 DBC7 自組裝 PL 光譜圖

進一步的我們依據圖 3-15 所得到的結果在嘗試加入水的比例為(0-0.8 mL)的改變中取 THF : MeOH : H₂O = 1mL : 2.5 mL : 0.5 mL 的配方下做時間與 PL 的變化，圖 3-16 為化合物 DBC7 取 0.5 mg 溶於上述配方溶劑下不同時間下 PL 光譜圖。隨著時間增加 PL 的訊號強度也隨

之增加，而在 1 小時之後趨於穩定。此時表示自組裝已經完成。

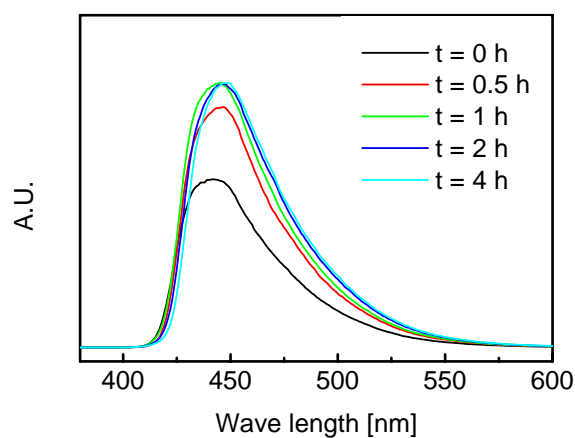


圖 3-16 隨時間變化下 DBC7 自組裝 PL 光譜圖。

由表 3-3 中的所有配方在 SEM 所得到的資訊，化合物 DBC7 在若以 THF : H₂O 或 CH₂Cl₂ : MeOH 的配方下配製自組裝實驗，並無法得到完整的結構。我們採用 THF : IPA : H₂O 配方時由於 IPA 對於 DBC7 的溶解度極差，造成大部分樣品聚集成團的情況。而根據配方 E 時 THF : MeOH : H₂O 的溶劑下可以調配出具有扭曲的花瓣片狀結構如圖 3-17。

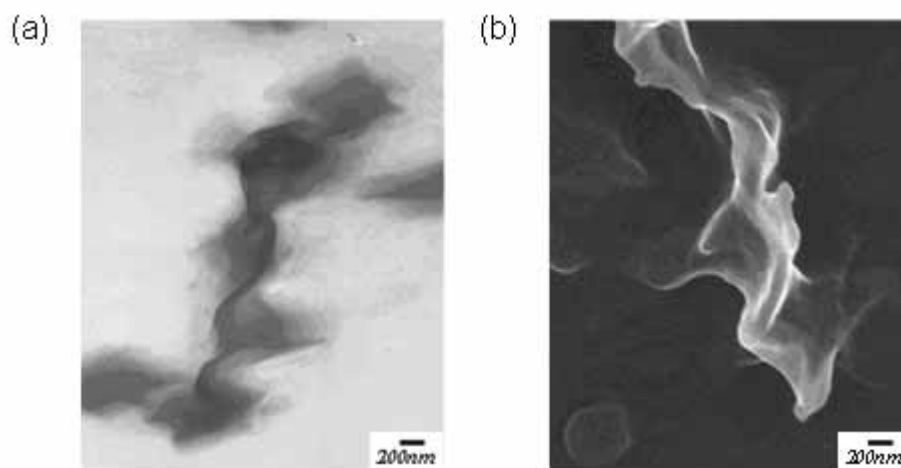


圖 3-17 化合物 DBC7 於分子自組裝後之 (a) TEM 圖 (b) SEM 圖

分子自組裝的起始分子間由於溶解度而靠近，當分子靠近時分子間憑藉著 π - π interaction 而聚集堆疊，此時雙鍵的连接基雖然也提供了扭曲的立體障礙但整體分子構形較為平面，並無法如的酯基的连接基一般能提供較大的錯位與扭曲，分子的錯位排列也提供了扭轉的表面自由能使其傾向出現馬鞍型(Saddle-like)的片狀結構，但由於立體障礙太小以致於其形成螺旋結構扭轉力不足使得整個結構的螺距拉長至大約 1 μm 長度。DBC7 為非光學結構化合物，故此分子堆疊初期時並無法決定扭轉方向選擇性，所以最後觀察到同時出現向左旋以及向右旋的結構。

表 3-3

Sample	formular/0.5mg	THF : H ₂ O		CH ₂ Cl ₂ : MeOH
DBC7	A	1.2 mL : 1.0 mL	A1	1.0 mL : 2.5 mL
	B	1.4 mL : 1.0 mL		
	C	1.2 mL : 0.5 mL		
	D	1.0 mL : 0.25 mL		
		THF : MeOH : H ₂ O		THF : IPA : H ₂ O
	E	1.0 mL : 2.5 mL : 0.2 mL	B1	1.0 mL : 2.0 mL : 0.1 mL
F	1.0 mL : 3.0 mL : 0.2 mL	C1	1.0 mL : 2.0 mL : 0.5 mL	



3.3.2 化合物 BC7 及 BC11 之分子自組裝

為了要證實彎角型液晶在不具光學活性中心下的旋光特性，我們量測紫外光光譜(UV-Vis)及圓二色性光譜(CD)。測試溶液之溶劑為 THF 並且濃度為 1.6×10^{-5} M，由圖 3-18 (a) BC7 分子之 UV 光譜圖中可以得知在 268 nm 為 π - π^* 的電子躍遷訊號，而圖 3-18 (b) 顯示 BC7 化合物在 THF 溶液下並不具有螺旋結構的 CD 光學訊號。

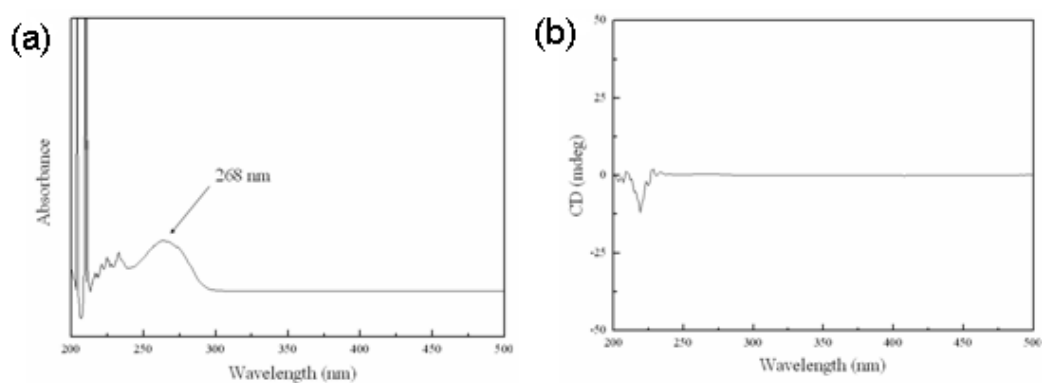


圖 3-18 化合物 BC7 於 1.6×10^{-5} M 溶液下之 (a) UV 吸收光譜圖 (b) CD 訊號圖*

BC7 的分子自組裝以 1 mg 的 BC7 溶於 THF 為開始進行，其 CD 訊號在加入水之後出現了明顯的變化，隨著時間增加訊號的強度也隨之增加。自組裝溶液配製以及實驗流程的詳細實驗步驟已敘述於第二章實驗部分。BC7 之分子自組裝配方詳述於表 3-19 中其中以配方 BC7-B 中 THF : H₂O = 1.2 mL : 1 mL 下最能穩定出現螺旋結構。圖 3.3-8 為 BC7 分子自組裝隨時間變化下之 CD 訊號圖，以 THF : H₂O = 1.2 mL : 1 mL 為配方隨著自組裝時間的增加可以看出 349 nm 區會有一反射訊號強度隨之增加，並且具有紅位移現象，最後固定在 411 nm 位置。這是由於自組裝過程中分子堆疊形成長短不一的螺旋結構，並且隨著時間增加三級結構的螺矩、長度及數目隨之改變，而在可見光區形成寬的反射訊號。整個排列過程在四小時其螺旋結構的量開始影響入射光的反射，於八小時後趨於穩定。因此，在 BC7 化合

物的分子自組裝相關實驗研究均固定以 BC7-B 為調配配方。

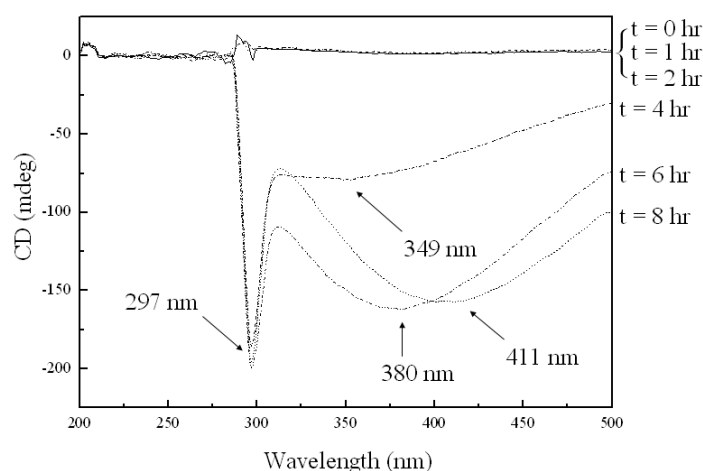


圖 3-19 BC7 自組裝時間變化下 CD 訊號圖*

以 BC7-B 配方作為自組裝配方在室溫下以 THF (1 mL) 溶解 1 mg 的化合物 BC7 再加入 H₂O (1 mL) 後靜置於室溫下。經 8 小時後取出一滴於玻璃片及銅網上於室溫下風乾，圖 3-20 為 SEM 及 TEM 下之結構圖形，由圖(a)中可以看出其主要結構為螺旋狀，其中同時存在板狀排列的結構。圖 3-20 (b) 為 TEM 圖其中可以看出其單獨的螺旋排列甚至糾纏成雙股螺旋。至此我們可以確定成功的將香蕉型液晶分子在分子自組裝下形成三級螺旋結構。圖 3-21 為清大化工何榮銘教授實驗室所合作拍攝之 TEM 顯微照相圖，其中以 BC7 結構進行分子自組裝時會同時存在各種不同的螺旋結構並且還具有其他結構。

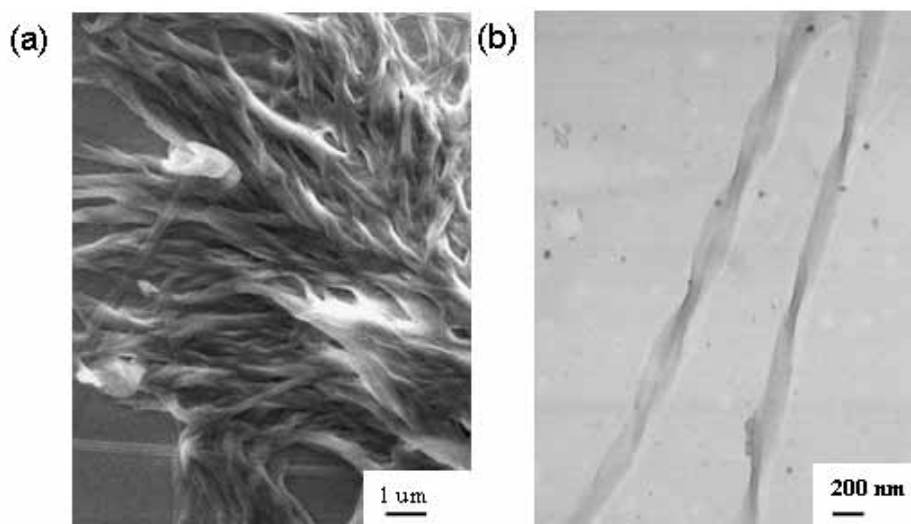


圖 3-20 化合物 BC7 分子自組裝後之(a) SEM 圖 (b) TEM 圖

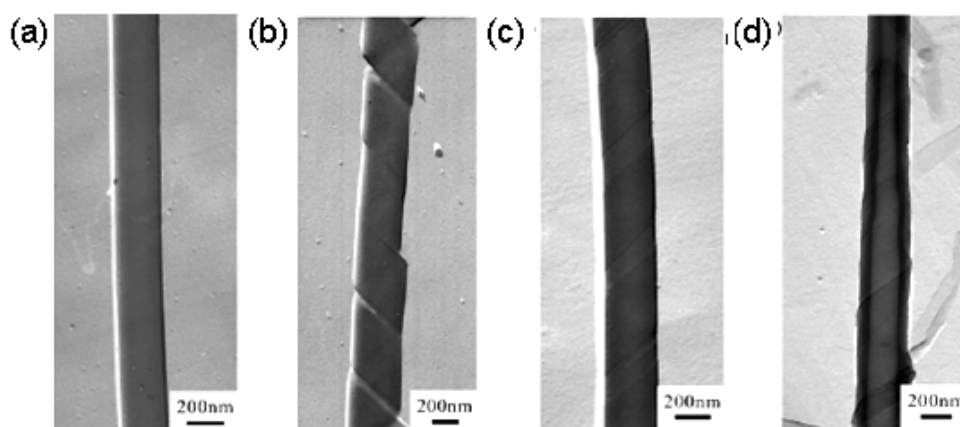


圖 3-21 化合物 BC7 之 TEM 顯微照相圖 (a) 平版狀 (b) 右旋結構 (c) 左旋結構 (d) 管柱狀結構*

圖 3-21 (a)為自組裝平板狀結構圖，圖 3-21 (b)為右旋結構而圖 3-21(c)為左旋結構，並且我們發現了其中也存在著管柱狀的結構。在 tilted chiral lipid bilayer(TCLB)理論提到當分子自組裝時，若分子依循著一個方向而捲起形成螺旋或者緞帶結構在能量上是不穩定的，在

長時間後為了降低自由能會漸漸的捲成中空管柱狀。我們推測這管柱狀結構的存在是類似這理論的結果。圖 3-21 (d)可以明顯看出中空管柱結構中由上到下具有一致方向性的螺旋紋路。由於 BC7 是不具有光學活性結構的分子，所以螺旋結構的形成應該是由於香蕉型分子的彎角結構所誘導出的。也因為沒有特殊的方向性，我們可以觀察到同時存在有左旋以及右旋的結構。

除了左右旋結構外，在此我們發現了另一個有趣的結構。如圖 3-22 之 zig-zag 結構。在分子堆疊形成螺旋結構時由於重力關係使原本扭轉的結構塌陷，而出現了由 TEM 可以得知此結構是一彎折結構，而圖 3-22 (b)的 SEM 圖可以看出彎折的閃電狀排列。並且圖 3-22 (c)的 SPM 的結構厚度量測可以明顯得知 zig-zag 的轉折處厚度為平版處的兩倍，故由此證明這結構是在螺旋扭轉後塌下而造成的結果。由圖 3-23 更可以清楚的看見 BC7 自組裝的演進，由一開始圖 3-23 (a)的平板狀的結構延伸後轉折，由於重力關係而塌陷形成對折狀，多次之後形成如圖 3-23 (b)的連續彎折結構，也就形成如 zig-zag 的型態了。

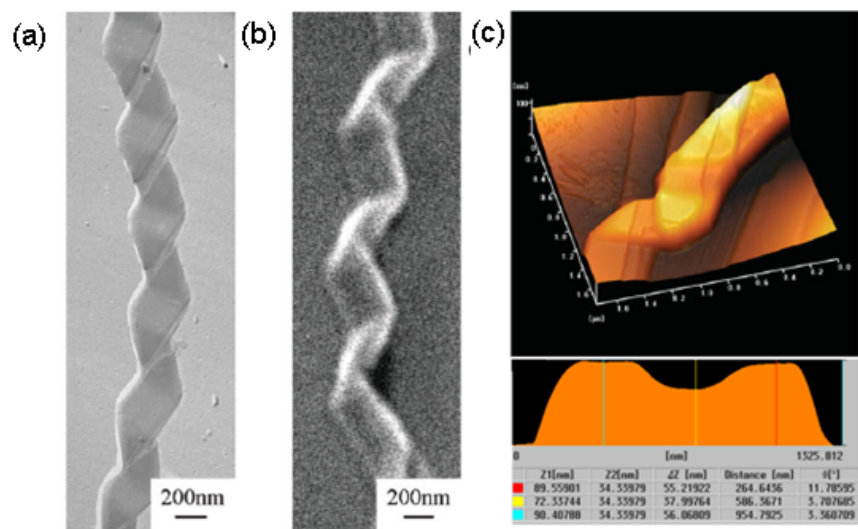


圖 3-22 BC7 化合物之 zig-zag 結構 (a) TEM 圖 (b) SEM 圖 (c) SPM*

圖

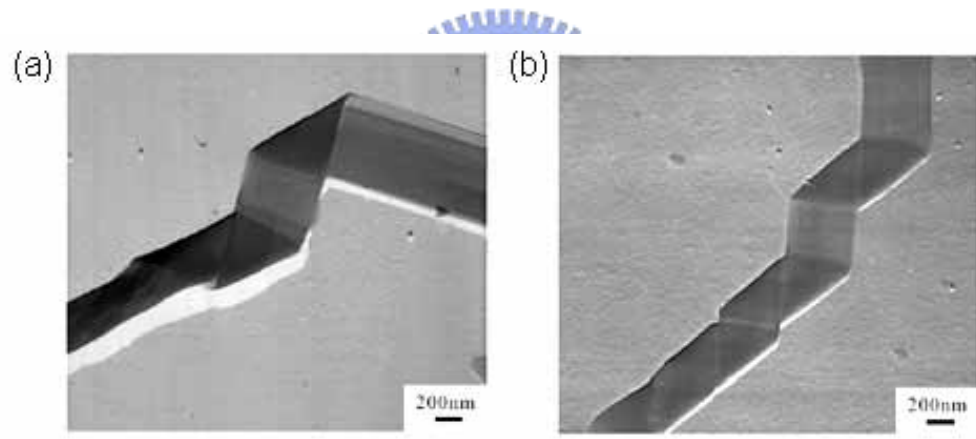


圖 3-23 BC7 化合物結構由平版進而轉折成螺旋之顯微照相圖*

我們認為 BC7 的分子自組裝起始是因為溶劑溶解度關係使得分子在溶劑中互相靠近，由分子間 π - π stacking 使其開始堆疊。Watanabe 教授在 2000 年期刊中曾提到過香蕉型分子的中心 1,3 位置兩臂的官能基為酯基時，因為兩端酯基最穩定狀態下會呈現不同方向扭轉，這分子內的扭轉使得分子自組裝的堆疊由於此立體障礙使分子與鄰近

的分子相互間傾向於錯開一個角度的扭曲錯位排列(twisting)，並且同時做彎曲(bending)的方向堆疊。一開始形成板狀排列，隨著時間的增加分子的堆疊不斷成長，並由於香蕉型結構的影響扭曲跟彎曲所帶來的表面自由能累積，最後導致整個結構必須做某角度的捲曲以取得穩定的結構，如圖 3-23。在一連串的錯位及彎曲堆疊下使得分子自組裝排列而成我們看到的左旋及右旋的結構。由示意圖 3-24(b)的鳥瞰圖可以說明閃電型結構可能造成因素是由於形成螺旋結構時彎曲跟扭曲是朝著 b 軸的方向轉所以在結構塌陷後呈現出圖 3-22 的結果。並且根據 TCLB 理論，自組裝結構為了要降低自由能得到最穩定的型態，螺旋結構或者緞帶結構會進一步的由上至下捲曲成管柱狀如圖 3-24 (c)。而 BC7 分子因為是對稱結構並且沒有光學活性中心，所以在一開始堆疊方向上並無特定的扭轉方向選擇性，以致於會形成左旋或者右旋結構是由於一開始堆疊時的錯位及彎曲自由選擇造成。因此我們可以觀察到兩個方向的螺旋結構存在。

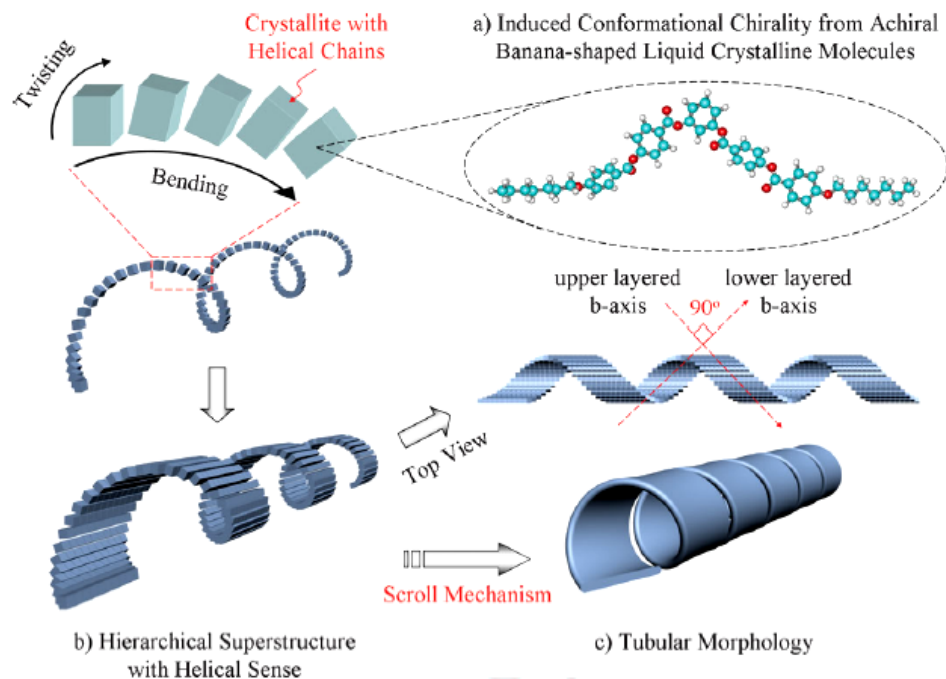


圖 3-24 BC7 分子自組裝螺旋排列機制示意圖*

在 BC7 分子自組裝的成功結果下，我們進一步合成了 BC11，增加了末端基的長度，並於分子自組裝中作為比較。同樣地，BC11 的自組裝配方與 BC7 相當接近，在室溫下以 THF (1 mL) 溶解 1 mg 的化合物 BC11，並且 THF : H₂O = 1.5 mL : 1 mL 配方下我們也同樣明顯的觀察到了螺旋結構，但是如同 BC7 結果一樣也是無法控制左右旋轉的方向如圖 3-25 為 BC11 的 TEM 顯微照相圖所示。由此結果可以證實香蕉型液晶的特殊分子構型，在三級結構下可以造成螺旋狀的堆疊排列。BC11 化合物三級結構的螺距大約 200 nm，相較於 BC7 的螺距為 400 nm 較為短。由於在末端基為短碳鏈時自組裝主要是硬端結構的電子雲影響較大。末端碳鏈長度加長，鏈與鏈之間的凡得瓦爾

力增加所造成的影響也增加而使得結構較為緊密，當末端碳鏈增加時其扭轉的力道跟著增加。所以再進一步形成四級結構時化合物 BC7 的液晶相為 B₁ 相由而使得碳鏈加長至個烷鏈 11 的 BC11 為層狀交錯的堆疊的 B₂ 相。

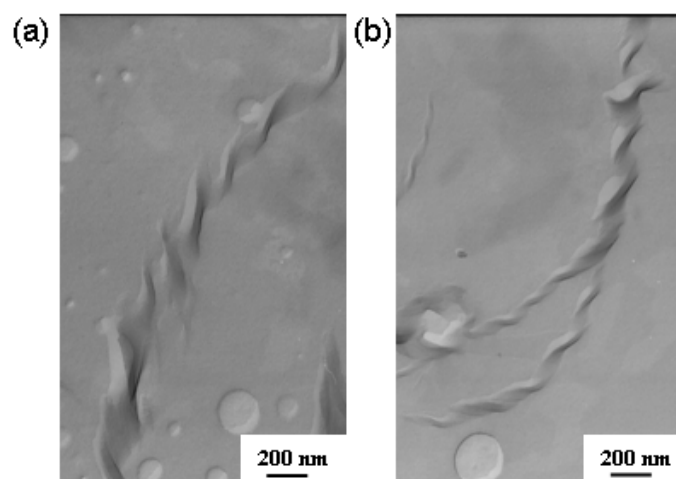


圖 3-25 化合物 BC11 之分子自組裝 TEM 圖*

表 3-4

Sample	formular/1mg	THF : H ₂ O		CH ₂ Cl ₂ : Hex
BC7	A	1.0 mL : 1.0 mL	A1	1.2 mL : 1.0 mL
	B	1.2 mL : 1.0 mL	B1	0.5 mL : 1.0 mL
	C	1.5 mL : 1.0 mL		
	D	2.0 mL : 1.0 mL		
BC11	A	1.2 mL : 1.0 mL	A1	1.2 mL : 1.0 mL
	B	1.5 mL : 1.0 mL	B1	0.5 mL : 1.0 mL
	C	2.0 mL : 1.0 mL		

3.3.3 化合物 BC7R 及 BC7S 分子自組裝之探討

無論是改變結構角度、末端烷基長度或者連接基的類型，一直都存在著一個現象：扭轉方向的不可控制。在前面所建立的結果上，香蕉型分子的連接基為酯基對自組裝排列出螺旋的效果較佳，在考慮末端烷基碳鏈長度的一致性下我們將結構再次做修飾，於末端基引進含一甲基的光學結構，期望藉此能控制扭轉的方向。在前文中提到 Watanabe 利用溫度的變化使分子從在升溫及降溫下，改變分子液晶相，在升溫中 B₂相下得到負的 CD 旋光訊號，並且在降溫時的 B₄液晶相下得到正的 CD 旋光訊號藉著溫度及液晶相的不同調控巨觀的光學活性。在多次升降下，液晶的巨觀光學活性固定，達到記憶的功能。這是在液晶相狀態下，四級結構的光學活性。在本節中，我們將針對三級結構下，分子自組裝的結果做探討。

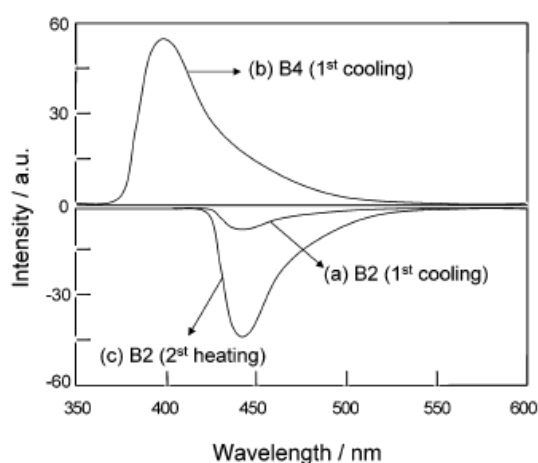


圖 3-26 不同液晶相狀態下的 CD 光譜圖

圖 3-27 (a)為化合物 BC7R 及(b) BC7S 的 UV 吸收光譜，測試溶液之配方為異丙醇(isopropyl alcohol, IPA)並且調配濃度為 1.6×10^{-5} M，UV 吸收光譜在 270 nm 位置所呈現的訊號為此化合物的 π - π^* 電子躍遷訊號。圓二色光譜的測試樣品的配製為 IPA : H₂O = 1 mL : 0.5 mL，由於 BC7R 為具有光學活性之化合物，相對於 UV 訊號我們可以在 287 nm 位置處可以測得其值為負的 CD 訊號光譜，並且在相近的位置可以測得方向相反其值為正的 BC7S 之 CD 訊號，如圖 3-27 (c) 與(d)。以 0.3 mg 的 BC7R 或 BC7S 加入 IPA (1 mL)後加熱至 70 °C 在加入 70 °C 的水(5 mL)後室溫下靜置做 CD 訊號的自組裝追蹤。過程中 BC7R 及 BC7S 的呈現的 CD 訊號峰，隨著時間的增加分子的聚集以及自組裝也隨之增加，BC7R 及 BC7S 各代表的訊號峰隨之增高，直到 3 小時後維持穩定。我們進一步在 SEM 以及 TEM 的觀察下討論此現象

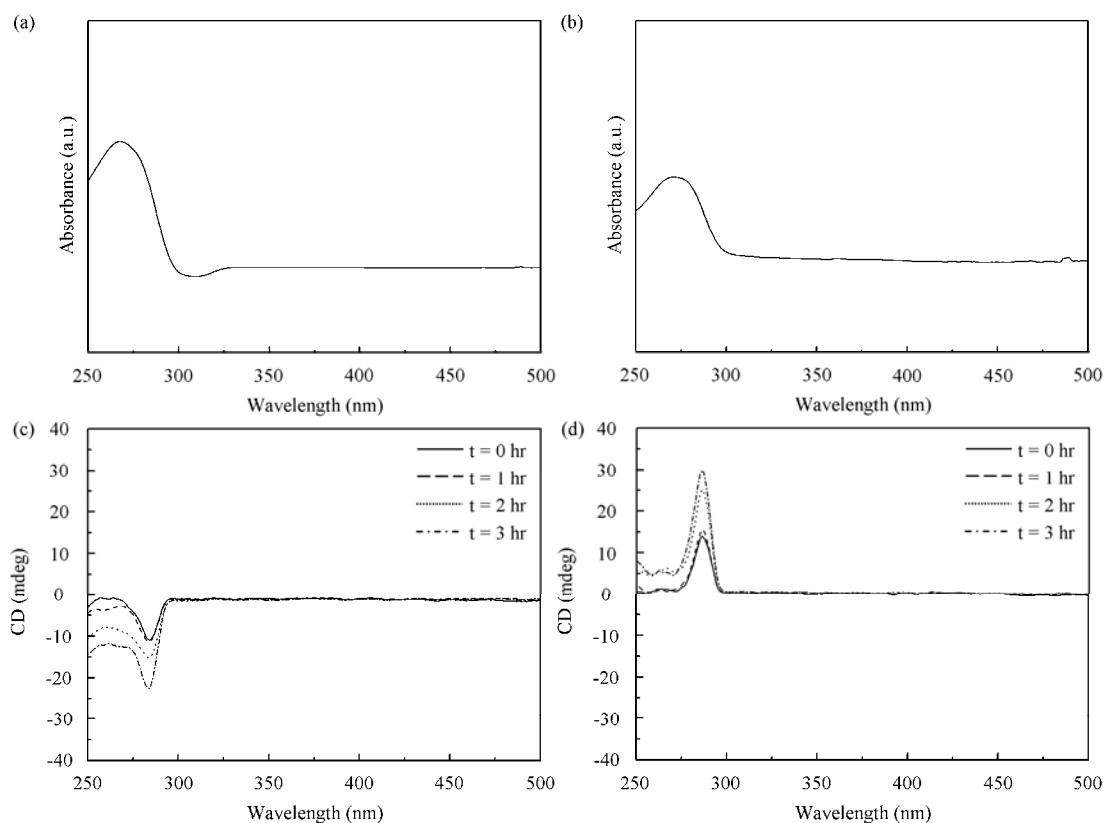


圖 3-27 (a) BC7R 之 UV 吸收光譜圖 (b) BC7S 之 UV 吸收光譜圖 (c)

BC7R 之 CD 訊號圖 (d) BC7R 之 CD 訊號圖*

此系列之分子自組裝配方經過多次嘗試，BC7 的溶劑配方已經不適用，此系列化合物在 THF : H₂O 的配方下分子並不會在溶劑中展開而是聚集成小團形成微胞狀。若以 CH₂Cl₂ 與 Hexane 的配方太容易沈澱而造成晶體析出。此系列採用 IPA 為溶劑並稱取 BC7R 及 BC7S 各 0.3 mg，在 70 °C 下溶解後依配方加入 70 °C 熱水，隨後便在室溫中靜置 3 小時。經 3 小時後取出一滴於玻璃片及銅網上於室溫下風乾以製成薄膜。經過試片前處理後，以 TEM 以及 SEM 觀察其結構。

BC7R 及 BC7S 分子自組裝後，以 TEM 及 SEM 來觀察結構排列

情形。SEM 由於是表面掃描是電子顯微鏡，在 SEM 模式下很難看到螺旋紋路的存在，一般只能看到原柱狀的顯微相片。但是在 TEM 下可以清楚的看見這兩個化合物自組裝後大部分的結構為管柱狀並且有螺旋紋路。圖 3-28 分別為 BC7R 與 BC7S 的 TEM 圖，其排列的結構所呈現出結構為螺旋管柱狀排列(Tubular structure)，在 TEM 下可以明顯看出朝向同一方向捲曲的螺紋。根據圖 3-25 可以得知 BC7R 為右旋方向扭轉，BC7S 為左旋方向扭轉。

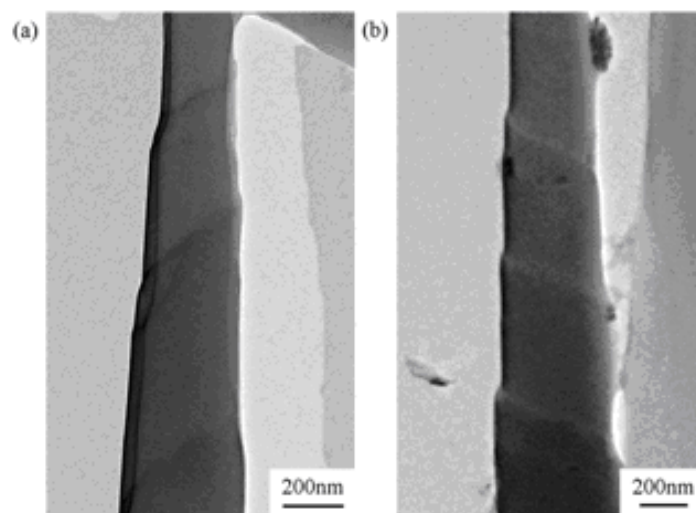


圖 3-28 (a) BC7R 在 TEM 下的右旋方向螺旋管狀顯微照相圖 (b)

BC7S 在 TEM 下的左旋方向螺旋管狀結構圖*

根據在 BC7 建立的分子堆疊觀點及 TCLB 理論，BC7R 及 BC7S 在進行三級結構堆疊時，初期因為溶劑之間相互作用為驅動力使得化合物分子靠近。之後苯環間 π - π interaction 以及光學活性中心的立體障礙影響著相鄰的分子並且作為堆疊引力並且進行錯位的排列。如圖

3-29 的示意圖，同於 BC7 的堆疊機制 BC7R 及 BC7S 在自組裝時也因為彎角的特殊分子結構而在相鄰的分子間有著錯位排列(*twisting*)和彎曲(*bending*)的方向堆疊。末端引進光學活性中心後，進行自組裝堆疊時提供了立體選擇性，使得相鄰的分子間錯位的方向受到影響，而朝同一方向扭轉。

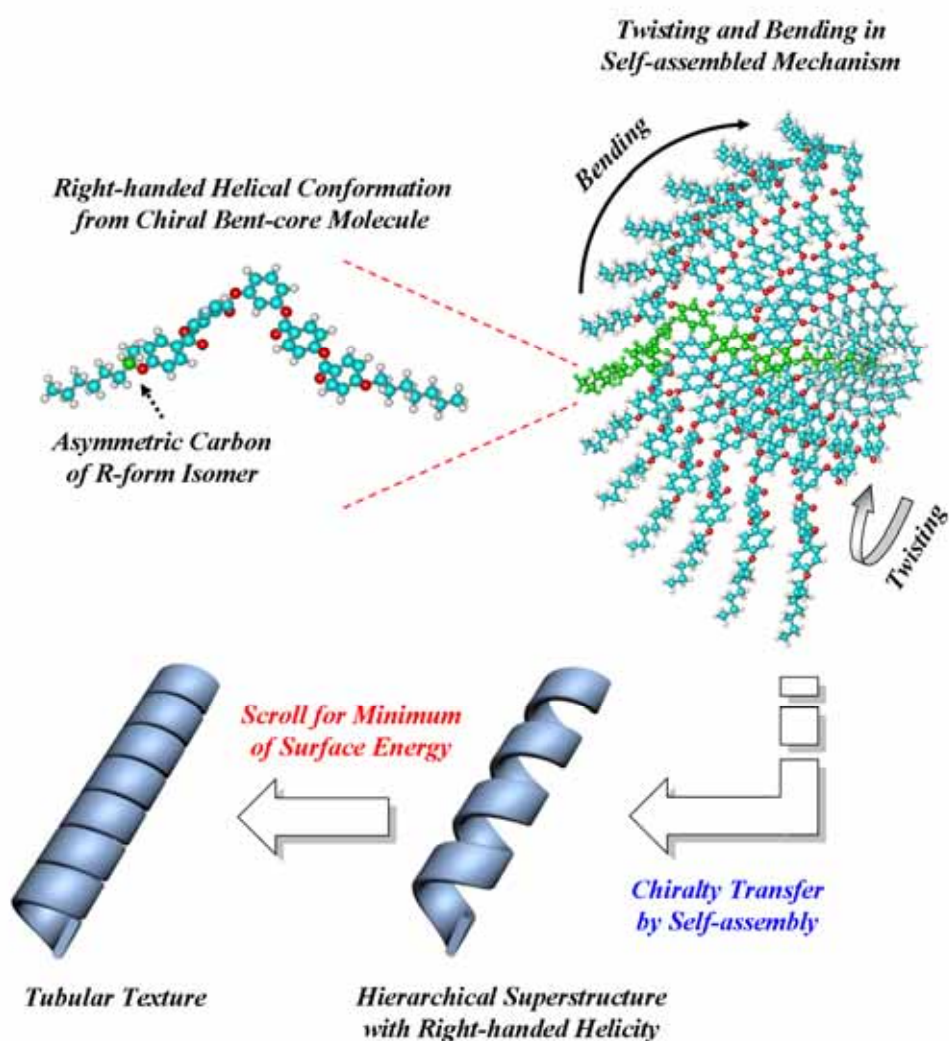


圖 3-29 化合物 BC7R 及 BC7S 之分子自組裝機制示意圖*

表 3-5

Sample	formular /0.3mg	THF : H ₂ O		CH ₂ Cl ₂ : Hexane		IPA : H ₂ O
BC7R	A	1.2 mL : 1.0 mL	A1	1.2 mL : 1.0 mL	A2	1.0 mL : 0.25 mL
	B	1.4 mL : 1.0 mL	B1	0.5 mL : 1.0 mL	B2	1.0 mL : 0.5 mL
	C	1.6 mL : 1.0 mL	C1	0.5 mL : 2.0 mL		
	D	2.0 mL : 1.0 mL				
BC7S	A	1.2 mL : 1.0 mL	A1	1.2 mL : 1.0 mL	A2	1.0 mL : 0.25 mL
	B	1.4 mL : 1.0 mL	B1	0.5 mL : 1.0 mL	B2	1.0 mL : 0.5 mL
	C	1.6 mL : 1.0 mL	C1	0.5 mL : 2.0 mL		
	D	2.0 mL : 1.0 mL				

3.3.3 化合物 TBC6 及 B6PEG 之性質及分子自組裝

依造一般彎角型分子設計，維持分子中心夾角接近120度原則，首先在中心位置連接基一部分將酯基修改為炔基結構，並將兩邊末端基長度改為不同。化合物TBC6的鑑定資料敘述於第二章中。我們成功的合成了化合物TBC6，但是TBC6並不具有液晶相，熔點為130.8 °C。

下圖3-30 (a)為 TBC6分子之UV光譜圖測試溶液之溶劑為THF並且濃度為 1.6×10^{-5} M，中可以得知在304 nm為 π - π^* 的電子躍遷訊號，

在稀薄濃度下TBC6並不具有旋光訊號。

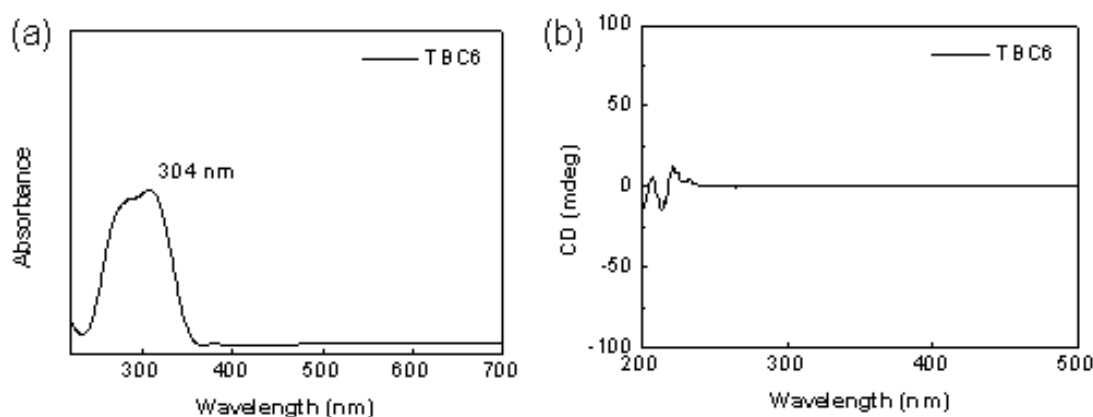


圖 3-30 化合物 TBC6 於 THF 稀薄溶液下之(a) UV 吸收圖 (b) CD 訊號圖

但是應用於分子自組裝時我們嘗試以 THF 及水為溶劑調配，但是無論是在 CD 或者 SEM 的實驗上都無法得到很好的結果。推測是由於中心部分 tolane 的三鍵結構過於平面而酯類連接基所造成的扭曲並不足以影響排列，致使分子堆疊過於整齊以致於液晶相不易生成。而在自組裝的表現上也無法配置出具有特定形狀之結構。

B6-PEG 化合物其分子為黏稠狀液體，而且不具有液晶相。在分子自組裝方面，我們以 1mg B6-PEG 搭配 THF 與 H₂O 作為分子自組裝之溶劑配方。在多次嘗試配方後，THF:H₂O = 1mL:10mL 下可以觀察到懸浮物，其他配方並無析出。但由 TEM 結果顯示，是以球狀結構為主。由於親水基團的引進，在水的體積比較大時疏水端容易被包覆在內部，使得化合物的聚集成圓球狀，其聚集的力量大於香蕉型結

構的錯位排列所造成的影響。香蕉型液晶分子自組裝的所得到的結論，比利用不對稱香蕉型結構來進行分子自組裝的結果來的明確。

表 3-6

B6-PEG	THF	H ₂ O
1 mg	1 mL	10 mL
	1 mL	5 mL
	1 mL	2.5 mL
	1 mL	1 mL
2 mg	1 mL	10 mL



*由清華大學何榮銘老師實驗室林子楓及林士傑同學合作提供

第四章 結論

本實驗成功的合成了對稱結構之 KBC7、BC7、BC11、DBC7、BC7RR、BC7SS 以及不對稱化合物 BC7R、BC7S、TBC6、B6-PEG。其中化合物 KBC7 為向列型液晶，DBC7 化合物為藍光範圍之發光分子，也由於結構過於平面，於是並無液晶相的物理特性，但在分子自組裝以及光電特性相關研究上仍然有很大的發展空間。化合物 BC7 和 BC11 分別為 B₂ 及 B₁ 香蕉型液晶相。化合物 BC7R 以及 BC7S 皆具有 B₁ 香蕉型液晶相。由 BC7 及 BC11 結果，我們成功的利用香蕉型分子排列出螺旋的結構，證實香蕉型液晶在三級結構下的排列並且推測出其可能的形成機制。

進一步的 BC7R 及 BC7S 化合物分子自組裝的結論。我們可以得知引進光學活性官能基至香蕉型分子末端基時，由於光學活性中心的立體障礙由分子層面進而轉移到分子堆疊上使結構扭轉成螺旋管狀。BC7R 化合物自組裝為右旋扭轉，BC7S 化合物為左旋扭轉。我們利用光學活性官能基的引入成功的有方向性的控制香蕉型液晶的螺旋扭轉方向。

REFERENCE :

1. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, **1888**, 9, 421.
2. H. Kelker, P. M. Knoll, *Liq. Cryst.*, **1989**, 5, 19.
3. G. Tammann, *Ann. Physik.*, **1901**, 4, 524.
4. G. Tammann, *Ann. Physik.*, **1902**, 8, 103.
5. G. Tammann, *Ann. Physik.*, **1906**, 19, 421.
6. W. Nernst, *Z. Elektrochem.*, **1906**, 12, 431.
7. R. Schenk, *Kristalline Fluessigkeiten und fluessige Kristalle*.
Engelmann, Leipzig, 1905.
8. F. Stumpf, *Radioakt. Elektron.*, 1918, XV, p. 1.
9. C.W. Oseen, *Die anisotropen Fluessigkeiten*. Borntrager, Berlin, 1929.
10. Friedel, *Ann. Physique*, **1922**, 18, 273.
11. F. Meyer, K. Dahlem, *Liebig Ann. Chem.*, **1903**, 326, 331.
12. D. Vorländer, *Kristallinisch-flüssige Substanzen*, Enke Verlag,
Stuttgart. 1908.
13. D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*,
Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1924.
14. C. Mettenheimer, *Corr. Blatt. Verein gem. Arb. Foerderung
wissenschaftl. Heilkunde*, **1857**, 24, 331.
15. G. Valentin, *Die Untersuchung der Pflanzen und der Tiergewebe im
polarisierten Licht*, 1861, Leipzig, Engelmann.
16. R. Virchow, *Virchows Arch. path. Anat. Physiol.*, **1853**, 6, 571.
17. P. A. Winsor, in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, G. W. Gray, P.
A. Winsor, Editor, 1974, Ellis Horwood, Chichester, 199.
18. Friberg, in *Lyotropic Liquid Crystals*, R. F. Gould, Editor, 1976,

- American Chemical Society, Washington, DC.
19. H. Morgans, G. Williams, G. J. T. Tiddy, A. R. Katrizky, G. P. Savage, *Liq. Cryst.*, **1993**, *15*, 899.
 20. Hiltrop, *Liquid Crystals*, H. Baumgartel, E. U. Frank, W. Grunbein, Editor, 1994, Springer, N. Y., 143.
 21. D. Vorlaender, *Kristallinisch-fluessige Substanzen*. 1908, Stuttgart, Enke Verlag.
 22. D. Vorlaender, *Chemische Kristallographie der Fluessigkeiten*, 1924, Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft.
 23. H. Voigt, *Besitzen Kreuzfoermig aufgebaute Molekuele fluessig-kristalline Eigenschaften*, 1924, Halle, PhD Dissertation.
 24. D. Vorlaender, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1929**, *65*, 2831.
 25. D. Vorlaender, *A. Apel, Chem. Ber.*, **1932**, *105*, 211.
 26. D. Vorlaender, *Z. Phys. Chem.*, **1923**, *105*, 211.
 27. C. Kuhrmann, in *Ph.D. Dissertation*. 1926, Halle.
 28. K. Leister, in *Ph.D. Thesis*, 1922, Halle.
 29. R. Urban, in *Ph. D. Thesis*, 1923, Halle.
 30. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva, K. A. Suresh, *Pramana.*, **1977**, *9*, 471.
 31. J. Billard, J. C. Dubois, H. T. Nguyen, A. Zann, *Nouv. J. Chim.*, **1978**, *2*, 535.
 32. (a) N. H. Tinh, *J. Chim. Phys.*, **1983**, *80*, 83. (b) G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures*, 1984, London, Leonard Hill, 153.
 33. (a) L. H. Wu, W. C. Lee, S. T. Wu, C. S. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys. part I.*, **2000**, *39*, 5899. (b) L. H. Wu, W. C. Lee, S. T. Wu, C. S. Hsu, *Liq.*

- Cryst.*, **2001**, 28, 317.
34. D. Demus, Chemical Structure and Mesogenic Properties, in Handbook of Liquid Crystals, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H.-W. Spiess, V. Vill, Editor, 1998, Wiley-VCH, p. 133
35. G. S. Attard, A. G. Douglass, *Liq. Cryst.*, **1997**, 22, 349.
36. T. Akutagawa, Y. Matsunaga, K. Yasuhara, *Liq. Cryst.*, **1994**, 17, 659.
37. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **1996**, 6, 1231.
38. E. Schröter, Thesis, 1925, Halle.
39. (a) T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, 6, 1231; T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1997**, 301, 337 (b) F. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, 36, L 1201.
40. G. Heppke, D. Krüerke, C. Löhning, D. Löttsch, S. Rauch, N. K. Sharma, Freiburger Arbeitstagung *Flüssige Kristalle* 1997, Freiburg (Poster P 70)
41. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. Maclennan, N. A. Clark, E. Korblova, D. M. Walba, *Science*, **1997**, 278, 1924.
42. M. Blanca Ros, Jose Luis Serrano, M. Rosario de la Fente and L. Folcia, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5093.
43. K. Pelz, W. Weissflog. U. Baumeister, S. Diele, *Liq. Cryst.*, **2003**, 30, 1151.
44. I. Dierking, “*Textures of liquid crystals*”, 2004, John Wiley & Sons, Inc., New York, 208.

45. C. Keith, R. A. Reddy, A. Hauser, J. Baumeister, and C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3051.
46. T. Sekine, T. Niori, M. Sone, J. Watanabe, S. W. Choi, Y. Takanishi and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**, *36*, 6455.
47. J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7441.
48. L. Pasteur, C. R. Hebd, *Se'an. Acad. Sci. Paris*, **1848**, *26*, 535.
49. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzeleck, P. Keller, *J. Phys. (Paris) Lett.*, **1975**, *36*, L69.
50. N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.*, **1980**, *36*, 899.
51. A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, *27*, L729.
52. A. C. Neville, B. M. Luke, *Tissue and Cell I*, **1969**, 689.
53. A. C. Neville, D. A. D. Parry, J. Woodhead-Galloway, *Journal of Cell Science*, **1976**, *21*, 73 .
54. J. P. Grierson, A. C. Neville, *Tissue and Cell*, **1981**, *13*, 819.
55. A. C. Neville, *Tissue and Cell*, **1988**, *20*, 133.
56. Y. Bouligand, *Tissue and Cell*, **1972**, *4*, 189.
57. A. C. Neville, D. C. Gubb, R. M. Crawford, *Protoplasma*, **1976**, *90*, 307.
58. H. B. Peng, L. F. Jaffe, *Planta*, **1976**, *133*, 57.
59. J. C. Roland, B. Vian, D. Reis, *Protoplasma*, **1977**, *91*, 125.
60. (a) G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **2002**, *295*, 2418. (b) D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1154. (c) M. Muthukumar, C. K. Ober, E. L. Thomas, *Science*, **1997**, *277*, 1225. (d) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science*, **1991**, *254*,

1312.

61. G. M. Whitesides, B. Grzybowski, *Science*, **2002**, *295*, 2418.
62. J. Zhang, Z. L. Wang, J. Liu, S. Chen, G. Y. Liu, *Self-Assembled Nanostructures*; Kluwer Academic: New York, 2003.
63. L. A. Estroff, A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1201.
64. C. Y. Li, S. Z. D. Cheng, J. J. Ge, F. Bai, J. Z. Zhang, I. K. Mann, F. W. Harris, L. C. Chien, D. Yan, He, B. Lotz, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4558.
65. T. Tachibana, H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3015.
66. D. M. Vriezema, J. Hoogboom, K. Velonia, K. Takazawa, P. C. M. Christianen, J. C. Maan, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 772.
67. J. W. Goodby, M. A. Waugh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 8119.
68. T. Tachibana, H. Kambara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, *87*, 3015.
69. (a) J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science*, **1998**, *280*, 1427. (b) H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science*, **1999**, *284*, 785. (c) N. A. J. M. Sommerdijk, S. J. Holder, R. C. Hiorns, R. G. Jones, R. J. M. Nolte, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8289.
70. (a) U. Krappe, R. Stadler, I. Voigt-Martin, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4558. (b) R. Stadler, C. Auschra, J. Beckmann, U. Krappe, I. Voigt-Martin, L. Leibler, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 3080.
71. C. Y. Li, S. Z. D. Cheng, J. J. Ge, F. Bai, J. Z. Zhang, I. K. Mann, L. C. Chien, F. W. Harris, B. Lotz, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 72.
72. J. C. Nelson, J. G. Saven, J. S. Moore, P. G. Wolynes, *Science*, **1997**,

277, 1793.

73. J. H. Jung, H. Kobayashi, M. Masuda, T. Shimizu, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8785.
74. J. F. Hulvat, S. I. Stupp, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1705.
75. J. J. L. M. Cornelissen, M. Fischer, N. A. J. M. Sommerdijk, R. J. M. Nolte, *Science*, **1998**, *280*, 1427.
76. J. J. L. M. Cornelissen, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, N. A. J. M. Sommerdijk, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 4039.
77. N. A. J. M. Sommerdijk, S. J. Holder, R. C. Hiorns, R. G. Jones, R. J. M. Nolte, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8289.
78. H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science*, **1999**, *284*, 785.
79. R. B. Prince, L. Brunsveld, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 228.
80. L. Brunsveld, R. B. Prince, E. W. Meijer, J. S. Moore, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1525.
81. L. Brunsveld, H. Zhang, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6175.
82. L. Brunsveld, B. G. G. Vekemans, J. A. J. M. Vekemans, E. W. Meijer, *Chem. Commun.*, **2000**, *23*, 2305.
83. J. H. K. K. Hirschberg, L. Brunsveld, A. Ramzi, J. A. J. M. Vekemans, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Nature*, **2000**, *407*, 167.
84. A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, E. Peeters, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 409.
85. P. Jonkheim, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. V. Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*,

15941.

86. L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 4071.
87. R. -M. Ho, Y. -W. Chiang, C. -C. Tsai, C. -C. Lin, B. -T. Ko, B. -H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2704.
88. R. -M. Ho, C. -K. Chen, Y. -W. Chiang, C. -C. Tsai, C. -C. Lin, B. -T. Ko, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 2355.
89. O. Kitzerow, S. Shinkai, *Chem Eur. J.*, **2001**, *7*, 4328.
90. N. Laurent, D. Lafon, F. Dumoulin, P. Boullanger, G. Mackenzie, P. H. J. Kouwer, J. W. Goodby, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 15499.
91. (a) T. F. Lin, R. M. Ho, C. H. Sung, C. S. Hsu, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 5510. (b) C. H. Sung, L. R. Kung, C. S. Hsu, T. F. Lin, R. M. Ho, *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 352.
92. J. W. Goodby, *Handbook of Liquid Crystals*; D. Demus, J. W. Goodby, G. W. Gray, H. W. Spiess, V. Vill, Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
93. H. S. Kitzerow, C. Bahr, *Chirality in Liquid Crystals*; H. S. Kitzerow, C. Bahr, Eds.; Springer: New York, 2001.
94. (a) D. M. Walba, E. Körblova, R. Shao, J. E. Maclennan, D. R. Link, M. A. Glaser, N. A. Clark, *Science*, **2000**, *288*, 2181. (b) D. Shen, A. Pegenau, S. Diele, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1593. (c) R. A. Reddy, M. W. Schröder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl, W. Weissflog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 774.
95. (a) J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawauchi, H. Takezoe, J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7441. (b) J. Thisayukta, H.

- Takezoe, J. Watanabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**, *40*, 3277. (c) F. Araoka,; N. Y. Ha, Y. Kinoshita, B. Park, J. W. Wu, H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, 137801.
96. (a) D. A. Coleman, J. Fernsler, N. Chattham, M. Nakata, Y. Takanishi, E. Körblova, D. R. Link, R.F. Shao,; W. G. Jang, J. E. MacLennan, O. Mondainn-Monval, C. Boyer, W. Weissflog, G. Pelzl, L. C. Chien, J. Zasadzinski, J. Watanabe, D. M. Walba, H. Takezoe, N. A. Clark, *Science*, **2003**, *301*, 1204. (b) G. Pelzl, M. W. Schröder, U. Dunemann, S. Diele, W. Weissflog, C. Jones, D. Coleman, N. A. Clark,; R. Stannarius, J. Li, B. Das, S. Grande, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 2492.
97. H. Niwano, M. Nakata, J. Thisayukta, D. R. Link,; H. Takezoe, and J. Watanabe, *J. Phys. Chem. B.*, **2004**, *108*, 14889.
98. N. Y. Ha, Y. Ohtuka, S. M. Jeong, S. Nishimura, G. Suzuki, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, *Nature Mater.*, **2007**, *7*, 43.
99. P. A. Sukerkar, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7992.
100. L. S. Li, H. Jiang, B. W. Messmore, S. R. Bull, S. I. Stupp, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 5873.
101. V. Percec, A. E. Dulcey, M. Peterca, M. Llies, S. Nummelin, M. J. Sienkowska, P. A. Heiney, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2006**, *103*, 2518.
102. J. H. Fuhrhop, P. Schnieder, E. Boekema, W. Helfrich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2861.
103. R. Oda, I. Huc, M. Schmutz, S. J. Candau, F. C. Mackintosh, *Nature*, **1999**, *399*, 566.
104. C. J. Bhongale, C. S. Hsu, *Angew. Chem.*, **2006**, *45*, 1404.

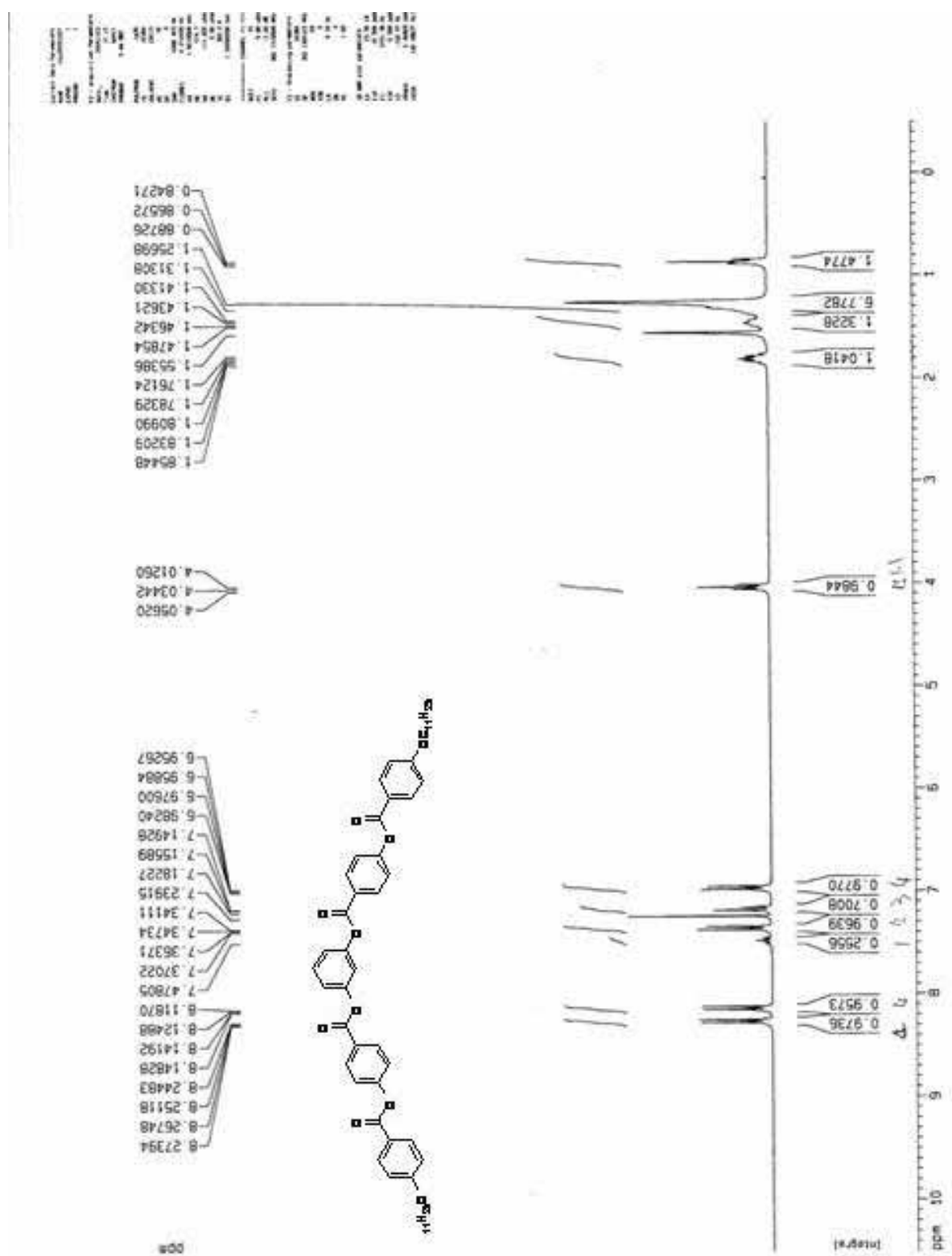
105. (a) T. -F. Lin, R. -M. Ho, C. -H. Sung, C. -S. Hsu, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5510. (b) C. H. Sung, L. -R. Kung, C. -S. Hsu, T. -F. Lin, R. -M. Ho, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 352. (c) T. -F. Lin, R. -M. Ho, C. -H. Sung, C. -S. Hsu, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1404.
106. C. K. Lai, H. C. Liu, F. J. Li, K. L. Cheng and H. S. Sheu. *Liq. Cryst.*, **2005**, *32*, 85.
107. M. Sato, R. Ishii, S. Nakashima, K. Yonetake and J. kido, *Liq. Cryst.*, **2001**, *28*, 1211.
108. M. Parra, P. Hidalgo, E. Carrasco, J. Barbera and L. Silvino, *Liq. Cryst.*, **2006**, *33*, 875.
109. A. J. Seed, G. J. Cross, K. J. Toyen and J. W. Goodby, *Liq. Cryst.*, **2003**, *30*, 1089.
110. (a) R. Huisgen in 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry (Ed.: A. Padwa), Wiley, New York, 1984, 1-176. (b) A. Padwa in Comprehensive Organic Synthesis, Vol. 4 (Ed.: B. M. Trost), Pergamon, Oxford, 1991, 1069-1109. (c) K. V. Gothelf, K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 863.
111. (a) P. Zanirato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1991**, 2789. (b) D. J. Hlasta, J. A. Ackerman *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 6184. (c) C. A. Booth, D. Philp, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 6987. (c) S. J. Howell, N. Spencer, D. Philp, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 4945.
112. P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Frechet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 3928.
113. J. A. Opsteen, J. C. M. van hest, *Chem. Comm.*, **2005**, *1*, 57.
114. V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless. *Angew.*

- Chem. int. Ed.*, **2002**, *41*, 2590.
115. Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3192.
116. H. Fahmi, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 210.
117. H. Gallardo, F. Ely, A. J. Bortoluzzi, G. Conte, *Liq. Cryst.*, **2005**, *32*, 667.
118. G. Conte, F. Ely, H. Gallardo, *Liq. Cryst.*, **2005**, *32*, 1213.
119. R. Cristiano, D.M. P. Santos, G. Conte, H. Gallardo. *Liq. Cryst.*, **2006**, *33*, 997.
120. S. T. Wu, C. S. Hsu and K. F. Shyu. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 344.
121. S. T. Wu, C. S. Hsu, Y. Y. Chuang, H. B. Cheng. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, *39*, L38.
122. C. S. Hsu, K. F. Shyu, Y. Y. Chuang and S. T. Wu., *Liq. Cryst.*, **2000**, *27*, 283.
123. A. J. Seed, K. J. Toyne, J. W. Goodby, M. Hird. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 2069.
124. S. T. Wu, C. S. Hsu and Y. Y. Chuang. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1999**, *38*, L 286.
125. S. Gauza, F. Du, J. R. Wu, S. T. Wu, A. Spadlo, R. Dabrowski, N. Janarthanan, C. S. Hsu., *SID Digest.*, **2003**, 34.
126. M. Hird, K. J. Toyne, J. W. Goodby, G. W. Gray, V. Minter, R. P. Tuffin and D. G. McDonnell. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 1731.
127. C. Sekine, N. Konya, M. Minai and K. Fujisawa, *Liq. Cryst.*, **2001**, *28*, 1361.
128. C. Sekine, M. Ishitobi, K. Iwakura, M. Minai, K. Fujisawa., *Liq.*

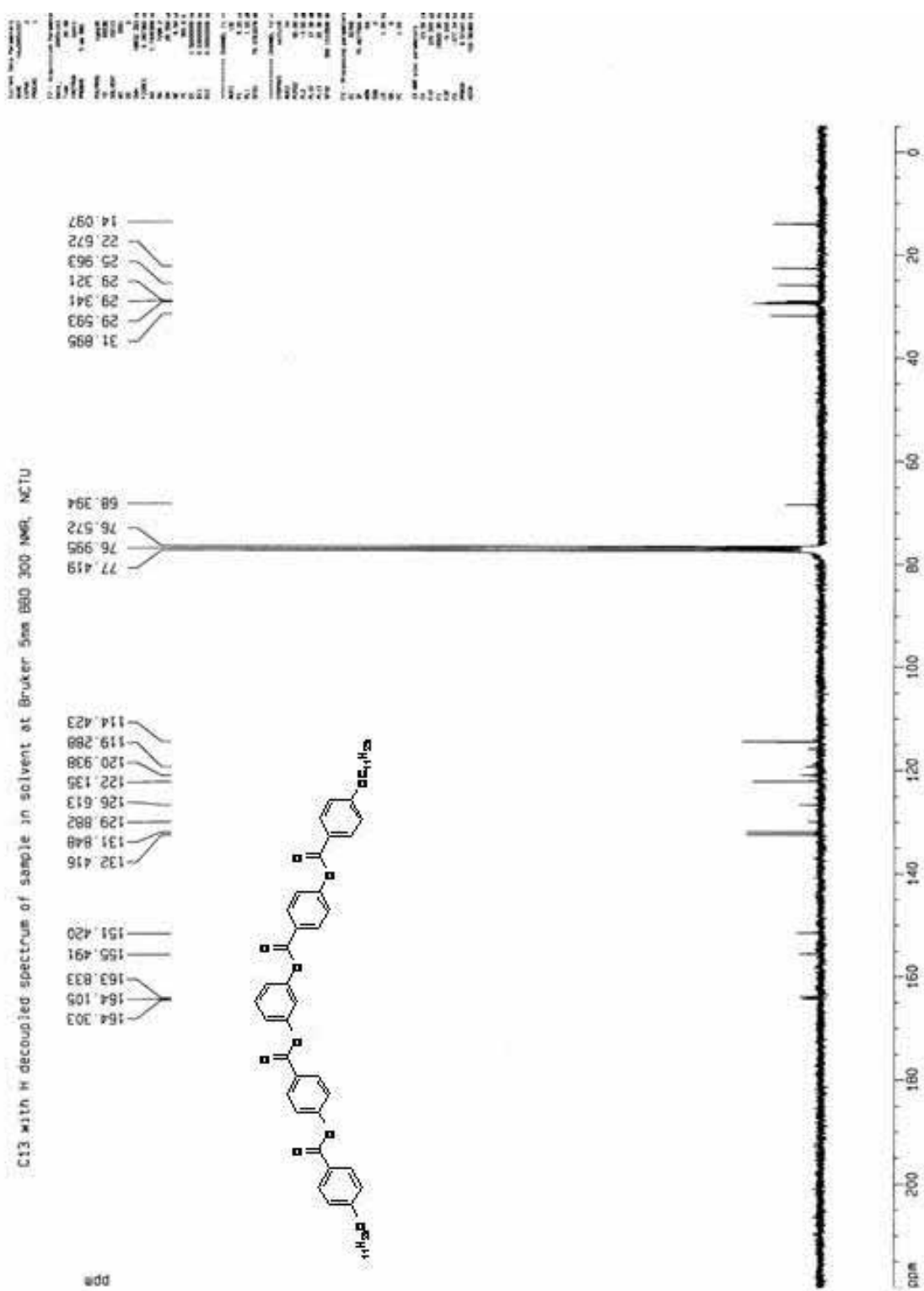
- Cryst.*, **2002**, *29*, 355.
129. S. T. Wu, J. D. Magerine, J. B. Meng, C. S. Hsu, S. H. Lung, and L. R. Dolton, *Appl. Phys. Lett.*, **1992**, *61*, 630.
130. (a) Y. M. Liao, N. Janarthanan, C. S. Hsu, S. Gauza, S. T. Wu. *Liq. Cryst.*, **2006**, *33*, 1199. (b) C. Y. Chang, S. Y. Chien, C. S. Hsu, S. Gauza and S. T. Wu, *Liq. Cryst.*, **2008**, *35*, 1.
131. B. A. Patel, C. B. Ziegler, N. A. Cortese, J. E. Plevyak, T. C. Zebovitz, M. Terpko, and R. F. Heck, *J. org. Chem.*, **1977**, *42*, 3903.
132. R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.*, **1979**, *12*, 146.
133. R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *90*, 5518.
134. T. Mizoroki, K. Hlori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1971**, *44*, 581.
135. R. F. Heck, *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 14.
136. H. Hagiwara, T. Suzuki, T. Hoshi, Y. Sugawara, K. Isobe, *Org. Lett.*, **2004**, *14*, 2325.
137. A. D. Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2379.
138. (a) J. Thisayukta, H. Niwano, and J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 3354. (b) J. Thisayukta, Y. Nakayama, S. Kawanchi, H. Niwano, and J. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 7441. (c) S. K. Lee, S. Heo, J. G. Lee, K. -T. Kang, J. Kumazawa, Y. Shimbo, Y. Takanishi, J. Watanabe, T. Doi, T. Takashi, and H. Takezoe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11085.
139. (a) O. Mitsunobu, M. Yamada, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, *40*, 935 (b) O. Mitsunobu, M. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1967**, *40*, 2380 (c) O. Mitsunobu, M. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, *44*, 3427.

140. D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 661.
141. M. Lee, B. -K. Cho, H. Kim, W. -C. Zin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 638.
142. (a) J. -K. Kim, M. -K. Ahn, M. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 328. (b) J. Bae, J. -K. Kim, N. -K. Oh, M. Lee, *Macromolecules*, **2005**, 38, 4226.

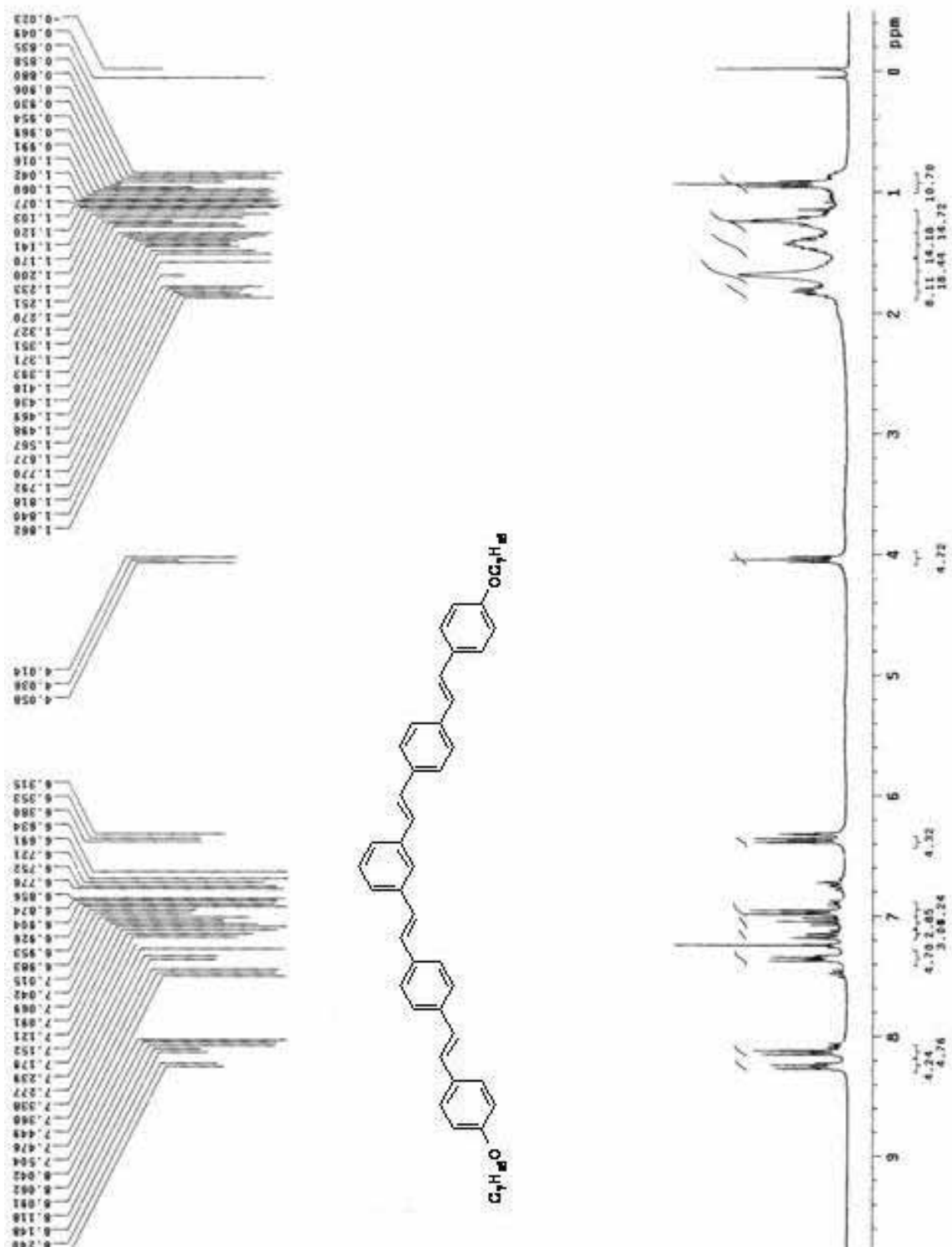




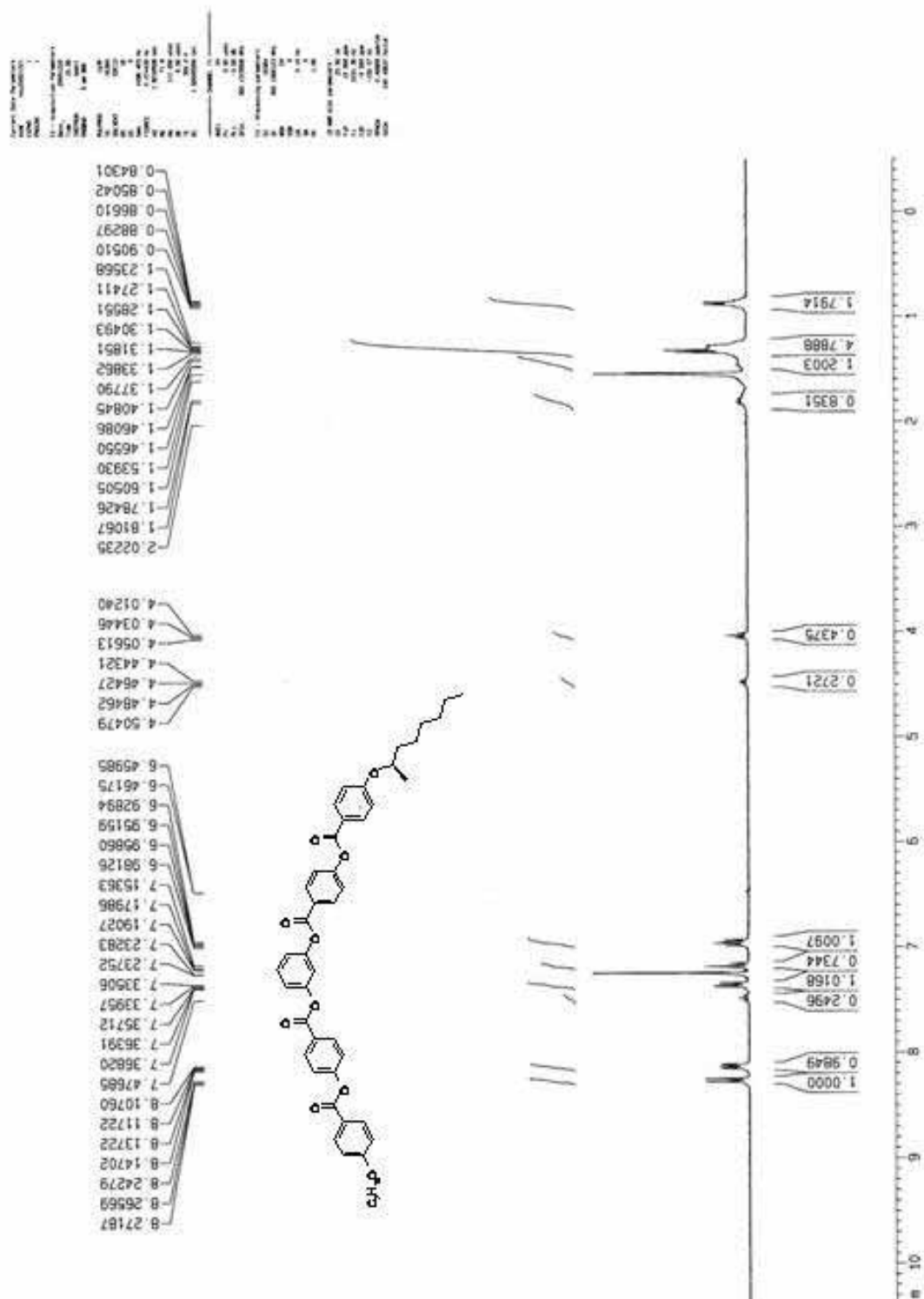
化合物 BC11 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



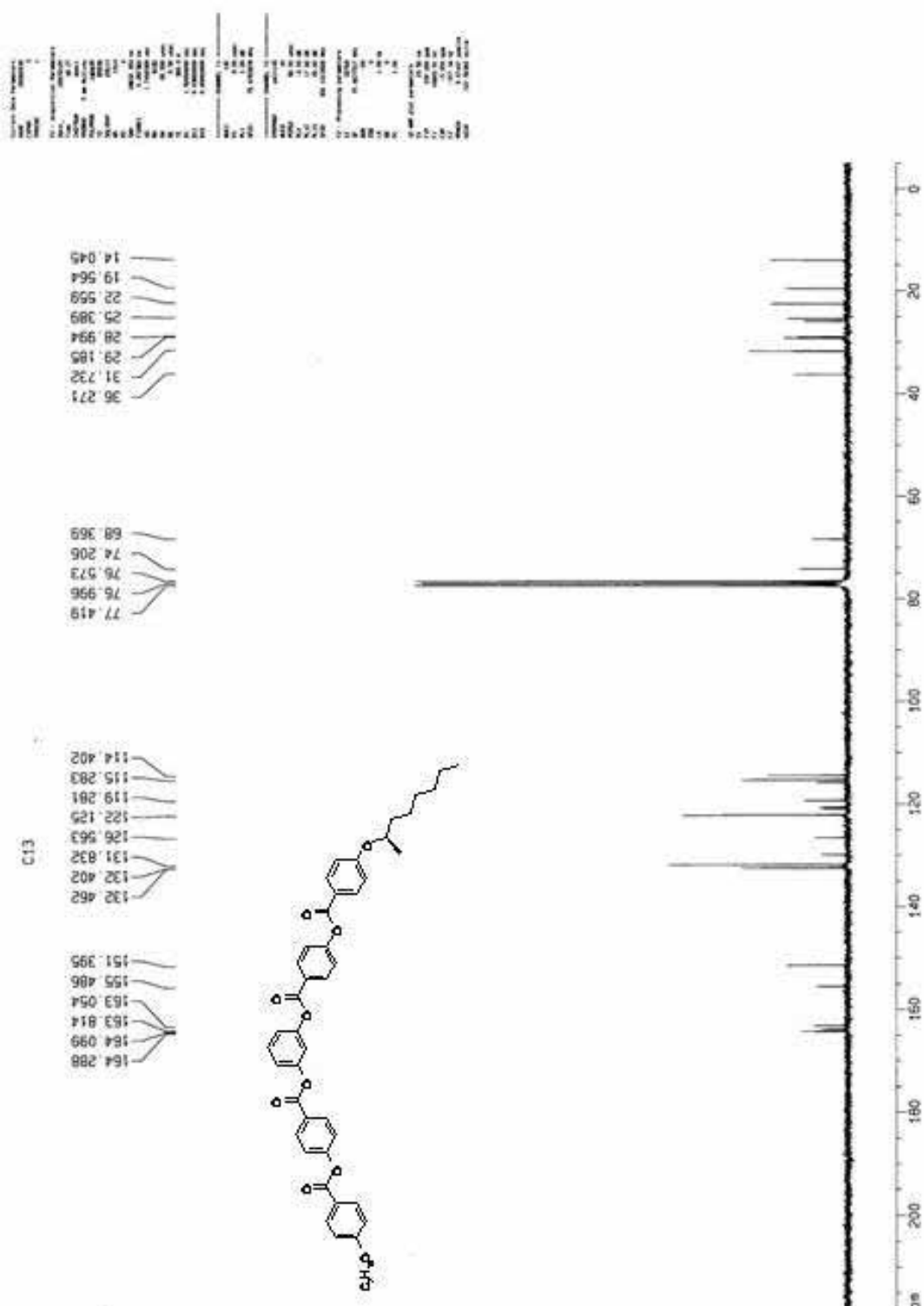
化合物 BC11 之 ^{13}C -NMR 光譜圖



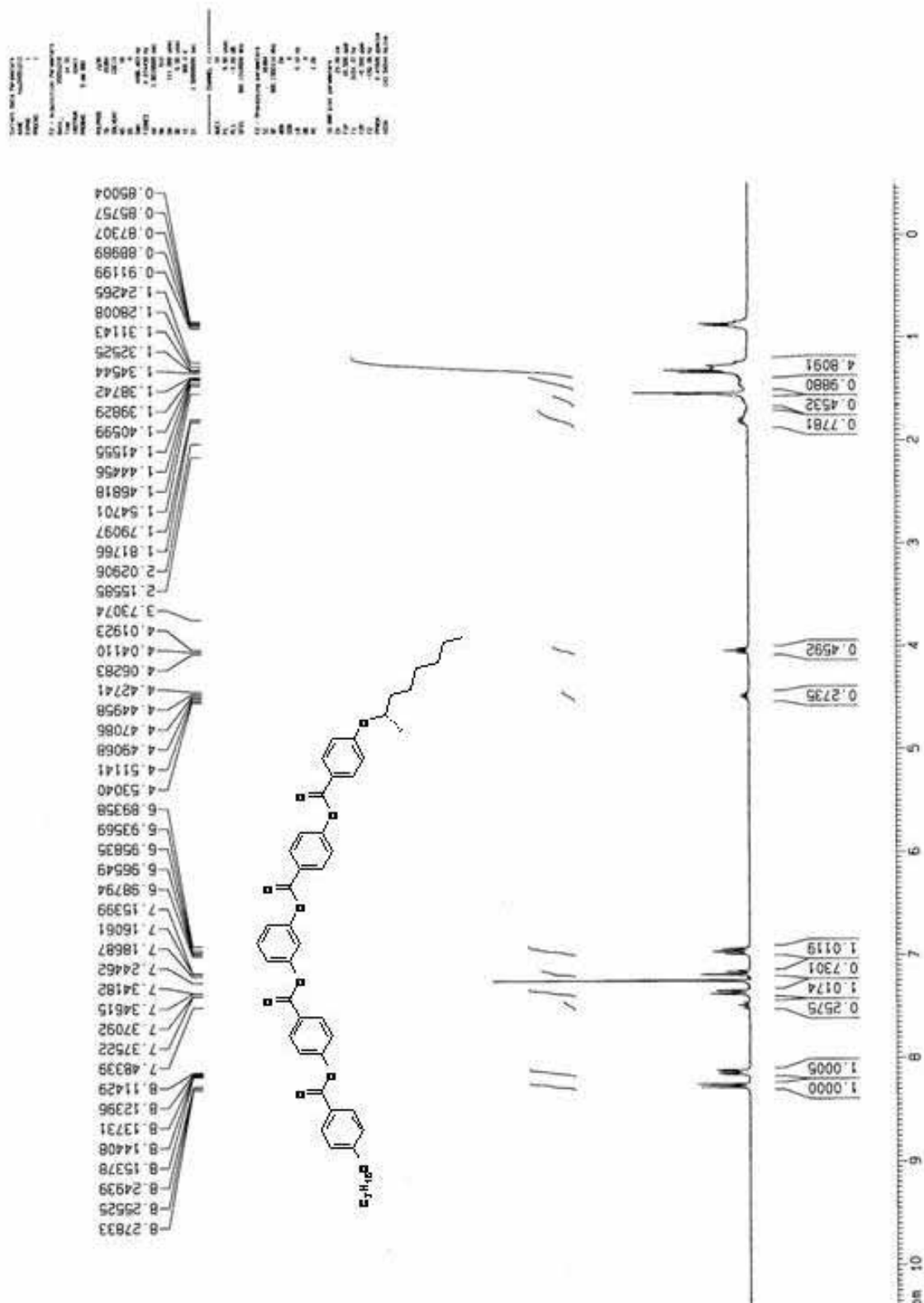
化合物 DBC7 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



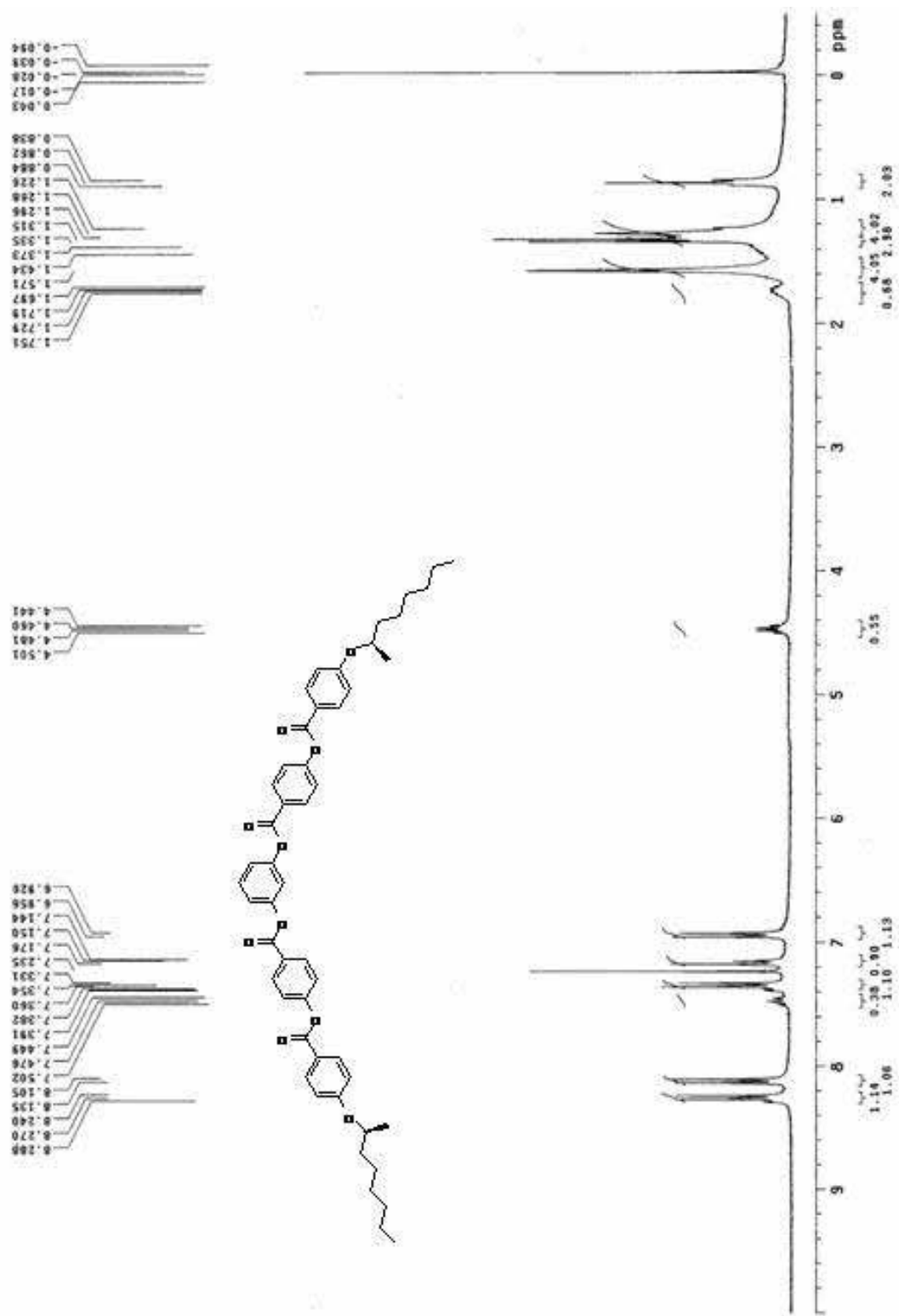
化合物 BC7R 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



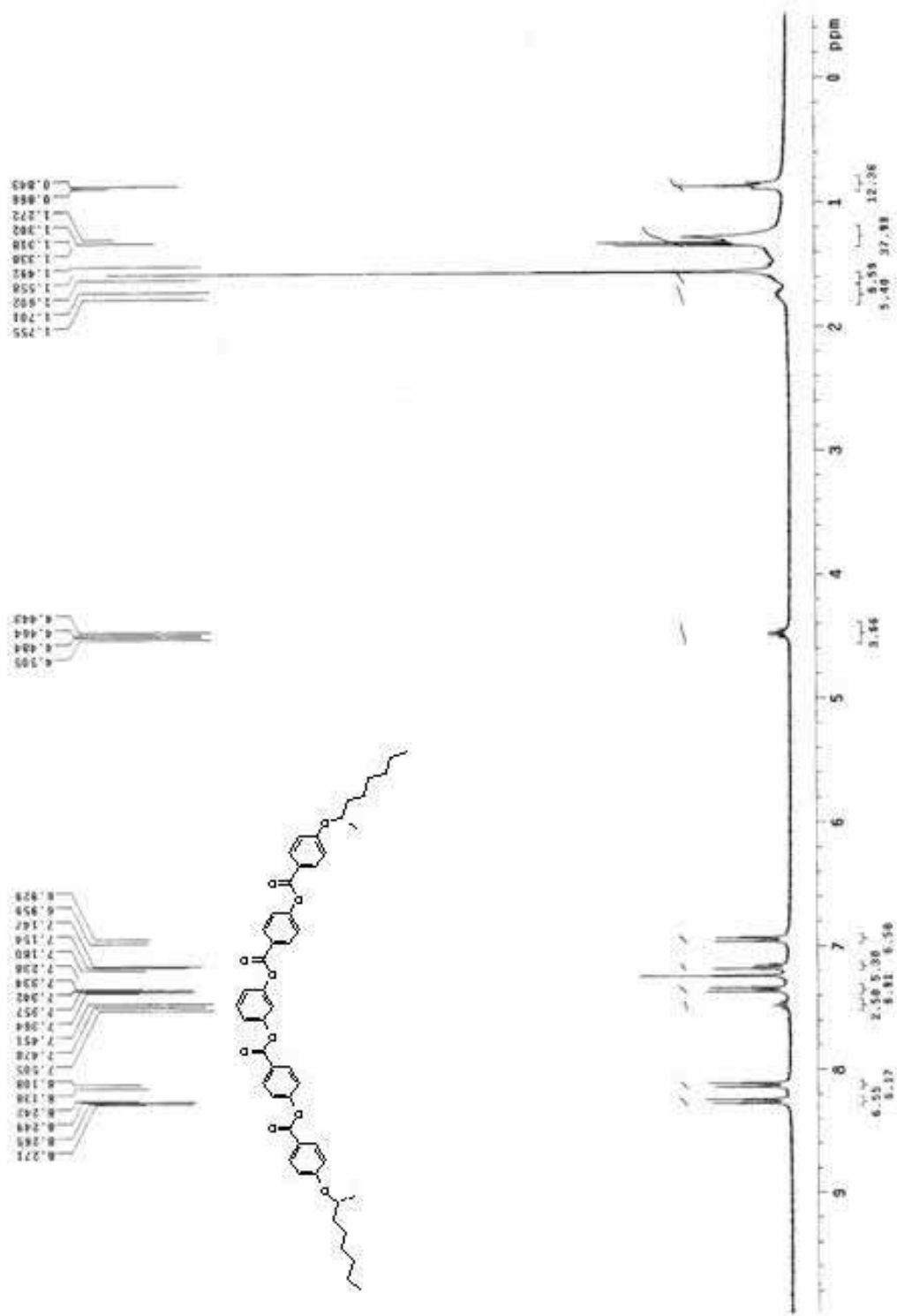
化合物 BC7R 之 ^{13}C -NMR 光譜圖



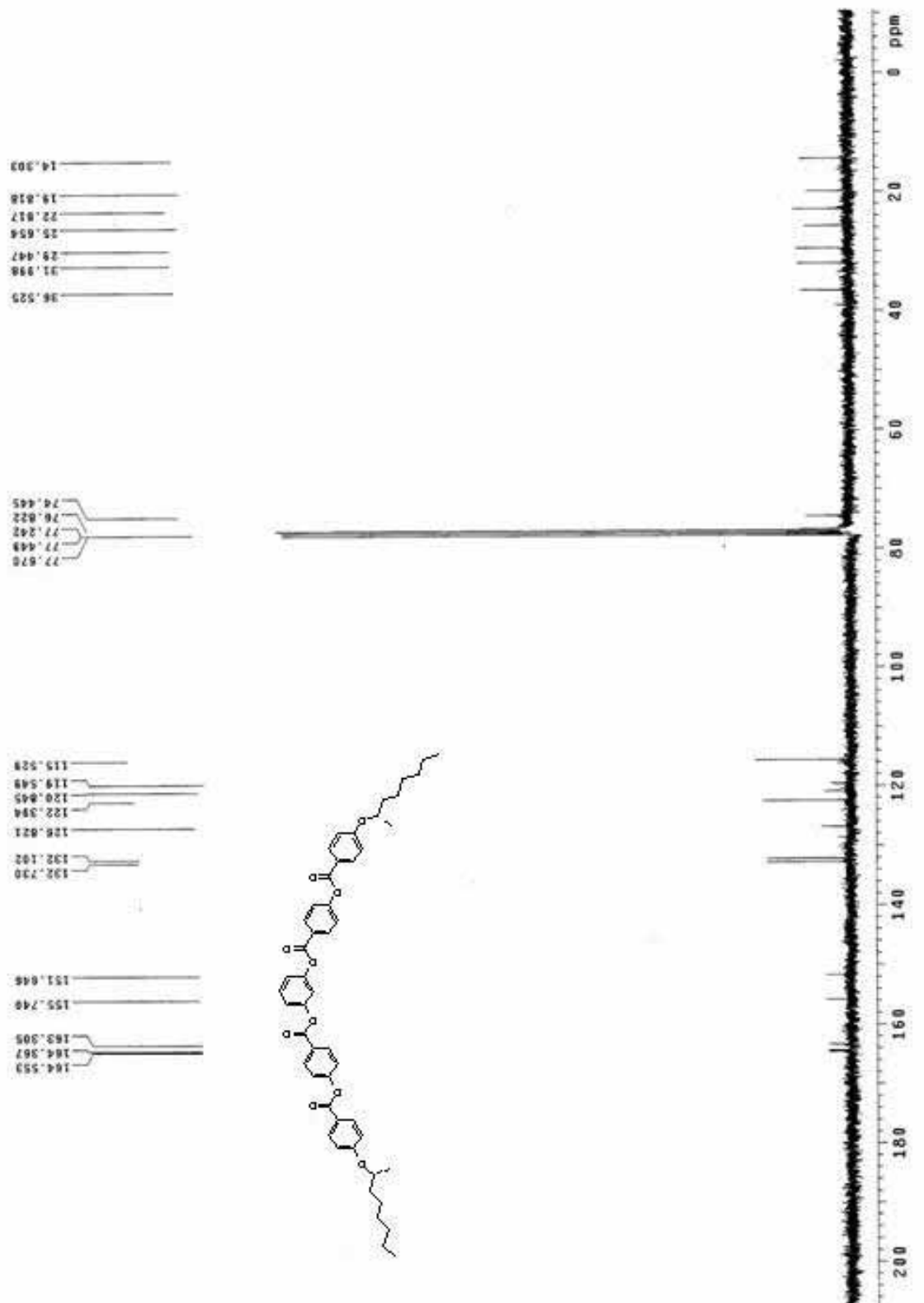
化合物 BC7S 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



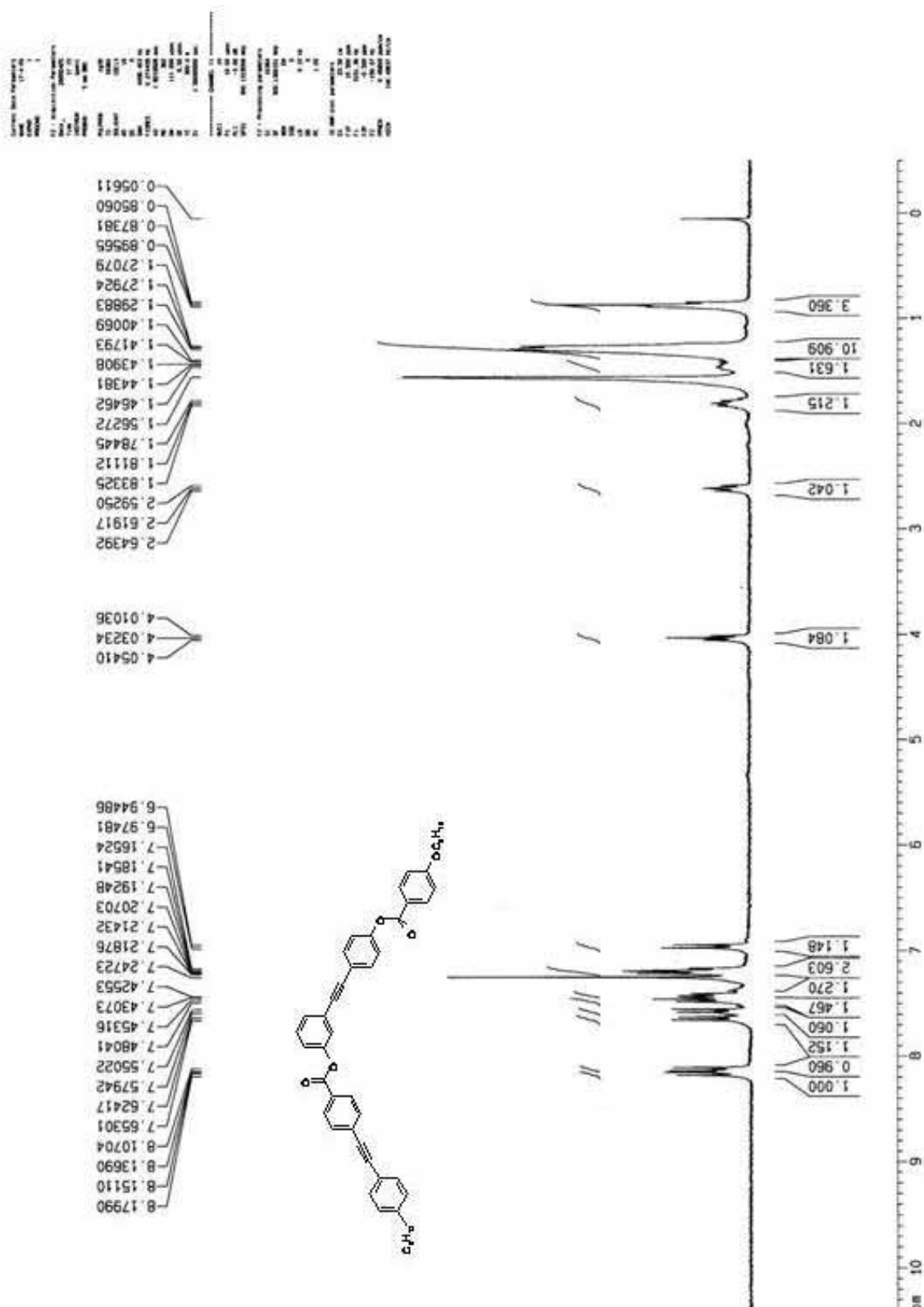
化合物 BC7RR 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



化合物 BC7SS 之 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



化合物 BC7SS 之 ^{13}C -NMR 光譜圖



化合物 TBC6 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜圖

學術著作表

期刊論文

1. Pao-Tai Lin; Shin-Tson Wu; Chin-Yen Chang; Chain-Shu Hsu “UV Stability of High Birefringence Liquid Crystals” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2004**, 411, 243.
2. Chin-Yen Chang; Szu-Yuan Chien; Chain-Shu Hsu; Sebastian Gauza; Shin-Tson Wu, “Synthesis of laterally substituted α -methylstilbene-tolane liquid crystals” *Liquid Crystal*, **2008**, 35, 1.
3. Shih-Chieh Lin; Tz-Feng Lin; Rong-Ming Ho; Chin-Yen Chang and Chain-Shu Hsu “Hierarchical Superstructures with Helical Sense in Self-Assembled Achiral Banana-Shaped Liquid Crystalline Molecules” *Advanced Functional Materials*, **2008**, 18, 1.
4. Chin-Yen Chang; Chain-Shu Hsu; Shih-Chieh Lin; Tz-Feng Lin; Rong-Ming Ho, “Helicity Control in Self-assembly of Chiral Bent-Core Liquid Crystalline Molecules” *Journal of the American Chemical Society*, submitted.
5. Chin-Yen Chang; Kang-Wei Ho; Chain-Shu Hsu; Sebastian Gauza and Shin-Tson Wu, “Synthesis and mesomorphic properties of α -methylstilbene based liquid crystals” *Liquid Crystal*, submitted.
6. Chin-Yen Chang; Wei-Hsiang Wang and Chain-Shu Hsu, “Synthesis of Bent Shape Liquid Crystals via Click Chemistry” *Liquid Crystal*, submitted.

發表專利

1. 李道弘、鄭功龍、曾育南、許千樹、張晉彥、吳詩聰, “具高雙折射率之液晶添加物、含有此液晶之液晶組成物及液晶顯示器” 中華民國

國發明專利第I 290166號, 200610809.

