

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

合成具壓克力基雙分子單一成分/混摻旋光液晶材料及

穩定藍相液晶之研究



Synthesis of Dimeric Acrylates for Single Component/Mixed Chiral
LC Materials and Study of Stabilized Blue Phase LCs

研究生：林彥廷

指導教授：林宏洲 博士

楊勝雄 博士

中華民國 一百零二年 八月

合成具壓克力基雙分子單一成分/混摻旋光液晶材料及

穩定藍相液晶之研究

**Synthesis of Dimeric Acrylates for Single Component/Mixed Chiral
LC Materials and Study of Stabilized Blue Phase LCs**

研究生: 林彥廷

Student: Yen-Ting Lin

指導教授: 林宏洲 博士

Advisor: Dr. Hong-Cheu Lin

楊勝雄 博士

Dr. Sheng-Hsiung Yang



A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master in

Lighting and Energy Photonics

August 2013

Hsinchu, Taiwan

中華民國一百零二年八月

誌謝

剛進入研究所時，對於光電材料的研究領域一切都不太熟悉，未來生涯的規畫要做什麼也不是很確定，謝謝林宏洲老師願意當我的指導教授，也謝謝楊勝雄老師在我碩一時的指導。在兩年的碩士裡，在各方面給予我許多實質的建議及幫助，並在實驗卡關純化失敗、失去方向的黑暗期，及時給了我一盞明燈。

謝謝博士班的學長們，謝謝你們在繁忙的研究生涯中，犧牲私人時間，協助我整理實驗數據，在理論上不太懂的地方，不厭其煩的講解清楚，並且指引我該如何走下去，給予我許多寶貴的幫助。謝謝碩士班的同學們，陪我一起做實驗一起運動一起嘴砲。當我的實驗上遇到困難時，協助我如何解決問題，雖然大家各自的碩論方向不太相同，但共同都在為各自的論文打拼，朝著畢業目標邁進，互相關懷的情誼已深刻的記在腦海中。

謝謝我的家人，雖然常常一忙著做實驗的時候就忘記要打電話回家，但是家人總是會無時無刻的關心我，在我心情低沉的時候，給予我鼓勵，給予我支持，讓我可以無憂無慮地完成我的碩士學業。

合成具壓克力基雙分子單一成分/混摻旋光液晶材料及

穩定藍相液晶之研究

學生：林彥廷

指導教授：林宏洲 博士

楊勝雄 博士

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

摘要

本文實驗合成一系列不對稱雙分子單一成分/混摻旋光液晶材料，利用 H^1 -NMR、EA 作為結構鑑定。並在照光聚合前後以 POM 探討其液晶行為。我們成功合成具有壓克力基的雙分子 A66CB 摻入旋光材料 ZLI-4572、S811 皆得到藍相。在藍相下照光聚合後發現當 A66CB 混摻 4wt% 的 ZLI-4572 照光聚合後藍相溫寬可以拓展至約 21 °C。此外，我們將具有壓克力基雙分子中引入旋光中心成功合成出單一分子的藍相液晶 A66*CB，有 3 °C 的藍相溫度範圍。利用 A66*CB 混摻 76*CB 與 RM257 混摻 76*CB 作比較，發現當 A66*CB 混摻 76*CB 比例為 10：90 時，有最寬廣的藍相溫度範圍約 5 °C，且照光聚合後藍相溫度範圍也會增加。發現了皆扮演反應型單體的 A66*CB 與 RM257，在照光聚合後 A66*CB 對於穩定藍相溫寬比 RM257 來的更好。

關鍵字：藍相 照光聚合 壓克力基

Synthesis of Dimeric Acrylates for Single Component/Mixed Chiral LC Materials and Study of Stabilized Blue Phase LCs

Student : Yen-Ting Lin

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Dr. Sheng-Hsiung Yang

Institute of Lighting and Energy Photonics
National Chiao Tung University

Abstract

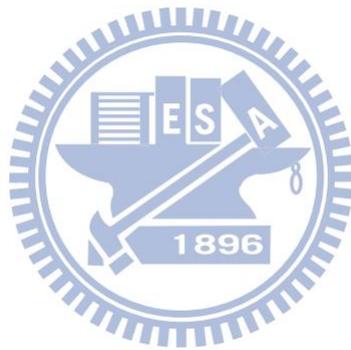
We synthesize a series of asymmetric bimolecular single component / blending chiral liquid crystal material, and the chemical structures of these compounds were characterized by H^1 -NMR、EA, and the liquid crystalline phases before and after the illumination polymerization behavior of all compounds were identified from the result of POM.

We have successfully synthesized bimolecular acrylate group material **A66CB** doped with ZLI-4572, S811 and the blue phase are obtained. When A66CB blends 4wt% of ZLI-457 under illuminated polymerization in blue phase, the widest blue phase temperature can be extended to about 21 °C. In addition, single molecule blue phase dimers **A66*CB**, which have chiral center in the central of molecular, were synthesized. We synthesize the dimer A66*CB with acrylate group that introduced chiral center successfully has the blue-phase range about 3 °C by single component.

Using the A66*CB blending 76*CB and RM257 blending 76*CB for comparison and found that when A66*CB blends 76*CB (10:90), there is the widest blue phase temperature range about 5 °C, and after illuminated polymerization, the blue-phase temperature range will increase. The

reactive dimer A66*CB and RM257 after illuminated polymerization in blue-phase, we discovered that A66*CB series can stabilize the blue-phase range better than RM257.

Keyword : Blue phase, photo-polymerization, Acrylate



目錄

誌謝.....	I
摘要.....	II
Abstract.....	III
目錄.....	V
圖目錄.....	VIII
表目錄.....	XII
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶簡介.....	4
1-2-1 液晶的發現.....	4
1-2-2 液晶的分類.....	6
1-2-3 液晶的性質.....	9
1-2-4 液晶的觀察與識別.....	11
1-3 藍相液晶.....	14
1-3-1 藍相液晶簡介.....	14
1-3-2 藍相液晶特性.....	16
1-3-3 藍相液晶分子設計.....	18
1-3-4 T 型藍相液晶.....	19
1-3-5 超分子藍相液晶.....	20

1-3-6 彎曲型藍相液晶.....	21
1-3-7 雙分子藍相液晶.....	23
1-3-8 三分子藍相液晶.....	24
1-3-4 高分子網狀結構穩定藍相.....	24
1-4 研究動機與分子設計.....	26
第二章 實驗部分.....	29
2-1 實驗藥品.....	30
2-2 實驗儀器.....	32
2-3 合成流程.....	35
2-4 聚合與混摻.....	53
第三章 結果與討論.....	56
3-1 雙分子系統.....	57
3-1-1 不對稱雙分子 76CB.....	57
3-1-2 不對稱雙分子 76*CB.....	58
3-1-3 具壓克力基雙分子 A66CB.....	59
3-1-4 具壓克力基雙分子 A66*CB.....	59
3-2 雙分子系統觀察.....	60
3-2-1 雙分子系統POM觀察.....	60
3-2-2 雙分子系統照光聚合.....	61



3-3 A66CB 摻雜旋光分子.....	62
3-3-1 A66CB 混摻 ZLI-4572.....	62
3-3-2 A66CB 混摻 ZLI-4572 之照光聚合.....	65
3-3-3 A66CB 混摻 S811.....	66
3-3-4 76CB 混摻 S811 之照光聚合.....	68
3-4 具壓克力基雙分子互混摻系列.....	70
3-4-1 A66*CB 混摻 A66CB.....	70
3-4-2 A66*CB 混摻 A66CB 之照光聚合.....	72
3-5 具壓克力基雙分子混摻不對稱雙分子系列.....	73
3-5-1 A66*CB 混摻 76*CB V.S RM257 混摻 76*CB.....	73
3-5-2 A66*CB 混摻系列與 RM257 混摻之照光聚合比較..	75
3-5-3 A66*CB 混摻 76CB V.S A66CB 混摻 76*CB.....	77
3-6 結論.....	79
3-7 未來展望.....	80
參考文獻.....	81
附錄.....	84

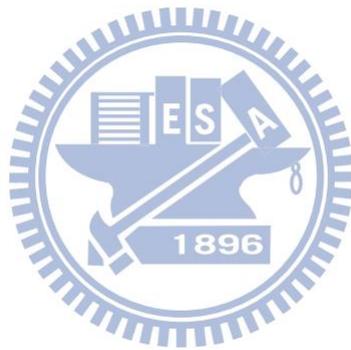
圖目錄

Fig.1-1.1 三星電子推出藍相的 TFT-LCD	3
Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯.....	4
Fig.1-2-1.2 液晶發現者 Reintizer 與 O. Lehmann	5
Fig.1-2-2.1 液向型液晶的種類.....	6
Fig.1-2-2.2 液向型液晶.....	7
Fig.1-2-2.3 向列相分子排列圖.....	7
Fig.1-2-2.4 層列相分子排列圖.....	8
Fig.1-2-2.5 高分子型液晶.....	9
Fig.1-2-4.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理.....	12
Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖.....	13
Fig.1-3-1.1 藍相紋理圖.....	14
Fig.1-3-1.2 藍相液晶分子於同層中排列方式(a)圓柱之上視圖，(b)圓柱側視圖.....	15
Fig.1-3-1.3(a) BP I 、(b) BP II 的晶格結構.....	15
Fig.1-3-2.1 藍相的溫度區間相圖.....	16
Fig.1-3-2.2 藍相分子排列及相態結構示意圖.....	17
Fig.1-3-2.3 狹窄的藍相溫度範圍.....	18
Fig. 1-3-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子.....	19

Fig.3-1-4 A66*CB 在 60°C 之 POM (Rate = -5° C/min)	60
Fig.3-2-1.2 雙分子系統相圖.	61
Fig.3-2-2.2 壓克力基聚合系統相圖.	62
Fig.3-3-1.1 76CB+4wt% ZLI-4572 之 POM(Rate = -5° C/min)	63
Fig.3-3-1.3 A66CB 混摻 ZLI-4572 系列相圖.	64
Fig.3-3-2.1 A66CB+4wt% ZLI 照光聚合之 POM(Rate=-5° C/min) . . .	65
Fig.3-3-2.3 A66CB 混摻 ZLI-4572 照光聚合系統相圖.	66
Fig.3-3-3.1 A66CB + 12 wt% S811 之 POM(Rate = -5° C/min)	67
Fig.3-3-3.3 A66CB 混摻 S811 系列相圖.	68
Fig.3-3-4.1 A66CB+12wt% S811 照光聚合之 POM(Rate=-5°C/min) . .68	
Fig.3-3-4.3 A66CB 混摻 S811 照光聚合系統相圖.	69
Fig.3-4-1.1 A66CB :A66*CB = 3:7POM(Rate = -5° C/min)	70
Fig.3-4-1.3 A66CB : A66*CB = 3:7 系列相圖.	71
Fig.3-4-2.1 A66*CB:A66CB=3:7 照光聚合 POM(Rate = -5° C/min)..72	
Fig.3-4-2.3 A66*CB 混摻 A66CB = 3:7 照光聚合系統相圖.	73
Fig.3-5-1.1 A66*CB 與 RM257 之 POM (Rate = -5° C/min)	74
Fig.3-5-1.3 此系列相圖.	75
Fig.3-5-2.1 A66*CB 與 RM257 照光聚合後之 POM (Rate= -5° C/min).75	
Fig.3-5-2.3 此系列照光聚合後相圖.	76
Fig.3-5-3.1 A66*CB :76CB = 10 : 90 與 A66CB : 76*CB = 10 : 90 之	

POM (Rate = -5° C/min)77

Fig.3-5-3.3 此系統相圖.....78



表目錄

Table.1-2-2.1 液晶的分類.....	6
Table. 2-1.1 實驗藥品清單.....	31
Table. 2-1.2 實驗溶劑清單.....	31
Table. 3-2-1.1 以 POM 5°C/min 降溫測量.....	60
Table .3-2-2.1 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量.....	61
Table .3-3-1.2 以 POM 5°C/min 降溫測量.....	64
Table .3-3-2.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量.....	65
Table .3-3-3.2 以 POM 5°C/min 降溫測量.....	67
Table .3-3-4.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量.....	69
Table .3-4-1.2 以 POM 5°C/min 降溫測量.....	71
Table 3-4-2.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量.....	72
Table.3-5-1.2 以 POM 5°C/min 降溫測量.....	74
Table.3-5-2.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量.....	76
Table.3-5-3.2 以 POM 5°C/min 降溫測量.....	78



1-1 前言

在這個科技產品琳琅滿目的二十一世紀中，對於光電產業的研究也越來越興盛。隨著各式各樣3C產品的發展，從智慧型手機、電子看板到大型顯示器，顯示器成為了數位時代的核心。由於傳統的陰極射線管（CRT）顯示器耗電、輻射量高、體積龐大且笨重等缺點，逐漸的被省電、輻射量低、體積輕薄、機動性高、零污染與使用壽命長的液晶顯示器（LCDs）取代。

隨著快速應答、廣視角新式液晶顯示器的發展，為了達到低成本與高性能的需求，新穎液晶材料的開發是必然的趨勢，而液晶材料的應用不僅在顯示器的領域，其它如光柵、變色玻璃等，都是液晶材料的應用範圍，因此使液晶材料研究成為目前相當熱門的研究主題。

在 2008 SID 三星電子宣佈推出藍相的 TFT-LCD技術，畫面更新頻率可達 240 Hz，相較於傳統技術，藍相本身有豐富的色彩可免用彩色濾光片，而且不需配向處理及偏光片，藍相模式液晶面板擁有比 OCB（Optically Compensated Bend）模式更快的超高速回應，比 IPS（In-plane switching）模式更寬的超寬視角，可與 CRT 及 PDP（Plasma Display Panel）媲美的優勢。現今液晶電視採用的是 120 Hz 倍速驅動，而 Blue Phase 模式液晶面板的液晶應答時間短，因此無

需加速 (Over Drive) ，即可以實現 240 Hz 以上的高速驅動。

目前的主流面板－ TN (Twisted Nematic) 液晶、 VA (Vertical Alignment) 模式液晶以及 IPS (In-plane Switching) 模式液晶都需要配向膜，並且需要多個刷膜製程來實施機械性配向處理。藍相單元結構很簡單，不需要配向膜，無需機械處理，因此對液晶及其介面的損傷小，面板表面亮度均勻；而且無需偏光板以外的光學膜片，相較之下體積與重量又可進一步減少。(Fig. 1-1.1 三星電子推出藍相的 TFT-LCD)。



Fig. 1-1.1 三星電子推出藍相的 TFT-LCD

1-2 液晶簡介

1-2-1 液晶的發現

一般的三相物質，通常經單一過程的相變，固態 (solid state)、液態 (liquid state)、氣態 (gas state)。所謂「液晶 (liquid crystal)」，就是由結晶固體 (crystalline solid) 相變為液體 (isotropic liquid)，經過多個步驟的相變 (Mesophases)。

在液晶材料歷史裡，熱向型液晶 (thermotropic liquid crystal) 的發現於 1888 年時，在觀察安息香酸膽固醇酯 (cholesteryl benzoate) 酯類化合物時的熔解行為時，奧地利的植物學者 Reinitzer 發現此物質在 145.5°C 至 178.5°C 此範圍時會熔解為白濁狀的液體^[1]，而高於此溫度才會變成完全透明的液體，於是宣稱此物質具有兩個熔點。

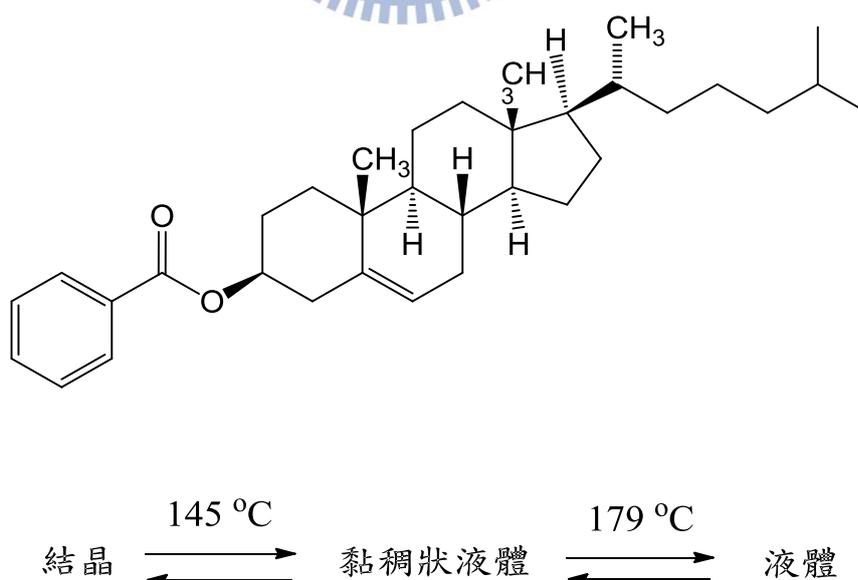


Fig.1-2-1.1 安息香酸膽固醇酯

隔年 Reintizer 將此樣品送至德國物理學家 O. Lehmann 做進一步的光學特性研究。O. Lehmann 以可加熱的偏光顯微鏡確認此黏濁狀態是具有組織方向性的液體，而且是勻態的 (homogeneous)，重要的是具有光學雙折射 (birefringence) 現象^[2]，稱此狀態為 Flussige Kristalle (德文：流動的液體)，亦即今日的液晶^[3]。



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

1-2-2 液晶的分類

將液晶分類歸納整理如下表：

●形成方式區分	熱向型液晶 (Thermotropic Liquid Crystal)	
	液向型液晶 (Lyotropic Liquid Crystal)	
●分子排列形態區分	向列型 (Nematic) 液晶	
	層列型 (Smectic) 液晶	
	膽固醇型 (Cholesteric) 液晶	
	藍相 (Blue Phase) 液晶	
●分子量區分	高分子	主鏈型(Main-chain)
		側鏈型(Side-chain)
	小分子	

Table.1-2-2.1 液晶的分類

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

熱向型液晶是指藉由加熱液晶物質至某一溫度，形成液晶相，而此液晶相可存在於某個溫度範圍內。

液向型液晶是將液晶物質加入某一溶劑中，當濃度增加至某一範圍時，溶液的黏度會驟降，形成液晶相，而此液晶相可存於某個濃度範圍內。

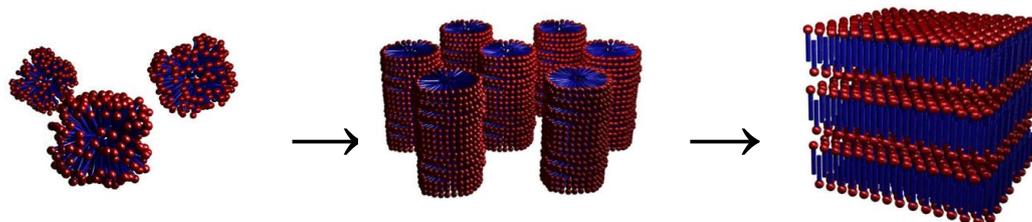


Fig. 1-2-2.1 液向型液晶的種類

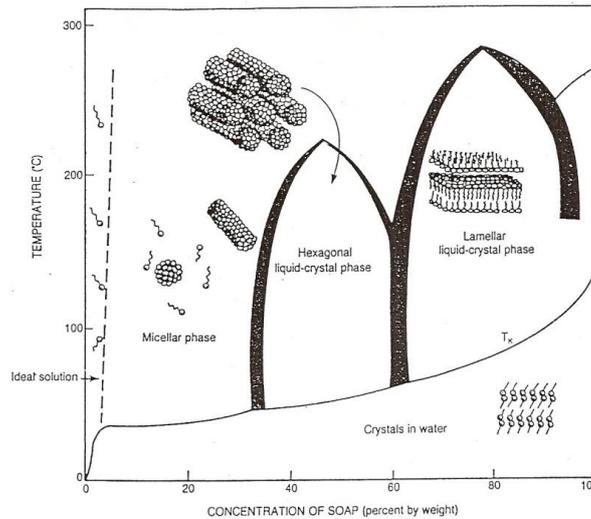


Fig. 1-2-2.2 液向型液晶(肥皂與水二組成溶液的典型相圖)

依其分子排列形態，可區分為向列型(Nematic)、層列型(Smectic)、膽固醇型(Cholesteric)以及藍相(Blue phase)液晶。

以下分類說明之：

- (1) 向列型液晶 (Nematic Phase)：僅具一維的分子排列秩序 (One dimensional order) 黏度小、易流動，是最接近等向性液體的中間相。

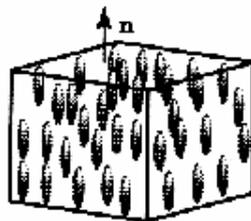


Fig.1-2-2.3 向列相分子排列圖

- (2) 層狀型液晶 (Smectic Phase)：具二維的分子排列秩序，分子間呈現層狀的排列，根據層內分子的不同排列又可細分為SmA ~

SmK等 11 種層列相，字母順序依發現先後次序而命名，其中最常見的是 SmA 及 SmC。

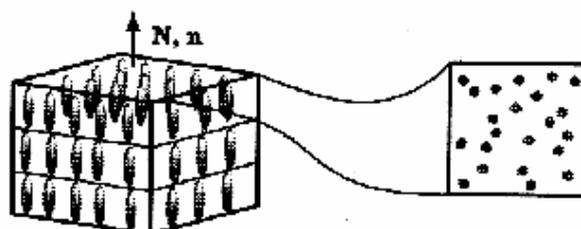


Fig.1-2-2.4 層列相分子排列圖

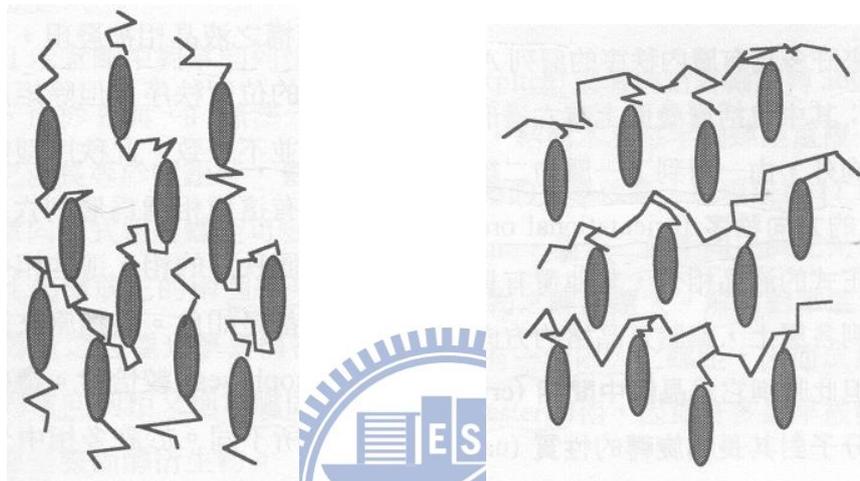
(3) 膽固醇液晶(Cholesteric liquid crystal)：由於第一個發現此螺旋排列結構的液晶是膽固醇安息香酸酯($C_{27}H_{46}O$)的衍生物，故稱此相為膽固醇相。由多層向列型液晶堆積而成，由於含旋光中心而使得各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀。

(4) 藍相液晶(Blue phase)：在由 Isotropic phase 進入 Cholesteric phase 時，藉由緩慢降溫可以發現藍相液晶的存在。藍相液晶又可依照液晶相溫度高低而有三種類型，分別是 BP III、BP II、BP I。以光學紋理圖區分的話，BP III 類似於“fog phase”或“fog blue”，這是因為 BP III 比較接近 Isotropic phase 的 amorphous。

BP I、BP II 則比較接近於像是彩色血小板的結構，只是差別在於分子排列的不同。BP I 是屬於“body centered cubic”的排列，而 BP II 則是屬於“simple cubic”的排列。那麼 BP I 持續降溫的話，它的結構會由原本的 double twist 轉變成 single twist，

也就是我們熟悉的 Chiral Nematic 或是 Cholesteric 。

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



主鏈(Main-chain) 型高分子液晶 側鏈(side-chain)型高分子液晶

Fig.1-2-2.5 高分子型液晶

1-2-3 液晶性質

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有基本現象，液晶具有以下數種性質：

- (1) 介電異向性 (Dielectric anisotropy)：液晶分子在外加電場影響下，使分子中極性較大之部分會受誘導而產生一種感應偶極矩，此時分子主軸方向與感應偶極矩方向有很大之關係，分子一般含有極

性較大之末端基，加上其電子結構上，都是 σ 鍵或 π 鍵互相鍵結，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下易受誘導而產生感應偶極矩 (Induced dipole)。液晶分子介電異向性定義為平行與垂直方向的介電常數之差，其表示方法為： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。 $\Delta\epsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta\epsilon > 0$ ，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\epsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

(2) 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。

在外加電場或磁場除去後，液晶會逐漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間 (Response time)。此時間之長短與液晶分子結構及液晶之厚度有關，故一般 cell gap 控制在 $15 \mu\text{m}$ 左右。

(3) 黏滯性：影響液晶分子之轉動速度與應答時間，黏性小者反應快，黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力，分子結構或分子量越大黏性越高。

(4) 曲彈性 (Curvature elastic property)：影響起始電壓及應答時間，彈性常數越大，起始電壓越大，反應時間也加快。彈性常數由分子構形及溫度所決定，溫度上升時彈性常數會迅速下降。

(5) 折射率 (Refractive index)：當一束非極化光通過一異向性介質時，會形成二束折射光，其中一束折射光遵守基本折射定律，稱為

Ordinary ray，另一束光則稱為 Extraordinary ray，此現象即稱為雙折射，以 Δn 表示。當光進入液晶材料中時，光的偏振方向與液晶光軸垂直者，為 O-ray 其折射率為 n_o ；與液晶光軸平行者稱為 e-ray，其折射率為 n_e 。因此雙折射率用 $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$ 來表示之。 $\Delta n > 0$ 者稱為光學正性； $\Delta n < 0$ 稱為光學負性。

1-2-4 液晶觀察與識別

向列型和掌性向列型液晶黏度較低且較易顯現其特性，在鑑定上較容易觀察，而層列型液晶因層與層之間分子排列分布不同會有不同的液晶相。一般鑑定液晶相的方法大致有以下四種^[4]。

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

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

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

將液晶樣品置於兩蓋玻片間，經由控溫裝置加熱或冷卻玻璃基板，放置於搭載偏光片的光學顯微鏡下，兩片偏光片（一稱為 polarizer，一稱為 analyzer）的偏光角度差通常調為 90 度。

由 Fig.1-2-4.1 圖可得知在交叉偏光的兩片偏光片中，試樣若是處於等向性的澄清相時，此時光無法透過，這是因為光源向量的方向是垂直於光行進的方向且是各方向皆有，當光通過 polarizer 後，將會使光的向量偏向（光僅能讓左右方向的分量通過）。此道偏光通過等向性液體後，光的向量仍維持原來的方向，再通過 analyzer 時，因兩片偏光片相差 90 度（光僅能讓上下方向的分量通過），故此道偏光無法透過 analyzer 到達目鏡，所以看到的是一片黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過而呈現某種光學紋理。

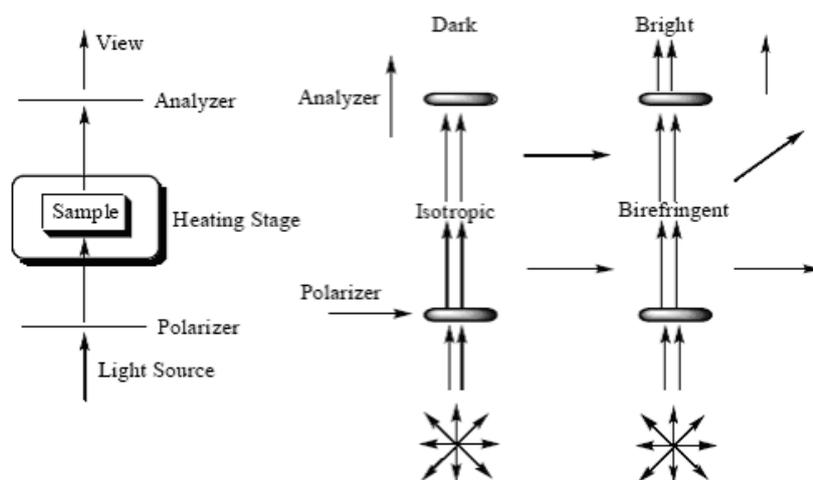


Fig.1-2-4.1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

(三) 互溶性測試 (Mutual miscibility tests)

當無法判定液晶相的種類時，可將此未知試樣與臆測含此種相的參考物同時置於玻片上加熱進行互溶性測試，以 POM 觀察當達到適當溫度時未知試樣與參考物的相是否相溶，即可得知是否為同一種相。此法對於分辨小分子液晶的中間相是非常有效的方法，且對低規則性液晶高分子，如向列型、SmA 與 SmC 較為有效。

(四) PXRD (Powder X-ray diffractometer)

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

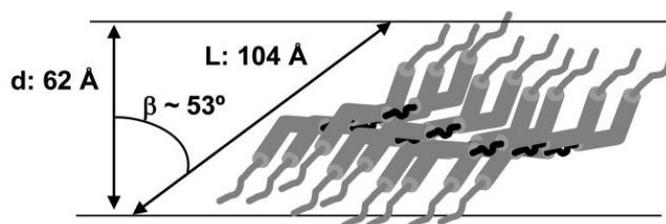


Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-3 藍相液晶

1-3-1 藍相液晶簡介

藍相 (Blue phase) 液晶為一個自組裝的三維光子晶體結構，存在於膽固醇相 (Cholesteric) 與澄清相 (Isotropic phase) 間一個很狹窄溫度範圍 (約 $0.5 \sim 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)，藍相紋理圖如 Fig. 1-3-1.1^[6-18] 所示。



Fig. 1-3-1.1 藍相紋理圖

分子導入了含有旋光對掌中心 (Chiral center) 的官能基，於膽固醇相堆疊中，從中心主軸分子垂直排列開始往外延伸其旋轉排列，而越往外延伸的分子會做螺旋扭轉直到最外圍的 45° 為止(再往外延伸旋轉便失去安定性)，從垂直中心向四周圍旋轉排列後形成一個圓柱形 (Cylinder) 排列 (如 Fig. 1-3-1.2 圓柱之上視圖、側視圖)，其圓柱形直徑為 $1/4$ 個螺距，而這樣的圓柱也會以不同方式堆疊，形成自我交錯，於圓柱排列中的交錯銜接點產生晶格缺陷。

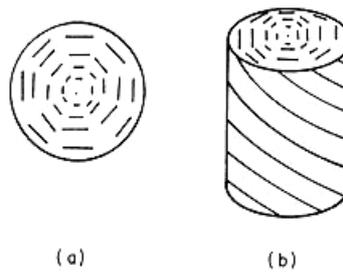


Fig. 1-3-1.2 藍相液晶分子於同一層中的排列方式 (a) 圓柱之上視圖，
(b) 圓柱之側視圖

相較於其它旋光物，藍相最獨特的是具有流體晶格特徵 (Fluid Lattice)：其中 BP I、II 具立方體對稱：BP I 為體心立方結構 (BCC)、BP II 則為簡單立方結構 (SC)，BP 晶格週期很小，大都在可見光範圍；BP III 則為等向性 (Amorphous, Isotropic)，又稱霧相 (Fog Phase)^[19-24]，無晶格特性如 Fig. 1-3-1.3 所示。

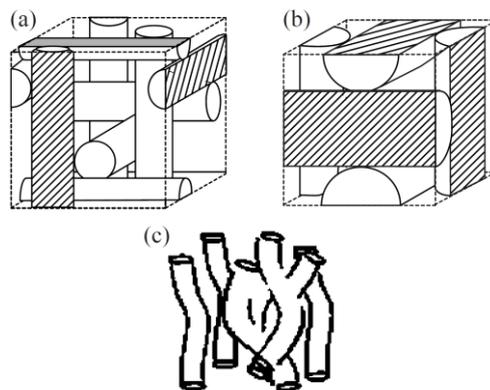


Fig. 1-3-1.3 (a) BP I、(b) BP II、(c) BP III 的晶格結構

1-3-2 藍相液晶特性

藍相液晶的溫度區間大致上是介於等方向液體 (Isotropic state) 與膽固醇相 (Chiral nematic phase) 之間，隨著溫度的升高可能出現三種不同藍相^[25-27]，由低溫至高溫依序為 BPI、BPII、BPIII。

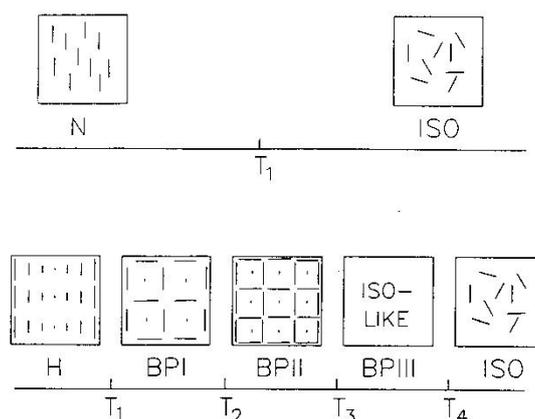


Fig.1-3-2.1 藍相的溫度區間，介於等方向液體與膽固醇相之間

不論是哪種藍相液晶，因為都是等方向性排列，所以在任意方向之晶格軸向性是一致的，因此也可視為是一種近似於isotropic的液晶相。但因藍相的溫度範圍過於狹窄(1-2°C)，故藍相的研究一直未受到重視。

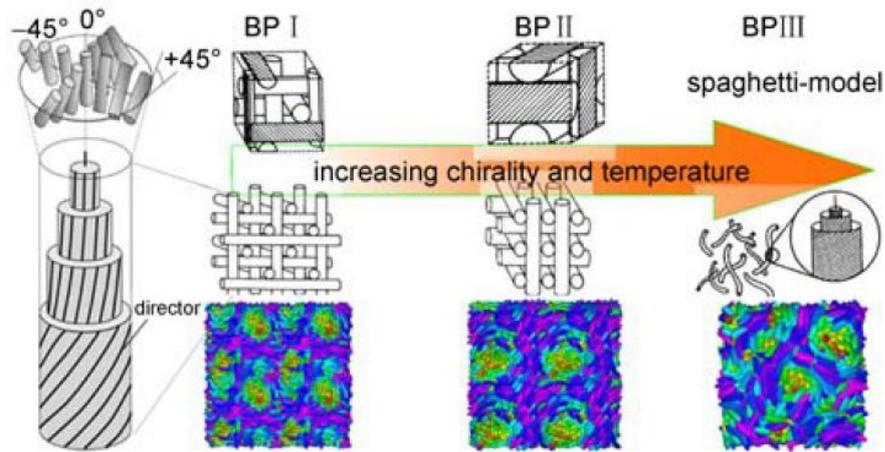


Fig.1-3-2.2 藍相分子排列及相態結構示意圖

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

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

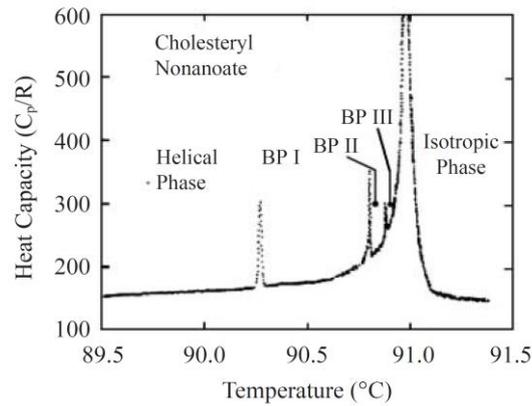


Fig. 1-3-2.3 狹窄的藍相溫度範圍

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

1-3-3 藍相液晶分子設計

在文獻的搜尋中我們可發現，要具有藍相的液晶分子大致上都具備幾個結構上的要素：(1) 有芳香環的硬端、(2) 旋光中心之軟端結構、(3) 側向極性等要素。在分子組成上，有單分子結構、雙分子(兩硬段中間以軟段相連)結構、或添加旋光材料 (chiral dopant) 等多樣化結構產生。

1-3-4 T 型藍相液晶分子

在日本Yoshizawa 團隊近幾年來的研究中，開發出多種T型 (T-shaped) 的藍相液晶分子 (如Fig. 1-3-4.1所示)，這系列的T型分子中最寬廣的藍相溫度範圍約13度^[28]，同時也對此材料做為顯示器的一些光電量測也做了些研究 (如Fig. 1-3-4.2所示)^[29]。

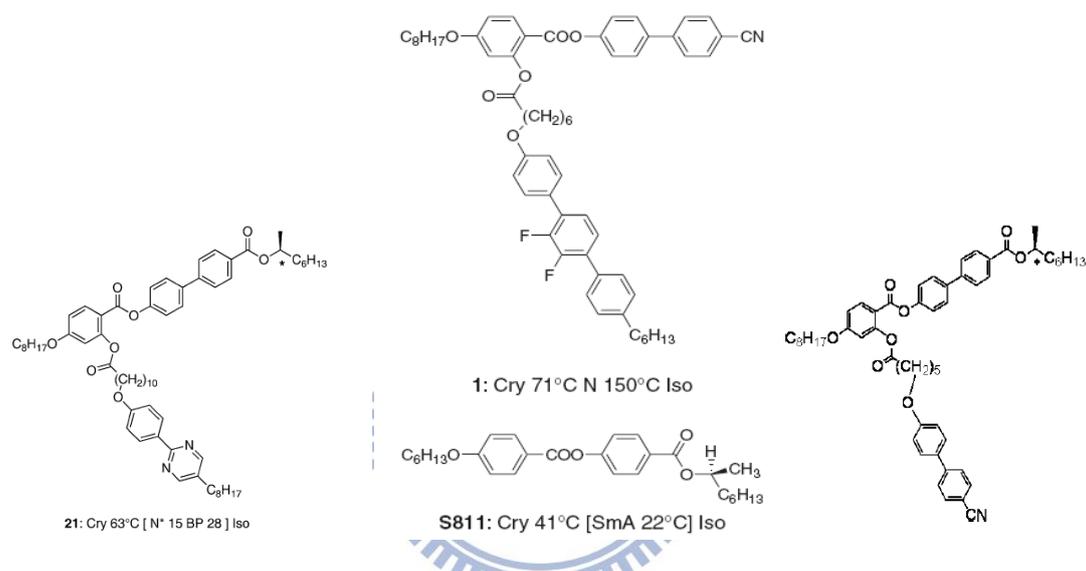


Fig. 1-3-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子

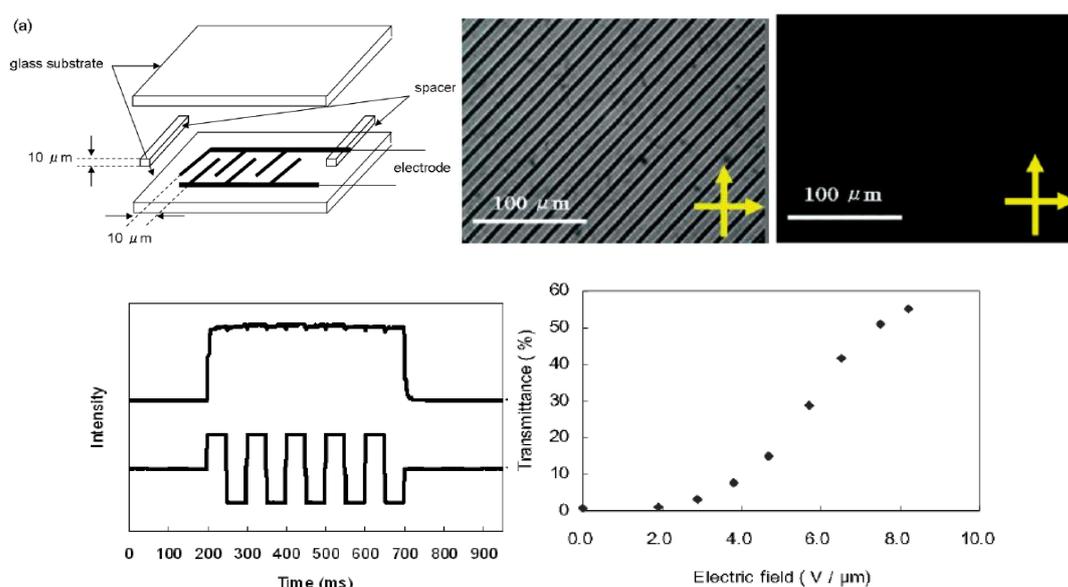


Fig. 1-3-4.2 T型藍相液晶分子之LCD模組顯示器光電量測

1-3-5 超分子藍相液晶

對超分子而言，由 Huai Yang 團隊所開發出的含旋光中心及側向極性氟的苯環酸分子^[30]，因其可以自身之氫鍵產生雙分子 (dimer) 結構當作旋光摻雜體 (chiral dopant)，再與具有 pyridyl 官能基分子以氫鍵方式組成不對稱的超分子結構，而當其 chiral dopant 與不對稱的超分子結構比例約 2:1 時，可以達到最寬廣的藍相液晶相溫度範圍，約為 23 度 (如 Fig. 1-3-5 所示)。即使以添加 S811 旋光摻雜體 (chiral dopant) 於此不對稱的超分子結構中，亦僅能擁有 15°C 藍相的液晶相溫度範圍。

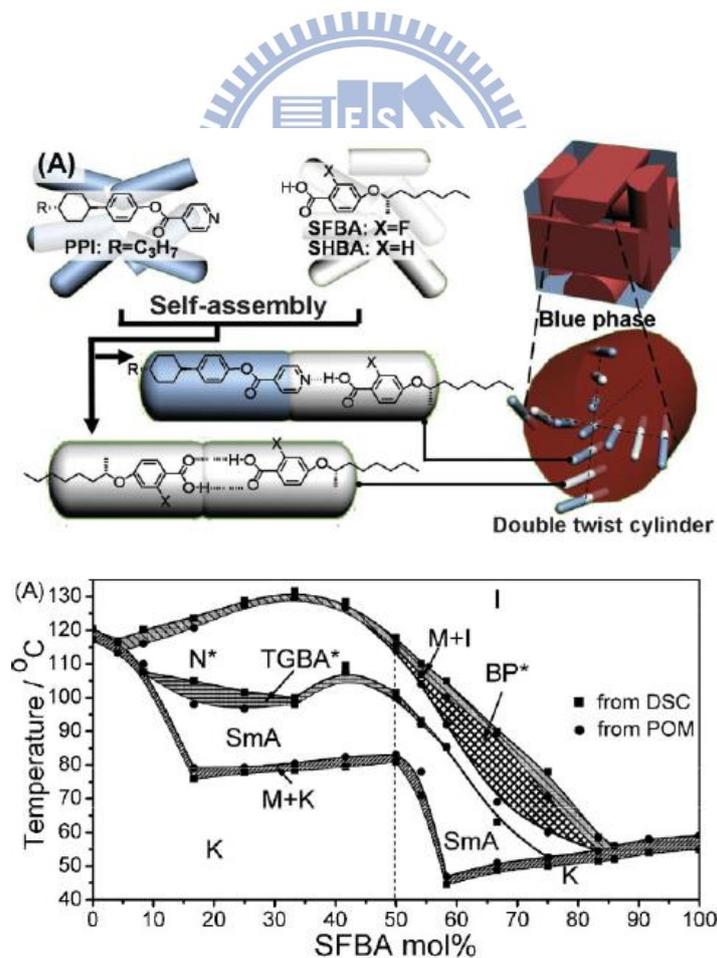


Fig. 1-3-5 具有藍相液晶相的超分子結構

1-3-6 彎曲型藍相液晶

Nakata 等人在不含藍相的掌性向列型液晶中加入一定量的非旋光性彎曲型液晶(P8PIMB)，意外的發現能夠誘導出藍相，添加一定量的旋光分子(MHPOBC)發現也能夠獲得藍相^[31]。但是添加非旋光性的棒狀型液晶(TBBA)卻無法誘導出藍相。

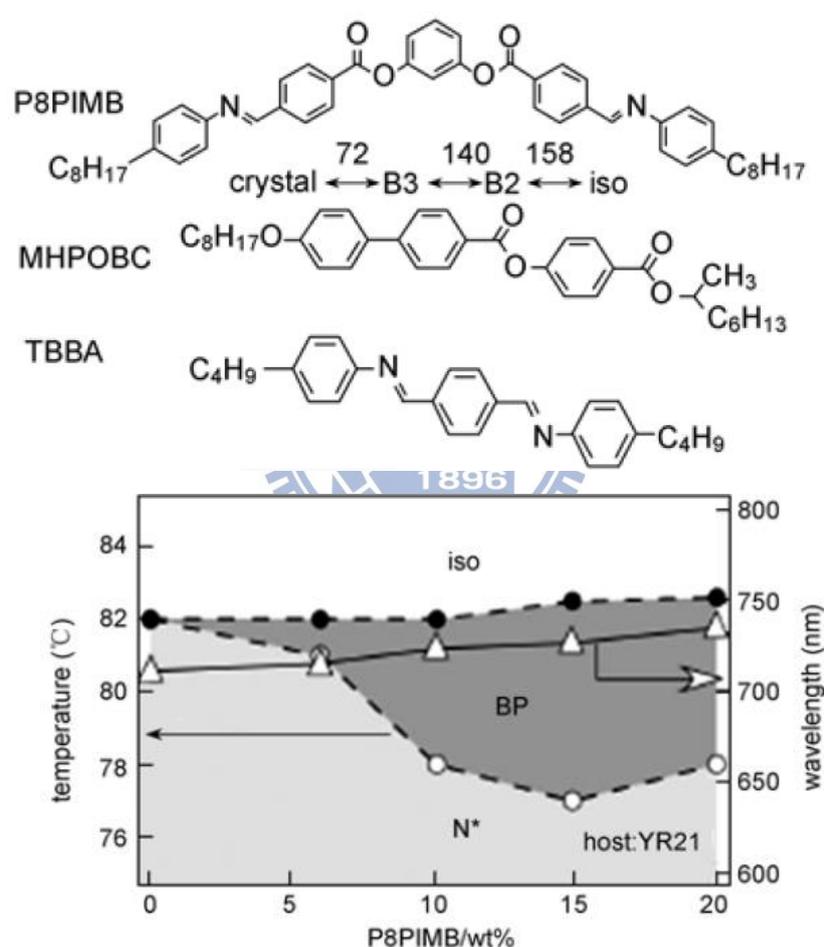


Fig.1-3-6.1 P8PIMB/YR21 二元相圖

Takezoe 和 Jákli 等人發現在彎曲型液晶分子(CIPbis10BB, S2141, S110)中加入高扭曲力(Twisting Power)的旋光分子(0.5~7wt% BDH1281)能獲得較寬廣的藍相溫度範圍，其中最寬能達 20°C^[32-33]。

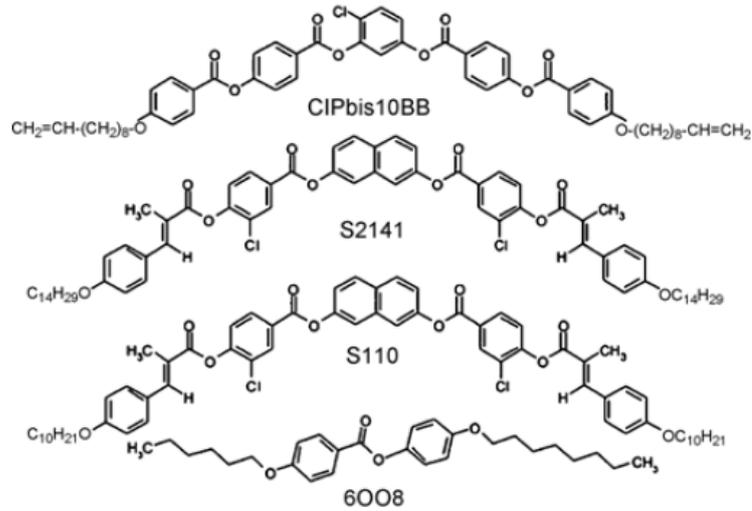


Fig.1-3-6.2 彎曲狀及棒狀液晶分子結構

Kikuchi^[34]也發現在彎曲狀液晶分子中添加高扭曲力的旋光分子，可以成功誘導出藍相，隨著旋光分子添加的比例不同，藍相的溫度範圍也不斷的變化，其中最寬到達 15°C 。

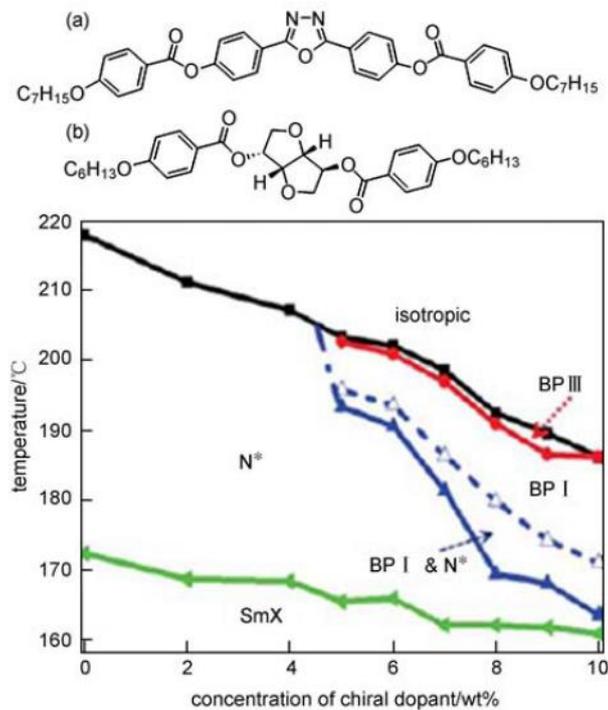


Fig.1-3-6.3 (a)彎曲狀分子 (b)旋光摻雜體 及其相圖

1-3-7 雙分子藍相液晶

針對雙分子 (dimer) 而言，一篇發表在 Nature 的文章^[35]充分顯示對稱雙分子 (symmetric dimer) 結構在藍相液晶溫寬的潛力，其藍相溫度範圍在添加 BDH1281 旋光摻雜體 (chiral dopant) 後可達約 40 度的溫度範圍 (如 Fig. 1-3-7.1 所示)。

而具有藍相液晶的不對稱雙分子 (asymmetric dimer) 結構也發表在最近的文獻^[36]，其單一成份的藍相的溫度範圍可達約 9.2 度(如 Fig. 1-3-7.2 所示)。

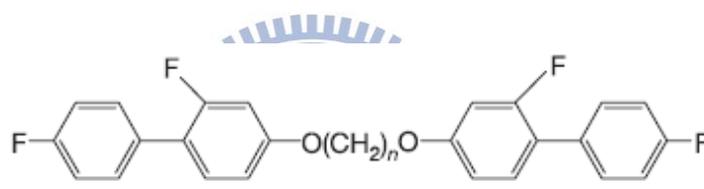


Fig.1-3-7.1 對稱雙分子 (symmetric dimer) 結構添加BDH1281旋光摻雜體 (chiral dopant) 後具有極寬廣(40°C)的藍相液晶相

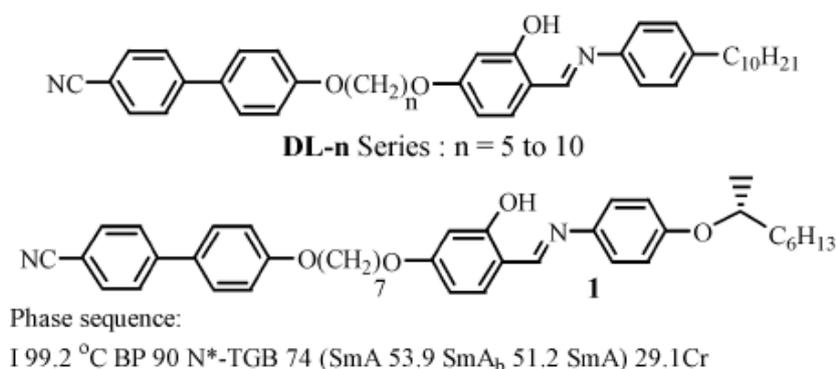


Fig.1-3-7.2 不對稱雙分子結構具有藍相液晶相

1-3-8 三分子藍相液晶

Yoshizawa 等人在研究聯萘二酚類 U 型三分子液晶^[37]時，觀察到溫度範圍達到 30°C 的藍相。但是由於該分子黏度較大以及各向介電常數較小，導致應答速度較慢。

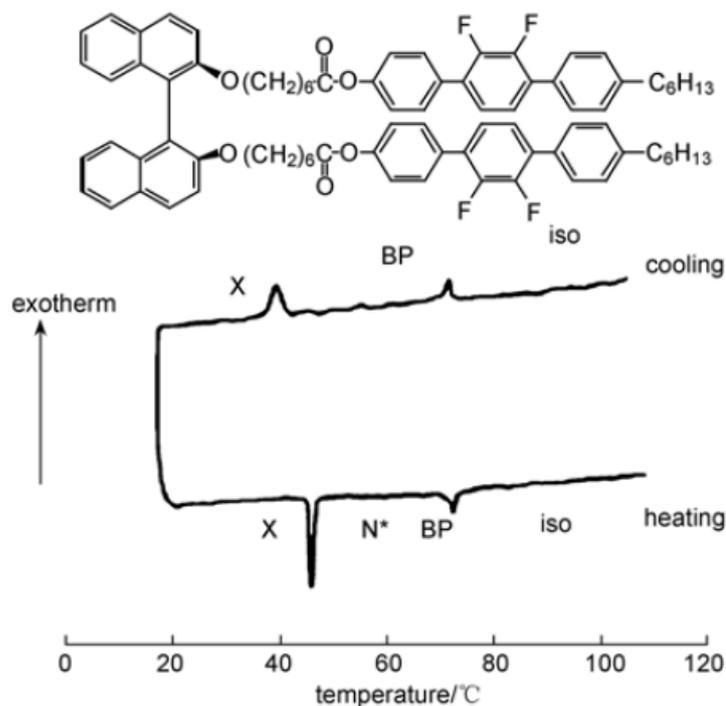


Fig.1-3-8 U 型藍相液晶分子結構及相圖

1-3-9 高分子網狀結構穩定藍相

對於利用添加不同比例的反應型單體在藍相溫度範圍內照光聚合，調配藍相液晶組成中適當比例的反應型單體、光起始劑、及旋光摻雜體 (chiral dopant)^[36]，利用照光聚合的方式可以將原本約 7 度的藍相溫度範圍擴充到大於 60 度以上的溫寬 (如 Fig. 1-3-9.1 所示)。

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

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

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

Fig.1-3-9.1 在藍相溫度範圍內照光聚合，可擴大藍相液晶溫度的範圍

使用高分子網狀結構擴大藍相溫度範圍，是由於高分子所形成的網狀結構可以穩固住藍相液晶的三維光子晶體結構，有相關研究指出在 FLC3B2C (Fig 1-3-9.2) 中加入雙官能基高分子 HDDA (Fig. 1-3-9.3) 控制溫度於藍相下進行高分子聚合反應，則藍相溫度可有效的擴張為 13.5 °C。

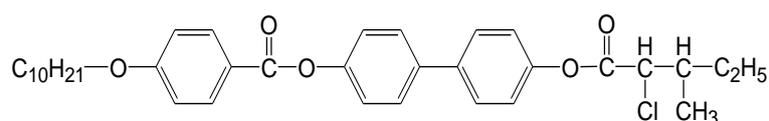


Fig. 1-3-9.2 FLC3B2C 結構

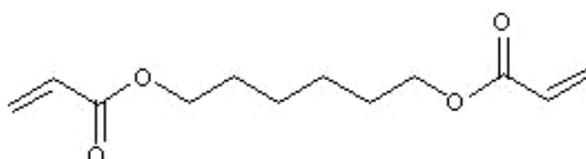


Fig. 1-3-9.3 HDDA 結構

一般使用此方法是藉著高分子結構控制液晶區域 (domain) 的凝聚結構及固定液晶排列方向，例如以高分子來固定藍相液晶；因為當高分子照光聚合後所形成的立體網狀結構 (crosslinked network) 時，高分子鏈可以穿過藍相液晶晶體結構中的 disclination line 藉此穩固住藍相液晶的液晶型態 (Fig 1-3-9.4)^[38]。

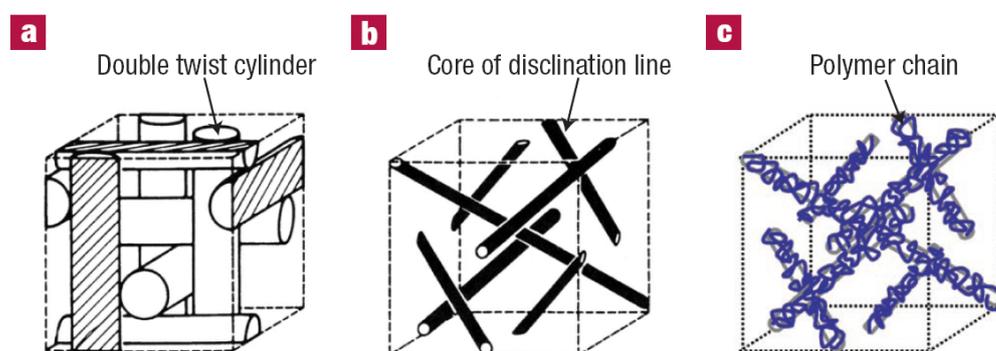


Fig 1-3-9.4 (a) 藍相液晶的三維光子晶體結構

(b) 藍相液晶晶體結構中的disclination line

(c) 高分子鏈穿過藍相液晶晶體結構中的disclination line

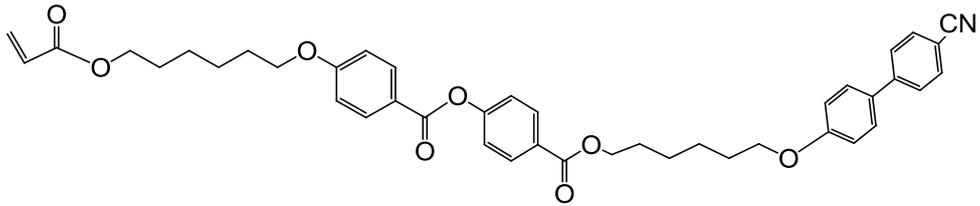
1-4 研究動機與分子設計

本實驗室過去成功合成出不對稱雙分子液晶，兩端棒狀硬段以 6 個碳鏈連接酯基和醚基而側邊則以 7 個碳鏈連接，總碳鏈數為奇數，使其具有與彎曲型液晶相似之結構。再由內部引入旋光中心或外部混摻旋光分子，皆可誘導出藍相，但缺點是其藍相溫寬偏窄的問題。

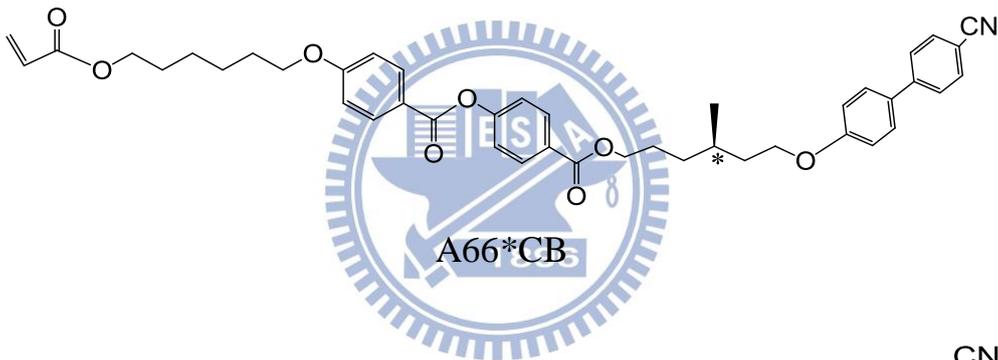
為了解決以上問題，我們利用具有壓克力基的小分子照光聚合成

高分子以穩定藍相，嘗試拉長藍相的溫寬，並且比較結構類似的高分子是否相容性較好，而使藍相更易誘導出且溫寬長。

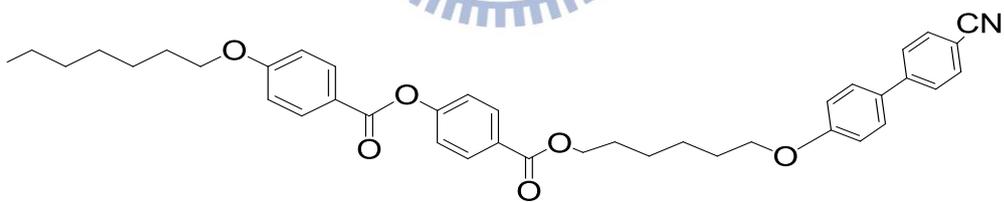
不對稱雙分子



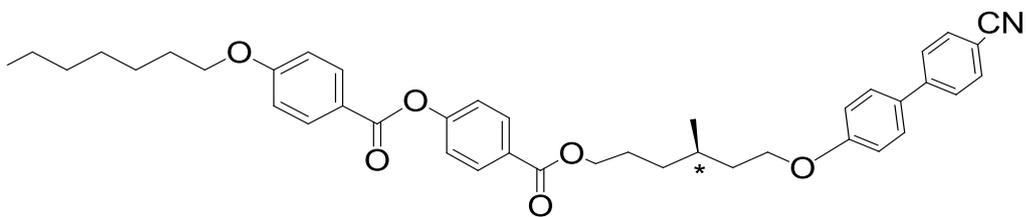
A66CB



A66*CB



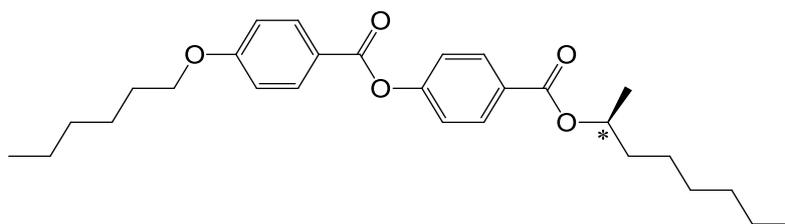
76CB



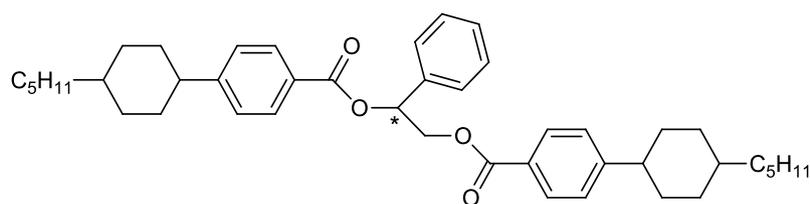
76*CB

Fig.1-4.1 不對稱雙分子結構

Chiral Dopant



S811



ZLI-4572

Fig.1-4.2 旋光摻雜體結構





第二章 實驗部份

2-1 實驗藥品

實驗所需之化學試劑如下（依英文字母排列）：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate (K_2CO_3)	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide (KOH)	500 g	SHOWA
Sodium hydroxide (NaOH)	500 g	SHOWA
Potassium iodide (KI)	500 g	SHOWA
Hydrochloric acid (HCl)	2.5 L	Fisher Scientific
Magnesium sulfate anhydrous ($MgSO_4$)	1 Kg	SHOWA
Palladium (10%)/activated carbon (10% Pd-C)	10 g	Alfa Aesar
Celite 545	500 g	SHOWA
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	100 g	Fluka
4-(Dimethylamino)pyridine, 99% (DMAP)	100 g	Alfa Aesar
Sulfuric acid (H_2SO_4)	2.5 L	Aldrich
Acryloyl chloride	250 g	Alfa Aesar
<i>N,N'</i> -dimethylaniline	25 ml	TCI
Triphenyl phosphine, 99% (PPh_3)	1 Kg	ACROS
Benzyl 4-hydroxybenzoate	100 g	Aldrich
Methyl-4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
(S)-(+)-2-Octanol	5 g	Alfa Aesar
(S)-(-)- β -Citronellol	100g	SAFC
Carbon tetrabromide, 98% (CBr_4)	100g	Alfa Aesar
4-Cyano-4'-hydroxybiphenyl	25g	TCI
1,6-Hexanediol	1000g	Lancaster

Sodium borohydride (NaBH ₄)	100g	Alfa Aesar
Sodium carbonate (Na ₂ CO ₃)	500g	Aldrich

Table. 2-1.1 實驗藥品清單

實驗所需之溶劑種類如下（依英文字母排列）：

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

Table. 2-1.2 實驗溶劑清單

★無水之 THF 以金屬鈉乾燥；無水之 CH₂Cl₂ 則以 CaH₂ 乾燥，使用前再煮沸蒸餾而得。

2-2 實驗儀器

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

型號：Burker AC-300 型

檢驗方法：將待測 sample 溶於 *d*-solvent 中，利用所測得 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 *d*-solvent 值為內標 (CDCl_3 , ^1H : $\delta = 7.26$ ppm, ^{13}C : $\delta = 77$ ppm)。s 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

2、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型

由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

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

型號：LEICA DMLP

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

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品，秤重在2.0~5.0 mg之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。Krigbaum 根據液晶聚合物的焓值(enthalpy)而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在 0.35~0.85 kcal/mol，而層列型液晶焓值在1.5~5.0 kcal/mol 間，但這些數值也只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其它儀器，例如：偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射等。

5、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

6、加熱台 (Hot Plate)

型號：Corning PC-420D

7、高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

8、超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

9、真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

型號：BRANSON 521Q

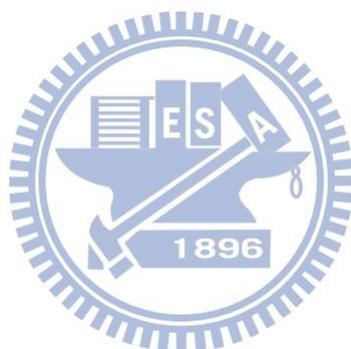
10、真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

11、UV Crosslinkers

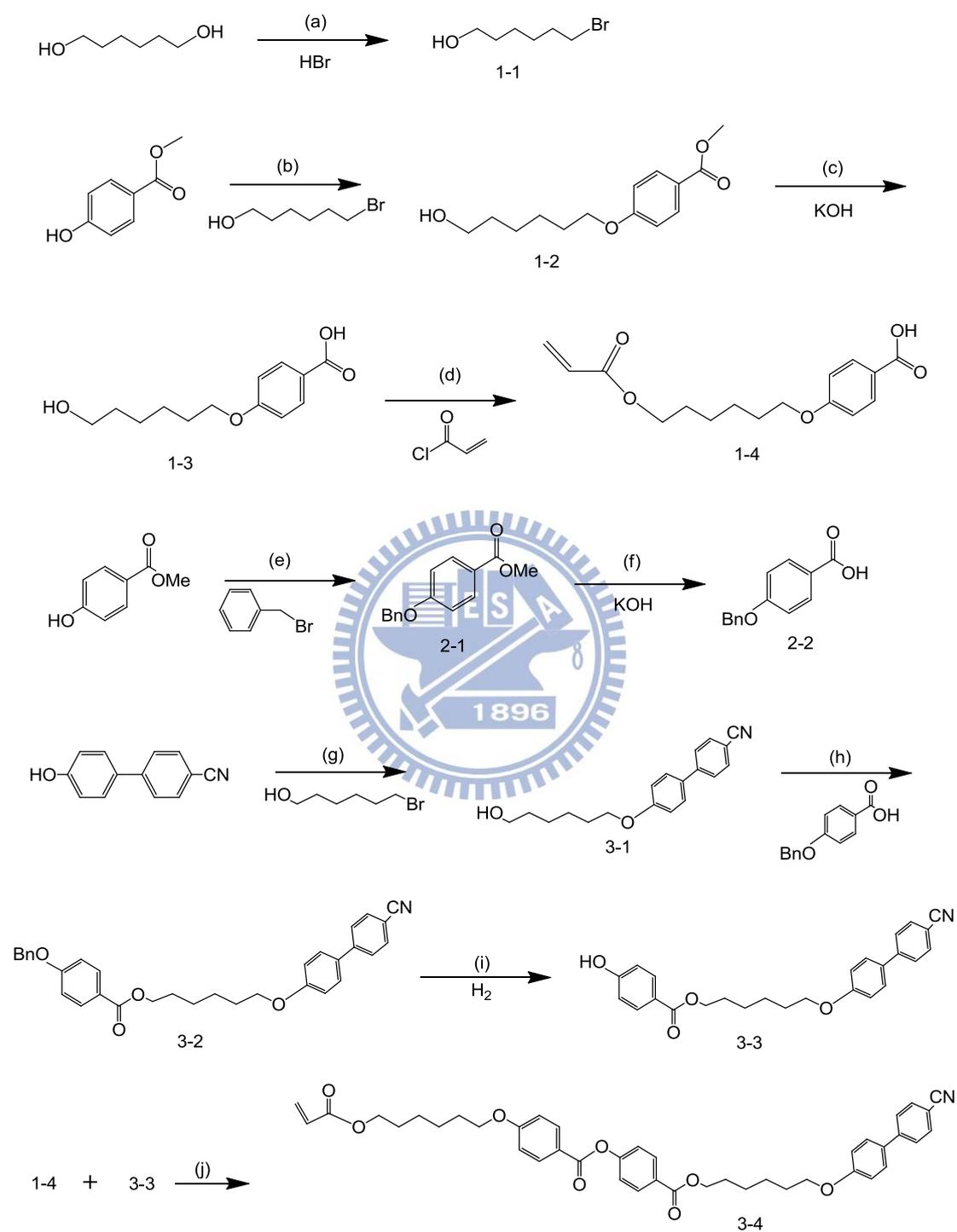
型號：CL1000

Energy : x 100 $\mu\text{J} / \text{cm}^2$



2-3 合成流程

Scheme I

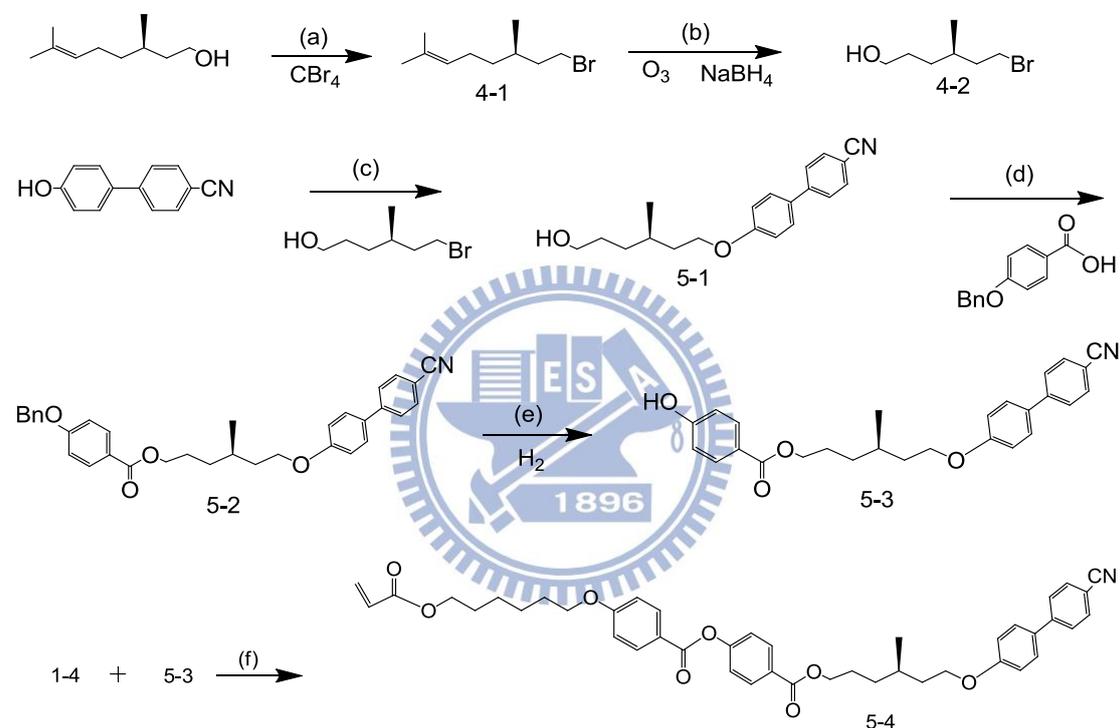


Reagent : (a) toluene, reflux (b) K_2CO_3 , KI, acetone, reflux (c)

methanol, reflux (d) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol,

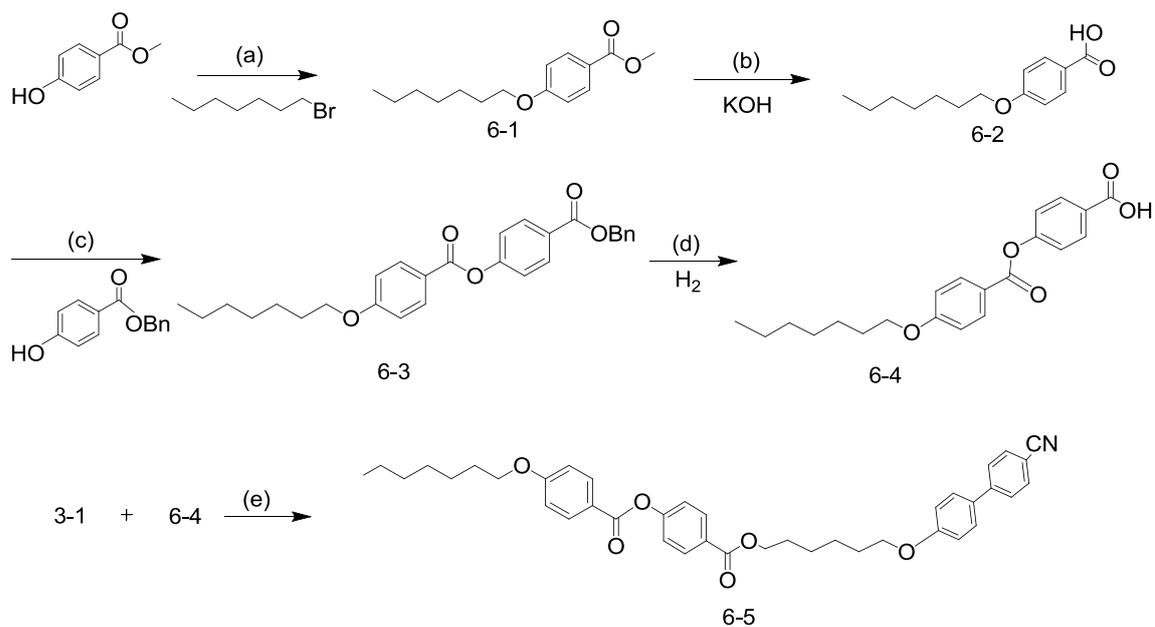
N,N' -dimethylaniline (DMA), 1,4-Dioxane, reflux (e) K_2CO_3 , KI, acetone, reflux (f) methanol, reflux (g) K_2CO_3 , KI, acetone, reflux (h) DCC, DMAP, DCM, r.t (i) 10% wt Pd-C, THF, r.t (j) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, DCC, DMAP, DCM, r.t

Scheme II



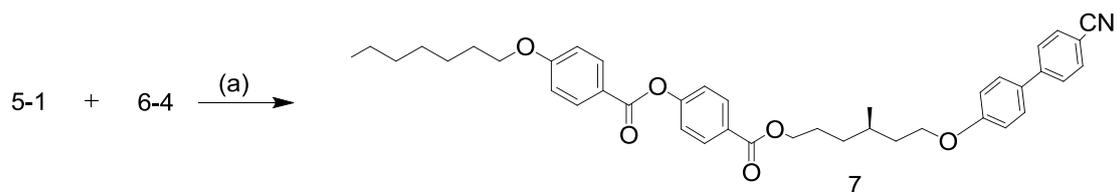
Reagent : (a) PPh_3 , DCM, $0^\circ C$ (b) methanol, $-15^\circ C$ (c) K_2CO_3 , KI, acetone, reflux (d) DCC, DMAP, DCM, r.t (e) 10% wt Pd-C, THF, r.t (f) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, DCC, DMAP, DCM, r.t

Scheme III



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

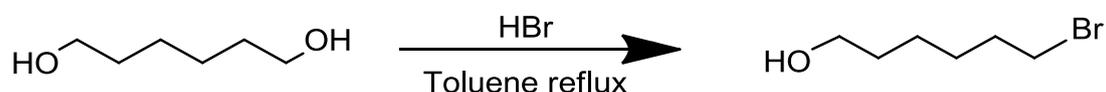
Scheme IV



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

2-4 合成步驟

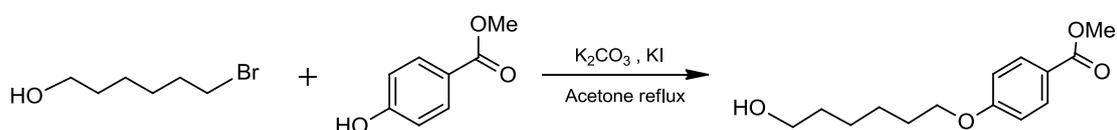
6-bromohexan-1-ol, 1-1



將化合物 hexane-1,6-diol (10 g, 84.67 mmol) 置於 500mL 圓底燒瓶中，加入 300 mL Toluene 做為溶劑，攪拌後加熱迴流蒸餾除水後再緩慢的滴入 HBr (8.12 g, 101.6 mmol)，持續蒸餾除水確保水都除去後再補入適量的 Toluene，反應約 16 小時，運用 TLC 片點片確認反應。以迴旋濃縮除去溶劑，再用 H₂O 和 EA 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮去除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 EA:Hexane = 1:5 體積比)，迴旋濃縮得透明液體。產率 97%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.59 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 3.37 (t, J=6.9Hz, 2H, -CH₂Br), 1.83-1.36 (m, 8H, -CH₂)

methyl 4-((6-hydroxyhexyl)oxy)benzoate, 1-2

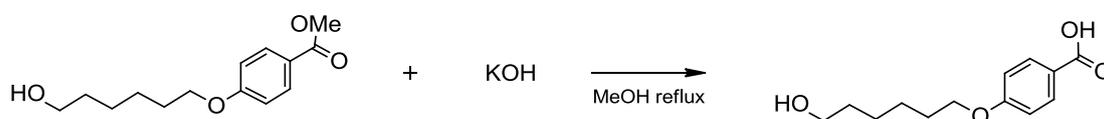


將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 200 mL acetone 攪拌溶解，再加入 K₂CO₃ (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，然後慢慢滴入化合物 1-1 (7.14 g, 39.4 mmol) 加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶

劑，再用 H₂O 和 EA 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮去除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 EA:Hexane = 1:3 體積比)，得到純白色固體，產率 90%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.87 (d, J=9Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, J=9Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 3.88(s, 3H, -OCH₃), 3.66 (t, J=6.1Hz, 2H, -OCH₂), 1.86-1.46 (m, 8H, -CH₂)

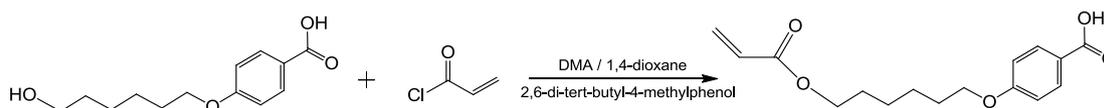
4-((6-hydroxyhexyl)oxy)benzoic acid, 1-3



將化合物 1-2 (3 g, 11.89 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 200 mL MeOH 攪拌溶解，將 KOH (4.67 g, 83.23 mmol) 溶於 20 mL H₂O 中倒入，加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑。倒入 200 mL H₂O，慢慢滴入鹽酸，有白色固體析出，直到 pH 值約為 3，靜置半小時，過濾得白色固體。將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d) : δ (ppm) 7.87 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 4.02 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 3.66 (t, J=6.1Hz, 2H, -OCH₂), 1.75-1.42 (m, 8H, -CH₂)

4-((6-(acryloyloxy)hexyl)oxy)benzoic acid, 1-4



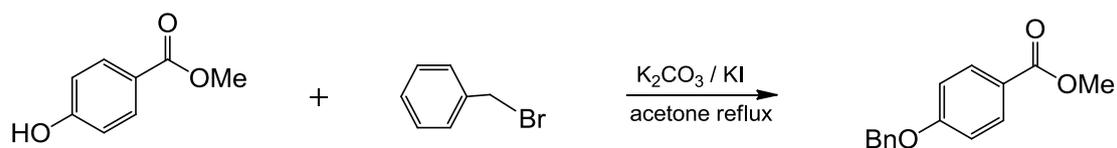
將化合物 1-3 (5 g, 20.98 mmol) 和少許抑制劑

2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 置於 250 mL 雙頸瓶，在氮氣系統下，

進行抽灌氮氣三次；然後，打入適量溶劑1,4-dioxane；在室溫下，打入 N,N'-dimethylaniline (DMA) (3.45 mL, 27.16 mmol)，約半小時後，在冰浴下慢慢滴入 acryloyloxy chloride (2.56 mL, 31.6 mmol)。加熱迴流至 55 °C；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應，要是不夠再補打DMA及 acryloyloxy chloride。冷卻至室溫，在冰浴下加入冰水，固體析出。過濾後取固體，利用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 DCM)，得到純白色固體，產率 70%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d) : δ (ppm) 7.84 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 6.97 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 6.30 (d, J=6.3Hz, H, -CH), 6.14 (t, J=6.3Hz, H, -CH), 5.91 (d, J=6.3Hz, H, -CH), 4.11-3.99 (m, 4H, -OCH₂), 1.76-1.42 (m, 8H, -CH₂)

methyl 4-(benzyloxy)benzoate, 2-1

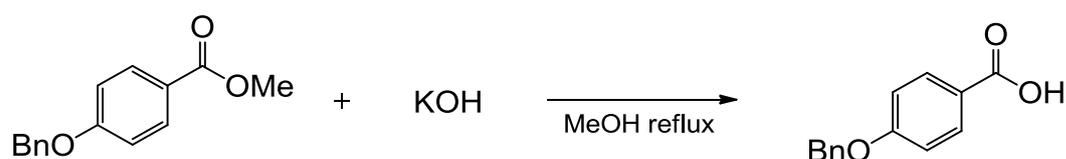


將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (3 g, 19.71 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 200 mL acetone 攪拌溶解，再加入 K₂CO₃(8.25 g, 59.74mmol) 和少許 KI，然後慢慢滴入化合物 1-(bromomethyl)benzene (4.1 g, 23.66 mmol) 加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑，再用 H₂O 和 EA 萃取，

取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮去除溶劑。最後用 Hexane 去沖洗過濾，得到純白色固體，產率 75%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : δ (ppm) 8.1 (t, $J=4.3\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44-7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.8 (d, $J=4.3\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 5.0 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 3.89(s, 3H, $-\text{OCH}_3$)

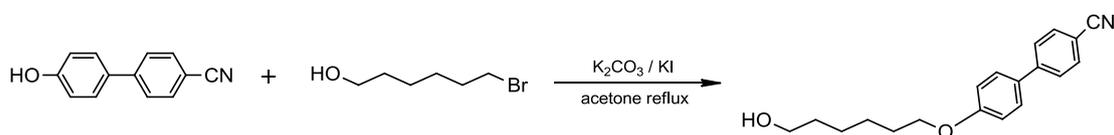
4-(benzyloxy)benzoic acid , 2-2



將化合物 2-1 (3 g, 12.38 mmol) 置於 500mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL MeOH 攪拌溶解，將 KOH (4.52g, 80.49mmol) 溶於 20 mL H_2O 中倒入，加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，倒入 250 mL H_2O ，慢慢滴入鹽酸，有白色固體析出，直到 PH 值約為 3，過濾得白色固體。將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 85%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d) : δ (ppm) 8.1 (t, $J=4.3\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.44-7.28 (m, 5H, Ar-H), 6.8 (d, $J=4.3\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 5.0 (s, 2H, $-\text{CH}_2$)

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



將化合物 4'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (5g, 25.62mmol)、 K_2CO_3 (11g, 79.77mmol)和少許 KI 置於 500mL 原底燒瓶中，加入 200 mL acetone 加熱迴流攪拌 1 小時，加入化合物 1-1

(4.15g, 29.41mmol), 反應約 18 小時, 溶液由透明淡黃轉為黃色混濁, 以 TLC 片確認反應。冷卻至室溫, 迴旋濃縮移除溶劑, 再用 H₂O 和 EA 萃取, 取有機層加入 MgSO₄ 除水, 迴旋濃縮去除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 EA:Hexane = 1:3 體積比), 得淡黃色固體, 產率 70%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.80 (t, J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.67 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.02 (d, J=9Hz, 2H, Ar-H), 4.00 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 3.37(t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 1.72-1.33 (m, 8H, -CH₂)

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

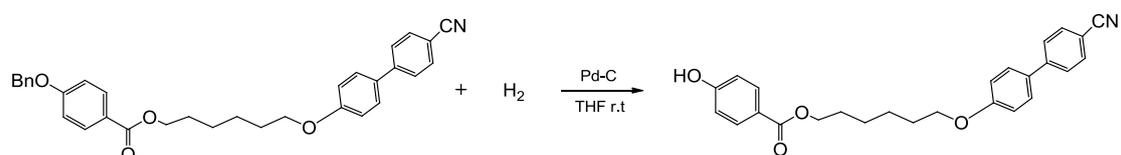
3-2



取化合物 3-1 (5g, 16.93mmol) 與 2-2 (4.64g, 20.33mmol) 以及催化劑 DMAP (0.41g, 3.36mmol) 置於 500mL 雙頸瓶中, 預抽真空一小時, 在氮氣系統下, 進行抽灌動作三次。加入 200 mL dry DCM 攪拌, 再加入 DCC (17.5g, 84.82mmol), 於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物, 以 CH₂Cl₂ 洗滌, 再迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 DCM:Hexane = 2:1 體積比), 得到白色固體。產率 57%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.87-7.76 (m, 6H, Ar-H), 7.67 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.44-7.32 (m, 5H, Ar-H), 7.10-7.01 (m, 4H, Ar-H), 5.0 (s, 2H, -CH₂), 4.23 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 4.02(t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 1.72-1.25 (m, 8H, -CH₂)

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

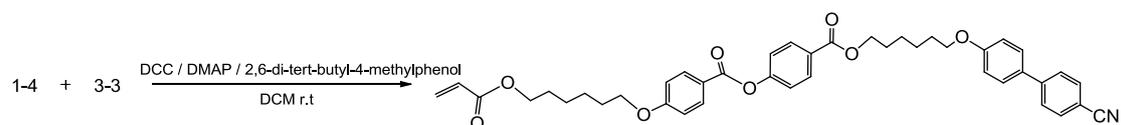


將化合物 3-2 (3g, 5.93mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd-C (0.3g) 催化劑，攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 12 小時。以 TLC 片點片確認反應。以 Celite 過濾 Pd-C 再以 THF 洗滌，濃縮乾燥。最後運用 Hexane/DCM 再結晶，過濾烘乾得白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ (ppm) : 7.87-7.76 (m, 6H, Ar-H), 7.67 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.02 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 6.80 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.19 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.01 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 1.72-1.25 (m, 8H, $-\text{CH}_2$)

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

4-((4-((6-(acryloyloxy)hexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, 3-4



取化合物 1-4 (1.68g, 5.75mmol) 與 3-3 (2g, 4.81mmol) 和抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (0.02g, 0.1mmol) 以及催化物 DMAP (0.12g, 0.98mmol) 置於 500mL 雙頸瓶中，預抽真空一小時，在氫氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 200 mL dry DCM 攪拌，再加入

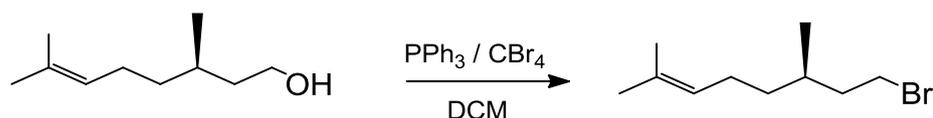
DCC (4.96g, 24.04mmol)，於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片
確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM
萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica
gel 管柱層析純化(沖提液 DCM)，得到白色固體。最後用 DCM 與
Methanol 再結晶。產率 60%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.13-8.08 (m, 4H, Ar-H), 7.65 (t,
 $J=6.7\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.51 (d, $J=8.7\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.25 (t, $J=4.3\text{Hz}$, 6H,
Ar-H), 7.00-6.95 (m, 4H, Ar-H), 6.44-6.37 (m, 1H, CH), 6.13 (t,
 $J=13.9\text{Hz}$, 1H, CH), 5.84-5.80 (m, 1H, Ar-H), 4.35 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 2H,
- OCH_2), 4.18 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 2H, - OCH_2), 4.08-4.00 (m, 4H, - OCH_2),
1.87-1.53 (m, 16H, - CH_2)

EA for $\text{C}_{42}\text{H}_{43}\text{NO}_8$ (689.79) Calcd : C%=73.13 H%=6.28 N%=2.03

Found : C%=72.80 H%=6.26 N%=1.93

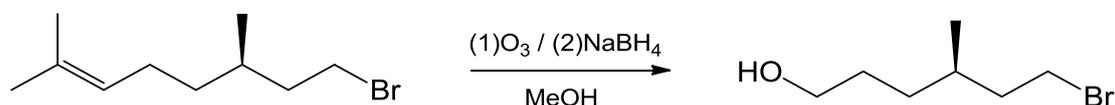
(S)-8-bromo-2,6-dimethyloct-2-ene, 4-1



將(S)-3,7-dimethyloct-6-en-1-ol (5g, 64.04mmol)、 CBr_4 (23g,
70.18mmol)置入 500mL 圓底燒瓶中，加入 250 mL dry DCM 溶解攪
拌，取 PPh_3 (20g, 76.84mmol)溶於 30 mL DCM 在冰浴下慢慢滴入，
反應維持在 0°C 2 小時，靜置室溫 2 小時，用 TLC 片點片確認反應，
迴旋濃縮去除溶劑得澄色液體。最後用 silica gel 管柱層析純化(沖提
液 Hexane)，得到透明液體。產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 5.22 (t, 1H, -C-H), 3.43 (t, 2H, - CH_2Br), 2.30-1.52 (m, 9H, - CH_2 , -CH), 1.02(d, $J=6.2\text{Hz}$, 3H, - CH_3)

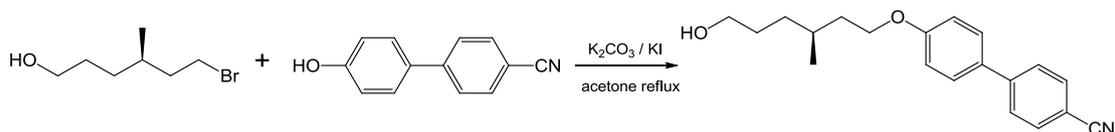
(S)-6-bromo-4-methylhexan-1-ol, 4-2



將化合物 4-1 (5g, 22.93mmol) 置於 250mL 圓底燒瓶中，加入 100 mL MeOH 溶解，溫度維持在 -15°C 通入 O_3 ，反應約 30 分鐘，溶液由透明轉淡黃，以 TLC 片點片確認反應。將 NaBH_4 (0.88g, 22.93mmol) 溶於 20 mL MeOH 中倒入此時溶液變為透明，靜置室溫攪拌 2 小時。加入 40g 冰塊與 3 mL H_2SO_4 ，以 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水。最後用 silica gel 管柱層析純化(沖提液 EA:Hexane = 1:5 體積比)，得透明液體。產率 55%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3.62 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 2H, - OCH_2), 3.48-3.35 (m, 2H, - CH_2Br), 1.91-1.16 (m, 7H, - CH_2), 0.90 (d, $J=6.4\text{Hz}$, 3H, - CH_3)

(S)-4'-((6-hydroxy-3-methylhexyl)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile, 5-1



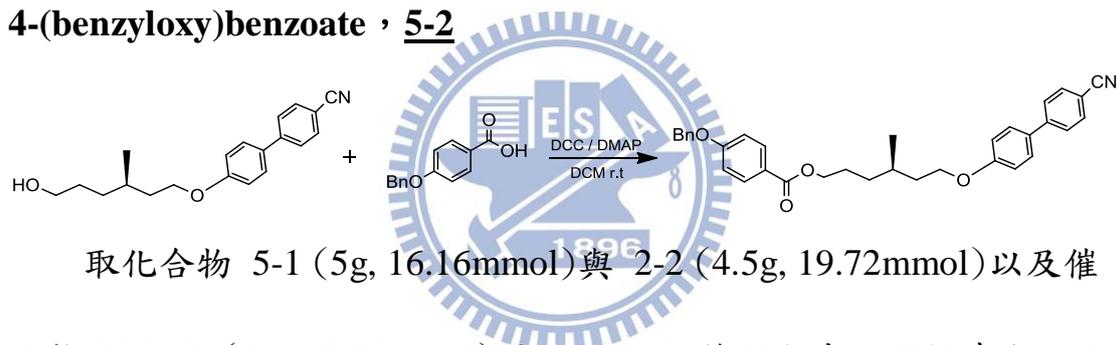
將化合物 4'-hydroxy-[1,1'-biphenyl]-4-carbonitrile (4g, 20.5mmol)、 K_2CO_3 (8.8g, 31.9mmol) 和少許 KI 置於 500mL 原底燒瓶中，加入 200 mL acetone 加熱迴流攪拌 1 小時，加入化合物 4-2 (4.8g,

24.74mmol)，反應約 16 小時，反應結束後溶液由透明淡黃轉為黃色混濁，以 TLC 片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑，再用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 EA:Hexane = 1:3 體積比)，得黃色固體，產率 74%。

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

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

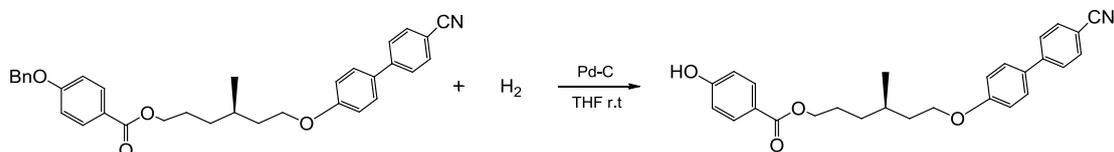
4-(benzyloxy)benzoate, 5-2



取化合物 5-1 (5g, 16.16mmol) 與 2-2 (4.5g, 19.72mmol) 以及催化劑 DMAP (0.4g, 3.27mmol) 置於 500mL 雙頸瓶中，預抽真空一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 200 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (17g, 82.39mmol)，於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH₂Cl₂ 洗滌，再迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 DCM:Hexane = 2:1 體積比)，得到白色固體。產率 60%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.99-7.61 (m, 6H, Ar-H), 7.53-7.50 (m, 2H, Ar-H), 7.42-7.36 (m, 5H, Ar-H), 6.99-6.95 (m, 4H, Ar-H), 5.09 (s, 2H, -CH₂), 4.29 (t, J=6.6Hz, 2H, -OCH₂), 4.02(t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂), 1.85-1.25 (m, 7H, -CH₂), 1.00 (d, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

**(S)-6-((4'-cyano-[1,1'-biphenyl]-4-yl)oxy)-4-methylhexyl
4-hydroxybenzoate, 5-3**

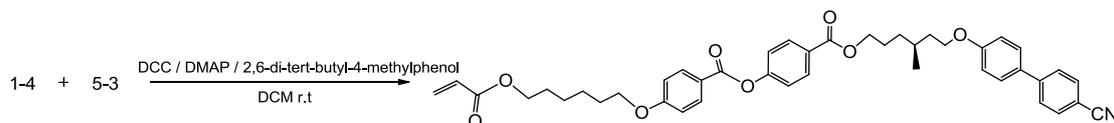


將化合物 5-2 (3g, 5.77mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，以 150 mL 的 THF 溶解，加入 10% Pd-C (0.3g) 催化劑，攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 12 小時。以 TLC 片點片確認反應。以 Celite 過濾 Pd-C 再以 THF 洗滌，濃縮乾燥。最後運用 Hexane/DCM 再結晶，過濾烘乾得白色固體，產率 75 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.99-7.60 (m, 6H, Ar-H), 7.53-7.50 (m, 2H, Ar-H), 6.99-6.82 (m, 4H, Ar-H), 4.29 (t, $J=6.6\text{Hz}$, 2H, - OCH_2), 4.04 (t, $J=5.2\text{Hz}$, 2H, - OCH_2), 1.85-1.25 (m, 7H, - CH_2), 1.00 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 3H, - CH_3)

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

4-((4-((6-(buta-1,3-dien-2-yloxy)hexyl)oxy)benzoyl)oxy)benzoate, 5-4



取化合物 1-4 (1.64g, 5.61mmol) 與 5-3 (2g, 4.65mmol) 和抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (0.02g, 0.1mmol) 以及催化物 DMAP (0.12g, 0.98mmol) 置於 500mL 雙頸瓶中，在氫氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 200 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (4.8g,

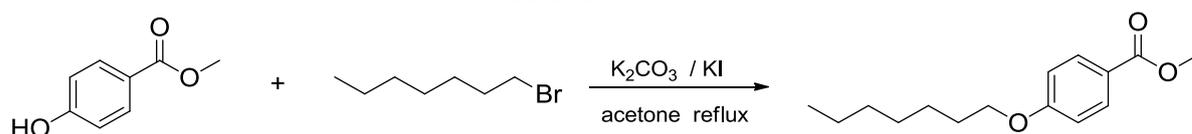
23.26mmol), 於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物, 以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取, 取有機層加入 MgSO_4 除水, 迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 DCM), 得到白色固體。最後用 DCM 與 Methanol 再結晶。產率 60%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.12-8.07 (m, 4H, Ar-H), 7.64 (d, $J=2.4\text{Hz}$, 4H, Ar-H), 7.51 (t, $J=4.5\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 7.25-7.22 (m, 6H, Ar-H), 6.99-6.95 (m, 4H, Ar-H), 6.44-6.37 (m, 1H, CH), 6.17-6.08 (m, 1H, CH), 5.84-5.80 (m, 1H, Ar-H), 4.34 (t, $J=6.4\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.19 (d, $J=6.6\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 4.16-4.04 (m, 4H, $-\text{OCH}_2$), 1.87-1.50 (m, 15H, $-\text{CH}_2$), 1.01 (d, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

EA for $\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{NO}_8$ (703.82) Calcd : C%=73.38 H%=6.44 N%=1.99

Found : C%=73.06 H%=6.46 N%=1.90

methyl 4-(heptyloxy)benzoate, 6-1

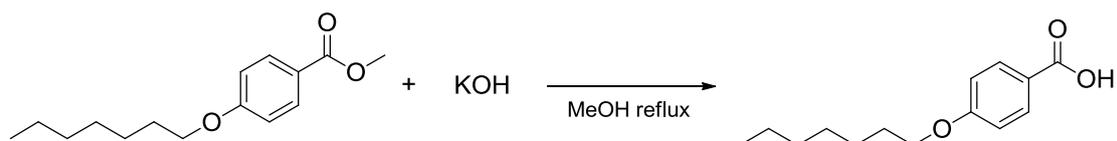


將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5g, 32.9mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內, 加入 150mL acetone 攪拌溶解, 再加入 K_2CO_3 (13.6g, 98.6mmol) 和少許 KI, 然後慢慢滴入 1-bromohexane (8.13g, 49.3mmol) 加熱迴流, 以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫, 迴旋濃縮移除溶劑, 再用 H_2O 和 EA 萃取, 取有機層加入 MgSO_4 除水, 迴旋濃縮去除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液

EA:Hexane = 1:5 體積比)，得到純白色固體，產率 80%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.95 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 6.87 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 3.98 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.86 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$), 1.77-1.24 (m, 10H, $-\text{CH}_2$), 0.86 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

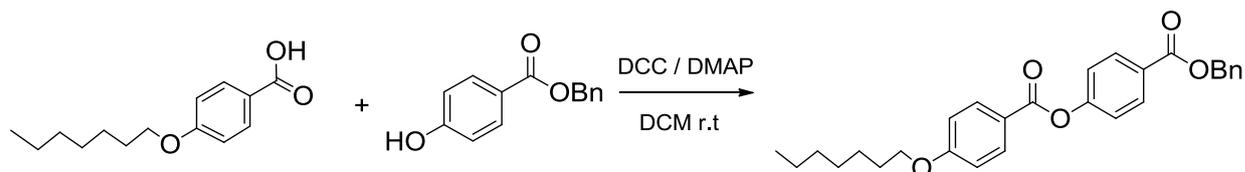
4-(heptyloxy)benzoic acid, **6-2**



將化合物 6-1 (3.68g, 15.6mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 200 mL MeOH 攪拌溶解，將 KOH (2.5g, 44.67mmol) 溶於 20mL H_2O 中倒入，加熱迴流，以 TLC 片點片確認反應。冷卻至室溫，迴旋濃縮移除溶劑。倒入 200mL H_2O ，慢慢滴入鹽酸，有白色固體析出，直到 PH 值約為 3，靜置半小時，過濾得白色固體。將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 90%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) : δ (ppm) 7.85 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 6.98 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, Ar-H), 4.01 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2$), 1.74-1.66 (m, 10H, $-\text{CH}_2$), 0.84 (t, $J=6.3\text{Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$)

benzyl 4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, **6-3**



將化合物 6-2 (5g, 21mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (4g,

17.5mmol)、以及催化劑 DMAP (0.33g, 2.65mmol), 置於 500 mL 雙頸瓶內, 預先抽真空約一小時, 在氮氣系統下, 進行抽灌動作至少三次。加入 250 mL dry DCM 攪拌, 再加入 DCC (7.25g, 35mmol), 於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物 dicyclohexylurea (DCU), 以 DCM 洗滌。再用 H₂O 和 DCM 萃取, 取有機層加入 MgSO₄ 除水, 迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 DCM), 得到白色固體, 產率 85%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 5.36 (s, 2H, -OCH₂), 4.10 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂), 1.41-1.25 (m, 8H, -CH₂), 0.86 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃).

4-(4-(heptyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, 6-4



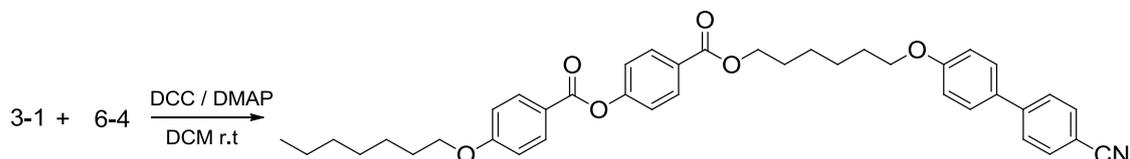
將化合物 6-3 (10g, 22 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內, 以 300 mL 的 THF 溶解, 加入 10% wt Pd-C (1 g) 催化劑, 攪拌均勻, 在氮氣系統下, 反應 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。以 Celite 過濾 Pd-C 再以 THF 洗滌, 濃縮乾燥。最後運用 Hexane/DCM 再結晶, 過濾烘乾得白色固體, 產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.35-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, J=8.4Hz, 2H, Ar-H), 4.05 (t, J=6.3Hz, 2H, -OCH₂),

1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂), 1.41-1.25 (m, 8H, -CH₂), 0.86 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃).

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

4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 6-5



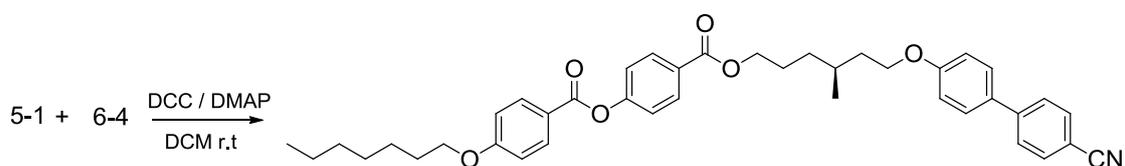
取化合物 3-1 (2g, 6.47mmol) 與 6-4 (2.77g, 7.78mmol) 以及催化物 DMAP (0.12g, 0.98mmol) 置於 500mL 雙頸瓶中，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 150 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (4g, 19.39mmol)，於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH₂Cl₂ 洗滌。再用 H₂O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化(沖提液 DCM)，得到白色固體。最後用 DCM 與 Methanol 再結晶。產率 67%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.11 (t, J=8.8Hz, 4H, Ar-H), 7.81 (t, J=8.9Hz, 4H, Ar-H), 7.72 (d, J=8.8Hz, 2H, Ar-H), 7.41 (d, J=8.7Hz, 2H, Ar-H), 7.25 (d, J=9.1Hz, 2H, Ar-H), 7.13 (d, J=8.94Hz, 2H, Ar-H), 4.41 (t, J=6.4Hz, 2H, -OCH₂), 4.13 (m, 4H, -OCH₂), 1.94-1.37 (m, 18H, -CH₂), 0.91 (t, J=6.3Hz, 3H, -CH₃)

EA for C₄₀H₄₃NO₆(633.31) Calcd : C%=75.80 H%=6.84 N%=2.21

Found : C%=75.69 H%=6.98 N%=2.36

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



取化合物 5-1 (2g, 6.47mmol) 與 6-4 (2.77g, 7.78mmol) 以及催化物 DMAP (0.12g, 0.98mmol) 置於 500mL 雙頸瓶中，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作三次。加入 150 mL dry DCM 攪拌，再加入 DCC (4g, 19.39mmol)，於室溫下反應約 16 小時。以 TLC 片點片確認反應。抽氣過濾白色沈澱物，以 CH_2Cl_2 洗滌。再用 H_2O 和 DCM 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，迴旋濃縮移除溶劑。最後藉由 silica gel 管柱層析純化，以 DCM 沖提，得到白色固體。最後用 DCM 與 Methanol 再結晶。產率 67%。

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

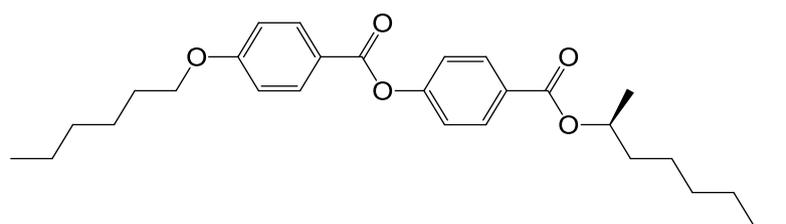
EA for $\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{NO}_6$ (647.32) Calcd : C%=76.02 H%=7.00 N%=2.16

Found : C%=76.06 H%=7.16 N%=2.30

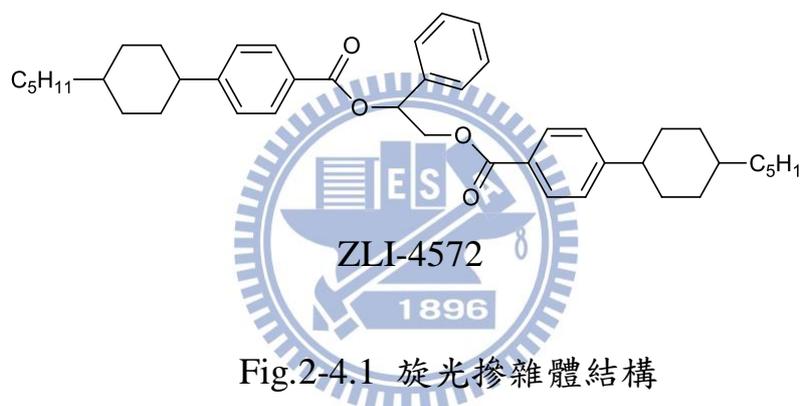
2-4 混摻與聚合

本實驗中用來進行混摻的分子及其代號如下：

市售 Chiral Dopant



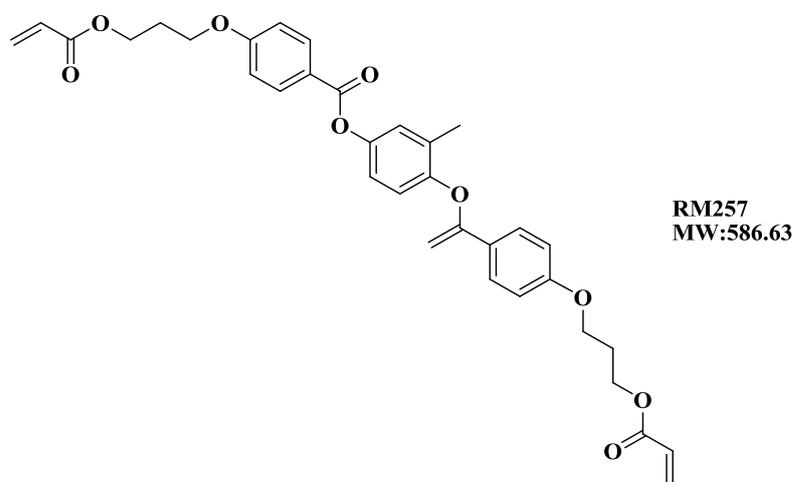
S811



ZLI-4572

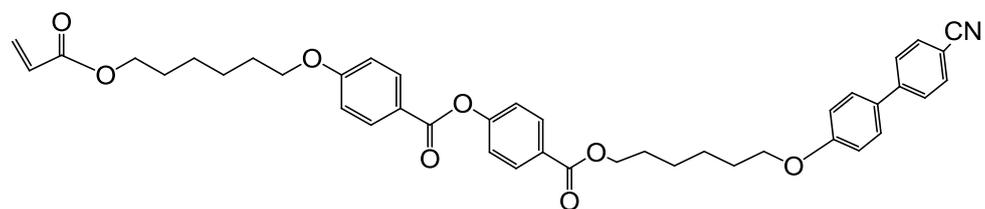
Fig.2-4.1 旋光摻雜體結構

市售單體 (Monomer)

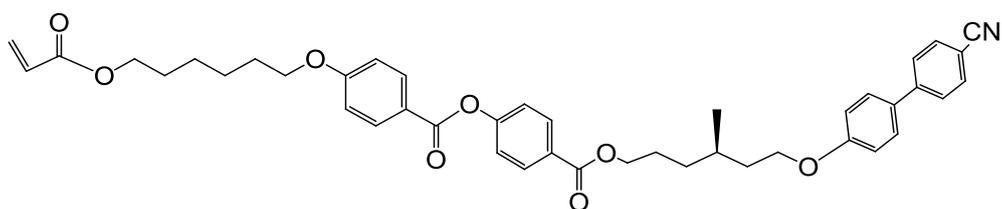


RM257
MW:586.63

不對稱雙分子



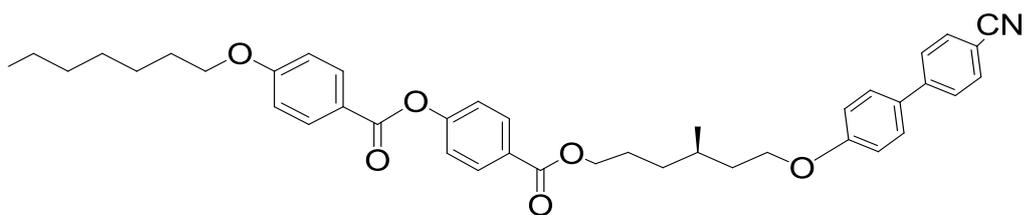
A66CB



A66*CB



76CB



76*CB

Fig.2-4.2 不對稱雙分子結構

混摻流程

1. 利用高精度天平（誤差 0.1mg）將我們自行開發的藍相液晶材料與市售 chiral dopant 進行某些比例的混摻，使總重量約在 20 mg，或是利用自行開發的材料做某比例的混摻與市售小分子混自行開發材料做比較。
2. 將混摻完畢之混合物置於超音波洗淨器上震動約 10 分鐘，使樣品完全互溶。
3. 將混合好之混摻物溶劑置於加熱台上，將溫度控制為 40 °C，靜置 1~2 天即可作為性質量測所需之樣品。
4. 將混合好之混摻物用 POM 觀察。



聚合流程

首先在 POM 底下觀察發現有藍相後，把加熱台溫度固定住，把整個加熱台拿到 UV 曝光機利用 UV 光照光聚合，大約 30 分鐘後，即可進行 POM 量測。

第三章 結果與討論



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

3-1 不對稱雙分子系統

3-1-1 不對稱雙分子 76CB

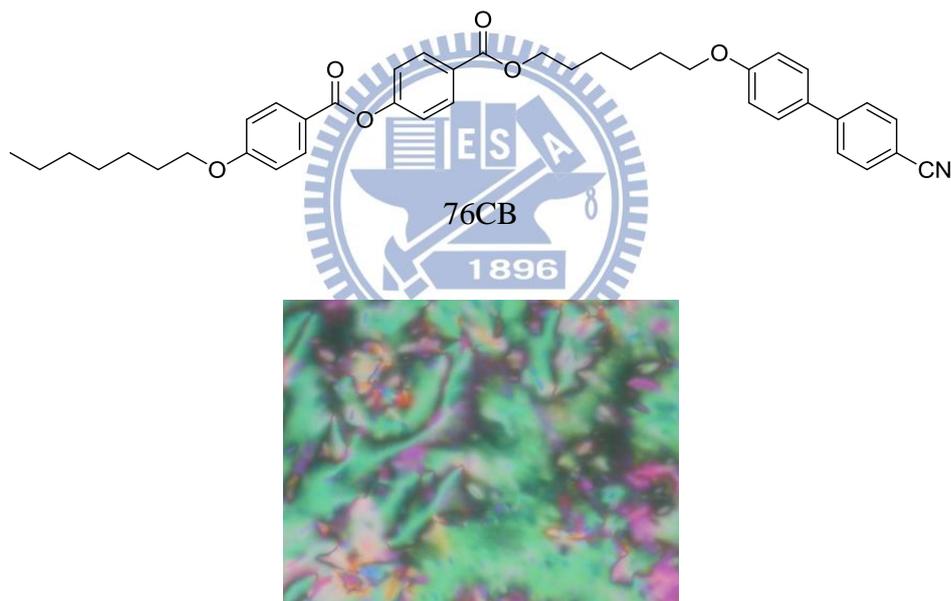


Fig.3-1-1 76CB 在 80°C 之 POM (Rate = -5° C/min)

由 POM 觀察化合物 76CB 的紋理圖為向列型液晶 (如 Fig.3-1-1 所示)，所以試圖在結構中引入旋光中心誘導出藍相。

3-1-2 不對稱雙分子 76*CB

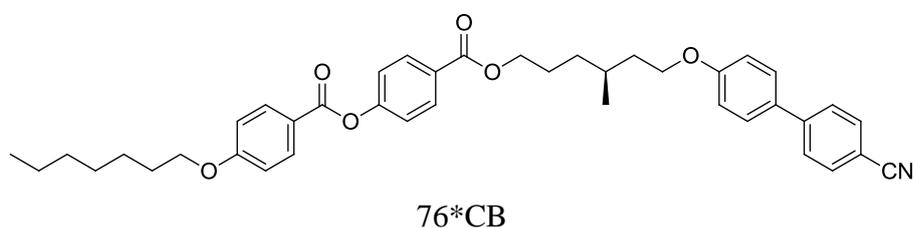
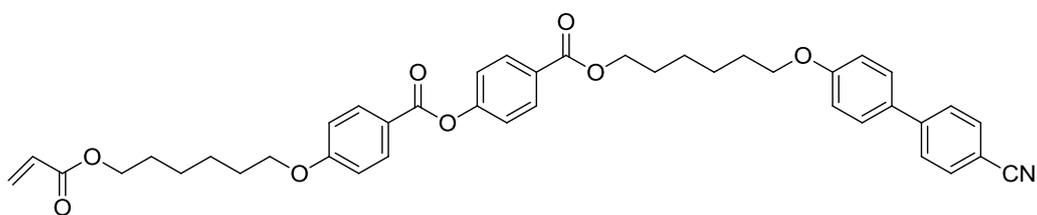


Fig.3-1-2 76*CB 在 96°C 之 POM (Rate = -5° C/min)

在引入旋光中心後我們發現成功的誘導出藍相（如 Fig.3-1-2），從 Iso 降溫約有 3.5°C 的藍相，再繼續冷卻則看到藍相與 N* 的共存。

在成功合成出藍相雙分子液晶後，我們在末端引入了壓克力基，在單體照光聚合後，希望高分子能誘導出藍相，並且比較加入壓克力基後與原本未加入壓克力基雙分子之間的差異。

3-1-3 具壓克力基雙分子 A66CB



A66CB

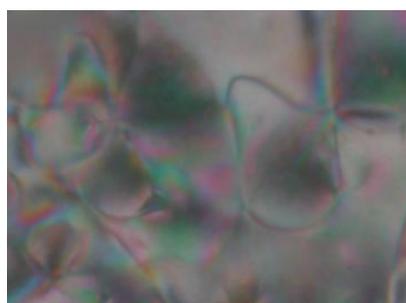
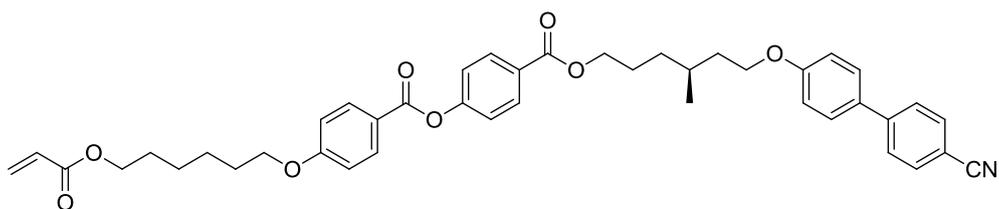


Fig.3-1-3 A66CB 在 60°C 之 POM (Rate = -5° C/min)

試著在原本的 76CB 上加入壓克力基後，看是否會有不同的液晶相出現或變化，由此 POM 觀察發現化合物 A66CB 的紋理圖（如 Fig.3-1-3 所示）仍為向列型液晶

3-1-4 具壓克力基雙分子 A66*CB



A66*CB



Fig.3-1-4 A66*CB 在 72°C 之 POM (Rate = -5° C/min)

在原本的 76*CB 加以引入壓克力基之後，發現同樣可以誘導出藍相單體液晶，從 Iso 降溫約有 3°C 的藍相（如 Fig.3-1-4 所示），再繼續冷卻則 N* 會逐漸地顯現。



3-2 雙分子系統觀察

3-2-1 雙分子系統 POM 觀察

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
76CB	Iso 100.1[-0.96] N 69.3[-1.61] Cr	0
76*CB	Iso 99.6 BPIII 95.1[-1.02] N* 71.8[-1.91] Cr	3.5
A66CB	Iso 69.8[-0.83] N 54.6[-1.51] Cr	0
A66*CB	Iso 74.1 BPIII 71.1[-0.79] N* 42.5[-1.36] Cr	3

Table.3-2-1.1 以 POM 5°C/min 降溫測量

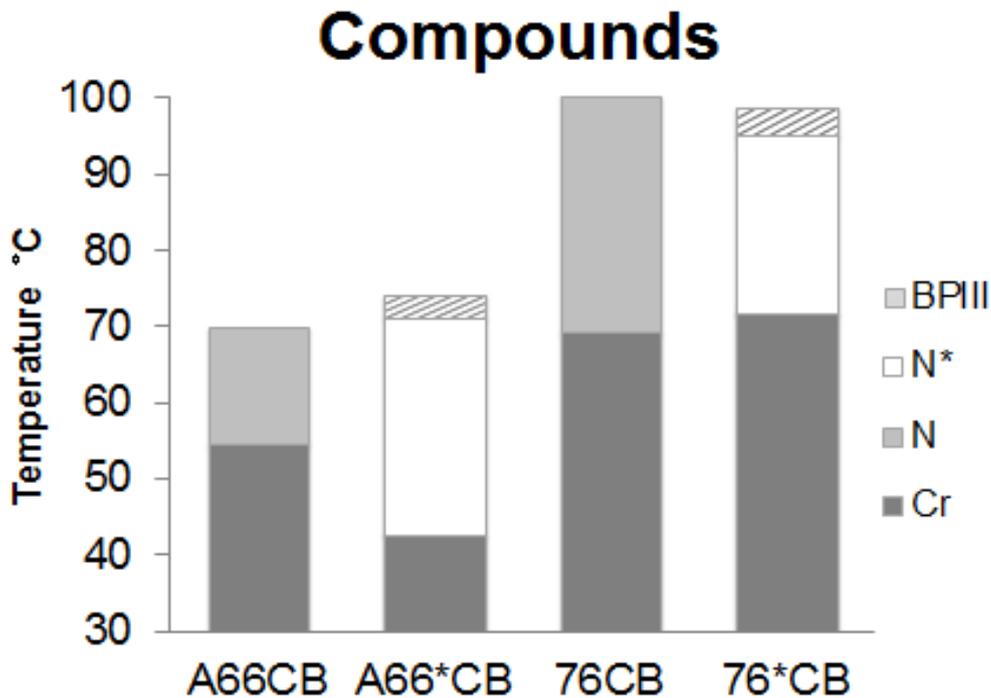


Fig.3-2-1.2 雙分子系統相圖

3-2-2 雙分子系統照光聚合

引入壓克力基後，在液晶相底下嘗試著照光聚合(照光時間約為 30 分鐘)，並且觀察其相變化以及溫寬變化。

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
A66CB (At 60 °C)	Iso 150 N 122.3 Cr	0
A66*CB (At 72 °C)	Iso 138.6 N* 124.8 Cr	0
RM257(before curing)	Iso 130.3 N 65.5 Cr	0
RM257 (At 100 °C)	Iso > 250	

Table.3-2-2.1 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量

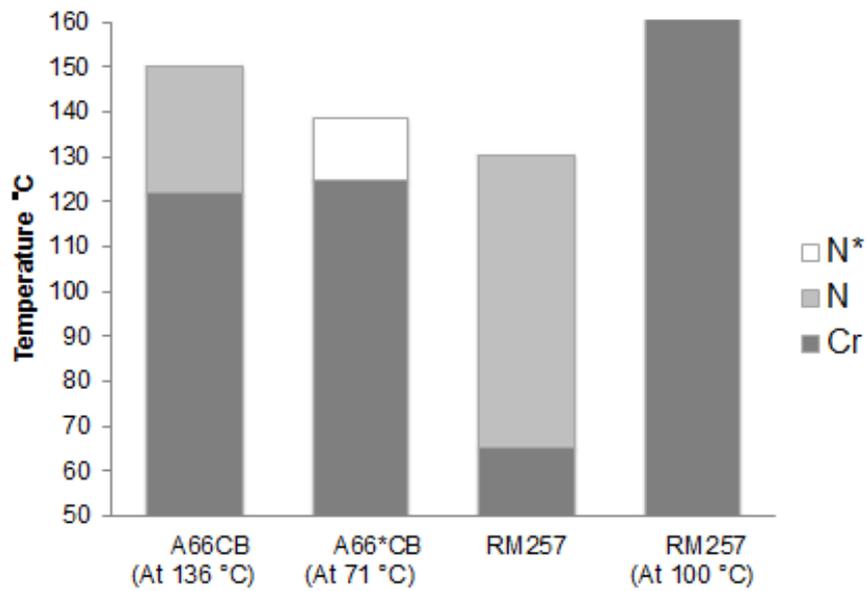
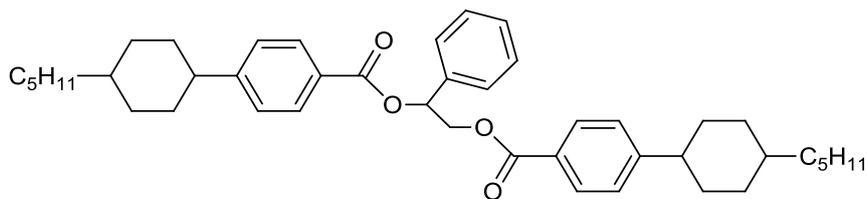


Fig.3-2-2.2 壓克力基聚合系統相圖

3-3 A66CB 混摻旋光分子

在 A66CB 分子內部引入旋光中心，成功的誘導出藍相。所以嘗試著在 A66CB 中混摻旋光分子，亦成功可以誘導出藍相，在此探討不同比例之旋光分子對藍相之影響。

3-3-1 A66CB 混摻 ZLI-4572



ZLI-4572

在 A66CB 中分別加入 2%wt、 4%wt、 6%wt、 8%wt、 10%wt、 12%wt、 14%wt ZLI-4572，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。混摻 ZLI-4572 我們發現隨著混摻比例越高，藍相的溫度會隨之下降，因為 ZLI-4572 的結構與 A66CB 結構較不類似，導致相容性較差，所以當混摻的比例越高，越容易析出 N*，其中 A66CB + 4 %wt ZLI-4572 有最寬的藍相溫度範圍約 13.5°C 的藍相。

76CB+4%wt ZLI-4572

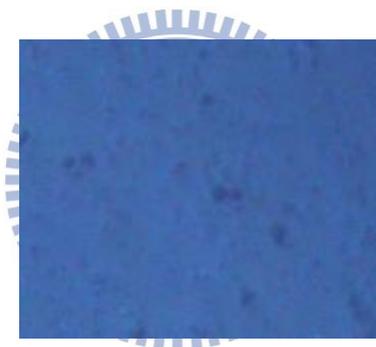


Fig.3-3-1.1 76CB+4wt% ZLI-4572 在 60°C 之 POM
(Rate = -5° C/min)

由 Iso 降溫 66.7°C 開始出現藍相 (如 Fig.3-3-1.1 所示)，繼續降溫到 53.2°C N*出現，在 45.6°C 時結晶。

混摻 ZLI-4572 之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP/°C
A66CB+2%ZLI	Iso 62.7 N* 43.5 Cr	0
A66CB+4%ZLI	Iso 66.7 BPIII 53.2 N* 45.6 Cr	13.5
A66CB+6%ZLI	Iso 61.5 BPIII 50.1 N* 44.5 Cr	11.4
A66CB+8%ZLI	Iso 55.1 BPIII 44.0 N* 40.7 Cr	11.1
A66CB+10%ZLI	Iso 63.8 BPIII 52.9 N* 43.2 Cr	10.9
A66CB+12%ZLI	Iso 58.4 BPIII 50.4 N* 45.5 Cr	8
A66CB+14%ZLI	Iso 54.3 N* 42.3 Cr	0

Table.3-3-1.2 以 POM 5°C/min 降溫測量

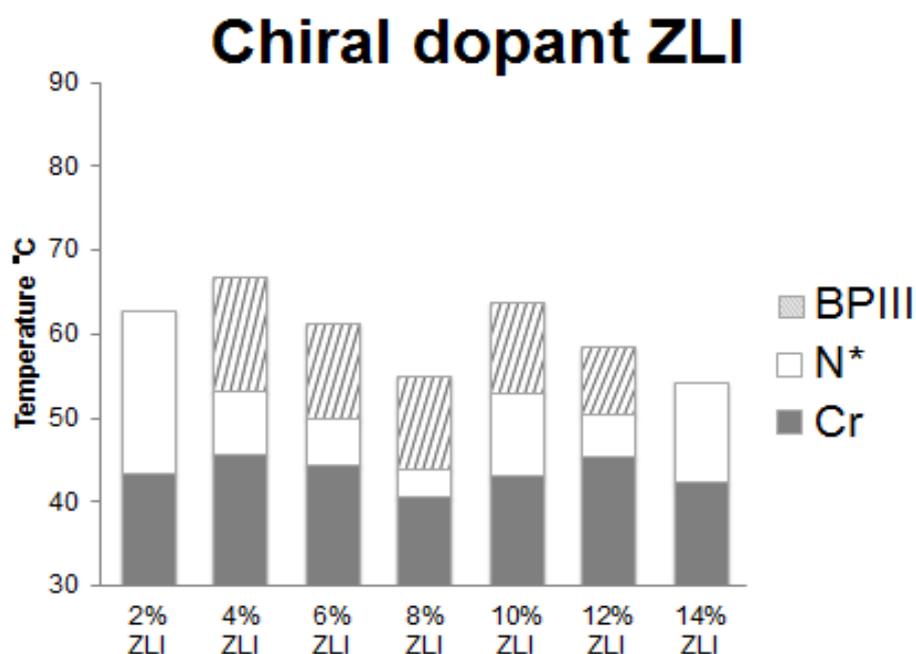


Fig.3-3-1.3 A66CB 混摻 ZLI-4572 系列相圖

3-3-2 A66CB 混摻 ZLI-4572 之照光聚合



Fig.3-3-2.1 A66CB+4wt% ZLI-4572 照光聚合在 115°C 之 POM
(Rate = -5° C/min)

由 Iso 降溫 129.1°C 開始出現藍相 (如 Fig.3-3-2.1 所示)，繼續降溫到 107.7°C N* 出現，在 105.4°C 時結晶。

此系列在照光聚合後，發現大部分的藍相溫寬都有拉長，隨著混摻比例的增加，其增加的藍相溫寬卻越來越短，原因可能是混摻的 ZLI-4572 結構與 A66CB 結構相似度較差，產生相容性不佳的問題所導致，其中以 A66CB+4wt% ZLI-4572 最為明顯，拉長的藍相溫度大約 8°C。

混摻 ZLI-4572 照光聚合之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
4%ZLI (At 60 °C)	Iso 129.1 BPIII 107.7 N* 105.4 Cr	21.4
6%ZLI (At 56 °C)	Iso 130.8 BPIII 114.2 N* 100.7 Cr	16.6
8%ZLI (At 50 °C)	Iso 121.4 BPIII 109.7 N* 106.9 Cr	11.7
10%ZLI (At 60 °C)	Iso 114.6 BPIII 103.7 N* 88.6 Cr	10.9
12%ZLI (At 54 °C)	Iso 114.0 BPIII 107.4 N* 103.2 Cr	6.6

Table.3-3-2.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量

Chiral dopant ZLI (After 30 mins curing)

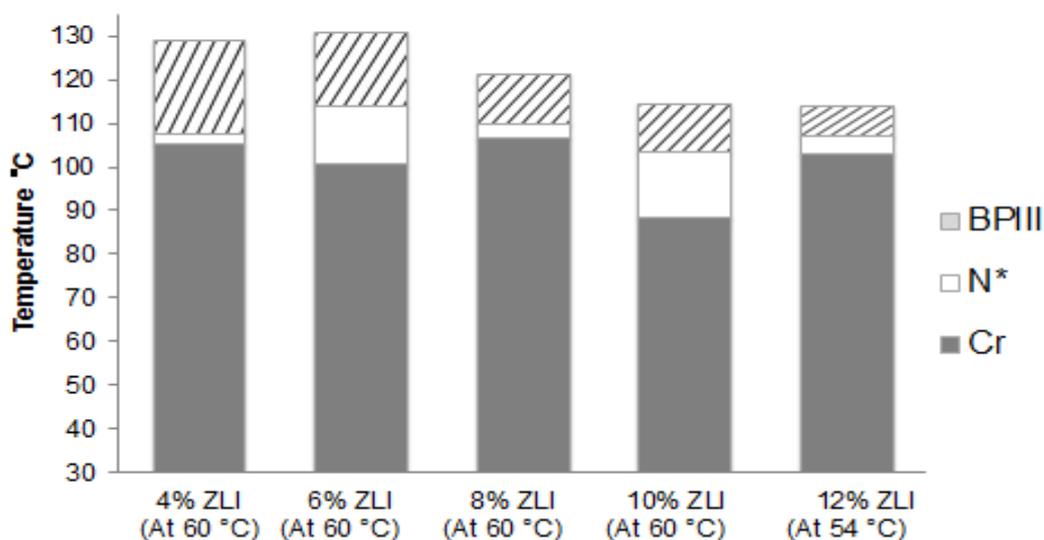


Fig.3-3-2.3 A66CB 混摻 ZLI-4572 照光聚合系統相圖

3-3-3 A66CB 混摻 S811



S811

在 A66CB 中分別加入 4%wt、6%wt、8%wt、10%wt、12%wt、14%wt S811，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。混摻 S811 我們發現此系列混摻比例越高則藍相溫寬越寬，因為 S811 的結構與 A66CB 結構相似，相容性較好，所以當混摻的比例越高，溫寬越寬。其中 A66CB + 12%wt S811 有最長的藍相溫度範圍約 11.2°C 的藍相。

A66CB + 12 %wt S811



Fig.3-3-3.1 A66CB + 12 wt% S811 在 50°C 之 POM

(Rate = -5° C/min)

由 Iso 降溫 54.3°C 開始出現藍相 (如 Fig.3-3-3.1)，繼續降溫到 43.1°C 轉為 N*，在 40.1°C 時結晶。

混摻 S811 之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
A66CB+4%S811	Iso 67.8 N* 48.9 Cr	0
A66CB+6%S811	Iso 60.2 BPIII 56.2 N* 50.3 Cr	4
A66CB+8%S811	Iso 59.0 BPIII 49.9 N* 34.6 Cr	9.1
A66CB+10%S811	Iso 46.6 BPIII 41.3 N* 36.3 Cr	5.3
A66CB+12%S811	Iso 54.3 BPIII 43.1 N* 40.1 Cr	11.2
A66CB+14%S811	Iso 70.1 N* 57.3 Cr	0

Table.3-3-3.2 以 POM 5°C/min 降溫測量

Chiral dopant S811

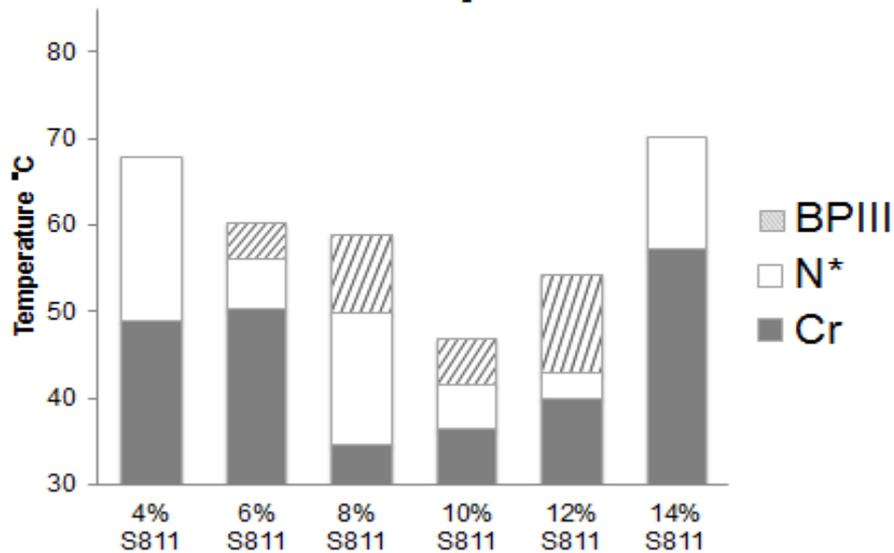


Fig.3-3-3.3 A66CB 混摻 S811 系列相圖

3-3-4 A66CB 混摻 S811 之照光聚合

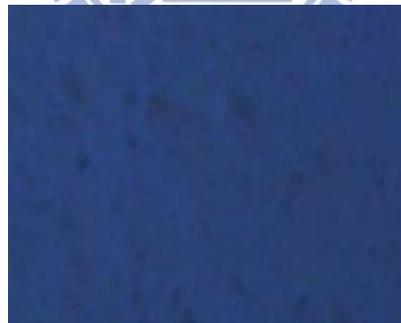


Fig.3-3-4.1 A66CB + 12 wt% S811 照光聚合在 105°C 之 POM

(Rate = -5° C/min)

由 Iso 降溫 107.1°C 開始出現藍相 (如 Fig.3-3-4.1 所示), 繼續降溫到 104.1°C 轉為 N*, 在 90.4°C 時結晶。

照光聚合後藍相卻消失, 要在 A66CB + 12 wt% S811 這個比例上, 藍相才會出現, 且溫寬也沒有拉大, 因為分子間的聚合度增大再加上

S811 的 twisting power (HTP) 比 ZLI-4572 來的小，因此，當 S811 添加量少時照光聚合後會導致藍相消失；S811 要加到某比例之後照光聚合後才会有藍相出現。

混摻 S811 照光聚合之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
6%S811 (At 54 °C)	Iso 100.4 N* 70.7 Cr	0
8%S811 (At 54 °C)	Iso 115.1 N* 108.2 Cr	0
10%S811 (At 40 °C)	Iso 101.5 N* 84.8 Cr	0
12%S811 (At 50 °C)	Iso 107.1 BPIII 104.1 N* 90.4 Cr	3

Table.3-3-4.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量

Chiral dopant S811 (After 30 mins curing)

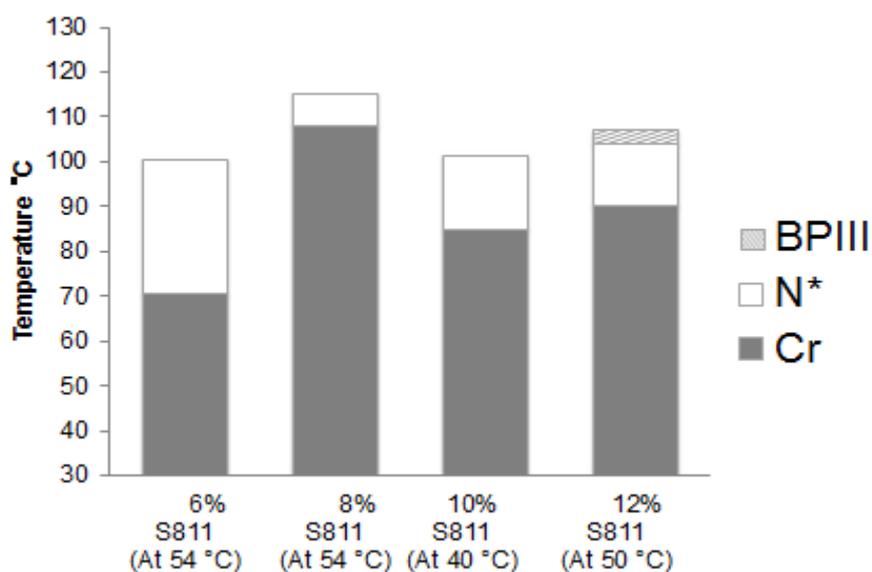


Fig.3-3-4.3 A66CB 混摻 S811 照光聚合系統相圖

3-4 具壓克力基雙分子互混摻系列

3-4-1 A66*CB 混摻 A66CB

嘗試以 A66CB 混摻 A66*CB，發現特定比例下可以誘導出藍相，一旦比例超過某範圍時，藍相會消失，直接變成藍相混 N*。在此探討不同比例之旋光分子對藍相之影響。

A66CB : A66*CB 以 3:7、4:6、5:5、6:4、7:3 不同比例混摻，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。我們發現混摻比例不可大於 5:5 這個範圍，猜測原因是當 A66CB 添加超過某個比例後，A66*CB 的 chirality 會被稀釋掉，導致無法出現藍相，其中 A66CB : A66*CB = 3 : 7 有最長的藍相溫度範圍約 2.9°C 的藍相。

A66CB : A66*CB = 3 : 7



Fig.3-4-1.1 A66CB :A66*CB = 3:7 在 72°C 之 POM
(Rate = -5° C/min)

由 Iso 降溫 73.5°C 開始出現藍相(如 Fig.3-4-1.1)，繼續降溫到 70.6°C N*出現，在 44.5°C 時結晶。

A66CB : A66*CB 之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
A66CB+A66*CB(3:7)	Iso 73.5 BPIII 70.6 N* 44.5 Cr	2.9
A66CB+A66*CB(4:6)	Iso 73.9 BPIII 71.3 N* 40.2 Cr	2.6
A66CB+A66*CB(5:5)	Iso 73.5 BPIII 71.1 N* 45.4 Cr	2.4
A66CB+A66*CB(6:4)	Iso 73.9 BPIII+N* 69.5 N* 42.8 Cr	0
A66CB+A66*CB(7:3)	Iso 73.7 N* 44.2 Cr	0

Table.3-4-1.2 以 POM 5°C/min 降溫測量



A66CB : A66*CB

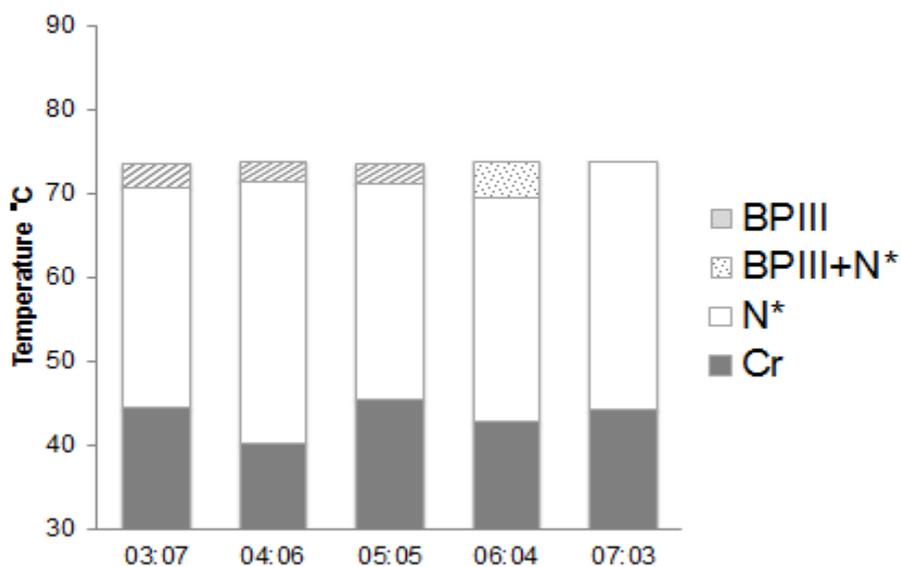


Fig.3-4-1.3 A66CB : A66*CB = 3:7 系列相圖

3-4-2 A66*CB 混摻 A66CB 之照光聚合

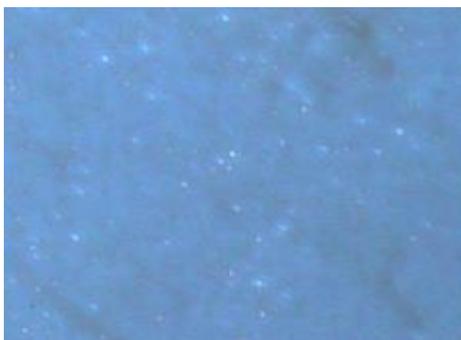


Fig.3-4-2.1 A66CB : A66*CB = 3:7 照光聚合在 128°C 之 POM

(Rate = -5° C/min)

由 Iso 降溫 139.2°C 開始直接出現 N* (如 Fig.3-4-2.1 所示)，繼續降溫到 104.2°C 結晶。

照光聚合後藍相卻消失，因為旋性中心受到分子間聚合度增大的影響導致自由度下降、twisting power (HTP) 下降，因此此系列在照光聚合後無法誘導出藍相。

A66*CB 混摻 A66CB 照光聚合之 POM 量測

Compound	Phase transition temperature/°C	BP °C
A66CB+A66*CB(3:7)(At 71.6°C)	Iso 139.2 N* 104.2 Cr	0
A66CB+A66*CB(4:6)(At 72.6°C)	Iso 140.3 N* 128.6 Cr	0
A66CB+A66*CB(5:5)(At 72.3°C)	Iso 140.2 N* 116.8 Cr	0

Table.3-4-2.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量

A66CB : A66*CB (After 30 mins curing)

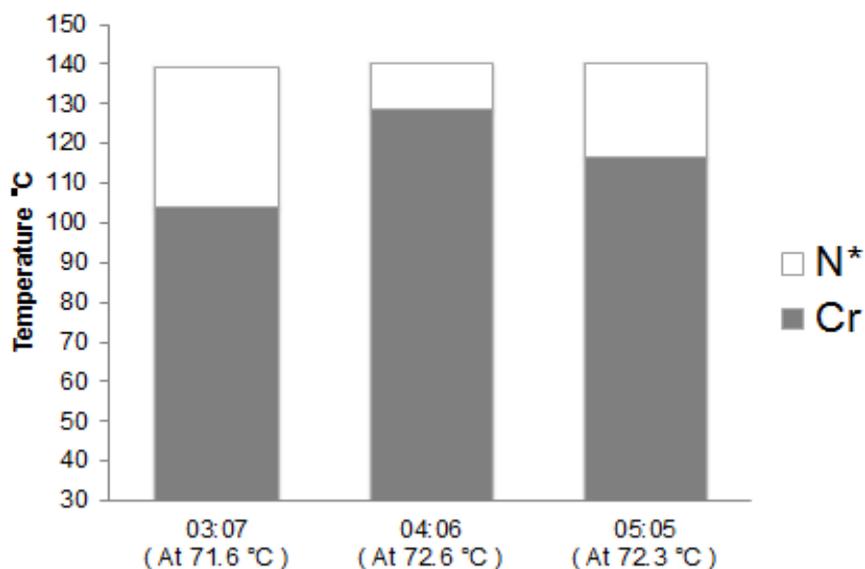


Fig.3-4-2.3 A66*CB 混摻 A66CB = 3:7 照光聚合系統相圖

3-5 具壓克力基雙分子混摻不對稱雙分子系列

3-5-1 A66*CB 混摻 76*CB V.S RM257 混摻 76*CB

這組實驗以 A66*CB 混摻 76*CB 與 RM257 混摻 76*CB 做個對照組，發現此兩組均可誘導出藍相，所以就利用這兩組不同的高分子來比較。在此探討不同穩定高分子的結構對藍相之影響。

A66*CB : 76*CB 和 RM257 : 76*CB 均以 4 : 96、10 : 90 兩種不同比例混摻，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。我們發現 A66*CB 的系列藍相溫寬均比 RM257 寬，猜測原因是相似的結構相容性較好，使得高分

子穩定藍相的效果較 RM257 好，其中 A66*CB : 76*CB = 10 : 90 有最長的藍相溫度範圍約 5.9°C 的藍相（如 Fig.3-5-1.1 所示）。

A66*CB : 76*CB = 10 : 90



RM257 : 76*CB = 10 : 90



Fig.3-5-1.1 A66*CB : 76*CB = 10 : 90 (在 72°C) 與 RM257 : 76*CB = 10 : 90 (在 83°C) 之 POM (Rate = -5°C/min)

A66*CB : 76*CB = 10 : 90 由 Iso 降溫 75.4°C 開始出現藍相，繼續降溫到 69.5°C BP+N*混相出現，在 65.2°C 時 N*析出，43.2°C 結晶。

RM257 : 76*CB = 10 : 90 由 Iso 降溫 85°C 開始出現藍相，繼續降溫到 82.4°C BP+N*混相出現，在 76.3°C 時 N*析出，46.7°C 結晶。

A66*CB : 76*CB 與 RM257 : 76*CB 之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
A66*CB+76*CB (4:96)	Iso 91.4 BPIII 88.0 N* 40.6 Cr	3.4
A66*CB+76*CB(10:90)	Iso 75.4 BPIII 69.5 BPIII+N* 65.2 N* 43.2 Cr	5.9
RM257+76*CB (4:96)	Iso 92.3 BPIII 90.3 N* 40.5 Cr	2
RM257+76*CB (10:90)	Iso 85.0 BPIII 82.4 BPIII+N* 76.3 N* 46.7 Cr	2.6

Fig.3-5-1.2 以 POM 5°C/min 降溫測量

(A66*CB + 76*CB) V.S (RM257+76*CB)

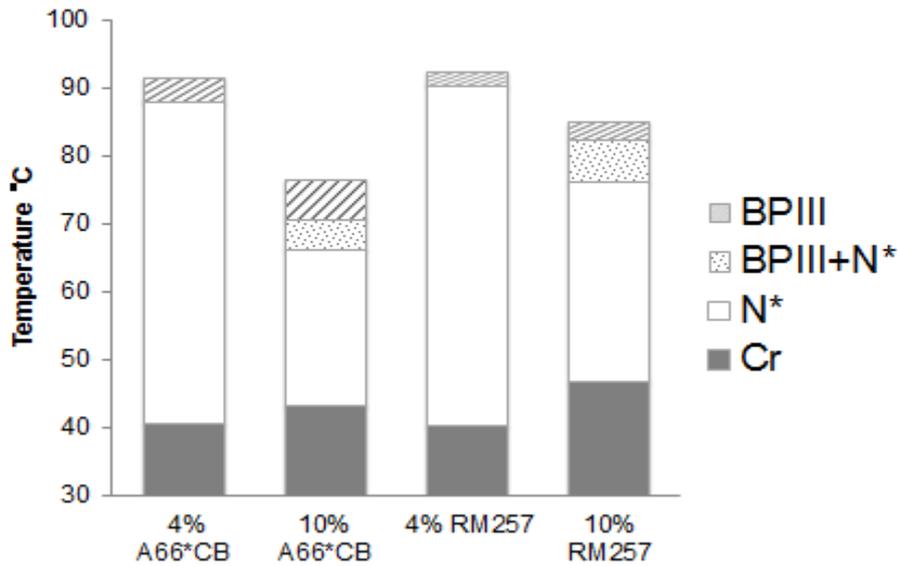


Fig.3-5-1.3 此系列相圖

3-5-2 A66*CB 混摻系列與 RM257 混摻系列之照光聚合比較

A66*CB : 76*CB = 10 : 90



RM257 : 76*CB = 10 : 90



Fig.3-5-2.1 A66*CB : 76*CB = 10 : 90 (在 74°C) 與 RM257 : 76*CB = 10 : 90 (在 88°C) 照光聚合之 POM (Rate = -5°C/min)

A66*CB : 76*CB = 10 : 90 由 Iso 降溫 76.7°C 開始出現藍相，繼續降溫到 69°C BP+N*混相出現，在 64.2°C 時 N*析出，44.1°C 結晶。

RM257 : 76*CB = 10 : 90 由 Iso 降溫 89.4°C 開始出現藍相 (如

Fig.3-5-2.1)，繼續降溫到 87.6°C BP+N*混相出現，在 81.4°C 時 N*析出，78.2°C 結晶。

在照光聚合後，A66*CB : 76*CB = 10 : 90 的藍相溫寬拉長較明顯，其餘的效果都不盡理想，尤其是 RM257 系列，在照光聚合後藍相溫寬皆縮短。

混摻 76*CB 照光聚合之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
A66*CB (4:96) (At 90 °C)	Iso 94.4 BPIII 91.1 N* 41.9 Cr	3.3
A66*CB (10:90) (At 72.5 °C)	Iso 76.7 BPIII 69.0 BPIII+ N* 64.2 N* 44.1 Cr	7.7
RM257 (4:96) (At 91 °C)	Iso 92.4 BPIII 91.2 N* 64.8 Cr	1.2
RM257 (10:90) (At 83 °C)	Iso 89.4 BPIII 87.6 BPIII+N* 81.4 N* 78.2 Cr	1.8

Fig.3-5-2.2 照光聚合 30 mins 後以 POM 5°C/min 降溫測量

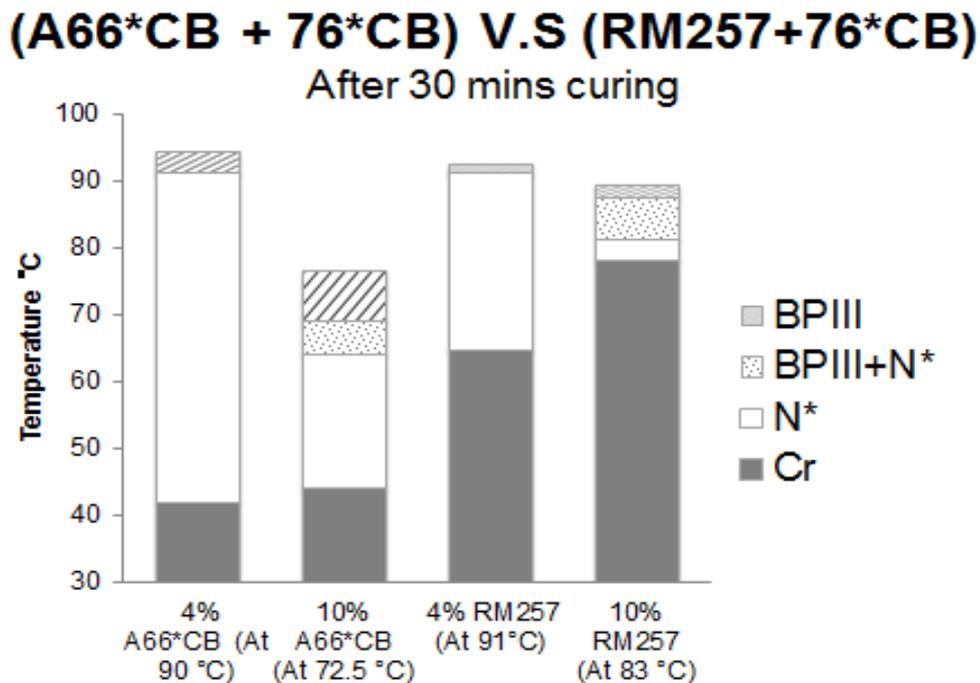


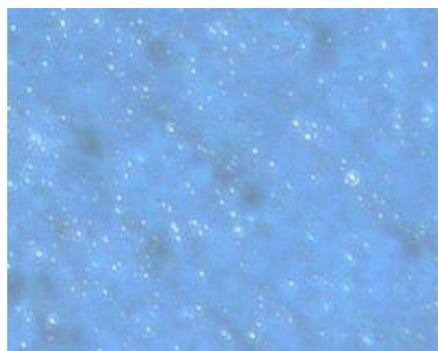
Fig.3-5-2.3 此系列照光聚合後相圖

3-5-3 A66*CB 混摻 76CB V.S A66CB 混摻 76*CB

由以上的實驗可發現相似結構的高分子在穩定藍相的影響效果會比較好，所以我們嘗試著利用有旋性中心的高分子(A66*CB)混摻沒有旋性中心的76CB去和沒有旋性中心的高分子(A66CB)混摻旋性中心的76*CB做對照，看是否比均有旋性中心A66*CB混摻76*CB效果還要突出。在此探討旋性中心位於高分子或是小分子對於藍相之影響。

A66*CB : 76CB 和 A66CB : 76*CB 均以 10 : 90 比例混摻 (由上面的實驗，發現高分子混摻小分子以 10:90 的比例效果較佳)，以少量 dry THF 溶解，以超音波震盪確認所有化合物皆徹底溶解，靜置於室溫使溶劑自由揮發。我們發現此兩系列均無藍相，猜測原因是有可能是 chiral 被稀釋而膽固醇相直接出現 (如 Fig.3-5-3.1 所示)。

A66*CB : 76CB = 10 : 90



A66CB : 76*CB = 10 : 90

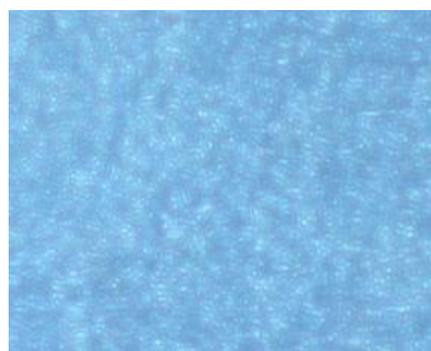


Fig.3-5-3.1 A66*CB : 76CB = 10 : 90 (在 79°C) 與 A66CB : 76*CB = 10 : 90 (在 85°C) 之 POM (Rate = -5°C/min)

A66*CB : 76CB 與 A66CB : 76*CB 之 POM 量測

Compound	phase transition temperature/°C	BP °C
A66*CB+76CB(10:90)	Iso 81.6 N* 42.6 Cr	0
A66CB+76*CB(10:90)	Iso 87.7 N* 40.6 Cr	0

Fig.3-5-3.2 以 POM 5°C/min 降溫測量

(A66*CB : 76CB) V.S (A66CB : 76*CB)

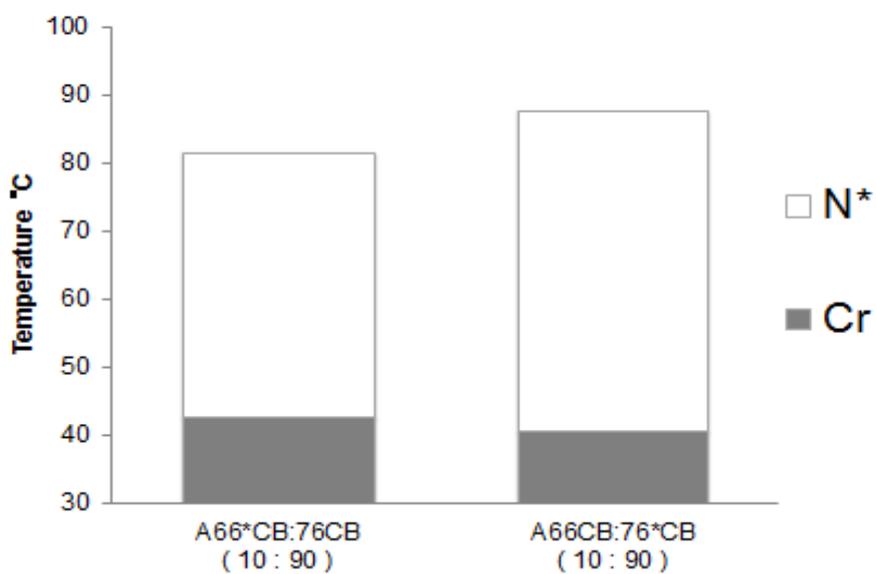


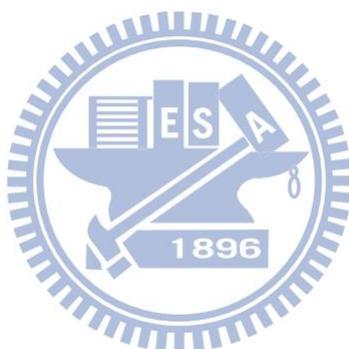
Fig.3-5-3.3 此系統相圖

3-6 結論

1. 本實驗成功合成具有壓克力基不對稱雙分子小分子，在摻入旋光材料 ZLI-4572、S811 皆得到藍相，在照光聚合後藍相溫寬拉長到最寬溫度範圍約 21°C。
2. 在雙分子小分子具有壓克力基引入旋光中心成功合成出單一分子的藍相液晶 A66*CB，有 3°C 的藍相溫度範圍。
3. ZLI-4572 與 S811 兩種 Chiral dopant 混摻的結果相反，是此兩種 Chiral dopant 結構與 A66CB 的結構相似度有所差異導致，至於照光聚合後，藍相會消失的原因猜測是 Twisting power 不夠造成。
4. 在此實驗裡，我們拿 RM257 系列與 A66*CB 系列做比較，發現 A66*CB 系列的藍相溫寬均比 RM257 系列寬，而且在照光聚合後藍相溫寬也會有較顯著的增加。

3-7 未來展望

1. 可嘗試在側鏈上加入旋性中心或者是改變中間連接的軟段旋性中心位置，能否可以增加 twisting power，而誘導出藍相、增加藍相溫寬。
2. 未來可以嘗試在酯基的硬段上增加側向 F 的官能基，或是增加連接兩硬段間的軟鏈段的碳數，以期誘導出藍相或增加其溫寬。



参考文献

- [1] Reinitzer F, *Monatshefte für Chemie*, **1888**, 9, 421; *Ann Physik*, **1908**, 27, 213
- [2] Lehmann O, *Physik Z. Chem*, **1889**, 4, 462 ; *Ann. Physik.* , **1908**, 25, 852
- [3] D. Vorländer, *Chemische Kristallographie. der Flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1924**
- [4] S. Kumar, *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, New York, **2001**, p.49
- [5] Gimeno, N.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1262
- [6] P. P. Crooker, in “*Chirality in Liquid Crystals*,” H. Kitzerow and C. Bahr(Eds), Springer-Verlag, New York, **2001**
- [7] P.P.Crooker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, 98, 31
- [8] W.F. Brinkman and P.E. Cladis, *Physics Today* **1982**, 35, 48
- [9] H. Stegemeyer and K. Bergmann, in: *Liquid Crystals of One and Two-Dimensional Order* Springer-Verlag, **1980**, 161
- [10] M. J. Costello, S. Meiboom, M. Sammon, *Phys. Rev. A*, **1984**, 2957
- [11] H. Kikuchi, et al., *Proceedings of SPIE*, **2004**, 5518, 182
- [12] S. Meiboom, M. Sammon, and D. W. Berreman, *Phys. Rev. A*, **1983**, 28, 3553
- [13] J. Thoen, *Phys. Rev. A* **1987**, 37, 1754

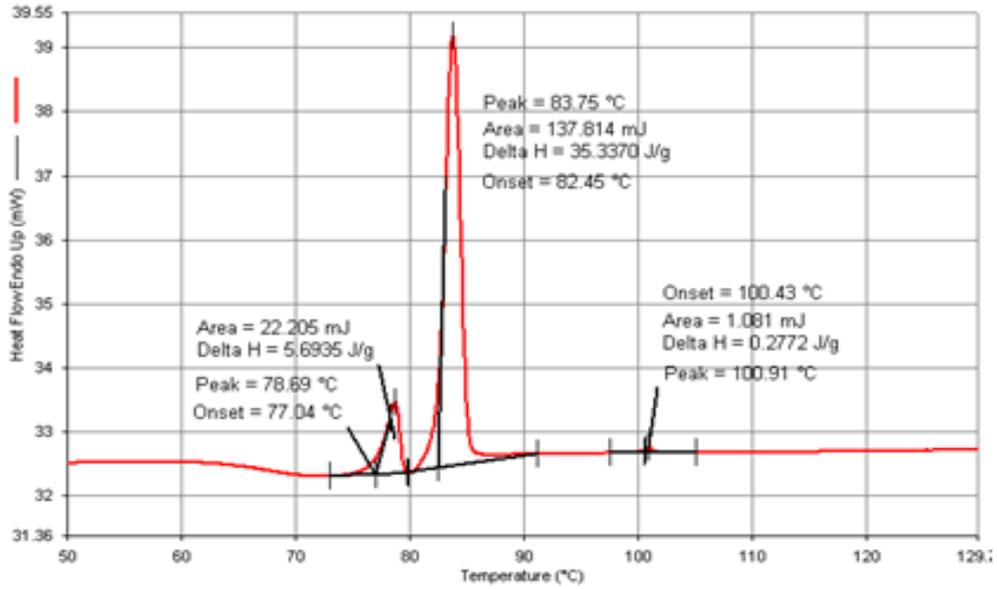
- [14]H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, & T. Kajiyama, *Nature Mater.* **2002**, *1*, 64
- [15]Coles, H. J. & Pivnenko, M. N. *Nature.* **2005**, *436*, 997
- [16]A. Yoshizawa, M. Sato, J. Rokunohe, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3285.
- [17]Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Adv. Mater.***2005**, *17*, 96.
- [18]M. Sato and A.Yoshizawa, *Adv. Mater.*,**2007**, *19*, 4145.
- [19]Memmer R. *Liquid Cryst.* , **2000**, *27*, 533
- [20]Henrich O, Stratford K, Cates M E, Marenduzzo D. *Phys. Rev. Lett.* , **2011**, 106: art. No. 107801
- [21]Higashiguchi K, Yasui K, Kikuchi H. *J. Am. Chem. Soc.* , **2008**, *130*, 6326
- [22]Marenduzzo D, Dupuis A, Yeomans J M, Orlandini E. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* , **2005**, *435*, 185
- [23]Meiboom S, Sethna J P, Anderson P W, Brinkman W F. *Phys. Rev. Lett.* , **1981**, *46*, 1216
- [24]Kikuchi H. *Liquid Crystalline Functional Assemblies and Their Supramolecular.* Heidelberg, Springer Berlin, **2008**, 99
- [25]Armitage D, Price F P. *J. Appl. Phys.*,**1976**,*47*,2735
- [26]Kutnjak Z, Garland C W, Passmore J L, Collings P J, *Phys. Rev. Lett.*, **1995**, *74*, 4859

- [27]Dierking I. *Texture of Liquid Crystals*, Weinheim, WILEY VGH Verlag GMBH & Co. KGaA , **2003**
- [28]S. T. Lagerwall, *Ferroelectrics*, **2004**, 301, 15.
- [29]A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, L 729.
- [30]W. He, G. Pan, Z. Yang, D. Zhao, G. Niu, W. Huang, X. Yuan, J. Guo, H. Cao, H. Yang, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2050.
- [31]Nakata M, Takanishi Y, Watanabe J, Takezoe H. *Phys. Rev. E*, **2003**,68
- [32]Taushanoff S, Le K V, Williams J, Twieg R J, Sadashiva B K, Takezoe H, Jákli A.*J. Mater. Chem*, **2010**, 20, 5893
- [33]Le K V, Aya S, Sasaki Y, Choi H, Araoka F, Ema K, Mieczkowski J, Jakli A, Ishikawa K, Takezoe H. *J. Mater. Chem*, **2011**, 21, 2855
- [34]Lee M , Hur S T, Higuchi H, Song K, Choi S W, Kikuchi H. *J. Mater. Chem. , 2010*, 20,5813
- [35]Atsushi Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3285.
- [36](a) Atsushi Yoshizawa, *Appl. Phy. E.*, **2008**, 1, 111801. (b) Atsushi Yoshizawa, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 4145.
- [37]Yoshizawa A, Kogawa Y, Kobayashi K, Takanishi Y, Yamamoto J. *J. Mater. , 2009*, 18, 5759
- [38]Hirotugu Kikuchi, *Nature materials*, **2002**, 1, 64.

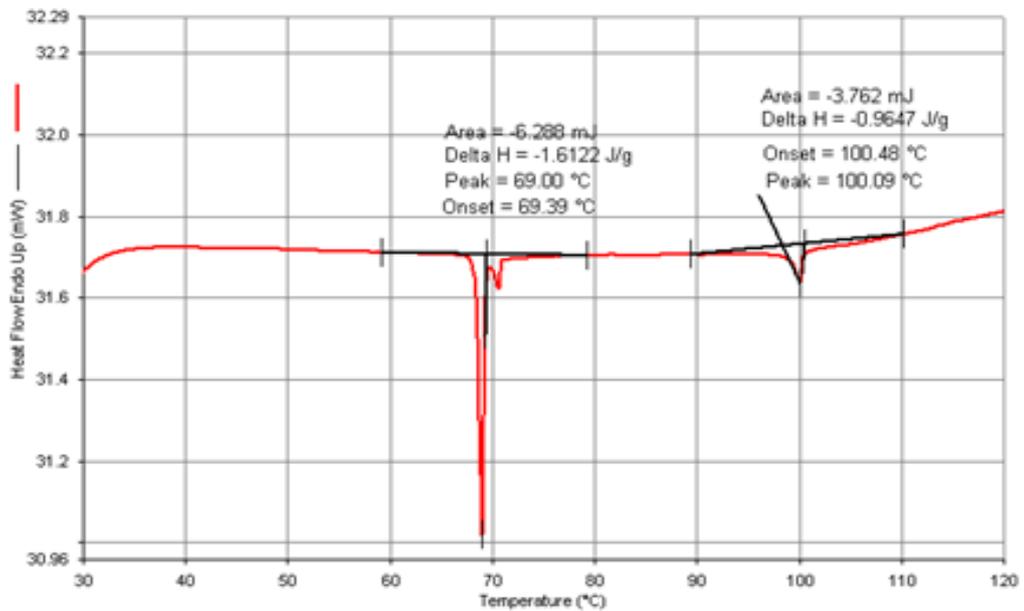
附錄

76CB 之 DSC

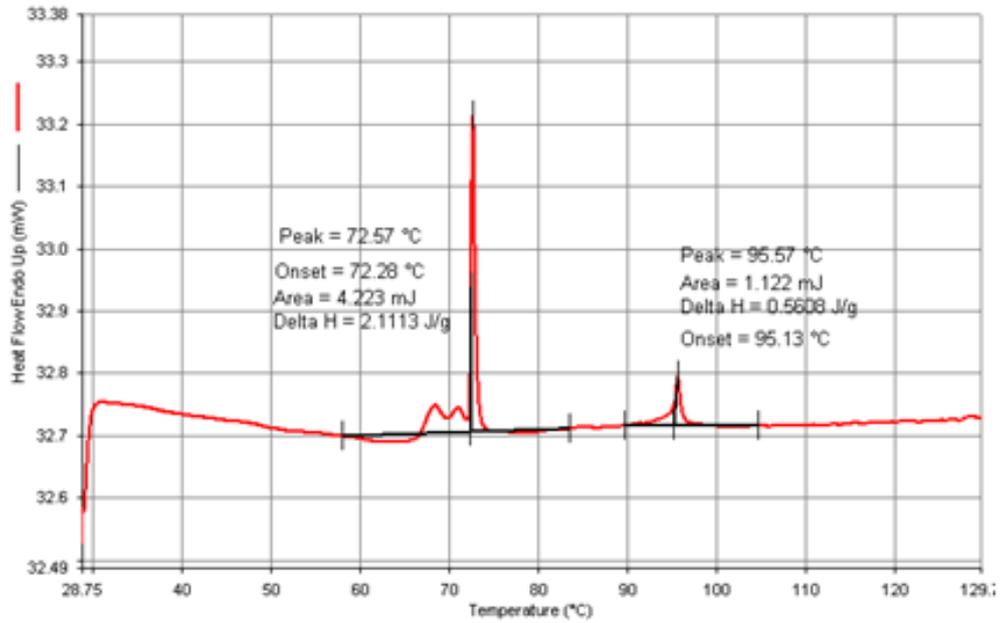
76CB DSC Heating



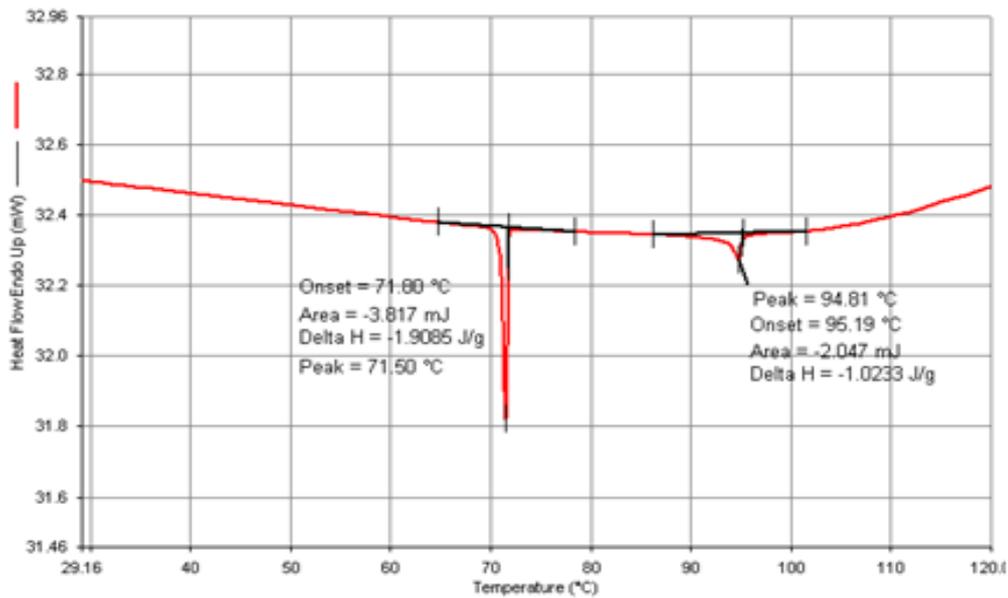
76CB DSC Cooling



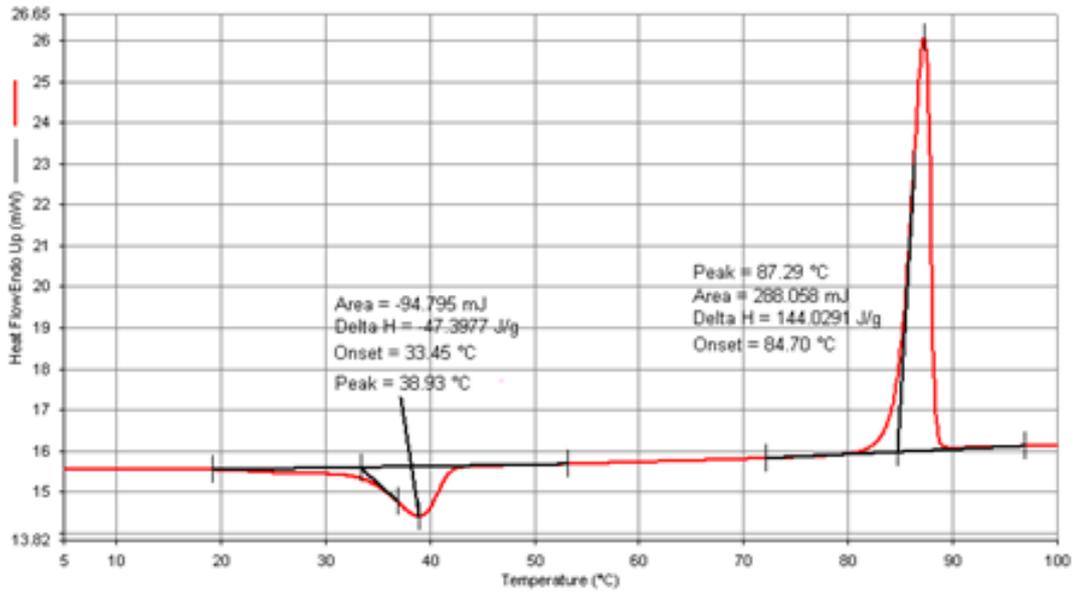
76*CB DSC Heating



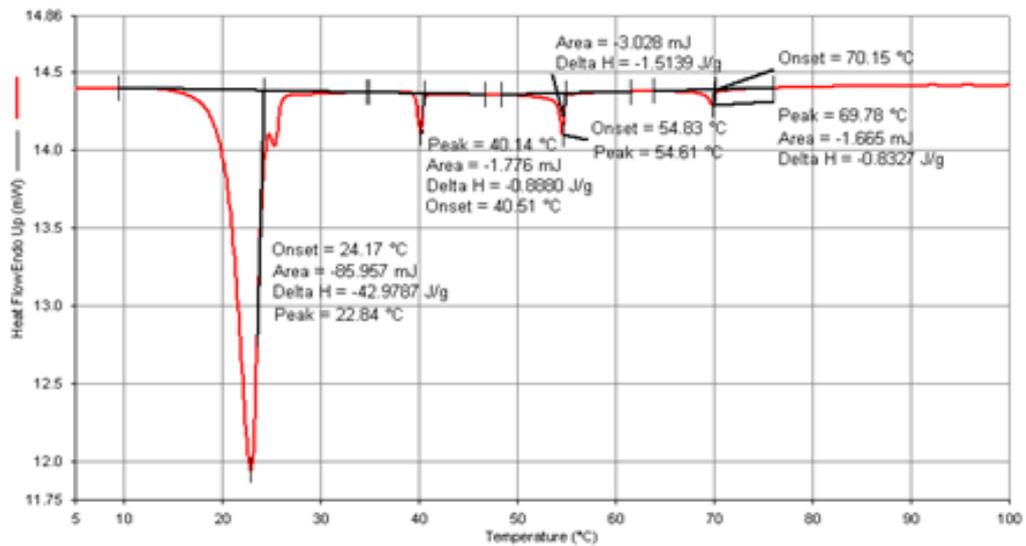
76*CB DSC Cooling



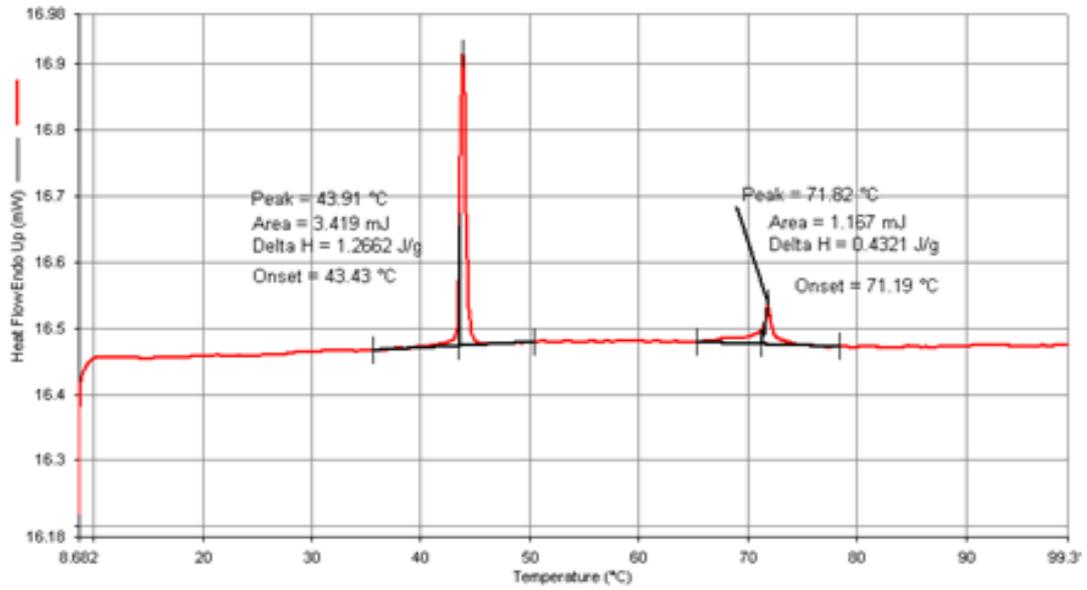
A66CB DSC Heating



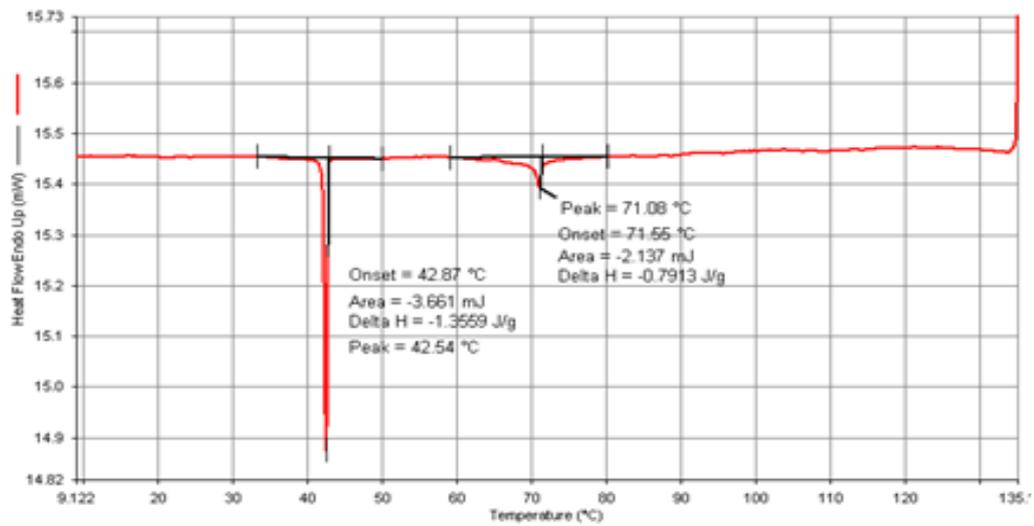
A66CB DSC Cooling



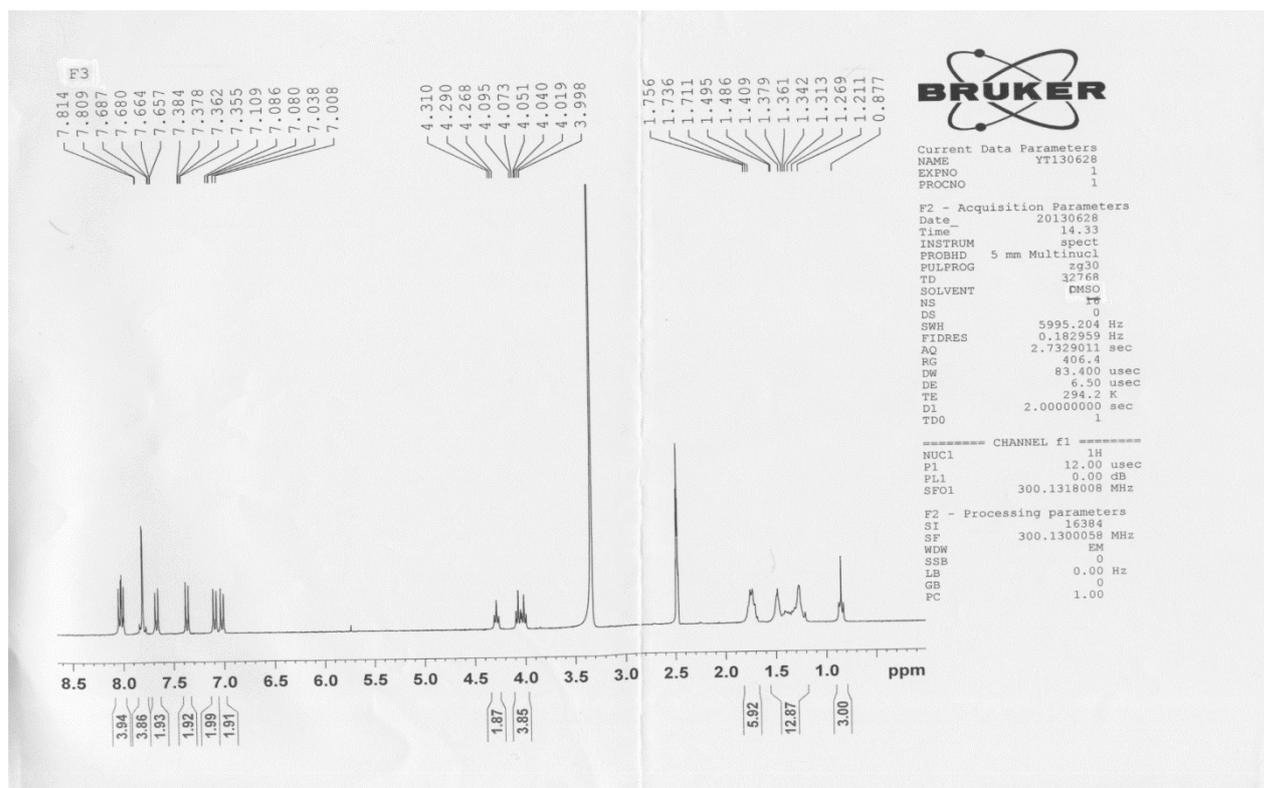
A66*CB DSC Heating



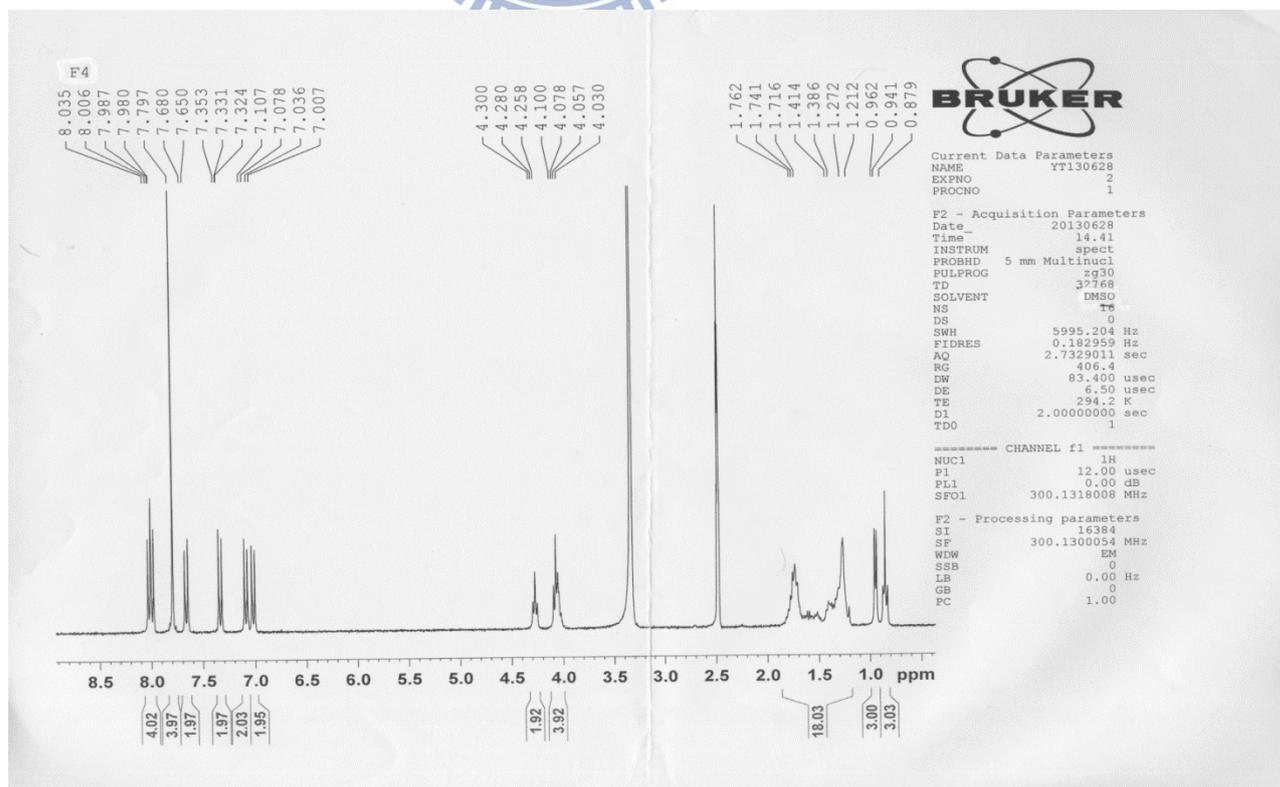
A66*CB DSC Cooling



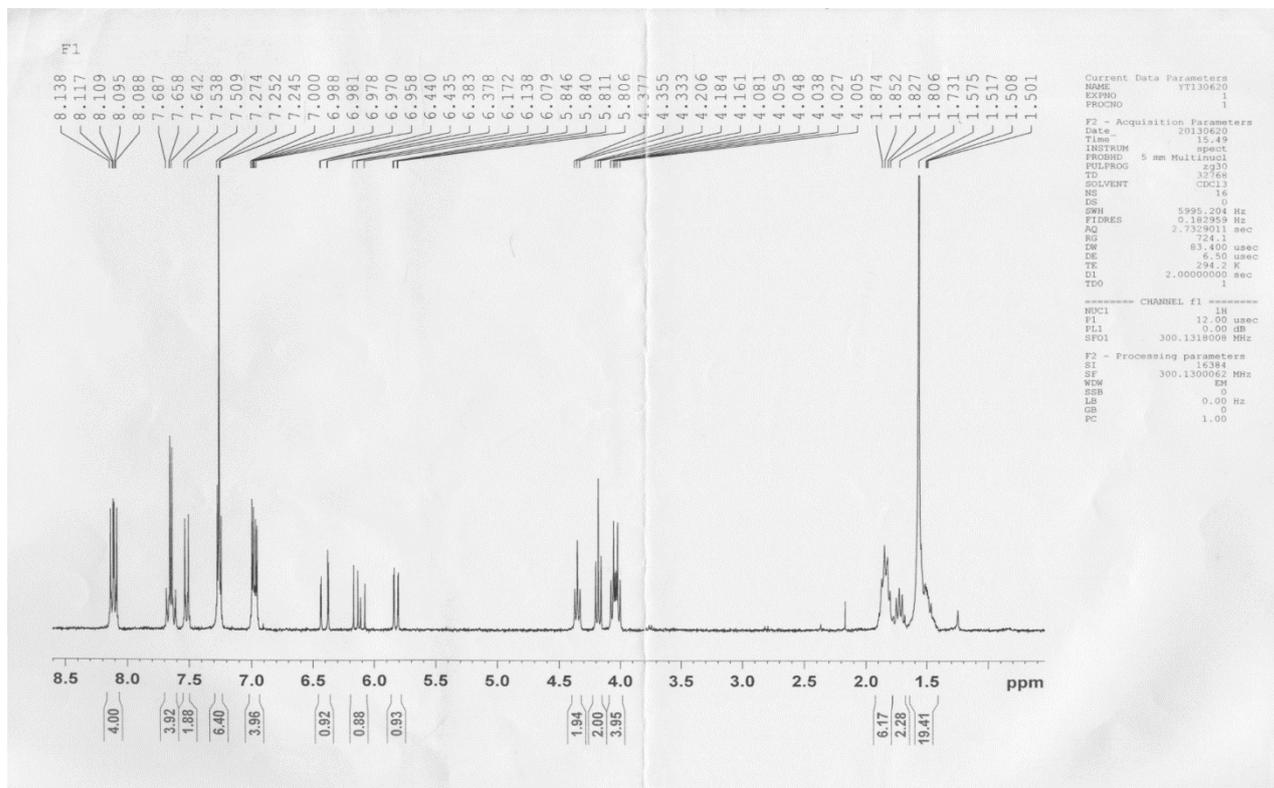
76CB 之 NMR



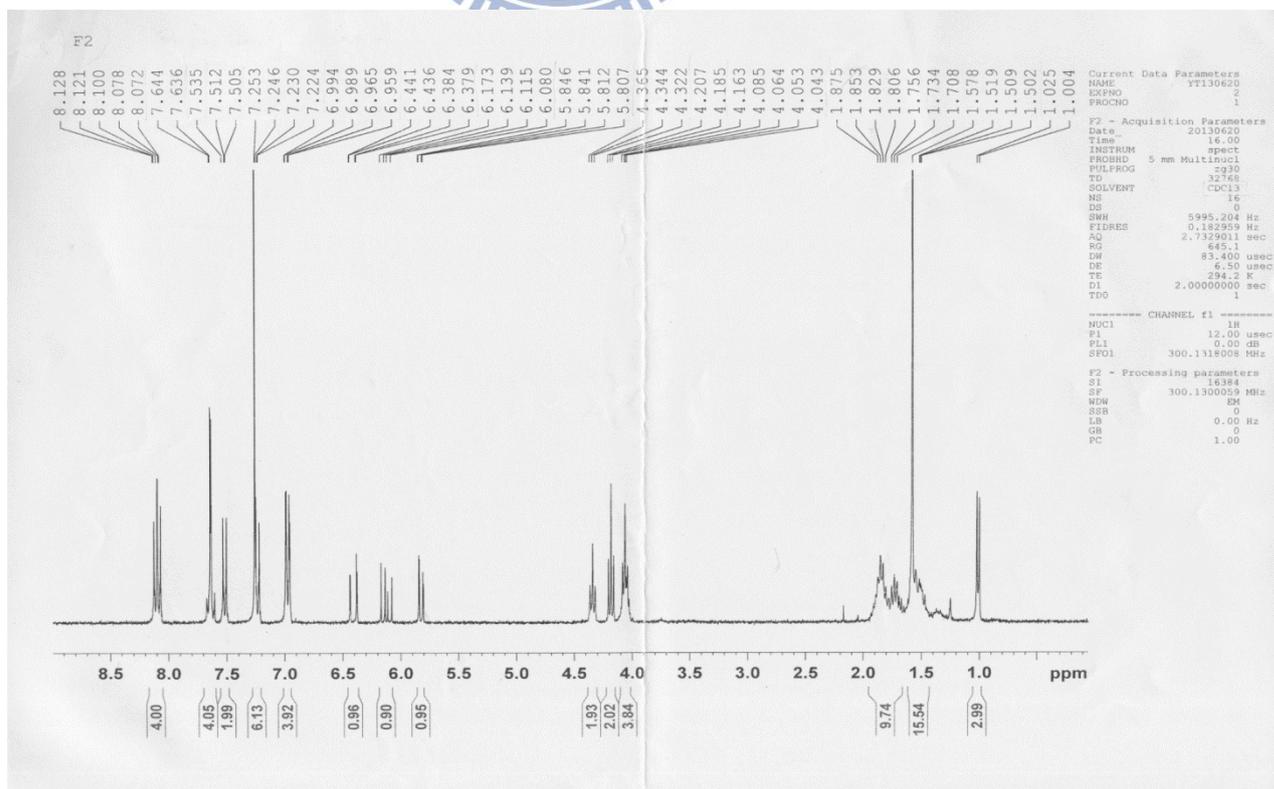
76*CB 之 NMR



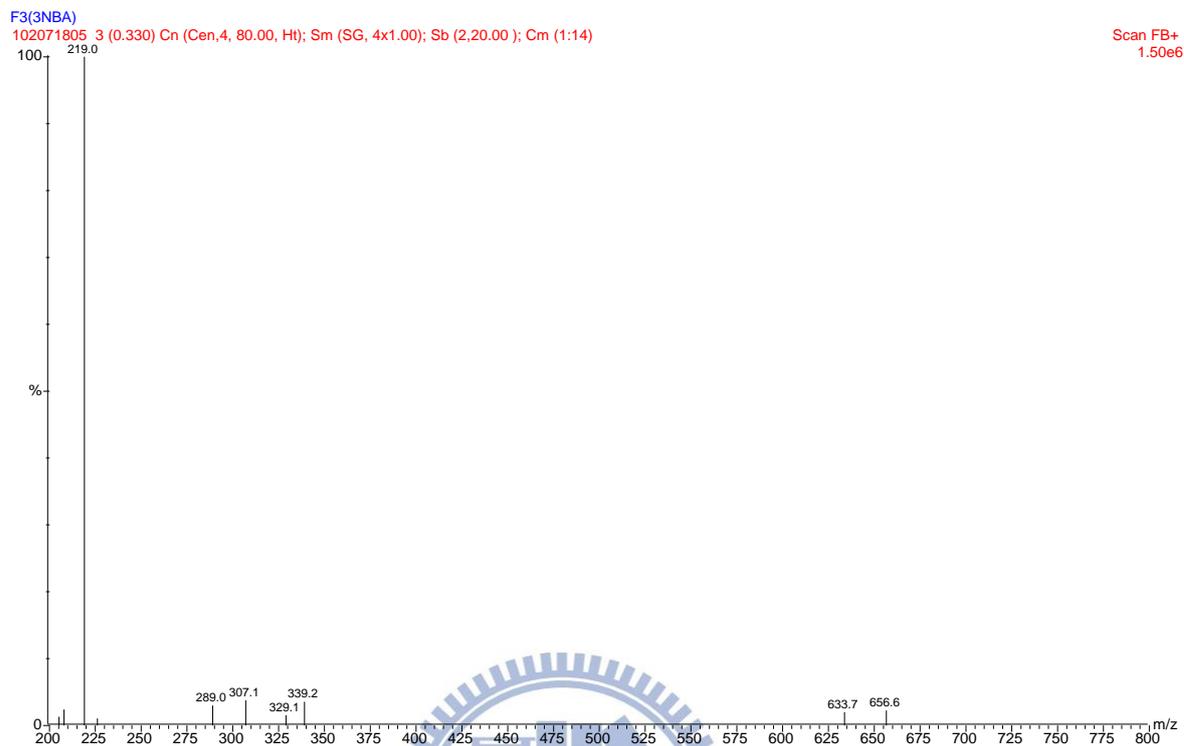
A66CB 之 NMR



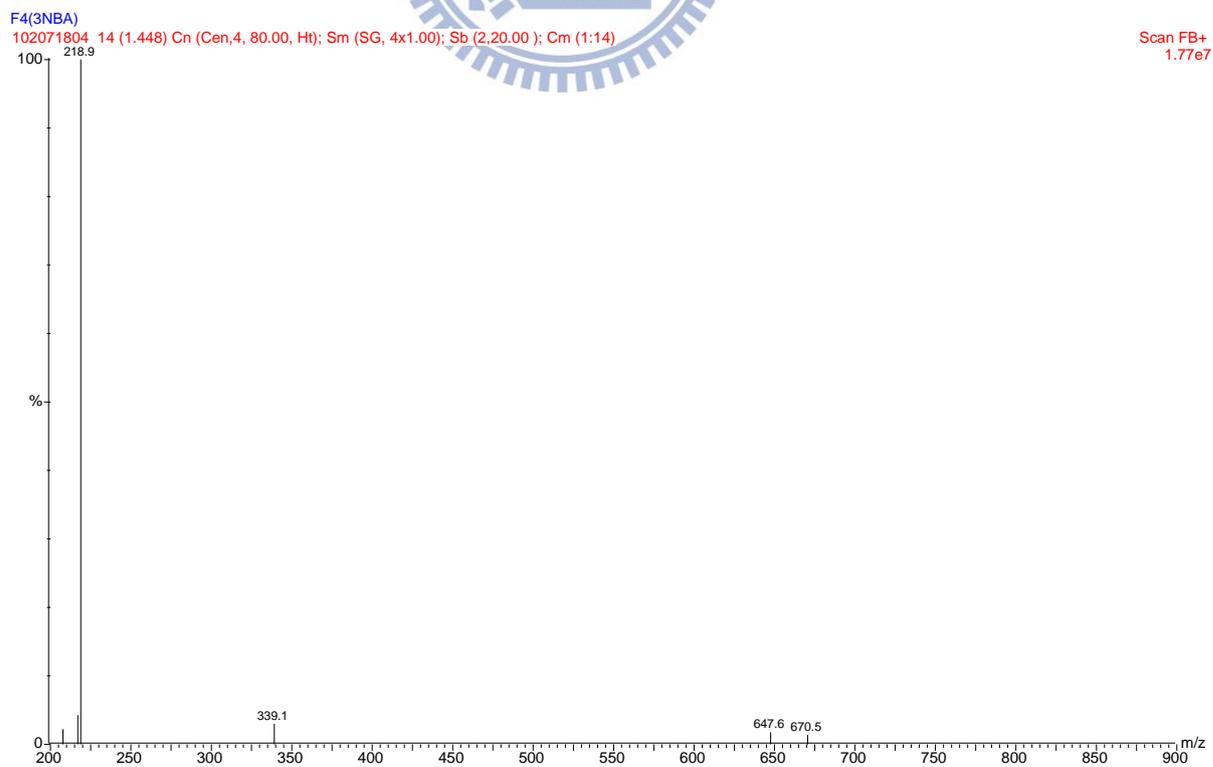
A66*CB 之 NMR



76CB 之 MASS



76*CB 之 MASS

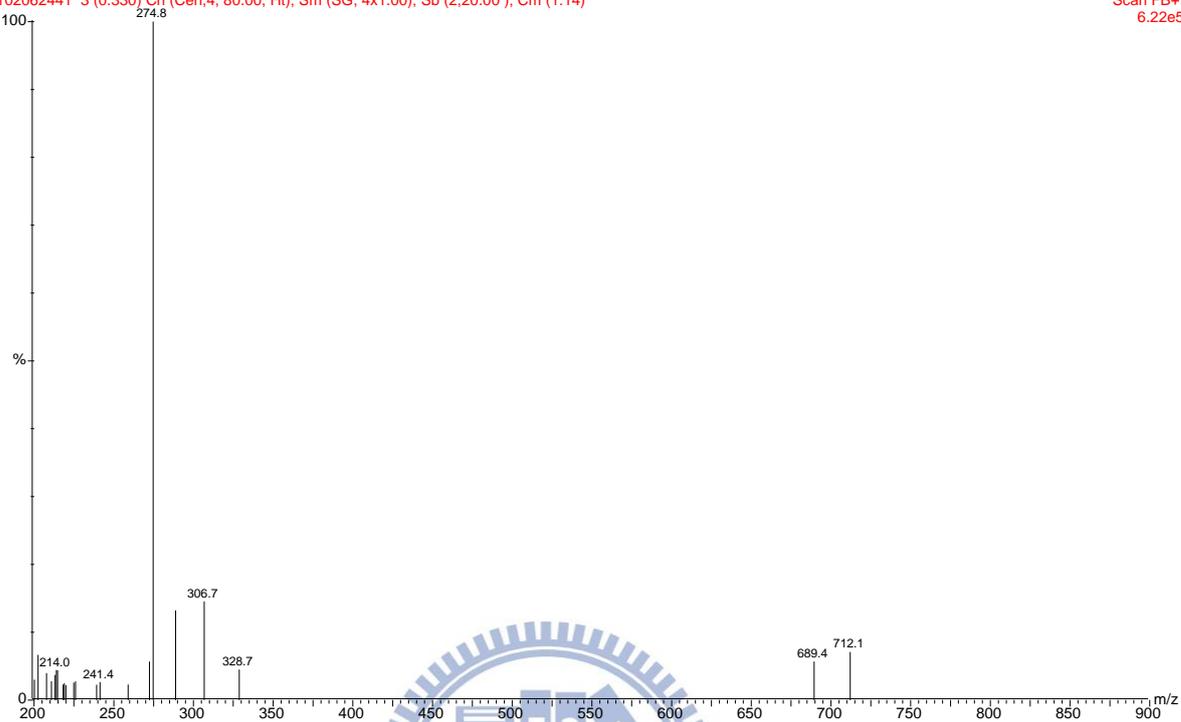


A66CB 之 MASS

F1(3NBA)

102062441 3 (0.330) Cn (Cen,4, 80.00, Ht); Sm (SG, 4x1.00); Sb (2.20.00); Cm (1:14)

Scan FB+
6.22e5

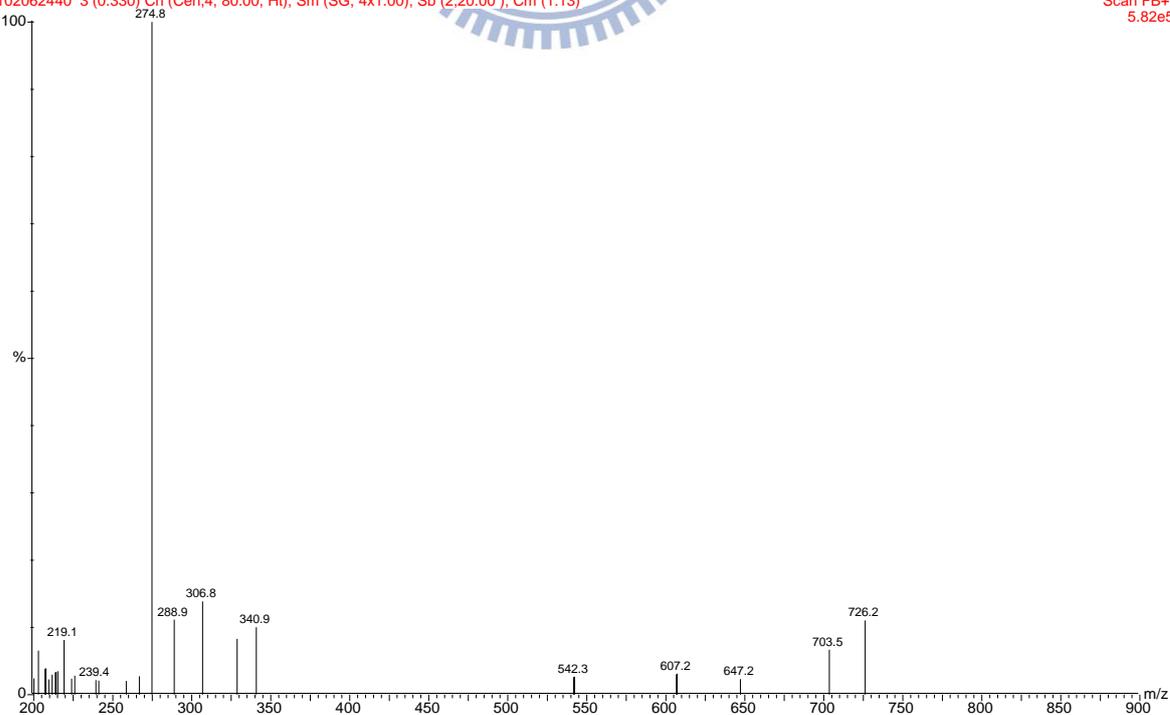


A66*CB 之 MASS

F2(3NBA)

102062440 3 (0.330) Cn (Cen,4, 80.00, Ht); Sm (SG, 4x1.00); Sb (2.20.00); Cm (1:13)

Scan FB+
5.82e5



76CB、76*CB 之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀Heraeus CHN-O Rapid 服務報告

姓名: 林彥廷

單位: 交大材料林宏洲LAB

收件日: 102.7.23

完成日: 102.7.24

實測值:

樣品名	F4	F4	F3	F3				
N%	2.29	2.30	2.36	2.40				
C%	75.91	76.06	75.69	75.58				
H%	7.14	7.16	6.98	6.95				

樣品名								
N%								
C%								
H%								

推測值:

樣品名	F4	F3						
N%	2.16	2.21						
C%	76.02	75.80						
H%	7.00	6.84						

所使用之標準品: Acetamilide

	理論值	測出值
N%	10.36	10.32
C%	71.09	70.83
H%	6.71	6.67

備註:

儀器負責人簽章: 謝育容

技術員簽章: 碩士李慈明

A66CB、A66*CB 之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告

姓名: 林彥廷

單位: 交大材料林宏洲LAB

收件日: 102.6.18

完成日: 102.6.24

實測值:

樣品名	F1	F1	F2	F2				
N%	1.93	1.93	1.92	1.90				
C%	72.80	72.79	72.88	73.06				
H%	6.26	6.16	6.37	6.46				

樣品名								
N%								
C%								
H%								

推測值:

樣品名	F1	F2						
N%	2.03	1.99						
C%	73.13	73.38						
H%	6.28	6.44						

所使用之標準品: Acetanilide

	理論值	測出值
N%	10.36	10.33
C%	71.09	71.04
H%	6.71	6.59

備註:

儀器負責人簽章: 謝育容

技術員簽章: 技士李慈明