

國立交通大學

材料科學與工程研究所

碩士論文

含矽氧連結基之氫鍵香蕉型液晶雙體與主鏈型  
高分子之研究



**Study of Hydrogen-Bonded Banana-Shaped LC  
Dimers and Main-Chain Polymers Containing  
Siloxane Linking Groups**

研究生：邱敬原

**Jing-Yuan Chiou**

指導教授：林宏洲 博士

**Prof. Hong-Cheu Lin**

中華民國 九十七年 三月

含矽氧連結基之氫鍵香蕉型液晶雙體與主鏈型高分子之研究

Study of Hydrogen-Bonded Banana-Shaped LC Dimers and  
Main-Chain Polymers Containing Siloxane Linking Groups

研 究 生：邱敬原

Graduate Student : Jing-Yuan Chiou

指導教授：林宏洲 博士

Advisor : Prof. Hong-Cheu Lin



Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science

In Materials Science and Engineering

March 2008

Hsinchu, Taiwan

中華民國 九十七年 三月

## 致謝

感謝指導教授 林宏洲老師在科學研究與待人處世的教導，並感謝交大電物系 趙如蘋老師、大同化工系 吳勛隆老師、淡江化學系 徐秀福老師審閱全文，給予寶貴的意見與指導，使本論文能更豐富完善。

感謝實驗室同仁-宗琦、光潔、偉聖、伶詠、玄之、威宏、曉萍、奕宏、守仁、捷茵、瑜玲、明益、家瑋、秀帆、Vanjinathan、Harihara、Duryodhan、patra、Sada、Mili、Alam、Kaushik、Barnali、Kartik、Alti，使我在實驗室能渡過許多歡樂的時光。

感謝我的父親、母親，Sermon 老師，同袍 東霖，學長 哲民、好友 耀輝，使我的生活獲得啟蒙，人生過得更精彩。



## 摘要

本實驗以 Mitsunobu coupling、hydrosilylation、esterification，合成出含二或三個矽氧連結基在中心和不同芳香環在兩側末端的五種質子予體雙頭酸，這些質子予體雙頭酸與質子受體單吡啶、雙吡啶以氫鍵混摻方式各別形成雙體與主鏈型高分子之氫鍵香蕉型液晶，並以 POM、IR、TGA、DSC、XRD 及三角波光電量對其物性與光電性質作探討。

結果顯示增加矽氧基能使軟鏈段更柔軟，變換芳香環種類使液晶基更剛硬，氫鍵彎曲形結構不對稱，有利於增廣液晶相範圍；此外，氫鍵能增強氫鍵結構的熱穩定性；反鐵電極化層列相 $C(SmCP_{AF})$ 與鐵電極化層列相 $C(SmCP_F)$ 分別在二與三個矽氧連結基的雙體與主鏈型高分子之氫鍵香蕉型液晶被觀察到；高自發極化值( $P_s$ )能藉由增加芳香環數目與引入不對稱彎曲形結構而獲得。

## Abstract

In this study, five kinds of diacid proton donors containing two or three siloxane linking groups in the center and various aromatic rings at both terminals were synthesized using Mitsunobu coupling, hydrosilylation, and esterification. These diacid donors were mixed with pyridyl and bipyridyl acceptors, respectively, to form H-bonded banana-shaped dimers and main-chain polymers. The physical and electro-optical properties were characterized by polarizing optical microscopy (POM), infrared spectrometer (IR), thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), powder X-ray diffraction (XRD), and electro-optical experiments. It was found that increasing the length of siloxane units and the rigidity of aromatic rings would broaden the mesogenic ranges. As the H-bonded bent-core structures were asymmetric, it showed wider ranges of mesogenic phases. In addition, hydrogen bonds also enhanced the thermal stability of the H-bonded structures. The anti-ferroelectric polar smectic C ( $\text{SmC P}_{\text{AF}}$ ) and ferroelectric polar smectic C ( $\text{SmC P}_{\text{F}}$ ) phases were individually observed in these H-bonded dimers and main-chain polymers bearing two and three siloxane units. The high spontaneous polarization ( $P_s$ ) values were obtained by increasing the number of aromatic rings, and by introducing the asymmetric bent-core structures.

# 目 錄

第一章 緒論-----	1
1-1 液晶之簡介-----	2
1-2 液晶之分類-----	3
1-3 氫鍵型液晶-----	3
1-4 鐵電液晶、反鐵電液晶與香蕉型液晶-----	4
1-5 含矽之寡分子香蕉型液晶-----	6
1-6 香蕉型氫鍵液晶分子設計-----	9
第二章 實驗部分-----	13
2-1 實驗藥品-----	14
2-2 實驗儀器-----	15
2-3 合成流程-----	19
2-4 合成步驟-----	23
2-5 混摻流程-----	32
2-6 偏光顯微鏡 (POM) 鑑定-----	33
2-7 紅外線光譜儀 (IR) -----	33
2-8 熱重分析 (TGA)-----	33
2-9 示差掃描熱量計 (DSC) 鑑定-----	33
2-10 X 光粉末射線繞射儀 (Powder-XRD) -----	34
2-11 液晶元件制作流程-----	34
2-12 光電量測-----	35
第三章 結果與討論-----	36
3-1 合成機制探討-----	37
3-1-1 Mitsunobu coupling-----	37

3-1-2 Hydrosilylation-----	38
3-1-3 Direct One-pot process-----	39
3-2 香蕉型氫鍵液晶之熱性質(TGA，DSC)探討-----	40
3-3 香蕉型氫鍵液晶之 IR 探討-----	44
3-4 香蕉型氫鍵液晶之 XRD 探討-----	45
3-5 香蕉型氫鍵液晶之光電性質探討-----	47
第四章 結論-----	52
參考文獻-----	54



## 表 目 錄

表 3-2-1 D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 TGA 表-----	40
表 3-2-2 D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 DSC 表-----	40
表 3-2-3 主鏈型(Main chain)氫鍵複合物之 DSC 表-----	42
表 3-2-4 雙體(Dimer)氫鍵複合物之 DSC 表-----	43
表 3-4-1 D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之 XRD 列表 -----	46
表 3-5-1 主鏈型(Main chain)與雙體(Dimer)氫鍵複合物之光電性質表 -----	50





## 圖目錄

圖 1-3-1	超級複合分子液晶基之結構圖-----	4
圖 1-4-1	彎曲型液晶分子各相結構模擬圖-----	6
圖 1-5-1	彎曲型分子軟鏈末端引入矽氧基團-----	7
圖 1-5-2	彎曲型分子引入於各種矽氧基團中-----	8
圖 1-6-1	香蕉型氫鍵液晶分子設計圖-----	9
圖 1-6-2	五種含矽氧基的雙頭酸與四種吡啶-----	10
圖 1-6-3	主鏈(Main chain polymer)香蕉型氫鍵液晶系統-----	11
圖 1-6-4	雙體(Dimer)香蕉型氫鍵液晶系統-----	12
圖 2-12-1	以三角波法量測自發極化值之儀器裝置圖-----	35
圖 3-1-1	Mitsunobu coupling 反應機構圖-----	37
圖 3-1-2	Hydrosilylation 反應機構圖-----	38
圖 3-1-3	Direct One-pot process 反應機構圖-----	39
圖 3-2-1	D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 DSC 橫條圖-----	41
圖 3-2-2	D2Si1BA、D2Si2BA 氫鍵複合物之 TGA 圖-----	42
圖 3-2-3	主鏈型(Main chain)與雙體(Dimer)氫鍵複合物之 DSC 橫條圖 -----	44
圖 3-3-1	D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之 IR 圖-----	45
圖 3-4-1	D2Si2BA 之變溫 XRD 與變溫 IR-----	46
圖 3-5-1	氫鍵複合物之電壓對自發極化值關係圖-----	50
圖 3-5-2	氫鍵複合物之頻率對自發極化值關係圖-----	51
圖 3-5-3	氫鍵複合物之溫度對自發極化值關係圖-----	51

## 附 錄

附圖 1~20 為 NMR 之光譜圖-----	56~75
附圖 21~45 為 DSC 圖譜-----	76~100
附圖 46 為 D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 TGA 圖譜-----	101
附圖 47 為 D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之變溫 XRD 圖譜 -----	102
附圖 48 為 D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之變溫 IR 圖譜 -----	103
附圖 49~52 為未通電壓下之偏光紋理圖-----	104~107
附圖 53~55 為三角波之光電量測圖與偏光紋理圖-----	108~110
附圖 56 為具 Switching behavior 之偏光紋理圖-----	111
附圖 57 為具 Chiral domain 之偏光紋理圖-----	112
附圖 58 為電壓對 Ps 值關係圖-----	113
附圖 59 為頻率對 Ps 值關係圖-----	114
附圖 60 為溫度對 Ps 值關係圖-----	115



## 1-1 液晶之簡介

回顧液晶材料歷史，熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystal) 的發現導源於 1888 年時，奧地利的植物學者Reinitzer<sup>[1]</sup>在觀察安息香酸膽固醇(Cholesteryl benzoate)的熔解行為時，發現此物質在 145.5°C 時熔解為白濁狀的液體，加熱到 178.5°C 時，才變成完全透明的液體，於是他宣稱此物質具有兩個熔點。此狀態於隔年才由德國物理學者Otto Lehmann以偏光顯微鏡作進一步觀察發現，此流動性之黏濁物體具有晶體類似之光學性質-雙折射 (Birefringence) 現象。他便將此種具有固態晶體之異方向性 (Anisotropic)且又同時具有液態流動性之狀態，稱為液晶相 (Liquid crystal phase)。液晶真正被用在顯示器上，則是在 1968 年由美國RCA公司所發展出的動態散射型液晶顯示器 (Dynamic Light Scattering Liquid Crystal Display)。他們利用液晶中注入離子，使液晶分子在外加電場時產生擾動，而引發動態散射效應，但此所需消耗的電能極大，故很快便被淘汰。於是 1971 年先設計出扭轉型線狀液晶 (Twisted Nematic: TN)，接著為了改善視角的問題，而在 1984 年製造出超扭轉型線狀液晶 (Super Twist Nematic: STN)，之後陸續出現了許多改良的產品如 Ferroelectric-LCD、TFT-LCD (Thin film transistor)等。

## 1-2 液晶之分類

- (a) 依據形成方法之不同可分為液向型液晶 (Lyotropic liquid crystals) 及熱向型液晶 (Thermotropic liquid crystals) 兩大類。
- (b) 依據分子間排列之不同液晶相可分為向列型相 (Nematic phase)、層列形液晶 (Smectic phase)、膽固醇型液晶 (Cholesteric liquid crystals or Chiral nematic liquid crystals)。
- (c) 依據液晶基 (Mesogen) 之不同可分為桿狀 (Rodlike)、盤狀 (Disklike)、板狀 (Lathlike)、筒狀 (Tubularlike)、碗狀 (Bowlic) 及超級複合分子 (Supramolecular) 之液晶基。
- (d) 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高分子液晶和側鏈型高分子液晶。
- (e) 根據其分子的組成成分又可分為有機液晶分子 (Organic liquid crystalline) 和無機液晶分子 (Inorganic liquid crystalline)。

## 1-3 氫鍵型液晶

超級複合分子化學 (Supramolecular chemistry) 的分子設計概念—使用非共價鍵結 (而非僅使用傳統化學合成) 方式去改變材料的物理性質。氫鍵較共價鍵具有更高的組合柔軟度與彈性，同時也因氫鍵分子複合物可以選擇的組合變化較大，又可省卻部份繁複的共價鍵合成，只要經過簡易的熱融熔摻合或溶解於共同溶劑中便可製備氫鍵液

晶材料。最早經由不同分子間的非共價鍵結（氫鍵）產生分子辨識所形成的氫鍵液晶乃是由 Kato<sup>[2]</sup>、Fréchet、Lehn 等人於 1989 年發現，他們使用 carboxylic acid 與 pyridine 基可形成異分子間氫鍵進而產生超級複合分子液晶基(如圖 1-3-1 所示)，也因此超級分子化學遂演變成使用在液晶分子的設計與應用上，同時也漸漸地被廣泛應用到各類科學領域中。由於超級複合分子結構的調整及修飾極為簡易，氫鍵液晶材料具有應用在未來的顯示器及光電材料上之潛力。氫鍵型液晶可分為氫鍵液晶小分子和氫鍵液晶高分子，氫鍵液晶高分子又可分為主鏈型(Main-chain)、側鏈型(Side-chain)、交聯型(Combined)及網絡型(Network)四種。

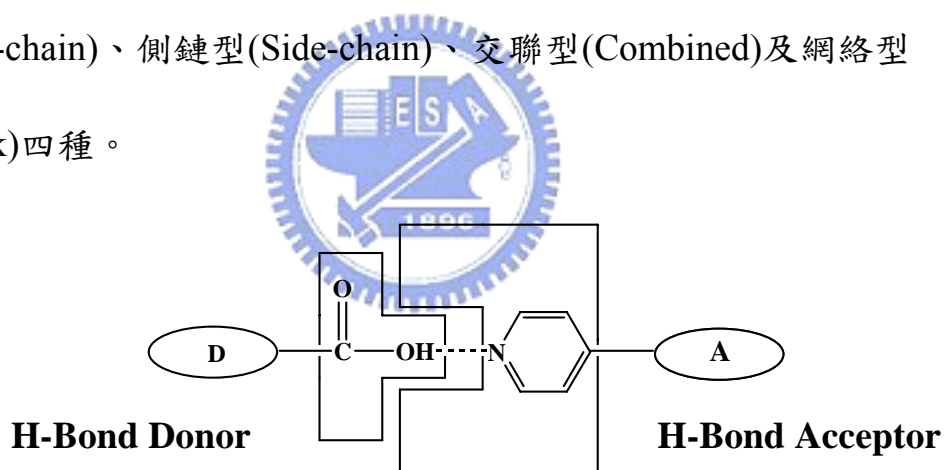


圖 1-3-1 超級複合分子液晶基之結構圖

#### 1-4 鐵電液晶、反鐵電液晶與香蕉型液晶

鐵電液晶的發現始於 1975 年，由物理學家 R. B. Meyer<sup>[3]</sup>與化學家 L. Liebert, L. Strzelecki 以及 P. Keller 所共同發表的一篇文章，這是第一個具自發性極化的非固態鐵電性物質，此種具有固態鐵電性

晶體的鐵電性而且具有液態晶體的流動性稱為鐵電性液晶。在 1983 年 Levelut 等人合成第一個反鐵電液晶，而後於 1988 年由 Chandani 等人，證實反鐵電性質的存在。在 1993 年 Y. Matsunaga 與 S. Miyamoto 第一個成功合成出一系列香蕉型液晶材料，一般形成鐵電和反鐵電的液晶相，需具備傾斜的層列相與旋光性才會產生宏觀的自發性極化，但在 1996 年 Niori<sup>[4]</sup>等人報導，一個不具有旋光性的傾斜層列相也具有自發性的極化，即具有旋光的特性，而這類的分子形狀是彎曲形的，所以就叫做“bowl”或“banana” shaped 分子，而後此類非旋光性的液晶分子被發現具有鐵電和反鐵電切換的行為。由於分子的彎曲構形造成層列相產生極化秩序 (Polar order) 和分子堆疊 (Molecular packing) 有關，彎曲分子在特殊的分子堆疊下，賦予鐵電、亞鐵電或反鐵電的性質。彎曲型液晶分子其彎曲結構能緊密堆疊排列，進而限制分子旋轉，因此分子生成另一新型態液晶相。這些新型液晶相以 Bent-core 和 Banana-shaped 的開頭字母 B 命名，分別為 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、B<sub>3</sub>.....B<sub>7</sub>，各相之間主要區別乃依光學紋理及 X 光繞射為基礎；其各相結構模擬如圖 (1-4-1) 所示，B<sub>1</sub> 相為管柱狀堆疊 (Column stacking)，B<sub>4</sub> 相層與層間為扭轉結構，故稱 TGB (Twisted grain boundary)，其餘液晶相為層狀 (Lamellar) 結構。整體來說，彎曲型液晶分子不是傾斜就是非傾斜層狀排列，也因分子如此緊密堆

疊排列，在層與層之間引導出極化秩序 (Polar order)。在不具有旋光性的彎曲形單一分子裡，B 相 ( $B_2$ 、 $B_5$ 、 $B_7$ ) 表現鐵電和反鐵電的切換行為。

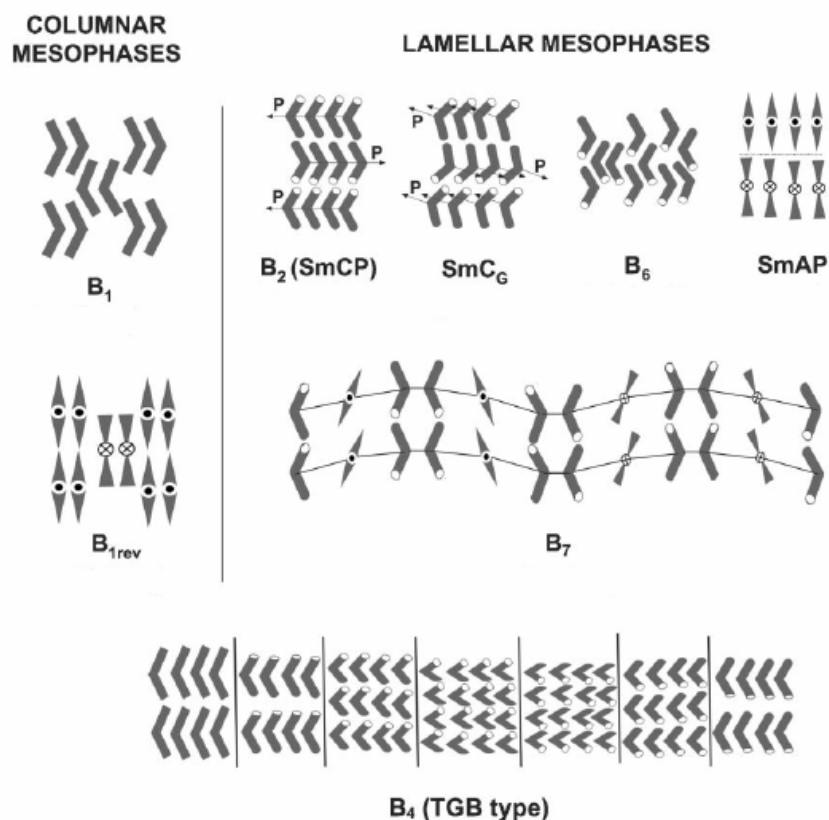


圖 1-4-1 彎曲型液晶分子各相結構模擬圖

### 1-5 含矽之寡分子香蕉型液晶

近年由Carsten Tschierske團隊，陸續優先發表許多篇含矽之寡分子香蕉型液晶研究，在單個彎曲型分子軟鏈末端引入矽氧基團 (Siloxane) 或碳矽基團 (Carbon silane)<sup>[5]</sup> (如圖 1-5-1 所示)，由於結構與物理特性的效應，化學家期望能達到更高極化的結構陸續出現：二聚物<sup>[6]</sup> (Dimers)、側鏈高分子<sup>[7]</sup> (side chain polymer)、樹枝狀聚合物<sup>[8]</sup>



(Dendrimer)和其他特殊結構(環狀，立方體)<sup>[9]</sup> (如圖 1-5-2 所示)；由於矽氧基團(Siloxane)或碳矽基團(Carbon silane)形成次層(Sublayer)與軟鏈段(Aliphatic chain)和彎曲硬核(Aromatic bent core)微分隔(Micro-segregation)，而抑制分子層界面波動(Fluctuation)，並由於層與層間的去耦合(Decoupling)作用，穩定鐵電態存在，使材料顯現界面穩定化鐵電控制(Surface-stabilized FE switching)，而控制矽氧基團(Siloxane)或碳矽基團(Carbon silane)的數目可使材料獲得反鐵電或鐵電極化層列相(Polar smectic C)。

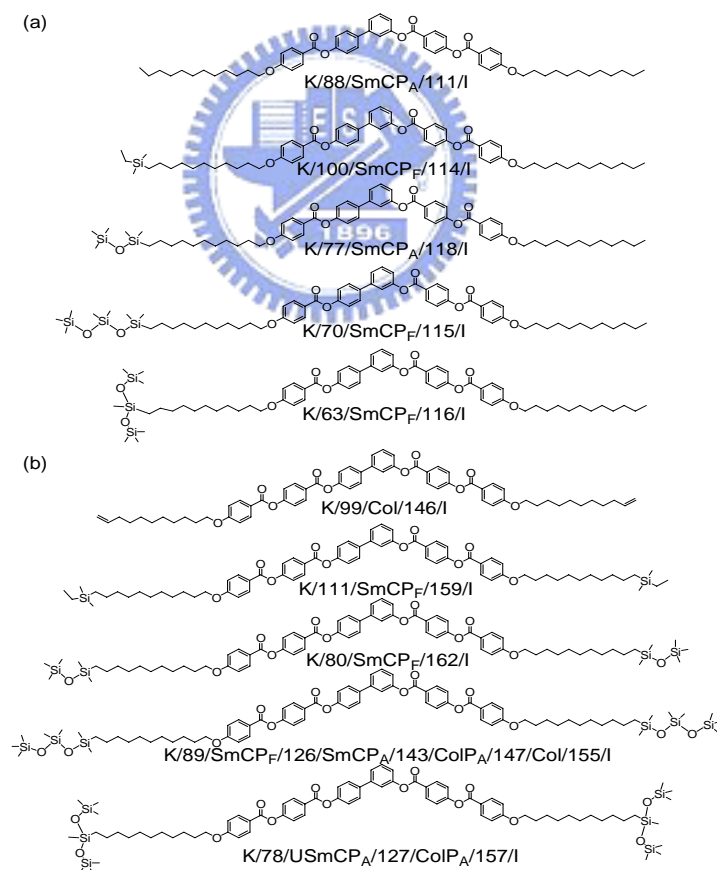


圖 1-5-1 (a)單邊引入矽氧基團之對稱彎曲型分子<sup>[5]</sup>；(b)雙邊引入矽氧基團之不對稱彎曲型分子<sup>[5]</sup>

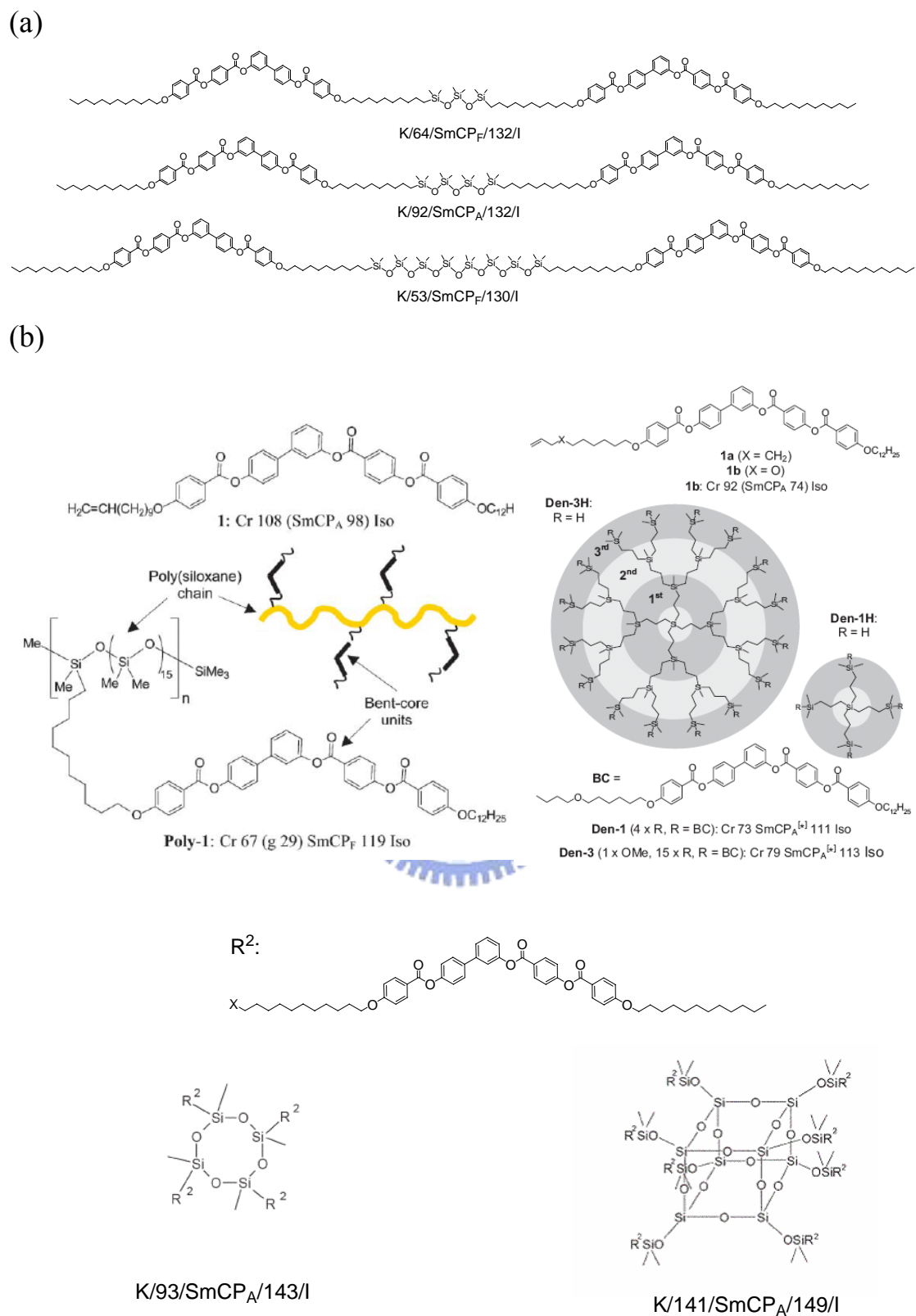


圖 1-5-2 (a)中間引入矽氧基之彎曲型雙分子結構<sup>[6]</sup>；(b)彎曲型分子引入於含矽氧基之特殊分子結構中的設計<sup>[7], [8], [9]</sup>

## 1-6 香蕉型氫鍵液晶分子設計<sup>[10]</sup>

本實驗設計更替不同的 Rode-like wings 與變換 Siloxane group 的數目(如圖 1-6-1)合成五種含矽氧基的雙頭酸與本實驗室已有四種吡啶(如圖 1-6-2)，以氫鍵混摻方式得到二十項氫鍵液晶樣品(如圖 1-6-3，1-6-4)，研究香蕉型氫鍵液晶主鏈(Main-chain)與雙體(Dimer)系統的鐵電性質。

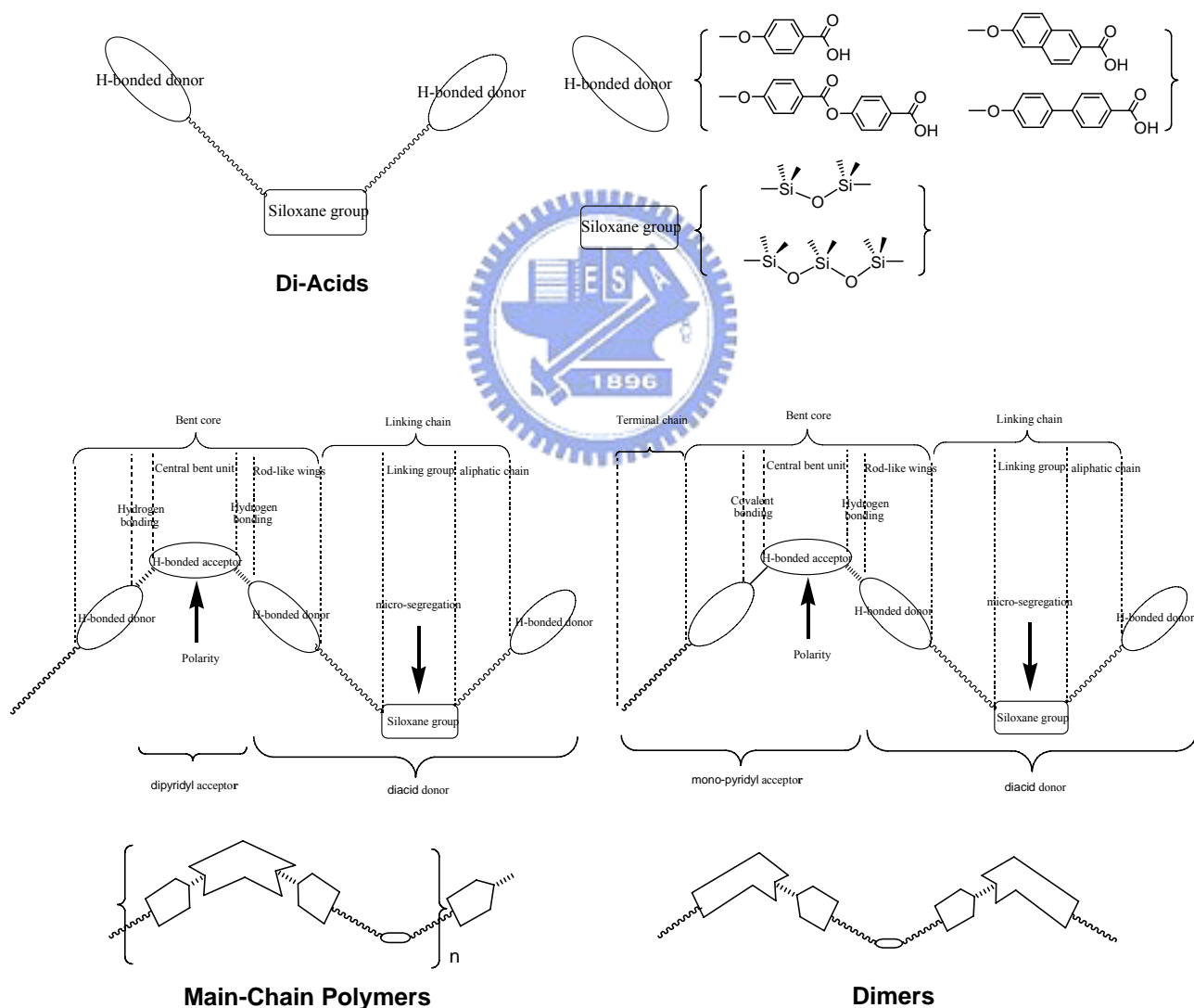
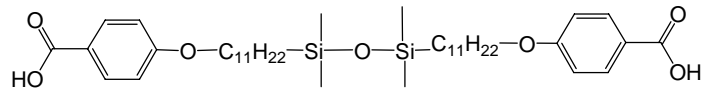
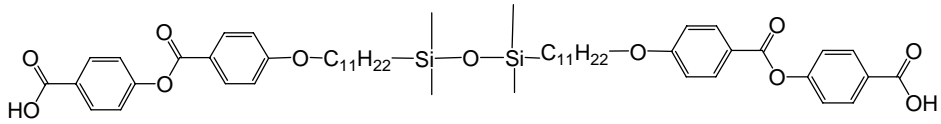


圖 1-6-1 香蕉型氫鍵液晶分子設計圖

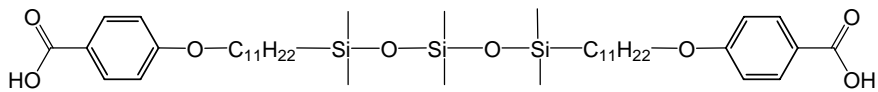
五種含矽氧基的雙頭酸：



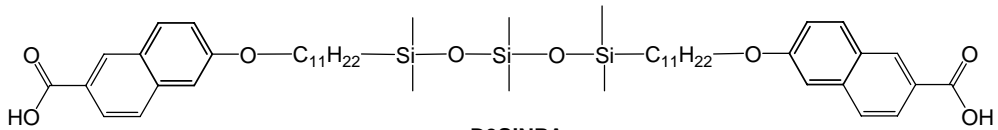
D2Si1BA



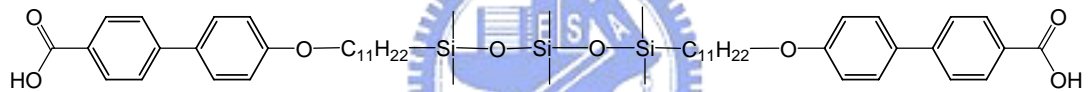
D2Si2BA



D3Si1BA

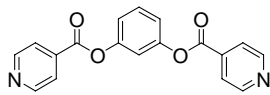


D3SiNPA

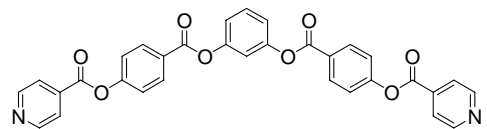


D3SiBPA

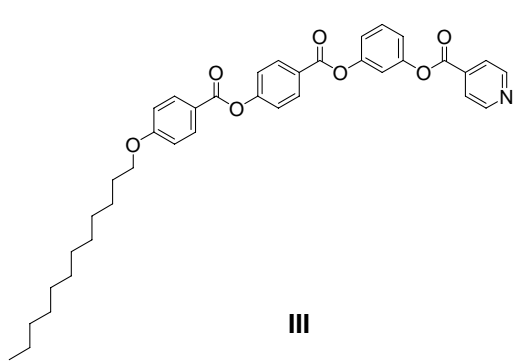
四種吡啶：



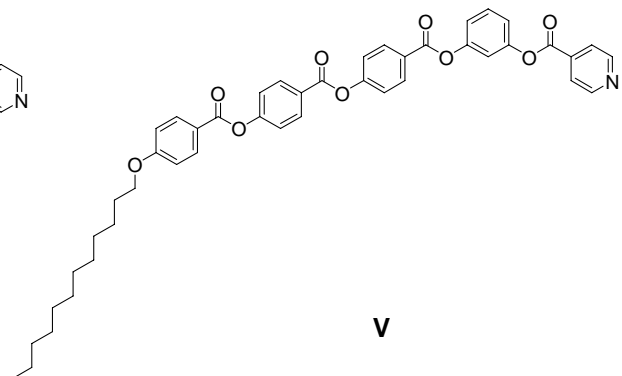
I



II



III



V

圖 1-6-2 五種含矽氧基的雙頭酸與四種吡啶

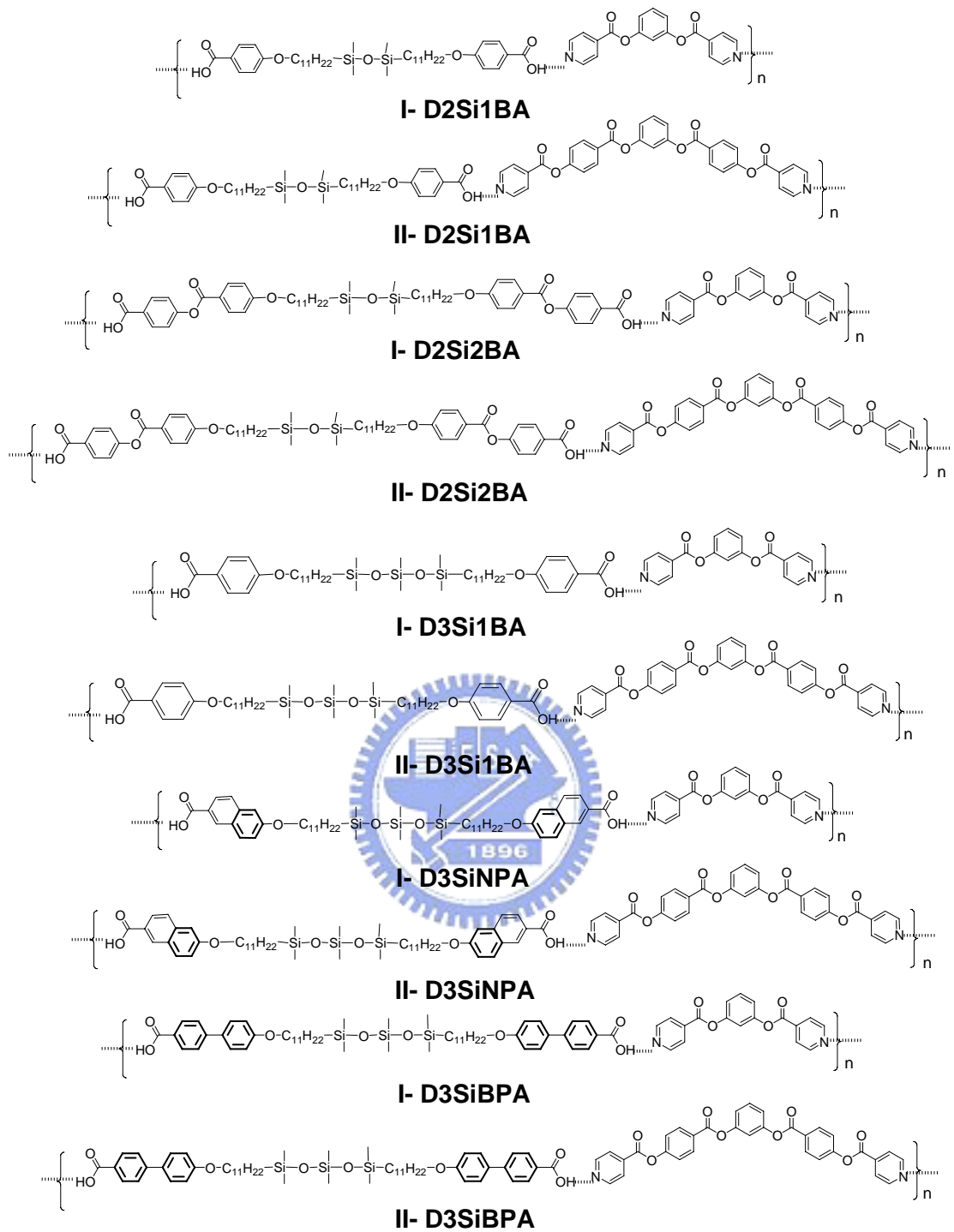


圖 1-6-3 主鏈 (Main-chain)香蕉型氫鍵液晶系統

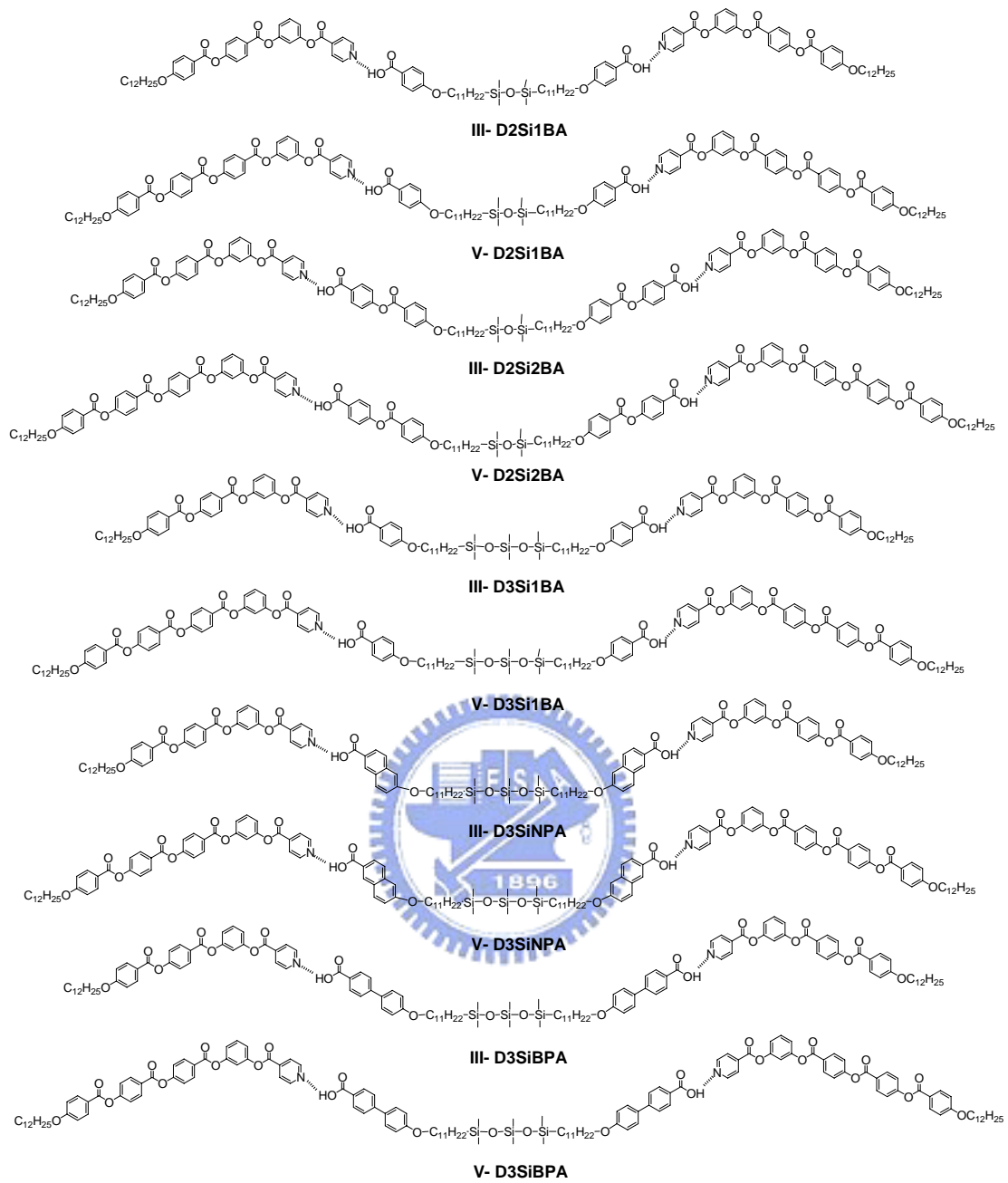


圖 1-6-4 雙體(Dimer)香蕉型氫鍵液晶系統

## 第二章 實驗部分



## 2-1 實驗藥品

本實驗所用的化學藥品如下：

藥品名稱	廠商
Benzyl 4-hydroxy benzoate, 99%	Aldrich
4'-Hydroxy-4-biphenyl carboxylic acid, 99%	Aldrich
6-Hydroxy-2-naphthoic acid, 98%	TCI
Benzyl bromide, 99 %	Acros
w-undecylenyl alcohol, 98%	Aldrich
1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, 99%	Alfa Aesar
1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, 95%	Alfa Aesar
Diethyl azodicarboxylate, 97%	Alfa Aesar
Triphenyl phosphine, 99%	Acros
N,N'-Dicyclohexyl-carbodiimide, 99%	Acros
4-Dimethyl aminopyridine, 99%	Lancaster
Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex, Solution in xylenes, (~2% Pt)	Aldrich
Pd/C, 10%	Acros
Potassium hydrogen carbonate	Janssen

所使用的溶劑種類如下：

溶劑	廠商
Tetrahydrofuran	PHARMCO
Dichloromethane	PHARMCO
Ethyl acetate	GRAND
n-Hexane	GRAND
Methanol	TEDIA
Toluene	TEDIA
N,N-Dimethyl formamide	TEDIA

\*\*無水的 THF 是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得；無水的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  是以 CaH 乾燥，煮沸蒸餾而得。



## 2-2 實驗儀器

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

型號：Varian 300 型

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

d-solvent	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$
$\text{CDCl}_3$	7.26, 0	77.36
DMSO	2.49, 3.32	39.52
D-THF	1.72, 3.57	25.26, 67.2

本實驗所用到之 d-solvent 列表

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

4. 熱重分析 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

型號：Du Pont TGA 2920 型

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 2~5 mg 之間，將其裝在金屬

鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。

## 6. 偏光顯微鏡 (Polarized Optical Microscope)

型號：LEICA DMLP

偏光顯微鏡以二片偏光片配合 Mettler FP900 與 FP82HT 組合之加熱裝置，觀察樣品在加熱或冷卻過程中光學紋理變化。可初步判斷樣品是否具有液晶性質及其液晶相種類與溫度範圍。二片偏光片

(下稱為 Polarizer，上稱為 Analyzer) 偏光角度差通常調為 90 度。

偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的二片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過，顯微鏡下可呈條紋。



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

X-射線繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-射線皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-射線繞射情形可用 Bragg's Law ( $n\lambda = 2d \sin\theta$ ) 來描述。本實驗於同步輻射中心的 Bean line 17A1 進行，所用之光源  $\lambda = 1.334431\text{\AA}$ 。

## 8. 紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

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

9. 加熱控溫系統 (Therm-control system)

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

10. 高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

11. 超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q



12. 加熱台(Hot plate)

型號：Corning PC-420D

13. ITO 液晶空盒 (cell)

型號：美相液晶，parallel rubbing cell， $4.25\ \mu\text{m}$ ， $1\ \text{cm}^2$

14. 真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

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

型號：Tektronix AFG 3021

16. 數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

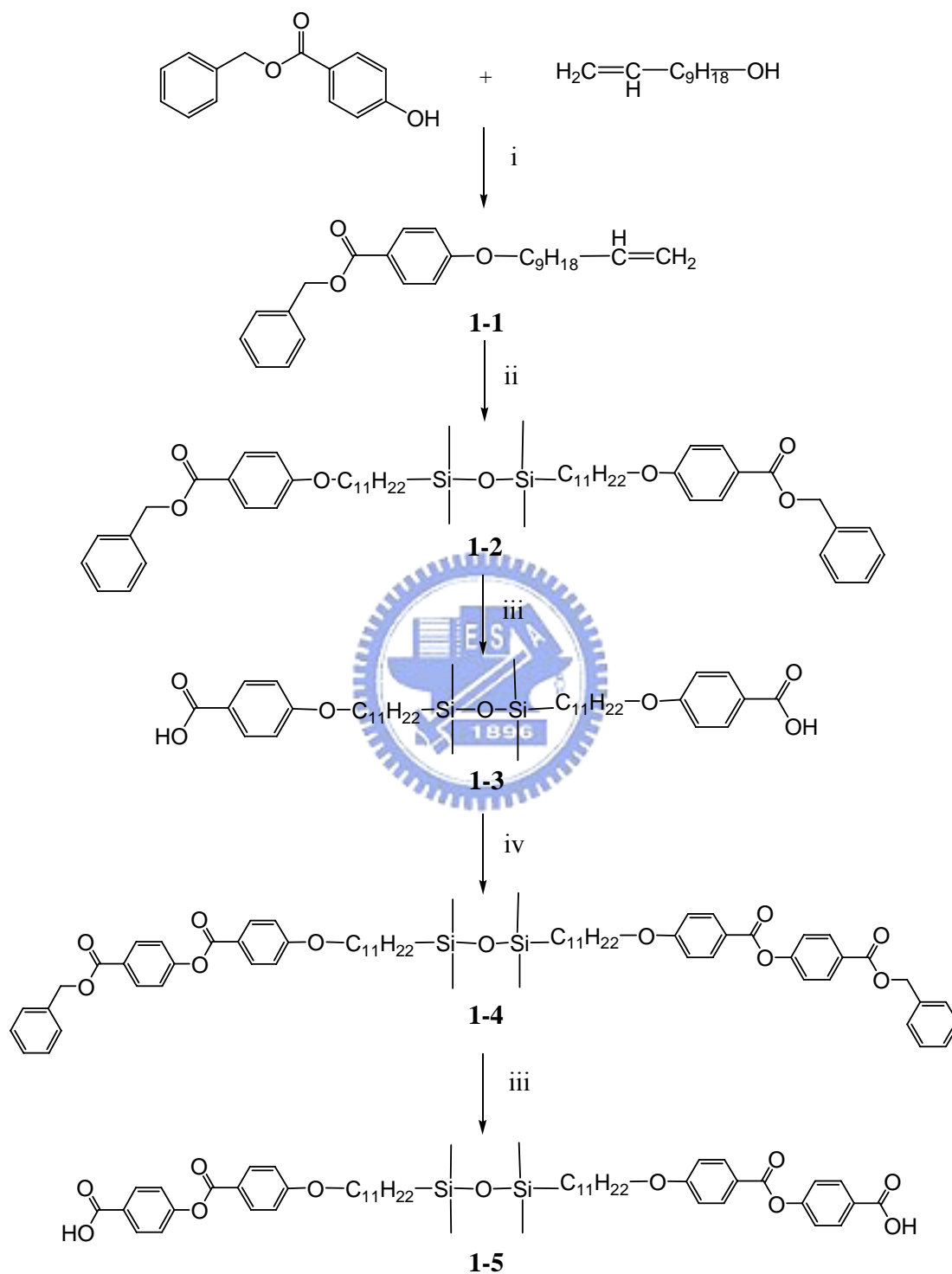
17. 高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自組裝



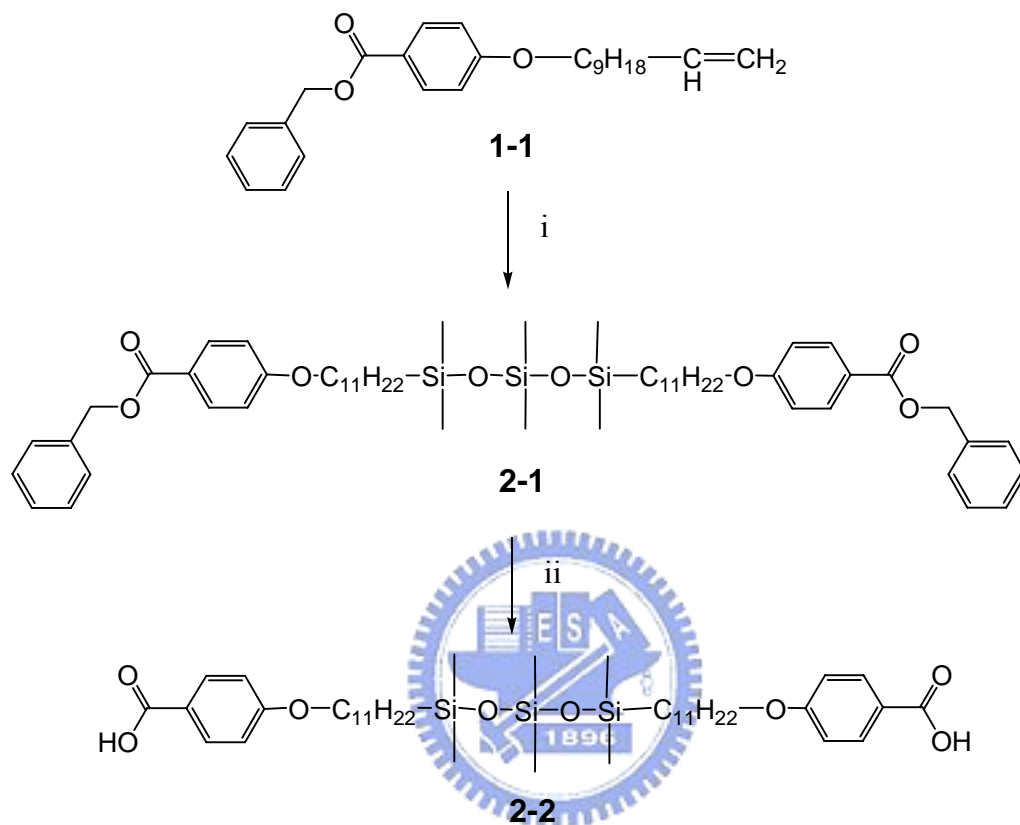
## 2-3 合成流程

Scheme I



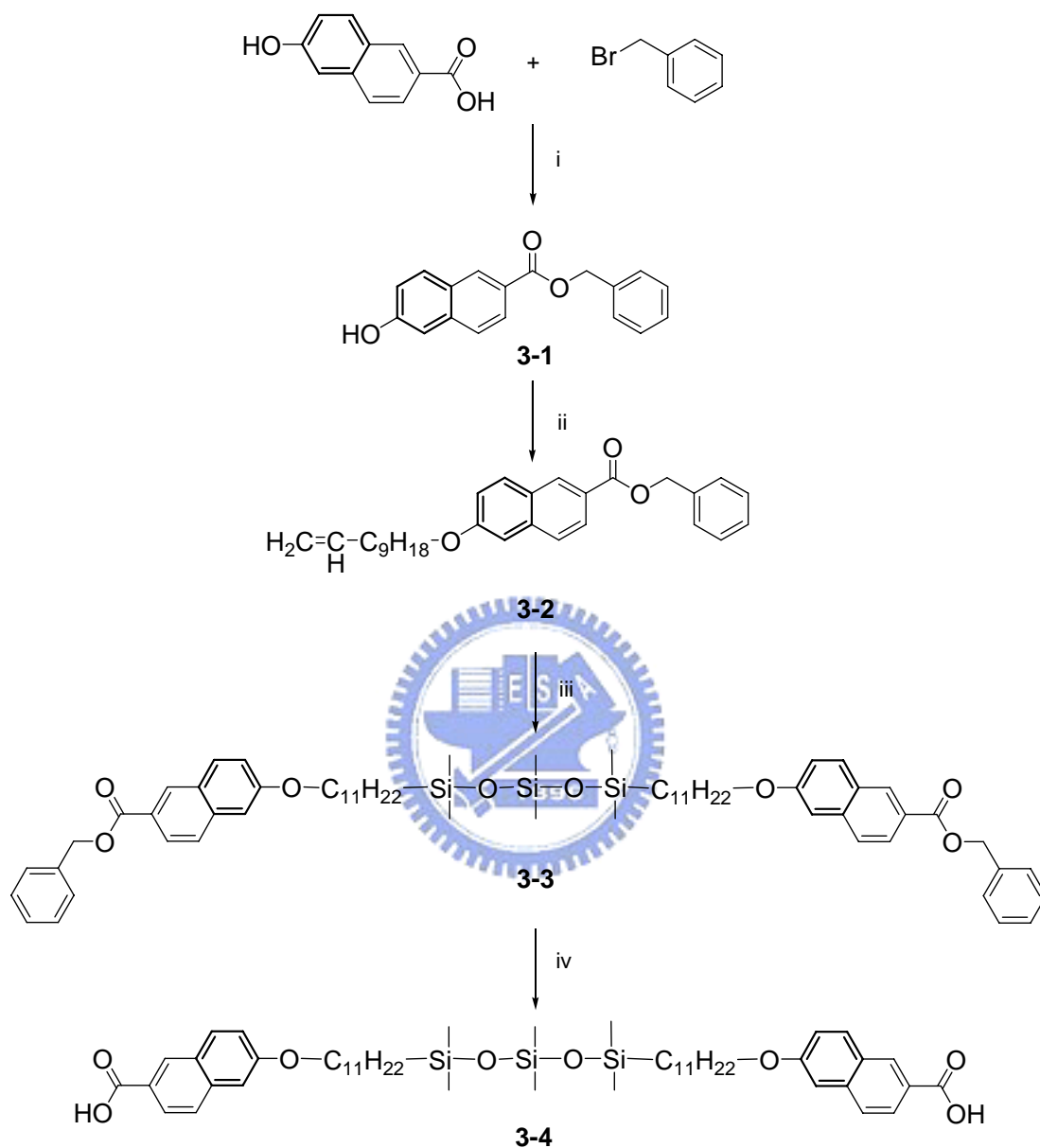
*Reagents and conditions:* (i) DEAD,  $\text{PPh}_3$ , THF, r.t.; (ii) 1,1,3,3-tetramethyldi siloxane, Pt cat.,  $\text{O}_2$ , r.t.; (iii) Pd/C,  $\text{H}_2$ , THF, r.t.; (iv) Benzyl 4-hydroxy benzoate, DCC, DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , r.t. .

## Scheme II



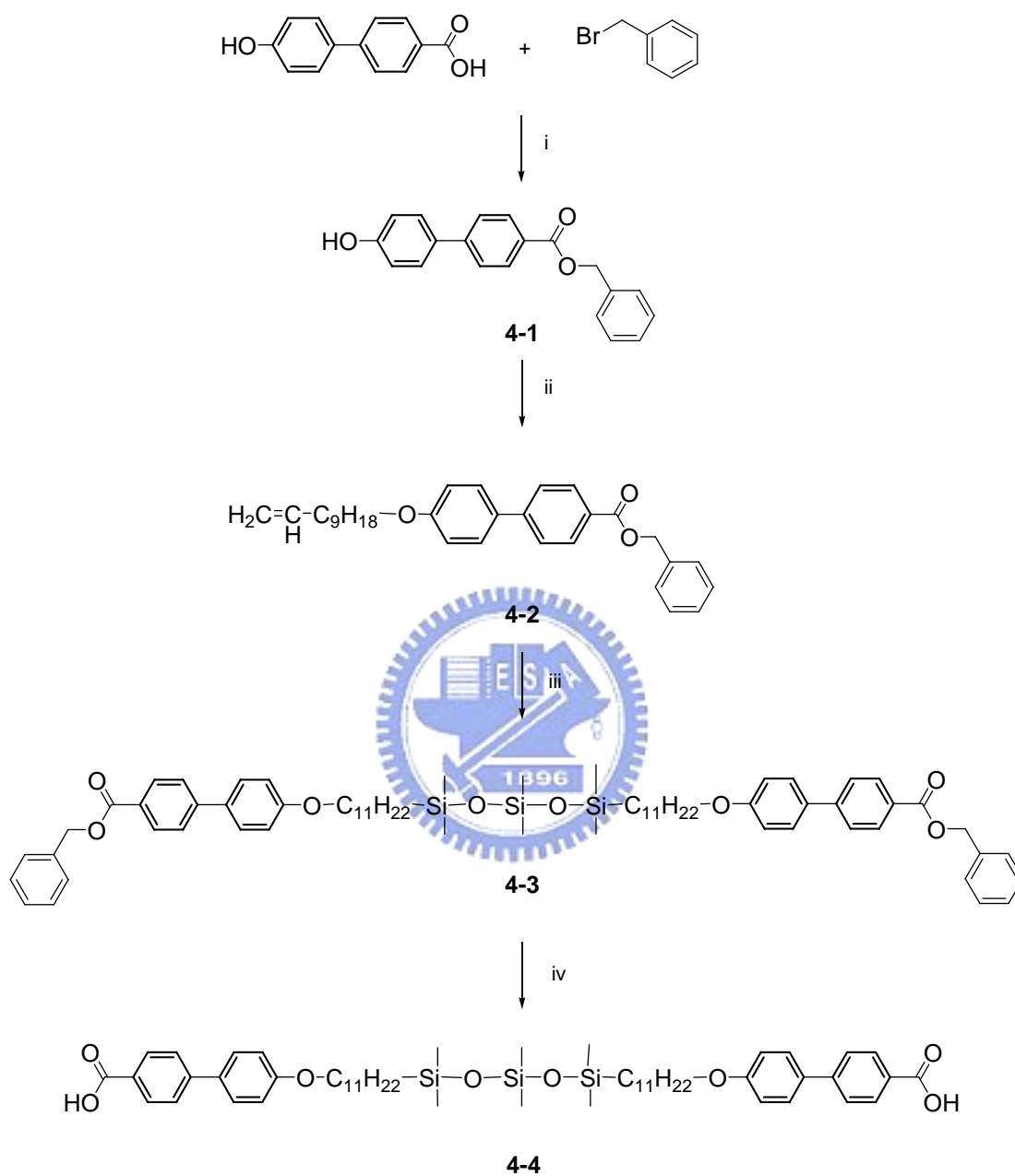
*Reagents and conditions:* (i) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, Pt cat.,  $\text{O}_2$ , r.t.; (ii) Pd/C,  $\text{H}_2$ , THF, r.t. .

Scheme III



*Reagents and conditions:* (i)  $\text{KHCO}_3$ , DMF,  $100^\circ\text{C}$ ; (ii) DEAD,  $\text{PPh}_3$ , w-undecylenylalcohol, THF, r.t.; (iii) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, Pt cat.,  $\text{O}_2$ , Toluene, r.t.; (iv) Pd/C,  $\text{H}_2$ , THF, r.t. .

## Scheme IV

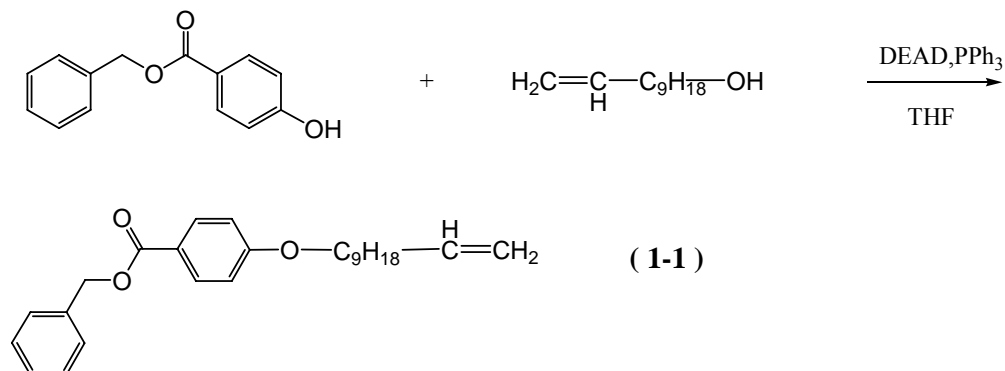


*Reagents and conditions:* (i)  $\text{KHCO}_3$ , DMF,  $100^\circ\text{C}$ ; (ii) DEAD,  $\text{PPh}_3$ , w-undecylenylalcohol, THF, r.t.; (iii) 1,1,3,3,5,5-Hexamethyltrisiloxane, Pt cat.,  $\text{O}_2$ , Toluene, r.t.; (iv) Pd/C,  $\text{H}_2$ , THF, r.t. .



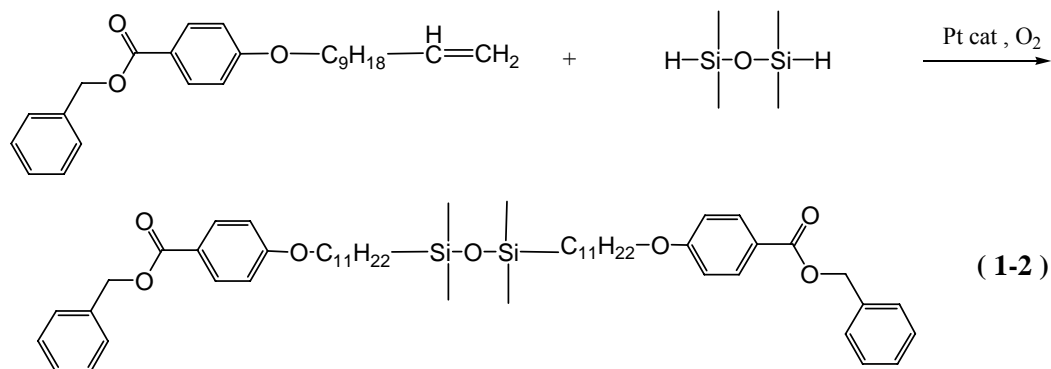
## 2-4 合成步驟

Scheme I



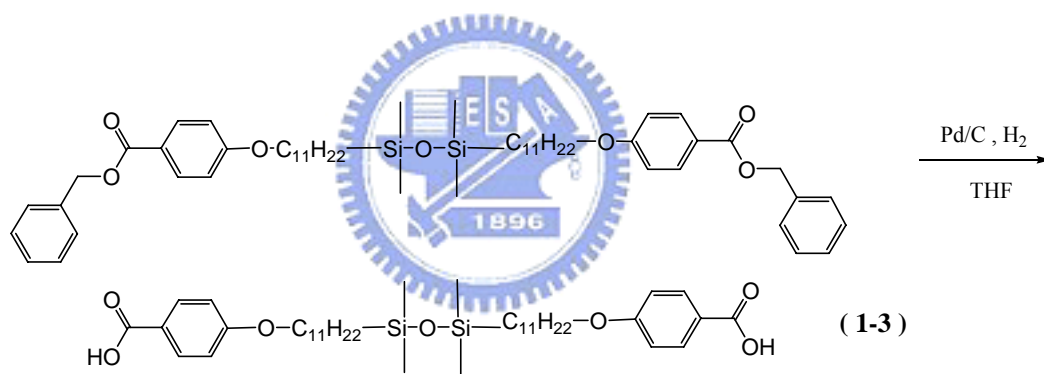
將 6.7g (29.4mmole) Benzyl -4-hydroxy benzoate, 5g (29.4mmole) w-undecylenyl alcohol, 與 8.18g (31.2mmole) triphenyl phosphine, 抽灌氮氣三次, 注入 200ml (dry) THF 溶解, 再注入 14.18ml (31.2mmole) diethyl azo dicarboxylate 40% in toluene, 在室溫下反應一天後, 以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取濃縮,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  與 hexane 1 比 2 比例, silica gel 分離純化, 得油狀液體產物(1-1), 代號 VC91BP, 產率 92%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 8.02 (d, 9Hz, 2H), 7.45-7.29 (m, 5H), 6.92 (d, 9Hz, 2H), 5.88-5.74 (m, 1H), 5.33(s, 2H), 5.03-4.91(m, 2H), 3.98 (t, 6Hz, 2H), 2.08-2.01 (m, 2H), 1.83-1.71 (m, 2H), 1.47-1.27 (m, 12H).



將 5g (13.14mmole) (1-1)與 1.14ml (6.26mmole) 1,1,3,3-tetramethyl disiloxane混合，在開放系統下加入 0.36ml (0.036mmole) platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylenes,(2%Pt) ，在室溫下反應一天後，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取濃縮，CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與hexane 1 比 6 比例，silica gel分離純化，得油狀液體產物(1-2)，代號D2Si1BP，產率 87%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 8.01 (d, 9Hz, 4H), 7.43-7.31 (m, 10H), 6.89 (d, 9Hz, 4H), 5.32 (s, 4H), 3.97 (t, 6.3Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.47-1.26 (m, 36H), 0.009 (s, 12H).

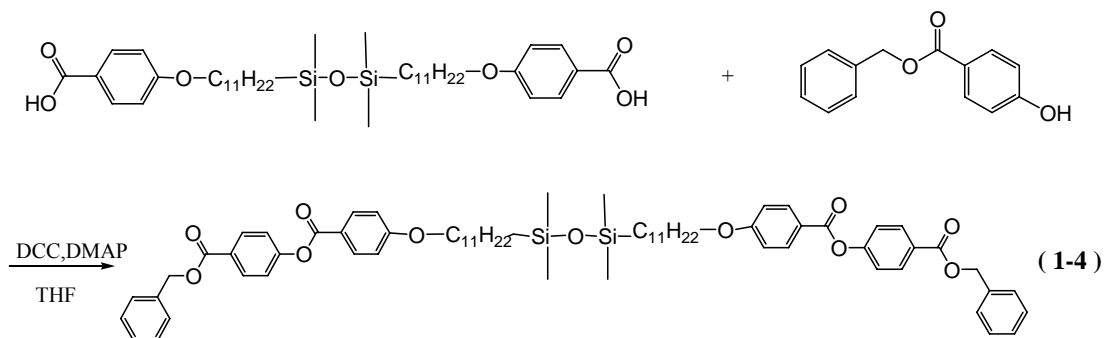


將 7.87g (8.79mmole)(1-2)與 0.78g (10wt%) Pd/C(10%)溶於 THF，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉Pd/C，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與Methanol做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物(1-3)，代號D2Si1BA，產率 85%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D-THF) δ (ppm): 7.93 (d, 9Hz,4H), 6.91 (d, 9Hz, 4H), 4.00(t, 6Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.47-1.31 (m, 36H), 0.03 (s, 12H).

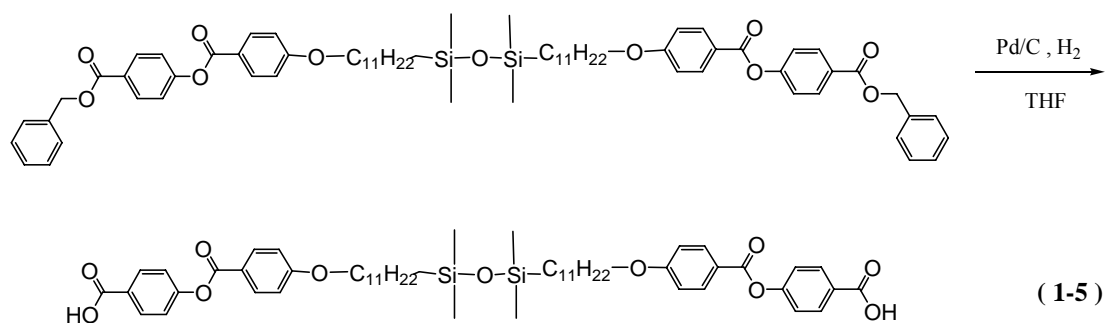
<sup>13</sup>C NMR (300 MHz, D-THF) δ (ppm): 167.197, 163.57, 132.18, 123.82, 114.42, 68.59, 34.24, 30.43, 30.38, 30.18, 30.16, 29.94, 26.77, 24.05, 18.99, 0.235.

EA for C<sub>40</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> (715.12): Calcd. C 67.18, H 9.30.; Found: C 66.74, H 9.33.



將 3g (4.19mmole)(1-3) , 2.1g(9.22mmole) Benzyl-4-hydroxy benzoate , 與 0.6g (20wt%) 4-(N,N-dimethyl amino) pyridine , 抽灌氮氣三次, 注入 150ml (dry) THF溶解, 在冰浴下, 再加入 1.9g (9.22mmole) N,N'-dicyclohexyl carbodiimide , 在室溫下反應一天後, 以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取濃縮, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與hexane 3 比 1 比例, silica gel分離純化, 得油狀液體產物(1-4), 代號D2Si2BP, 產率 80%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 8.16 (m, 8H), 7.47-7.31 (m, 10H), 7.29 (d, 9Hz, 4H), 6.95 (d, 9Hz, 4H), 5.37 (s, 4H), 4.03 (t, 6.6Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.49-1.32 (m, 36H), 0.048 (s, 12H).



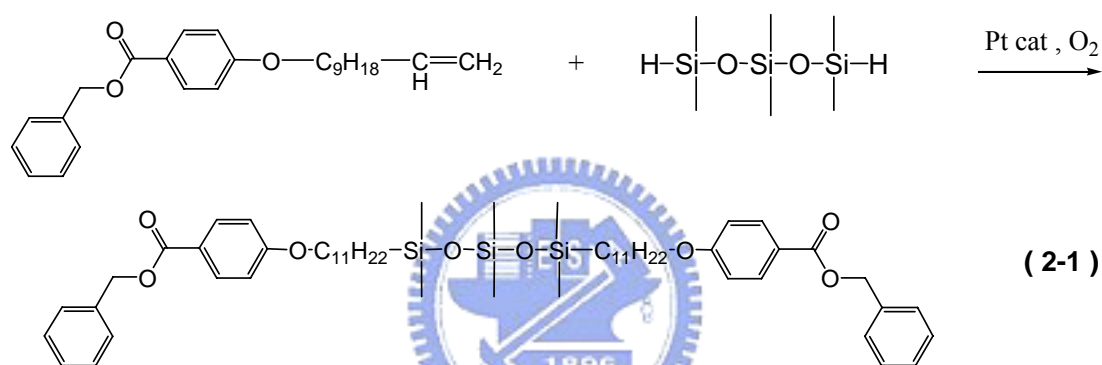
將 4.76g (4.19mmole)(1-4)與 0.48g (10wt%) Pd/C(10%)溶於THF 在氫氣下反應一天, 以矽藻土過濾掉Pd/C, 以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 與Methanol做再結晶, 抽氣過濾得白色固體產物(1-5), 代號D2Si2BA, 產率 75%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, D-THF)  $\delta$  (ppm) : 8.11 (m, 8H), 7.32 (d, 9Hz, 4H), 7.04 (d, 9Hz, 4H), 4.06 (t, 6.45Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.47-1.26 (m, 36H), 0.04 (s, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz, D-THF)  $\delta$  (ppm) : 166.757, 164.560, 164.219, 155.612, 132.71, 131.65, 128.977, 122.30, 122.106, 114.955, 68.863, 34.255, 30.442, 30.38, 30.17, 29.90, 26.75, 24.065, 18.998, 0.335.

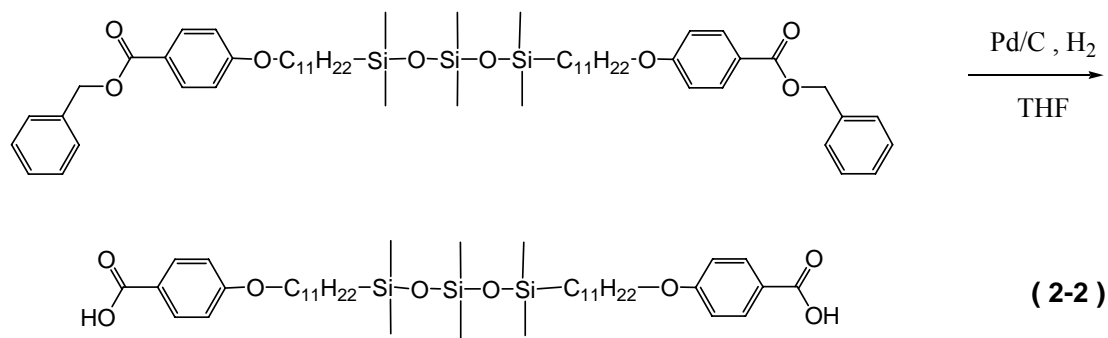
EA for  $\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{O}_{11}\text{Si}_2$  (955.33) : Calcd. C 67.89, H 7.81.; Found : C 67.75, H 8.09.

## Scheme II



將 5g (13.14mmole) (1-1), 1.56ml(5.97mmole) 1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane 混合，在開放系統下加入 0.34ml (0.034mmole) platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldi siloxane complex solution in xylene,(2%Pt)，在室溫下反應一天後，以 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取濃縮， $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 與hexane 1 比 5 比例，silica gel分離純化，得白色固體產物(2-1)，代號D3Si1BP，產率 90%。

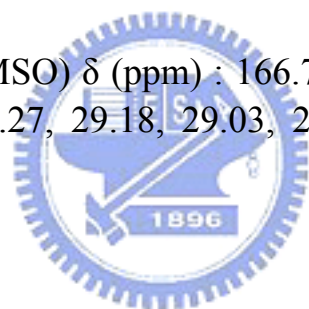
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 8.04 (d, 9Hz, 4H), 7.46-7.33 (m, 10H), 6.90 (d, 9Hz, 4H), 5.34 (s, 4H), 3.99 (t, 6.45Hz, 4H), 1.83-1.75 (m, 4H), 1.67-1.28 (m, 36H), 0.06 (s, 12H), 0.02 (s, 6H).



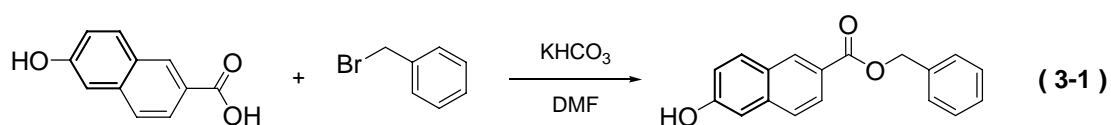
將 5.79g (5.97mmole)(2-1) 與 0.56g (10wt%) Pd/C(10%) 溶於 THF，在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉 Pd/C，以 hexane 做再結晶，抽氣過濾得白色固體產物(2-2)，代號 D3Si1BA，產率 86%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) : 7.87 (d, 9Hz, 4H), 6.98 (d, 9Hz, 4H), 3.99 (t, 6.3Hz, 4H), 1.73-1.64 (m, 4H), 1.37-1.22 (m, 36H), 0.02 (s, 12H), -0.02 (s, 6H).

$^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz, DMSO)  $\delta$  (ppm) : 166.74, 162.17, 131.23, 122.91, 113.83, 67.57, 32.95, 29.27, 29.18, 29.03, 28.98, 28.71, 25.57, 22.76, 17.75, 0.99, -0.06.

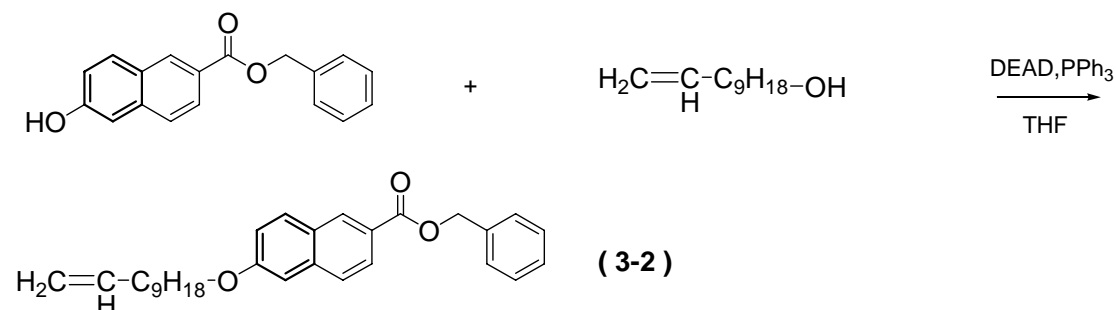


### Scheme III



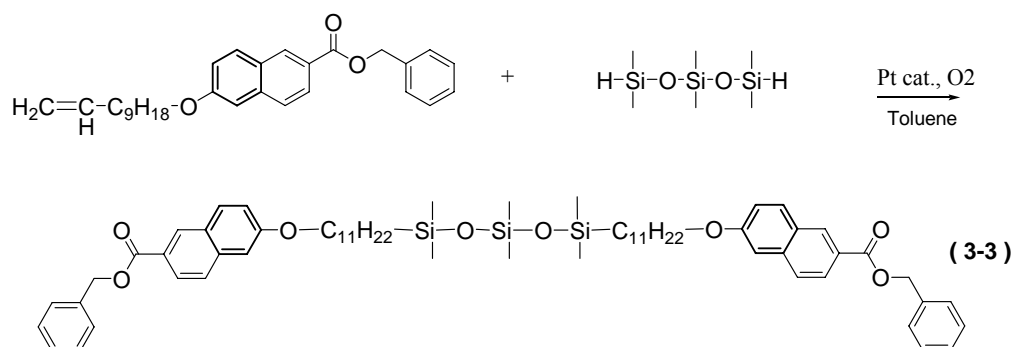
將 10g (53.14mmole) 6-Hydroxy-2-naphthoic acid，7.57ml (63.77mmole) benzyl bromide，與 6.92g (69.08mmole) potassium hydrogen carbonate，抽灌氮氣三次，注入 180ml (dry) DMF 溶解，在 100°C 下反應一天後，以 EA 萃取濃縮，EA 與 hexane 1 比 5 比例，silica gel 分離純化，得白色固體產物(3-1)，代號 NPP，產率 88%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 8.56 (s, 1H), 8.06 (d, 9.3Hz, 1H), 7.86 (d, 6Hz, 1H), 7.71 (d, 9Hz, 1H), 7.51-7.32 (m, 5H), 7.16 (d, 9Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 5.41 (s, 2H).

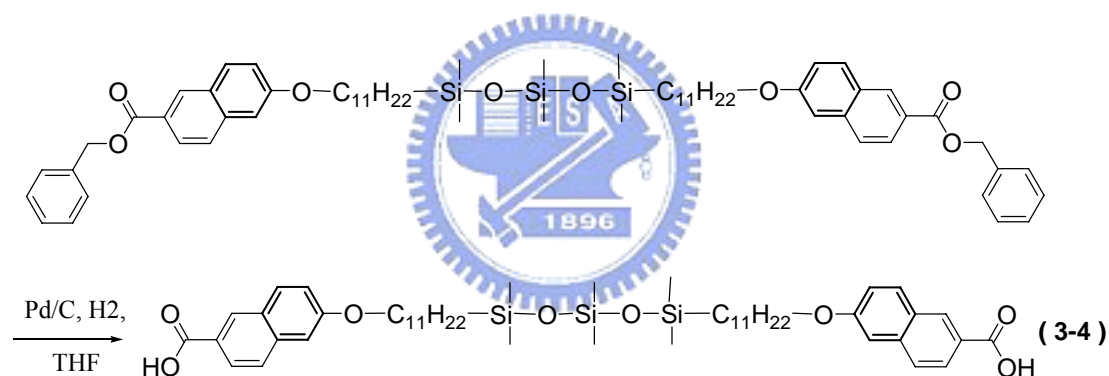


將 5g (17.97mmole) (3-1), 3.28g (19.05mmole) w-undecylenyl alcohol, 與 5.05g (19.05mmole) triphenyl phosphine, 抽灌氮氣三次, 注入 200ml (dry) THF 溶解, 再注入 3.09ml (19.05mmole) diethyl azodicarboxylate 40% in toluene, 在室溫下反應一天後, 以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  萃取濃縮,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  與 hexane 1 比 6 比例, silica gel 分離純化, 得白色固體產物(3-2), 代號 VC9NPP, 產率 85%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) : 8.47 (s, 1H), 8.02 (d, 9Hz, 1H), 7.66 (d, 9Hz, 1H), 7.60 (d, 6Hz, 1H), 7.41-7.24 (m, 5H), 7.10 (d, 9Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 5.82-5.70 (m, 1H), 5.32 (s, 2H), 5.02-4.90 (m, 2H), 3.86 (t, 6Hz, 2H), 2.03-1.96 (m, 2H), 1.73-1.66 (m, 2H), 1.39-1.23 (m, 12H).

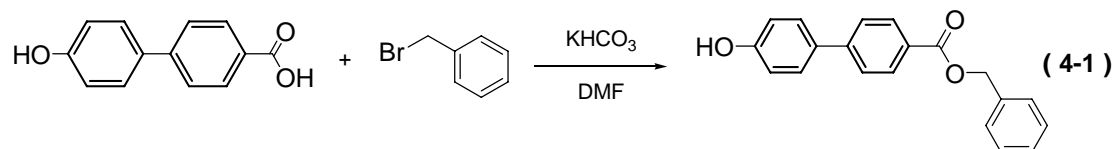


將 4g (9.29mmole) (3-2) , 1.10ml(4.22mmole)1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane以 150ml (dry) toluene溶解, 在開放系統下加入 0.24ml (0.024mmole) platinum(0)-1,3-divinyl -1,1,3,3-tetramethyl disiloxane complex solution in xylenes,(2%Pt) , 在室溫下反應 1 hr後 , 再加熱迴流一天 , 以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取濃縮 , CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與hexane 1 比 4 比例 , silica gel分離純化 , 得油狀液體產物(3-3) , 代號D3SiNPP , 產率 86% 。  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 8.56 (s, 2H), 8.08 (d, 9Hz, 2H), 7.84 (d, 6.9Hz, 2H), 7.74 (d, 8.7Hz, 2H), 7.52-7.33 (m, 10H), 7.21 (d, 9Hz, 2H), 7.13(s, 2H), 5.42 (s, 4H), 4.07 (t, 6Hz, 4H), 1.90-1.81 (m, 4H), 1.51- 1.27 (m, 36H), 0.08 (s, 12H), 0.05 (s, 6H).



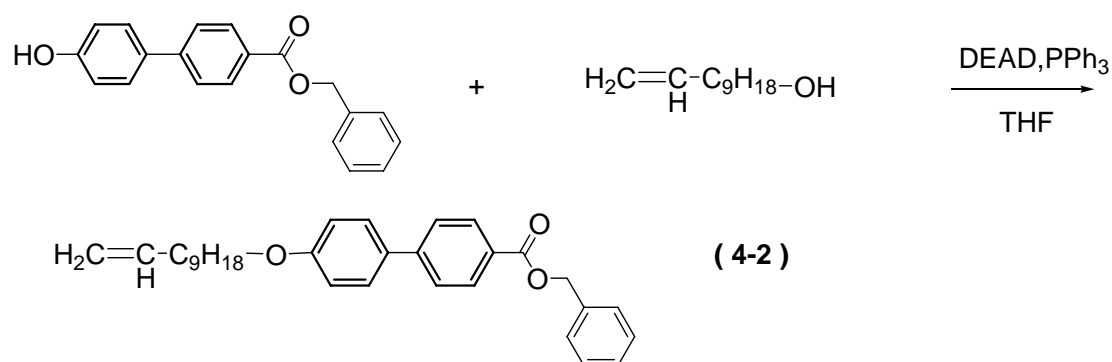
將 4.51g (4.22mmole)(3-3) 與 0.45g (10wt%) Pd/C(10%) 溶於 THF , 在氫氣下反應一天 , 以矽藻土過濾掉Pd/C , 以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與hexane 做再結晶 , 抽氣過濾得白色固體產物(3-4) , 代號D3SiNPA , 產率 78% 。  
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 8.57(s, 2H), 8.05 (d, 8.4Hz, 2H), 7.84 (d, 9Hz, 2H), 7.73 (d, 8.7Hz, 2H), 7.16 (d, 9Hz, 2H), 7.10 (s, 2H), 4.05 (t, 6.6Hz, 4H), 1.86-1.79 (m, 4H), 1.49-1.29 (m, 36H), 0.06 (s, 12H), 0.02 (s, 6H).  
<sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 172.43, 159.37, 137.69, 131.87, 130.99, 127.68, 126.83, 126.02, 124.10, 119.97, 106.31, 68.16, 33.49, 29.67, 29.62, 29.43, 29.17, 26.09, 23.24, 18.30, 1.30, 0.21.

Scheme IV



將 2.5g (11.67mmole) 4'-Hydroxy-4-biphenyl carboxylic acid, 1.66 ml (14.00mmole) benzyl bromide 與 1.52g (15.17mmole)potassium hydrogen carbonate, 抽灌氮氣三次, 注入 100ml (dry) DMF 溶解, 在 100°C 下反應一天後, 以 EA 萃取濃縮, EA 與 hexane 1 比 4 比例, silica gel 分離純化, 得白色固體產物(4-1), 代號 BPP,產率 90%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.12 (d, 6Hz, 2H), 7.62 (d, 6Hz, 2H), 7.53 (d, 6Hz, 2H), 7.49-7.35 (m, 5H), 6.94 (d, 6Hz, 2H), 5.38 (s, 2H).

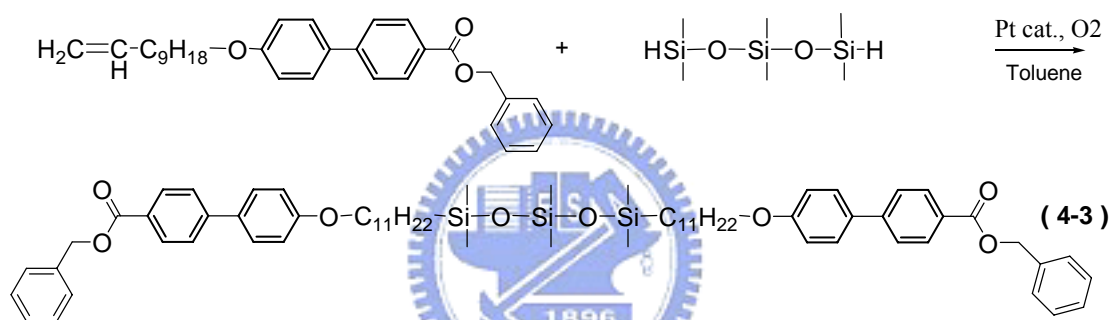


將 3g (9.86mmole) (4-1), 1.80g (10.45mmole) w-undecylenyl alcohol, 與 2.77g (10.45mmole) triphenyl phosphine,抽灌氮氣三次, 注入 200ml (dry) THF 溶解, 再注入 1.70ml (10.45mmole)diethyl azo



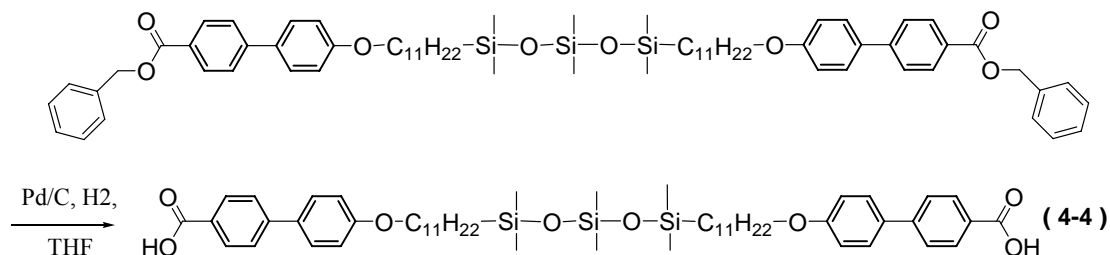
dicarboxylate 40% in toluene，在室溫下反應一天後，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取濃縮，CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與hexane 1 比 4 比例，silica gel分離純化，得白色固體產物(4-2)，代號VC9BPP，產率 82%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 8.13 (d, 6Hz, 2H), 7.62 (d, 6Hz, 2H), 7.56 (d, 6Hz, 2H), 7.48-7.32 (m, 5H), 7.00 (d, 6Hz, 2H), 5.88-5.74 (m, 1H), 5.39 (s, 2H), 5.03-4.91 (m, 2H), 4.01 (t, 6Hz, 2H), 2.05-2.00 (m, 2H), 1.85-1.75 (m, 2H), 1.51-1.25 (m, 12H).



將 3.63g (7.95mmole) (4-2)，0.95ml(3.62mmole)1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxane以 150ml (dry) toluene溶解，在開放系統下加入 0.21ml (0.021mmole) platinum(0)-1,3-divinyl -1,1,3,3-tetramethyl disiloxane complex solution in xylene,(2%Pt)，在室溫下反應 1 hr後，再加熱迴流一天，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>萃取濃縮，CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與hexane 1 比 4 比例，silica gel分離純化，得白色固體產物(4-3)，代號D3SiBPP，產率 83%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 8.12 (d, 6Hz, 4H), 7.65 (d, 6Hz, 4H), 7.60 (d, 6Hz, 4H), 7.48-7.26 (m, 10H), 6.98 (d, 6Hz, 4H), 5.40 (s, 4H), 3.99 (t, 6Hz, 4H), 1.84-1.75 (m, 4H), 1.51-1.28 (m, 36H), 0.056 (s, 12H), 0.026 (s, 6H).



將 4.06g (3.62mmole)(4-3)與 0.41g (10wt%) Pd/C(10%)溶於THF  
 在氫氣下反應一天，以矽藻土過濾掉Pd/C，以CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>與Methanol做再  
 結晶，抽氣過濾得白色固體產物(4-4)，代號D3SiBPA，產率 88%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, D-THF) δ (ppm) : 8.04 (d, 6Hz, 4H), 7.67 (d, 9Hz, 4H), 7.62 (d, 9Hz, H), 6.99 (d, 6Hz, 4H), 3.99 (t, 6Hz, 4H), 1.80-1.74 (m, 4H), 1.48-1.27 (m, 36H), 0.07 (s, 12H), 0.02 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (300 MHz, D-THF) δ (ppm) : 167.35, 160.34, 145.51, 132.73, 130.80, 129.73, 128.70, 126.62, 115.55, 115.25, 68.43, 33.49, 30.43, 30.20, 18.91, 0.515, -0.099.



## 2-5 混摻流程

1. 利用高精度天平（誤差 0.1mg）取五種雙頭酸與二種雙頭吡啶以 1:1 當量比例，配成十種主鏈型(Main chain)氫鍵液晶，再取五種雙頭酸與二種單頭吡啶以 1:2 當量比例，配成十種雙體 (Dimer) 氫鍵液晶，使各配方總重量約 40mg 即可。
2. 將各混摻物以THF與CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶解，並置於超音波洗淨器中震動約 10 分鐘，使樣品完全溶於溶劑中，溶液呈澄清透明。
3. 將各混合好之混摻物溶液置於加熱台上，以 45°C 控溫，靜置 1~3 天等溶劑揮發完畢，即可作為性質量測之樣品。

## 2-6 偏光顯微鏡 (POM) 鑑定

取 1~2mg 樣品置於上下二層玻片中並置於加熱台上，以控溫裝置加熱至等向性液體狀態 (isotropic state)，再以 10°C/min 降溫到液晶相，並可施加剪應力 (shear force) 於蓋玻片，藉觀察液晶紋理圖以初步判斷樣品是否具有液晶相及液晶相種類與液晶相溫度範圍。

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

取 2~3 mg 樣品與 100mg 乾燥 KBr 於研鉢磨成粉末，並壓成透明薄片固定於加熱板，以控溫裝置加熱至 isotropic 溫度，10°C/min 降溫至液晶相進行變溫量測。



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

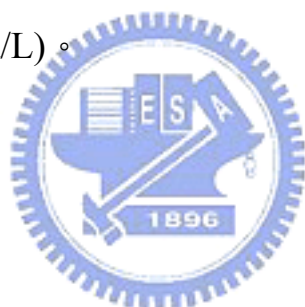
取 2~5 mg 樣品，在氮氣下 10°C/min 從 40°C 加熱至 800°C，從曲線肩端外切二條斜線相交得熱裂解溫度 Td。

## 2-9 示差掃描熱量計 (DSC) 鑑定

取 2~5 mg 樣品將其裝在金屬鋁盤中，以壓片機加蓋密閉後以升降溫速率 10°C/min 量測，取第二次數據，並從吸熱或放熱的熱分析圖形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。再利用偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射及光電量測，則可準確判斷液晶相。

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

取 3~5 mg 樣品置於加熱台加熱至等向性液體，以厚度 0.01mm 之玻璃毛細管吸起，將玻璃管液晶樣品置於 X-ray 光源處，以加熱槍加熱至等向性液體狀態，再緩慢降溫至液晶相溫度並持溫，於持溫時照射 X-ray 約 180 秒，待完成後讀取負片並作成 2-D 繞射圖譜，觀察小角範圍有一尖銳特徵峰並在廣角範圍有非晶相散射 (scattering)，說明此溫度下樣品為層列相，由 Bragg's Law ( $n\lambda = 2d \sin\Theta$ )，計算得到 d-spacing，再由電腦模擬分子在共平面的長度 L，經計算可得到傾斜角 (Tilt angle)  $\Theta = \cos^{-1}(d/L)$ 。



## 2-11 液晶元件制作流程

1. 以 TGA 鑑定五種雙頭酸與四種吡啶之熱裂解溫度，並以偏光顯微鏡鑑定樣品是否相分離，及其液晶相 isotropic 溫度。
2. 取 4~5mg 樣品於錫箔紙上，再置於已加熱至樣品 isotropic 溫度之真空烘箱內，再將 cell gap=4.25 $\mu$ m，電極面積=1cm<sup>2</sup>，平行配向之液晶空盒 (cell) 垂直立於熔融液晶中置入真空烘箱內，待液晶以毛細現象填滿整個 cell 即可取出。
3. 取導電銀膠與導線黏接於平行配向 cell 兩旁黏接處，待黏膠與導線固定後，即可進行光電量測。

## 2-12 光電量測

常用於量測自發極化值的方法有：三角波法<sup>[11]</sup>(triangular wave method)、場反轉法 (field reversal method) 以及電橋法(Sawyer-Tower diamond bridge method)，本論文自發極化值量測一律使用三角波法。先利用控溫裝置加熱至液晶相溫度，在液晶元件二端施加經放大器放大三角波交流電，並且將液晶元件串聯已知大小電阻，自發極化值改變造成電流變化，再藉串聯示波器偵測(如圖2-12-1)，將所得電流對時間面積積分，利用自發極化值與電流關係式(如下所示)，可計算出自發極化值大小，並配合偏光顯微鏡 (POM) 觀察液晶紋理圖。

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

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

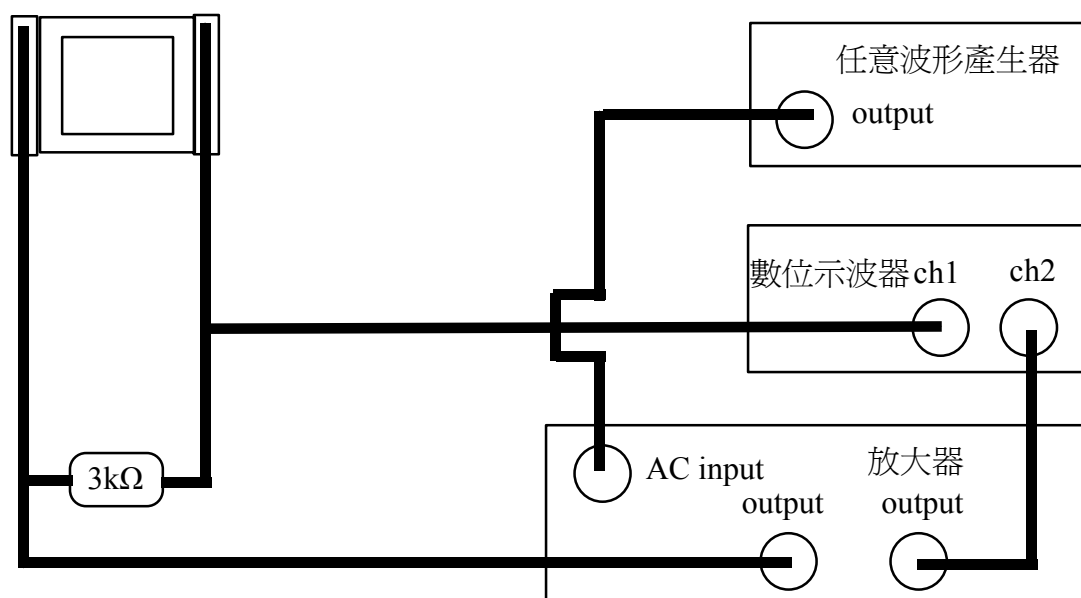


圖2-12-1 以三角波法量測自發極化值之儀器裝置圖

### 第三章 結果與討論



### 3-1 合成機制探討

#### 3-1-1 Mitsunobu coupling

Mitsunobu<sup>[12]</sup>反應以DEAD與PPh<sub>3</sub>先行反應，再與2級醇反應形成具高反應性之鹽類中間體（alkoxyphosphonium intermediate），在緩和中性條件下親核試劑於親核座席（electrophilic site）行親核置換反應而使構型反轉（inversion），親核試劑可為RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>、RCOS<sup>-</sup>、RCN<sup>-</sup>、ArO<sup>-</sup>、TsO<sup>-</sup>、R<sub>3</sub>SiO<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>，此反應具有高產率、易純化、省合成步驟的優點。

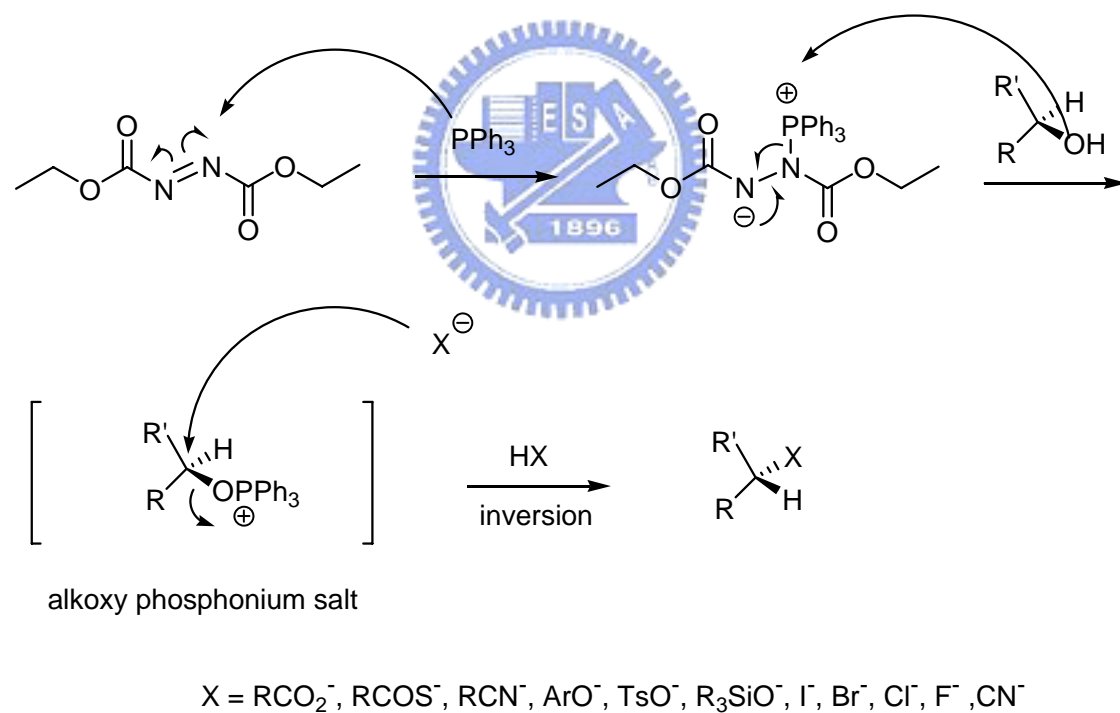


圖 3-1-1 Mitsunobu coupling 反應機構圖

### 3-1-2 Hydrosilylation

Hydrosilylation<sup>[13]</sup>為Karstedt's platinum catalyst與O<sub>2</sub> (co-catalyst)先形成 0 價之鉑凝體 (Pt Colloid)，再與矽試劑之氫矽端形成 0 價之中間體，此時與烯基(vinyl group)進行還原消去反應 (Hydrosilylation) 產生氫氣與我們所想要的含矽化合物，進行此反應不希望有水或醇類而進行其它副反應，此反應具有反應速度快與簡易之優點，唯獨Pt 催化劑價格昂貴為其缺點。

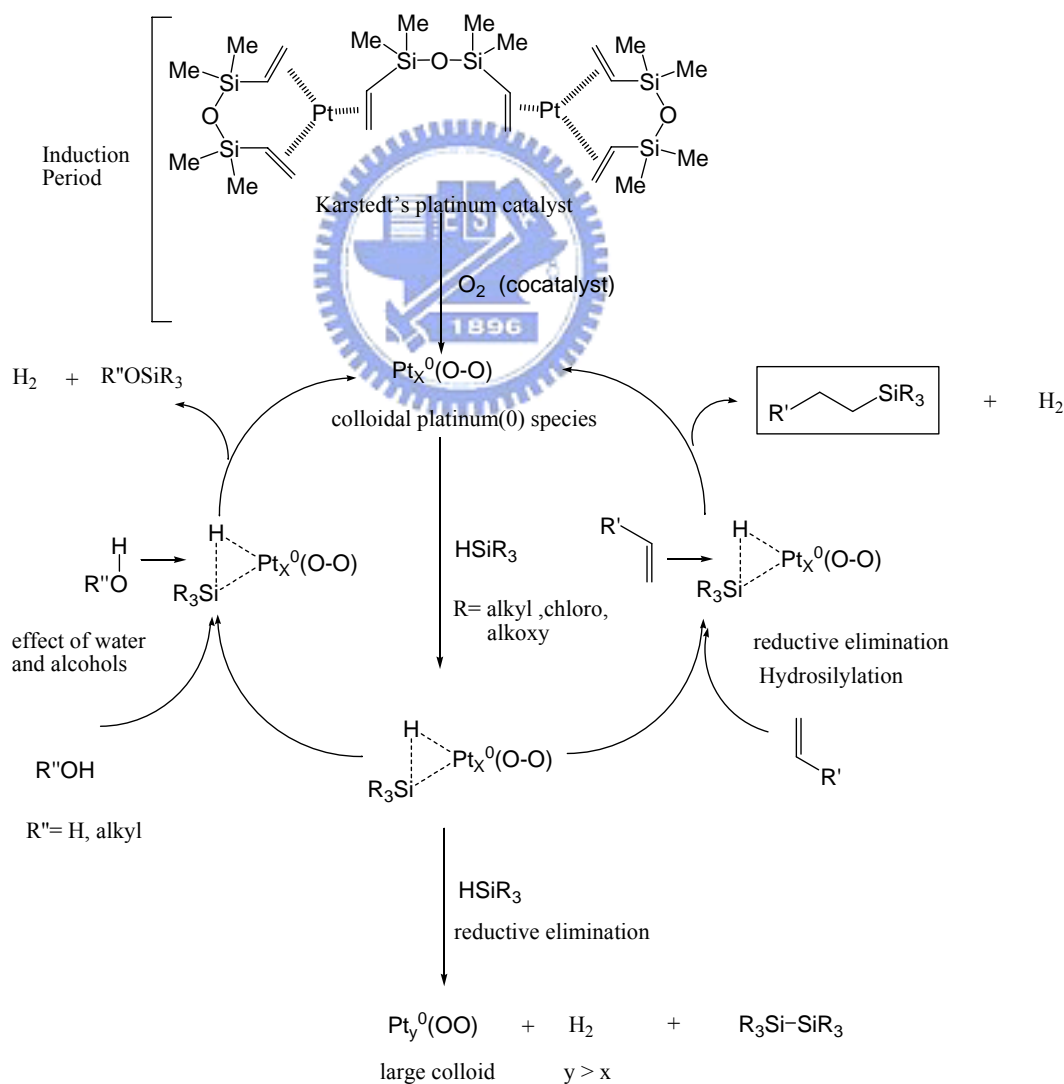


圖 3-1-2 Hydrosilylation 反應機構圖



### 3-1-3 Direct One-pot process

Direct One-pot process<sup>[14]</sup>為酸基與 DCC 先行酯化產生一個較好的離去基，此時DMAP加速反應進行，接著羥基再以氧原子上的孤對電子作親核攻擊，生成酯化物與DCU (Dicyclohexylurea)。此反應可有效地將酸和酚縮合成酯基但反應必須進行在無水狀態，DCC的使用儘量在冰浴下緩慢加入且量不可過多，反應後所產生的 DCU (Dicyclohexylurea) 可藉由過濾除去大部份，剩餘微量的 DCU 可用甲醇做再結晶除去。

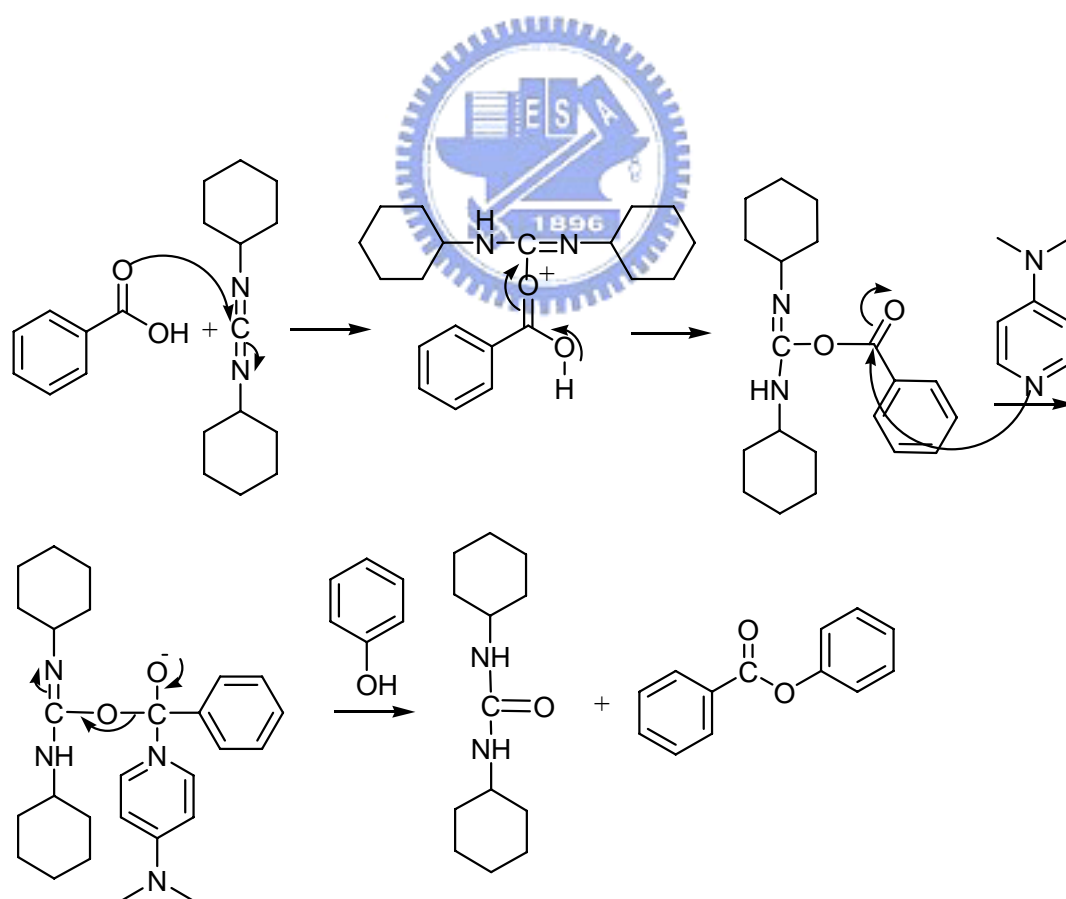


圖 3-1-3 Direct One-pot process 反應機構圖

### 3-2 香蕉型氫鍵液晶之熱性質 (TGA, DSC)探討

我們比較五個雙頭酸的熱性質(表 3-2-1、表 3-2-2、圖 3-2-1)，可知增加一個矽氧基能使軟鏈段更柔軟，融點下降，液晶相範圍增加，熱穩定性變差；變換芳香環種類(苯環、萘環、雙苯環)使硬核更剛硬，液晶基形狀細長優於寬短，融點上升，液晶相範圍增加，熱穩定性變佳；我們觀察 D2Si2BA，苯環以酯基連接另一個苯環，因酯基的柔軟與苯環的剛硬，融點上升，液晶相範圍大大增加，整體熱穩定性變佳，但是因酯基的柔軟而於 230°C 開始熱裂解。

TGA					
Acid	D2Si1BA	D2Si2BA	D3Si1BA	D3SiNPA	D3SiBPA
Td (°C)	347.86	391.53	332.45	380.13	404.14

表 3-2-1 D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 TGA 表

DSC		
Acid	Heating (°C, J/g)	Cooling (°C, J/g)
D2Si1BA	K→76.16(26.21)→K'→150.29 (60.63)→I	I→144.91(-24.46)→SmC→132.05 (-23.45)→K'→72.97(-28.27)→K
D2Si2BA	K→101.49(8.79)→SmC→231.21 (17.88)→I	I→217.75(-17.72)→SmC→85.16 (-5.59)→K
D3Si1BA	K→62.46(-11.58) <sup>a</sup> →K'→126.49 (37.65)→SmC→141.54 (27.36) →I	I→137.30(-27.65)→SmC→83.29 (-12.16)→K'→53.63(-7.43)→K
D3SiNPA	K→111.97(16.22) <sup>a</sup> →K'→124.26 (16.22) <sup>a</sup> →SmC→180.14 (24.10) → I	I→173.22(-21.24)→SmC→114.65 (-17.09)→K
D3SiBPA	K→141.13(0.44)→K'→151.64 (14.51)→SmC→248.47 (44.29) →I	I→233.12(-25.25)→SmC→137.46 (-15.19)→K

表 3-2-2 D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 DSC 表

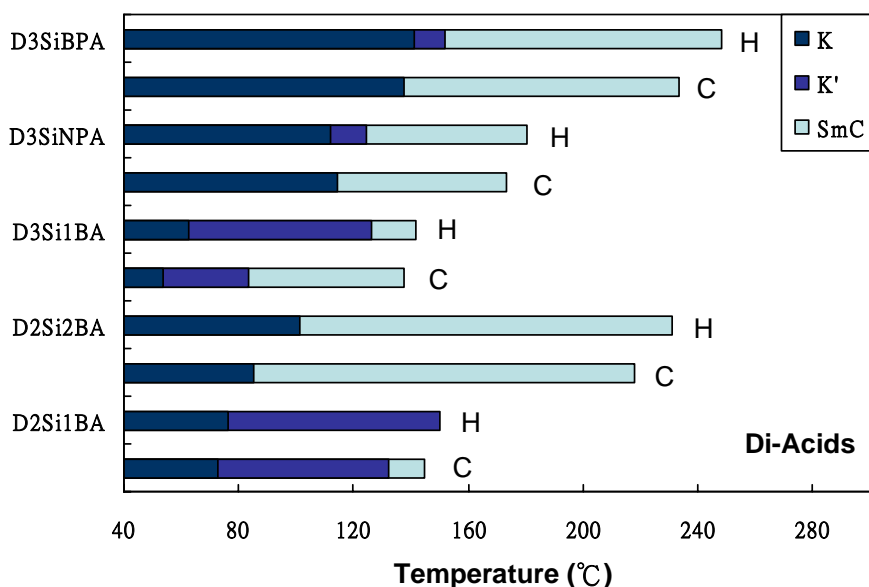


圖 3-2-1 D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 DSC 橫條圖

我們接著再比較氫鍵複合物的熱性質(表 3-2-3、表 3-2-4、圖 3-2-2、圖 3-2-3)，觀察 D2Si1BA、D2Si2BA 氫鍵複合物的熱重分析曲線有吡啶與羧酸二個肩端，比較羧酸肩端與 D2Si1BA、D2Si2BA 熱重分析曲線，可發現吡啶-羧酸錯合物的熱穩定性增加了，說明氫鍵作用力能穩定結構以提升熱穩定性，而以 POM 觀察 I- D2Si1BA 得知發生相分離，且熱重分析曲線明顯沒有增加熱穩定性。比較主鏈型(Main chain)氫鍵複合物液晶相範圍大小，D3SiBPA>D3SiNPA>D3Si1BA>D2Si1BA，較長的軟鏈段與細長形狀的液晶基有利於增廣液晶相範圍；比較雙體(Dimer)氫鍵複合物液晶相範圍大小，對 core (III)而言，D3SiBPA>D3SiNPA>D2Si1BA >D3Si1BA，對 core (V)而言，D3SiBPA<D3SiNPA<D2Si1BA<D3Si1BA，說明氫鍵複合物(Dimer)組合結構愈不對稱，愈有利於增廣液晶相範圍；而 D2Si2BA 氫鍵複合物亦有寬廣的液晶相。

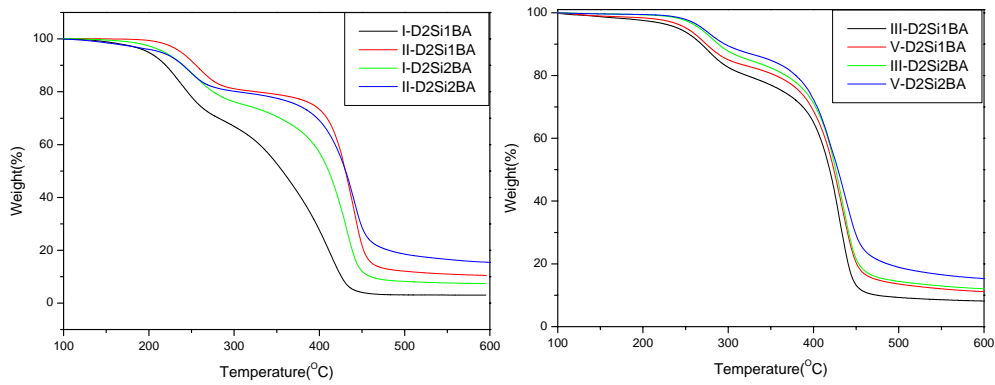


圖 3-2-2 D2Si1BA 、D2Si2BA 氫鍵複合物之 TGA 圖

DSC			
Donor-acceptor	Heating (°C, J/g)	Cooling (°C, J/g)	
Main-chain	I- D2Si1BA	K→84.16(4.56)→K'→120.58 (61.32) <sup>a</sup> →K''→136.64(61.32) <sup>a</sup> →I	I→111.46(-28)→K''→79.61(-8.2)→K' →71.07(-11.69)→K
	II- D2Si1BA	K→155.15(108)→I	I→149.24(-91.69) <sup>a</sup> →SmC P <sub>AF</sub> → 146.5(-91.69) <sup>a</sup> →K
	I- D2Si2BA	K→129.24(20.4)→K'→163.33 (22.82)→SmC→185 <sup>b</sup> →I	I→181.89(-3.32)→SmC→110.82 (-2.4)→K'→91.52(-12.66)→K
	II- D2Si2BA	K→187.37(35.47)→I	I→183.40(-10.27)→SmC→170.43 (-16.46)→K
	I- D3Si1BA	K→78.01(3.78)→K'→102.16 (35.53)→I	I→74.99(-38.28)→SmC→66 <sup>b</sup> →K
	II- D3Si1BA	K→73.46(11.23)→K'→ 135.51(29.14)→I	I→121.61(-22.85)→SmCP <sub>F</sub> →93 <sup>b</sup> →K'→43.58(-1.54)→K
	I- D3SiNPA	K→100.73(36.05) <sup>a</sup> →SmC→ 111.29(36.05) <sup>a</sup> →I	I→104.43(-8.81)→SmC→81.60 (-11.25)→K
	II- D3SiNPA	K→166.98(57.50) <sup>a</sup> →SmC→ 174.99(57.50) <sup>a</sup> →I	I→164.56(-54.73) <sup>a</sup> →SmCP <sub>F</sub> → 146.55(-54.73) <sup>a</sup> →K
	I- D3SiBPA	K→127.56(15.59)→SmC→ 153.64(10.54)→I	I→129.73(-10.77)→SmC→102.67 (-4.26)→K
	II- D3SiBPA	K→155.40(11.78)→K'→ 161.41(2.83)→SmC→204.68 (35.01)→I	I→193.26(-27.53)→SmCP <sub>F</sub> → 126.98(-1.89)→K'→105.93(-6.59)→ K

表 3-2-3 主鏈型(Main chain)氫鍵複合物之 DSC 表

DSC			
Donor-acceptor	Heating (°C, J/g)	Cooling (°C, J/g)	
Dimer	III- D2Si1BA	K →120.46(75.2) → I	I →104.51(-83.4) <sup>a</sup> →SmC P <sub>AF</sub> → 101.22 (-83.4) <sup>a</sup> → K
	V- D2Si1BA	K →149.60(59) → I	I →126.98(-23.4) →SmC P <sub>AF</sub> → 85.68 (-18.92)→K
	III- D2Si2BA	K →123.04(35.01) <sup>a</sup> →K' → 128.73(35.01) <sup>a</sup> →K''→162.82 (11.04)→SmC→193 <sup>b</sup> →I	I → 175 <sup>b</sup> → SmC→ 121.97(-8)→ K'' → 100.07 (-9.87) →K' →76.81 (-19.26) →K
	V- D2Si2BA	K → 140.08(20.95) → K' → 159.47(15.43) → SmC → 174.7 <sup>b</sup> →N →220 <sup>b</sup> →I	I → 176 <sup>b</sup> → N→154.69(-17.23) →SmC → 82.83 (-13.98) →K
	III- D3Si1BA	K →106.82(28.00) →I	I →97.53(-26.72) → SmCP <sub>F</sub> →77 <sup>b</sup> →K
	V- D3Si1BA	K →85.75(-12.86) →K' → 101.97(9.97) →K'' → 139.23 (52.19) →I	I →121.15(-21.82) → SmCP <sub>F</sub> → 83.22(-12.85) →K
	III- D3SiNPA	K →117.80(59.00) <sup>a</sup> →SmC→ 123.58(59.00) <sup>a</sup> →I	I →112.46(-43.70) <sup>a</sup> → SmCP <sub>F</sub> → 92.64 (-43.70) <sup>a</sup> →K
	V- D3SiNPA	K →114.01(51.67) <sup>a</sup> →SmC→ 129.32 (51.67) <sup>a</sup> →I	I →110.92(-32.35) <sup>a</sup> → SmCP <sub>F</sub> → 84.10 (- 32.35) <sup>a</sup> →K
	III- D3SiBPA	K →116.99(32.41) → SmC → 152.35(4.89) →I	I →131.92(-3.41) → SmCP <sub>F</sub> →87 <sup>b</sup> → K' → 51.66 (-24.84) →K
	V- D3SiBPA	K →148.57(43.62) → SmC → 167 <sup>b</sup> →I	I →149.44(-3.73)→ SmCP <sub>F</sub> → 131.67 (-3.20) → K' → 95.09 (-17.83) → K

表 3-2-4 雙體(Dimer)氫鍵複合物之 DSC 表

註:K為結晶相，N為向列相，SmC為層列相，P<sub>F/AF</sub>為鐵電或反鐵電性之自發極化，I為等向性液體， a為二個相轉移峰聯在一起之熱焓值，b為POM下觀察液晶相區間之相轉移溫度。

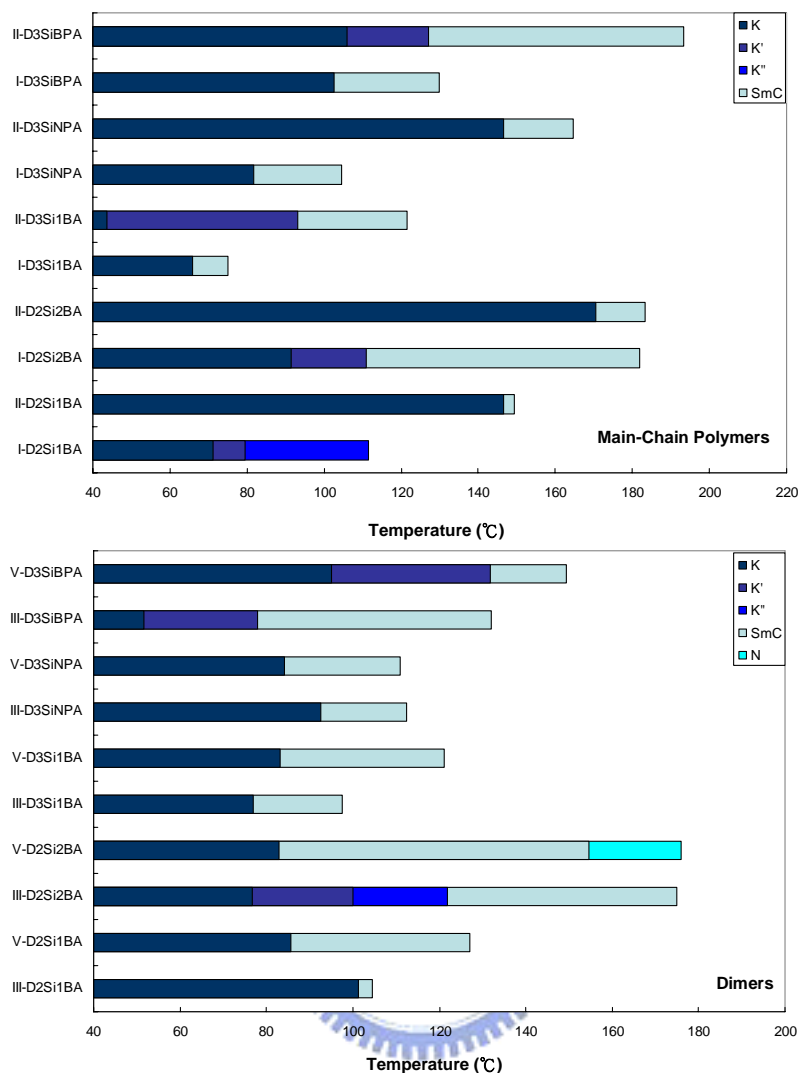


圖 3-2-3 主鏈型(Main-chain)與雙體(Dimer)氫鍵複合物之 DSC 橫條圖

### 3-3 香蕉型氫鍵液晶之 IR 探討

為證實氫鍵作用力的存在，我們於室溫下量測，觀察D2Si1BA、D2Si2BA與其氫鍵複合物的IR圖譜(如圖 3-3-1)，在  $2650\text{ cm}^{-1}$  為酸基二聚物( $\text{O}=\text{C}-\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ )的特徵峰、 $2530$ 、 $1950\text{ cm}^{-1}$  為吡啶-羧酸錯合物( $\text{OH}\dots\text{N}(\text{Py})$ )的特徵峰，接著為證實氫鍵作用力於液晶相溫度範圍內的存在性，進行變溫量測(如附圖 48)，說明氫鍵作用力的熱可逆性隨溫度變化而消長。

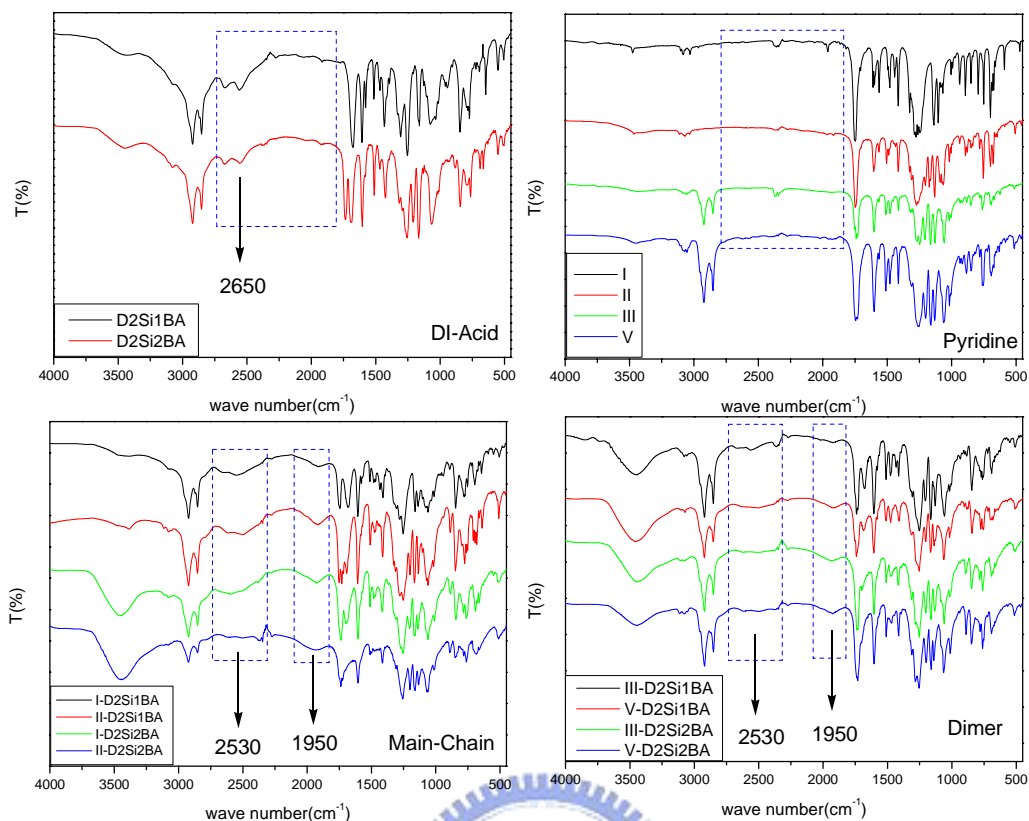


圖 3-3-1 D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之 IR 圖

### 3-4 香蕉型氫鍵液晶之 XRD 探討

由於矽氧基團(Siloxane)形成次層(Sublayer)，與軟鏈段(Aliphatic chain)和彎曲硬核(Aromatic bent core) 形成微分隔(Micro-segregation) 而抑制分子層界面波動(Fluctuation)，促使氫鍵分子形成穩定的層列相，在 D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之 XRD 數據顯示(如附圖 47、表 3-4-1)，觀察小角範圍有一尖銳特徵峰並在廣角範圍有非晶相散射(scattering)，液晶相溫度下分子的傾斜角(Tilt angle)大部份約在 45 度上下，證實含矽氧基團之香蕉型氫鍵液晶為層列相；由 D2Si2BA 的變溫 XRD 與變溫 IR(如圖 3-4-1)顯示氫鍵作用力隨溫度

增高而變弱， d-spacing 變大， Tilt angle 也隨之變小，亦可解釋 V-

D2Si2BA 在 176°C 出現 Nematic， 154.69°C 轉變為 Smectic。

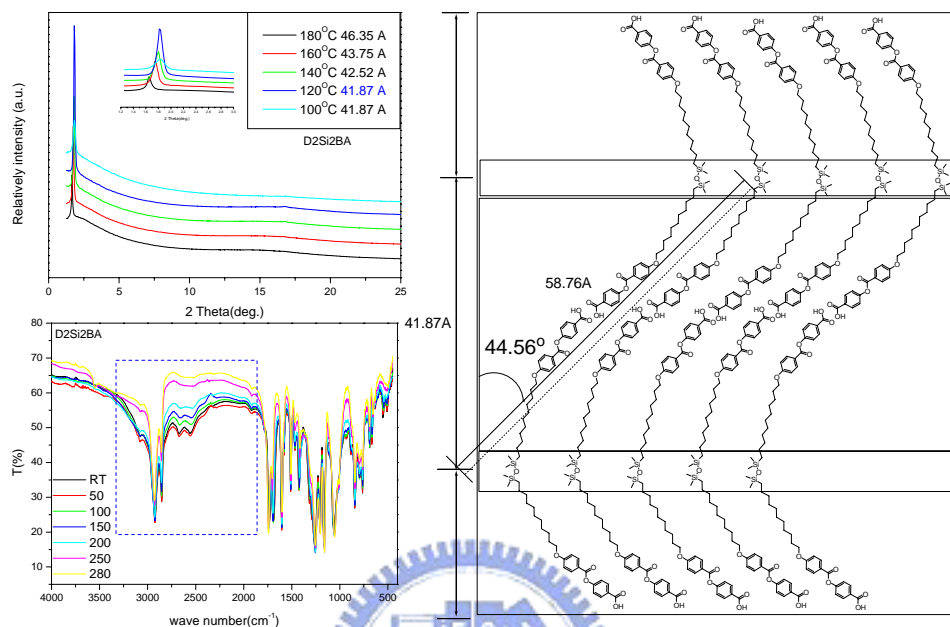


圖 3-4-1 D2Si2BA 之變溫 XRD 與變溫 IR

XRD						
	Donor-acceptor	Temperature (°C)	Miller index (a b c)	D-Spacing D(Å)	Molecular length L(Å)	Tilt angle Ø(degree)
Acid	D2Si1BA	140	(1 0 0)	39.31	44.72	28.48
	D2Si2BA	120	(1 0 0)	41.87	58.76	44.56
Main-chain	II- D2Si1BA	147	(1 0 0)	52.65	67.98	39.25
	I- D2Si2BA	160	(1 0 0)	35.24	67.98	58.77
	II- D2Si2BA	171	(1 0 0)	57.76	80.23	43.95
dimer	III- D2Si1BA	X	X	X	51.14	X
	V- D2Si1BA	120	(1 0 0)	46.81	64.82	43.77
	III- D2Si2BA	150	(1 0 0)	34.33	64.82	58.03
	V- D2Si2BA	130	(1 0 0)	51.12	67.98	41.24


表 3-4-1 D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之 XRD 列表

註: III- D2Si1BA 液晶相範圍太窄，不易得到 XRD 數據。



### 3-5 香蕉型氫鍵液晶之光電性質探討

依經驗我們在初步觀察液晶紋理圖(如附圖 49~52)發現有 schlieren texture 或 circular domain (環形區域有黑色消旋十字刷痕 (extinction cross brushes)), 在施加電場下黑色消旋十字刷痕變換為交叉刷痕 (如附圖 53); 觀察 III-D3Si1BA、V-D3Si1BA (如附圖 56) 有 Switching behavior 現象; I-D2Si2BA、III -D2Si2BA 有藍色與綠色的 circular domain, II-D2Si2BA、V-D2Si2BA、III-D3SiBPA(如附圖 57), 有 Chiral domain 現象; I-D3SiNPA、II-D3SiNPA 有 banana-tree leaves, 與 II-D3Si1BA 有 spiral-domain。



我們觀察所有氫鍵複合物以三角波所量測到的數據顯示(附圖 53、附圖 54、附圖 55、表 3-5-1), 2 個矽氧基團(Siloxane)系統為反鐵電, 3 個矽氧基團(Siloxane)系統為鐵電, 芳香環數愈多 Ps 值愈大, 分子組合結構愈不對稱 Ps 值愈大; 當我們比較 D2Si1BA 與 D3Si1BA 氫鍵複合物的光電性質時, D2Si1BA 氫鍵複合物呈現的是反鐵電性質而 D3Si1BA 氫鍵複合物呈現的是鐵電性質, 我們知道矽氧基團(Siloxane)形成次層(Sublayer), 與軟鏈段(Aliphatic chain)和彎曲硬核(Aromatic bent core) 形成微分隔(Micro-segregation)組織而抑制分子層界面波動(Fluctuation), 並由於層與層間的去耦合(Decoupling)作用, 穩定鐵電態存在, 使材料顯現界面穩定化鐵電控

制(Surface-stabilized FE switching)，而控制矽氧基團(Siloxane)的數目可使材料獲得反鐵電或鐵電極化層列相(Polar smectic C)。反鐵電性液晶與鐵電性液晶具有相似的螺旋結構，反鐵電性液晶的螺旋結構是由鋸齒狀雙層組織(zig-zag bilayers)所構成，相鄰的兩個分子則是反向排列，分子偶極互相抵銷，因此整體上並無自發性極化值，此種狀態下的分子排列稱為反鐵電性液晶的第三穩定態，此狀態可以經由電場的外加而轉換為強誘電液晶的排列狀態，即所謂的場誘導反鐵電性至鐵電性(field induced antiferroelectric to ferroelectric)的轉換；而鐵電性液晶在表面安定狀態下，液晶呈現沿同一方向之平行排列，分子的偶極在同一個方向，微觀的電偶極形成巨觀的自發極化值，故整體上具有自發極化值。



接著我們控制電壓、頻率與溫度三個變因以瞭解於何種條件可得到較高的  $P_s$  值(spontaneous polarization value)，由附圖 58、附圖 59、附圖 60 可知當電壓愈低、頻率愈高、溫度愈低下鐵電特徵峰往三角波波峰偏移，亦可知在電壓愈高、頻率愈低、溫度愈高時氫鍵作用力變弱，不利於極化層列相的穩定。由圖 3-5-1、3-5-2、3-5-3 共同比較，可知要獲得高  $P_s$  值的條件取決於氫鍵液晶分子的黏度大小(D3SiBPA>D3SiNPA>D3Si1BA)，D3SiBPA>D3SiNPA 黏度高適合 100Hz，高電壓，D3Si1BA 黏度低適合 200Hz，低電壓；芳香環數

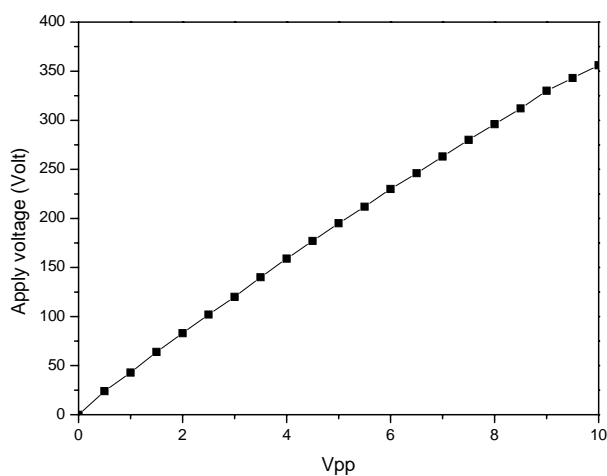
愈多黏度愈大而 Ps 值也愈大，所需的驅動電壓也愈高；當分子於高溫區行無規運動(Random motion)，於液晶相轉移溫度的初始階段，分子偶極誘導液晶分子排列，由成核階段成長至穩定的環形區域(circular domain)，此時施加交流電場低電壓，驅動液晶分子以分子長軸或沿傾斜圓錐體快速旋轉，自發分極隨著電場方向的改變而呈現出雙穩定性 (bistability)，也就是外加電場得到的配列狀態在無外加電場後仍可保持不變，使得鐵電性液晶具有快速應答的效應，當分子黏度高時需更大的驅動電壓驅動分子排列，所施加的電場頻率過大時，對於黏度高的分子將跟不上電場變換的速度而破壞偶極分子的排列，但高電場頻率卻能使黏度低的分子跟上電場變換的速度穩定偶極分子排列，當溫度接近結晶相時，液晶分子變的更黏稠，分子偶極不隨施加的電場而轉動。

以五個雙頭酸的分子結構對自發極化作探討，D2Si2BA 所得到的香蕉型氫鍵複合物皆無法有效得到 SmC P，可能為酯基的轉動不利於分子偶極的排列；比較 D2Si1BA 與 D3Si1BA，增加一個矽氧基可使香蕉型氫鍵複合物由反鐵電性轉變為鐵電性；比較 D3SiNPA 與 D3SiBPA，萘環比雙苯環的芳香環構形還穩定，而雙苯環的單鍵可能使雙苯環形成非共平面構形，不利於極化層列相的穩定。

光電量測							
Donor-acceptor		V <sub>PP</sub> (Volt)	Frequency (Hz)	Temperature (°C)	N	Ps (nC/cm <sup>2</sup> )	F / AF
Main-chain	II-D2Si1BA	7V <sub>PP</sub>	200	144	7	27.01	AF
	II-D3Si1BA	5V <sub>PP</sub>	200	95	7	64.36	F
	II-D3SiNPA	5V <sub>PP</sub>	200	98	9	144.30	F
	II-D3SiBPA	5V <sub>PP</sub>	200	103	9	113.81	F
Dimer	III-D2Si1BA	6V <sub>PP</sub>	60	104	5	40.16	AF
	V-D2Si1BA	10V <sub>PP</sub>	60	115	6	313.33	AF
	III-D3Si1BA	5V <sub>PP</sub>	200	84	5	83.96	F
	V-D3Si1BA	5V <sub>PP</sub>	200	86	6	303.29	F
	III-D3SiNPA	5V <sub>PP</sub>	200	72	6	223.56	F
	V-D3SiNPA	4.5V <sub>PP</sub>	200	100	7	351.41	F
	III-D3SiBPA	10V <sub>PP</sub>	50	110	6	122.50	F
	V-D3SiBPA	5V <sub>PP</sub>	300	91	7	271.38	F

表 3-5-1 主鏈型(Main chain)與雙體(Dimer)氫鍵複合物之光電性質

註:Vpp 與 Apply voltage (Volt)之對應表如下；光電量測的溫度數據以 POM 之控溫系統為主；N 為芳香環環數；Ps 為自發極化值；F/AF 為鐵電或反鐵電性質。



Vpp 對 Apply voltage (Volt)

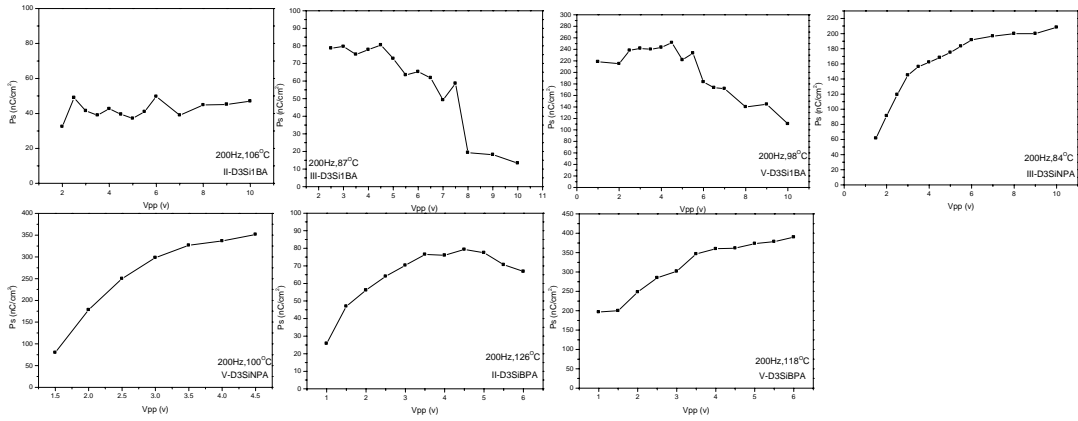


圖 3-5-1 氫鍵複合物之電壓對自發極化值關係圖

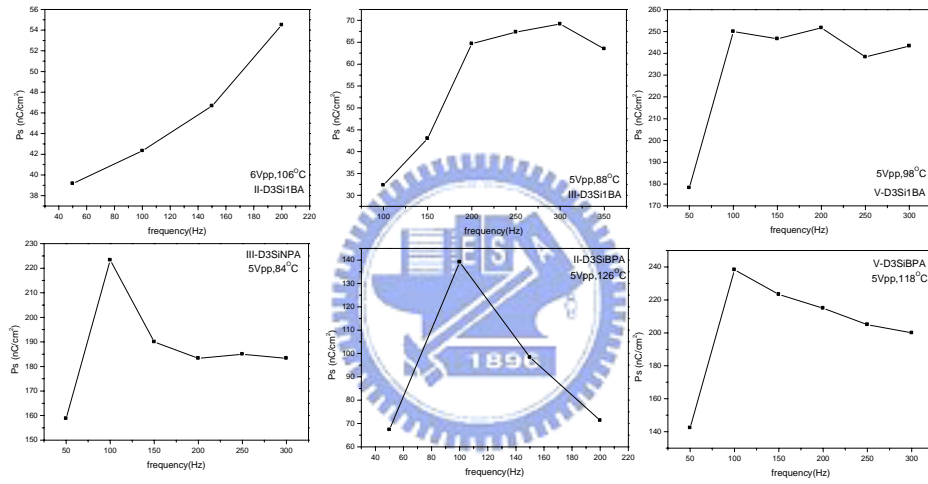


圖 3-5-2 氫鍵複合物之頻率對自發極化值關係圖

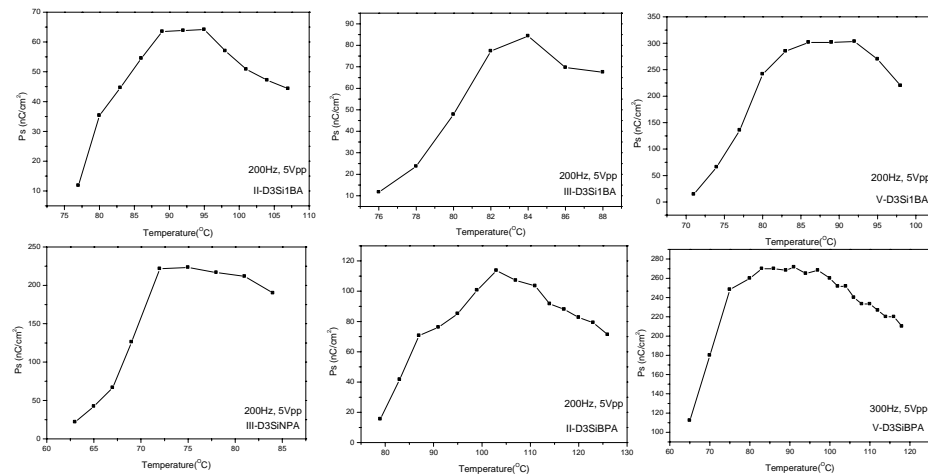


圖 3-5-3 氫鍵複合物之溫度對自發極化值關係圖



## 結論

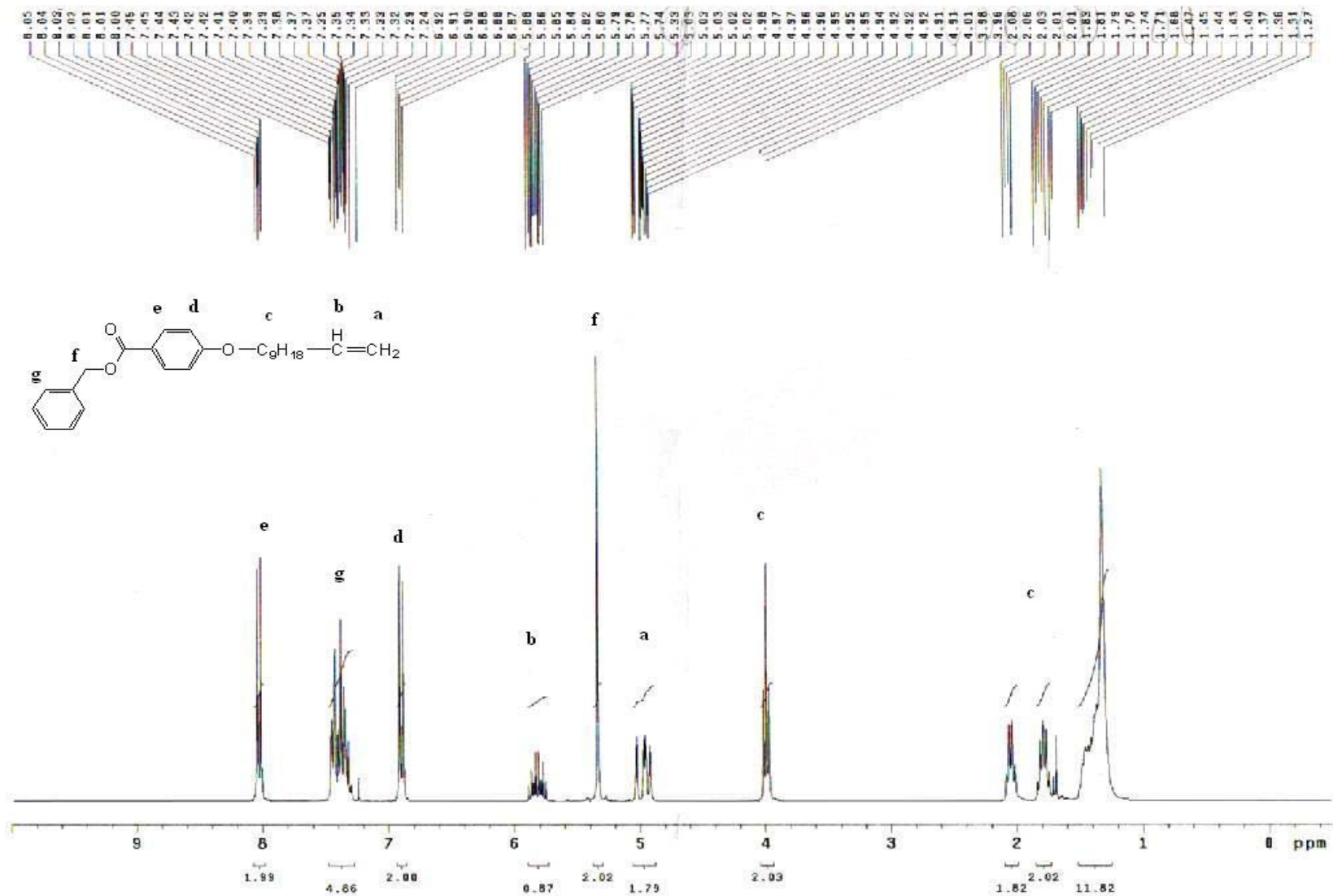
1. 本實驗設計更替矽氧基數目與變換芳香環種類，以 Mitsunobu coupling、Hydrosilylation、Direct One-pot process，合成出五種含矽氧連結基的雙頭酸，搭配四種吡啶以氫鍵混摻方式得到二十項氫鍵液晶樣品，並以 POM、DSC、IR、TGA、XRD 及三角波光電量測對香蕉型氫鍵液晶主鏈型(Main chain)與雙體(Dimer)系統進行研究與探討。
2. 增加矽氧基能使軟鏈段更柔軟，變換芳香環種類使液晶基更剛硬，分子組合結構不對稱，有利於增廣液晶相範圍。
3. 驗證氫鍵作用力的存在與熱可逆性並可穩定結構提升熱穩定性。
4. 二個矽氧基變換成三個矽氧基的雙頭酸可使材料由反鐵電性轉換成鐵電性；芳香環數愈多、分子組合結構愈不對稱自發極化值愈大；電壓愈高、頻率愈低、溫度愈高時氫鍵作用力變弱，不利極化層列相的穩定。
5. 綜合所得到的結果，分子設計應朝向分子組合結構不對稱化、增加芳香環數與降低液晶分子黏度的方向，以達到寬廣的液晶相、高自發極化值、快速應答與低驅動電壓的室溫型液晶材料。

## 参考文献

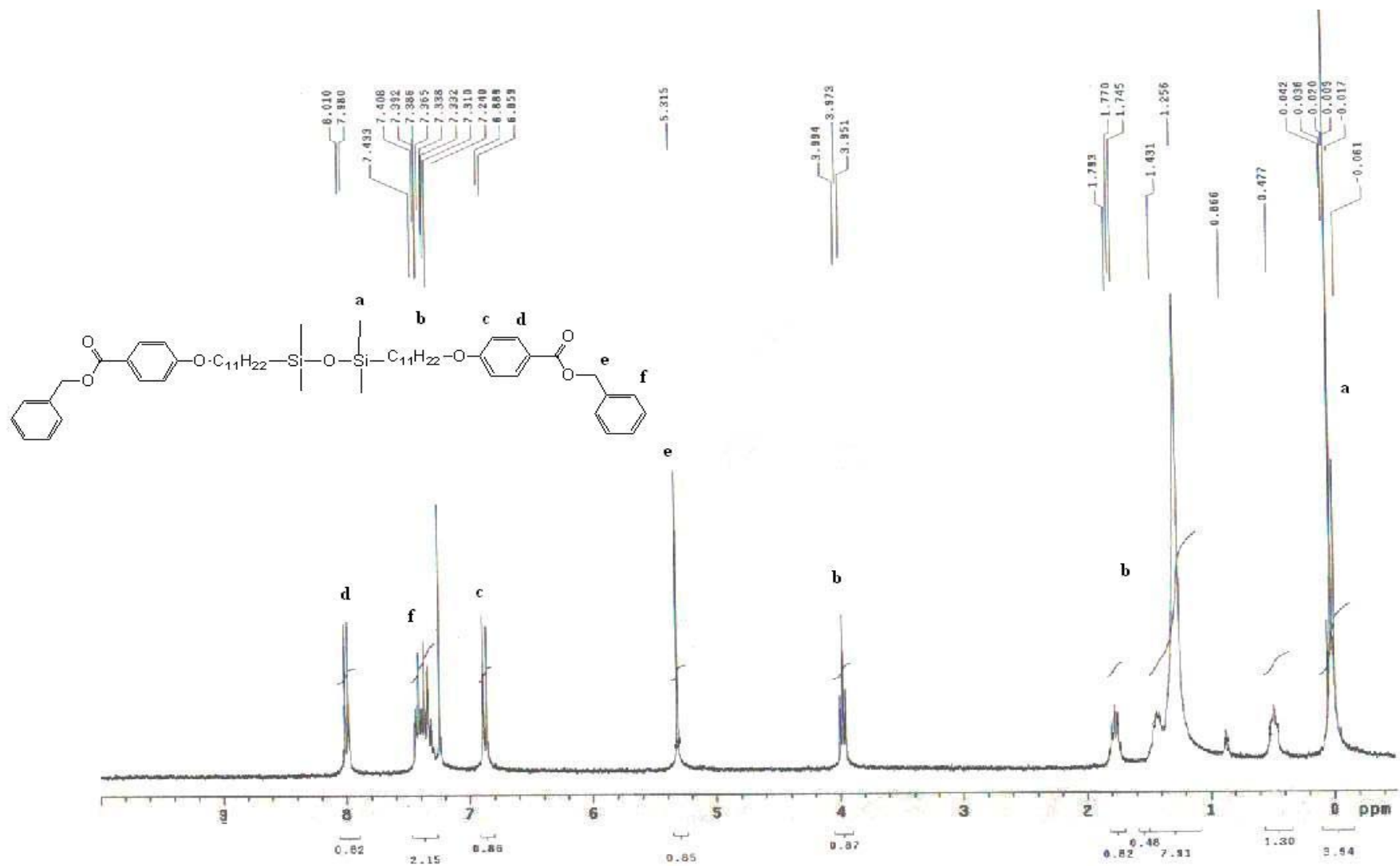
1. Renitzer, F. *Monatsch. Chem.* **1888**, 9, 421.
2. Kato, T.; Frechet, J. *Macromolecules* **1989**, 22, 3818.
3. Meyer, R. B.; Liebert, L.; Strzelecki, L.; Keller, P. *J. Phys. (Fr.) Lett.* **1975**, 36, 69.
4. (a) Niori, T.; Sekine, F.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1231. (b) Niori, T.; Sekine, F.; Watanabe, J.; Furukawa, T.; Takezoe, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1997**, 301, 337. (c) Sekine, F.; Takanashi, Y.; Niori, T.; Watanabe, J.; Takezoe, H. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1997**, 36, 1201.
5. (a) Dantlgraber, G.; Eremin, A.; Diele, S.; Hauser, A.; Kresse, H.; Pelzl, G.; Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 13. (b) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Hahn, H.; Lang, L.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2004**, 1898. (c) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Hauser, A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3051. (d) Keith, C.; Dantlgraber, G.; Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 694. (e) Amaranatha, R. R.; Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1928. (f) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Hauser, A.; Baumeister, U.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14312. (g) Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Keith, C.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 62. (h) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Kresse, H.; Chao, J. L.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2556. (i) Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Keith, C.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *Soft Matter* **2007**, 3, 558.
6. (a) Dantlgraber, G.; Diele, S.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2002**, 2768. (b) Kosata, B.; Tamba, G. M.; Baumeister, U.; Pelz, K.; Diele, S.; Pelzl, G.; Galli, G.; Samaritani, S.; Agina, E. V.; Boiko, N. I.; Shibaev, V. P.; Weissflog, W. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 691. (c) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 3444. (d) Achten, R.; Koudus, A.; Giesbers, M.; Marcelis, A. T. M.; Sudholter, E. J. R.; Schroeder, M. W.; Weissflog, W. *Liq. Cryst.* **2007**, 34, 59.



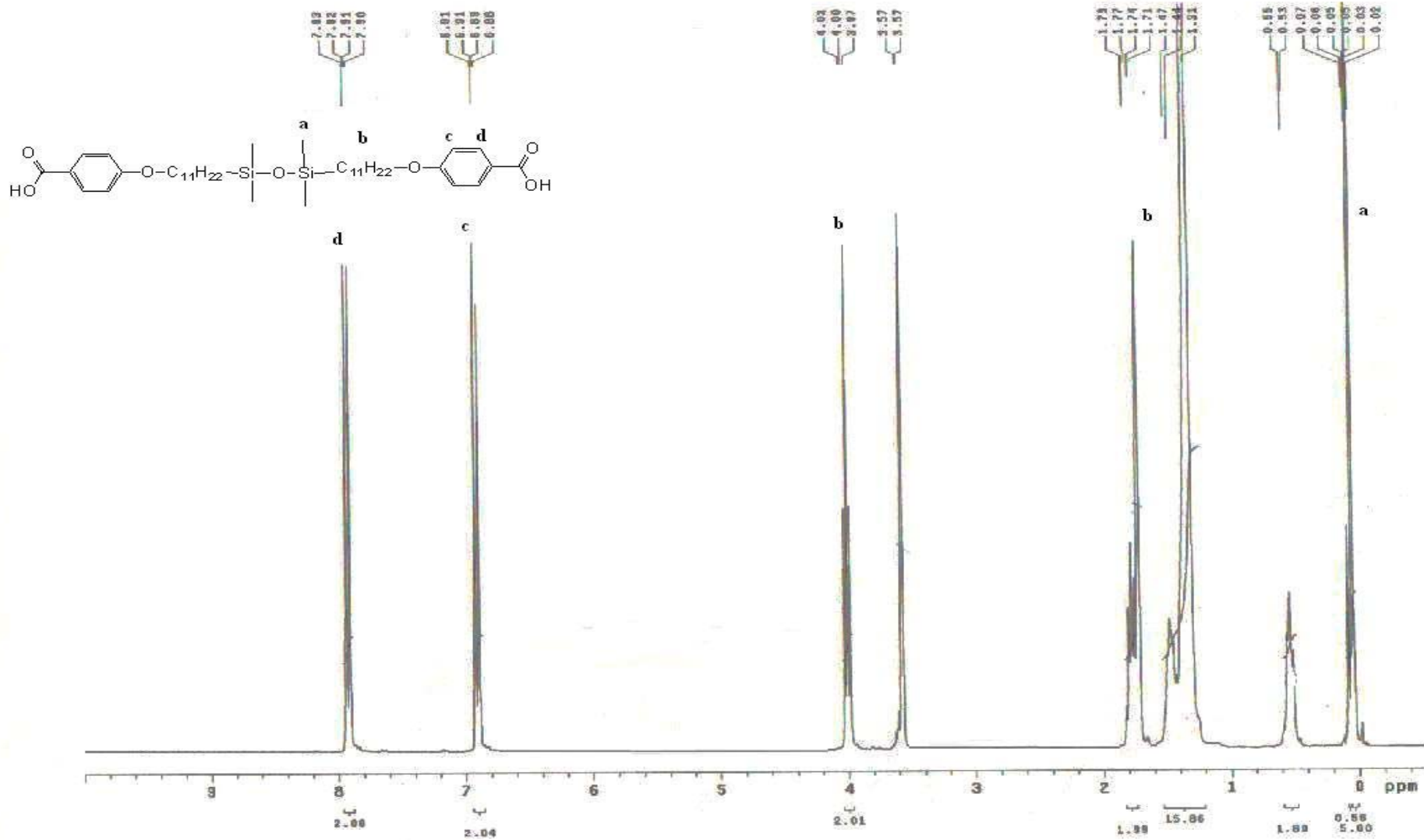
7. (a) Keith, C.; Amaranatha, R. R.; Tschierske, C. *Chem. Commun.* **2005**, 871. (b) Achten, R.; Koudus, A.; Giesbers, M.; Amaranatha, R. R.; Verhulst, T.; Tschierske, C.; Marcelis, A. T. M.; Sudholter, E. J. R. *Liq. Cryst.* **2006**, *33*, 681.
8. (a) Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Luhmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14852. (b) Hahn, H.; Keith, C.; Lang, H.; Amaranatha, R. R.; Tschierske, C. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2629.
9. Keith, C.; Dantlgraber, G.; Amaranatha, R. R.; Baumeister, U.; Prehm, M.; Hahn, H.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3796.
10. (a) Amaranatha, R. R.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 907. (b) Takezoe, H.; Takanishi, Y. *Japanese Journal of Applied Physics* **2006**, *45*, 597.
11. Miyasato, K.; Abe, S.; Takezoe, H.; Fukada, A.; Kuze, E. *Japanese Journal of Applied Physics* **1983**, *22*, 661.
12. (a) Mitsunobu. *O. Synthesis* **1981**, 1. (b) Castro, B. R. *Org. React.* **1983**, *29*, 1. (c) Ahn, C.; Correia, R.; DeShong, P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1751.
13. (a) Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228. (b) Lewis, L. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998. (c) Britcher, L. G.; Kehoe, D. C.; Matison, J. G.; Swincer, A. G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3110.
14. 液晶化學及物理入門, Collings, P. J.; Hird, M., 偉明出版, chapter 8, page 163.



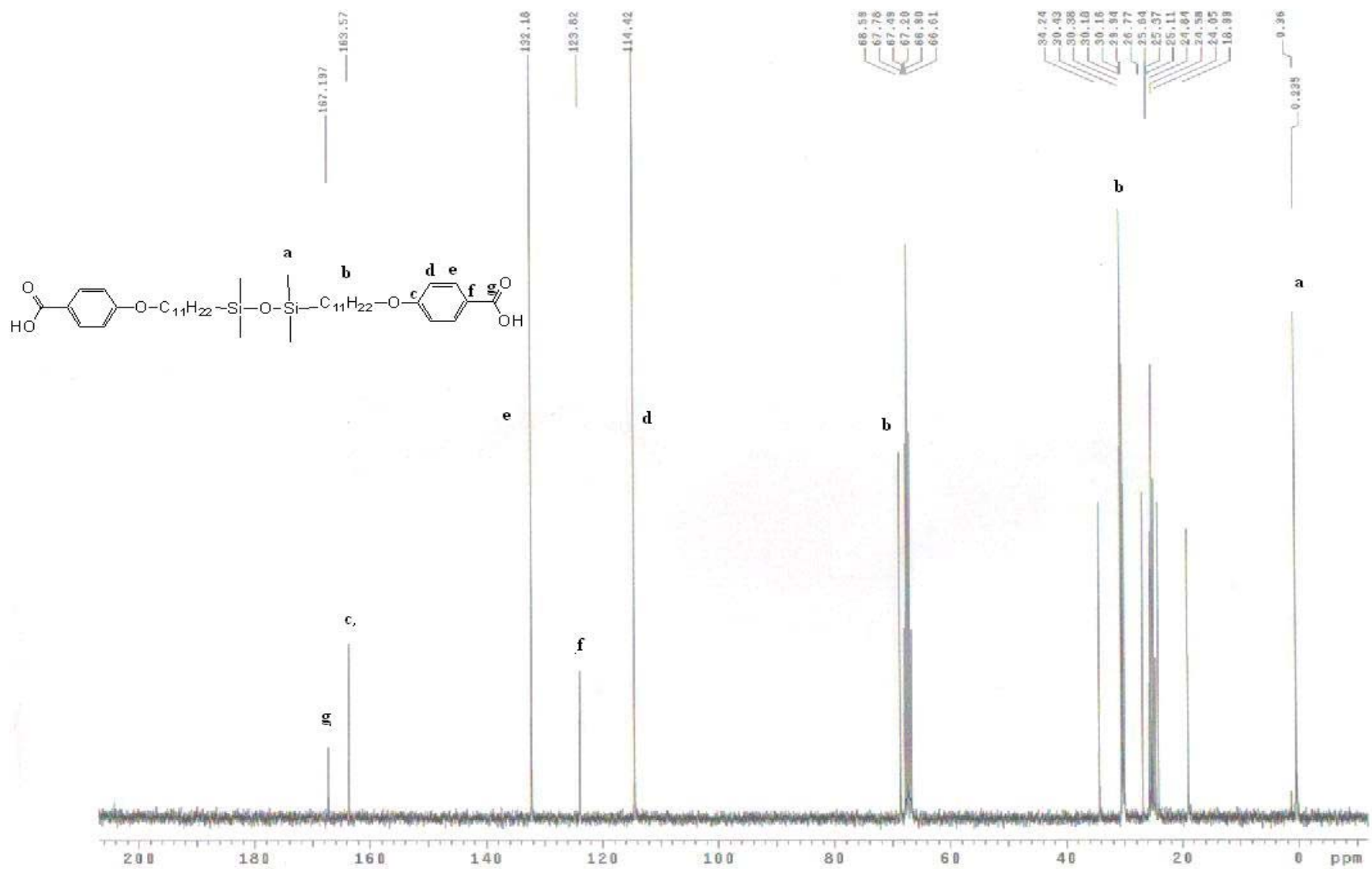
附圖 1. VC91BP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



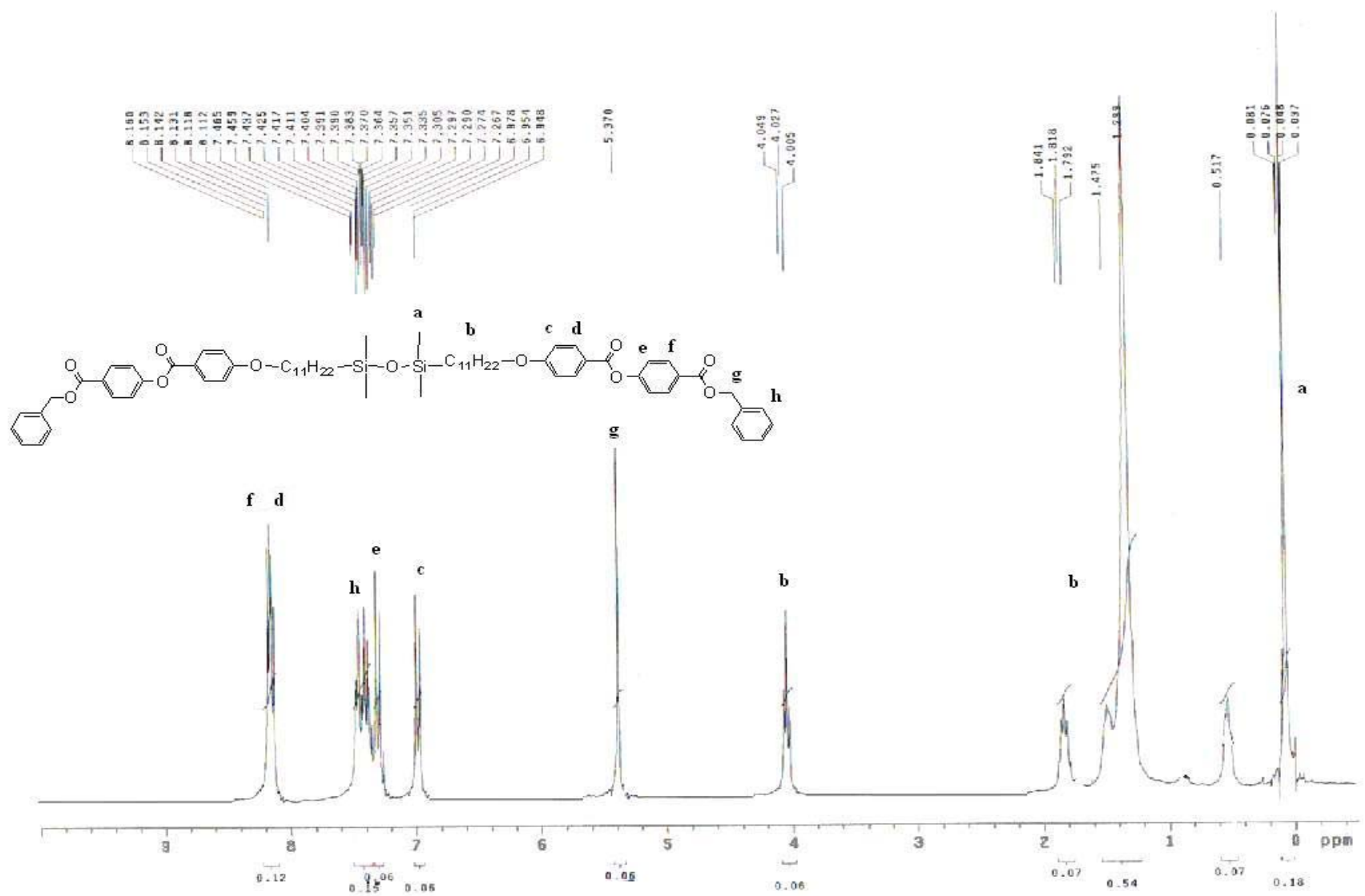
附圖 2. D2Si1BP的 $^1\text{H-NMR}$ 光譜圖



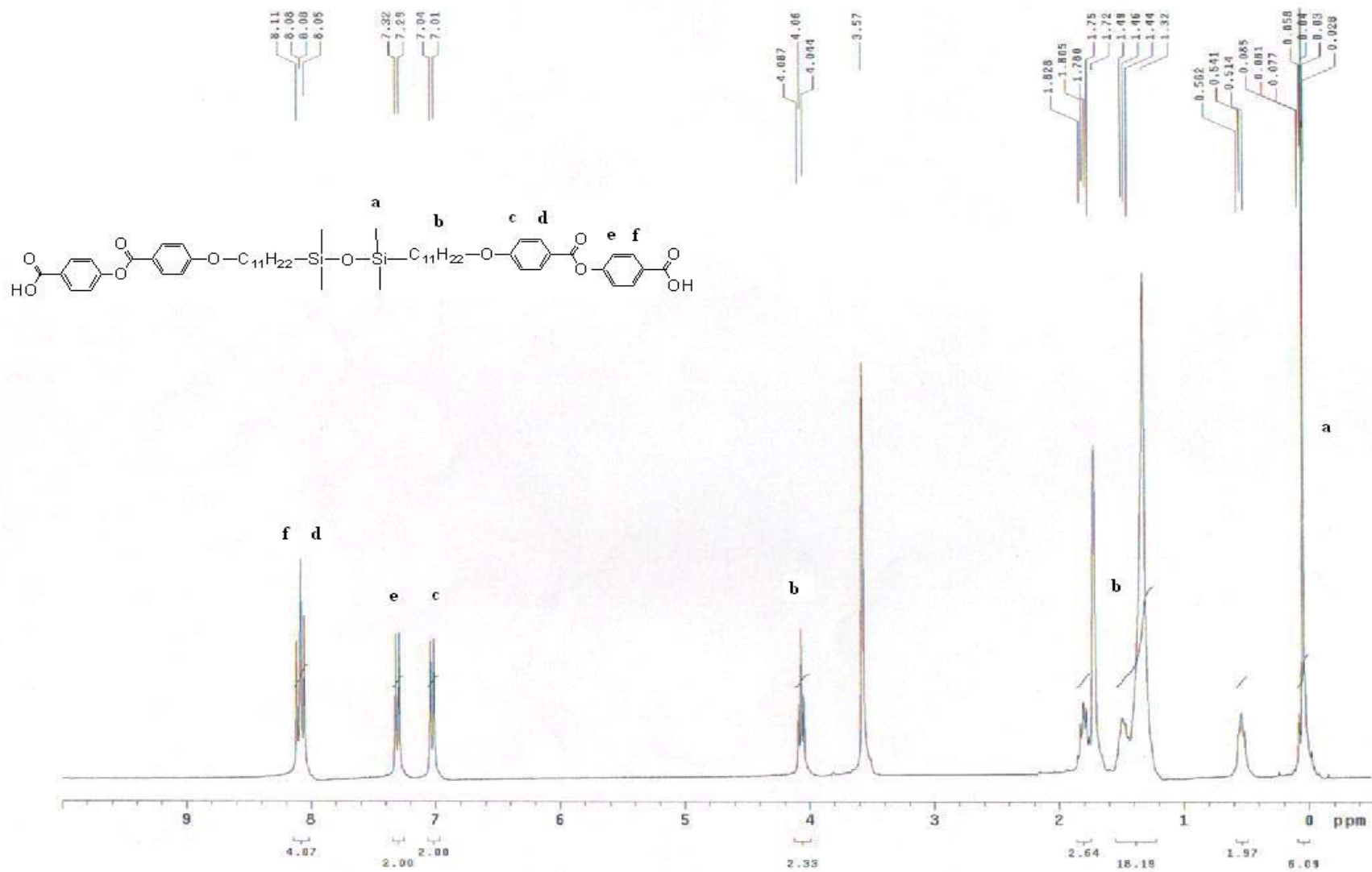
附圖 3. D2Si1BA的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



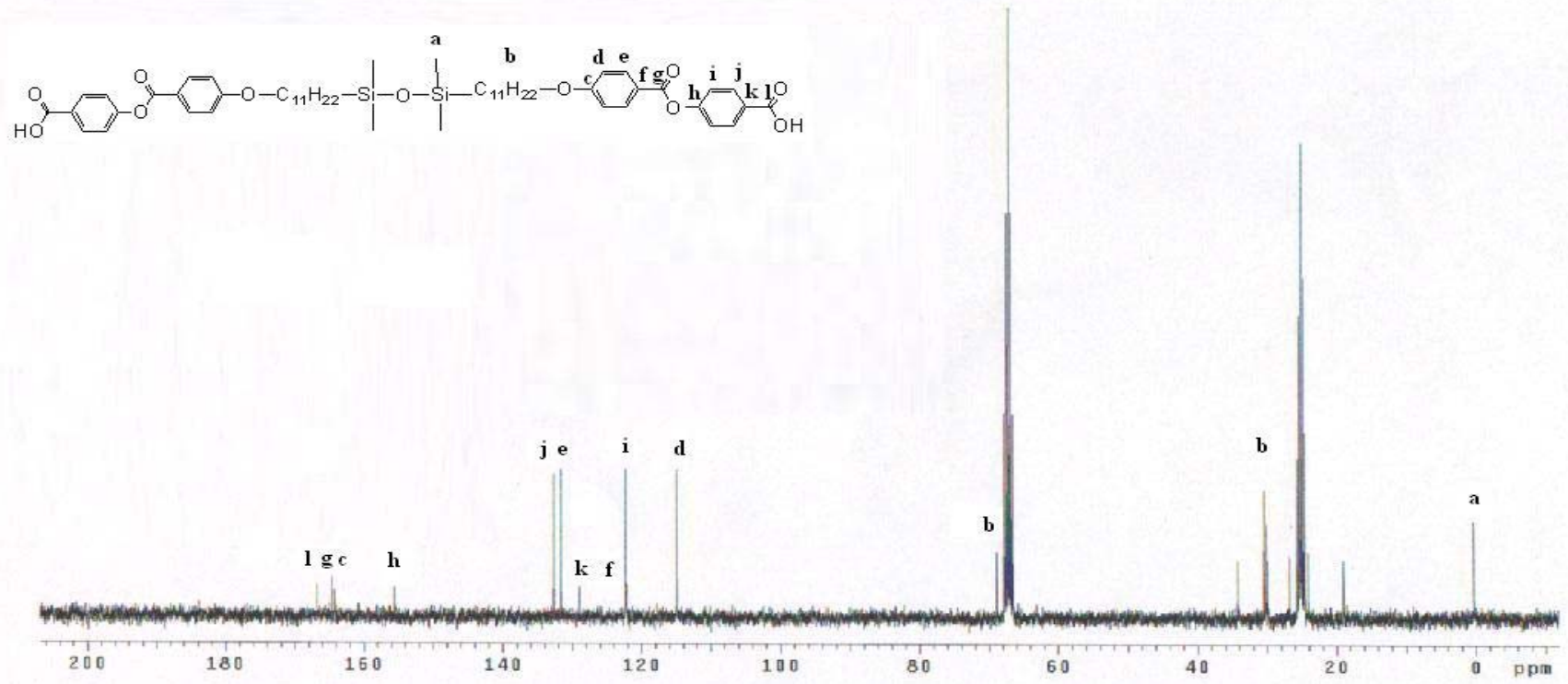
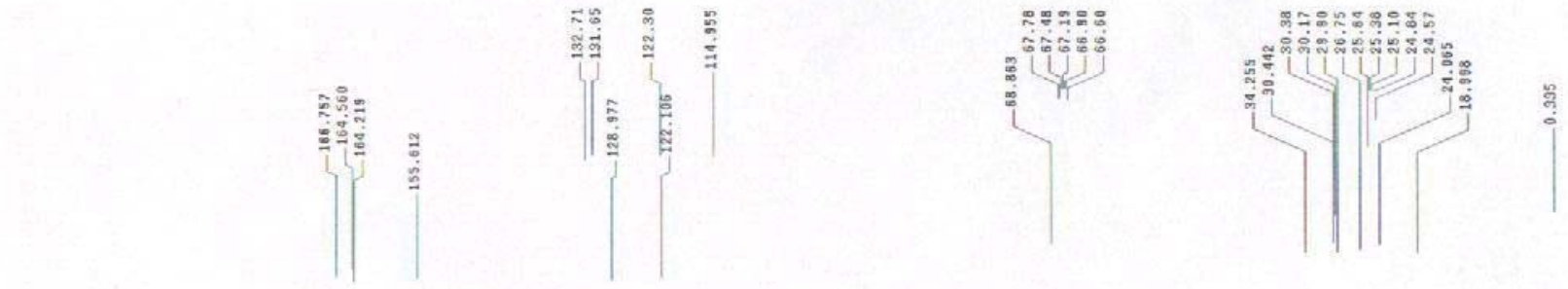
附圖 4. D2Si1BA的 $^{13}\text{C}$ -NMR光譜圖



附圖 5. D2Si2BP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



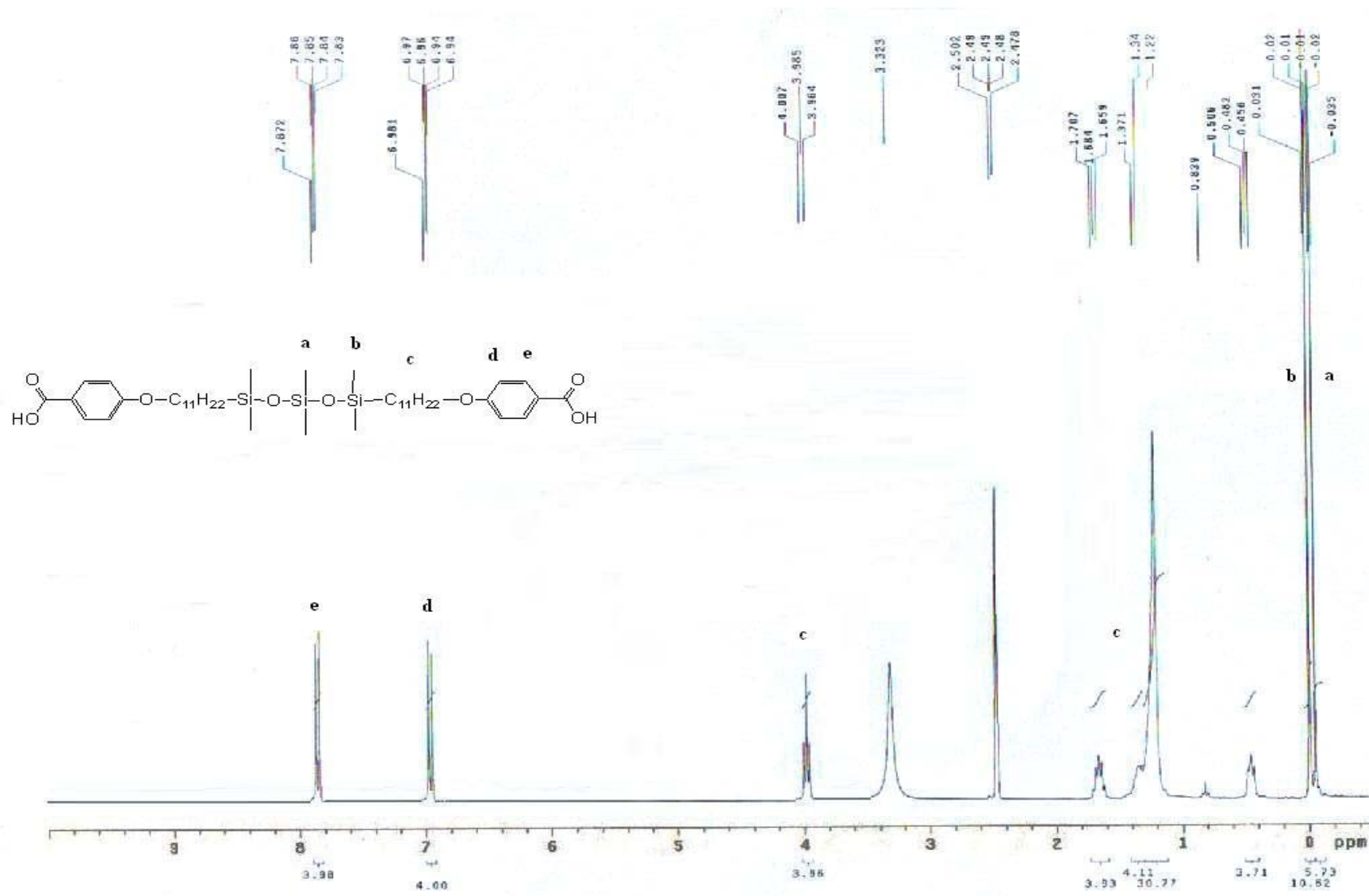
附圖 6. D2Si2BA的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



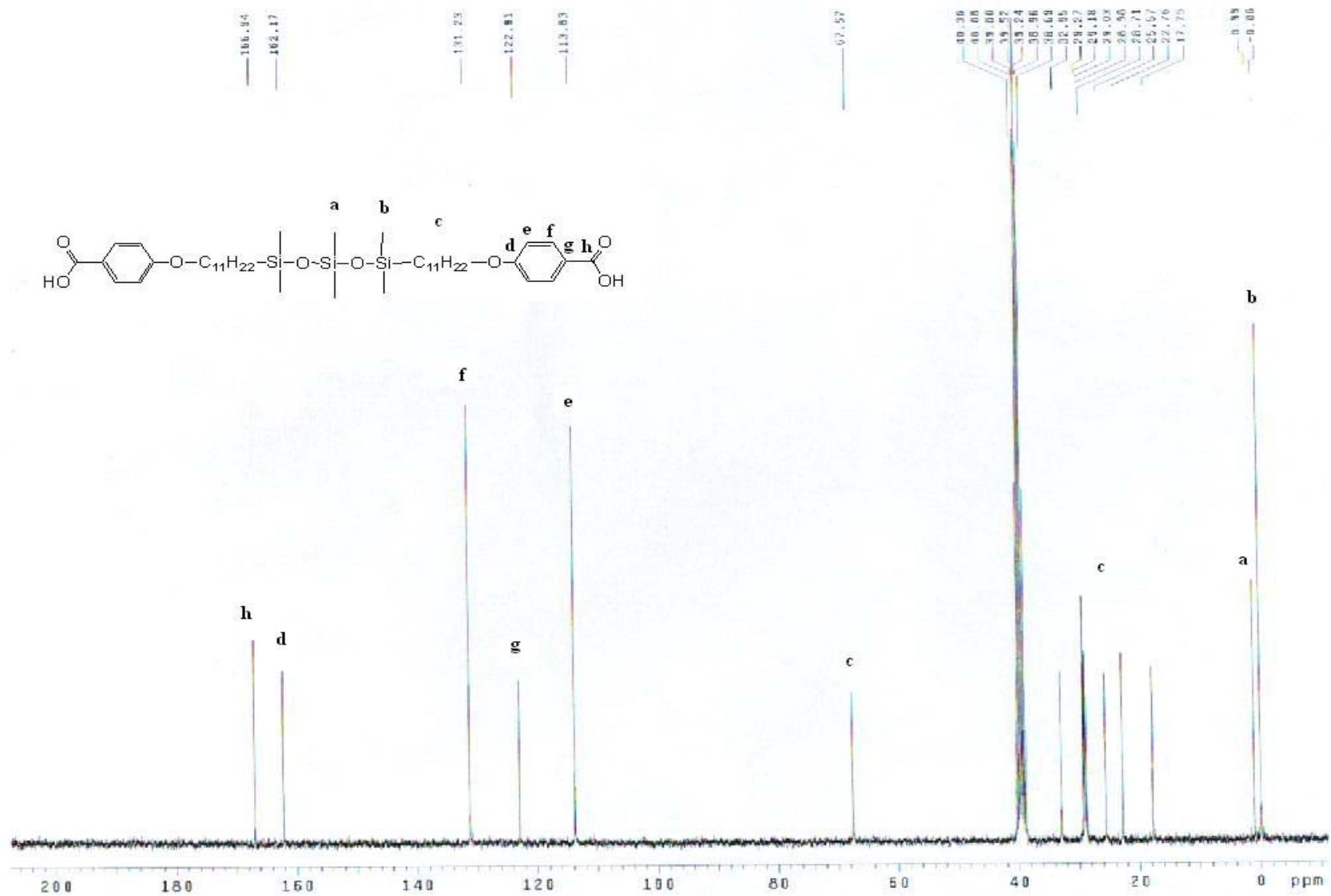
附圖 7. D2Si2BA的<sup>13</sup>C-NMR光譜圖



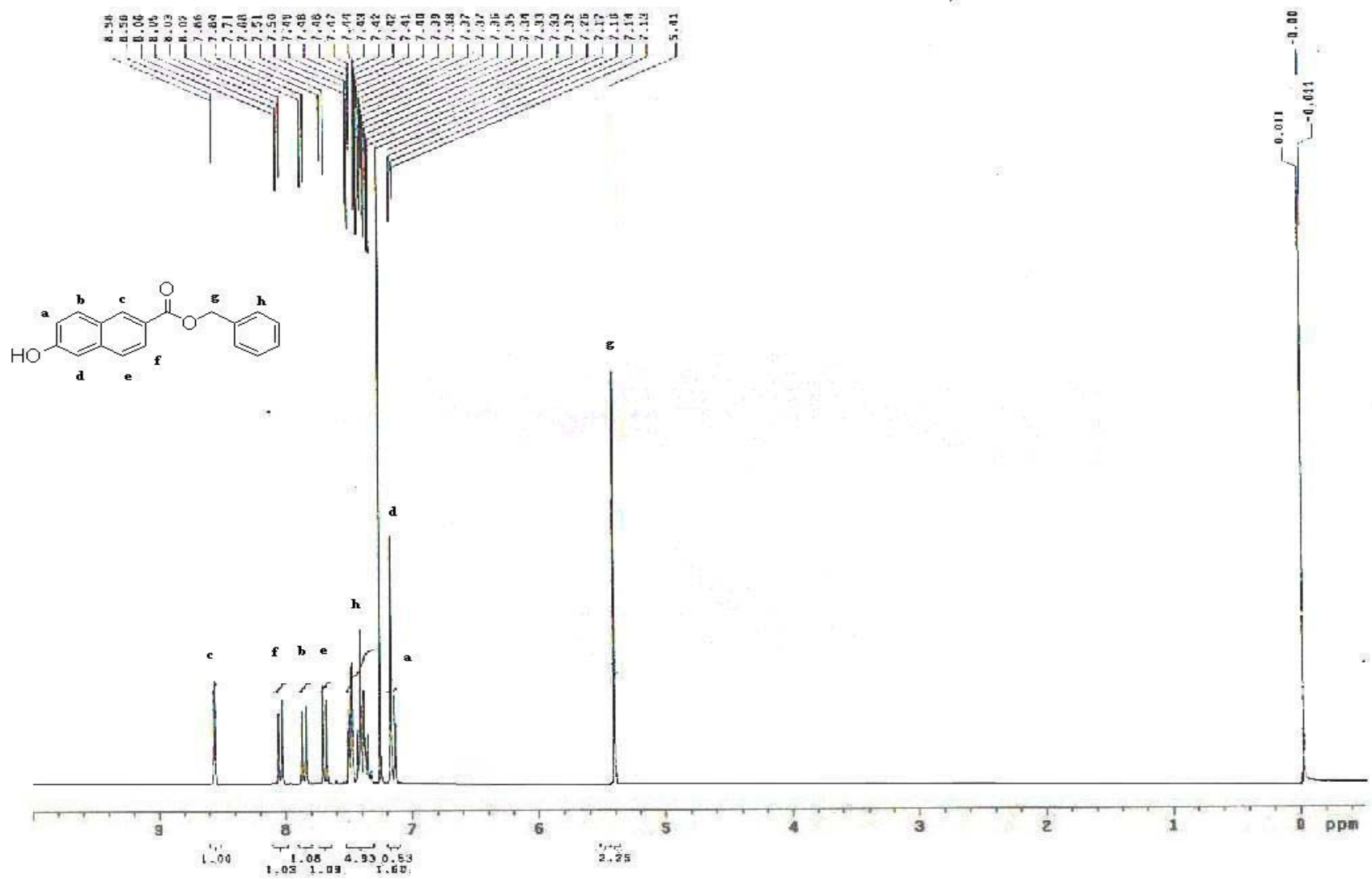




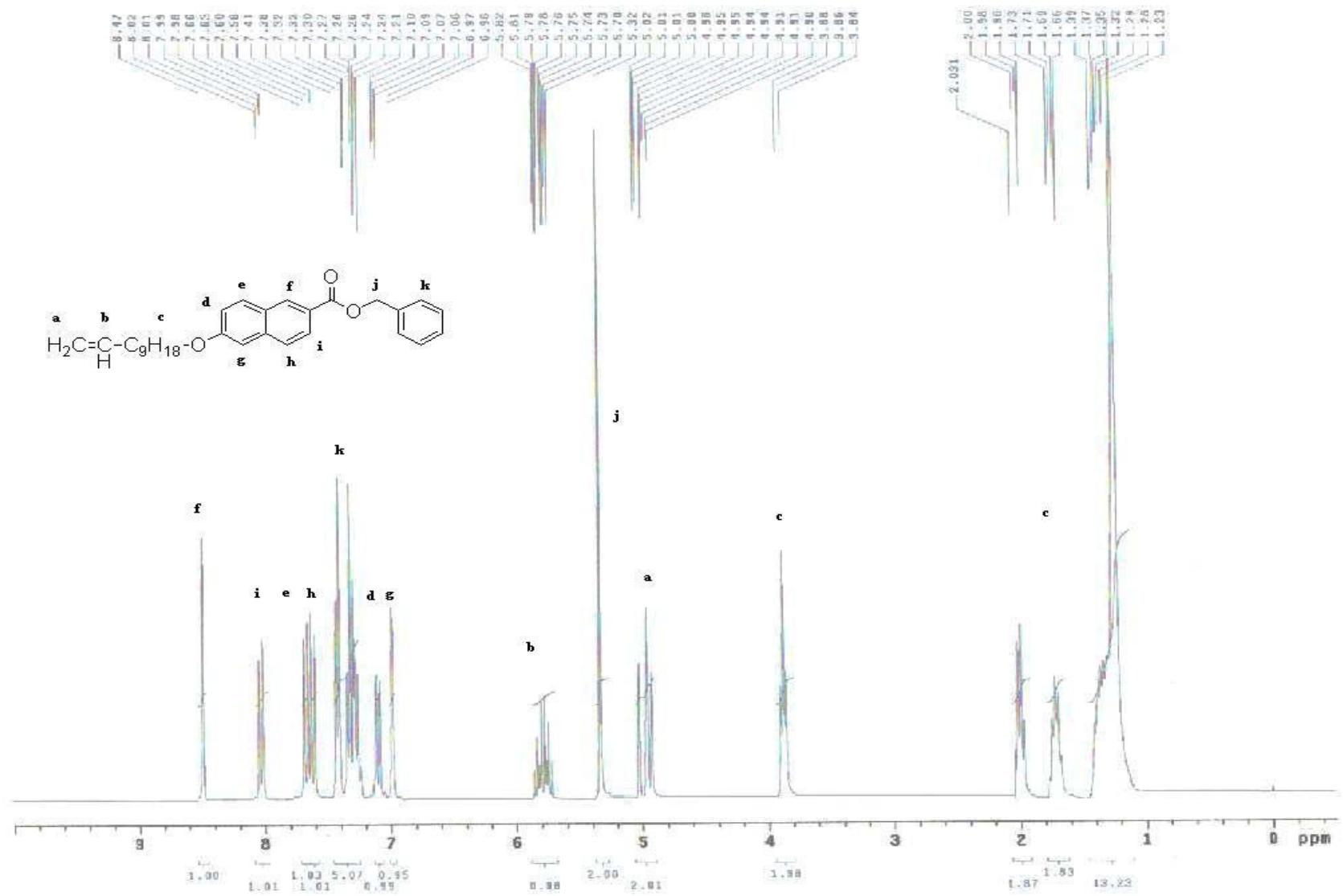
附圖 9. D3Si1BA的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



附圖 10. D3Si1BA的 $^{13}\text{C}$ -NMR光譜圖

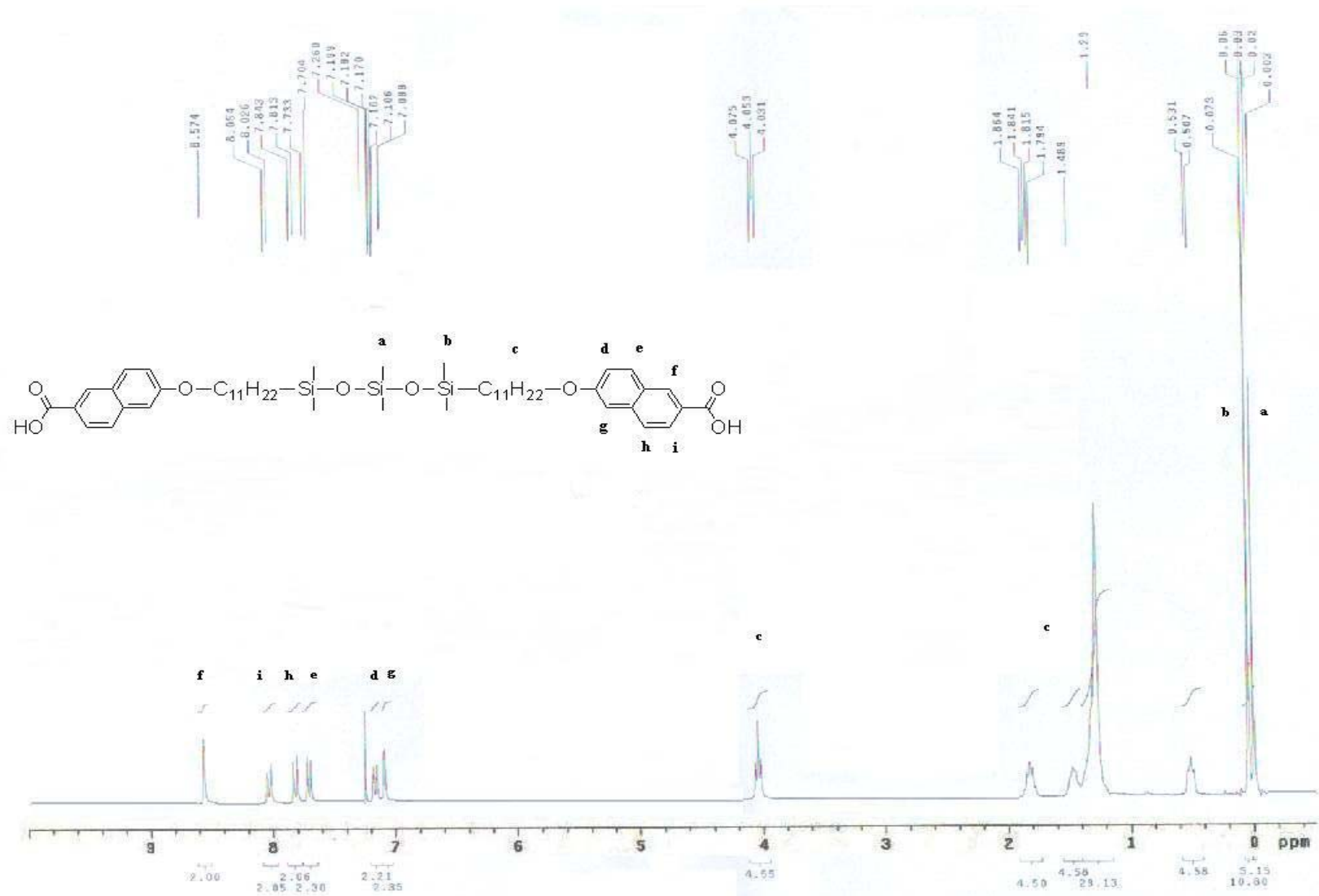


附圖 11. NPP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖

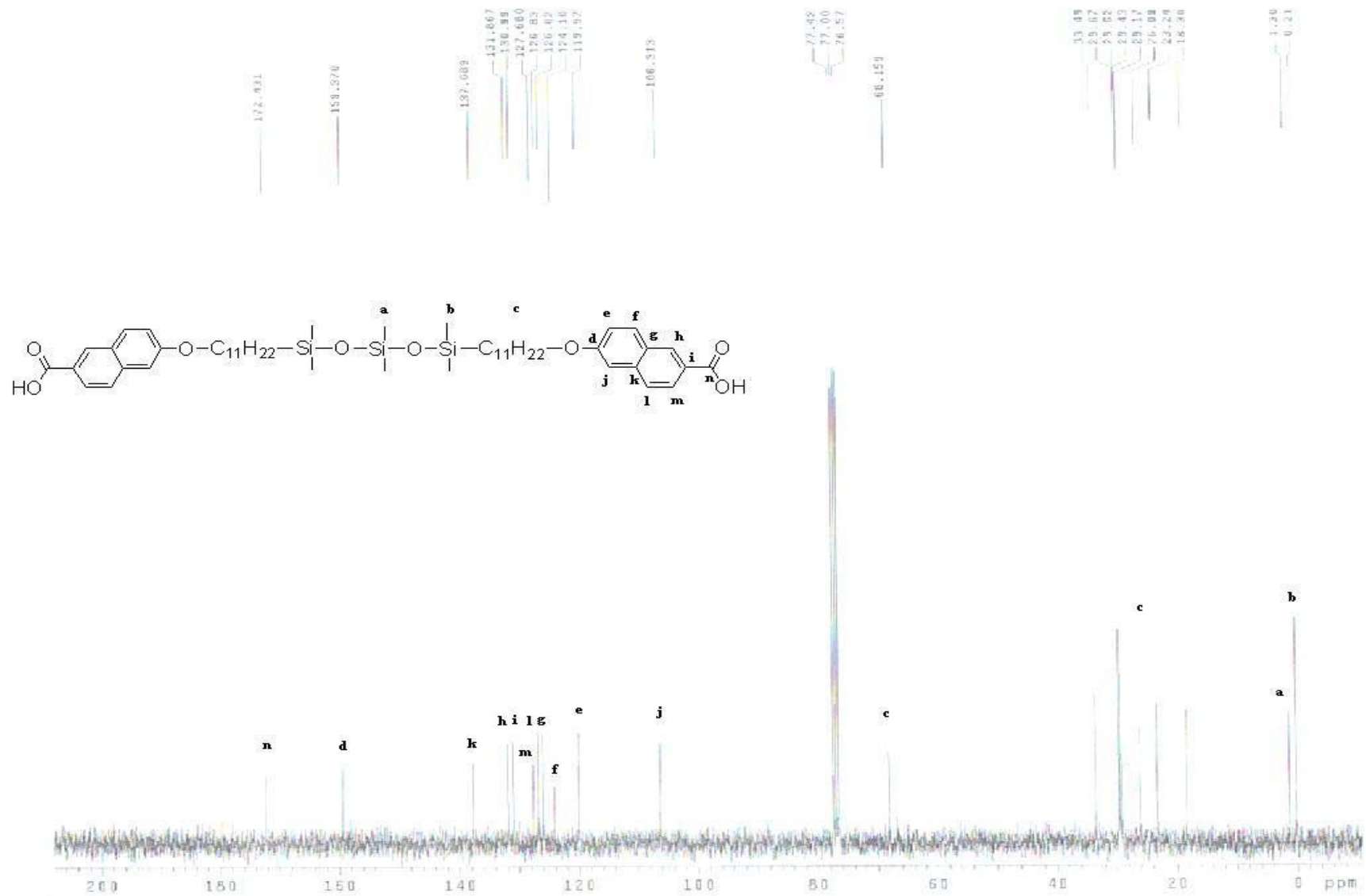


附圖 12. VC9NPP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



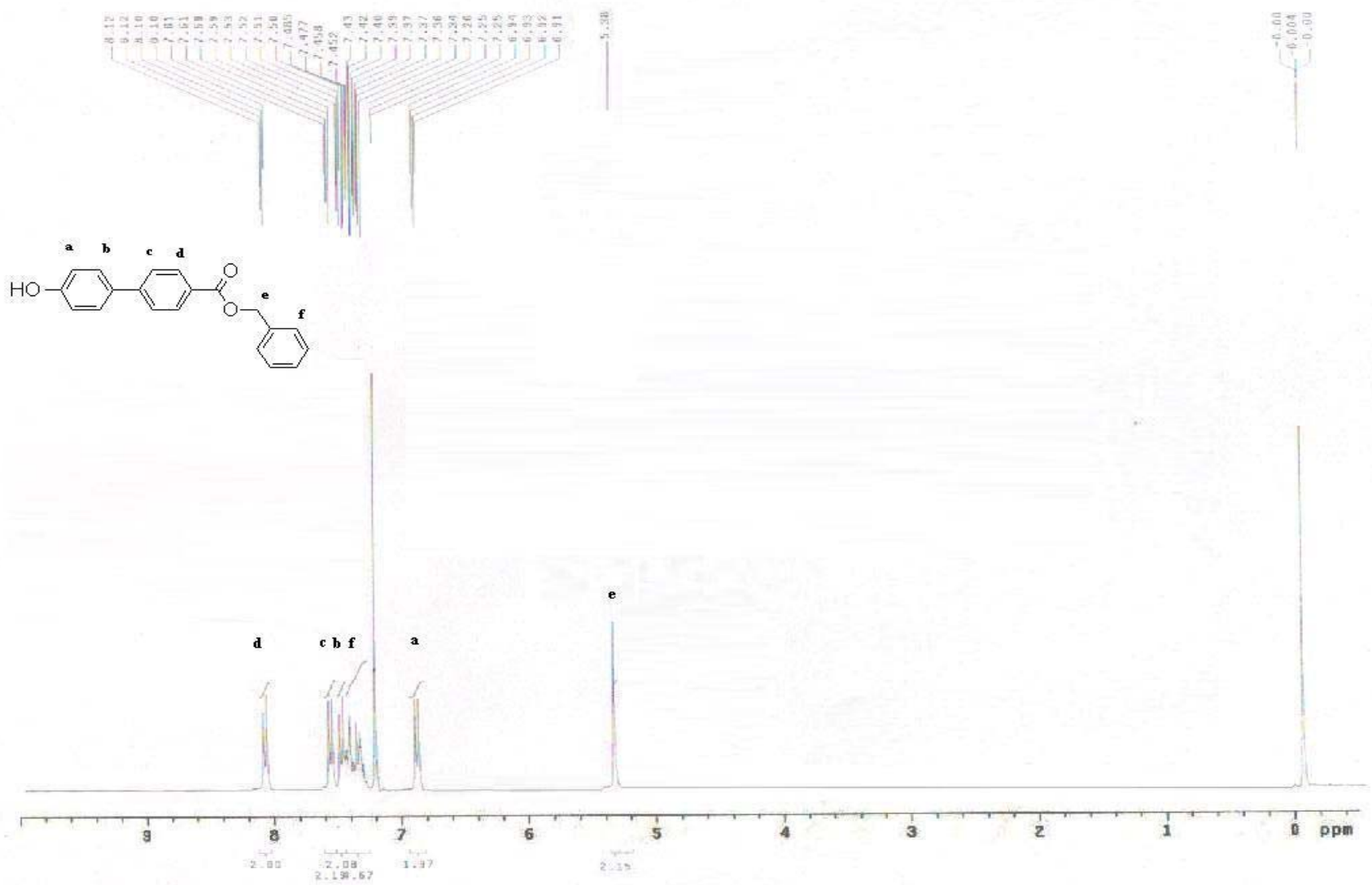


附圖 14. D3SiNPA的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖

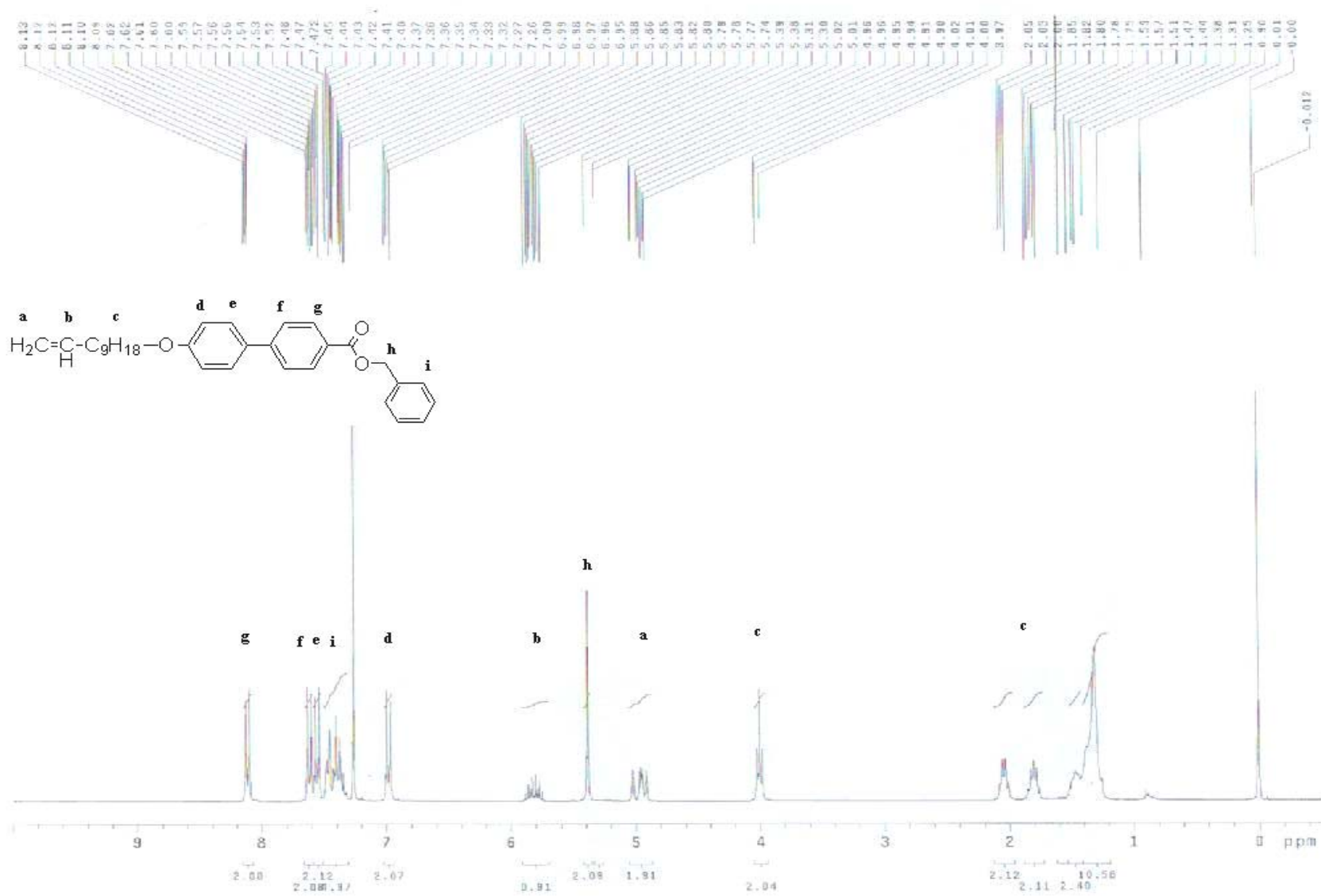


附圖 15. D3SiNPA的 $^{13}\text{C}$ -NMR光譜圖

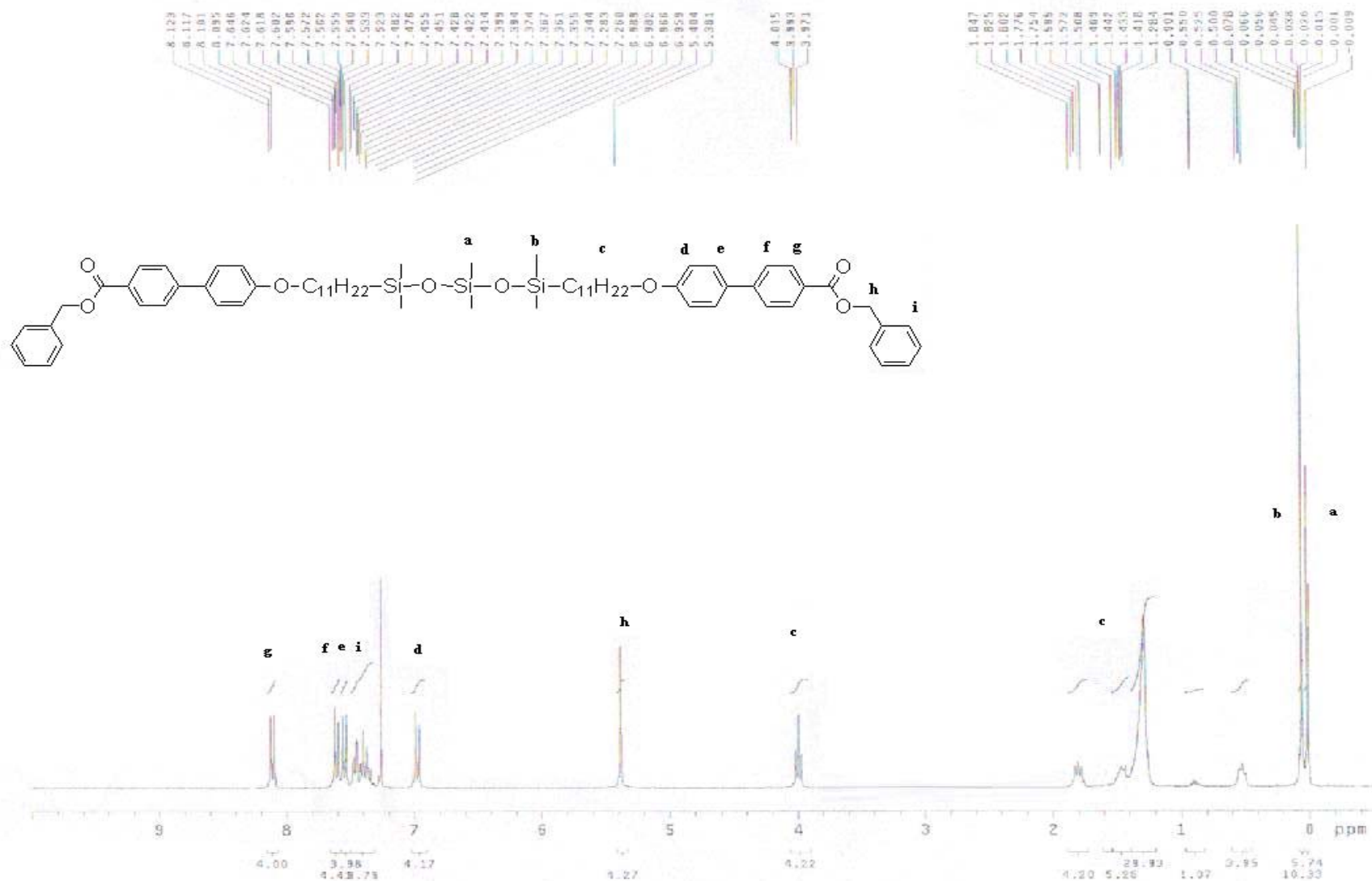




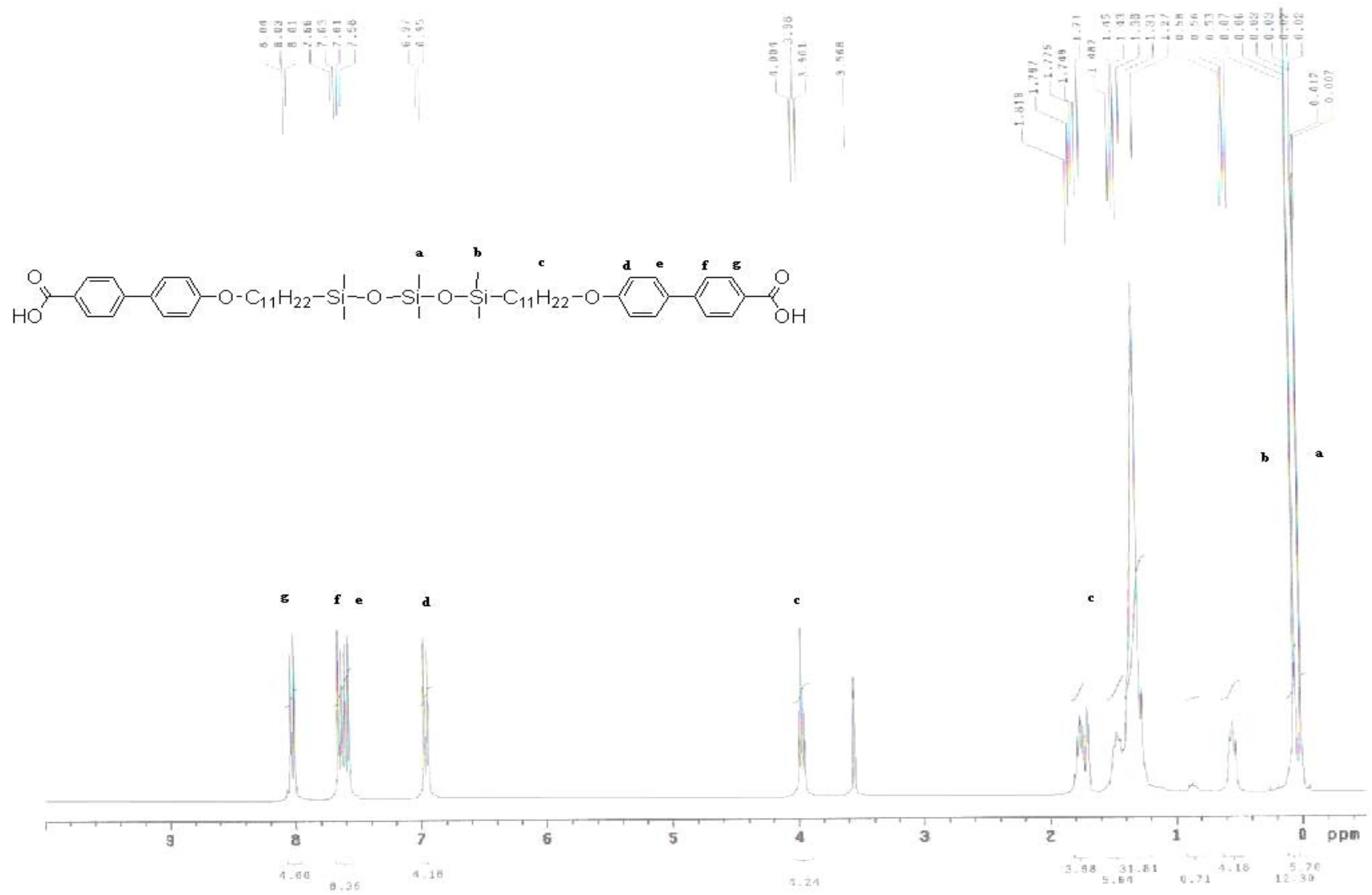
附圖 16. BPP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



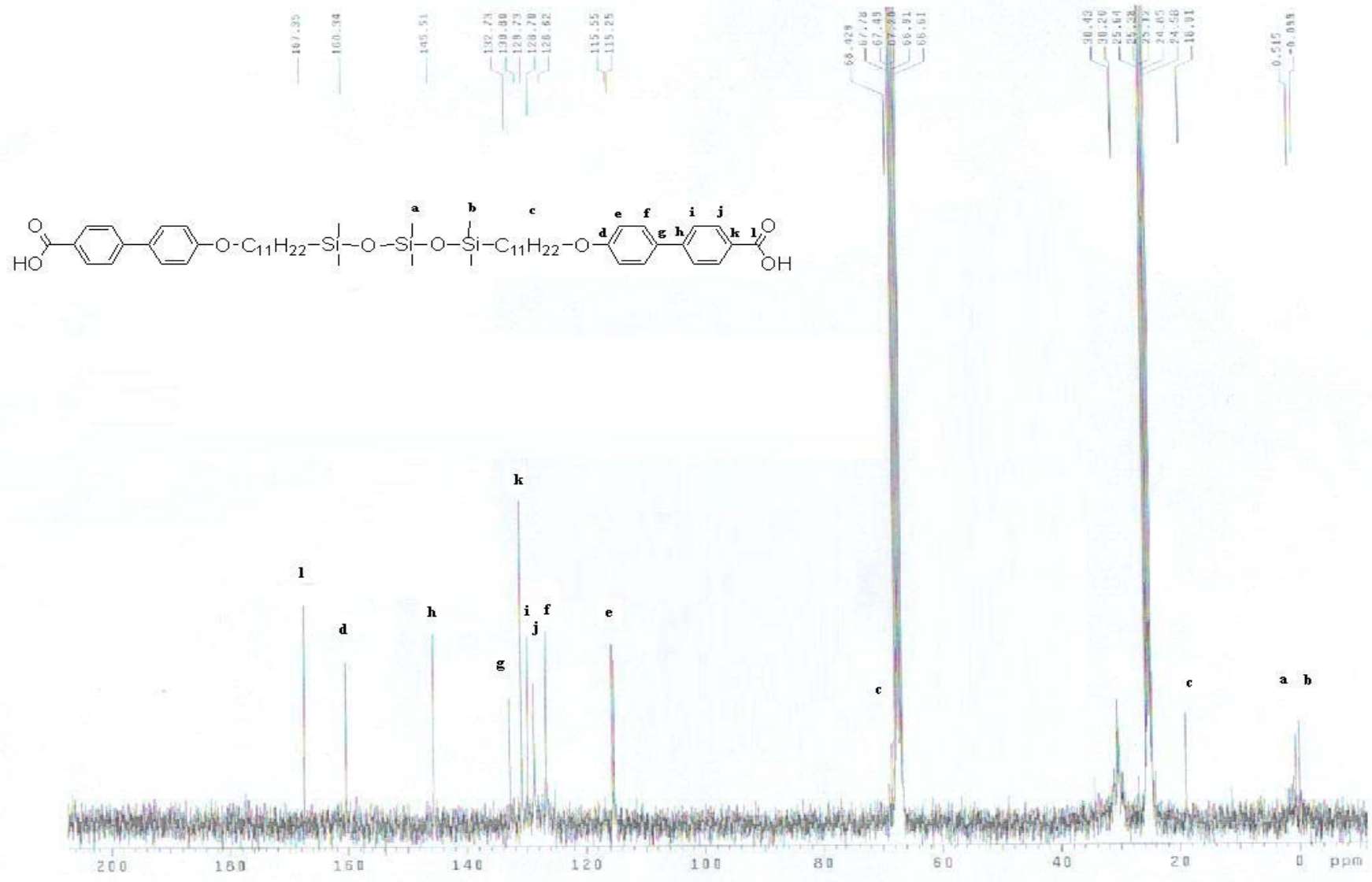
附圖 17. VC9BPP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



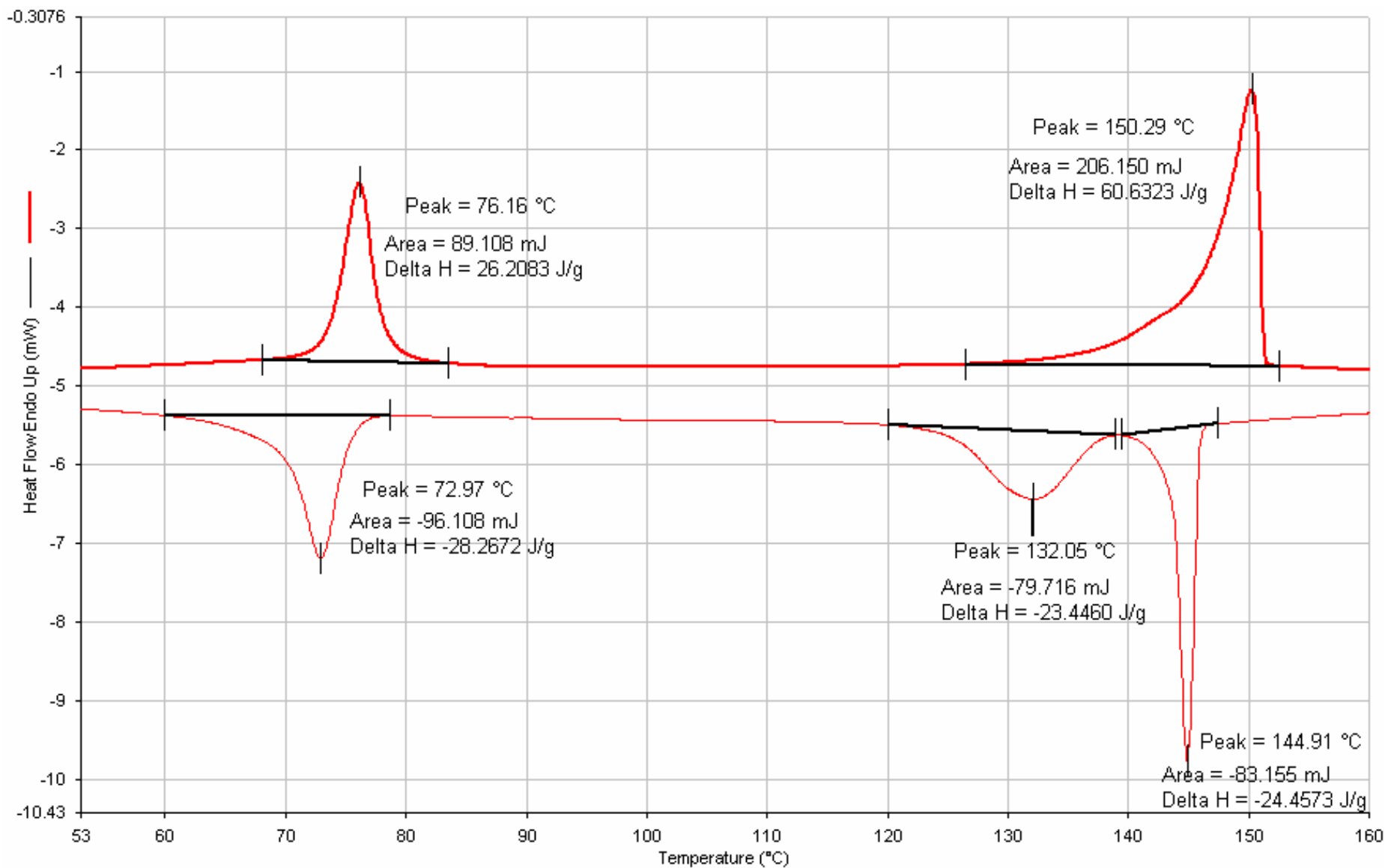
附圖 18. D3SiBPP的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



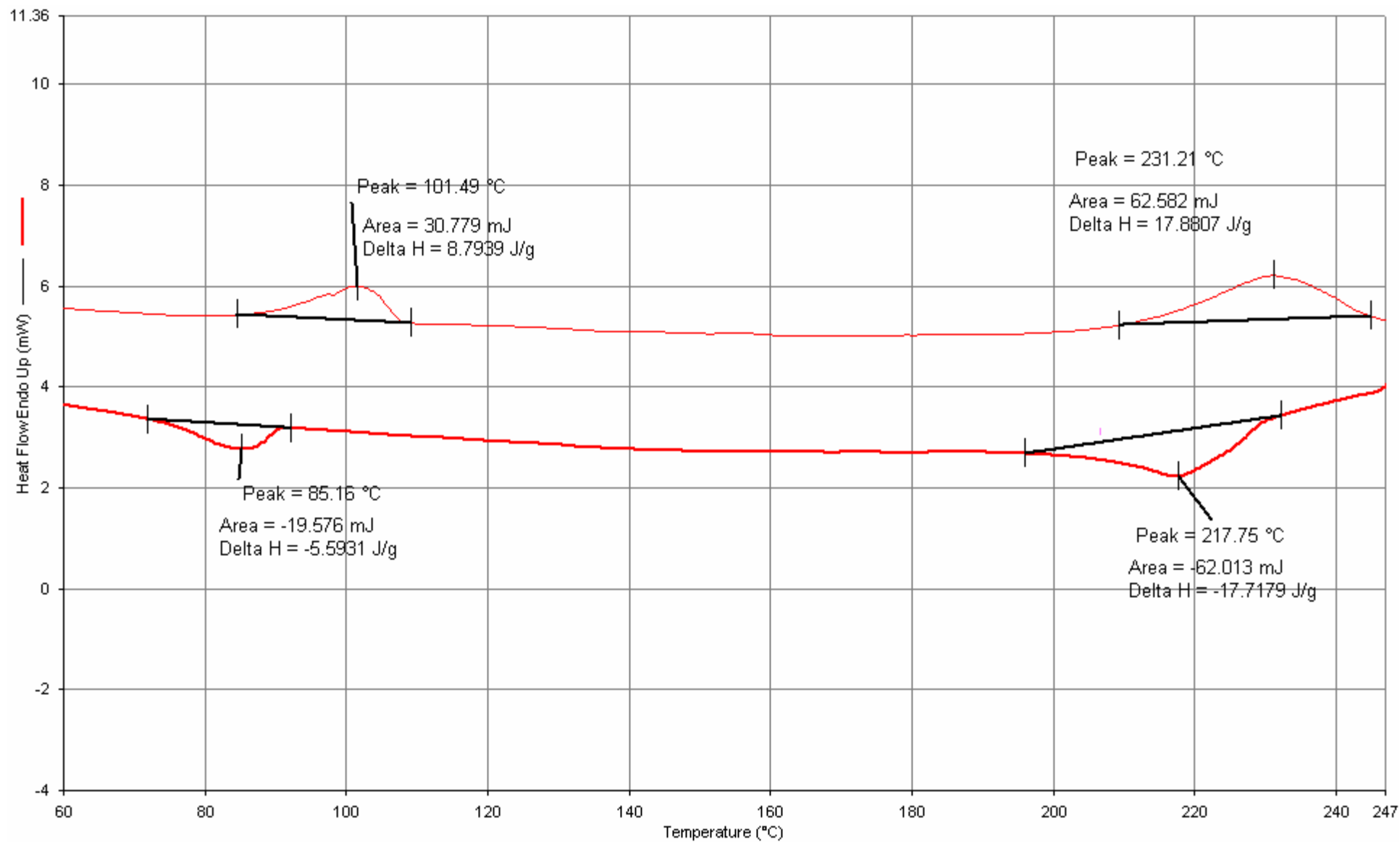
附圖 19. D3SiBPA的<sup>1</sup>H-NMR光譜圖



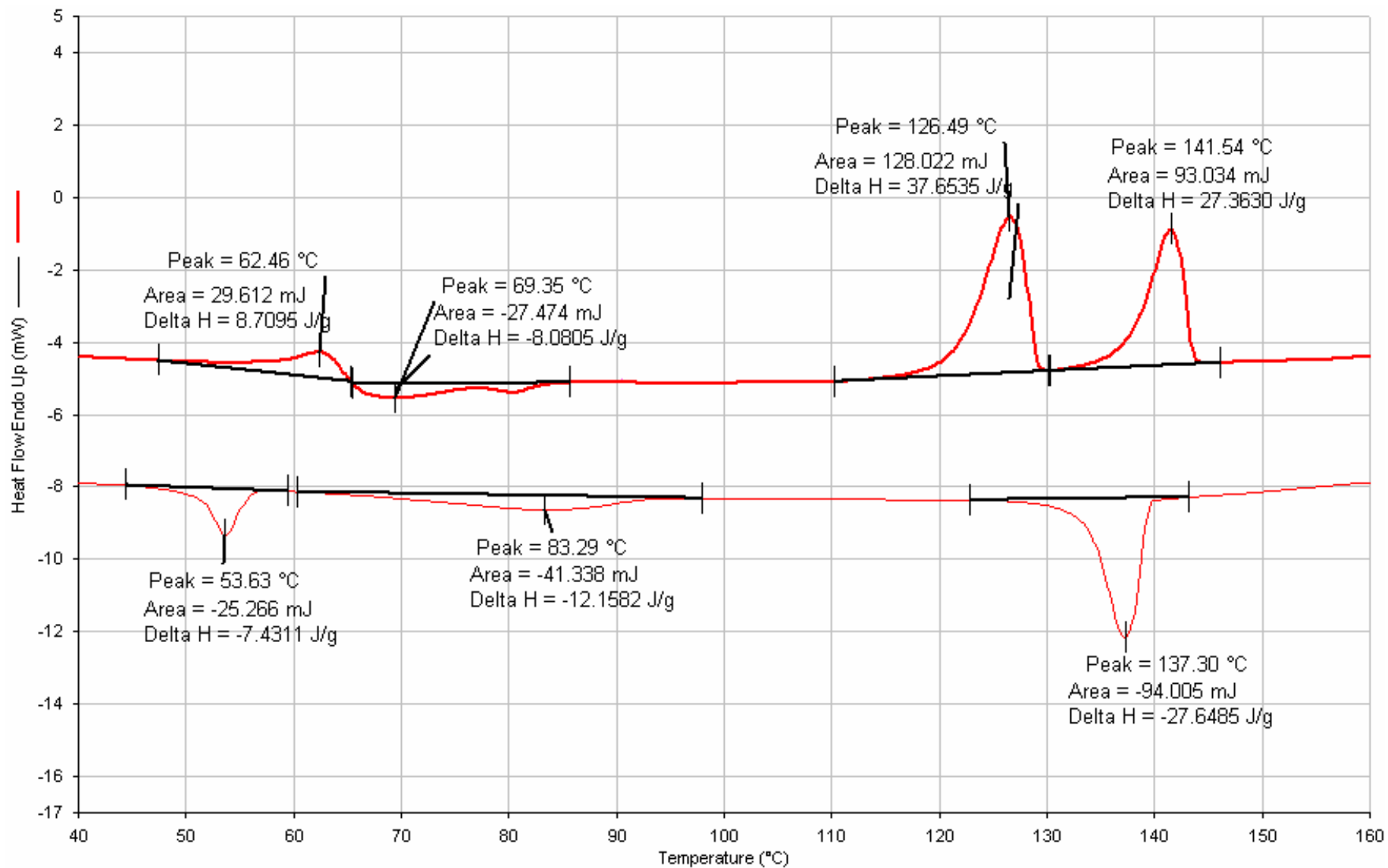
附圖 20. D3SiBPA的<sup>13</sup>C-NMR光譜圖



附圖 21. D2Si1BA 的 DSC 圖譜

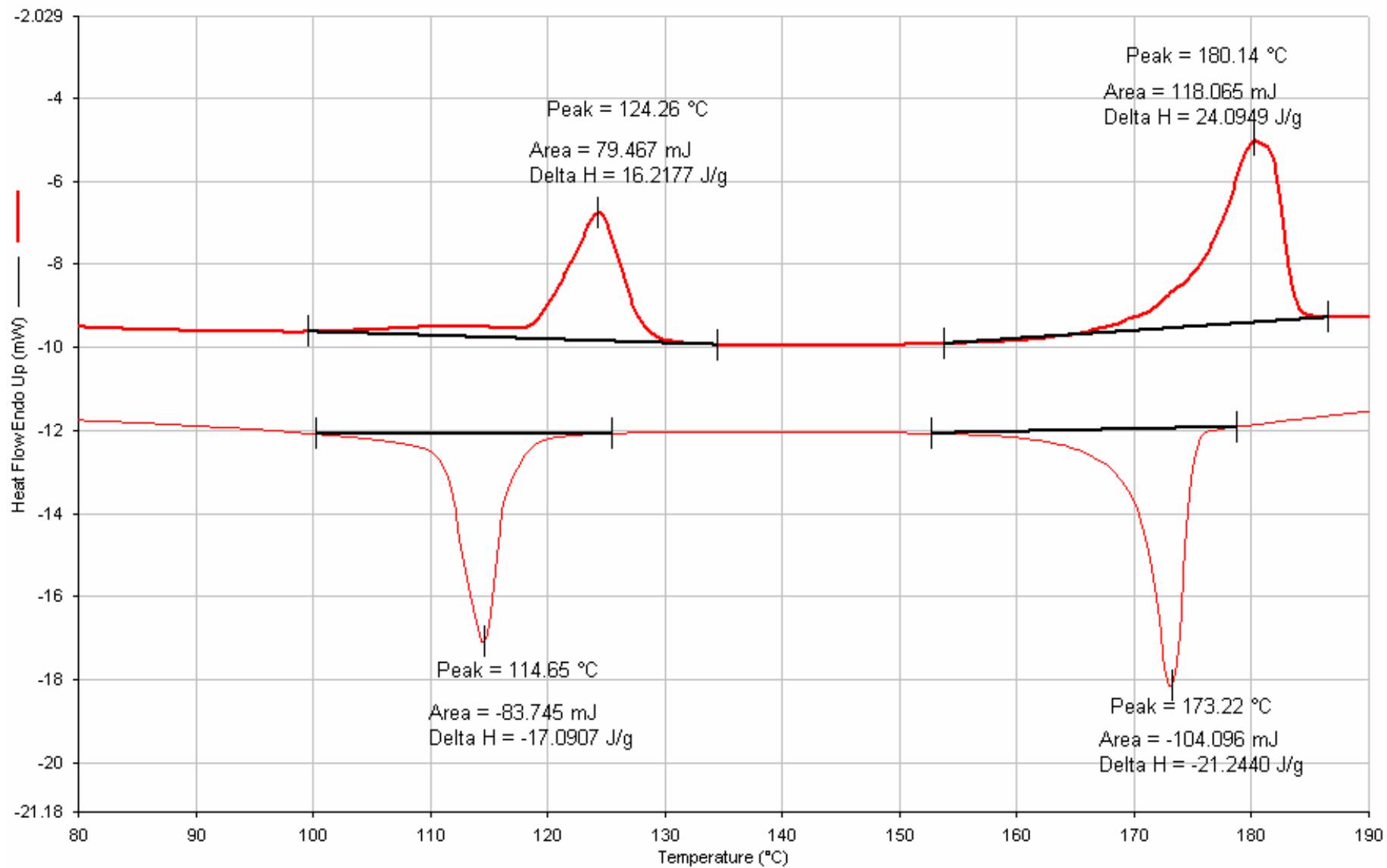


附圖 22. D2Si2BA 的 DSC 圖譜

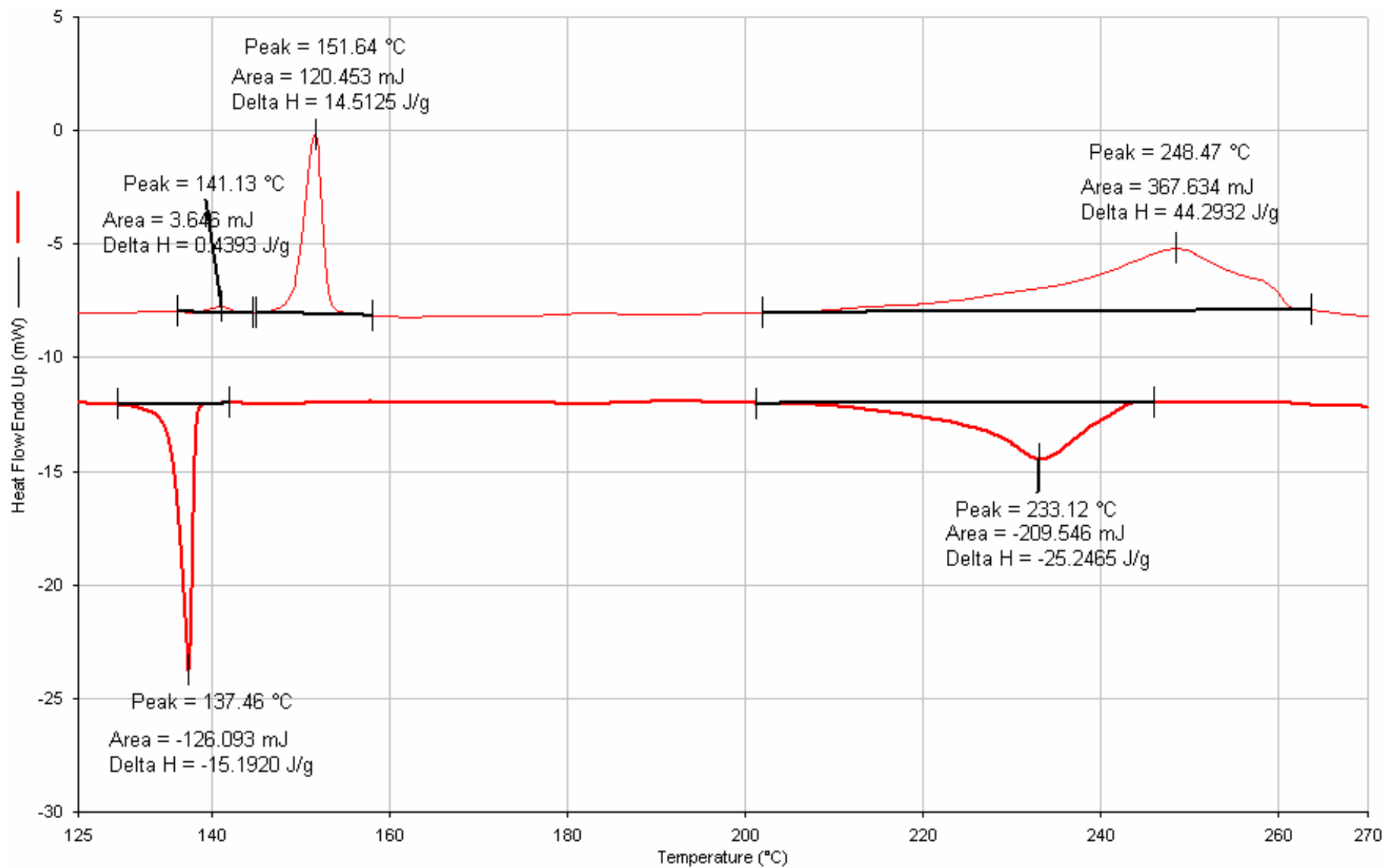


附圖 23. D3Si1BA 的 DSC 圖譜

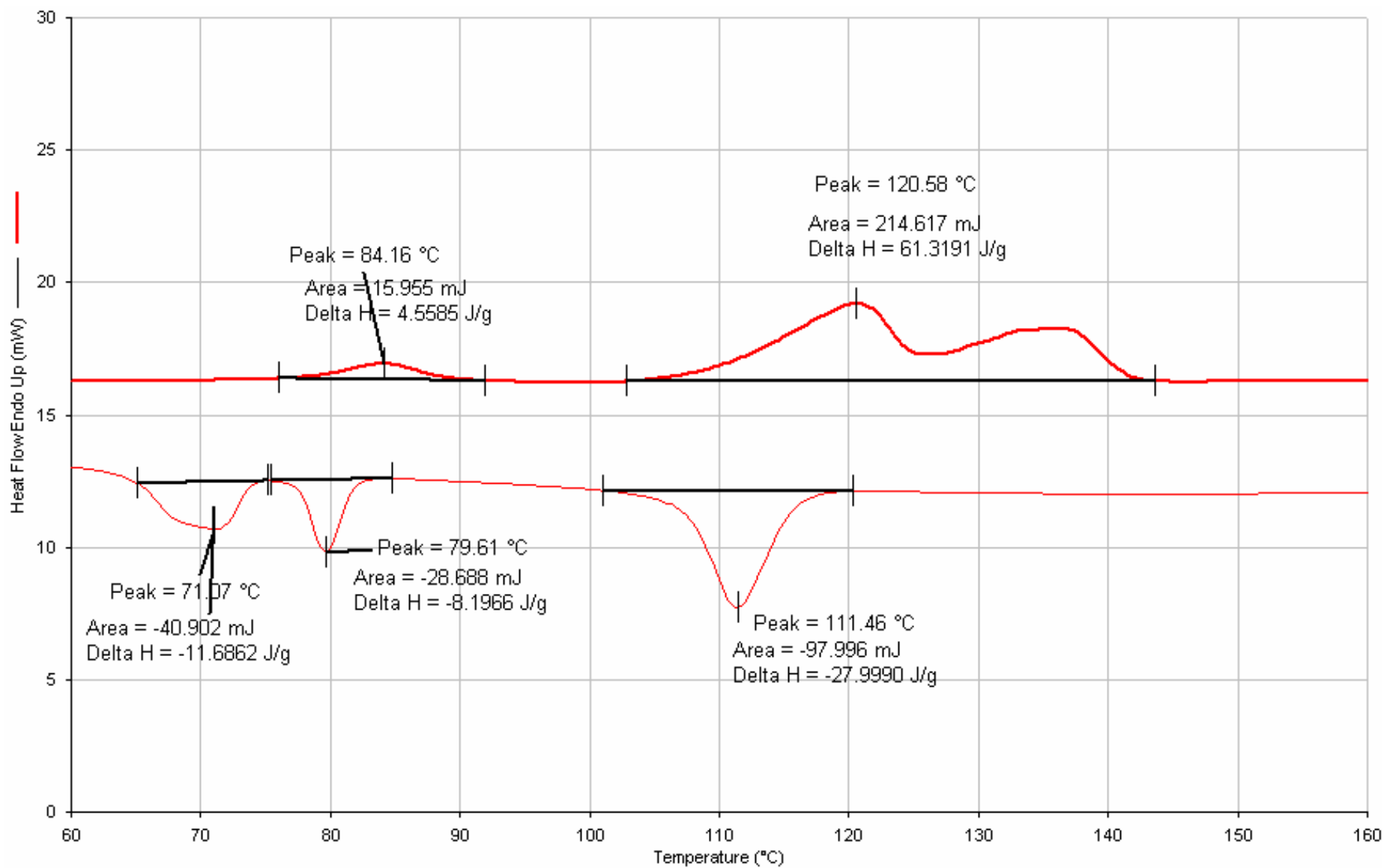




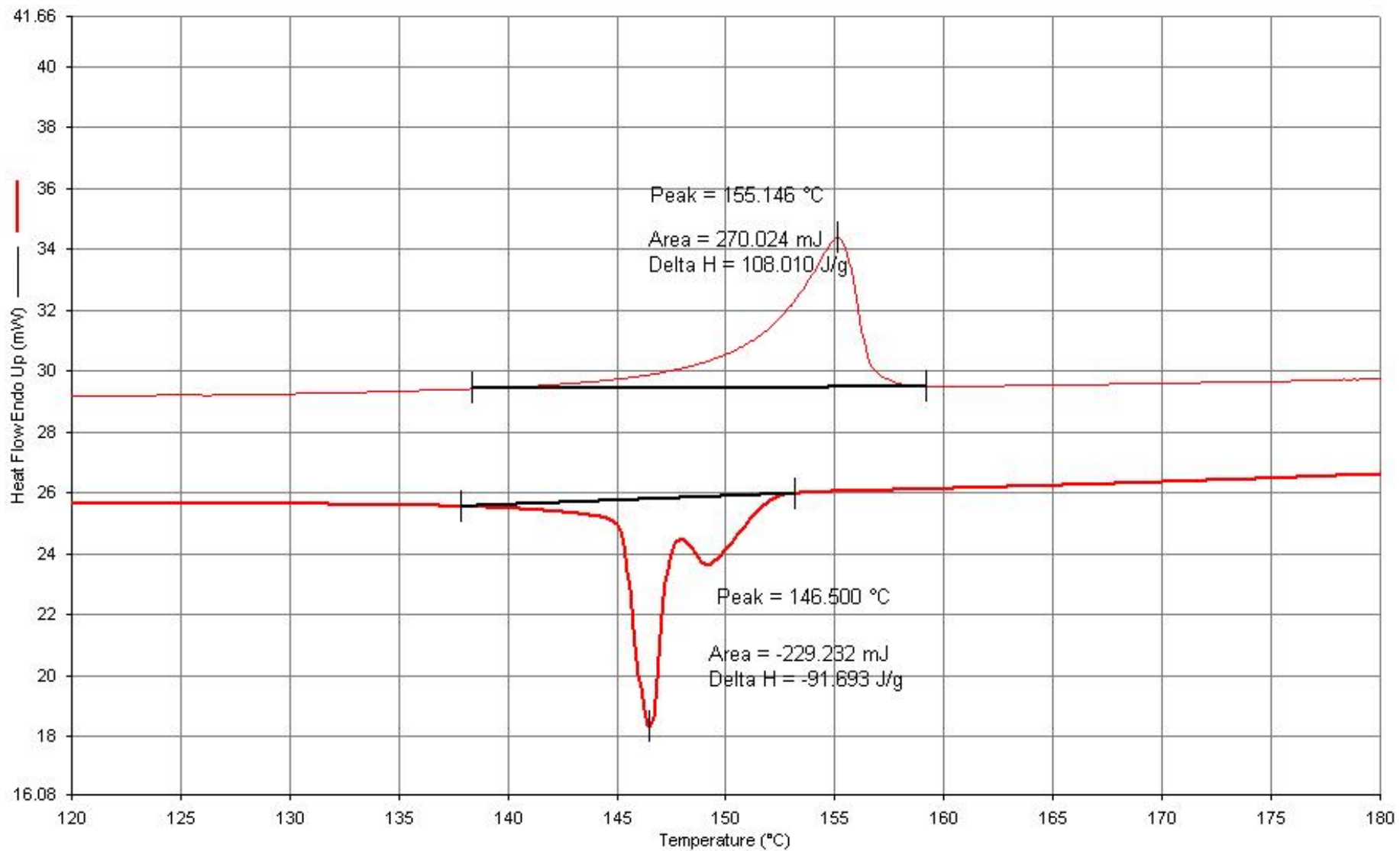
附圖 24. D3SiNPA 的 DSC 圖譜



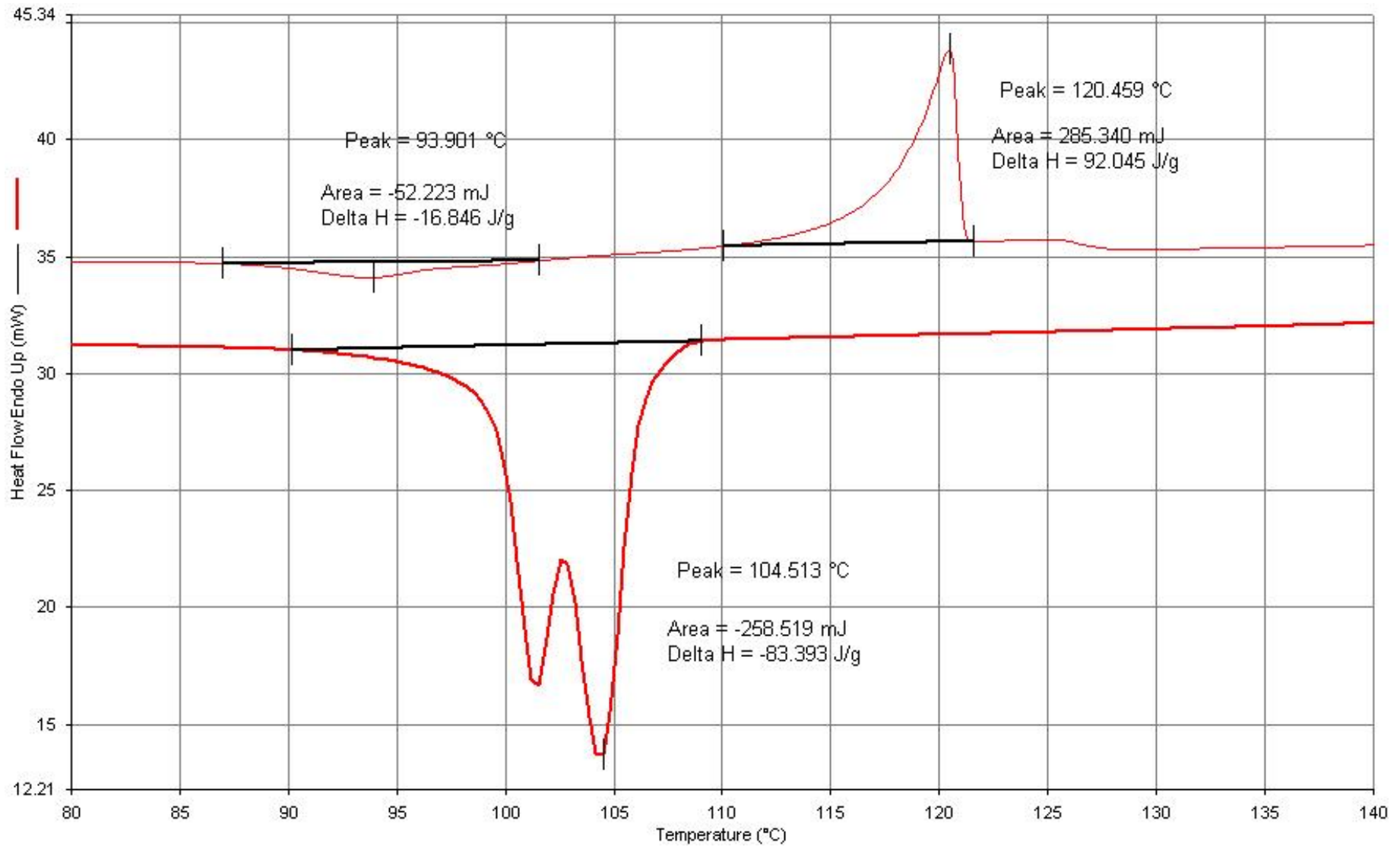
附圖 25. D3SiBPA 的 DSC 圖譜



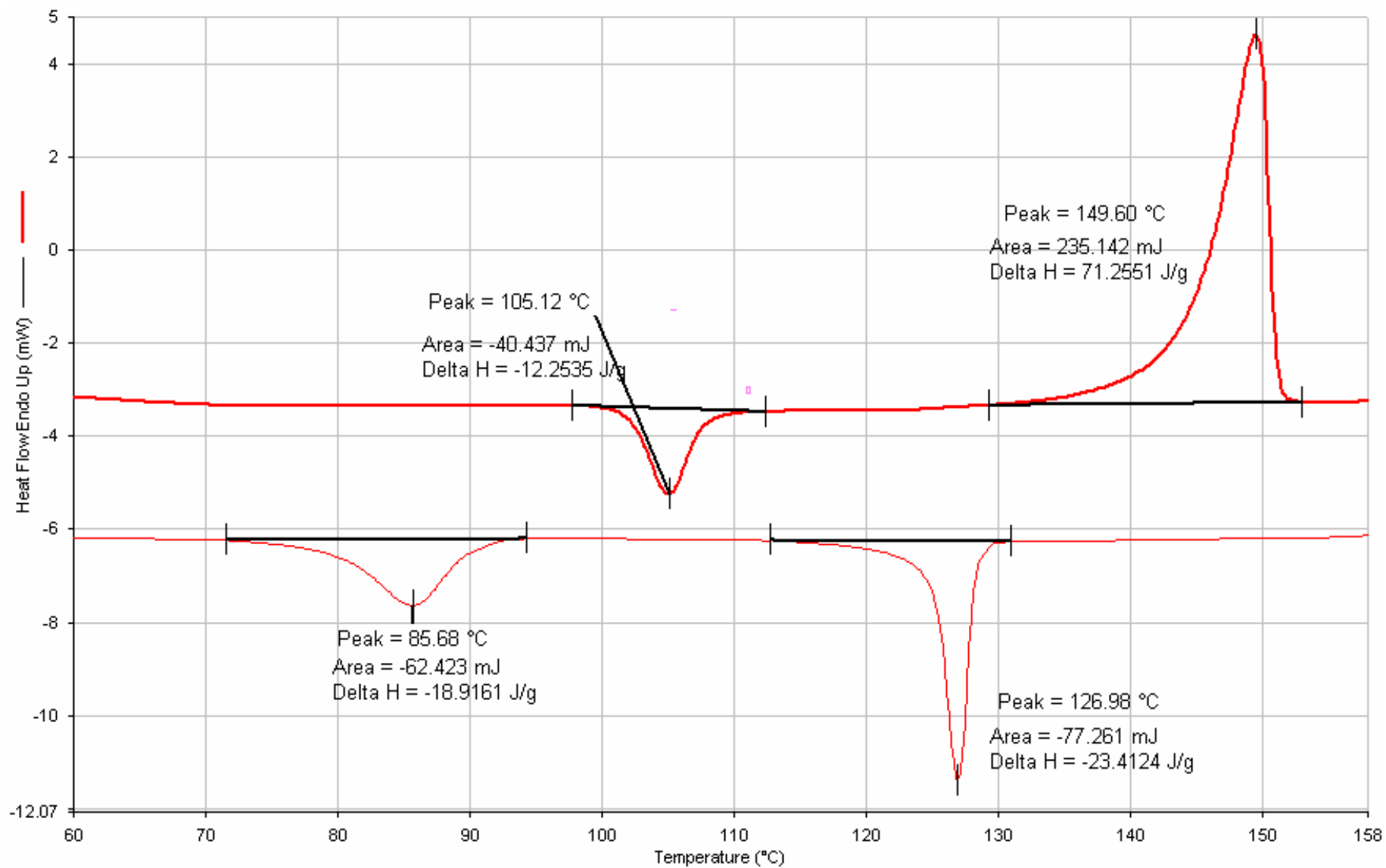
附圖 26. I-D2Si1BA 的 DSC 圖譜



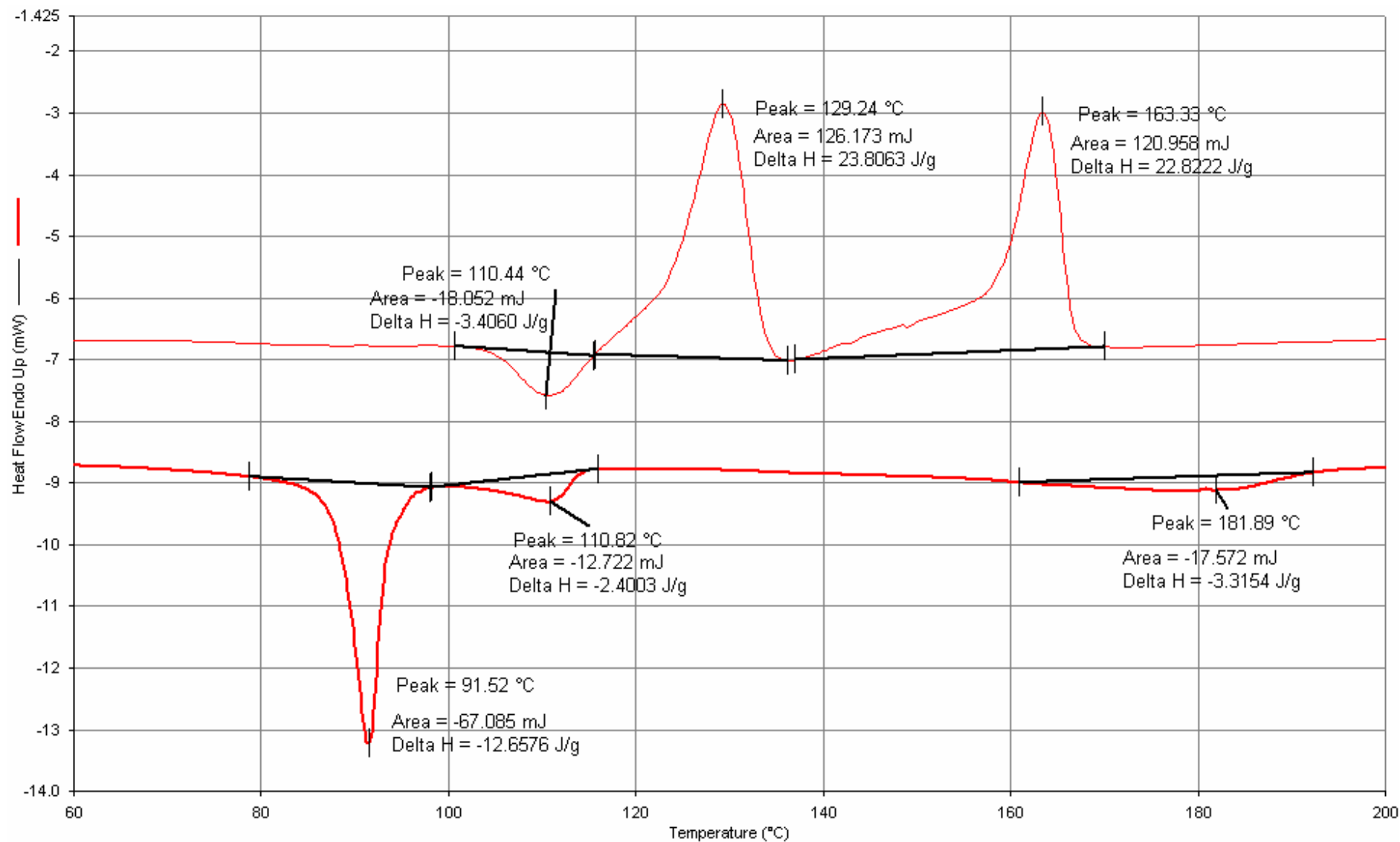
附圖 27. II-D2Si1BA 的 DSC 圖譜



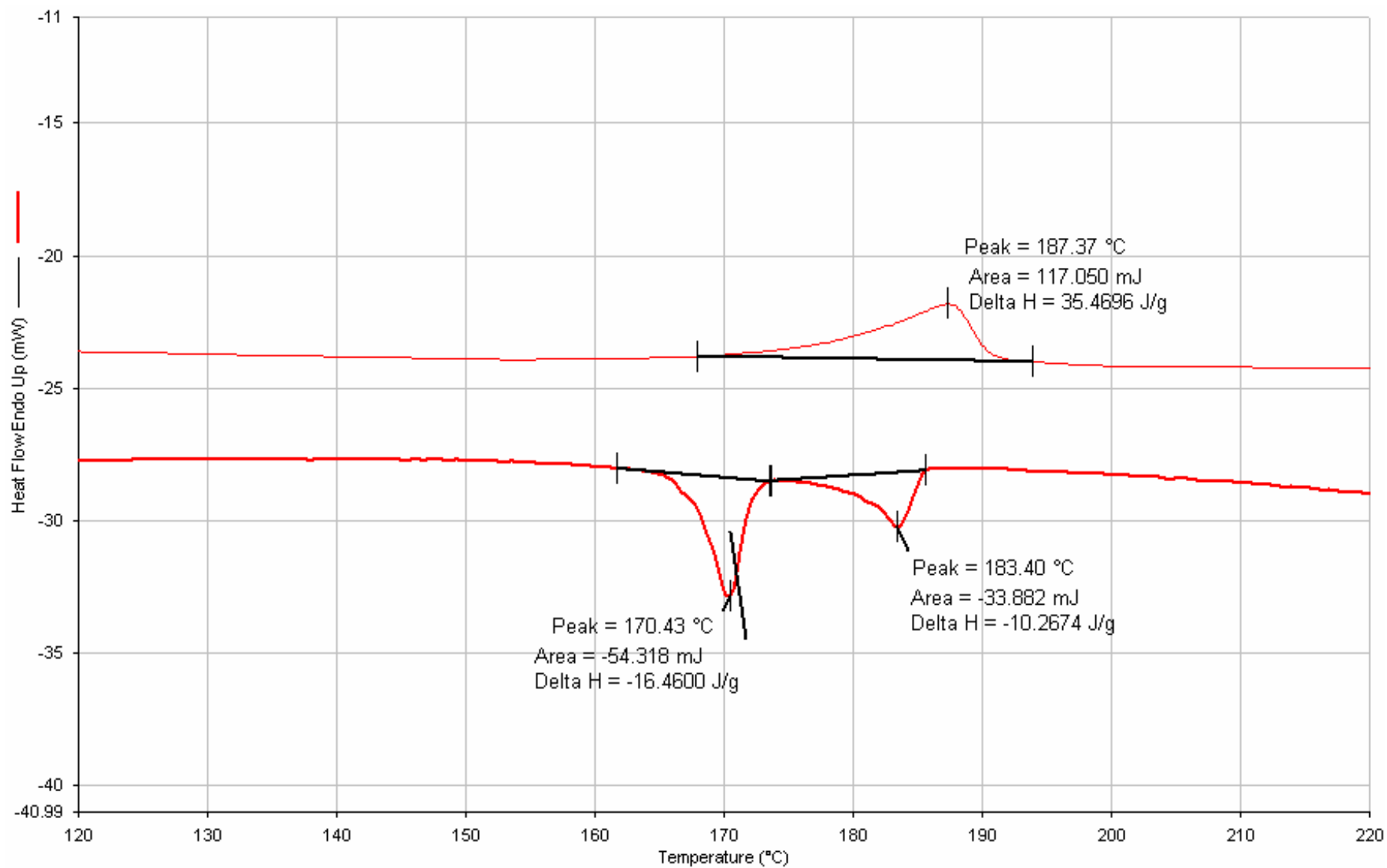
附圖 28. III-D2Si1BA 的 DSC 圖譜



附圖 29. V-D2Si1BA 的 DSC 圖譜

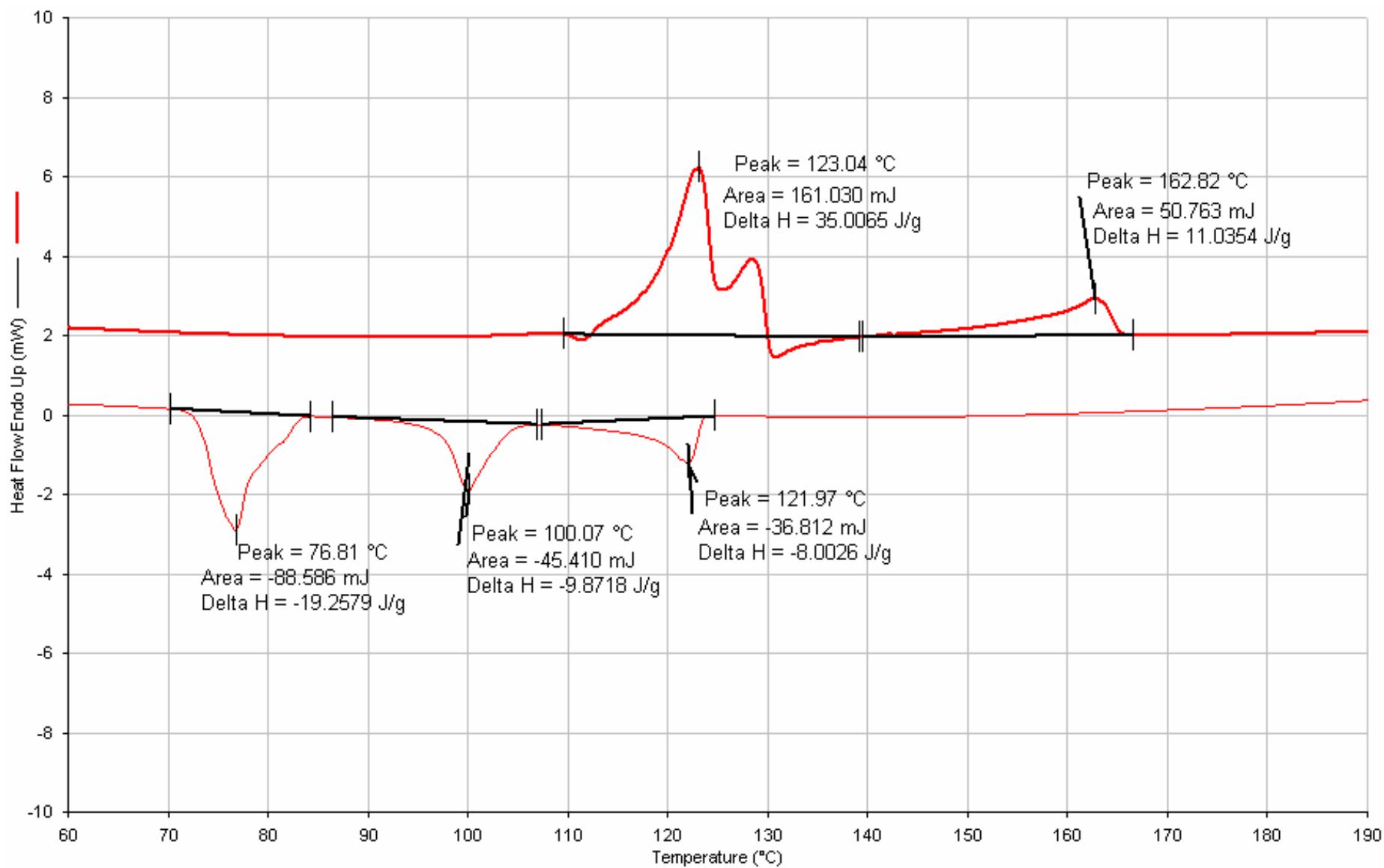


附圖 30. I-D2Si2BA 的 DSC 圖譜

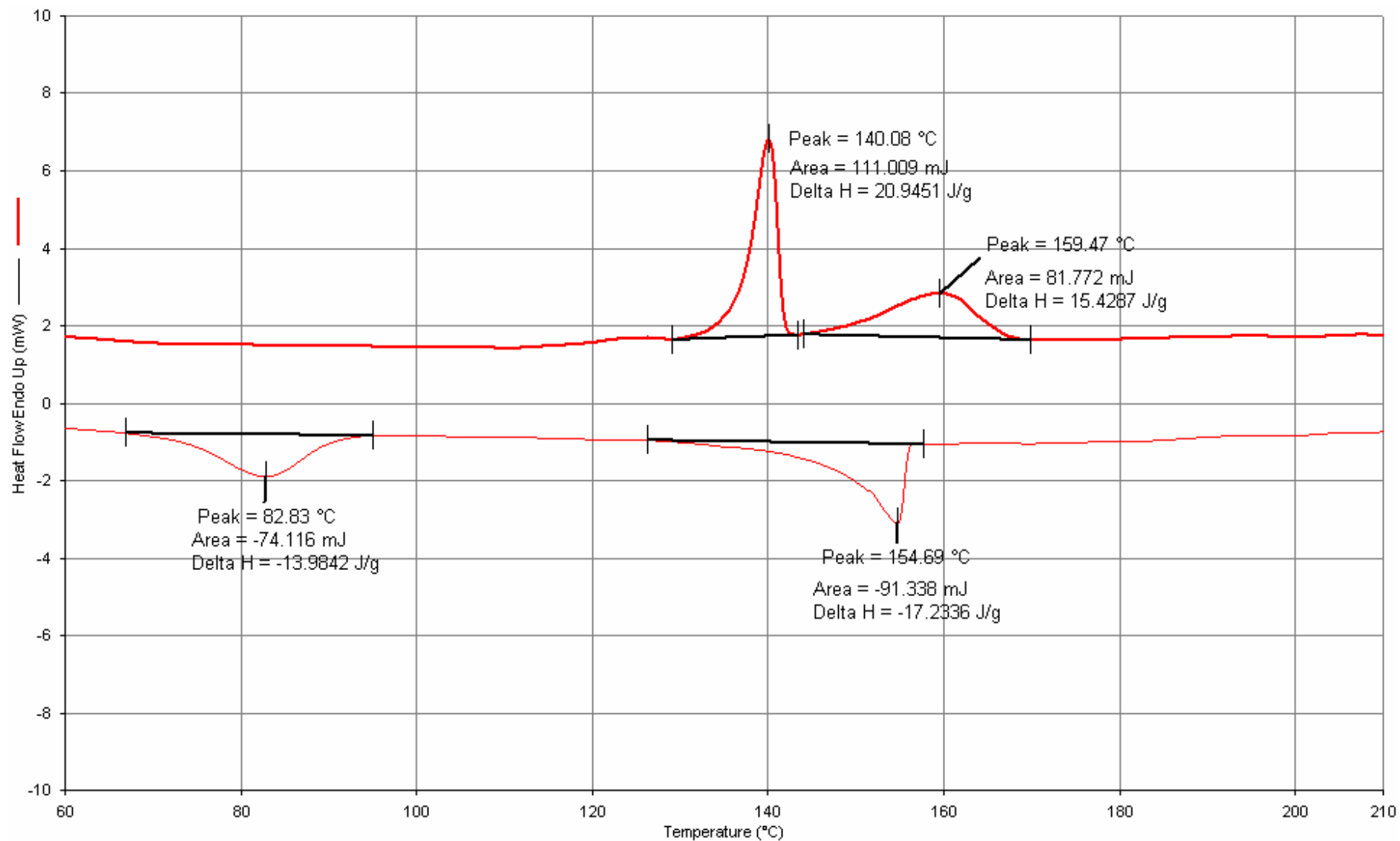


附圖 31. II-D2Si2BA 的 DSC 圖譜

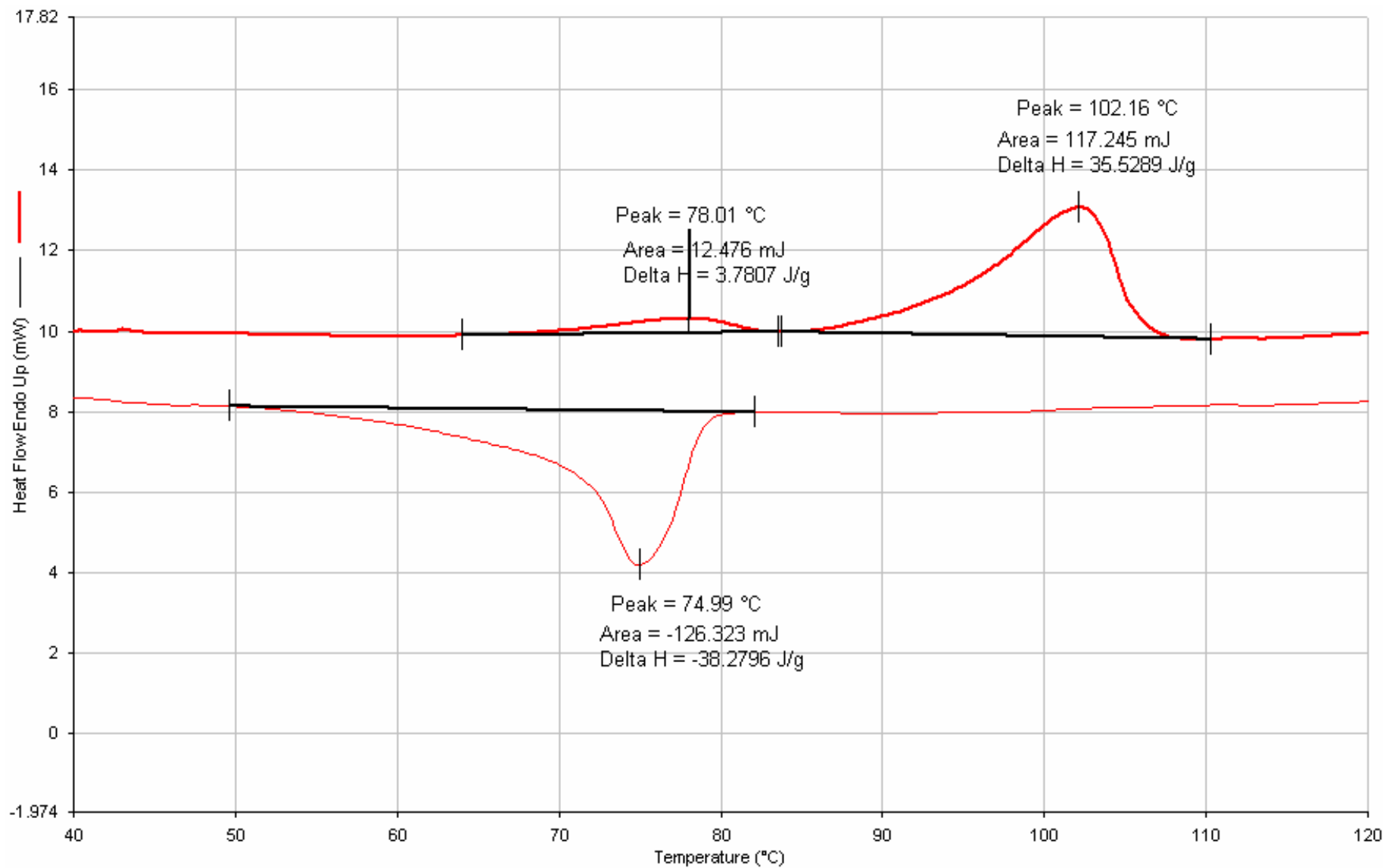




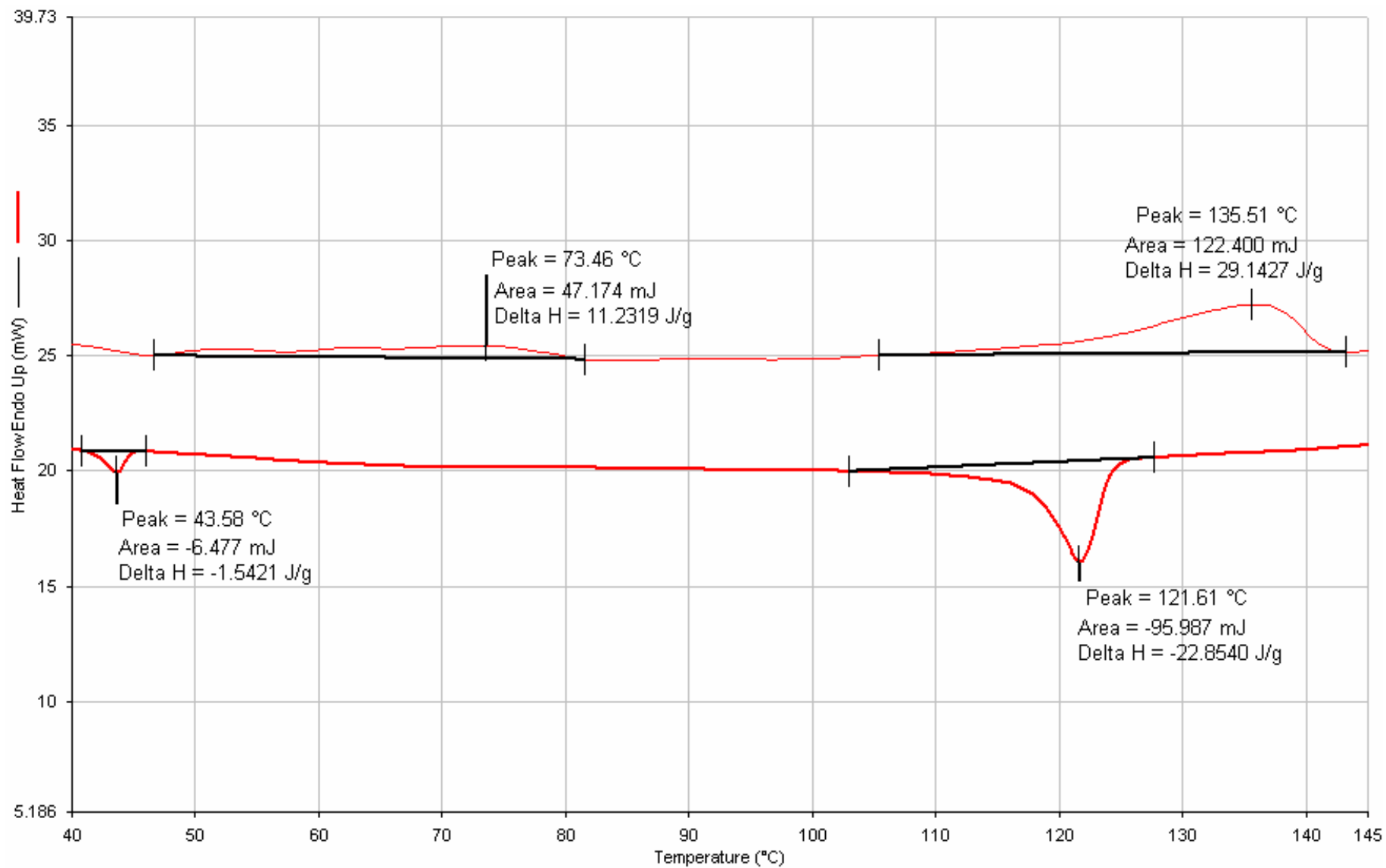
附圖 32. III-D2Si2BA 的 DSC 圖譜



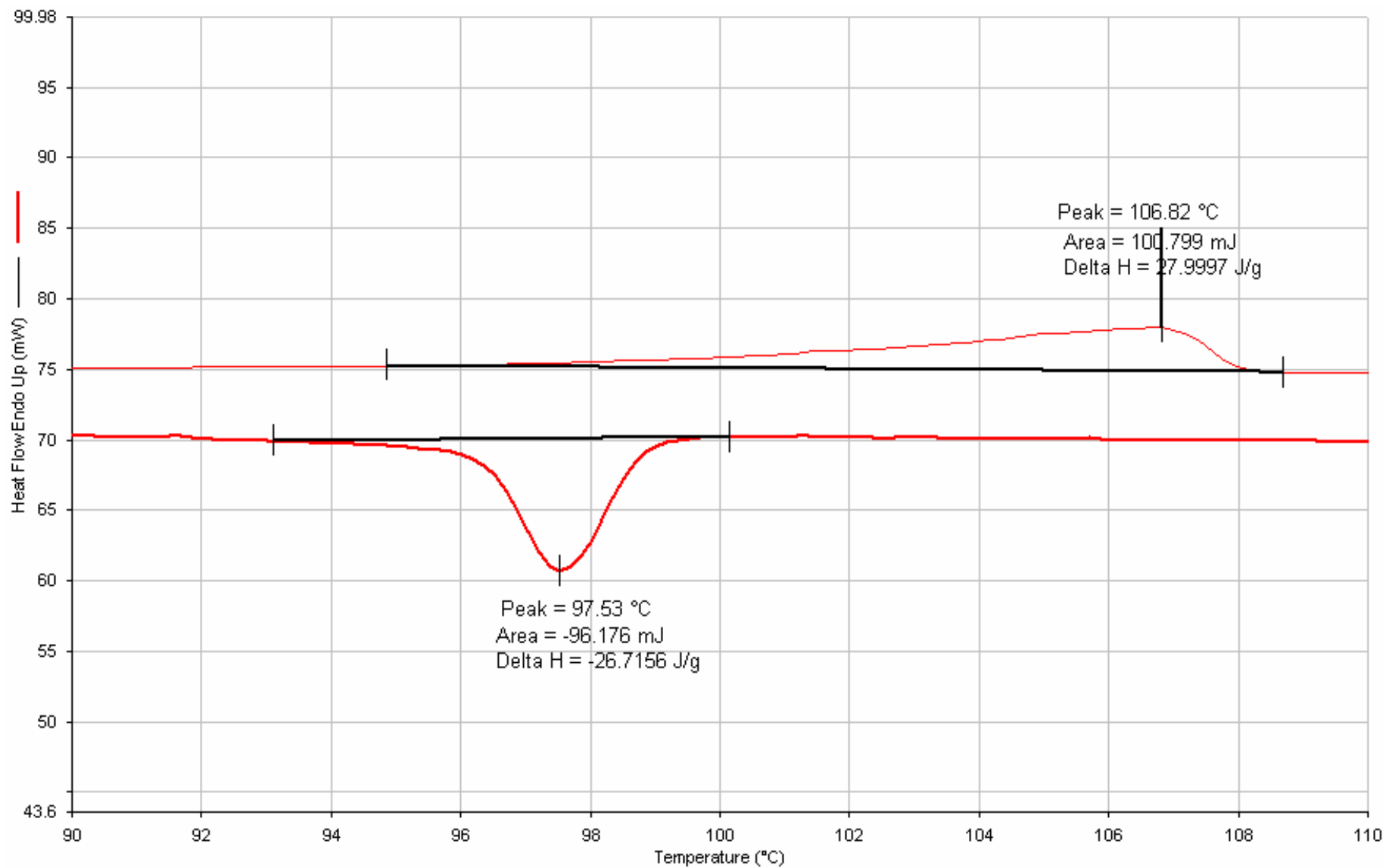
附圖 33. V-D2Si2BA 的 DSC 圖譜



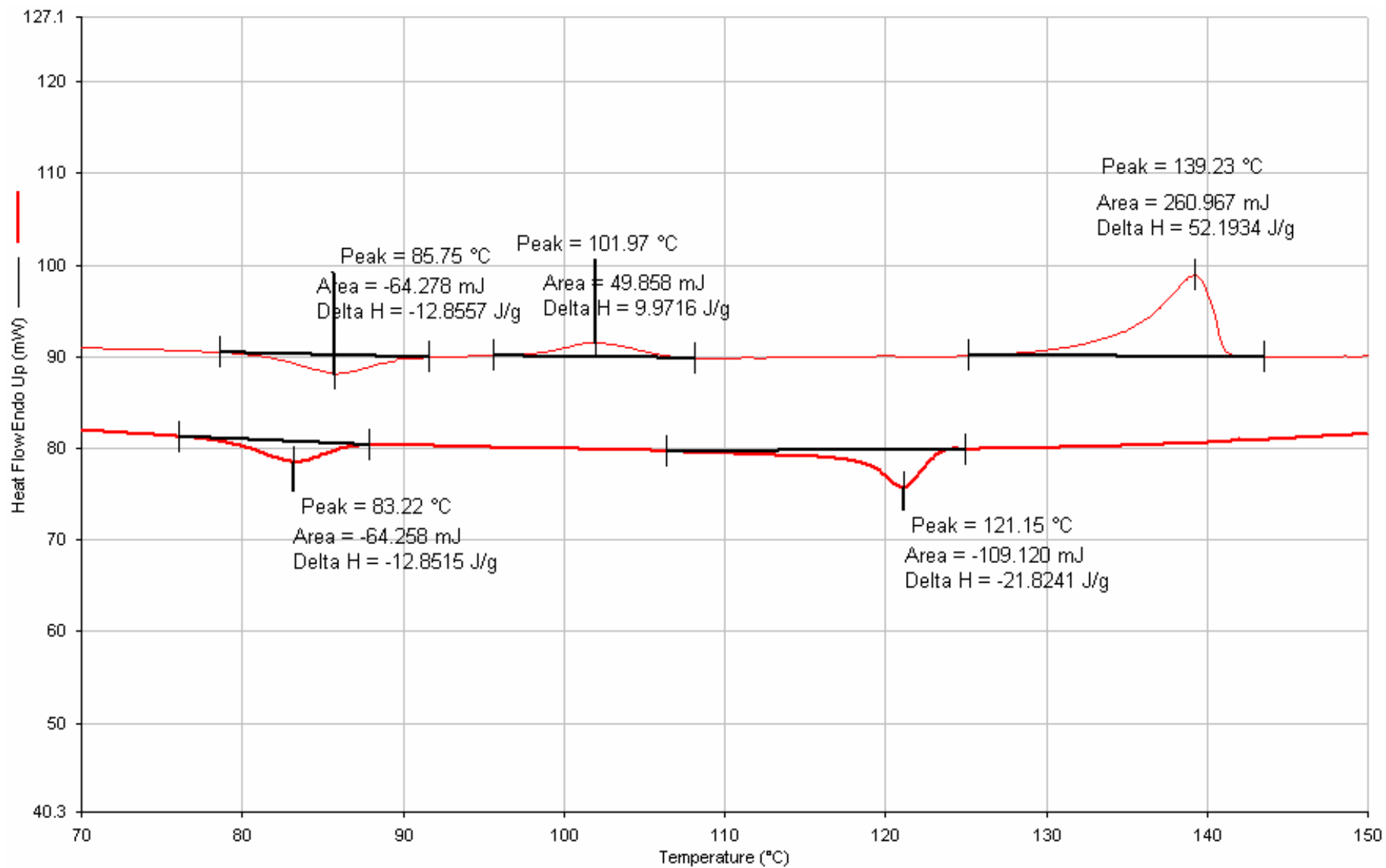
附圖 34. I-D3Si1BA 的 DSC 圖譜



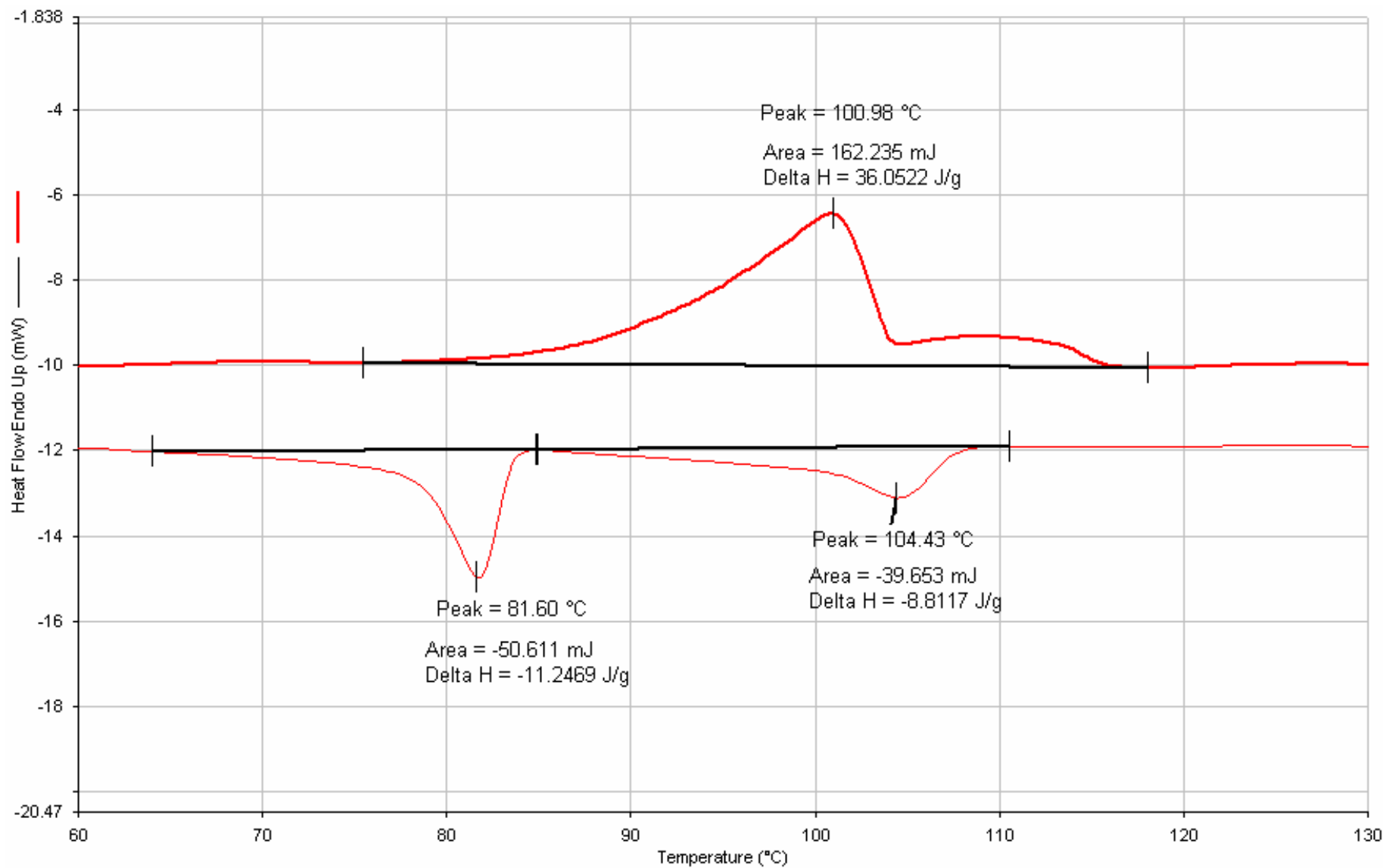
附圖 35. II-D3Si1BA 的 DSC 圖譜



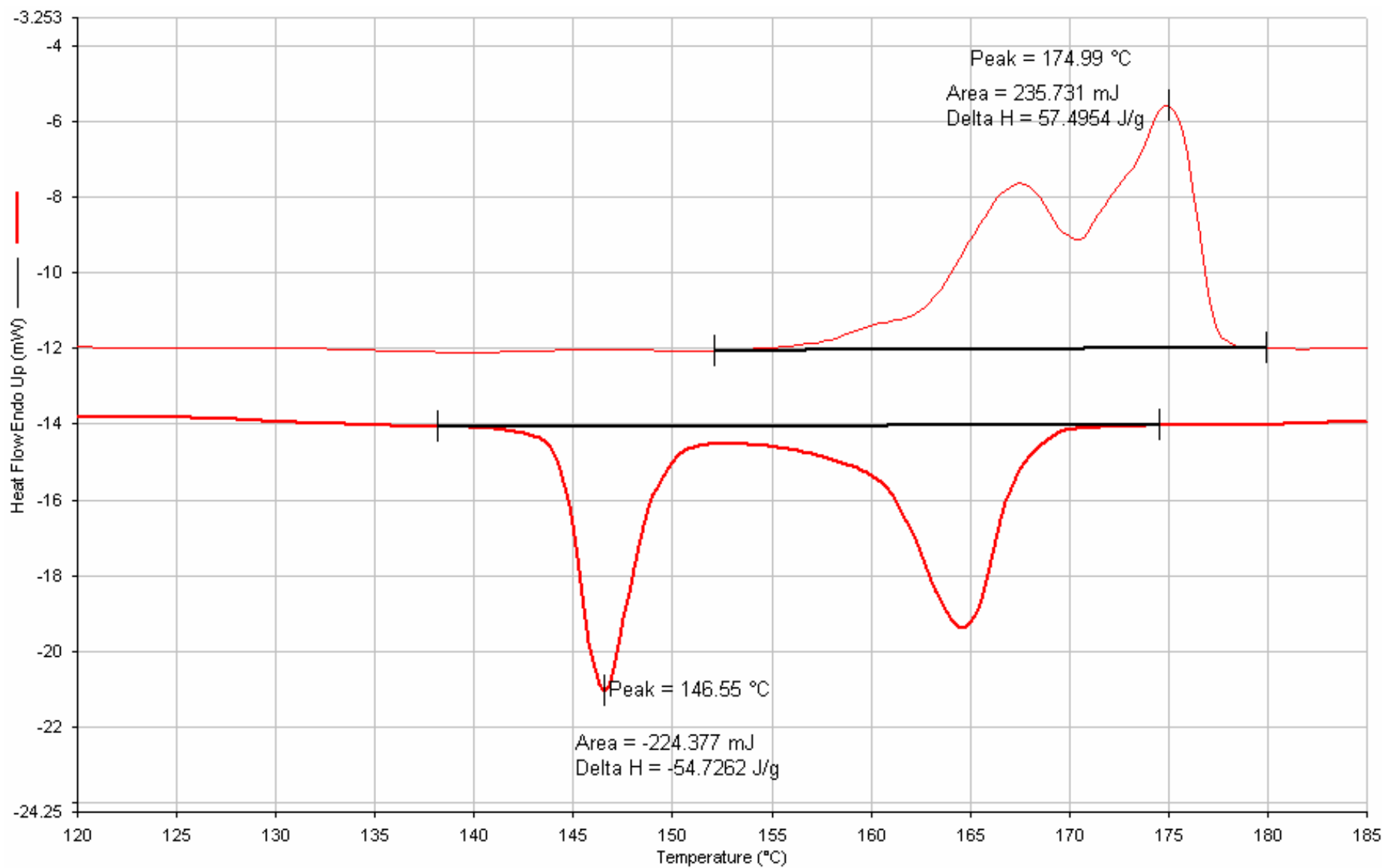
附圖 36. III-D3Si1BA 的 DSC 圖譜



附圖 37. V-D3Si1BA 的 DSC 圖譜

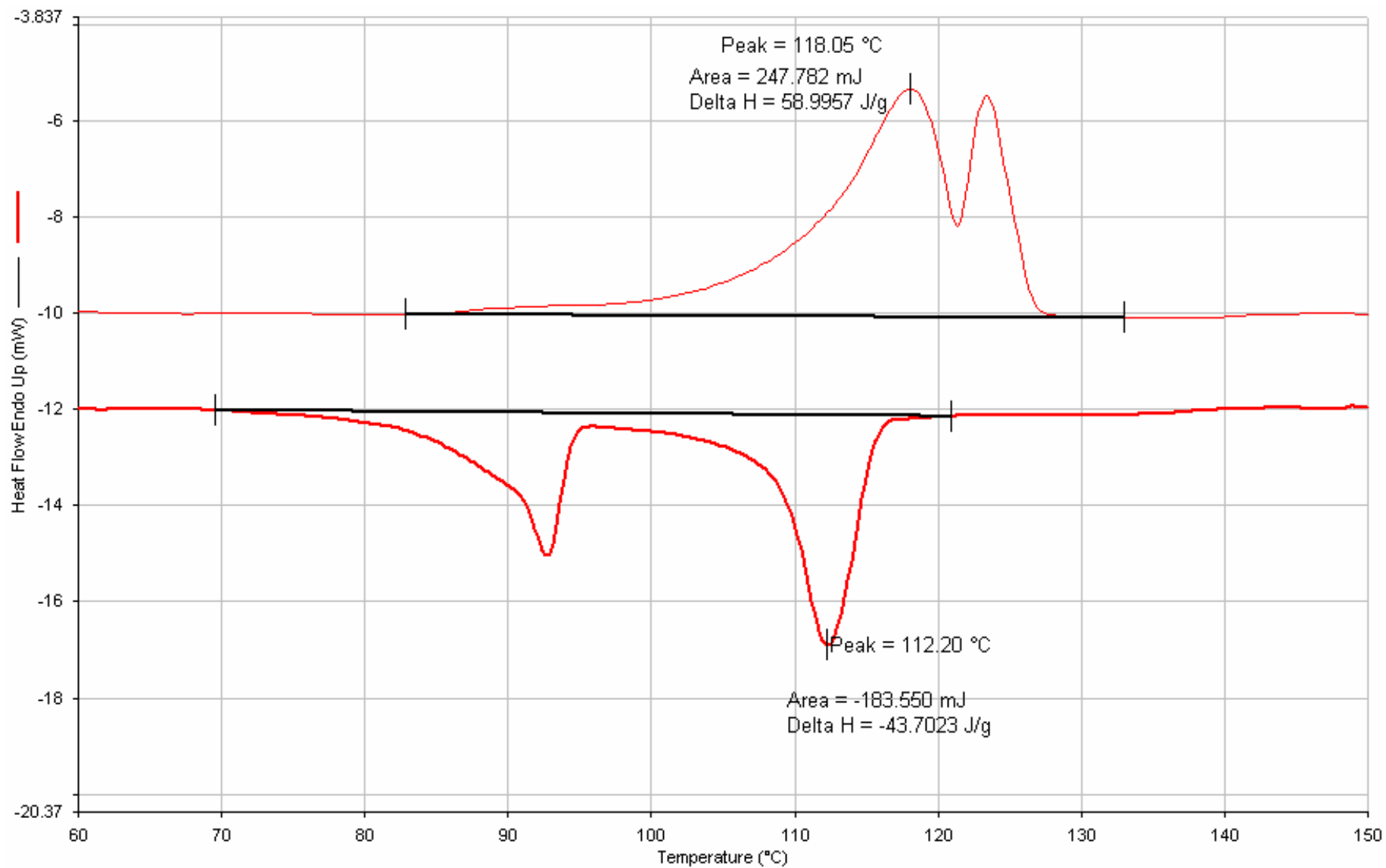


附圖 38. I-D3SiNPA 的 DSC 圖譜

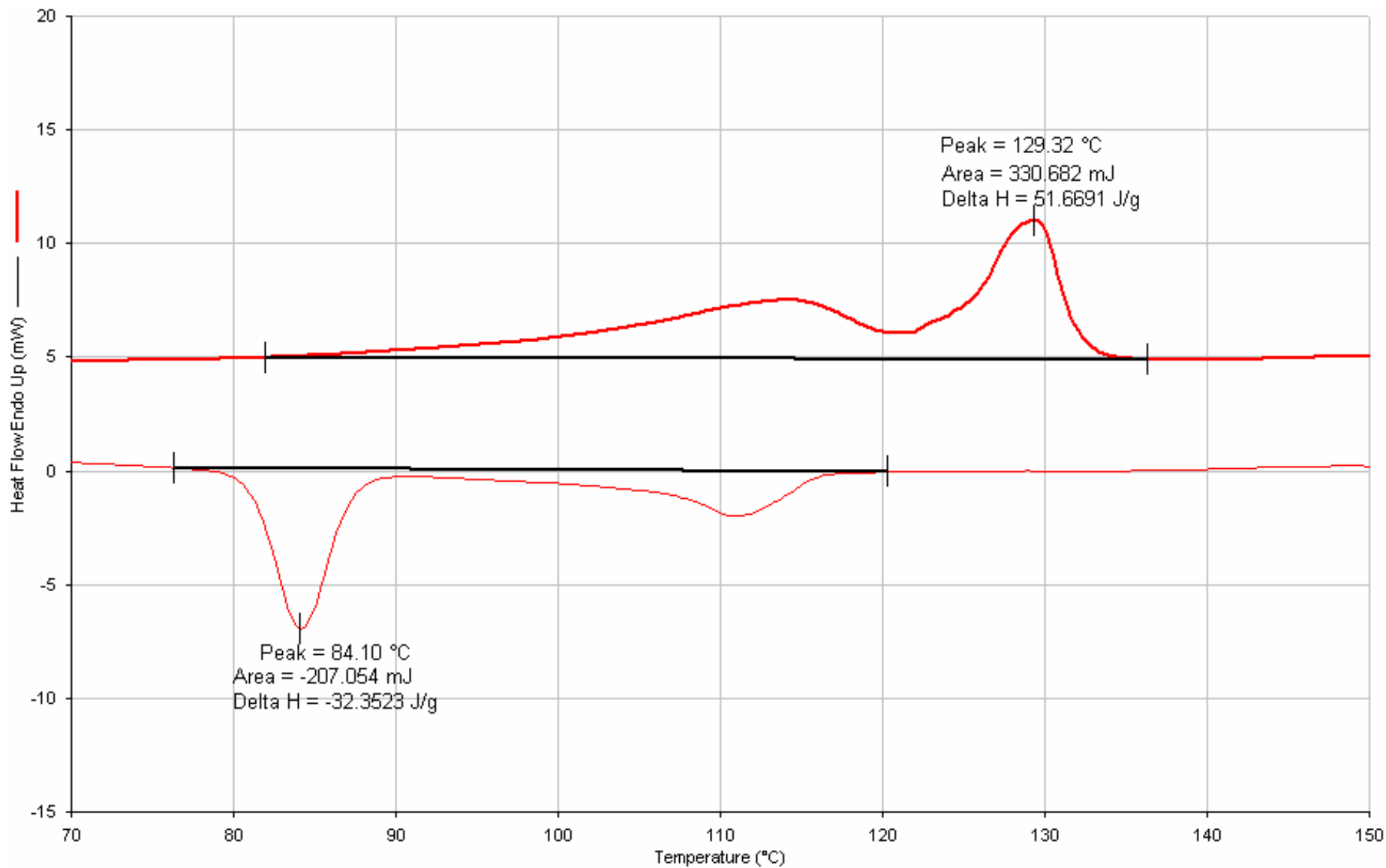


附圖 39. II-D3SiNPA 的 DSC 圖譜

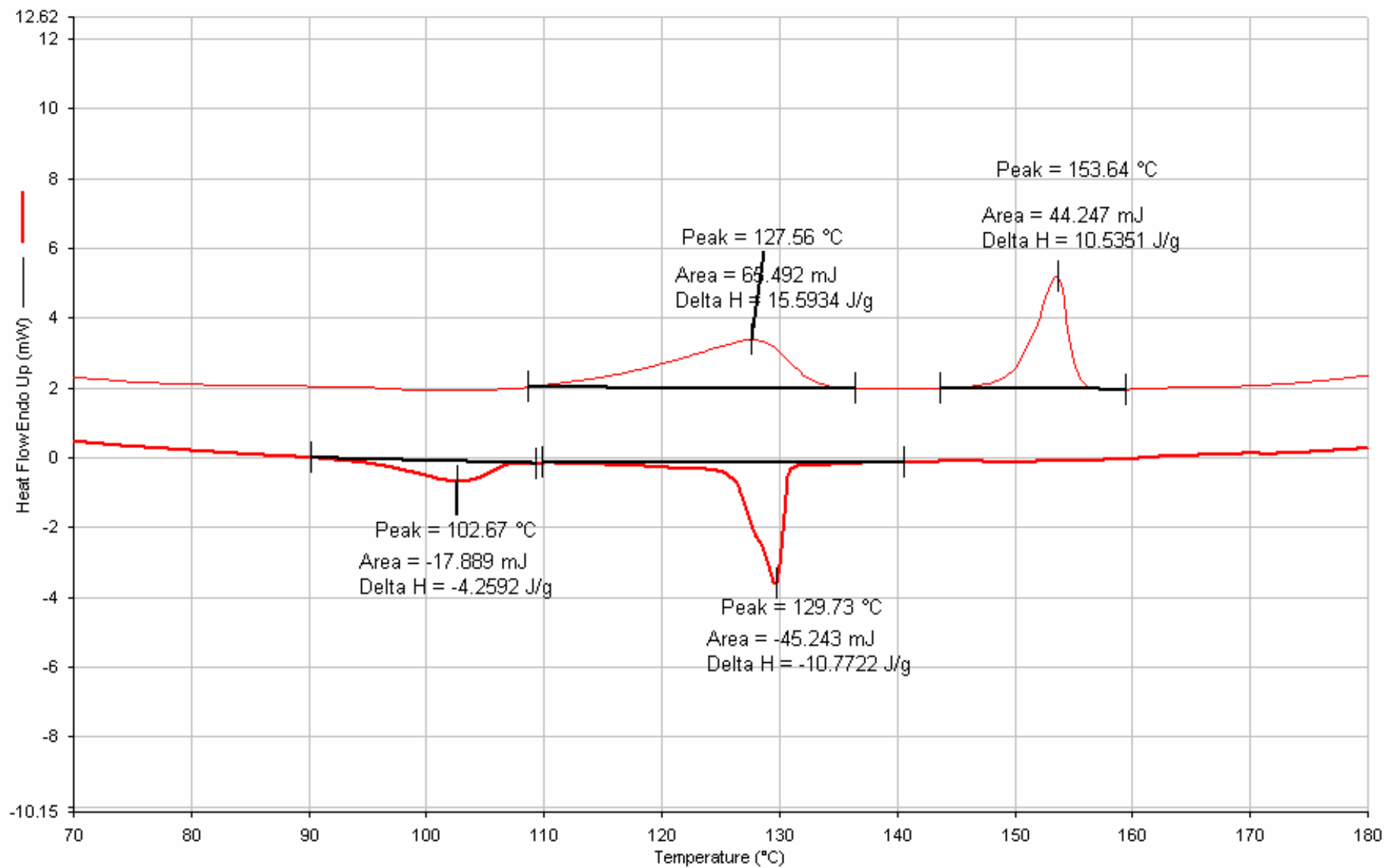




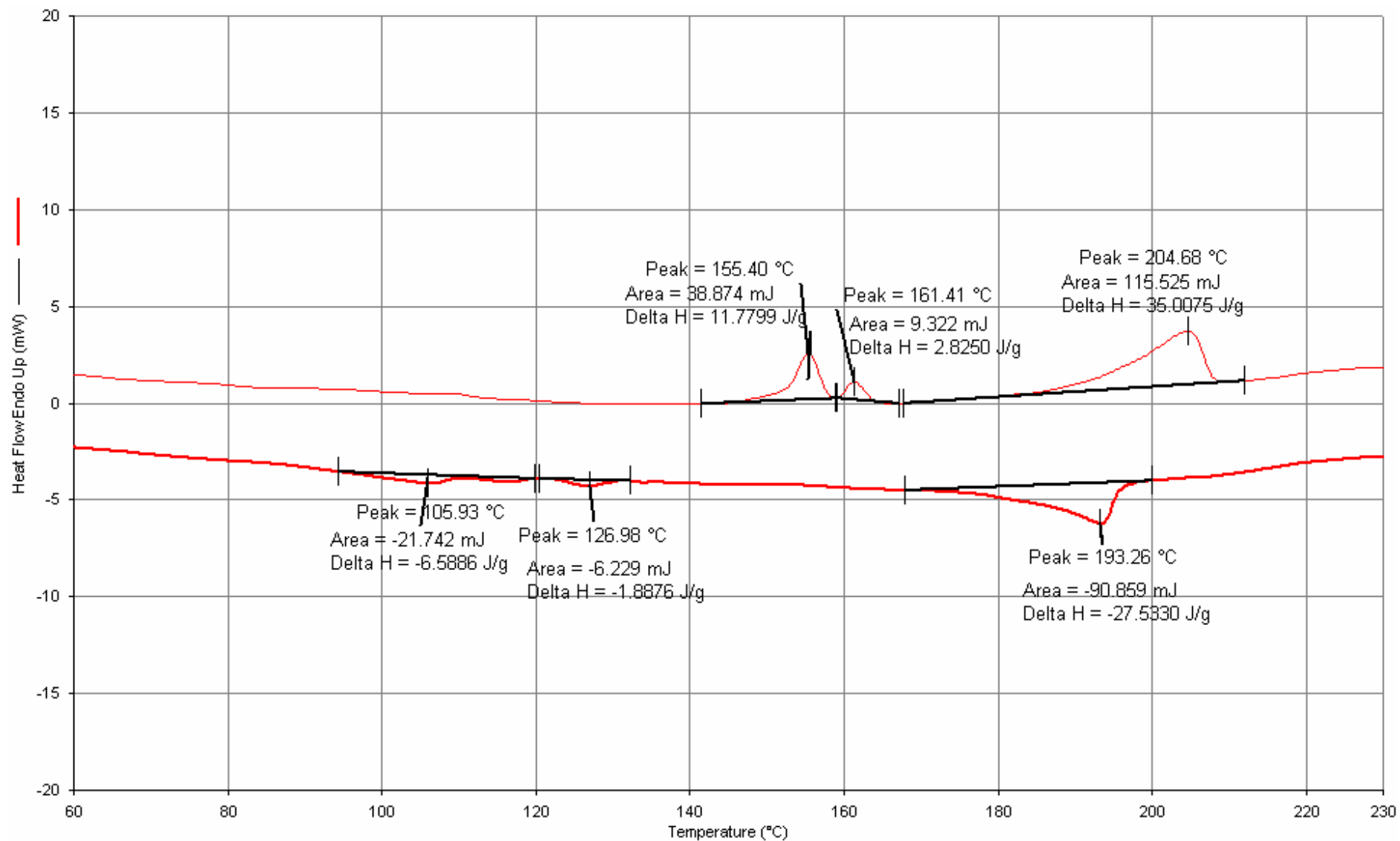
附圖 40. III-D3SiNPA 的 DSC 圖譜



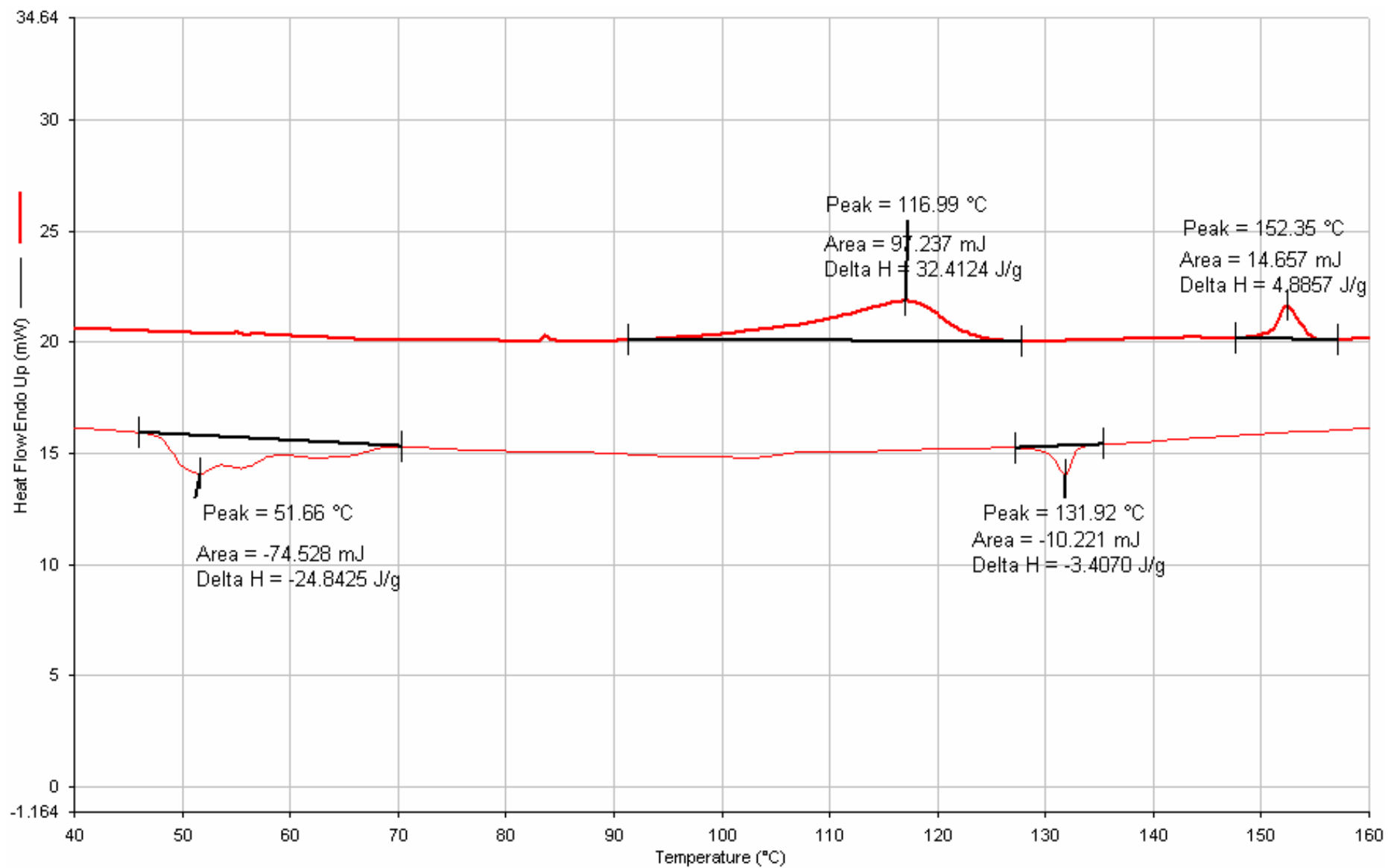
附圖 41. V-D3SiNPA 的 DSC 圖譜



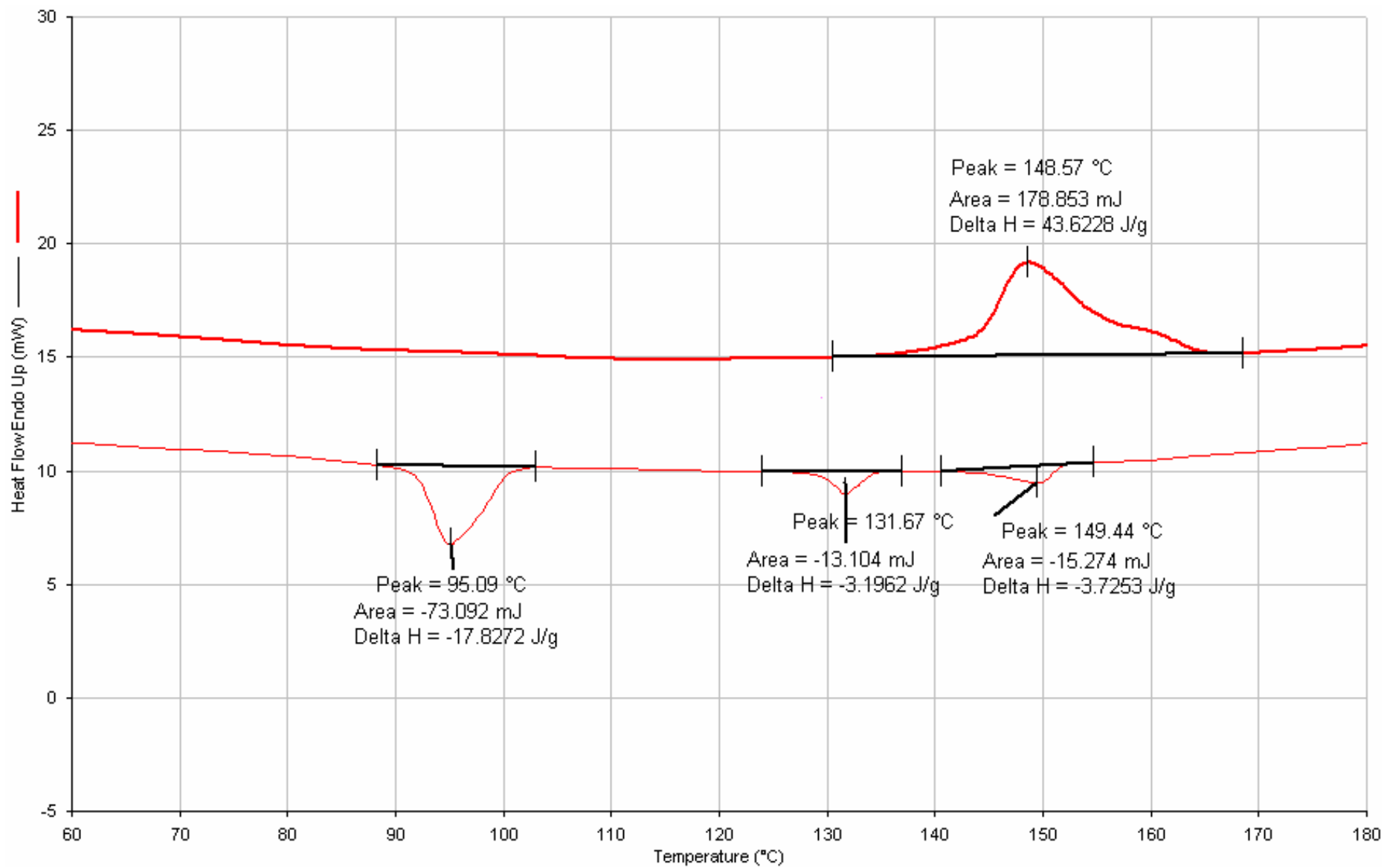
附圖 42. I-D3SiBPA 的 DSC 圖譜



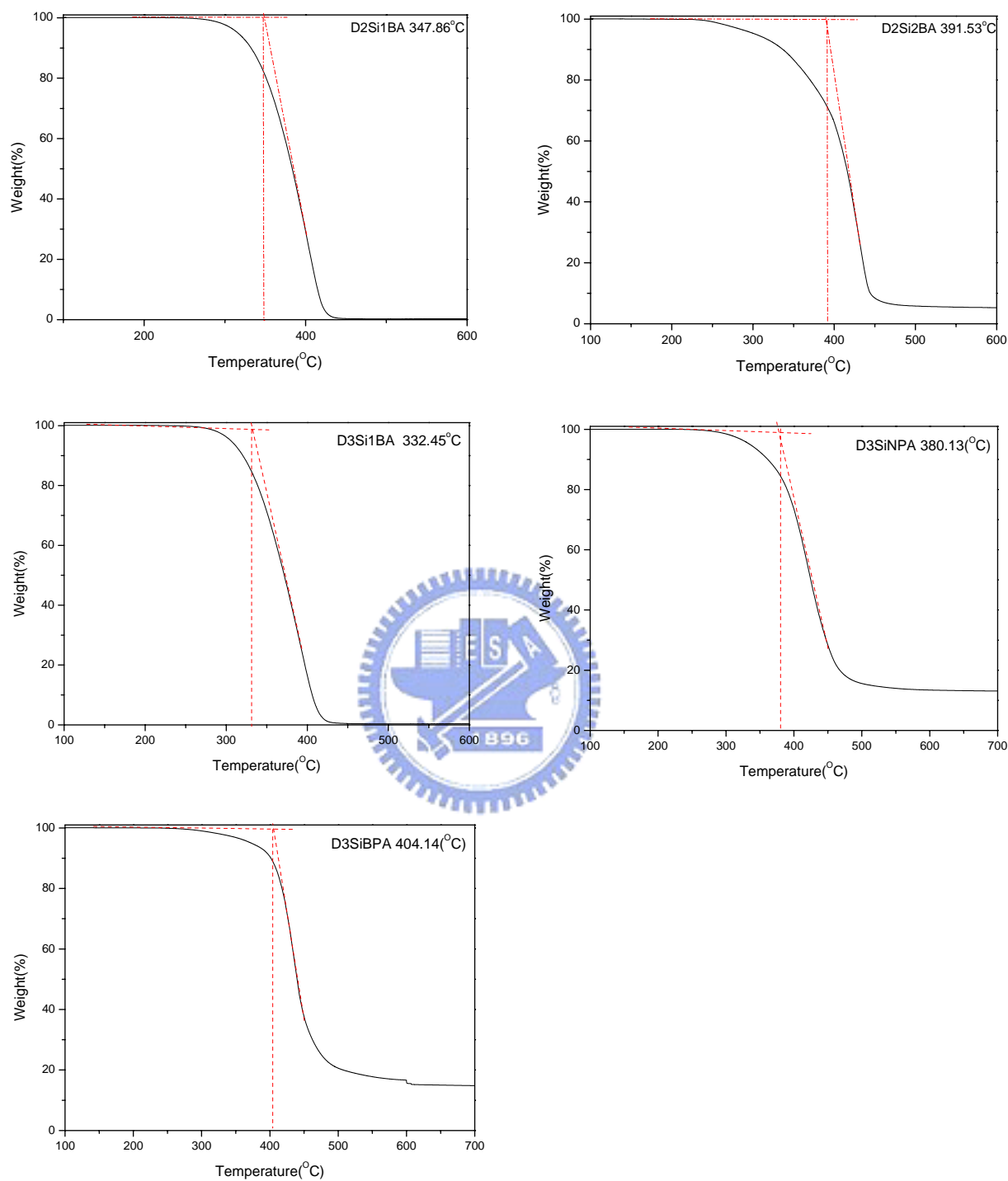
附圖 43. II-D3SiBPA 的 DSC 圖譜



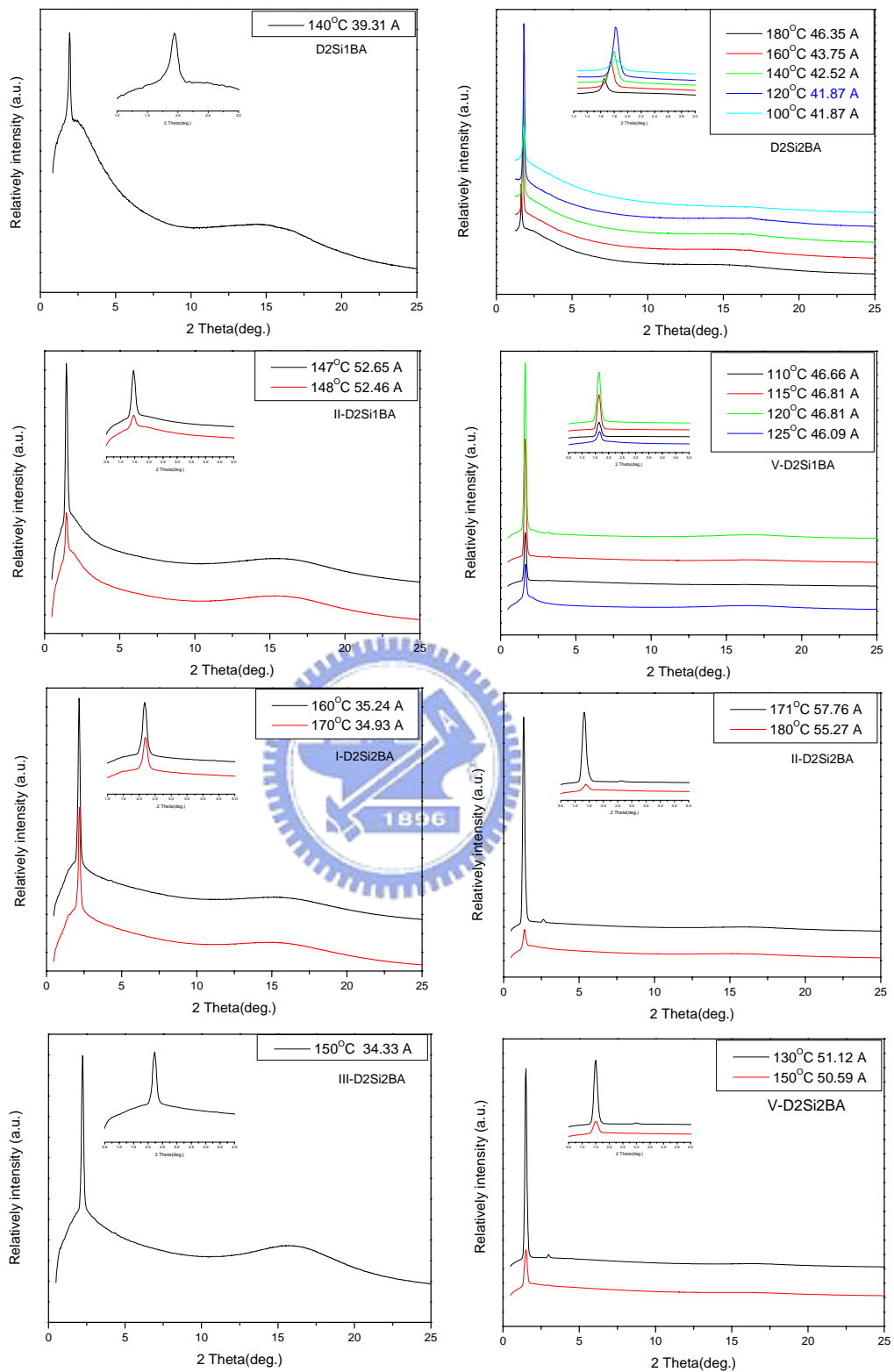
附圖 44. III-D3SiBPA 的 DSC 圖譜



附圖 45. V-D3SiBPA 的 DSC 圖譜

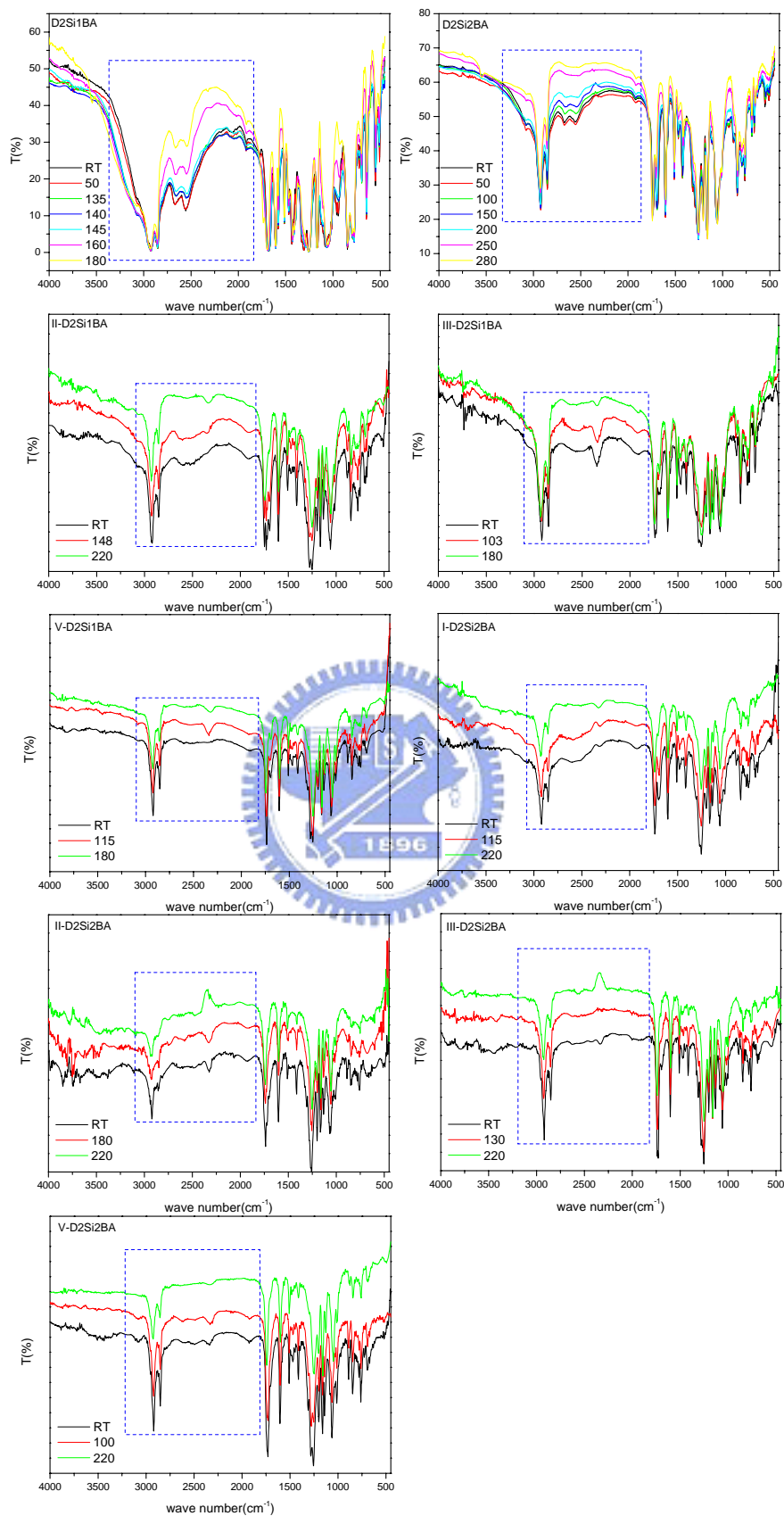


附圖 46. D2Si1BA、D2Si2BA、D3Si1BA、D3SiNPA 與 D3SiBPA 之 TGA 圖

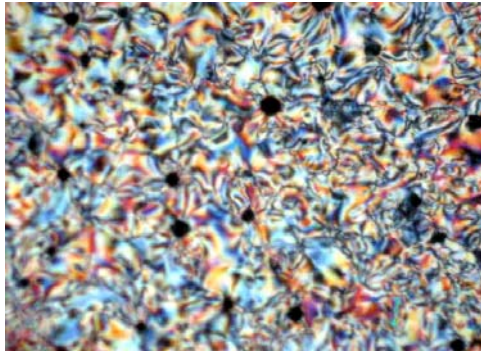


附圖 47. D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之變溫 XRD 圖

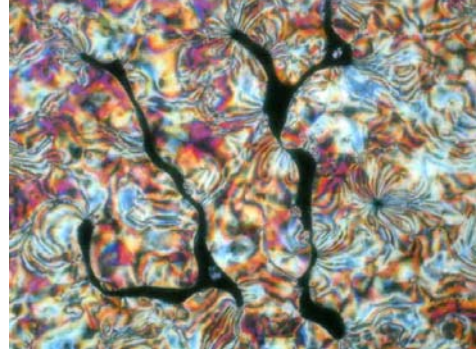




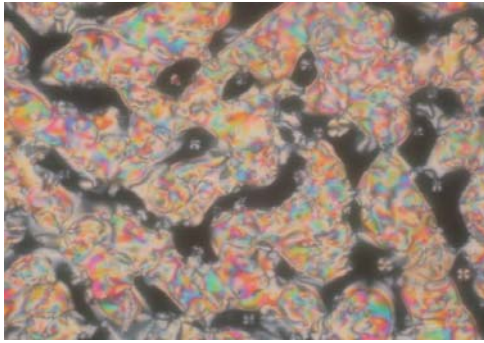
附圖 48. D2Si1BA、D2Si2BA 與其氫鍵複合物之變溫 IR 圖



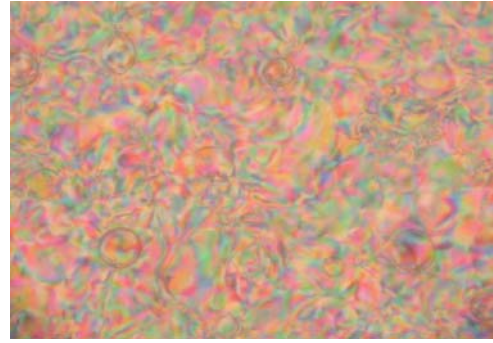
**D2Si1BA 140°C**



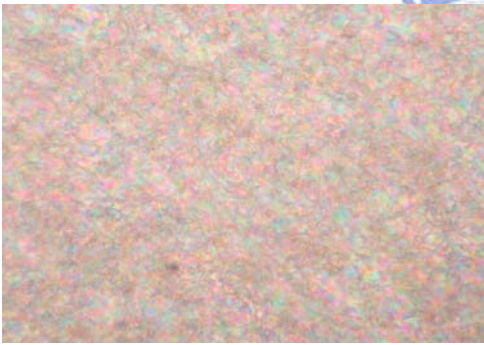
**D2Si2BA 200°C**



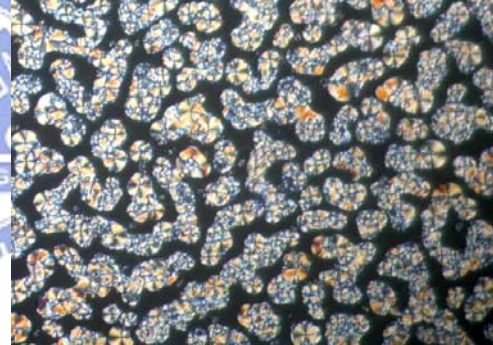
**D3Si1BA 95°C**



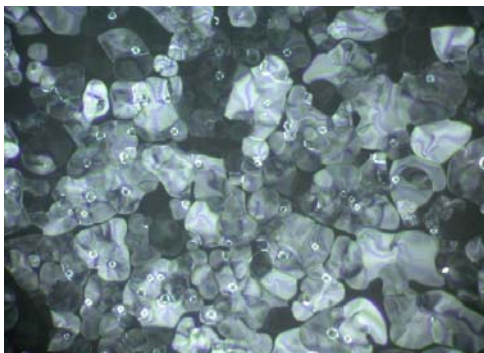
**D3SiNPA 133°C**



**D3SiBPA 180°C**



**II- D2Si1BA 148°C**

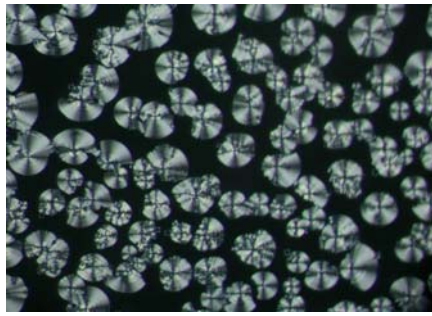


**II- D2Si1BA 148°C**

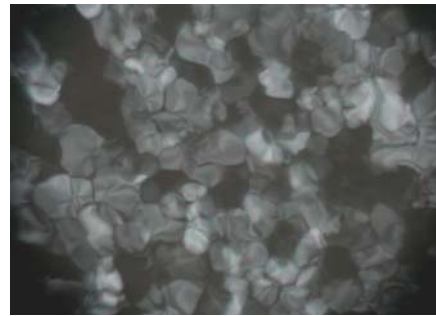


**III- D2Si1BA 104°C**

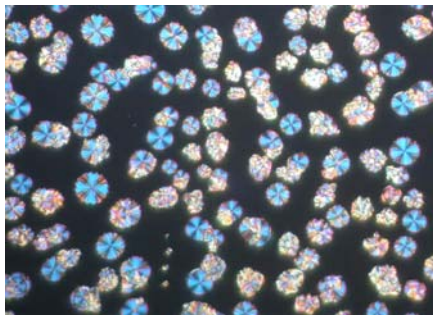
**附圖 49. 未通電壓下之偏光紋理圖**



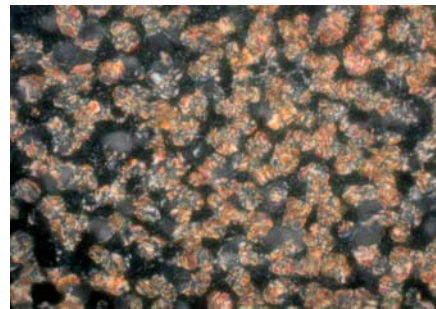
V- D2Si1BA 126°C



V- D2Si1BA 126°C



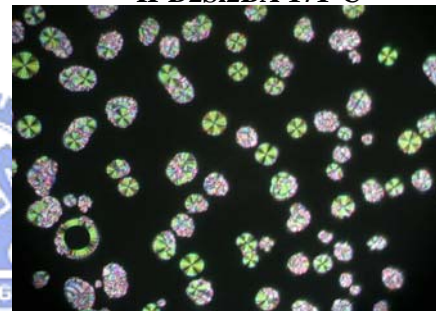
I-D2Si2BA 151°C



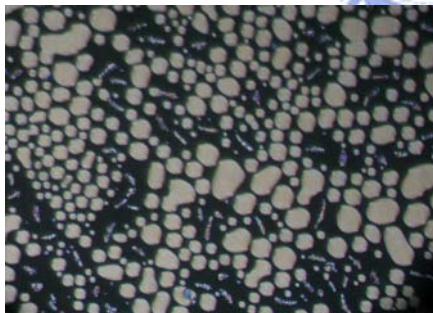
II-D2Si2BA 171°C



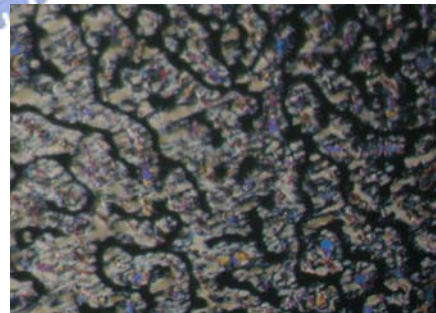
II-D2Si2BA 160°C



III-D2Si2BA 175°C



V-D2Si2BA 157°C

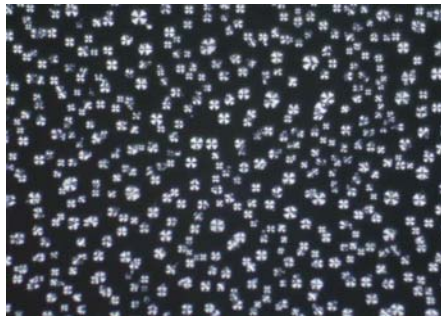


V-D2Si2BA 154°C

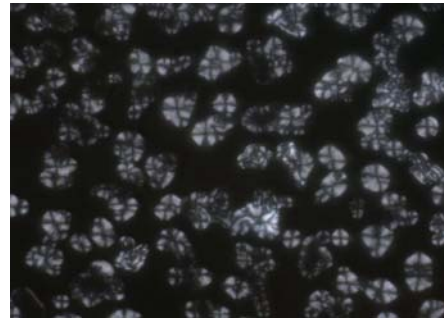


V-D2Si2BA 154°C

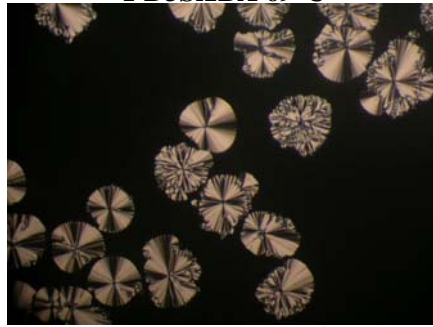
附圖 50. 未通電壓下之偏光紋理圖



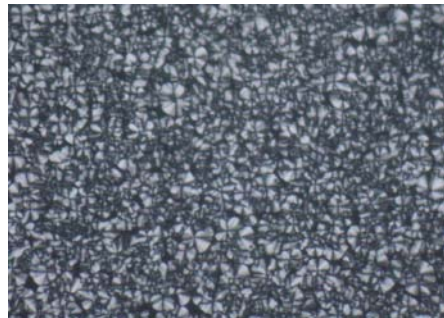
**I-D3Si1BA 69°C**



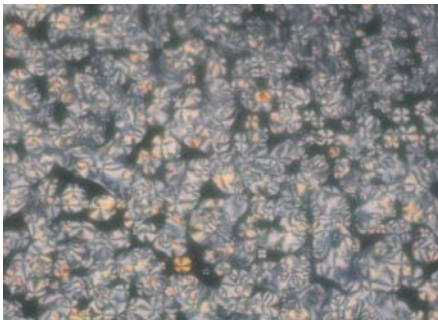
**II-D3Si1BA 106°C**



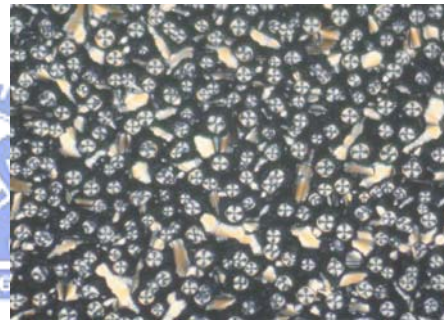
**III-D3Si1BA 88°C**



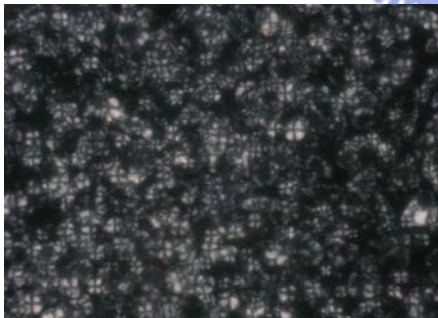
**V-D3Si1BA 90°C**



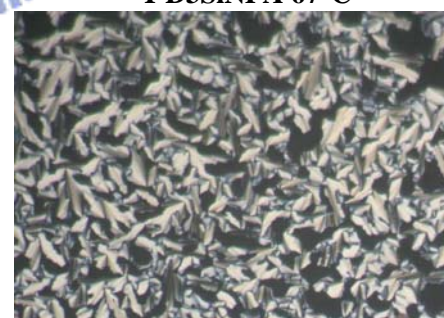
**I-D3SiNPA 94°C**



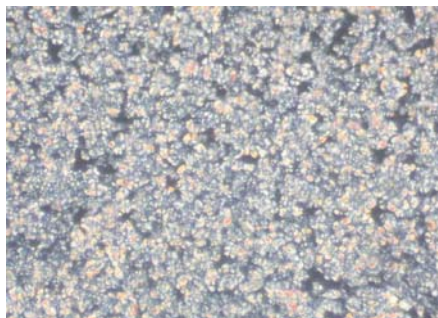
**I-D3SiNPA 67°C**



**II-D3SiNPA 128°C**



**II-D3SiNPA 116°C**

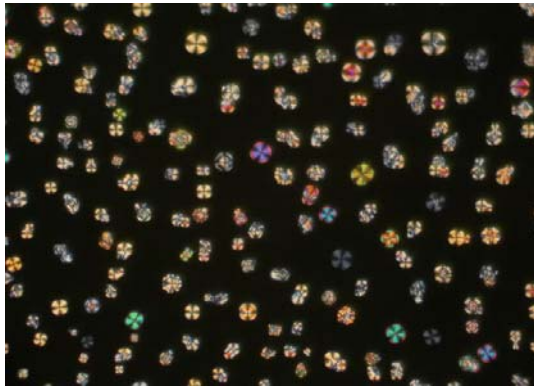


**III-D3SiNPA 113°C**

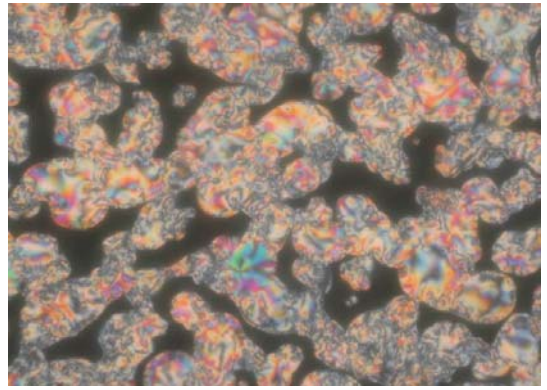


**V-D3SiNPA 88°C**

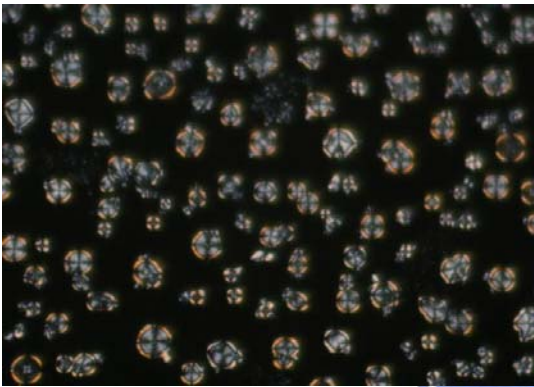
**附圖 51. 未通電壓下之偏光紋理圖**



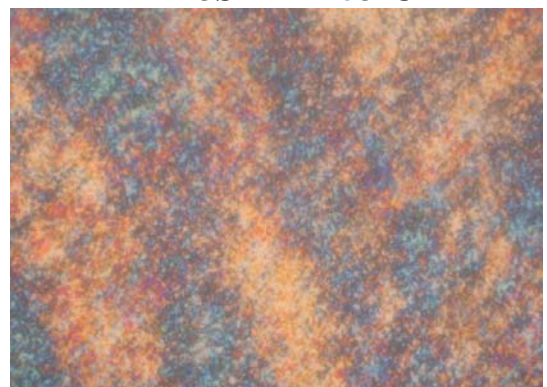
**I-D3SiBPA 127°C**



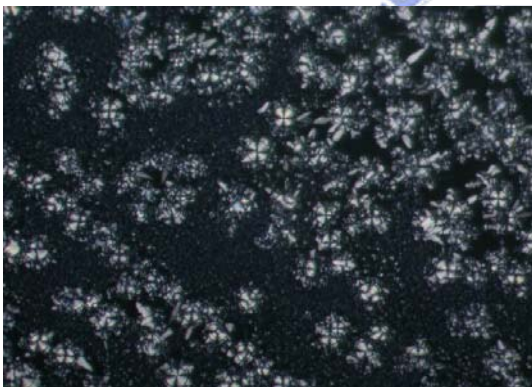
**II-D3SiBPA 153°C**



**III-D3SiBPA 94°C**

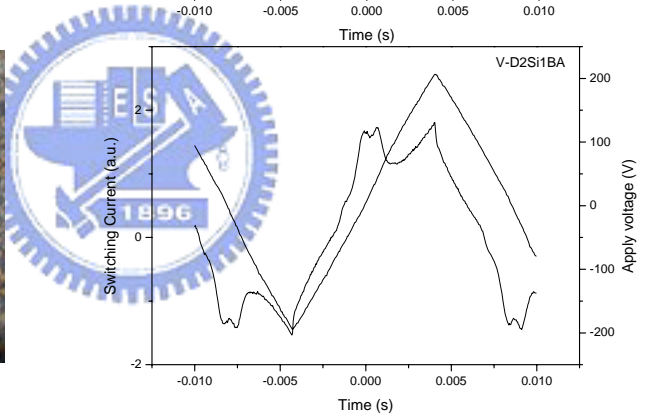
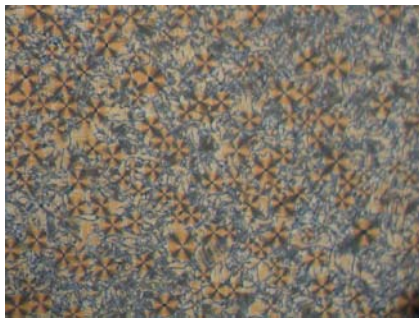
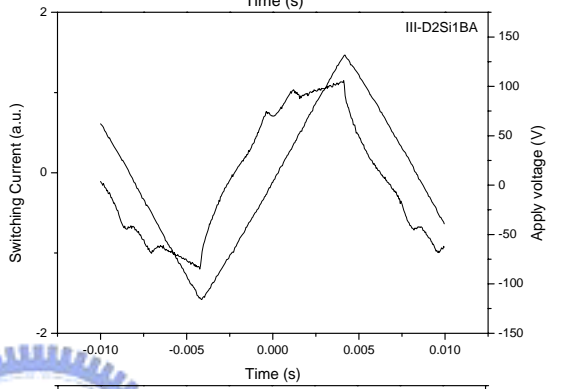
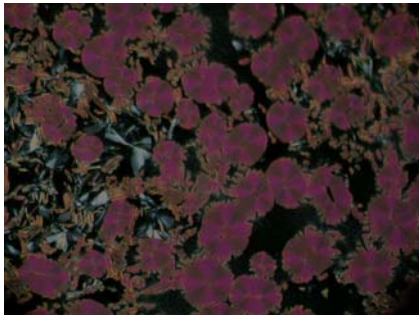
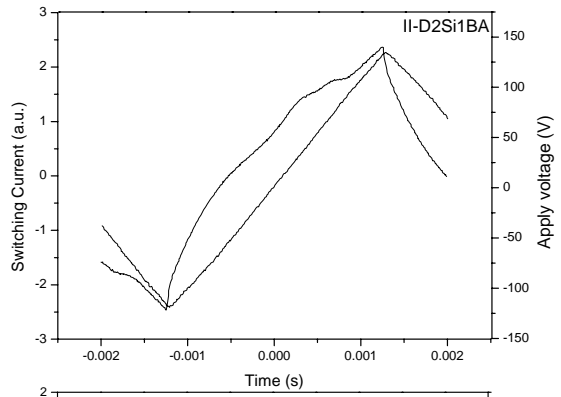
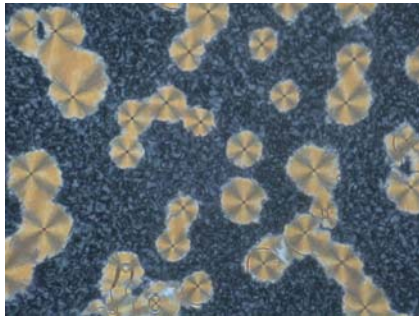


**III-D3SiBPA 75°C**

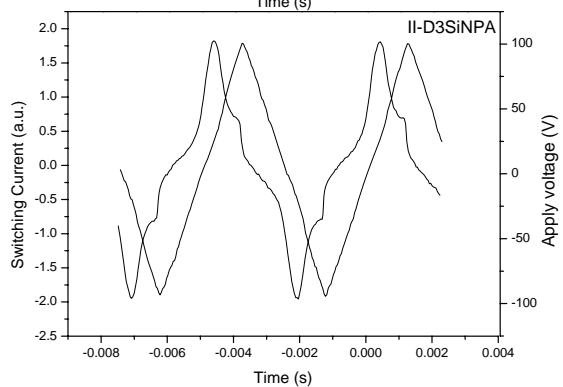
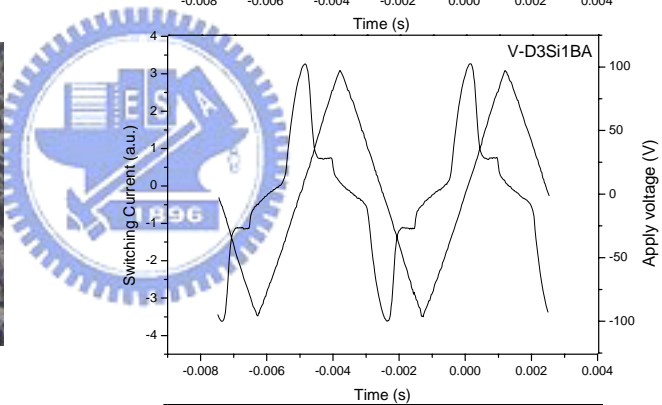
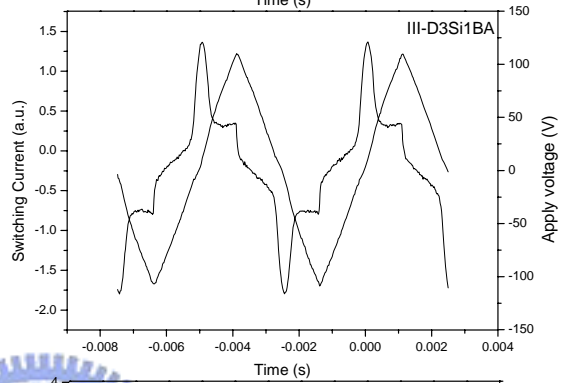
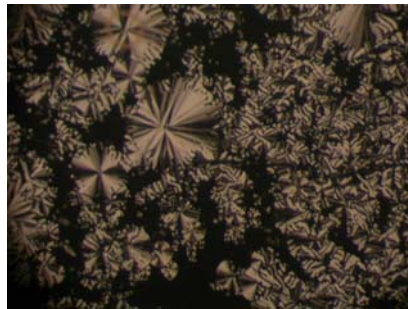
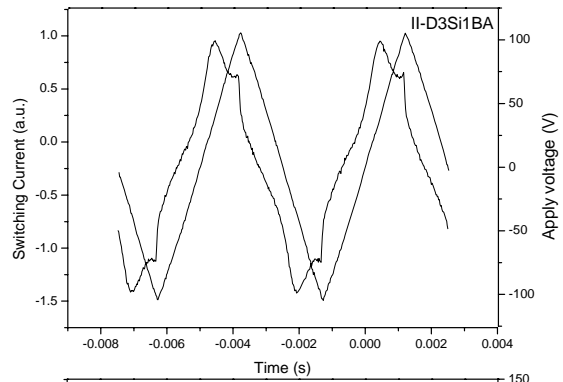
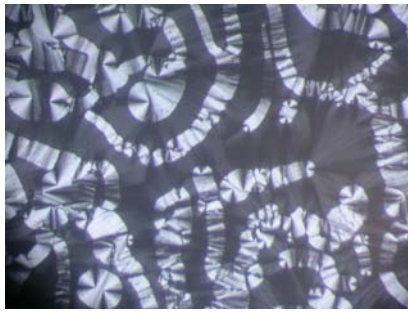


**V-D3SiBPA 140°C**

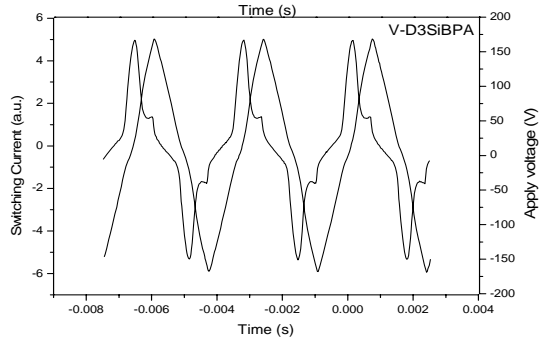
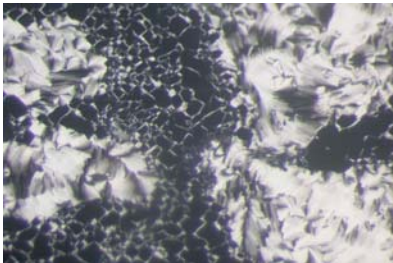
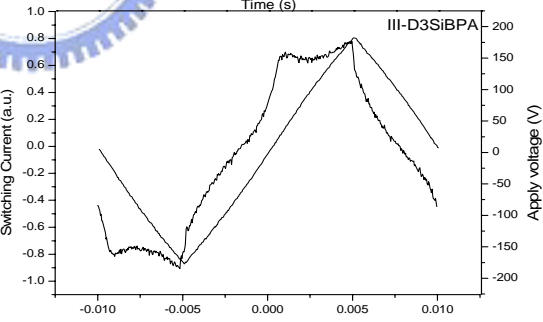
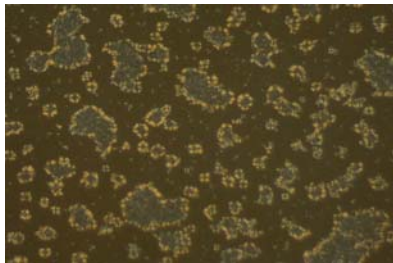
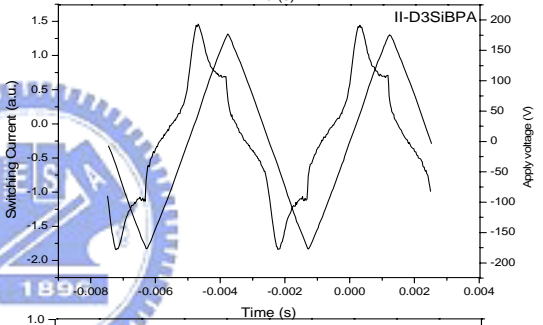
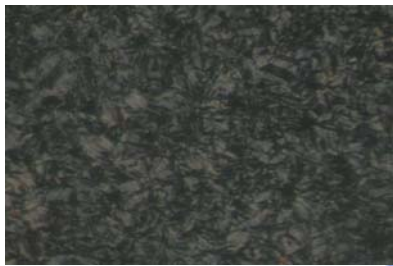
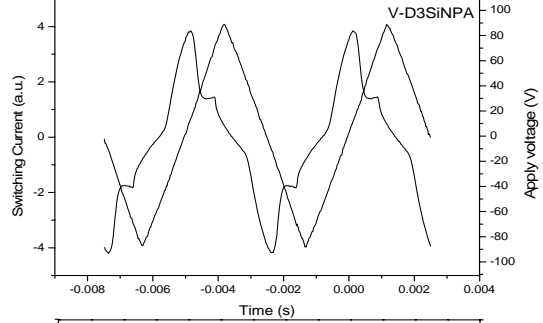
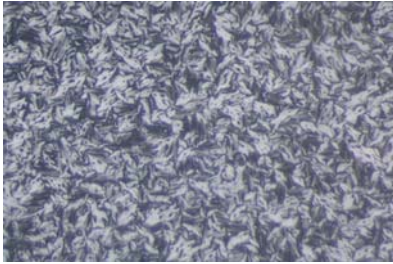
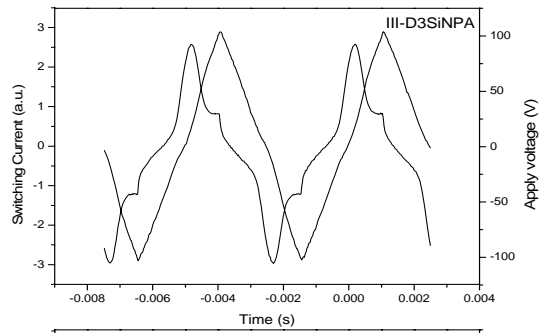
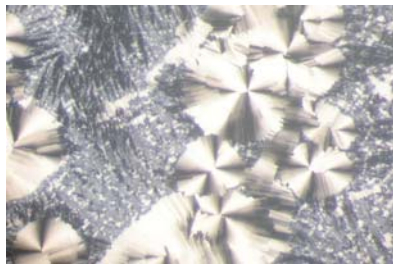
附圖 52. 未通電壓下之偏光紋理圖



附圖 53. 具反鐵電性質之偏光紋理圖(左)與三角波之光電量測圖(右)

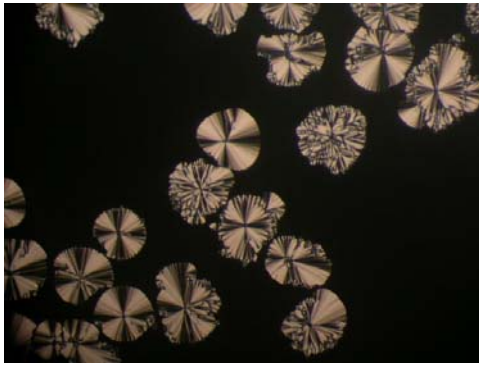


附圖 54. 具鐵電性質之偏光紋理圖(左)與三角波之光電量測圖(右)



附圖 55. 具鐵電性質之偏光紋理圖(左)與三角波之光電量測圖(右)

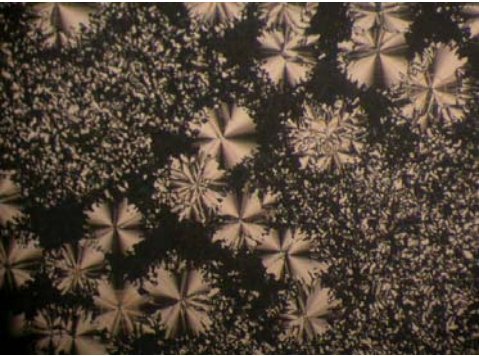




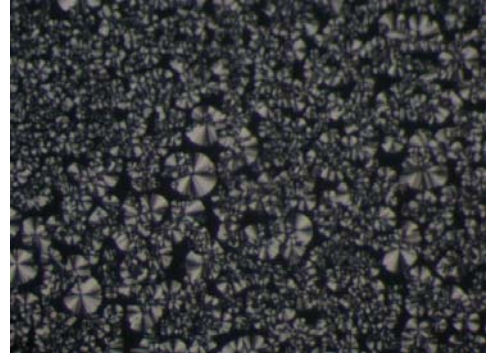
III-D3Si1BA, 0Vpp,88°C,200Hz



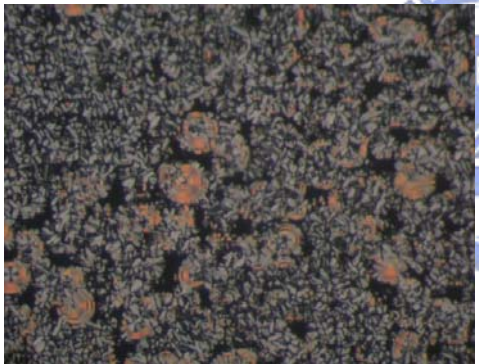
III-D3Si1BA,5Vpp,88°C,200Hz,5sec



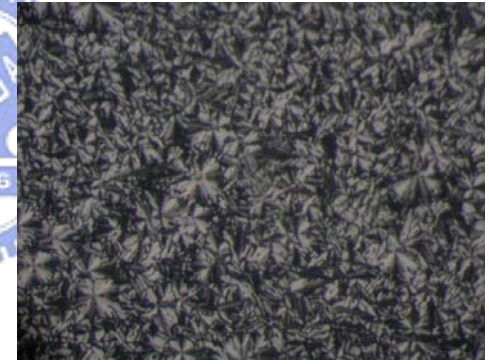
III-D3Si1BA,5Vpp,88°C,200Hz,10sec



V-D3Si1BA,0Vpp,98°C,200Hz



V-D3Si1BA,1Vpp,98°C,200Hz,5sec



V-D3Si1BA,1Vpp,98°C,200Hz,10sec

附圖 56. 具 Switching behavior 之偏光紋理圖



II-D2Si2BA 160 (-10°), 160 (0°), 160 (+10°)

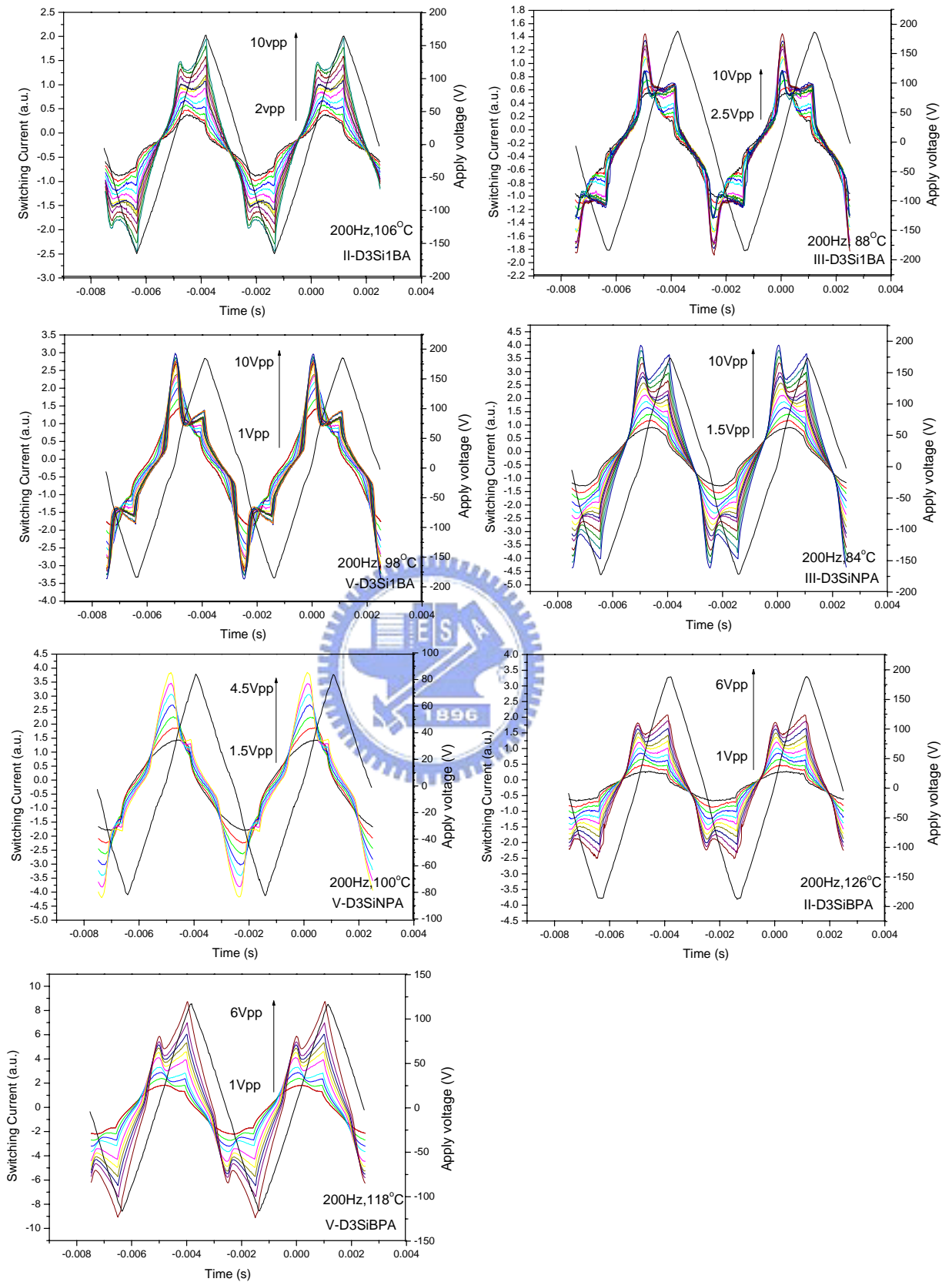


V-D2Si2BA 154(-10°), 154(0°), 154(+10°)

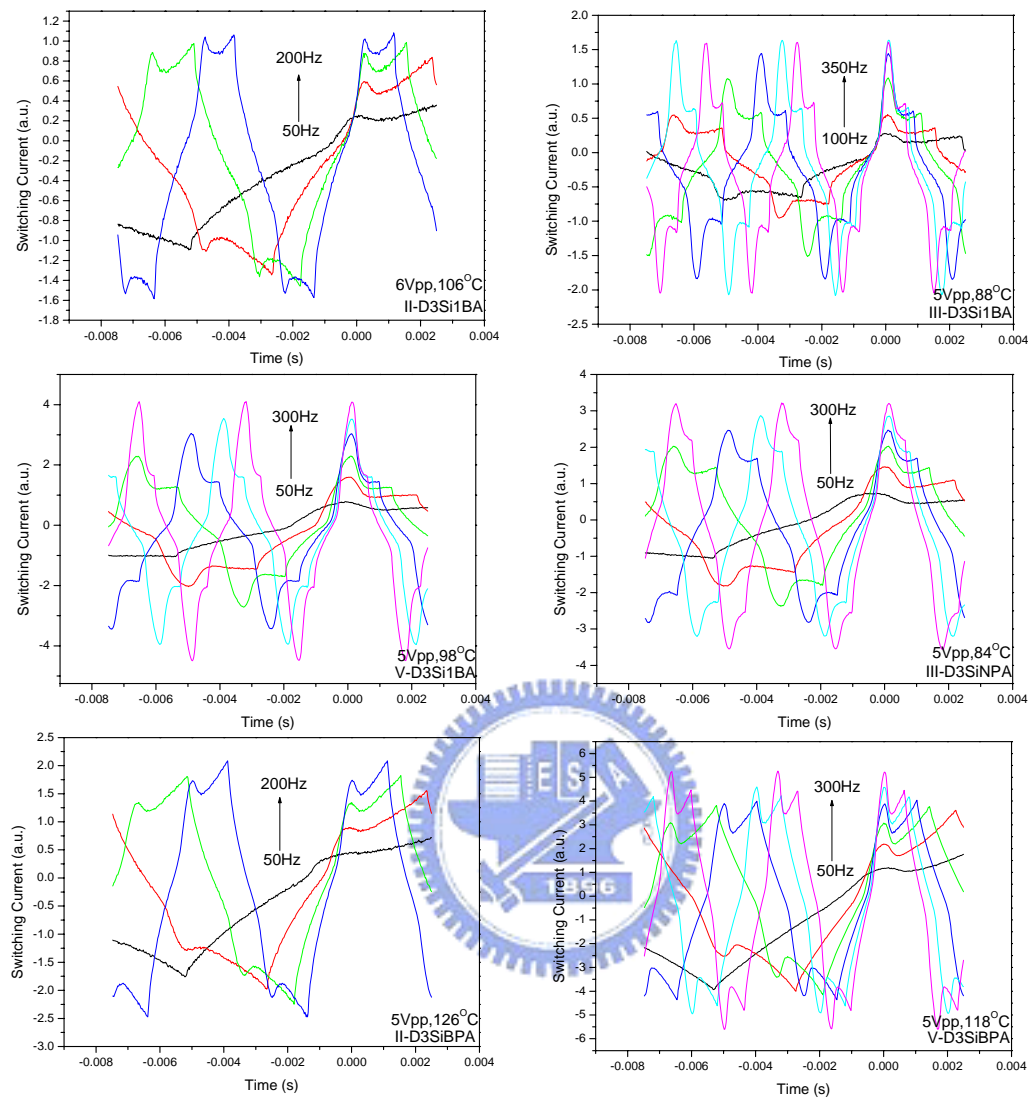


III-D3SiBPA 75(-10°), 75(0°), 75(+10°)

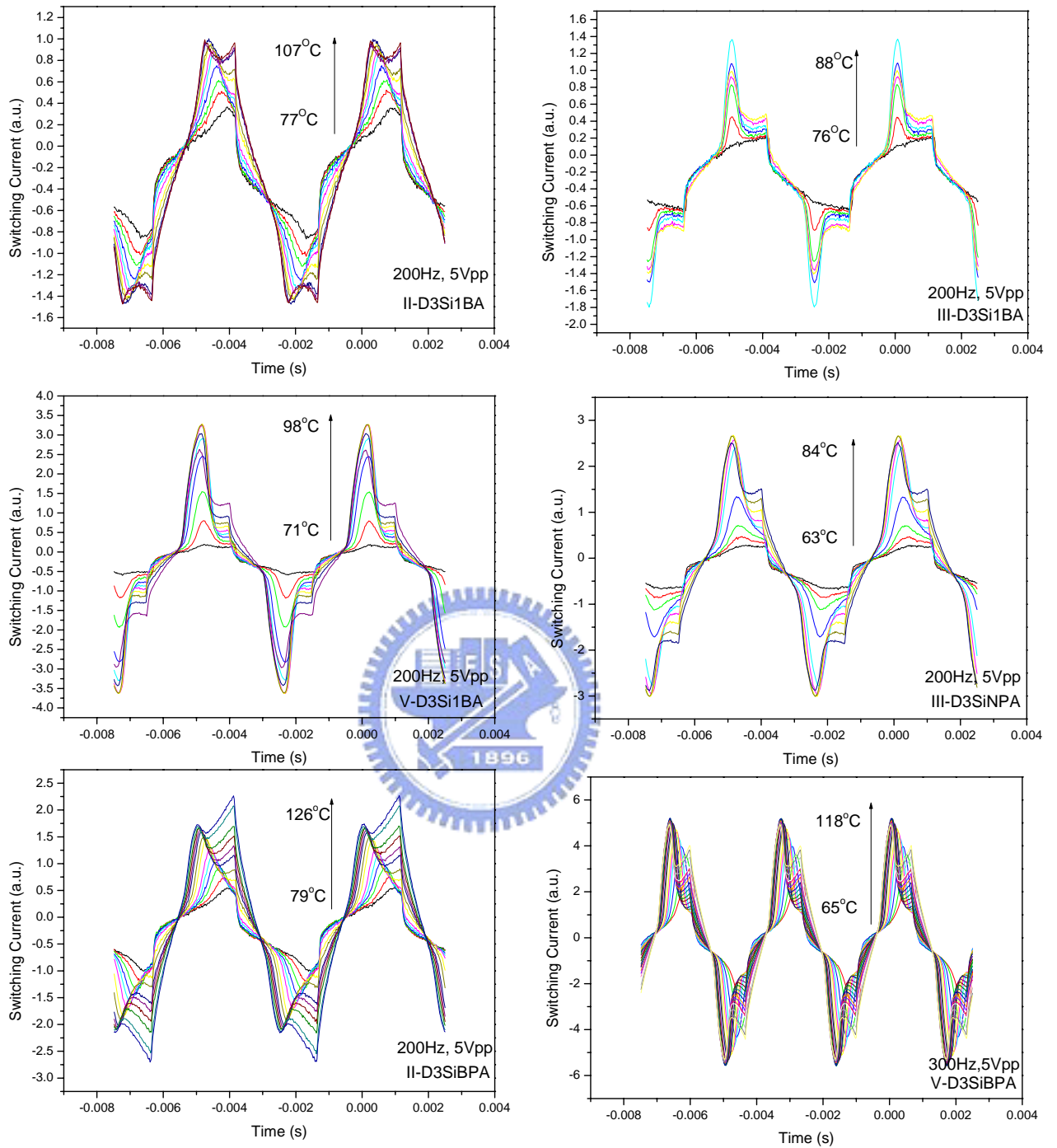
附圖 57. 具 Chiral domain 之偏光紋理圖



附圖 58. 電壓對 Ps 值關係圖



附圖 59. 頻率對 Ps 值關係圖



附圖 60. 溫度對 Ps 值關係圖