

第一章 緒論

1.1 液晶簡介

“液晶”被發現至今已一百多年，但近三十多年來才獲得了迅速的發展，這是因為液晶材料的光電效應被發現，而被廣泛地應用在需低電壓和輕薄短小的顯示元件上，因此它一躍成為一熱門的科學研究及應用的主題。目前廣泛使用於電子錶，電子計算機和電腦顯示螢幕上，液晶逐漸成為顯示工業上不可或缺的重要材料。

液晶最早是在一八八八年被奧地利的植物學家 F. Reinitzer 所發現，其在觀察安息香酸膽固醇（cholesteryl benzoate）的熔解行為時發現加熱至 145°C 時會呈白濁狀液体，加至 179°C 才形成均向性液體。隔年，德國的物理學家 O. Lehmann，更以偏光顯微鏡發現此白濁液体具有異方性結晶所特有的雙折射率(birefringence)，故命名為液晶。

液晶就其形成的原因可分第一：液向性(lyotropic)液晶，即液晶分子在適當溶劑中，當達到某一臨界濃度時而形成液晶狀態。二為熱向性(thermotropic)液晶，它是由於溫度的變化而呈現出各種不同的液晶狀態。本論文所研究的液晶分子皆屬熱向性液晶。熱向性液晶分子會隨溫度上升而伴隨一連串的相轉移，即由固体變成液晶狀態，最後變成等向性液体。在這些相變化的過程當中，液晶分子的物

理性質都會隨之改變，如折射率、介電異向性、彈性系數和黏度等。

1.2 液晶之分類

就液晶分子排列及結構而言，熱向性液晶可細分為四大類：向列型液晶、層列型液晶、膽固醇型液晶及碟狀液晶。

1. 向列型液晶(nematic liquid crystal)：

“Nematic” 來源於希臘文，為絲狀或線形的意思。此類液晶分子在空間上具有一維的規則性排列。所有分子長軸會選擇某一特定方向作為主軸並相互平行排列（圖 1-1）。目前商業上生產的液晶顯示器大都使用此類液晶分子。

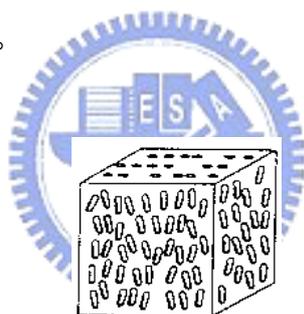


圖 1-1 向列型液晶排列示意圖

2. 層列型液晶(smectic liquid crystal)：

“Smectic” 為希臘字，原為肥皂之意。層列型液晶在空間排列上比向列型液晶多了一維的規則性，使得層列型液晶為一種分層結構，即分子分層排列，而且分子的長軸垂直於層平面（圖 1-2）。而此類液晶又因其各層的分分子排列的方式不同而將之更細分為 $S_A \sim S_I$ 等九種以上不同的層列型液晶，其中以 S_A ， S_B 最常見。

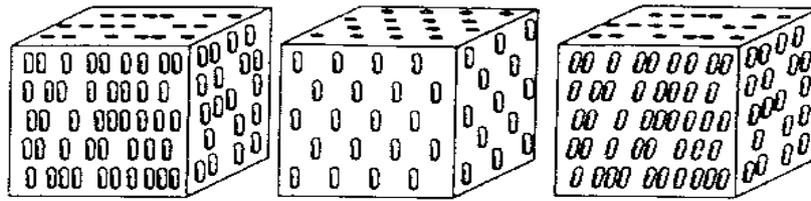


圖 1-2 層列型液晶排列示意圖

3. 膽固醇型液晶(cholesteric liquid crystal)：

其名來源於早期它們大部份是由膽固醇的衍生物生成的，但後來證實以旋光性團基加棒狀液晶團基也會呈現此液晶相。在排列上，此類液晶是由多層向列型液晶相堆積而成，各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀（圖 1-3）。若分子軸方向轉 360 度時，其間之分子層的厚度稱之為螺距（pitch），此螺距為溫度、壓力及濃度之函數。

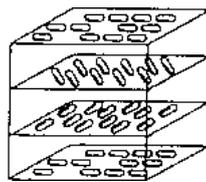


圖 1-3 膽固醇型液晶排列示意圖

4. 碟狀液晶(discotic liquid crystal)

此類化合物的分子幾何結構類似碟狀圓盤物。在排列上，可形成僅一維有序的碟狀向列型液晶（discotic nematic LC），或有二維以上

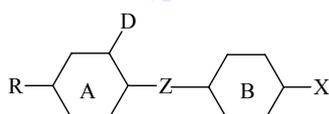
有序的碟狀層柱型 (discotic cloumnar LC)。

一般說來，向列型和層列型液晶的分子幾何結構類似棒狀物，因此又稱棒狀(calamitic)液晶分子。由於本研究以向列型液晶為主，因此 1.3 節再對棒狀液晶提出較詳細的介紹。

1.3 棒狀液晶分子

液晶化合物的分子結構，對於此化合物呈何種液晶相、相轉移溫度、光學性質、光電性質及熱力學性質等的影響扮演極重要的角色。以下將說明組成棒狀液晶分子的主要結構，常使用的官能基，及其所造成的影響的物理性質。

一般棒狀液晶分子的結構可被描述如下¹：



由一個連接基 Z (linking group) 連接兩個或兩個以上飽和或不飽和的環 A、B，通常稱核心基(core), 為主幹。R, X 為末端基 (terminal group)，D 為側向取代基 (lateral substitution)。

A，B 通由環狀物所組成，環愈多愈長其形成液晶相的溫度愈高。而整個主幹, 或稱主軸上的共振結構愈長，其雙折射性也愈高。

側鏈基 R 常見的有:

(1). 烷基, C_nH_{2n+1}

(2). 烷氧基, $C_nH_{2n+1}O$

(3). 烯基, C_nH_{2n-1}

(4). 烯氧基, $C_nH_{2n-1}O$

側鏈基的長度及彈性(彎曲性), 對液晶分子的相轉移溫度及液晶相的種類有很大的影響; 隨著碳鏈的增加會漸漸由向列型液晶相趨向於層列型液晶相。

連接基 Z 常見的有:

(1). 飽和的碳鏈, 如乙基($-C_2H_4-$)

(2). 酯基 ($-COO-$)

(3). 含雙鍵之不飽和基, 如 $-CH=CH-$ 、 $-N=N-$ 、

$-CH=N-$

(4). 含參鍵之不飽和基, 如 $-C\equiv C-$ 、 $-C\equiv C-C\equiv C-$

末端基 X 常見放上一些極性基, 如 F、 CF_3 、CN、 NO_2 等, 它主要決定液晶分子的介電常數(dielectric constant, ϵ)及介電異向性(dielectric anisotropy, $\Delta\epsilon$), 而此兩項物性對驅動電壓決定性的影響, 其關係式如下²:

$$V_{th} = \pi [K_{11} / \epsilon_0 \cdot \Delta\epsilon]^{1/2}$$

其中 V_{th} 為驅動液晶盒所需之電壓 (threshold voltage)， K_{11} 為彈性係數 (splay elastic constant)， ϵ_0 為真空中之導電常數 (permittivity)， $\Delta \epsilon$ 為液晶材料之介電異方性 (dielectric anisotropy)。由此可知介電常數和介電異向性越大，驅動電壓越低，這才愈能符合液晶顯示器的需要。

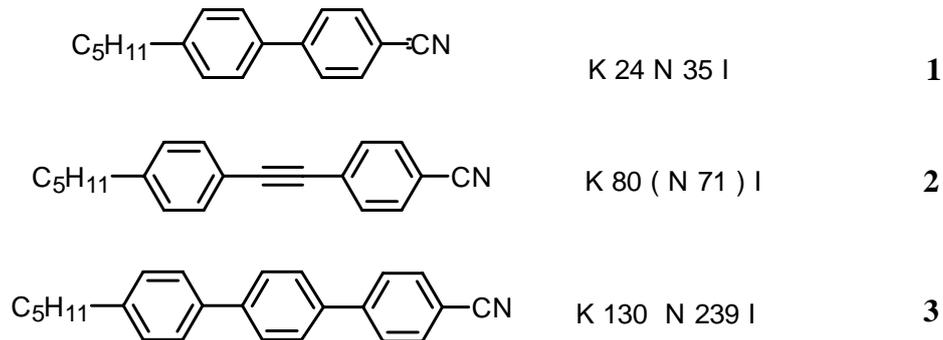
側向取代基 D 的作用在於破壞分子的側向作用使排列的規則性下降，降低液晶分子的熔點，使液晶溫度範圍加寬。

1.4 研究動機

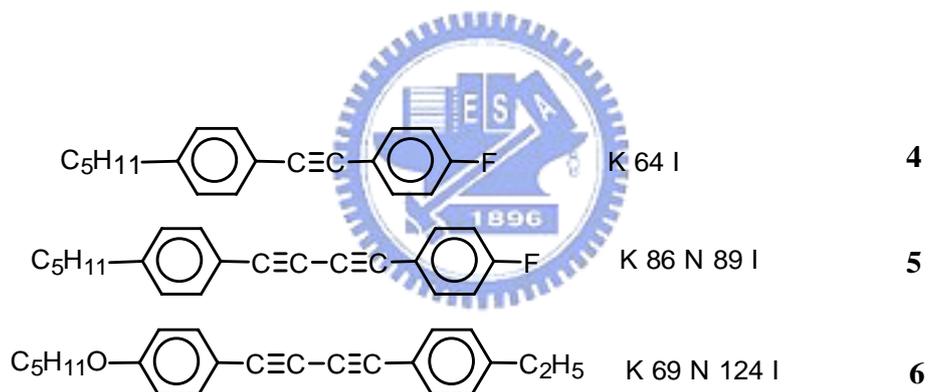
本研究的動機在於，利用化學結構的改變，改善液晶材料的化學特性及物理光電特性，以應用於若干類型之液晶顯示元件。我們期望在化學特性上得到：具寬廣之向列型液晶相範圍，低熔點及低熔解熱，化性安定；期望在物理特性得到：高雙折射率 (birefringence, Δn)，低黏度 (viscosity, η)。以下藉由文獻的回顧，進一步說明設計化合物結構的動機。

1.4.1 寬廣之向列型液晶相範圍

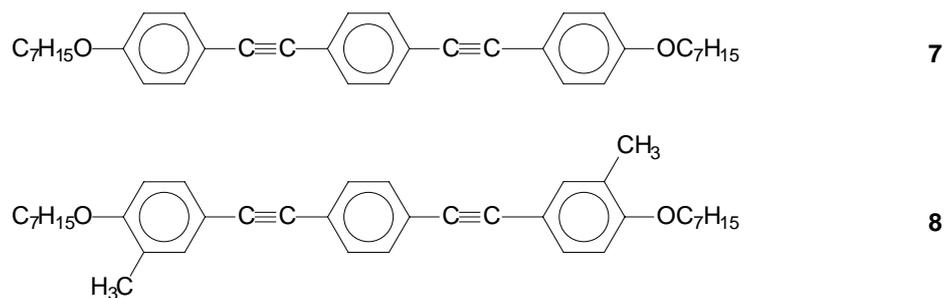
一般而言，適於應用的液晶相溫度範圍在 $-30^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ ，並呈向列型液晶相。1972 年起, G.W. Gray^{1,3,4} 陸續發表了下列化合物 **1**，**2**，**3**。由三者的液晶相轉移溫度來看，在分子主軸上導入參鍵及苯環皆可提高相轉移溫度，而苯環的效果顯著許多。



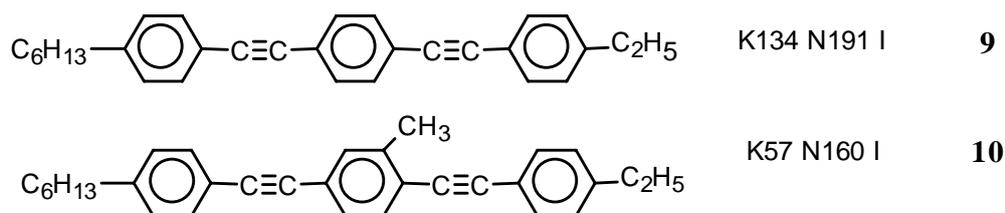
本實驗室^{5,6,7}曾合成出下列化合物**4**，**5**，**6**。其中**6**以二苯乙炔 (tolane)為主軸，烷基及烷氧基於末端的化合物呈現出較理想的溫度範圍。**5**的溫度範圍極窄，**4**則未出現液晶相。



在 1990 年，V. Percec⁸發表了化合物**7**，**8**之合成。但由於末端的長碳鏈烷氧基，不利於向列型液晶相的生成。

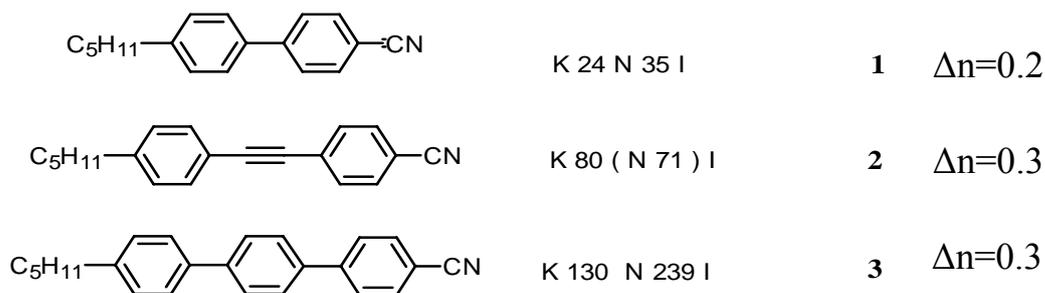


1998 年，本實驗室⁹合成出化合物 **9**，**10**；發現側向基的導入，可使熔點非常顯著的下降，但均向點(Ti)的溫度僅些微下跌。換言之，大大加寬了液晶相的範圍，達到 110°C 左右。

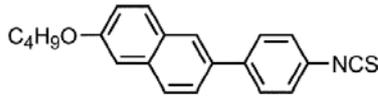
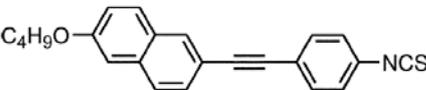


1.4.2 高雙折射率

反射式平面顯示器¹⁰的散射效率，對比度，可反射的波長範圍，均可藉由高雙折射率的液晶材料來提高^{11,12}。另外，紅外光調節器¹³的效率，也可藉由高雙折射率的液晶來改善。一般來說，增長分子主軸上的共軛結構會使得雙折射性增加。下例中的化合物 **2** 比化合物 **1** 多一參鍵，使 Δn 增加了 0.1；而化合物 **3** 比化合物 **1** 多一苯環， Δn 也增加了 0.1。可見參鍵的苯環對提高雙折射率的效果差不多。因此本研究中三苯環雙乙炔的結構，會有類似五個苯環的高度共振效果。



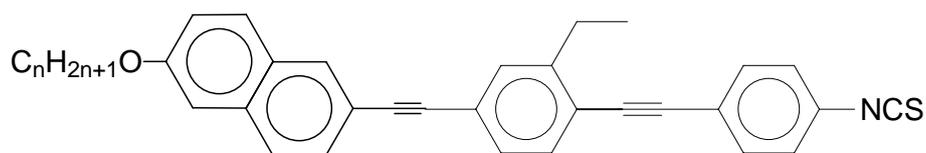
另外，在近年的文獻報導中，亦可發現以 phenylnaphthalene¹³ 為中心的棒狀液晶，其具有約 50°C nematic 相，同時擁有相當高的雙折射率。

Structure	Transition temperatures	Δn
	C 123.5 B 125.0 N 177.0 I	0.44
	C 123.0 (S _A 117.0) N 190.5 I	0.63

同樣地，由上表亦可發現三鍵的導入有助於雙折射性的增加。

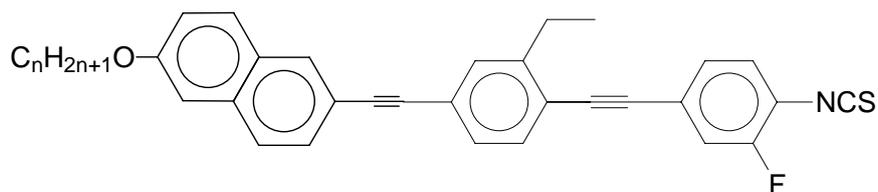
所以根據以上幾點，我們的研究朝向高雙折射率的液晶分子，同時希望可以加大液晶相範圍，降低其熔點。在此設計出三個系列的液晶分子，作為本論文之研究探討。

第一系列：n-NTP(Et)TP-NCS



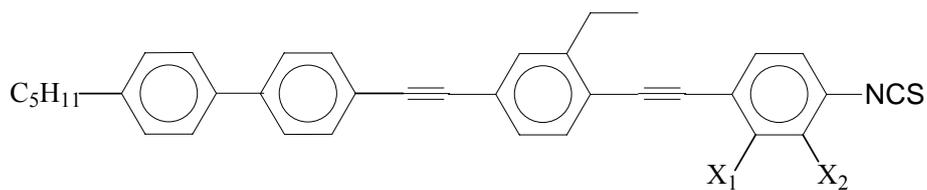
$$n = 2 \sim 5$$

第二系列：n-NTP(Et)TP-(F)NCS



$$n = 2 \sim 5$$

第三系列：5-BTP(Et)TP-(X_n)NCS



化合物說明如下：

n 代表左側長碳鏈數目；N 代表 Naphthalene；T 代表三鍵；P 代表苯環；Et 代表側邊取代基為乙基；F 代表末端側邊取代基為氟原子；NCS 代表末端異硫氰基。X₁ 及 X₂ 代表第三系列末端基不同的取代基，X₁ = -CH₃（以 M 標示），X₂ = H or F or -C₂H₅（以 E 標示）。



第二章 實驗

2.1 試藥

所有使用之試藥均購自 Aldrich，Lancaster，Janssen，TCI，Acros 公司試藥級產品，一般皆未經純化接使用。所有使用之溶劑均購自 Fisher，景明化工，和聯工化學公司。

2.2 測試方法

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

係使用 Seiko SSC 5200 DSC 以及 Computer/Termal Analyzer,另使用液態氮冷卻系統。溫度以鈦與錫作校正,取樣品 5 至 10 毫克,加熱及冷卻掃描速率為 5~10°C/min，測試試樣之相轉移溫度，焓值(ΔH)；溫度取其極值。

2. 偏光顯微鏡(Optical Polarizing Microscope)

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

3. 色層分析(Chromatography)

薄膜色層分析(thin layer chromatography, TLC)係使用 Merck 5735 DC Silica gel 60 F-254 型塑膠薄片。管柱色層分析(column chromatography)

係使用 Merck 7734 Kiesel gel 60 (70~230mesh)型矽膠,溶劑以重力方式沖提,分瓶收集,再用 TLC 片,以紫外光(UVGL-25 型)顯色.

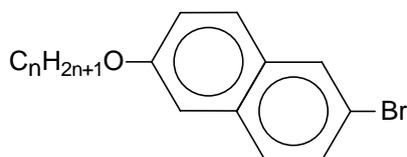
4.核磁共振光譜儀(NMR)

係使用 Varian Unity-300MHz, Bruker-300MHz。以 D-氯仿(CDCl_3)為溶劑,其化學位移單位為 ppm,並以四甲基矽烷($\delta=0.000\text{ppm}$)做為內部基準, s 表示單峰(singlet), d 表示二重峰(doublet), t 表示三重峰(triplet), m 表示多重峰(multiplet).

2.3 化合物之合成

所有化合物之合成流程皆繪於 Scheme 1~ Scheme 7, 各附有編號之化合物為本研究新合成之化合物。其合成步驟詳述於後:

(1)



2-Bromo-6-ethoxynaphthalene (1a), 2-Bromo-6-propoxynaphthalene (1b), 2-Bromo-6-butoxynaphthalene(1c), and 2-Bromo-6-penyloxy-naphthalene (1d)

茲以 2-Bromo-6-ethoxynaphthalene (1a) 為例, 其合成步驟如下:

將 C_2H_5Br (12.7g, 0.116mol)、 K_2CO_3 (12.7g, 0.11mol)、 KI (3g, 0.18mol)、約 150mL CH_3CN 和 6-Bromo-2-naphthol(20g, 0.89mol)取好，置於圓底瓶，控制溫度 $80^\circ C$ ，通氮氣，回流反應 8 小時後收反應。過濾後以蒸餾水萃取，再以飽和食鹽水及 $MgSO_4$ 除水。藉由矽膠管柱層析法以 Ethyl acetate : Hexane = 1:20 的沖提液做分離純化，最後得到白色的固體。

(1a) 產率：99.5%， $mp = 88.7 \sim 89.3^\circ C$

1H NMR($CDCl_3$,ppm): $\delta = 1.20 \sim 1.70$ (t, 3H, $-CH_3$), $\delta = 3.80 \sim 4.30$ (t, 2H, $-OCH_2-$), $\delta = 7.05 \sim 7.88$ (m, 6H, aromatic protons)

(1b) 產率：98.3%， $mp = 96.2 \sim 96.9^\circ C$

1H NMR ($CDCl_3$,ppm): $\delta = 1.04 \sim 1.09$ (t, 3H, $-CH_3$), $\delta = 1.87 \sim 1.89$ (m, 2H, $-CH_2CH_3$), $\delta = 3.98 \sim 4.02$ (t, 2H, $-OCH_2-$), $\delta = 7.06 \sim 7.88$ (m, 6H, aromatic protons)

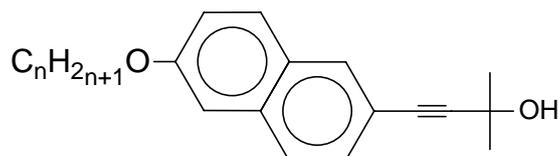
(1c) 產率：98.6%， $mp = 109.4 \sim 110.6^\circ C$

1H NMR($CDCl_3$,ppm): $\delta = 0.95 \sim 1.00$ (t, 3H, $-CH_3$), $\delta = 1.42 \sim 1.58$ (m, 2H, $-CH_2CH_3$), $\delta = 1.85 \sim 1.76$ (m, 2H, $-OCH_2CH_2-$), $\delta = 4.03 \sim 4.07$ (t, 2H, $-OCH_2-$), $\delta = 7.06 \sim 7.83$ (m, 6H, aromatic protons)

(1d) 產率：97.3%， $mp = 124.1 \sim 124.6^\circ C$

1H NMR($CDCl_3$,ppm): $\delta = 0.91 \sim 0.95$ (t, 3H, $-CH_3$), $\delta = 1.40 \sim 1.55$ (m, 2H, $-CH_2CH_3$), $\delta = 1.40 \sim 1.55$ (m, 2H, $-CH_2CH_2CH_3$), $\delta = 1.80 \sim 1.83$ (m, 2H, $-OCH_2CH_2-$), $\delta = 4.01 \sim 4.05$ (t, 2H, $-OCH_2-$), $\delta = 7.05 \sim 7.88$ (m, 6H, aromatic protons)

(2)



4-(6-Ethoxy-2-naphthyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (2a),

4-(6-Propoxy-2-naphthyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (2b),

4-(6-Butoxy-2-naphthyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (2c),

and 4-(6-Pentyloxy-2-naphthyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (2d),

茲以 4-(6-Ethoxy-2-naphthyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (2a) 為例，其合成步驟如下：

依照順序分別將 2-Bromo-6-ethoxynaphthalene (19g, 0.075mol)、 Et_3N 約 120mL、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (1.06g, 0.001mol)、 PPh_3 (1.19g, 0.004mol)、 CuI (1.15g, 0.006mol)依序放入圓底瓶中，再以分液漏斗將 2-Methyl-3-butyn-2-ol (8.2g, 0.087mol)慢慢滴入，通氮氣，反應溫度保持在 60 °C，之後讓反應進行 8 小時。過濾之後，將有機溶劑抽掉，以乙酸乙酯、飽和氯化銨水溶液萃取，然後用飽和的食鹽水溶液及 MgSO_4 除水。最後藉由矽膠管柱層析法 Ethyl acetate : Hexane =1:4 來進行純化，得一黃色固體。

(2a) 產率：98.0%，mp=97.6~98.5°C

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ,ppm): δ =1.30~1.50(t,3H,- CH_3), δ =1.63(s,6H,- $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), δ =4.00~4.20(q,2H,- OCH_2 -), δ =7.00~7.90(m,6H,aromatic protons)

(2b) 產率：79.32%，mp=105.6~106.3°C

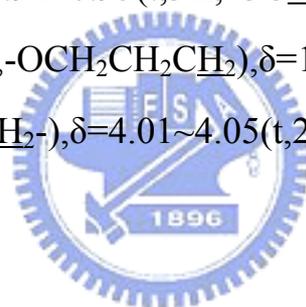
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.04\sim 1.09(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_3)$, $\delta=1.87\sim 1.89(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.65(\text{s}, 6\text{H}, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$, $\delta=3.98\sim 4.02(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.06\sim 7.88(\text{m}, 6\text{H}, \text{aromatic protons})$

(2c) 產率：86.4%，mp=110.7~111.4°C

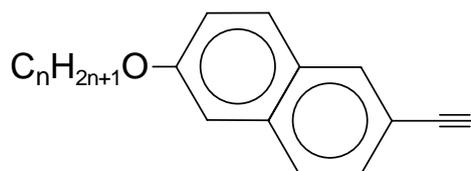
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.95\sim 1.00(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_3)$, $\delta=1.42\sim 1.58(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5)$, $\delta=1.63(\text{s}, 6\text{H}, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$, $\delta=1.85\sim 1.76(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $4.03\sim 4.07(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $7.06\sim 7.83(\text{m}, 6\text{H}, \text{aromatic protons})$

(2d) 產率：84.7%，mp=81.8~82.3°C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.91\sim 0.95(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_3)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.62(\text{s}, 6\text{H}, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$, $\delta=1.80\sim 1.83(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=4.01\sim 4.05(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.05\sim 7.88(\text{m}, 6\text{H}, \text{aromatic protons})$



(3)



2-Ethoxy-6-(1-ethynyl)naphthalene，**2-Propoxy-6-(1-ethynyl)naphthalene**，**2-Butoxy-6-(1-ethynyl)naphthalene**，**and 2-Pentyloxy-6-(1-ethynyl)naphthalene**，

茲以 2-Ethoxy-6-(1-ethynyl)naphthalene (3a) 為例，合成步驟如下：

分別將 4-(6-Ethoxy-2-naphthyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol(21g , 0.082mol)、KOH(9g,0.165mol)和約 90ml 的 1,4-Dioxane 加入 500mL 圓底瓶中，溫度 110°C 通氮氣，反應時間 5 個小時。降溫過濾後，利用飽和的食鹽水溶液萃取，再對移除的水層以乙酸乙酯作反萃取，然後用 MgSO₄ 除水。最後，利用矽膠管柱層析法以 Ethyl acetate : Hexane = 1:20 的沖提液純化產物，得一黃色固體。

(3a) 產率:75.3% , mp= 101.5~102.2°C 。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.03~1.08(t,3H,-CH₃),δ=3.00(s,1H,-C≡C-H),4.00~4.35(q,2H,-OCH₂),6.90~8.10(m,6H,aromatic protons) 。

(3b) 產率:80.4% , mp= 112.1~112.3°C 。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.04~1.09(t,3H,-CH₃),δ=1.87~1.89(m,2H,-CH₂CH₃),δ=3.08(s,H,-C≡C-H),δ=3.98~4.02(t,2H,-OCH₂-),δ=7.06~7.88(m,6H,aromatic protons) 。

(3c) 產率:77.0% , mp= 105.3~105.8°C 。

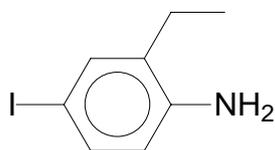
¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.95~1.00(t,3H,-CH₃),δ=1.42~1.58(m,2H,-CH₂CH₃),δ=1.85~1.76(m,2H,-OCH₂CH₂),δ=3.17(s,1H,-C≡C-H),4.03~4.07(t,2H,-OCH₂-),7.06~7.83(m,6H,aromatic protons) 。

(3d) 產率:73.5% , mp= 107.5~108.2°C 。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.91~0.95(t,3H,-CH₃),δ=1.40~1.55(m,2H,-CH₂CH₃),δ=1.40~1.55(m,2H,-OCH₂CH₂CH₂-),δ=1.80~1.83(m,2H,-OCH₂CH₂-),δ=3.08(s,1H,-C≡C-H),δ=4.01~4.05(t,2H,-OCH₂-),δ=7.05~7.88(m,6H,

aromatic protons)。

(4)

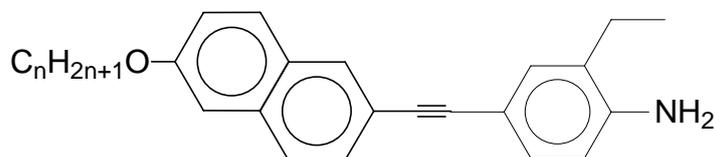


2-Ethyl-4-iodoaniline (4) :

將 2-Ethylaniline (20.05g, 0.165mol) 、NaHCO₃(18.03g, 0.214mol) 及 I₂(48.27g, 0.181mol) 置於 250mL 圓底瓶內，加入 100ml H₂O，攪拌六小時。過濾後，以飽和 Na₂SO₃ 水溶液及乙酸乙酯萃取，然後用飽和食鹽水、無水硫酸鎂除水。再以層析管柱分離，沖提液 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4，得一褐色液體。產率：86.3%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =1.13~1.26(t,3H,-CH₃), δ =2.38~2.47(q,2H,-CH₂CH₃), δ =3.62(s,2H,-NH₂), δ =6.41~7.31(m,3H,aromatic protons)。

(5)



4-[2-(6-Ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline (5a) ,

4-[2-(6-Propoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline (5b) ,

4-[2-(6-butoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline (5c) ,

and 4-[2-(6-Pentyloxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline (5d),

茲以 4-[2-(6-Ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline (5a) 為例，

其合成步驟如下：

依序將 2-Ethyl-4-iodoaniline(14.88g, 0.06mol)、約 150ml Et₃N、
2-Ethoxy-6-(1-ethynyl)naphthalene(13g, 0.066mol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂
(0.42g, 0.6mmol)、PPh₃(0.95g, 3.61mmol)、CuI(0.9g, 4.82mmol)
放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C。實驗步驟與步驟(2)
相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性為 Ethyl acetate :
Hexane = 1 : 4，最後得到的是褐色膏狀的產物。

(5a) 產率: 51.4%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.13~1.26(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.30~1.50(t,3H,-O
CH₂CH₃),δ=2.45~2.52(q,2H,-CH₂CH₃),δ=3.78(s,2H,-NH₂),δ=4.00~4.20(
q,2H,-OCH₂CH₃),δ=7.06~7.91(m,9H,aromatic protons)。

(5b) 產率: 56.9%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.04~1.09(t,3H,-OCH₂CH₂CH₃),δ=1.13~1.26(t,
3H,-CH₂CH₃),δ=1.87~1.89(m,2H,-OCH₂CH₂-),δ=2.45~2.52(q,2H,-CH₂C
H₃),δ=3.78(s,2H,-NH₂),δ=3.98~4.02(t,2H,-OCH₂-),δ=7.07~7.91(m,9H,
aromatic protons)

(5c) 產率: 45.3%。

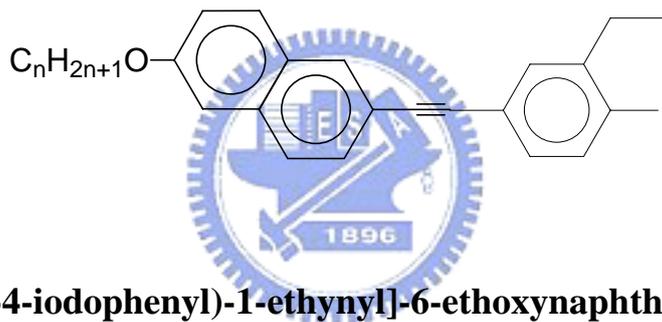
¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.95~1.00(t,3H,-OCH₂(CH₂)₂CH₃),δ=1.13~1.26
(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.42~1.58(m,2H,-OCH₂CH₂CH₂-),δ=1.85~1.76(m,2H

, -OCH₂CH₂-), δ =2.45~2.52(q, 2H, -CH₂CH₃), δ =3.78(s, 2H, -NH₂), 4.03~4.07(t, 2H, -OCH₂-), 7.09~7.91(m, 9H, aromatic protons)

(5d) 產率: 49.7%。

¹HNMR(CDCl₃, ppm): δ =0.91~0.95(t, 3H, -OCH₂(CH₂)₃CH₃), δ =1.13~1.26(t, 3H, -CH₂CH₃), δ =1.40~1.55(m, 2H, -OCH₂(CH₂)₂CH₂-), δ =1.40~1.55(m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂-), δ =1.80~1.83(m, 2H, -OCH₂CH₂-), δ =2.45~2.52(q, 2H, -CH₂CH₃), δ =3.78(s, 2H, -NH₂), δ =4.01~4.05(t, 2H, -OCH₂-), δ =7.05~7.88(m, 9H, aromatic protons)

(6)



2-[2-(3-Ethyl-4-iodophenyl)-1-ethynyl]-6-ethoxynaphthalene (6a),

2-[2-(3-Ethyl-4-iodophenyl)-1-ethynyl]-6-propoxynaphthalene (6b),

2-[2-(3-Ethyl-4-iodophenyl)-1-ethynyl]-6-butoxynaphthalene (6c),

and 2-[2-(3-Ethyl-4-iodophenyl)-1-ethynyl]-6-pentyloxynaphthalene (6d),

茲以 2-[2-(3-Ethyl-4-iodophenyl)-1-ethynyl]-6-ethoxynaphthalene (6a)

為例，合成步驟如下：

將 4-[2-(6-Ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline(5a)(19g, 0.06mol)以 60ml 的 THF 溶解，在冰浴下加入 8mL(35%)濃鹽酸，經

過 10 分鐘後，再慢慢滴入事先準備好的亞硝酸水溶液(8.3g NaNO₂ in 26.19 mL H₂O)，冰浴下攪拌 10 分鐘後，再加入碘化鉀水溶液(20g KI in 20mL H₂O)，全程需注意控制溫度在 0°C~5°C 之間。再冰浴下攪拌 2~3 小時。最後以乙醚稀釋，再用飽和硫代硫酸鈉水溶液、蒸餾水及飽和食鹽水清洗，MgSO₄。利用矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液來進行最後的純化，得一淡黃色固體。

(6a) 產率:45.5%，mp=91.3~91.9°C。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.13~1.26(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.30~1.50(t,3H,-OCH₂CH₃),δ=2.45~2.52(q,2H,-CH₂CH₃),δ=4.00~4.20(q,2H,-OCH₂CH₃),δ=7.06~7.91(m,9H,aromatic protons)

(6b) 產率:53.6%，mp=100.2~100.6°C。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.04~1.09(t,3H,-OCH₂CH₂CH₃),δ=1.13~1.26(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.87~1.89(m,2H,-OCH₂CH₂CH₃),δ=2.45~2.52(q,2H,-CH₂CH₃),δ=3.98~4.02(t,2H,-OCH₂-),δ=7.07~7.91(m,9H,aromatic protons)

(6c) 產率:44.3%，mp=78.3~79.0°C。

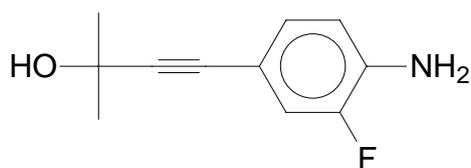
¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.95~1.00(t,3H,-OCH₂(CH₂)₂CH₃),δ=1.13~1.26(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.42~1.58(m,2H,-OCH₂CH₂CH₂-),δ=1.85~1.76(m,2H,-OCH₂CH₂-),δ=2.45~2.52(q,2H,-CH₂CH₃),4.03~4.07(t,2H,-OCH₂-),7.09~7.91(m,9H,aromatic protons)

(6d) 產率:60.9%，mp=67.8~68.5°C。

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.91~0.95(t,3H,-OCH₂(CH₂)₃CH₃),δ=1.13~1.26(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.42~1.58(m,2H,-OCH₂CH₂CH₂-),δ=1.85~1.76(m,2H,-OCH₂CH₂-),δ=2.45~2.52(q,2H,-CH₂CH₃),4.03~4.07(t,2H,-OCH₂-),7.09~7.91(m,9H,aromatic protons)

t,3H,-CH₂CH₃), δ =1.40~1.55(m,2H,-OCH₂(CH₂)₂CH₂CH₃), δ =1.40~1.55(m,2H,-OCH₂CH₂CH₂-), δ =1.80~1.83(m,2H,-OCH₂CH₂-), δ =2.45~2.52(q,2H,-CH₂CH₃), δ =4.01~4.05(t,2H,-OCH₂-), δ =7.05~7.88(m,9H,aromatic protons)

(7)

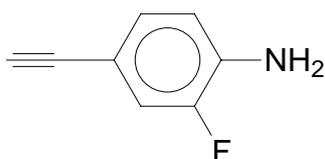


4-(4-Amino-3-fluorophenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (7):

首先將 2-Fluoro-4-iodoaniline(15g, 0.063mol)、60mL 的 Et₃N、Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.8g, 0.001mol)、PPh₃(1.0g, 0.004mol)、CuI(1.0g, 0.005mol)依序放入圓底瓶中，再以分液漏斗將 2-Methyl-3-butyn-2-ol (8.0g, 0.094mol)慢慢滴入，通氮氣，反應溫度保持在 40°C，之後讓反應進行約 8 小時。過濾之後，將有機溶劑抽掉，以乙酸乙酯、飽和氯化銨水溶液萃取，然後用飽和的食鹽水溶液及 MgSO₄ 除水。最後藉由矽膠管柱層析法 Ethyl acetate : Hexane = 1:4 來進行純化，得一黃色液體，產率:72.0%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =1.63(s,6H,-C(CH₃)₂OH), δ =3.96(s,2H,-NH₂), δ =6.60~7.50(m,3H,aromatic protons)

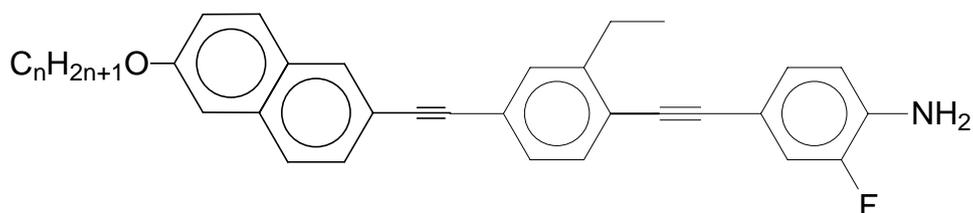
(8)



4-(1-Ethynyl)-2-fluoroaniline (8):

分別取 4-(4-Amino-3-fluorophenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (7) (17g, 0.088mol)、KOH(7.5g, 0.132mol)和 100mL 的 1,4-Dioxane 將其在圓底瓶中溶掉，通氮氣，並且將反應的溫度設定在 110°C，反應 5 小時再開始收反應。過濾之後以乙酸乙酯將產物洗到分液漏斗中，之後以飽和的食鹽水溶液對有機層中的水與 1,4-Dioxane 進行萃取，然後對水層做兩次反萃取後便以 MgSO₄ 對有機溶液除水。最後，藉由矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液，得一黃色液體，產率:85%。
¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =3.1(s,1H,-C \equiv C-H),4.05(s,2H,-NH₂),6.60~7.50(m,3H,aromatic protons)

(9)



2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-amino-3'-fluorobistolane (9a) , **2-Ethyl-{4-[2-(6-propoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-amino-3'-fluorobistolane (9b)** , **2-Ethyl-{4-[2-(6-butoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-amino-3'-fluorobistolane (9c)** , and **2-Ethyl-{4-[2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-amino-3'-fluorobistolane (9d)** .

茲以 2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-amino-3'-fluorobistolane (9a) 為例，其合成步驟如下：

首先依序將產物 (6a)(2g , 4.69mmol) 、 60mL 的 Et_3N 、 4-(1-ethynyl)-2-fluoroaniline (0.8g , 5.6mmol) 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.07g , 0.1mmol) 、 PPh_3 (0.07g , 0.28mmol) 、 CuI (0.07g , 0.38mmol) 放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C 。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性為 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4 ，最後得到淡黃色固體。

(9a) 產率:59.8% , mp = $143.6\sim 144.1^\circ\text{C}$

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.23\sim 1.32$ (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), $\delta=1.44\sim 1.50$ (t, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), $\delta=2.81\sim 2.89$ (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), $\delta=3.89$ (s, 2H, $-\text{NH}_2$), $\delta=4.10\sim 4.17$ (q, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$), $\delta=7.09\sim 7.95$ (m, 12H, aromatic protons)

(9b) 產率:46.2% , mp = $143.4\sim 144.3^\circ\text{C}$

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.04\sim 1.09$ (t, 3H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), $\delta=1.23\sim 1.33$ (t, 3H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), $\delta=1.80\sim 1.92$ (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), $\delta=2.81\sim 2.88$ (q, 2H, $-\text{CH}_2\text{C}$

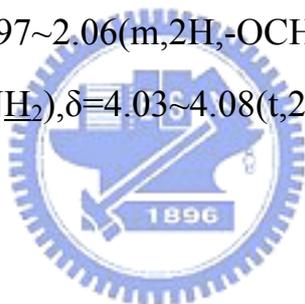
H₃), δ=3.84(s, 2H, -NH₂), δ=4.00~4.05(t, 2H, -OCH₂-), δ=7.08~7.96(m, 12H, aromatic protons)

(9c) 產率: 54.4%, mp = 119.7~120.1°C

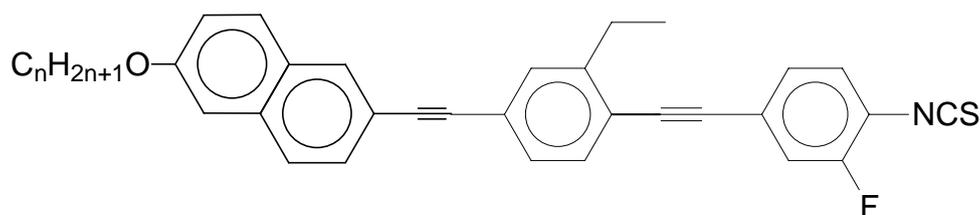
¹HNMR(CDCl₃, ppm): δ=0.95~1.00(t, 3H, -OCH₂(CH₂)₂CH₃), δ=1.13~1.26(t, 3H, -CH₂CH₃), δ=1.42~1.58(m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂-), δ=1.85~1.76(m, 2H, -OCH₂CH₂-), δ=2.84~2.92(q, 2H, -CH₂CH₃), δ=3.84(s, 2H, -NH₂), 4.03~4.07(t, 2H, -OCH₂-), 7.10~7.96(m, 12H, aromatic protons)

(9d) 產率: 55.9%, mp = 101.3~101.9°C。

¹HNMR(CDCl₃, ppm): δ=0.91~0.95(t, 3H, -OCH₂(CH₂)₃CH₃), δ=1.13~1.26(t, 3H, -CH₂CH₃), δ=1.40~1.55(m, 2H, -OCH₂(CH₂)₂CH₂-), δ=1.40~1.55(m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂-), δ=1.97~2.06(m, 2H, -OCH₂CH₂-), δ=2.81~2.86(q, 2H, -CH₂CH₃), δ=3.89(s, 2H, -NH₂), δ=4.03~4.08(t, 2H, -OCH₂-), δ=7.18~8.03(m, 12H, aromatic protons)



(10)



2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-3'-fluoro-4'-isocyanotobistolane (2-NTP(Et)TP-(F)NCS),

2-Ethyl-{4-[2-(6-propoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-3'-fluoro-4'-isocyanotobistolane (3-NTP(Et)TP-(F)NCS),

2-Ethyl-{4-[2-(6-butoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-3'-fluoro-4'-isocyanotobistolane (4-NTP(Et)TP-(F)NCS),

and 2-Ethyl-{4-[2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-3'-fluoro-4'-isocyanotobistolane (5-NTP(Et)TP-(F)NCS),

茲以 2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-3'-fluoro-4'-isocyanotobistolane (2-NTP(Et)TP-(F)NCS) 為例，合成步驟如下：

首先取碳酸鈣(0.24g, 2.45mmol)溶 6.5ml H₂O 及 3.5mL CHCl₃ 中，之後在冰浴下加入 Thiophosgene(0.28g, 2.45mmol)。再將 1g 化合物 4-(2-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylphenyl}-1-ethynyl)-2-fluoroaniline (9a) 溶於 17.5mL CHCl₃ 中，加入上述溶液中，在 35 °C 下加熱攪拌 1.5 小時。之後以 CH₂Cl₂ 稀釋，有基層以水及 1% HCl 溶液清洗，再以飽和食鹽水及 MgSO₄ 除水。最後利用矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液純化，可得一白色固體。

(2-NTP(Et)TP-(F)NCS) 產率：68.8%

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.23~1.32(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.44~1.50(t,3H,-OCH₂CH₃),δ=2.81~2.89(q,2H,-CH₂CH₃),δ=4.10~4.17(q,2H,-OCH₂CH₃),δ=7.09~7.95(m,12H,aromatic protons)

(3-NTP(Et)TP-(F)NCS) 產率：83.5%

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=1.04~1.09(t,3H,-OCH₂CH₂CH₃),δ=1.23~1.33(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.80~1.92(m,2H,-OCH₂CH₂-),δ=2.81~2.88(q,2H,-CH₂CH₃),δ=4.00~4.05(t,2H,-OCH₂-),δ=7.08~7.96(m,12H,aromatic protons)

(4- NTP(Et)TP-(F)NCS) 產率：74.6%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.95\sim 1.00(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.13\sim 1.26(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.42\sim 1.58(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.85\sim 1.76(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $4.03\sim 4.07(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $7.10\sim 7.96(\text{m}, 12\text{H}, \text{aromatic protons})$

(5- NTP(Et)TP-(F)NCS) 產率：78.8%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.91\sim 0.95(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.13\sim 1.26(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.97\sim 2.06(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.81\sim 2.86(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=4.03\sim 4.08(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.18\sim 8.03(\text{m}, 12\text{H}, \text{aromatic protons})$

(11)



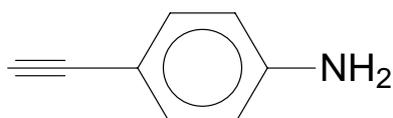
4-(4-Aminophenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (11) :

首先將 4-Iodoaniline(10g , 0.045mol) 、 50ml 的 Et_3N 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2(0.64\text{g}, 0.91\text{mmol})$ 、 $\text{PPh}_3(0.48\text{g}, 1.8\text{mmol})$ 、 $\text{CuI}(0.7\text{g}, 3.65\text{mmol})$ 依序放入圓底瓶中，再以分液漏斗將 2-Methyl-3-butyn-2-ol (5.77g , 0.07mol) 慢慢滴入，通氮氣，反應溫度保持在 40°C ，之後讓反應進行 8 小時。過濾之後，將有機溶劑抽掉，以乙酸乙酯、飽和氯化銨水溶液萃取，然後用飽和的食鹽水溶液及 MgSO_4 除水。最後藉

由矽膠管柱層析法 Ethyl acetate : Hexane = 1:4 來進行純化，得一淡黃色液體，產率：78.3%。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.63(\text{s}, 6\text{H}, -\text{C}(\underline{\text{CH}}_3)_2\text{OH})$, $\delta=3.96(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=6.70\sim 7.45(\text{m}, 4\text{H}, \text{aromatic protons})$

(12)

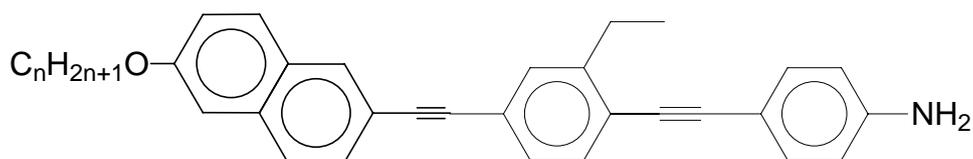


4-(1-Ethynyl)aniline (12) :

首先分別取 4-(4-Aminophenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol(11)(5g，28.57mmol)、KOH(4.1g，59mmol)和 50ml 的 1,4-Dioxane 將其在圓底瓶中溶掉，通氮氣，並且將反應的溫度設定在 110°C，反應 5 小時再開始收反應。過濾之後以乙酸乙酯將產物洗到分液漏斗中，之後以飽和的食鹽水溶液對有機層中的水與 1,4-Dioxane 進行萃取，然後對水層做兩次反萃取後便以 MgSO_4 對有機溶液除水。最後，藉由矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液，得一黃色液體，產率:80.0%。

$^1\text{HNMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=3.1(\text{s}, \text{H}, -\text{C}\equiv\text{C}-\underline{\text{H}})$, $\delta=3.96(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=6.70\sim 7.45(\text{m}, 4\text{H}, \text{aromatic protons})$

(13)



2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-aminobistolane

(13a), 2-Ethyl-{4-[2-(6-propoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-aminobistolane (13b), 2-Ethyl-{4-[2-(6-butoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-aminobistolane (13c), and 2-Ethyl-{4-[2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-aminobistolane (13d)。

以 2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-amino-bistolane

(13a) 為例，其合成步驟如下：

首先依序將產物(6a)(3.8g, 8.9mmol)、60mL 的 Et_3N 、4-(1-ethynyl)aniline (0.8g, 6.84mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.1g, 0.14mmol)、 PPh_3 (0.1g, 0.41mmol)、 CuI (0.1g, 0.55mmol) 放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C 。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性為 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4，最後得到淡黃色固體。

(13a) 產率:47.2%， $\text{mp}=124.8\sim 125.6^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.25\sim 1.34(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.30\sim 1.50(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=3.84(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=4.12\sim 4.19(\text{q}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=7.10\sim 7.97(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

(13b) 產率：53.6%，mp=132.1~132.7°C。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.06\sim 1.11(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.29\sim 1.34(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.84\sim 1.81(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.84\sim 2.91(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=3.84(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=4.02\sim 4.06(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.11\sim 7.91(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

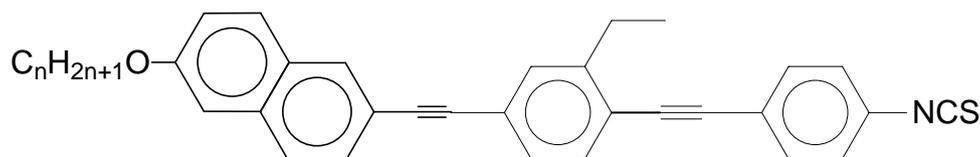
(13c) 產率：47.3%，mp=114.3~115.0°C。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.95\sim 1.00(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.13\sim 1.26(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.42\sim 1.58(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.85\sim 1.76(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=3.84(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $4.03\sim 4.07(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $7.09\sim 7.91(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

(13d) 產率：52.9%，mp=101.2~101.5°C。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.91\sim 0.95(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.13\sim 1.26(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.80\sim 1.83(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=3.82(\text{s}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=4.01\sim 4.05(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.18\sim 8.03(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

(14)



**2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-isocyanatobistola
ne (2-NTP(Et)TP-NCS)，**

2-Ethyl-{4-[2-(6-propoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-isocyanotobistolane (3-NTP(Et)TP-NCS),

2-Ethyl-{4-[2-(6-butoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-isocyanotobistolane (4-NTP(Et)TP-NCS),

and

2-Ethyl-{4-[2-(6-pentyloxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-isocyanotobistolane (5-NTP(Et)TP-NCS),

茲以 2-Ethyl-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]}-4'-isocyanotobistolane (2-NTP(Et)TP-(F)NCS) 為例，合成步驟如下：

首先取碳酸鈣(0.01g, 0.8mmol)溶於 2.0mL H₂O 及 1.5mL CHCl₃ 中，之後在冰浴下加入 Thiophosgene(0.01g, 0.8mmol)。再將 0.3g 4-(2-{4-[2-(6-ethoxy-2-naphthyl)-1-ethynyl]-2-ethylphenyl}-1-ethynyl) aniline (13a) 溶於 6mL CHCl₃ 中，加入上述溶液中，在 35°C 下加熱攪拌 1.5 小時。之後以 CH₂Cl₂ 稀釋，有基層以水及 1% HCl 溶液清洗，再以飽和食鹽水及 MgSO₄ 除水。最後利用矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液純化，可得一白色固體。

(2-NTP(Et)TP-NCS) 產率：76.3%。

¹H NMR(CDCl₃, ppm): δ=1.25~1.34(t, 3H, -CH₂CH₃), δ=1.30~1.50(t, 3H, -OCH₂CH₃), δ=2.84~2.92(q, 2H, -CH₂CH₃), δ=4.12~4.19(q, 2H, -OCH₂CH₃), δ=7.10~7.97(m, 13H, aromatic protons)

(3- NTP(Et)TP-NCS) 產率：84.8%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.06\sim 1.11(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.29\sim 1.34(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.84\sim 1.81(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.84\sim 2.91(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$, $\delta=4.02\sim 4.06(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.11\sim 7.91(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

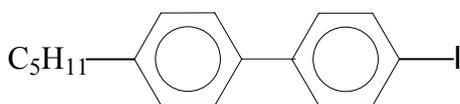
(4- NTP(Et)TP-NCS) 產率：85.7%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.95\sim 1.00(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.13\sim 1.26(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.42\sim 1.58(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.85\sim 1.76(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $4.03\sim 4.07(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $7.09\sim 7.91(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

(5- NTP(Et)TP-NCS) 產率：78.5%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.91\sim 0.95(\text{t}, 3\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.13\sim 1.26(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.40\sim 1.55(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)$, $\delta=1.80\sim 1.83(\text{m}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2\text{CH}_2)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=4.01\sim 4.05(\text{t}, 2\text{H}, -\text{OCH}_2-)$, $\delta=7.18\sim 8.03(\text{m}, 13\text{H}, \text{aromatic protons})$

(15)



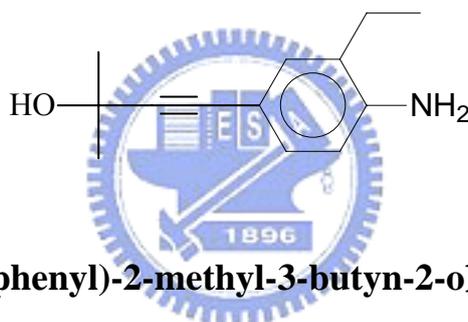
4-Pentyl-4'-iodobiphenyl (15) :

取 4-Propylbiphenyl (10.0g, 44.57 mmol)、Iodine (6.23g, 24.51 mmol)、 NaHCO_3 (18.03g, 0.214mol) 及 70mL 的水，置於 250mL 的圓

底瓶內，攪拌六小時。過濾後，以飽和 Na_2SO_3 水溶液及乙酸乙酯萃取，然後用飽和食鹽水、無水硫酸鎂除水。再以層析管柱分離，沖提液 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4，得一白色固體。產率：80%，mp = 104.9~105.4°C

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.78\sim 0.91(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_3)$, $\delta=1.23\sim 1.43(\text{m}, 4\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.45\sim 1.52(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.50\sim 2.55(\text{t}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$, $\delta=7.12\sim 7.63(\text{m}, 8\text{H}, \text{aromatic protons})$

(16)

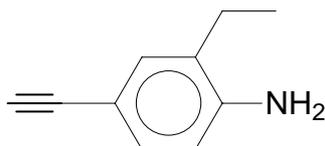


4-(4-Amino-2-ethylphenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (16) :

首先將 2-Bromo-4-ethylaniline (20g, 0.099mol)、250mL 的 Et_3N 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.7g, 0.001mol)、 PPh_3 (1.94g, 7.38mmol)、 CuI (0.76g, 4.0mmol)依序放入圓底瓶中，再以分液漏斗將 2-Methyl-3-butyn-2-ol (10.8g, 120.0mmol)慢慢滴入，通氮氣，反應溫度保持在 60°C，之後讓反應進行 8 小時。過濾之後，將有機溶劑抽掉，以乙酸乙酯、飽和氯化銨水溶液萃取，然後用飽和的食鹽水溶液及 MgSO_4 除水。最後藉由矽膠管柱層析法 Ethyl acetate : Hexane = 1:3 來進行純化，得一咖啡色液體，產率：70.0%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.17\sim 1.25(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.55(\text{s}, 6\text{H}, -\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH})$, $\delta=2.48\sim 2.54(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=3.72(\text{br}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=6.53\sim 6.80(\text{m}, 3\text{H}, \text{aromatic protons})$

(17)



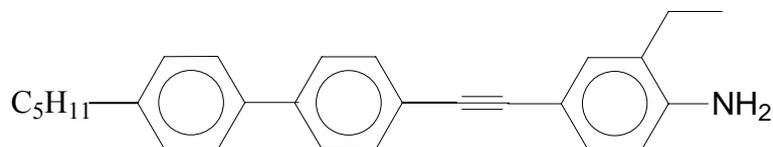
4-(1-Ethynyl)-2-ethylaniline (17) :

分別取 4-(4-Amino-2-ethylphenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol(16)

(15g, 73.10mmol)、KOH(5.32g, 95.03mmol)和 100ml 的 1,4-Dioxane 將其在圓底瓶中溶掉，通氮氣，並且將反應的溫度設定在 110°C，反應 5 小時再開始收反應。過濾之後以乙酸乙酯將產物洗到分液漏斗中，之後以飽和的食鹽水溶液對有機層中的水與 1,4-Dioxane 進行萃取，然後對水層做兩次反萃取後便以 MgSO_4 對有機溶液除水。最後，以矽膠管柱層析法純化，以正己烷為沖提液，得一黃色液體，產率：60.0%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=1.15\sim 1.20(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.99\sim 2.44(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=3.65(\text{s}, 1\text{H}, -\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})$, $\delta=3.72(\text{br}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=6.47\sim 7.11(\text{m}, 3\text{H}, \text{aromatic protons})$

(18)



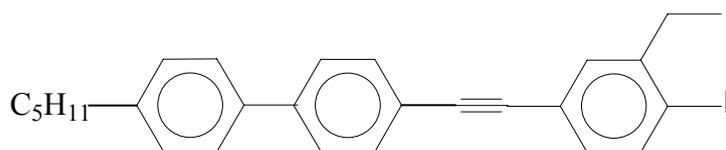
4-[2-(4-Pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline (18) :

將 4-(1-Ethynyl)-2-ethylaniline (2.74g, 18.84mmol)、約 150mL Et₃N、4-Pentyl-4'-iodobiphenyl (11) (6.0g, 17.13mmol)、Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.12g, 0.17mmol)、PPh₃(0.33g, 1.27mmol)、CuI(0.13g, 0.68mmol)放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性為 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4，得到一咖啡色固體的產物，產率：55.0%。

mp = 78.3 ~ 78.9°C

¹HNMR(CDCl₃, ppm): δ = 0.89 ~ 0.93 (t, 3H, -CH₂(CH₂)₃CH₃), δ = 1.25 ~ 1.30 (t, 3H, -CH₂CH₃), δ = 1.31 ~ 1.38 (m, 4H, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), δ = 1.63 ~ 1.67 (m, 2H, -CH₂CH₂-), δ = 2.61 ~ 2.67 (q, 2H, -CH₂CH₃), δ = 2.69 ~ 2.74 (t, 2H, -CH₂-), δ = 4.04 (br, 2H, -NH₂), δ = 7.13 ~ 7.75 (m, 11H, aromatic protons)

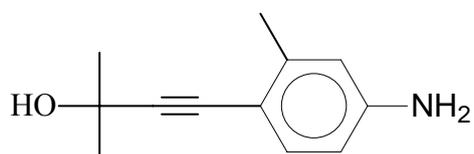
(19)



1-Iodo2-ethyl-4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]benzene (19) :

將 4-[2-(4-Pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-2-ethylaniline(18) (2.5g, 5.23mmol) 以 25mL 的 THF 溶解，在冰浴下加入 16mL (35%) 濃鹽酸，經過 10 分鐘後，再慢慢滴入事先準備好的亞硝酸水溶液(1.14g NaNO₂ in 4 mL H₂O)，冰浴下攪拌 10 分鐘後，再加入碘化鉀水溶液(2.7g KI in 16.5mL H₂O)，全程需注意控制溫度在 0°C~5°C 之間。再冰浴下攪拌 2~3 小時。最後以乙醚稀釋，再用飽和硫代硫酸鈉水溶液、蒸餾水及飽和食鹽水清洗，MgSO₄。利用矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液來進行最後的純化，得一淡黃色固體，產率:27.2%，mp=97.3~97.9°C。
¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.87~0.91(t,3H,-CH₂(CH₂)₃CH₃),δ=1.19~1.24(t,3H,-CH₂CH₃),δ=1.28~1.35(m,4H,-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃),δ=1.61~1.66(m,2H,-CH₂CH₂-),δ=2.61~2.66(q,2H,-CH₂CH₃),δ=2.70~2.75(t,2H,-CH₂-),δ=7.01~7.79(m,11H,aromatic protons)

(20)



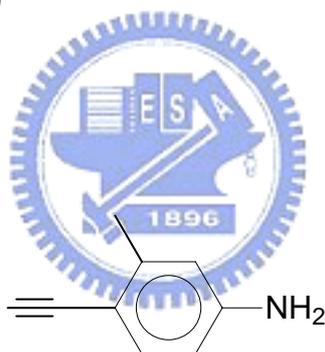
4-(4-Amino-2-methylphenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (20) :

首先將 4-Bromo-3-methylaniline(15g, 0.064mol)、60ml 的 Et₃N、Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.8g, 0.001mol)、PPh₃(1.0g, 0.004mol)、CuI(1.0g,

0.005mol)依序放入圓底瓶中，再以分液漏斗將 2-Methyl-3-butyn-2-ol (8.0g, 0.094mol)慢慢滴入，通氮氣，反應溫度保持在 40℃，之後讓反應進行 8 小時。過濾之後，將有機溶劑抽掉，以乙酸乙酯、飽和氯化銨水溶液萃取，然後用飽和的食鹽水溶液及 MgSO₄除水。最後藉由矽膠管柱層析法 Ethyl acetate : Hexane = 1:4 來進行純化，得一黃色液體，產率:80.0%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =1.17~1.25(t,3H,-CH₂CH₃), δ =3.15(s,1H,-CH₃), δ =3.72(br,2H,-NH₂), δ =6.45~6.50(m,2H,aromatic protons), δ =7.24 ~ 7.27 (d,1H, aromatic protons)

(21)



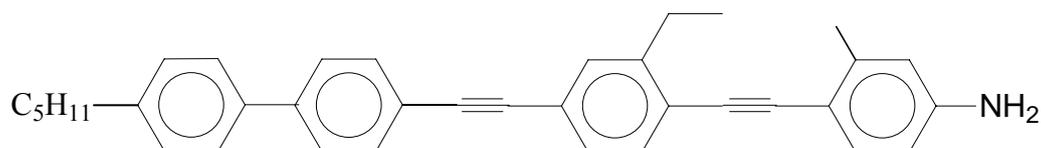
4-(1-Ethynyl)-3-methylaniline (21) :

首先取 4-(4-Amino-2-methylphenyl)-2-methyl-3-butyn-2-ol (20) (10g, 0.052mol)、KOH(6.9g, 0.1mol)和 70ml 的 1,4-Dioxane 將其放在圓底瓶中，通氮氣，並且將反應的溫度設定在 110℃，反應 5 小時。過濾之後以乙酸乙酯將產物洗到分液漏斗中，之後以飽和的食鹽水溶液對有機層中的水與 1,4-Dioxane 進行萃取，然後對水層做兩次反萃取後便以 MgSO₄對有機溶液除水。最後，藉由矽膠管柱層析法以

正己烷為沖提液，得一黃色液體，產率:84.0%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=3.15(\text{s}, 1\text{H}, -\text{CH}_3)$, $\delta=3.72(\text{br}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=6.45\sim 6.50(\text{m}, 2\text{H}, \text{aromatic protons})$, $\delta=7.24\sim 7.27(\text{d}, 1\text{H}, \text{aromatic protons})$

(22)



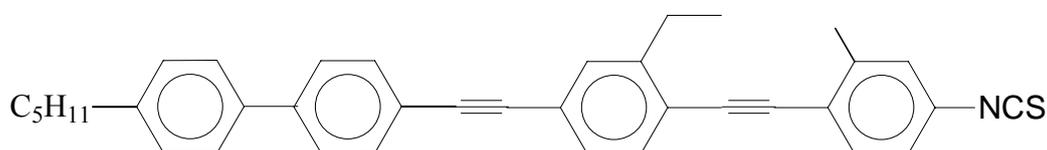
2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethynyl } -2'-methyl

-4'-aminobistoluene (22) :

將產物 (15)(2g, 4.18mmol)、約 50mL 的 Et_3N 、4-(1-Ethynyl)-3-methylaniline (0.6g, 4.6mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.03g, 0.042mmol)、 PPh_3 (0.034g, 0.127mmol)、 CuI (0.081g, 0.31mmol) 放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C 。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性為 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4，最後得到咖啡色固體，產率:55.8%， $\text{mp}=111.7\sim 112.3^\circ\text{C}$

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.88\sim 0.93(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.25\sim 1.37(\text{m}, 7\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=1.63\sim 1.68(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.17(\text{s}, 1\text{H}, -\text{CH}_3)$, $\delta=2.62\sim 2.67(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.84\sim 2.92(\text{t}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$, $\delta=3.79(\text{br}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=7.01\sim 7.79(\text{m}, 14\text{H}, \text{aromatic protons})$

(23)

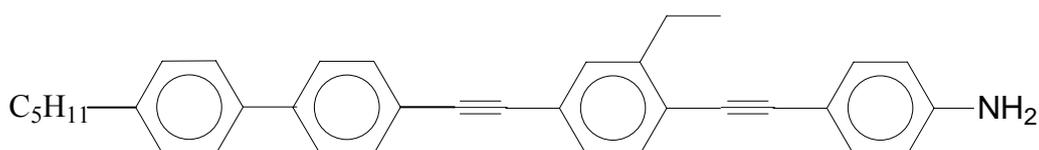


**2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethyny } -2'-methyl
-4'-isocyanatobistolane (5-BTP(Et)TP-(M)NCS) :**

首先取碳酸鈣(0.49g, 4.26mmol)溶 15ml H₂O 及 8mL CHCl₃ 中，之後在冰浴下加入 Thiophosgene(0.34g, 3.41mmol)。再將 1.35g (2.80mmol) 的化合物 (22) 溶於 15mL CHCl₃ 中，加入上述溶液中，在 35°C 下加熱攪拌 1.5 小時。之後以 CH₂Cl₂ 稀釋，有基層以水及 1 %HCL 溶液清洗，再以飽和食鹽水及 MgSO₄ 除水。最後利用矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液純化，可得一白色固體，產率:60.0%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =0.88~0.93(t,3H,-CH₂(CH₂)₃CH₃), δ =1.25~1.37(m,7H,-CH₂CH₃,-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), δ =1.63~1.68(m,2H,-CH₂CH₂-), δ =2.34(s,1H,-CH₃), δ =2.62~2.67(q,2H,-CH₂CH₃), δ =2.84~2.92(t,2H,-CH₂-), δ =7.17~7.59(m,14H,aromatic protons)

(24)



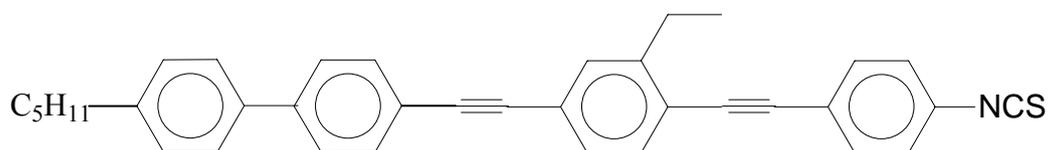
2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethyny } -4'-amino

bistolane (24) :

將產物(15)(2g, 4.18mmol)、約 50mL 的 Et₃N、產物(12)(0.56g, 4.6mmol)、 Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.03g, 0.042mmol)、 PPh₃(0.034g, 0.127mmol)、 CuI(0.081g, 0.31mmol)放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性為 Ethyl acetate : Hexane=1 : 4，得一黃色液體，產率:43.0%。

¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =0.88~0.93(t,3H,-CH₂(CH₂)₃CH₃), δ =1.25~1.37(m,7H,-CH₂CH₃,-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), δ =1.54~1.65(m,2H,-CH₂CH₂-), δ =2.62~2.67(q,2H,-CH₂CH₃), δ =2.84~2.89(t,2H,-CH₂-), δ =3.78(br,2H,-NH₂), δ =7.20~7.59(m,15H,aromatic protons)

(25)



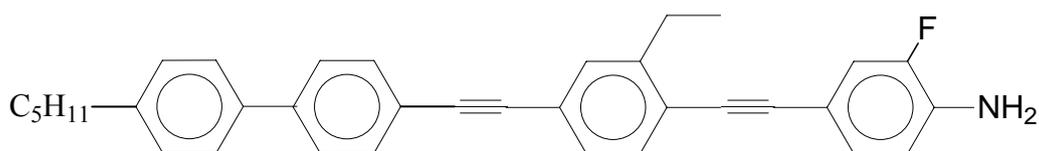
2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethyny } -4'-isocyanato

bistolane (5-BTP(Et)TP-NCS)

首先取碳酸鈣(0.49g, 4.26mmol)溶 15mL H₂O 及 8mL CHCl₃ 中，之後在冰浴下加入 Thiophosgene(0.34g, 3.41mmol)。再將 1.5g (2.80mmol) 的化合物(24) 溶於 15mL CHCl₃ 中，加入上述溶液中，在 35°C 下加熱攪拌 1.5 小時。之後以 CH₂Cl₂ 稀釋，有基層以水及 1 %HCL 溶液清洗，再以飽和食鹽水及 MgSO₄ 除水。最後利用矽膠管柱層析法以正己烷為沖提液純化，可得一白色固體，產率:78.0%

¹HNMR(CDCl₃,ppm):δ=0.88~0.93(t,3H,-CH₂(CH₂)₃CH₃),δ=1.25~1.37(m,7H,-CH₂CH₃,-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃),δ=1.54~1.65(m,2H,-CH₂CH₂-),δ=2.62~2.67(q,2H,-CH₂CH₃),δ=2.84~2.89(t,2H,-CH₂-),δ=7.20~7.59(m,15H,aromatic protons)

(26)



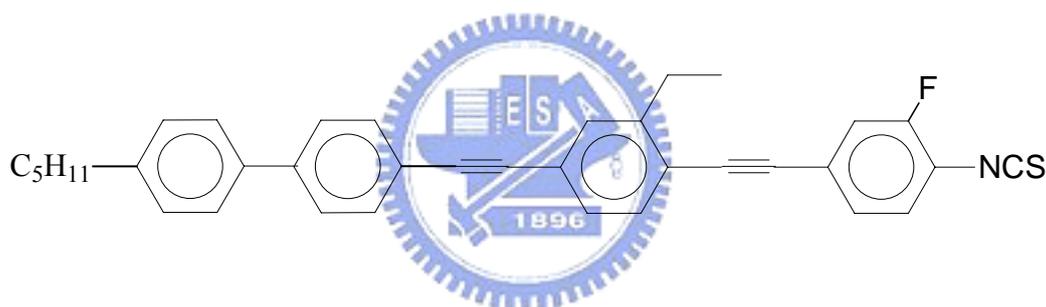
2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethynyl } -2'-fluoro-4'-aminobiphenyl (26) :

將產物(15)(2g, 4.18mmol)、約 50ml 的 Et₃N、產物(8)(0.6g, 4.6mmol)、 Pd(PPh₃)₂Cl₂(0.03g, 0.042mmol)、 PPh₃(0.034g, 0.127mmol)、CuI(0.081g, 0.31mmol)放到圓底瓶中，通氮氣，反應

的溫度設定 40°C。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液 Ethyl acetate : Hexane = 1:4，得一黃色液體，產率:53.0%

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.81\sim 0.85(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.16\sim 1.29(\text{m}, 7\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.56\sim 1.60(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.43\sim 2.60(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.75\sim 2.89(\text{t}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$, $\delta=3.72(\text{br}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=7.05\sim 7.51(\text{m}, 14\text{H}, \text{aromatic protons})$

(27)



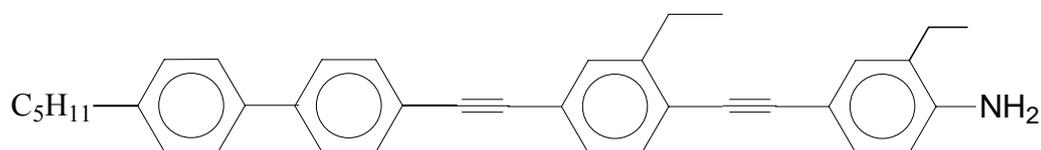
**2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethynyl } -2'-fluoro
-4'-isocyanatobistolane (5-BTP(Et)TP-(F)NCS) :**

取碳酸鈣(0.49g, 4.26mmol)溶 15mL H_2O 及 8mL CHCl_3 中，之後在冰浴下加入 Thiophosgene(0.34g, 3.41mmol)。再將 1.25g (2.80mmol) 的化合物(26)溶於 15mL CHCl_3 中，加入上述溶液中。作法與步驟(20)相同。得一白色粉末固體。產率：76.0%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.81\sim 0.85(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.16\sim 1.29(\text{m}, 7\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=1.56\sim 1.60(\text{m}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_2-)$, $\delta=2.43\sim 2.60(\text{q}, 2\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.75\sim 2.89(\text{t}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$, $\delta=7.05\sim 7.51(\text{m}, 14\text{H}$

,aromatic protons)

(28)

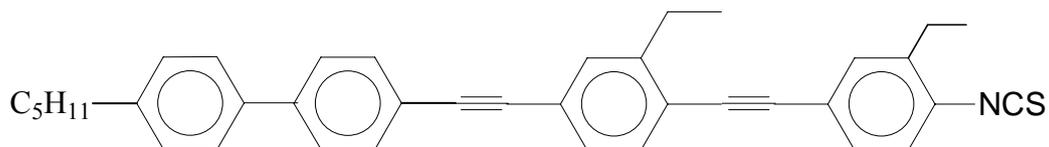


2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethyny } -2'-ethyl-4'-aminobistolane (28) :

將產物(15)(2g, 4.18mmol)、約 50ml 的 Et_3N 、產物(17)(0.57g, 4.6mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.03g, 0.042mmol)、 PPh_3 (0.034g, 0.127mmol)、 CuI (0.081g, 0.31mmol)放到圓底瓶中，通氮氣，反應的溫度設定 40°C 。實驗步驟與步驟(2)相同。最後，以矽膠管柱層析法純化，沖提液的極性 Ethyl acetate : Hexane = 1 : 4，得一褐色液體，產率:56.0%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm})$: $\delta=0.88\sim 0.92(\text{t}, 3\text{H}, -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.24\sim 1.36(\text{m}, 9\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3, -\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)$, $\delta=1.63\sim 1.68(\text{m}, 3\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.61\sim 2.76(\text{m}, 4\text{H}, -\text{CH}_2\text{CH}_3)$, $\delta=2.83\sim 2.91(\text{t}, 2\text{H}, -\text{CH}_2-)$, $\delta=3.77(\text{br}, 2\text{H}, -\text{NH}_2)$, $\delta=7.16\sim 7.60(\text{m}, 14\text{H}, \text{aromatic protons})$

(29)

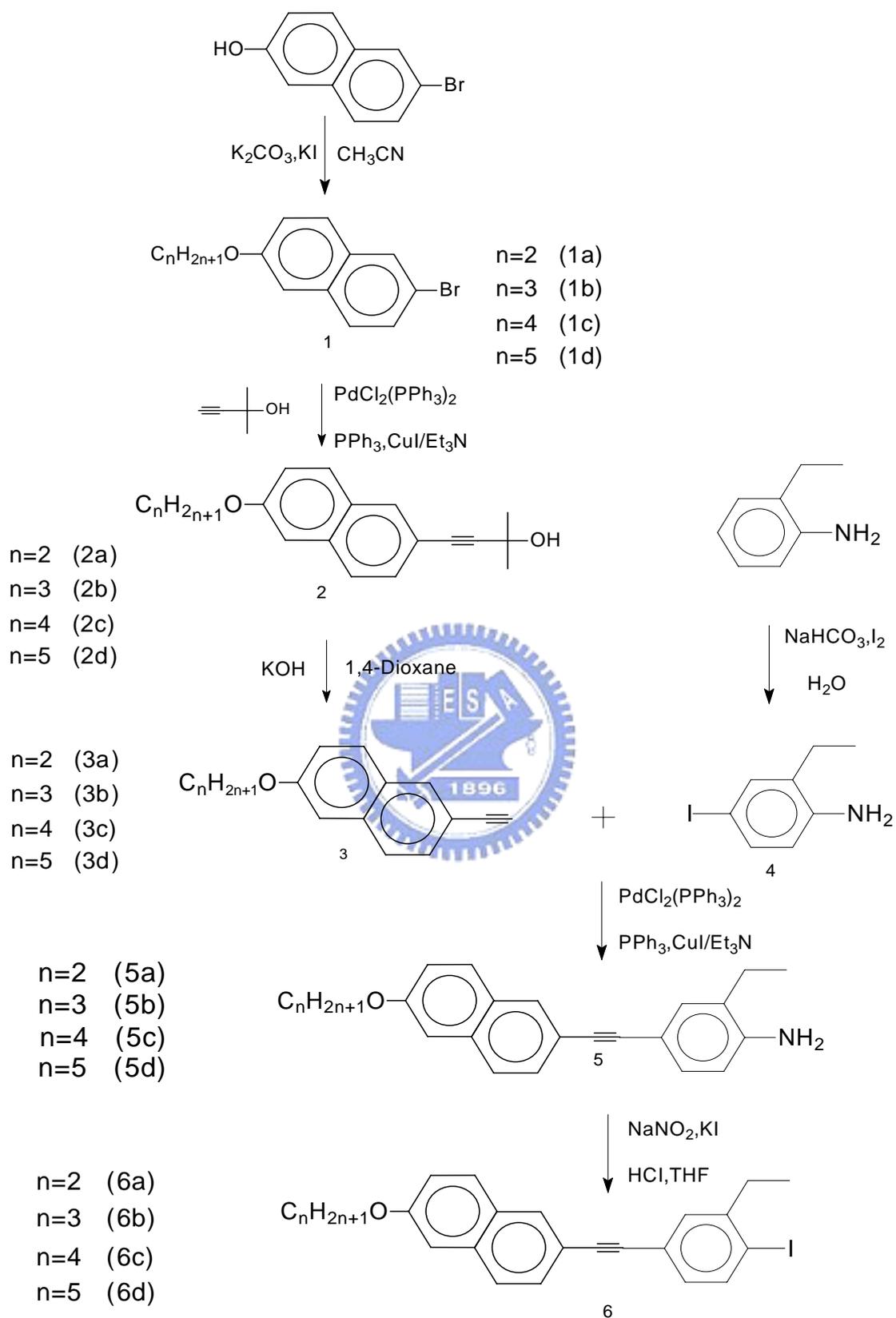


2-ethyl- { 4-[2-(4-pentylbiphenyl)-1-ethynyl]-1-ethynyl } -2'-ethyl

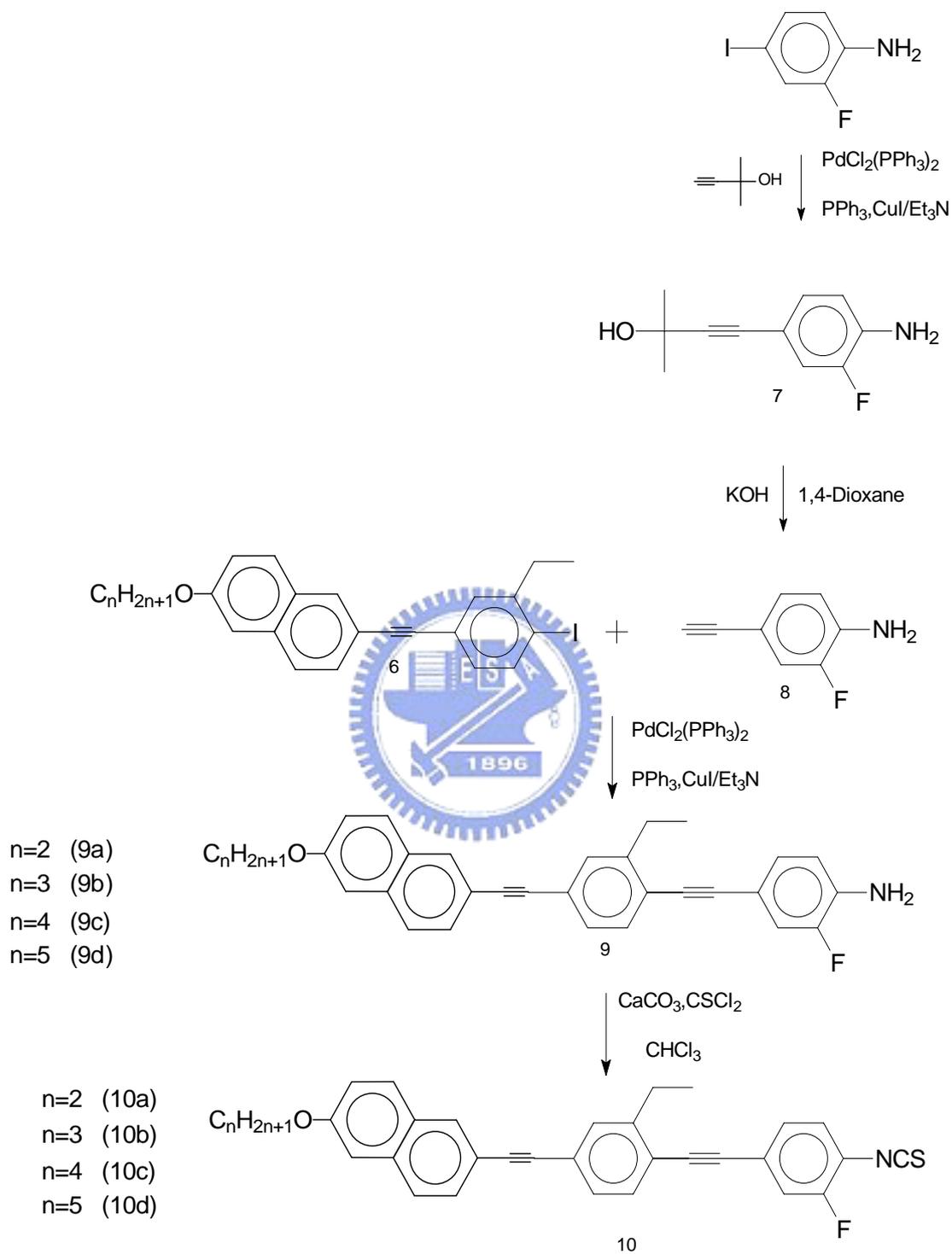
-4'-isocyanatobistoluene (5-BTP(Et)TP-(E)NCS) :

步驟與(23)相同，取碳酸鈣(0.49g, 4.26mmol)溶 15mL H₂O 及 8mL CHCl₃ 中，之後在冰浴下加入 Thiophosgene(0.34g, 3.41mmol)。再將 1.0g (2.6mmol) 的化合物 (28) 溶於 15mL CHCl₃ 中。得一白色固體，產率：73.0%。

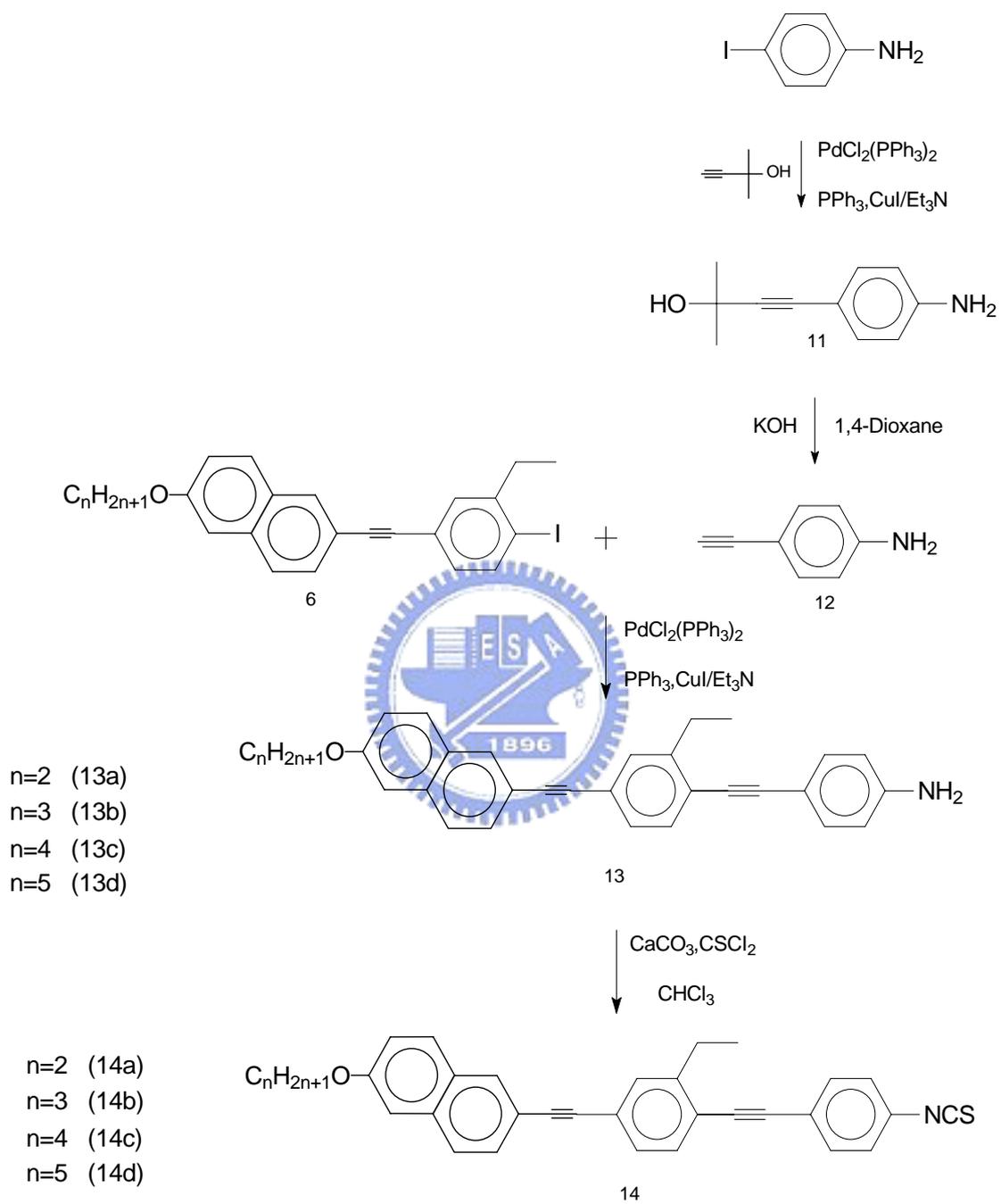
¹HNMR(CDCl₃,ppm): δ =0.88~0.92(t,3H,-CH₂(CH₂)₃CH₃), δ =1.24~1.36(m,9H,-CH₂CH₃,-CH₂(CH₂)₃CH₃), δ =1.63~1.68(m,3H,-CH₂CH₃), δ =2.61~2.76(m,4H,-CH₂CH₃), δ =2.83~2.91(t,2H,-CH₂-), δ =7.16~7.60(m,14H, aromatic protons)



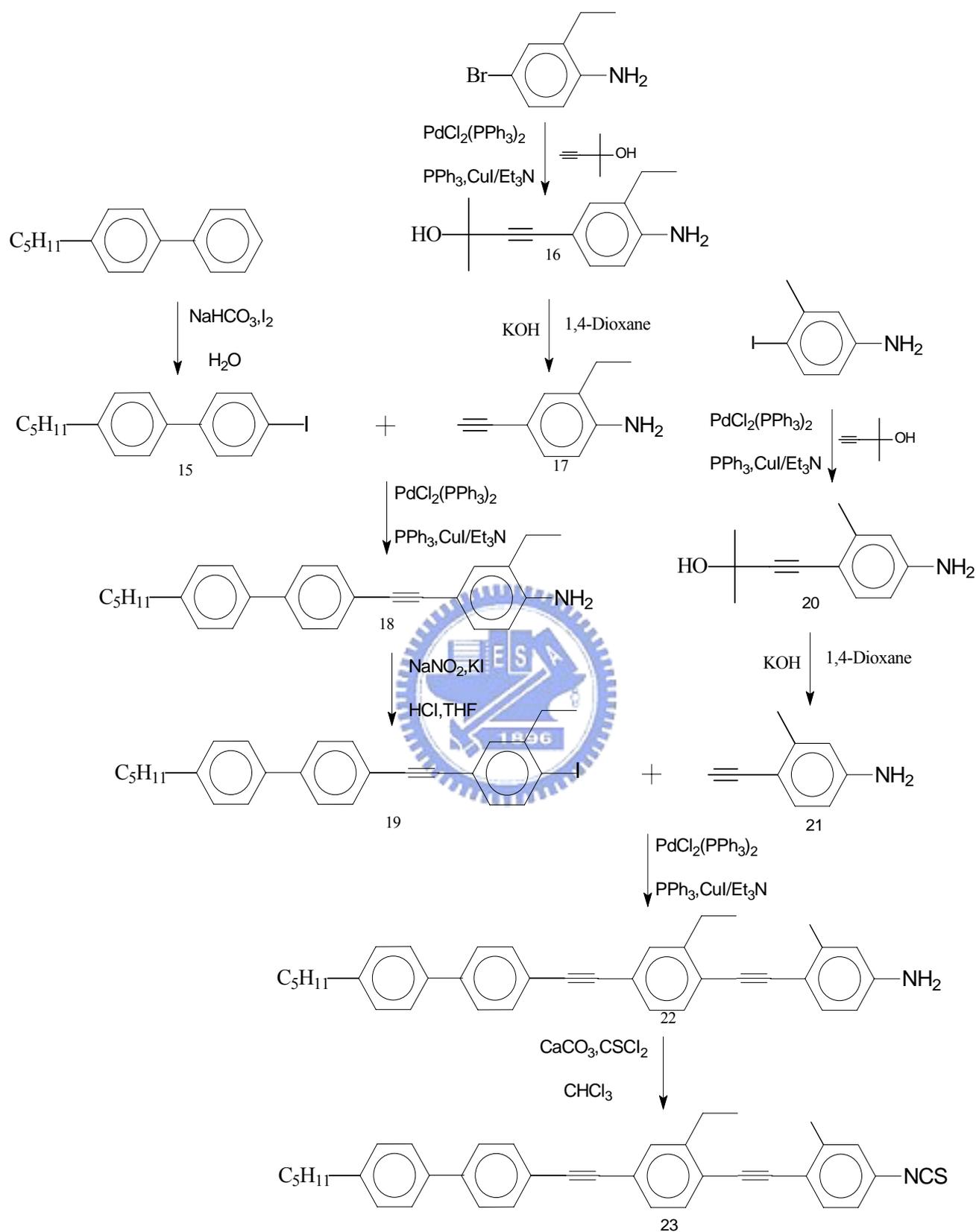
Scheme 1. : Synthesis of compound 6a~6d



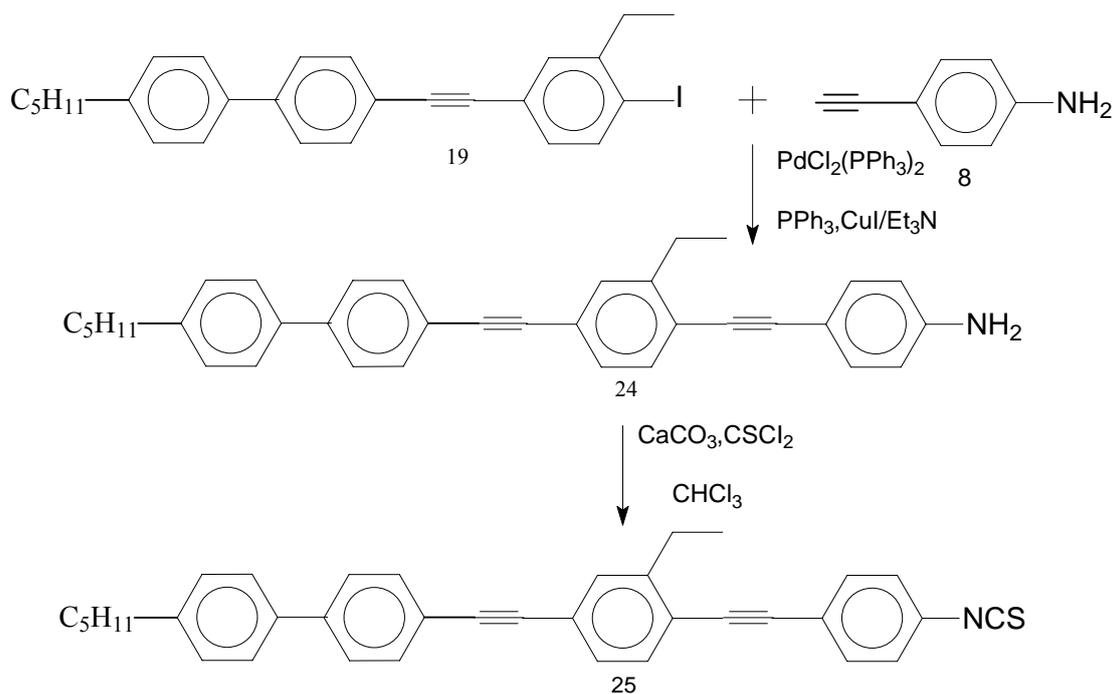
Scheme2. : Synthesis of **n-NTP(Et)TP-(F)NCS** liquid crystals



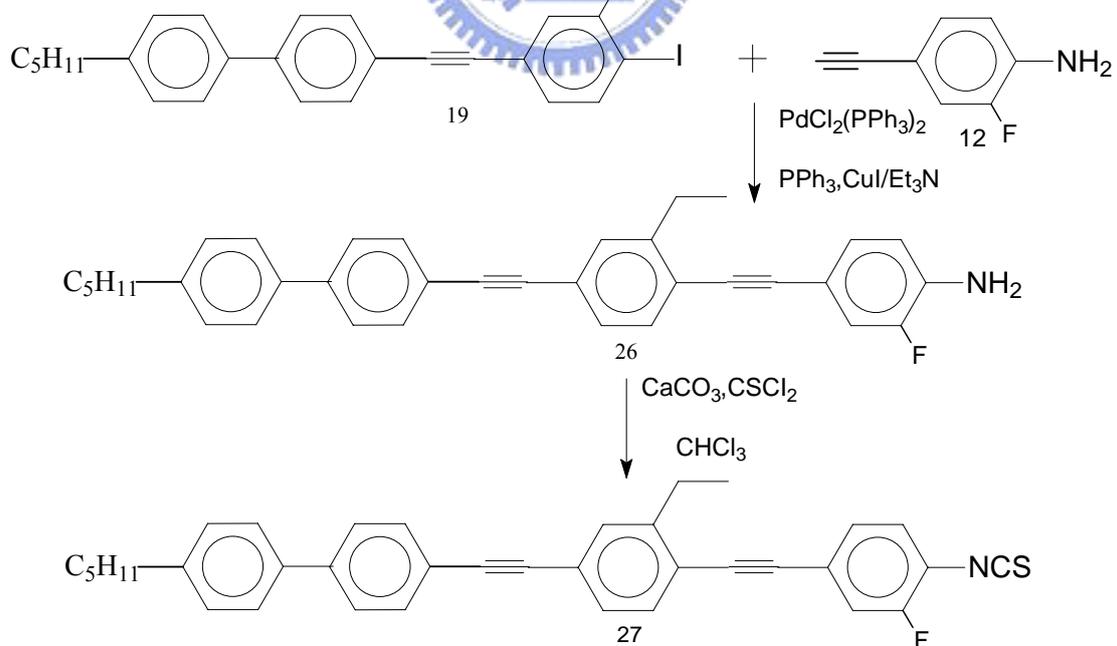
Scheme3. : Synthesis of **n-NTP(Et)TP-NCS** liquid crystals



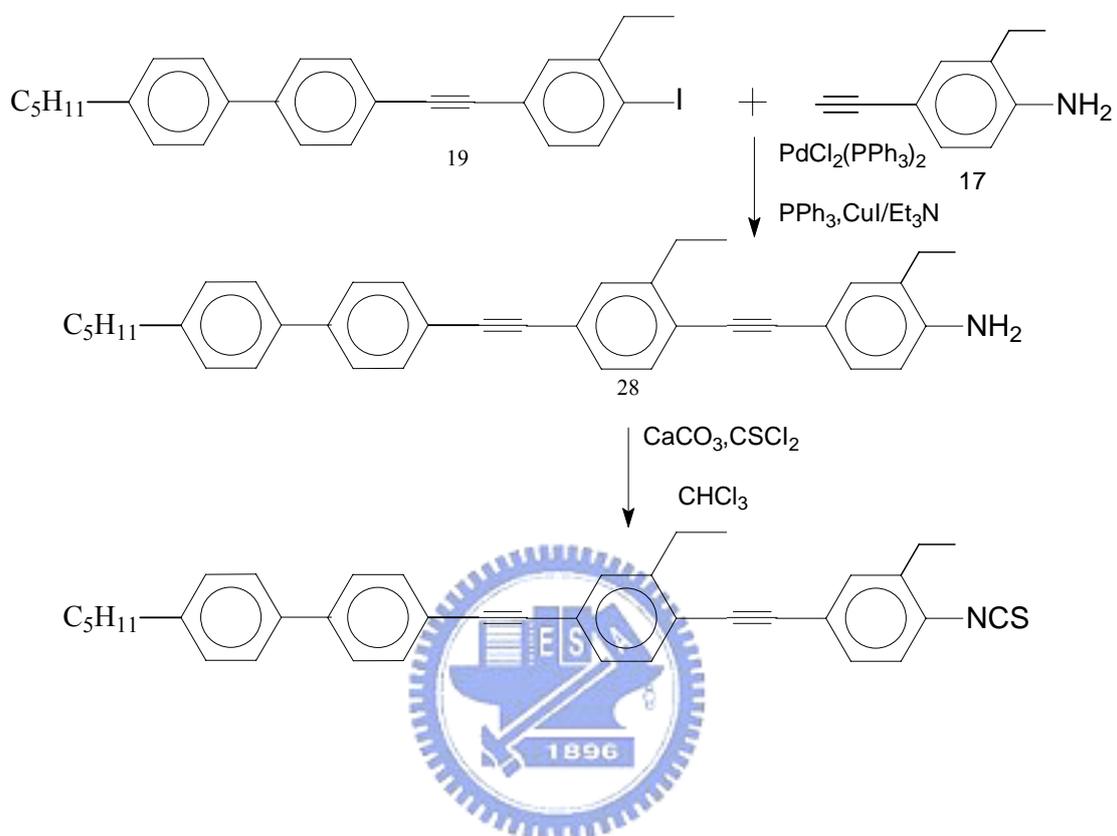
Scheme4. : Synthesis of **5-BTP(Et)TP-(M)NCS** liquid crystal



Scheme5. : Synthesis of **5-BTP(Et)TP-NCS** liquid crystal



Scheme6. : Synthesis of **5-BTP(Et)TP-(F)NCS** liquid crystal

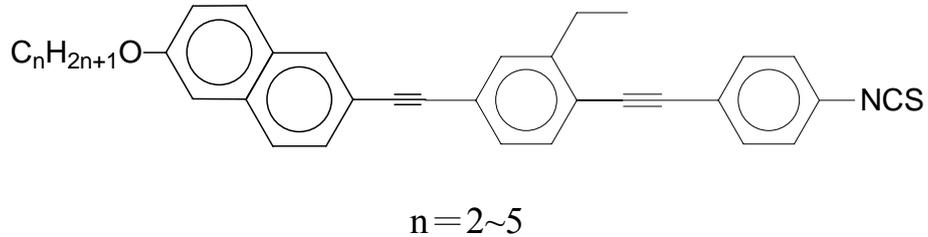


Scheme7. : Synthesis of **5-BTP(Et)T-(E)NCS** liquid crystal

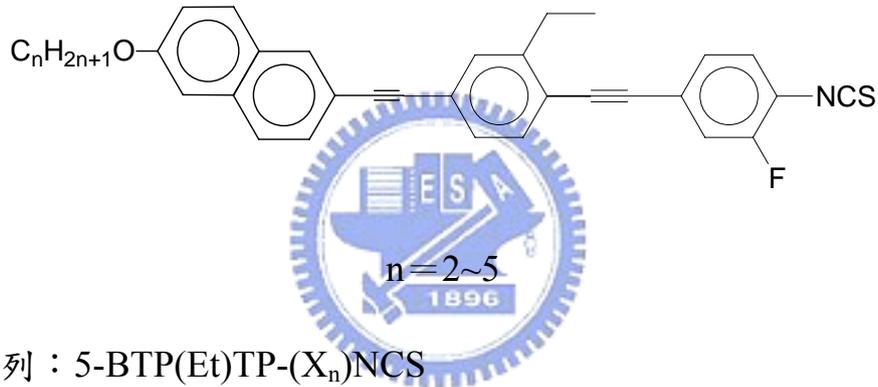
第三章 結果與討論

本實驗合成三個系列的化合物，其結構如下：

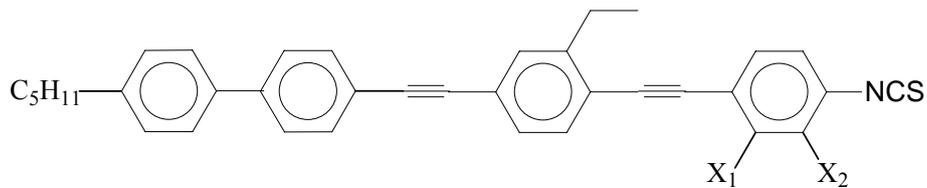
第一系列：n-NTP(Et)TP-NCS



第二系列：n-NTP(Et)TP-(F)NCS



第三系列：5-BTP(Et)TP-(X_n)NCS



化合物說明如下：

n 代表左側長碳鏈數目；N 代表 Naphthalene；T 代表三鍵；P 代表苯環；Et 代表側邊取代基為乙基；F 代表末端側邊取代基為氟原子；NCS 代表末端異硫氰基。X₁ 及 X₂ 代表第三系列末端基不同的取代

基， $X_1 = -CH_3$ （以 M 標示）， $X_2 = H$ or F or $-C_2H_5$ （以 E 標示）。

3.1 三系列液晶 n-NTP(Et)TP-NCS、n-NTP(Et)TP-(F)NC 及 5-BTP(Et)TP-(X_n)NCS 之合成

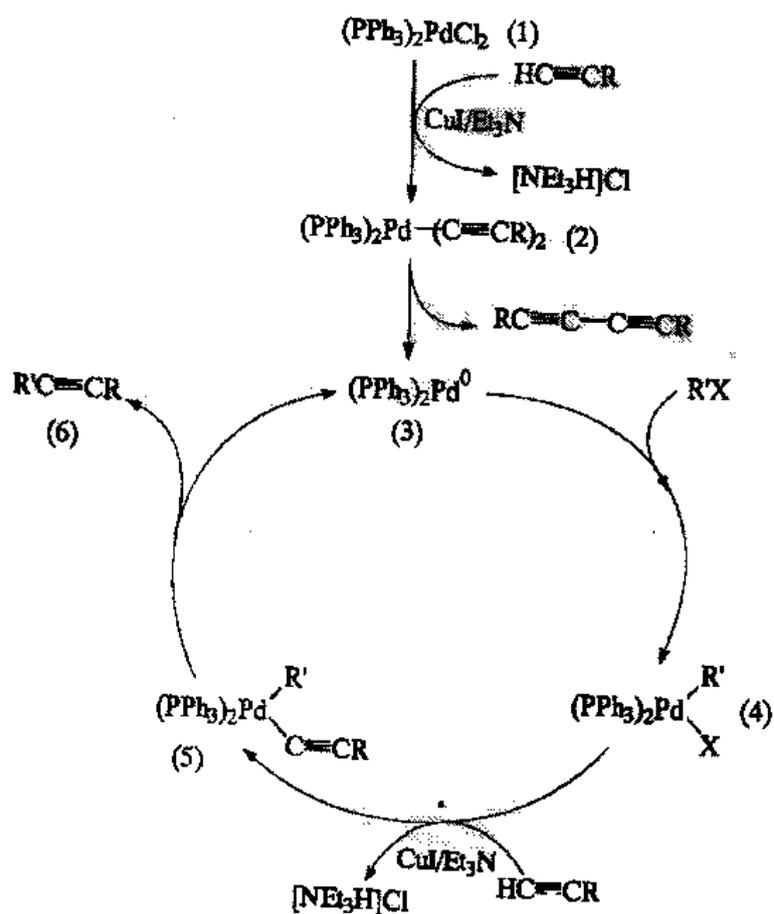
此三系列液晶的合成，因合成的步驟都有六、七步之多，故在產率上就要特別注意，從第一步到最後一步，希望至少都有六成以上的產率，如此在量的部份才會充足。以下是對其中幾種反應所必須注意的事項加以討論。

第一個是如步驟(2)及步驟(5)的三鍵聚合反應。這個反應是整個分子一個主要反應，產率的問題也要特別注意。從放入起始物開始，整個過程都需全程通入 N_2 氣體，因 $PdCl_2(PPh_3)_2$ 會變質成 0 價的 Pd^0 ，這樣就沒有催化效果，產率自然就不高。另外，其他兩種催化劑， PPh_3 及 CuI 也都有加入的順序，不可混亂。還有在溫度的控制上也要注意，因不管是苯環上的 -I 或者是 -Br，溫度過高都會先離去，如此就無法將三鍵有效的連接到苯環上。這些都是在 Cadiot-ChodKiewicz 偶合反應時需要住意的地方。

第二個是如反應 (3) 的脫丙酮反應。化合物 (2) 是在鹼性條件下失去一個丙酮結構生成末端炔與丙酮分子，在反應中以水分管移除生成的丙酮可增加反應速率與產率。在萃取過程中由於 1,4-Dioxane 與

水可以互溶，在酸化後加入大量的水，在以有機溶劑萃取產物，可有效的收集到反應粗產物。

最後是如反應(6)的碘化反應，這個反應是將-NH₂官能基換成-I官能基。需要特別留心的地方是溫度的控制，全程須控溫在 0°C~5°C 之間，故必要時，要將少許的冰塊丟入反應槽中，吸收加入反應物時所大量生成的熱量。



R=H, C₆H₅, CH₂OH R'= aryl, alkenyl, pyridyl

圖 3-1 Cadiot-Chodkiewicz 偶合反應機制

3.2 第一系列化合物 n-NTP(Et)TP-NCS 之液晶相溫度探討

表 3-1 化合物 NTP(Et)TP-NCS 相轉移溫度及相變化焓值

Compound	Transition temperature /°C	and ($\Delta H, Kcal/mol$)	
		<u>Heating</u>	<u>Cooling</u>
2-NTP(Et)TP-NCS		<u>K 154.1(2.85) N 278.1(0.01) I</u> I 274.9(--)	N 114.5(-0.71) K
3-NTP(Et)TP-NCS		<u>K 137.9(4.25) N 279.5(0.2) I</u> I 274.9(--)	N 137.1(--)
4-NTP(Et)TP-NCS		<u>K 157.0(1.96) N 266.1(--)</u> I 247.7(--)	N 104.0(--)
5- NTP(Et)TP-NCS		<u>K 119.9(2.0) N 187.2 (--)</u> I 160.8 (--)	N 60.5 (--)

表 3-1 列出第一系列化合物 n-NTP(Et)TP-NCS 之相轉移溫度及熱焓值，由表中結果發現：本系列化合物的熔點在 119.9°C~157°C 之間，以 4-NTP(Et)TP-NCS 最高，而 5-NTP(Et)TP-NCS 最低；澄清點在 187.2°C~279.5°C 之間，以 3-NTP(Et)TP-NCS 最高，5-NTP(Et)TP-NCS 最低；液晶相範圍可達 67.3°C~124°C，以 3-NTP(Et)TP-NCS 最寬，而 5-NTP(Et)TP-NCS 最窄；化合物融解熱焓值皆不高，大都在 2~4 Kcal/mol 左右。本系列的化合物皆為雙向變之向列型液晶相，升溫或降溫皆可觀測到液晶相，為液晶項相當穩定的化合物。圖 3-1 是以

澄清點及熔點對碳數作圖，可發現隨著碳數的增加，熔點及澄清點皆跟著下降，且碳數越長，下滑程度越大；而澄清點下降的程度又比熔點程度大，故整個系列的液晶相範圍，跟碳數的增長成反比，碳數越長者，液晶相範圍越短。而在熔點方面，可觀察到奇偶效應，澄清點則較不明顯。

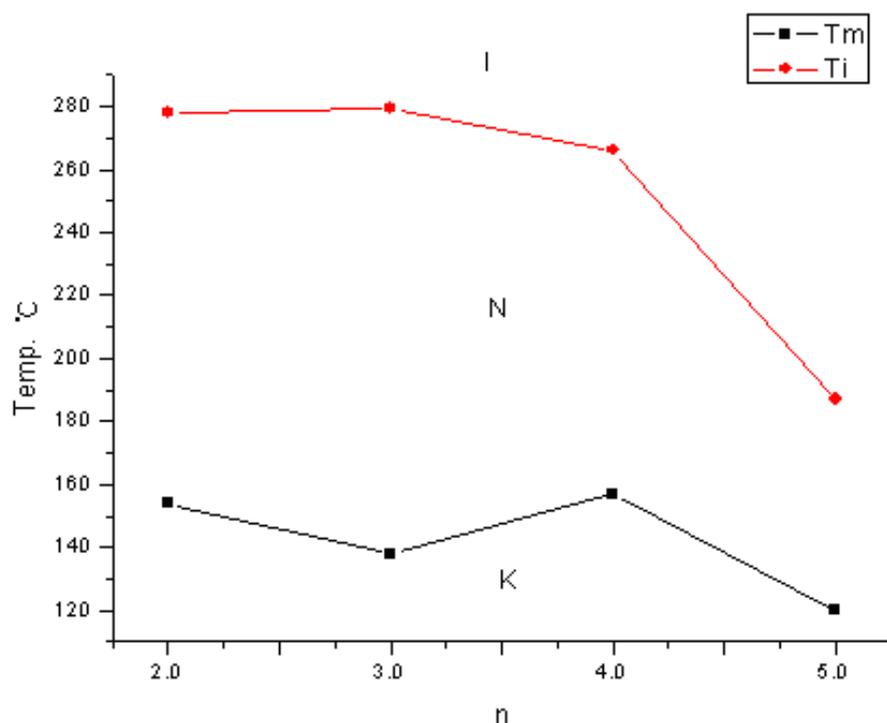


圖 3-2 第一系列化合物相轉移溫度(升溫)對末端烷基碳數關係圖

3.3 第二系列化合物 n-NTP(Et)TP-(F)NCS 之液晶相溫度探討

表 3-2 化合物 n-NTP(Et)TP-(F)NCS 相轉移溫度及相變化焓值

Compound	Transition temperature /°C and ($\Delta H, Kcal/mol$)	
	<u>Heating</u>	<u>Cooling</u>
2-NTP(Et)TP-(F)NCS	<u>K 153.9(8.66) N 283.6(0.36) I</u> I 282.8(--) N 144.6(-5.94) K	
3-NTP(Et)TP-(F)NCS	<u>K 144.4(2.78) N 277.7 (--)</u> I I 268.4(--) N 125.8(-2.73) K	
4-NTP(Et)TP-(F)NCS	<u>K 135.3(2.32) N 259.0 (--)</u> I I 255.3 (--) N 78.9(-0.26) K	
5-NTP(Et)TP-(F)NCS	<u>K 122.3(3.32) N 237.3 (0.13)</u> I I 235.0 (--) N 72.8 (-2.01) I	

表 3-2 列出第二系列化合物 n-NTP(Et)TP-(F)NCS 之相轉移溫度及熱焓值，由表中結果發現：本系列化合物的熔點在 122.3°C~153.9°C 之間，以 2-NTP(Et)TP-(F)NCS 最高，而 5-NTP(Et)TP-(F)NCS 最低；澄清點在 237.3°C~283.6°C 之間，以 2-NTP(Et)TP-(F)NCS 最高，5-NTP(Et)TP-(F)NCS 最低；液晶相範圍可達 115.0°C~133.3°C，以 3-NTP(Et)TP-(F)NCS 最寬，而 5-NTP(Et)TP-(F)NCS 最窄，但整體表現，比第一系列略長；化合物融解熱焓值除了 2-NTP(Et)TP-(F)NCS 之外，其他三個化合物都不高。本系列的化合物皆為雙向變之純向列型

液晶相。圖 3-2 是以澄清點及熔點對碳數作圖，可發現與第一系列同樣的情況，隨著碳數的增加，而逐漸降低。另外，當碳數增加到 4 跟 5，會有 supercooling 的現象發生，大約都在 50°C 左右，同樣的現象，在第一系列也可發現；應該是碳鏈的加大，使得碳鏈擺動的幅度也變大，增加了晶體堆疊時的困難度所致。而在側面導入一個氟原子後，熔點及澄清點卻沒有明顯的下降，主要是因為兩個系列在中間的苯環上皆有一個乙基，已經將分子間距離拉大，故再增加一個氟原子於側面，效果就不如預期。

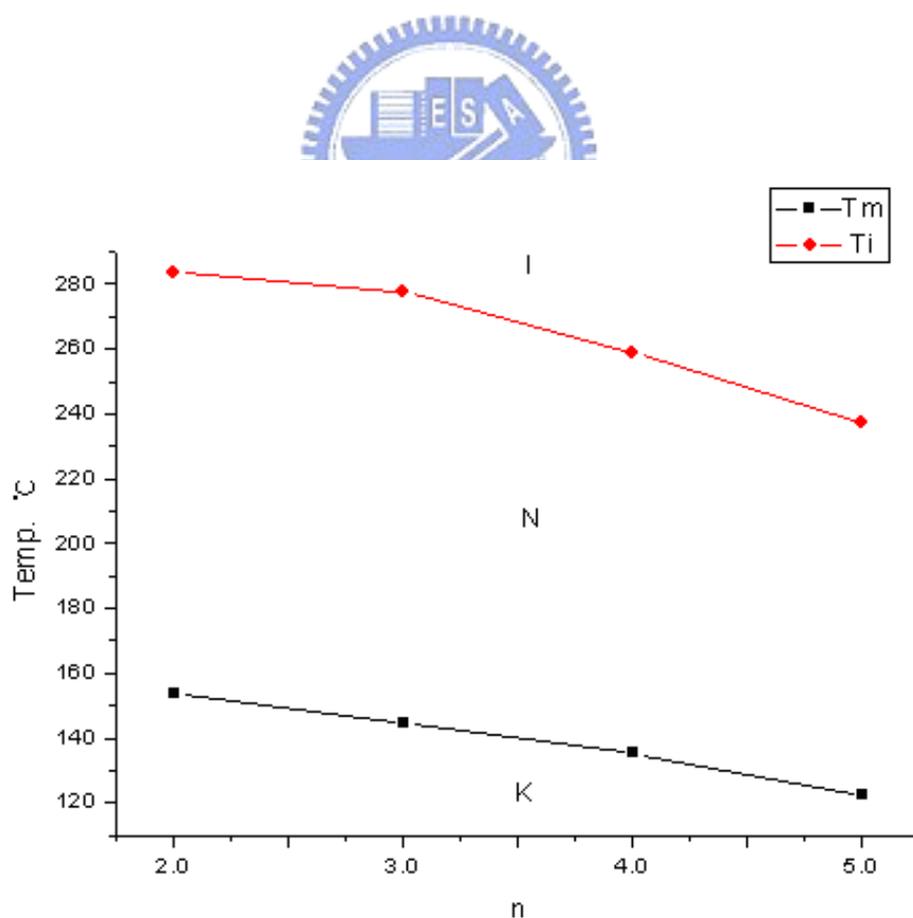


圖 3-3 第二系列化合物相轉移溫度(升溫)對末端烷基碳數關係圖

3.4 第三系列化合物 5-BTP(Et)TP-(X_n)NCS 之液晶相溫度探討

表 3-3 化合物 5-BTP(Et)TP-(X_n)NCS 相轉移溫度及相變化焓值

Compound	Transition temperature /°C and (ΔH,Kcal/mol)	
	Heating	Cooling
5-BTP(Et)TP-(M)NCS	<u>K 114.7(5.43) N 241.2(0.27) I</u> I 232.7(--) N 62.15(-4.38) K	
5-BTP(Et)TP-NCS	<u>K 115.9(1.47) N 241.1 (0.39) I</u> I 223.0(--) N 89.69(-1.96) K	
5-BTP(Et)TP-(F)NCS	<u>K 108.4(1.39) N 241.1 (0.29) I</u> I 233.2 (--) N 62.51(-1.26) K	
5-BTP(Et)TP-(E)NCS	<u>K₁ 40.7(0.16) K₂ 78.4 (0.46) N 219.9(0.12)^a</u> I 218.4 (-0.14) N 34.6 (-0.19) K	

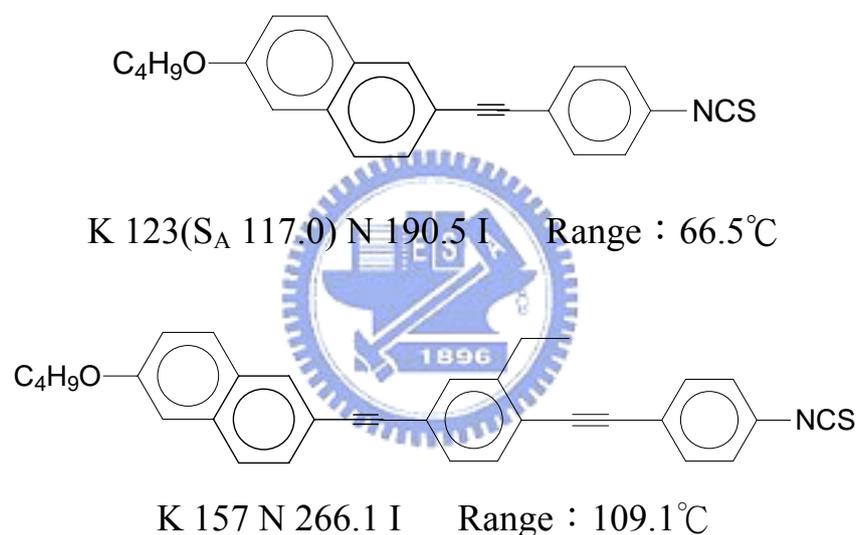
a : K₁代表第一種結晶態；K₂代表第二種結晶態

在第三系列中，將 Naphthalene 換成 biphenyl，且在末端側面取代基部份增加了甲基及乙基兩種，而長碳鏈部份，則固定為 5 個碳數。在這個系列裡，熔點在 78.4°C~115.9°C 之間，以 5-BTP(Et)TP-(E)NCS 最低，5-BTP(Et)TP-NCS 最高。澄清點在 219.9°C~241.2°C 之間，最高與最低的化合物與熔點相同。比較特別的是，取代基為乙基的 5-BTP(Et)TP-(E)NCS 在加熱的過程中，可發現有兩種結晶態，而在降溫時卻沒有這種現象。液晶相範圍在 125.4°C~141.5°C 之間，皆是

雙向變之純向列型液晶相，以 5-BTP(Et)TP-(E)NCS 有最長的液晶相。因乙基基團最大，拉大分子間的距離，而大幅的降低了熔點，使得液晶相範圍得以拉長。

3.5 官能基與取代基對液晶相溫度影響之探討

將化合物 4-NPT(Et)TP-NCS 與文獻中曾經報導過的 phenyl naphthalene 化合物做比較：



可發現，雖然再中心增加一個乙炔基及一個乙基苯環，熔點因分子量的增加而上升了 34°C，但澄清點卻提高了 76°C，且也消除了 Smectic 相，表示乙基的導入，使得分子間的距離拉大，降低分子間的引力，整體分子的性質更接近液態，而將液晶相範圍提高了 43°C。

再者，由表 3-4 的比較，同樣長碳鏈為五個碳，熔點的部份四個化合物都相去不遠，約在 110°C~120°C，但 Biphenyl 化合物的澄清點比

Naphthalene 的化合物略高，而整體的液晶相範圍就比較長。

表 3-4 各 C5 碳數化合物溫度之比較

Compound	Transition temperature /°C	Range /°C
5-NTP(Et)TP-NCS	K 119.9 N 187.2 I	67.3
5-BTP(Et)TP-NCS	K 115.9 N 241.1 I	125.2
5-NTP(Et)TP-(F)NCS	K 122.3 N 237.3 I	115.0
5-BTP(Et)TP-(F)NCS	K 108.4 N 241.1 I	132.7

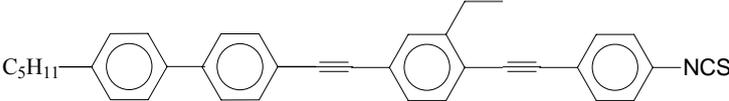
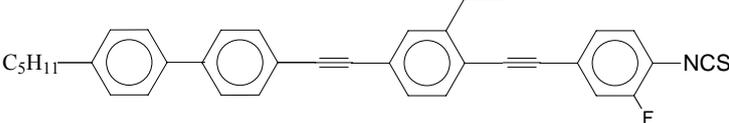
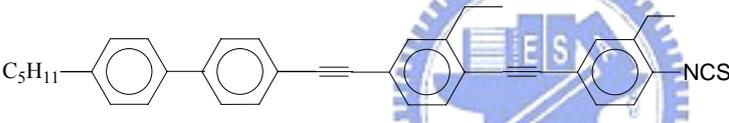
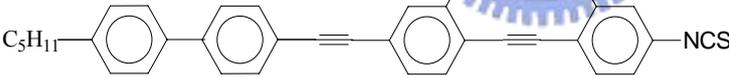
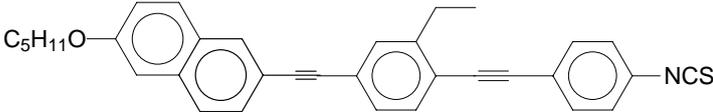
另外，觀察第三系列的化合物，末端取代基越大，分子間排列越鬆散，較不容易形成晶形，熔點會較低，使得液晶相拉長；此種情形在 5-BTP(Et)TP-(M)NCS、5-BTP(Et)TP-(F)NCS 及 5-BTP(Et)TP-NCS 特別顯著，三者的澄清點幾乎相同，但因熔點的不同，造成液晶相長度有所不同。

3.6 雙折射率之量測與探討

根據以往之文獻報導顯示，增長分子主軸上的共軛結構會使得雙折射性 (Δn) 增加^{14,15}。在本研究的續論中也有提到，我們希望以增加已炔基及苯環的方法，增加液晶分子的雙折射性，合成出高雙折射率的化合物。測量的方法是在溫度 23°C 下，將 10% 的液晶化合物混於

E63 中，使用波長為 633nm 的氬氬雷射測量。測量結果如表 3-5 所示：

表 3-5 各化合物之折射率

Compound	Δn
	0.7301
	0.6734
	0.5486
	0.6204
	0.6109

第三系列的化合物共軛長度相近，但 Δn 的數值在 0.54~0.73 之間，彼此相差甚多。如此的發現，讓我們懷疑應該還有其他因素影響化合物的折射率。

當我們將分子長度及分子間排列狀況也列入考慮，可以得到一個較

合理的解釋。以 5-NTP(Et)TP-NCS 為例，利用分子模擬分別將 π -electron 共軛長度 (Le) 及分子長度 (Lt) 計算出，如圖 3-3，兩者相除 (Le/Lt)，整理可得表 3-6。如此可發現第三系列四個化合物的 Le/Lt 比幾乎都相同，約在 0.8~0.81 之間，但測量出的 Δn 有相當大的不同，這與分子間堆疊的緊密有所相關。一般而言，分子間的堆疊越緊密， Δn 越大¹⁶，故在分子側面取代基越大者，越不利於晶體排列，則 Δn 越小。以系列 5-BTP(Et)TP-(X_n)NCS 的四個化合物來說，側面取代基大小比為：

$$E > F > M > H$$

則雙折率大小正好相反：



綜合以上兩點可以合理解釋雙折率數值不同的現象。

由此可推測，當類似結構的液晶分子，僅以增加苯環的方法試圖增加共軛長度，其雙折射率的增加是有所限制的，甚至可能造成反效果，降低了雙折射率。

表 3-6 各化合物共軛電子長度與分子長度比

Compound	π -electron conjugation length L_e (Å)	Total length L_t (Å)	Ratio L_e/L_t	Δn
5-BTP(Et)TP-(M)NCS	24.30	30.16	0.81	0.6734
5-BTP(Et)TP-NCS	24.40	30.08	0.81	0.7301
5-BTP(Et)TP-(F)NCS	24.33	30.24	0.80	0.6204
5- BTP(Et)TP-(E)NCS	24.31	30.22	0.80	0.5486
5-NTP(Et)TP-NCS	23.70	29.51	0.80	0.6109

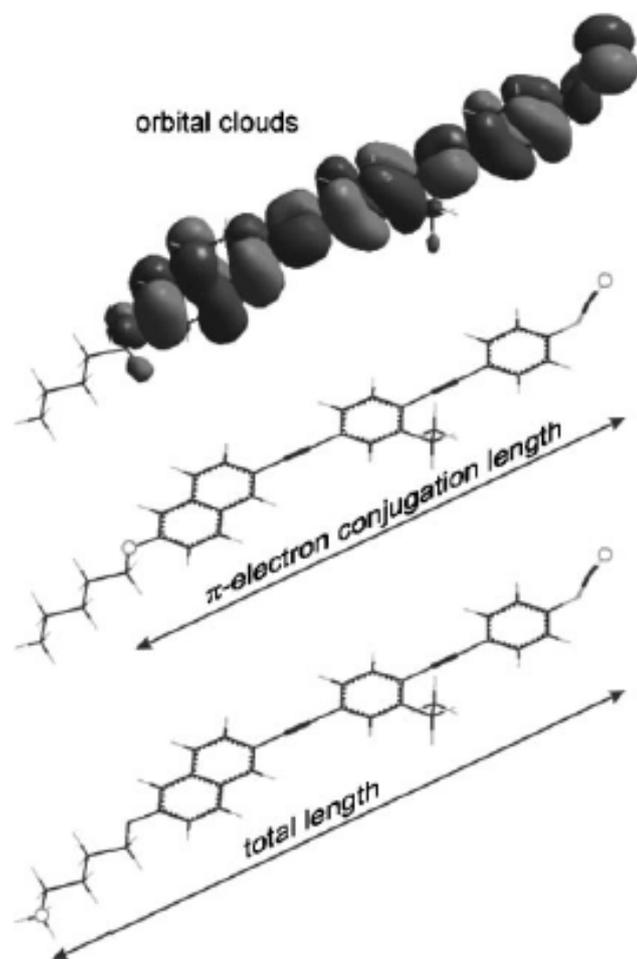


圖 3-4 5-NTP(Et)TP-NCS 分子長度與 π -電子共軛長度

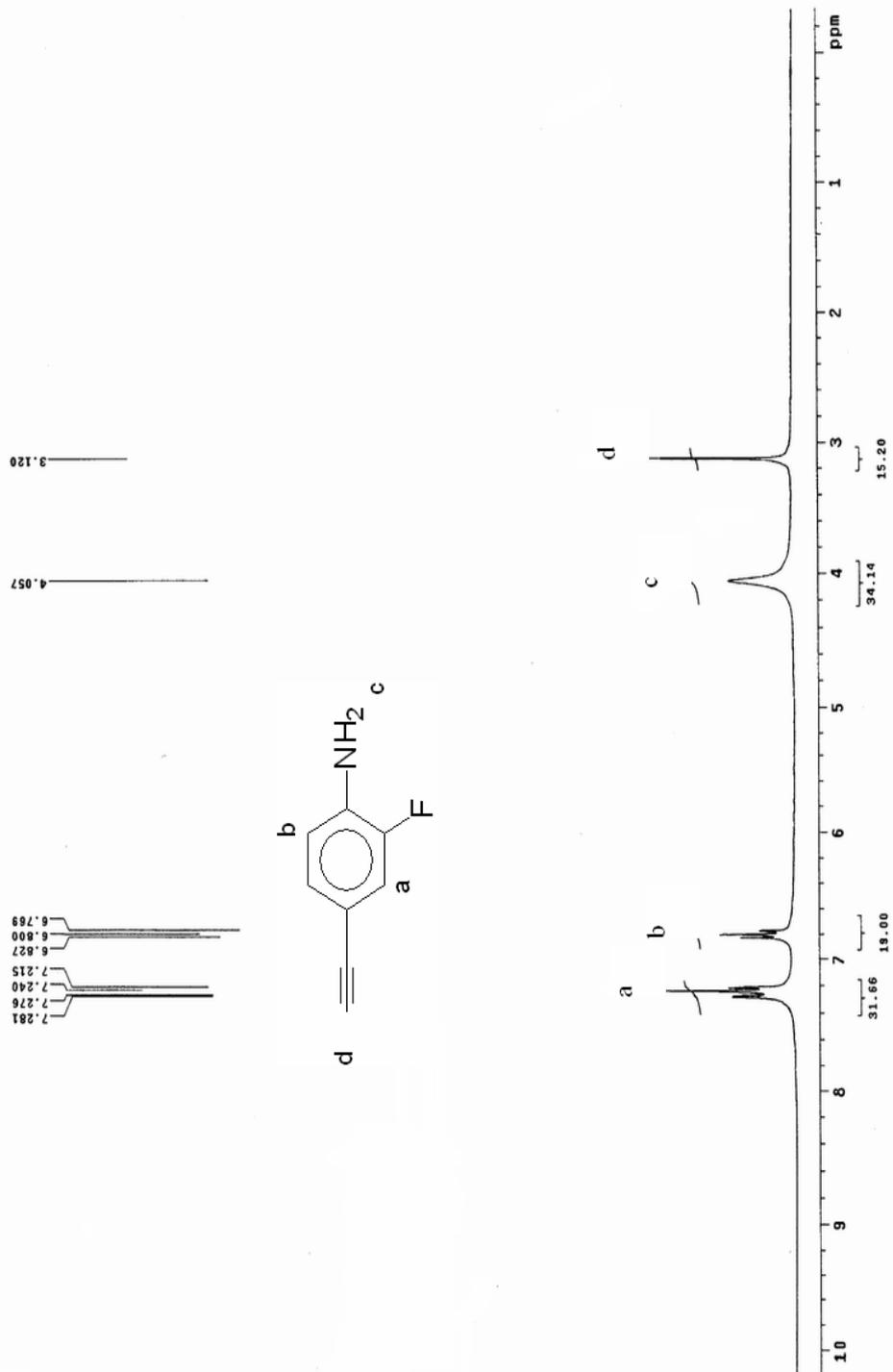


圖 3-5 ^1H NMR Spectrum of compound 12

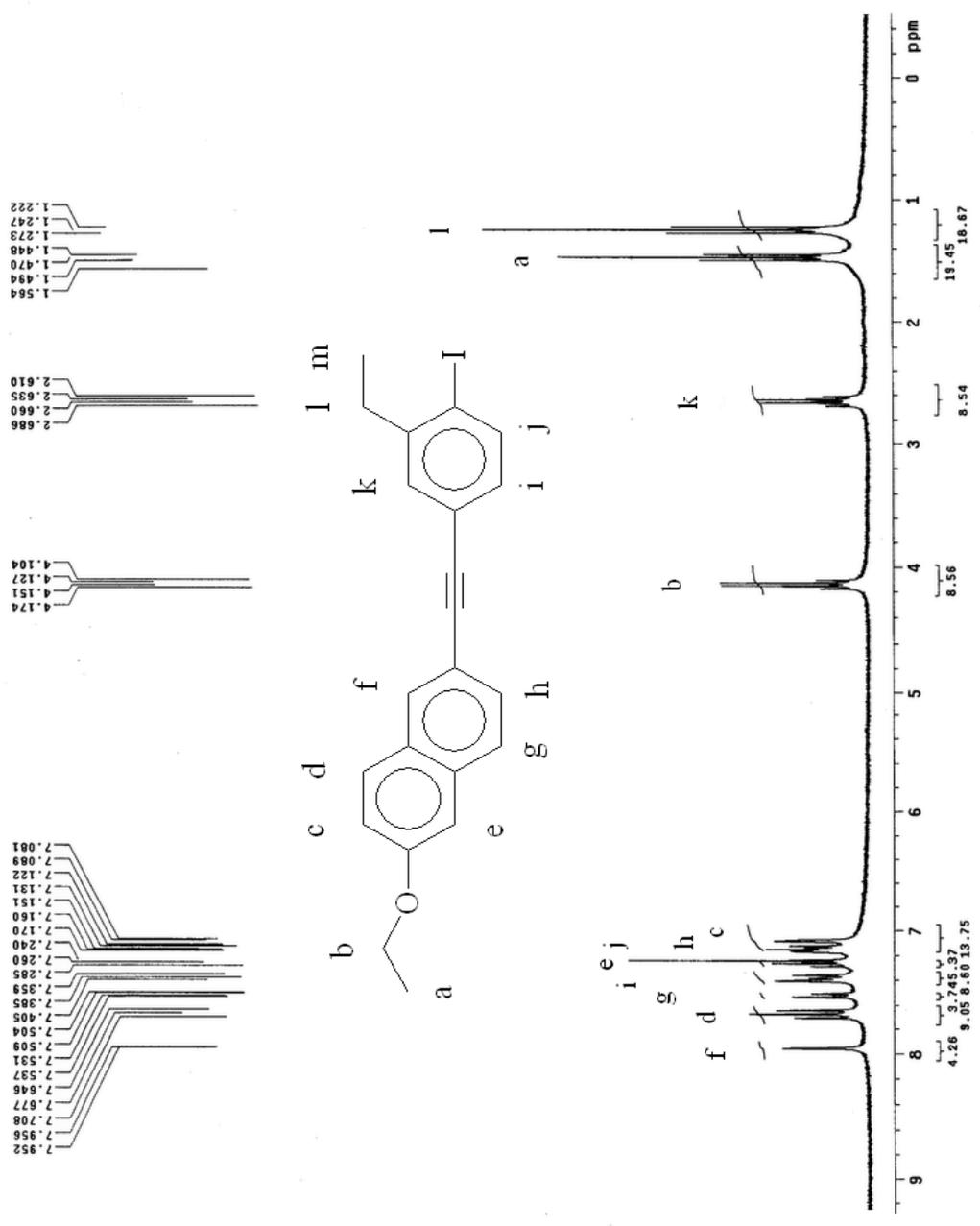


圖 3-6 ¹H NMR Spectrum of compound 6a

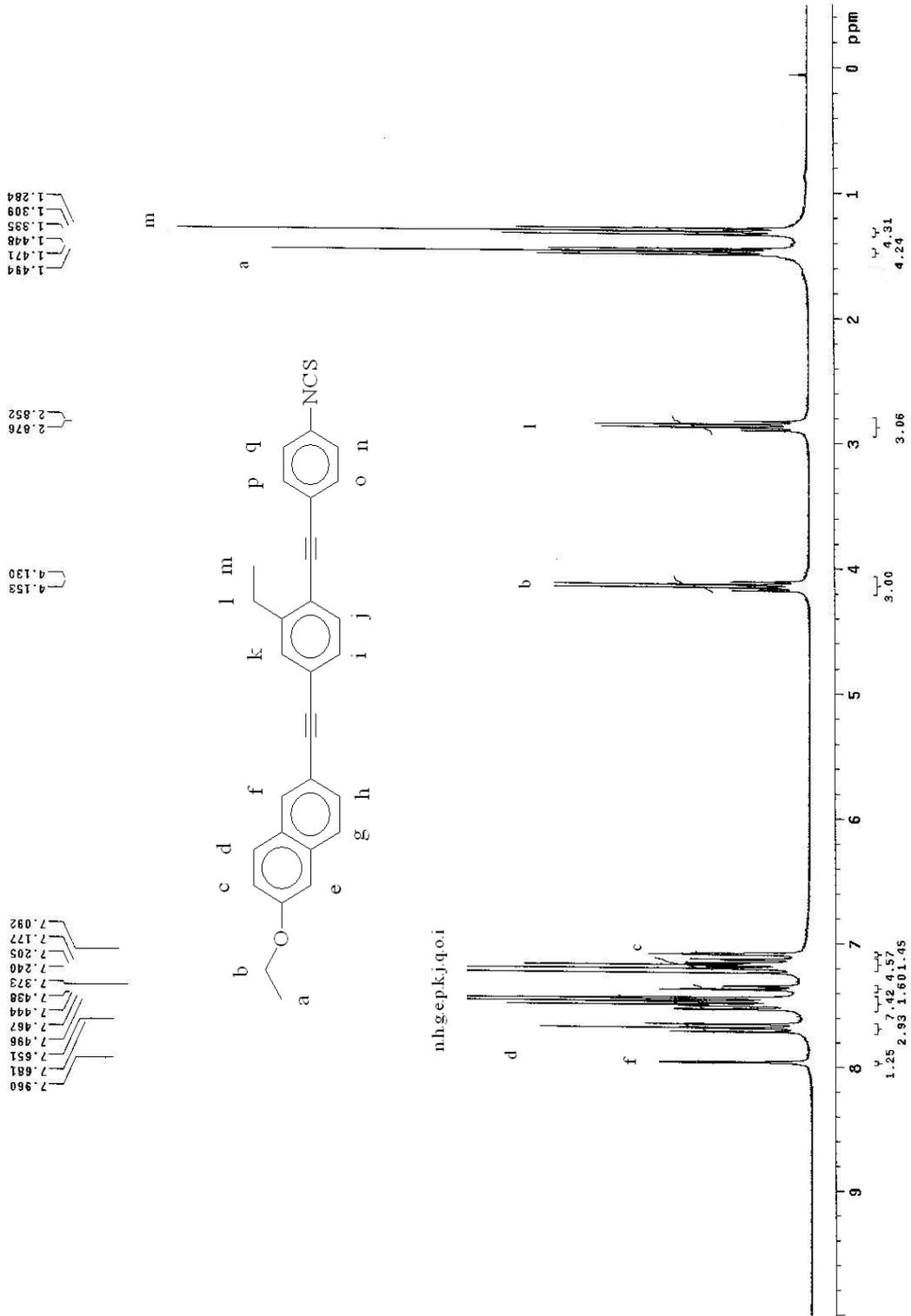


圖 3-7 ¹H NMR Spectrum of compound 2-NTP(Et)TP-NCS

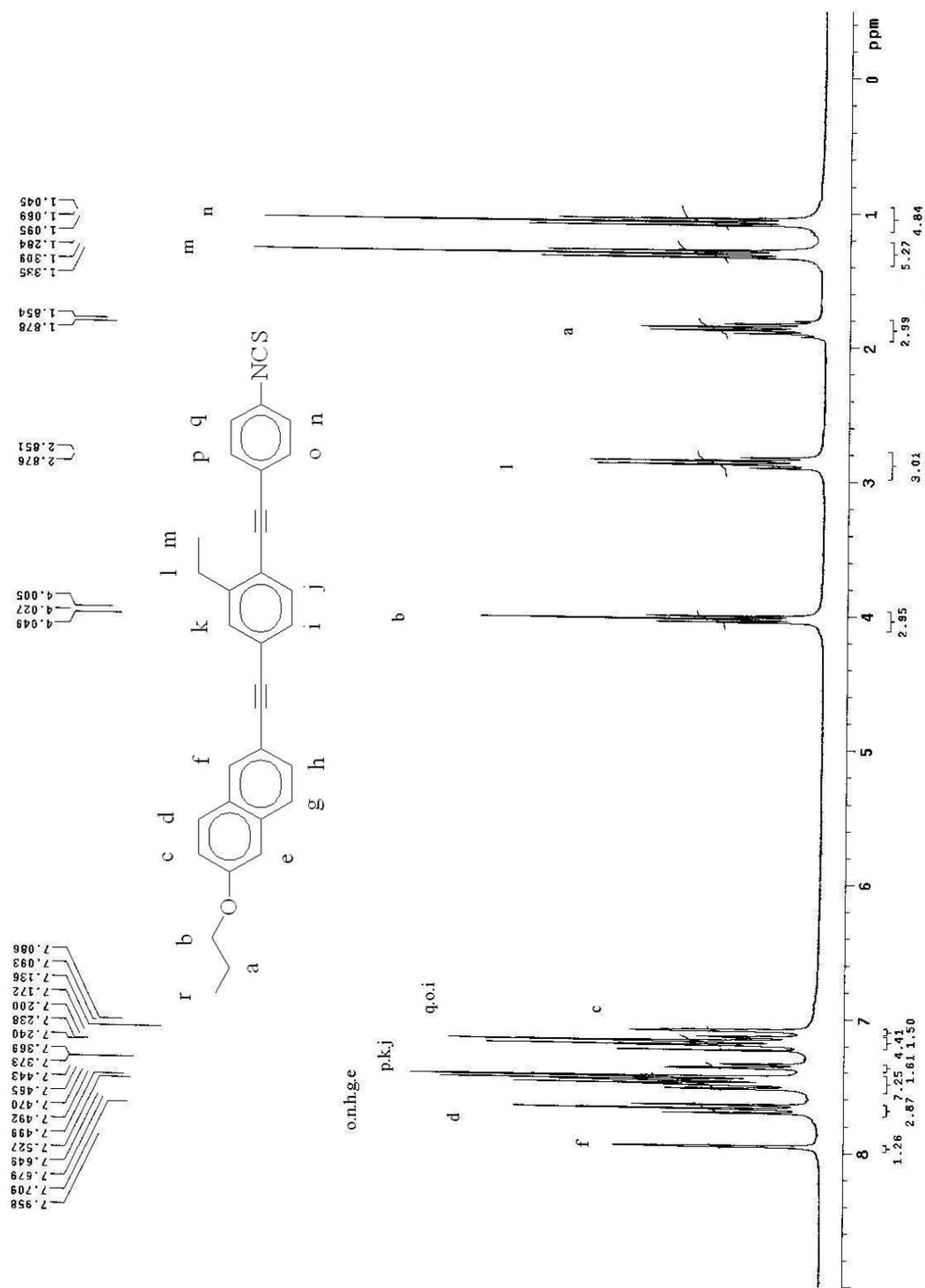


圖 3-8 ^1H NMR Spectrum of compound 3-NTP(Et)TP-NCS

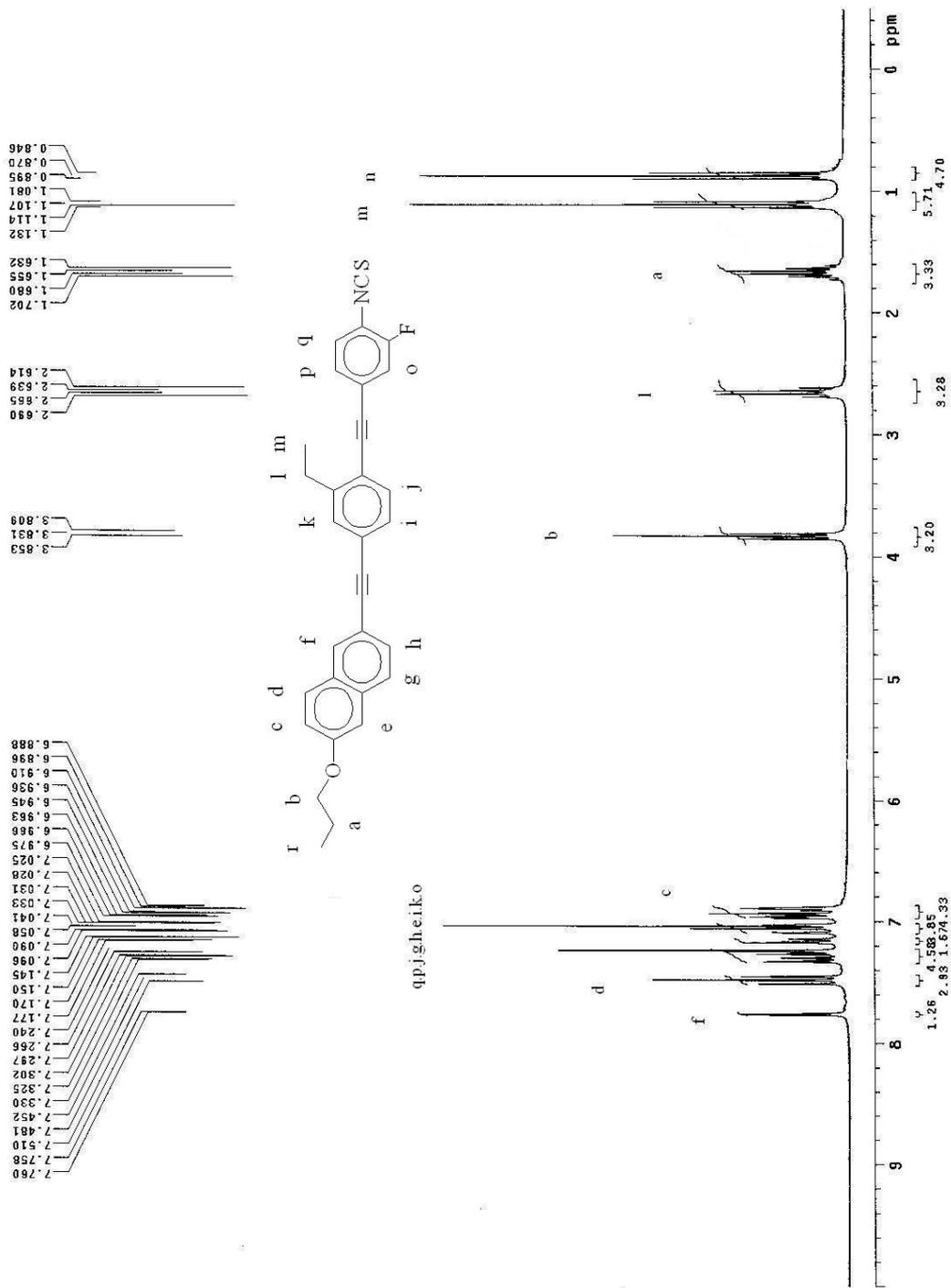


圖 3-10 ^1H NMR Spectrum of compound 3-NTP(Et)TP-(F)NCS

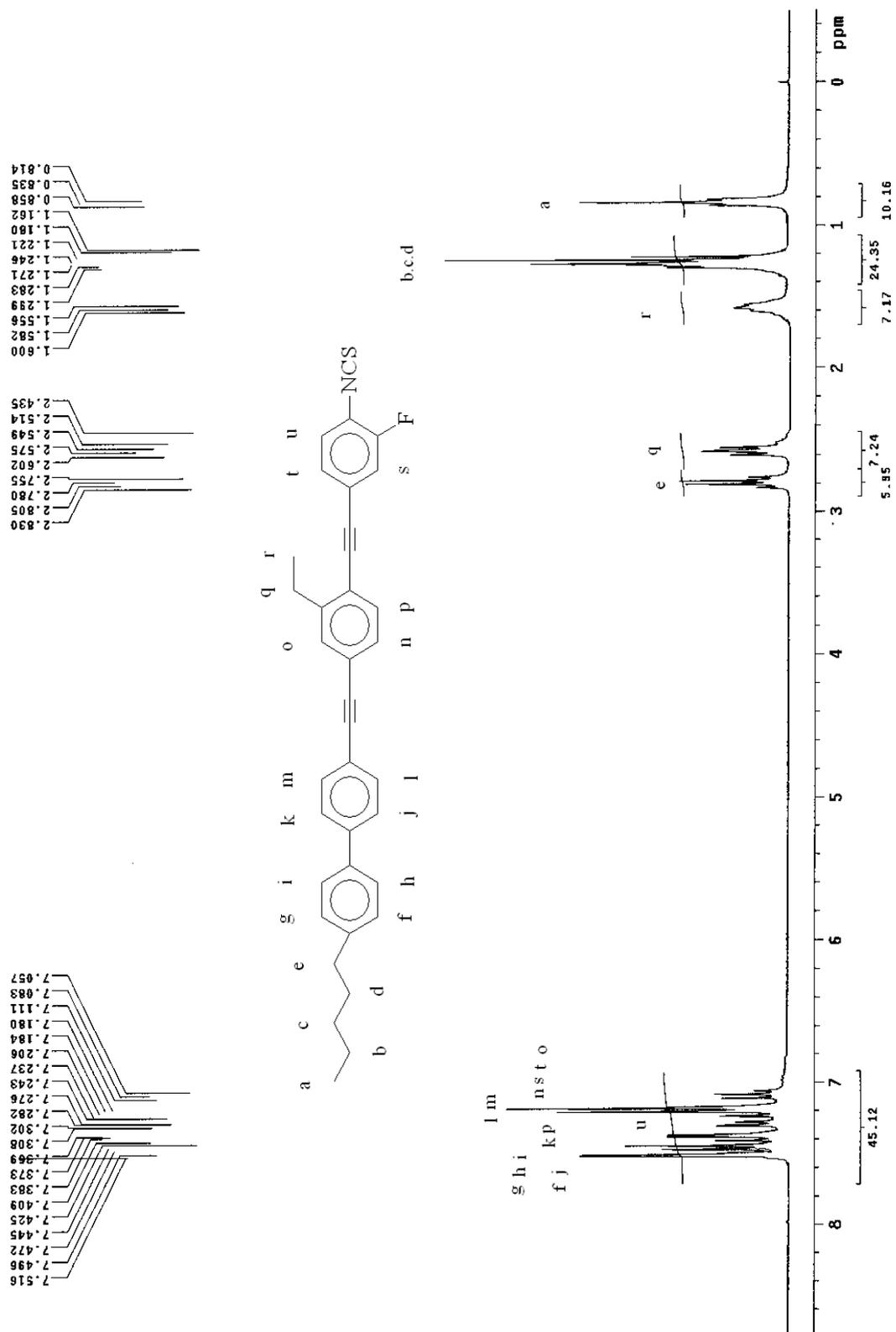


圖 3-11 ^1H NMR Spectrum of compound 5-BTP(Et)TP-(F)NCS

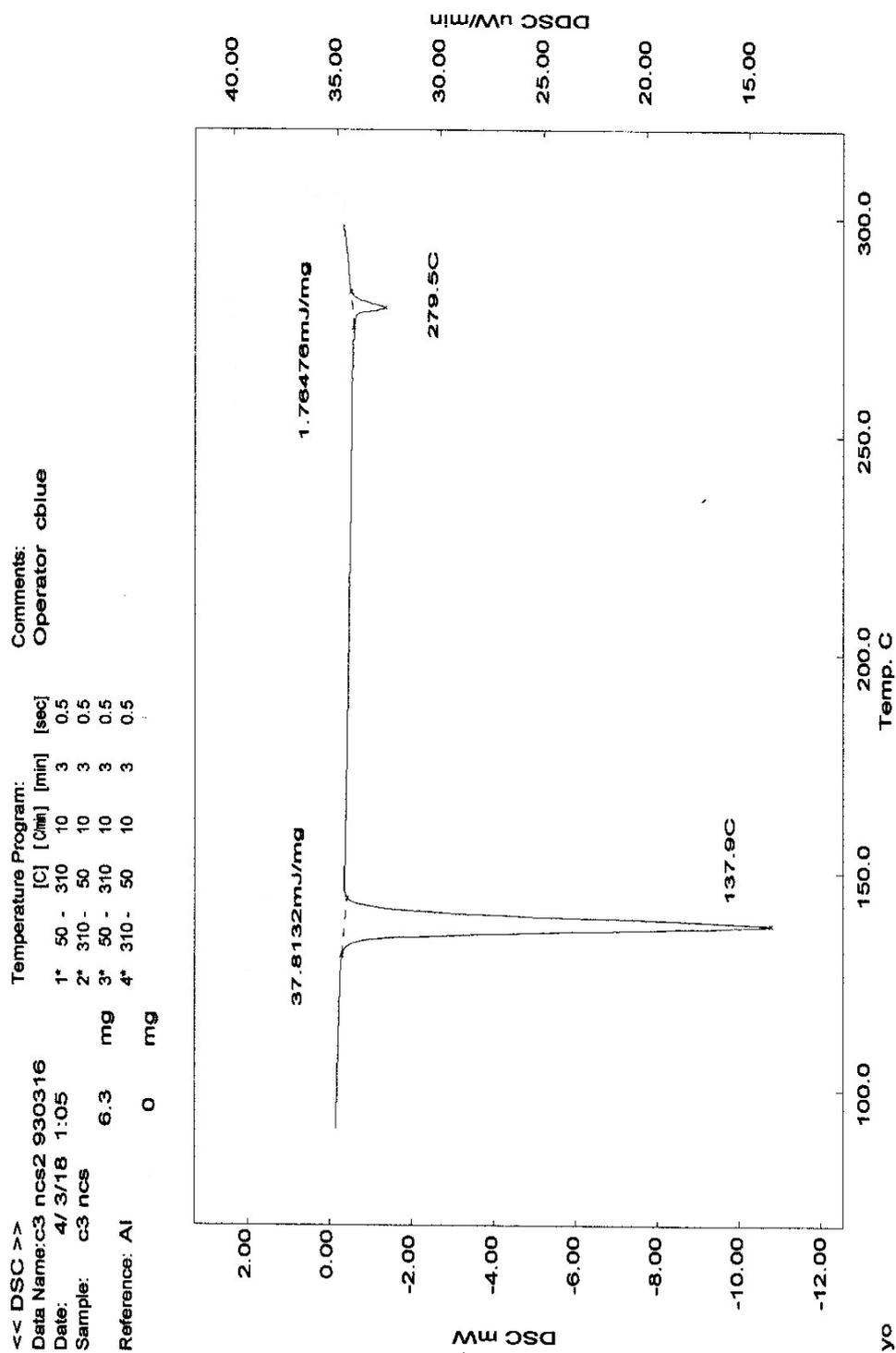


圖 3-12 DSC thermogram of compound 3-NTP(Et)TP-NCS Heating

scan

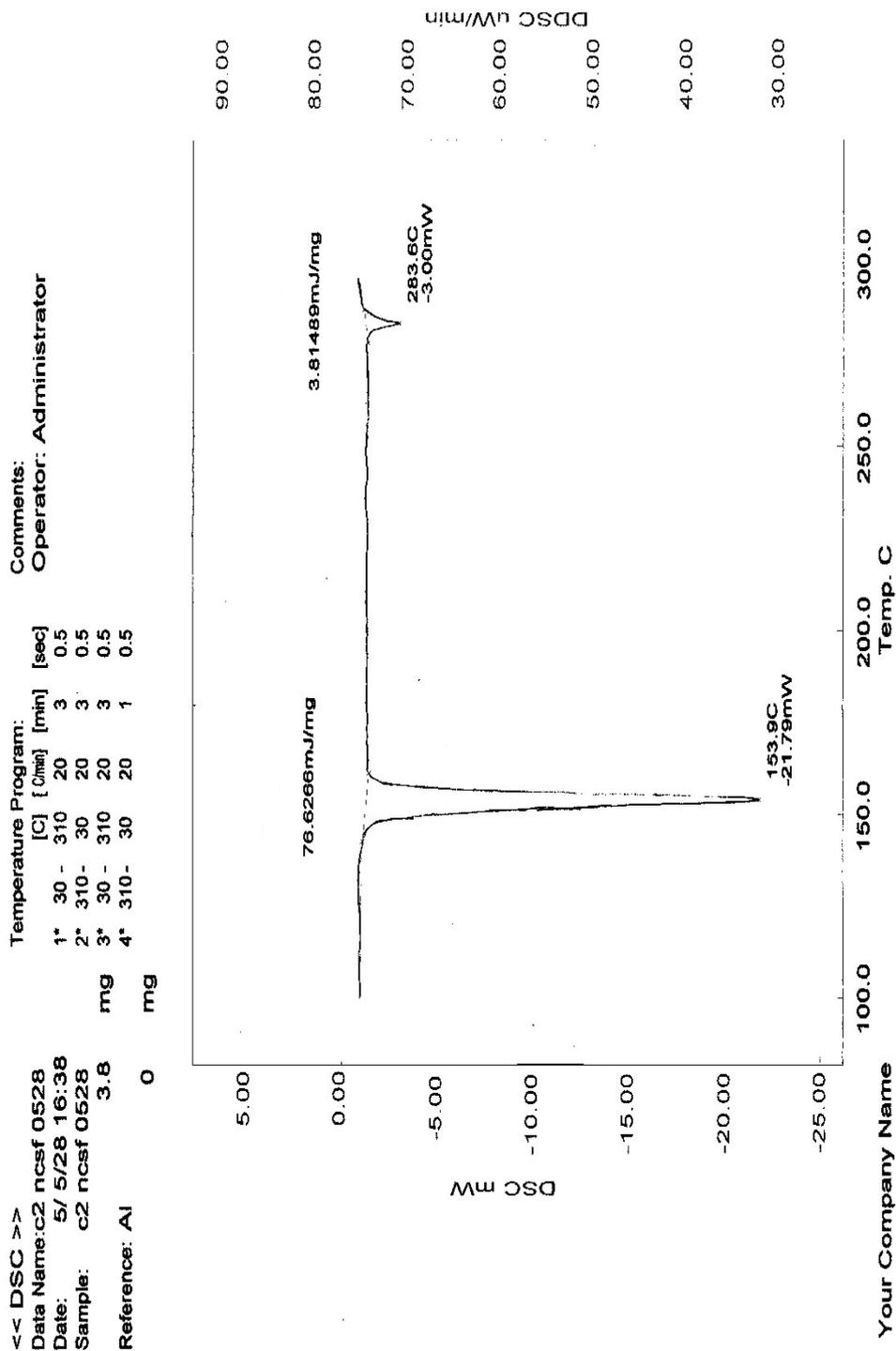


圖 3-13 DSC thermogram of compound 2-NTP(Et)TP-(F)NCS Heating

scan

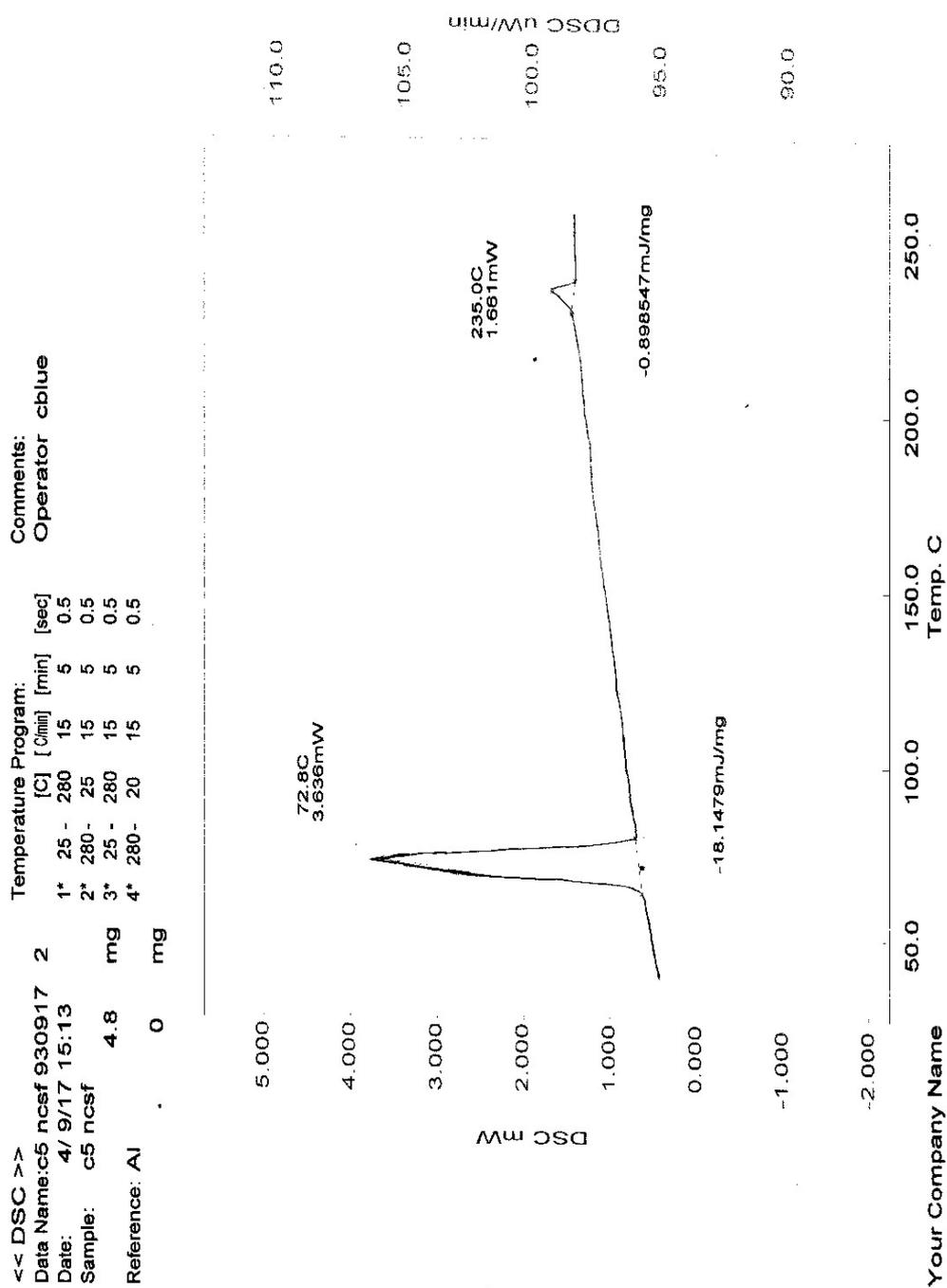


圖 3-14 DSC thermogram of compound 5-NTP(Et)TP-(F)NCS Cooling

scan

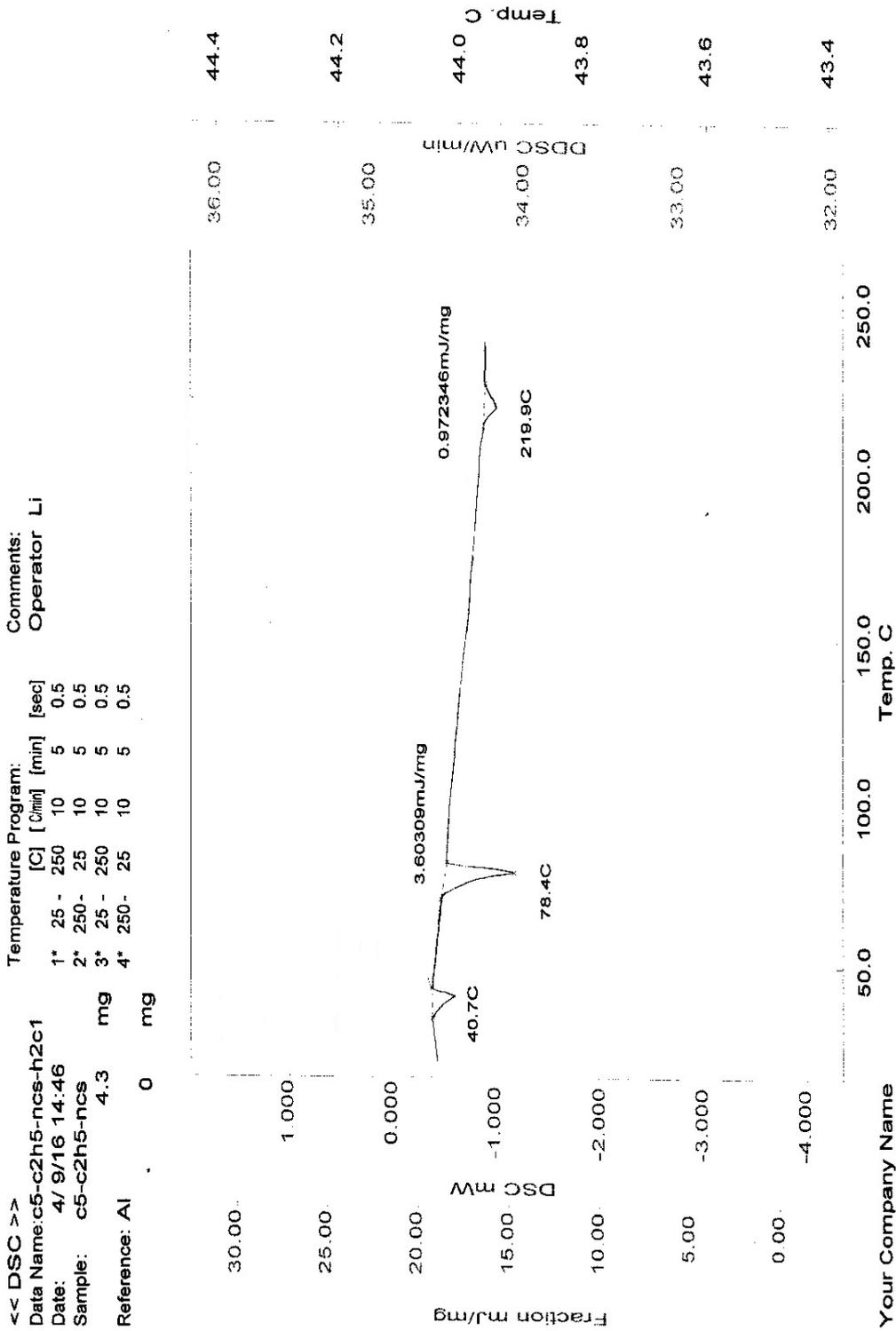


圖 3-15 DSC thermogram of compound 5-BTP(Et)TP-(E)NCS Heating scan

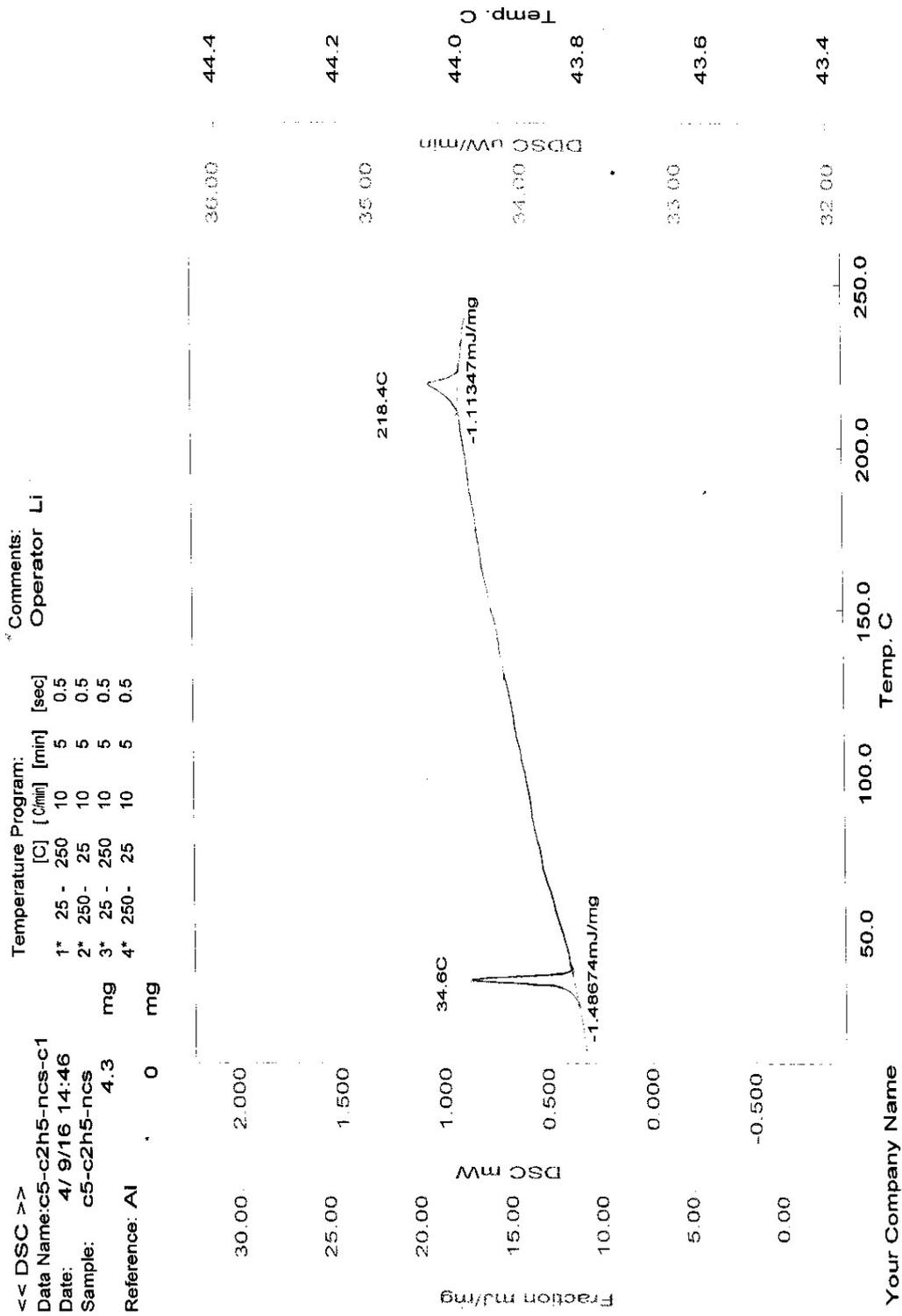


圖 3-16 DSC thermogram of compound 5-BTP(Et)TP-(E)NCS Cooling scan

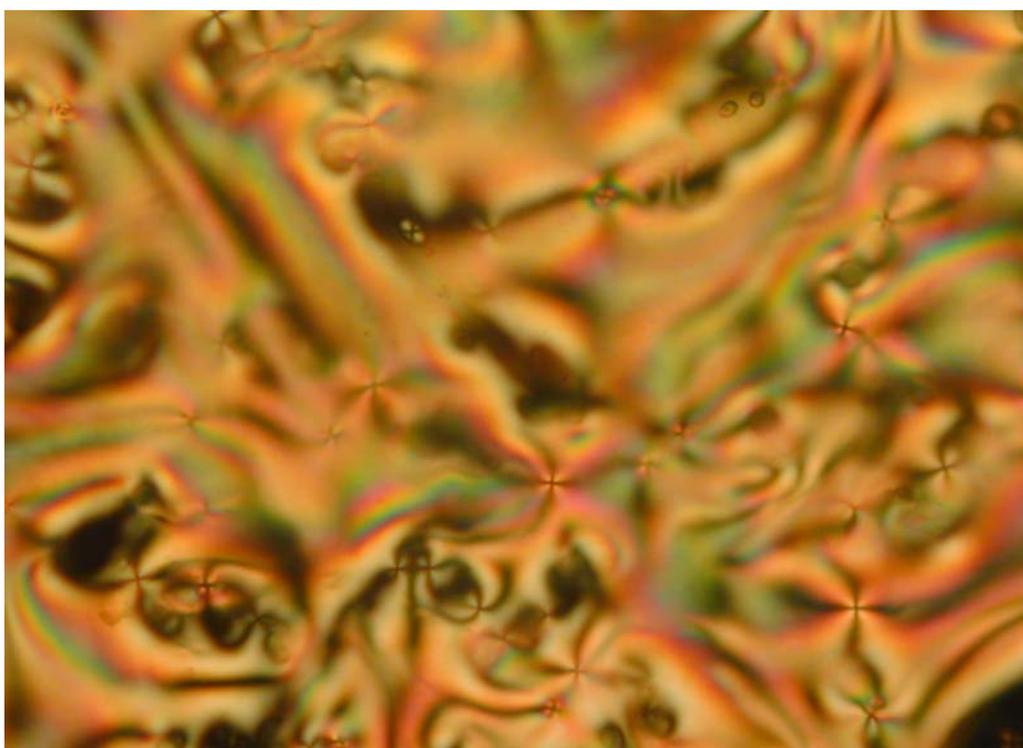


圖 3-17 Optical polarizing micrograph : nematic texture exhibited by compound 5-NTP(Et)TP-NCS

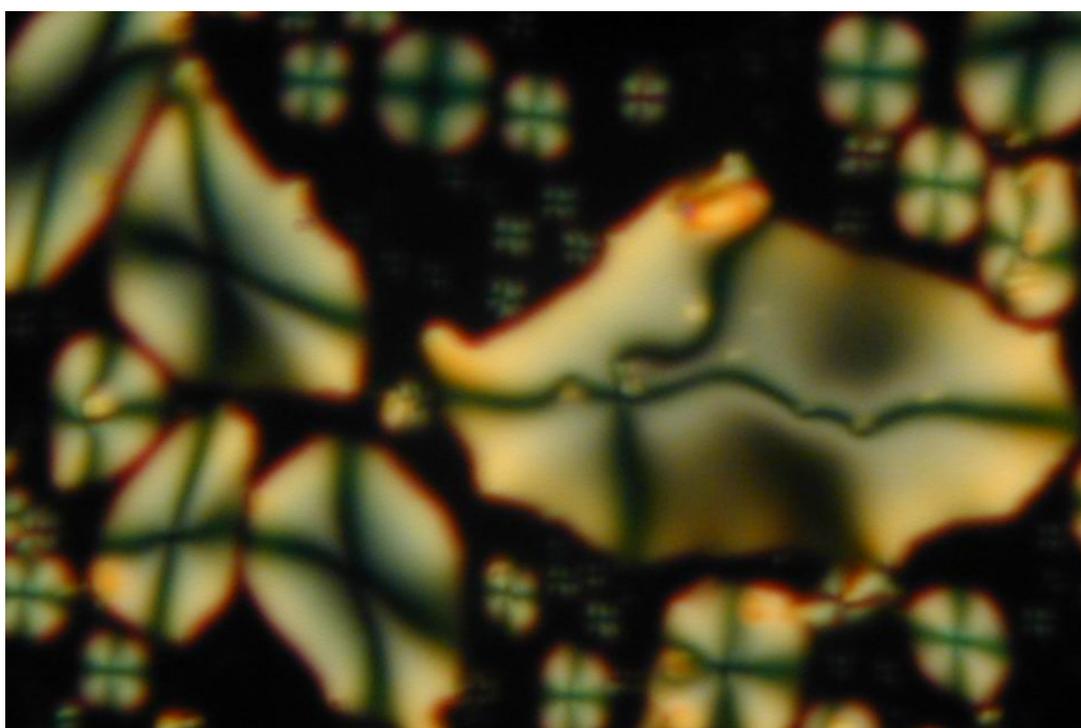


圖 3-18 Optical polarizing micrograph : nematic texture exhibited by
compound 2-NTP(Et)TP-(F)NCS

表 3-7 元素分析

Compound	(Calculated)		
	N%	C%	H%
2-NTP(Et)TP-NCS	2.99 (3.06)	80.83 (81.37)	5.06 (5.07)
3-NTP(Et)TP-NCS	2.92 (2.97)	81.22 (81.50)	5.36 (5.34)
4-NTP(Et)TP-NCS	2.81 (2.88)	81.90 (81.62)	5.43 (5.60)
5-NTP(Et)TP-NCS	2.62 (2.80)	81.26 (81.73)	6.04 (5.85)
2-NTP(Et)TP-(F)NCS	2.95 (2.95)	78.27 (78.29)	4.84 (4.66)
3-NTP(Et)TP-(F)NCS	2.79 (2.86)	77.94 (78.50)	5.22 (4.94)
4-NTP(Et)TP-(F)NCS	2.77 (2.78)	78.29 (78.70)	5.07 (5.20)
5-NTP(Et)TP-(F)NCS	2.72 (2.71)	78.53 (78.89)	5.61 (5.45)
5-BTP(Et)TP-(M)NCS	2.72 (2.67)	84.69 (84.85)	6.42 (6.35)
5-BTP(Et)TP-(E)NCS	2.76 (2.60)	84.47 (84.87)	6.50 (6.56)

第四章結論

本實驗成功的合成出三系列包含 Biphenyl 及 Naphthalene 結構的液晶化合物。總數 12 個液晶化合物其液晶相皆為雙向變之向列型液晶，溫度範圍皆相當寬廣，以化合物 3-NTP(Et)TP-NCS 的 141.6°C 最長。在雙折射率方面，三個系列的化合物皆擁有相當高的雙折射率，高達 0.54 以上，最高達 0.73。

第一系列化合物其熔點在 119.9°C ~ 157.0°C 之間，澄清點在 187.2°C ~ 279.5°C 之間，熔點可觀測到奇偶效應。

第二系列化合物是在第一系列的末端側面基導入一個氟原子，其液晶相範圍可達 115°C ~ 133.3°C ，整體而言比第一系列略長。但熔點與澄清點卻未如預期般大幅下降。再第一與第二系列的長碳鏈數增長到四個跟五個時，皆可發現 Supercooling 的現象。

第三系列則是改以 Biphenyl 為中心核，因長度/寬度比較大，其熔點與澄清點都較同碳數的化合物低，且液晶相範圍亦較長，可達 126.4°C ~ 141.5°C 。

總結本研究所合成之三系列化合物的結果可以得到以下之結論：

1. 本實驗成功合成 12 個新式結構之液晶化合物，液晶相範圍最長可達 141.5°C ，且皆為 Nematic 液晶相，雙折射率(Δn)最大可達 0.73，為文獻上少見之高雙折射率。

2. 側面乙基的導入，可有效降低熔點及澄清點，進而有機會將液晶相範圍拉長
3. 因中間苯環上的乙基已於主結構中存在，故在末端側面導入其他原子團大小相近之化學元素，對於熔點及澄清點的降低效果就不如預期。
4. 在高雙射折率的分子設計上，不可僅以增長共軛電子長度為主，同時應該考慮分子長度與分子晶體堆疊，才能有效提高雙折射率。



參考文獻:

1. K.J. Tonye, "Thermotropic Liquid Crystals", edited by G.W.Gray (Wiley), **22**, 28, (1987)
2. V.Freedericksz and A.Molsley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **37**, 213, (1976).
3. G.W. Gray and V.Zolina, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919, (1993).
4. Peter J. Collings and Michail Hird, "Introduction to Liquid Crystals-Chemistry and Physics", (1997).
5. S. T. Wu, C.S. Hsu, Y.N. Chen, S.R. Wang, and S.H. Lung, *Optical Engineering*, **32**, 8, (1993).
6. S.T. Wu, J. D. Magerine, J.B. Meng, C.S. Hsu, S.H. Lung and L.R. Dalton, *Appl. Phys. Lett.*, **61**, 630, (1992).
7. 龍淑華, "含隻苯基雙乙炔及雙苯基乙炔液晶化合物之合成與研究", 交大應用化學所碩士論文, 民國八十二年
8. Coleen Pugh and Virgil Percec, *J. Poly. Sci: Part A*, **28**, 1101, (1990).
9. S. T. Wu, C. S. Hsu, and Shyn K.F., *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 344, (1999).
10. J. L. Fergason, *SID Tech. Digest*, **16**, 68, (1985).
11. J.W.Doane, N.A. Vaz, B.G. Wu and S. Zumer, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 269, (1986).
12. D.K. Yang, J.W. Doane, Z. Yaniv and Glasser, *Appl. Phys. Lett.*, **64**,1905, (1994).
13. JAE-SEOK HEO, NO-HYUNG PARK, JEE-HYUN RYU and KYUNG-DO SUH, *Liq. Cryst.*, **4**,31, (2004)
14. S. T. Wu, C. S. Hsu and Y. Y. Chuang, *Jpn. J. Appl. Phys.*,**38**,L286,(1999).
15. S. T. Wu, C. S. Hsu and K. F. Shyu, *Applied Physics Letters*,**74**,3,344,(1999).
16. S. T. Wu, *Phy. Rev.*,**A 33**,1270,(1986).
17. Sebastian Gauza, Chien-Hui Wen, Shin-Tson Wu, Narayanasamy Janarthanan and C. S. Hsu, *Jpn. J. Appl. Phys.*,**43**,11A,(2004)