

## 第二章 實驗部份

### 2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 與聯工公司，不經純化直接使用。所有溶劑係購自 Merck 或 Fisher 公司。無水 tetrahydrofuran (THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 Benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流 1 日後蒸餾出使用。無水 dichloromethane 以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流 1 日後蒸餾出使用。所有除水過之溶劑皆於氮氣條件下蒸出並立即使用。

### 2.2 測試儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物特性，採用下列測試儀器：



#### 2.2.1 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，tetramethylsilane 作為  $\delta = 0.00$  之內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：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。

#### 2.2.2 偏光顯微鏡 (Polarizing Optical Microscope, POM)

使用 Zeiss Axiophot 型光學顯微鏡。放大倍率為 200 倍，配備照相系統，並使用 Mettler FP82 型控溫器及 FP90 型控制系統。

### 2.2.3 微差掃描卡計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

使用 Seiko SSC 5200 DSC 及液態氮冷卻系統。溫度以 indium 及 tin 做校正，實驗時秤取樣品 5~10 mg，加熱及冷卻掃描速率為 10°C/min。用以量測樣品之相轉移溫度及其熱焓值，其中熔點取其極值，聚合物玻璃轉移溫度則取其反曲點。

### 2.2.4 熱重分析儀 (Thermal Gravimetric Analyzer, TGA)

使用 Seiko TG/DTA 200 型熱重分析儀。實驗時秤取樣品 5-10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形。

### 2.2.5 凝膠滲透層析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC)

使用 Series III P 型高壓幫浦系統，偵測器為 Viscotek T50A differential viscometer 及 LR125 laser refractometer。儀器使用四支一組之 American Polymer column，所填充之 gel 尺寸大小各為  $10^5$ 、 $10^4$  和  $10^3$  Å，並使用 polystyrene (PS) 標準樣品製做分子量校正曲線。測試時以 tetrahydrofuran (THF) 為沖提液，並保持於 35°C 的恆溫槽中。樣品溶液之配製為每 1.0 mg 聚合物溶於 1.0 mL tetrahydrofuran 中，並必須以 0.2 μm 的 Nylon filter 過濾後使用。

### 2.2.6 紫外線可見光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 Shimadzu UV-1601 型光譜儀。用以偵測高分子之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英

玻璃表面。

### 2.2.7 螢光光譜儀 (Luminescence Spectrophotometer)

使用 Shimadzu 5301PC 型光譜儀。用以偵測高分子之放射光譜，儀器使用之激發光源為 450 W 之 Xenon 燈，量測時激發波長根據個別高分子之吸收光譜而有所不同，所得數據為光激發光 (photoluminescence, PL) 光譜。

### 2.2.8 循環伏安計量法 (Cyclic Voltammetry, CV)

為瞭解高分子的電化學性質，以高分子塗佈於 ITO 玻璃表面當作工作電極 (work electrode)，以飽和甘汞電極當作參考電極 (reference electrode)，並以鉑片當作對應電極 (counter electrode)，在含有 0.1 M LiClO<sub>4</sub> 電解質之 acetonitrile 溶液中，利用 Autolab PGSTAT30 型電位儀 (Potentiostat) 以 50 mV/sec 之速度進行掃描，以記錄其氧化還原曲線。

### 2.2.9 OLED 元件亮度的量測

在元件加以特定電壓使其發光後，其放射光使用 Photo Research PR-650 Spectra Scan 分光儀收集並記錄光色及強度。

## 2.3 小分子與高分子液晶材料的合成

小分子與高分子液晶材料之詳細合成步驟及方法敘述如下，完整的合成流程則列於 Scheme 1- Scheme 8。

### 2.3.1 小分子液晶材料(M1-M5)之合成

#### 1-(6-hydroxyhexyloxy)-2-methoxy-4-propenylbenzene (1)

於 500 毫升雙頸瓶中置入 2-methoxy-4-propenylphenol (6.50 g, 39.62 mmol)、碳酸鉀 (10.93 g, 79.22 mmol)、碘化鉀 (0.60 g, 3.63 mmol) 與 200 毫升氯甲烷，加熱迴流一小時後，由側頸加液漏斗慢慢滴入 6-chloro-1-hexanol (4.92 g, 36.00 mmol)，加熱迴流 24 小時。之後將溶液濃縮，所得固體以乙酸乙酯 (EA) 溶解，再以 5% 氯化氫水溶液清洗 2 次，飽和食鹽水清洗 3 次。將有機層濃縮，所得固體再以凝膠管柱層析 (EA/hexane 1:1) 來純化，得淡黃色固體產物 7.93 克，產率：83 %，熔點：85-86 °C。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1.20-1.42 (m, 8H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-), 2.04 (s, 3H, CH = CH-CH<sub>3</sub>), 3.62-3.68 (t, 2H,  $J$  = 9 Hz, HO-CH<sub>2</sub>-), 3.84 (s, 3H, Ph-O-CH<sub>3</sub>), 3.92-4.01 (t, 2H,  $J$  = 13.5 Hz, Ph-O-CH<sub>2</sub>-), 6.00-6.32 (m, 2H, Ph-CH = CH-), 6.70-6.92 (m, 3H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 18.2, 26.2, 28.8, 32.1, 55.6, 62.2, 68.2, 111.3, 119.4, 126.4, 130.1, 133.2, 148.7, 149.1。MS (EI,  $m/z$ ): 264 ( $\text{M}^+$ )。

#### 4,4'-dihexoxy-1-ol-3,3'-dimehoxybisstilbene (2a)

以 **2a** 為例，將 1-(6-hydroxyhexyloxy)-2-methoxy-4-propenylbenzene

(2.40 g, 9.12 mmol)、dibromobenzene (0.98 g, 4.13 mmol)置於高壓管中，再將催化劑 palladium(II) acetate (0.02 g, 0.08 mmol)、tri(o-tolyl)phosphine (0.05 g, 0.17 mmol)及三乙基胺 4 ml 加入。將系統密閉，並於 110 °C 下反應 48 小時後，用乙酸乙酯 (EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 2:1) 純化，得到一淡黃色固體 0.97 g，產率：40%，熔點：72-73 °C。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 1.26-1.92 (m, 16H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-), 2.24 (s, 6H, CH = CH-CH<sub>3</sub>), 3.62-3.68 (t, 4H, *J* = 9 Hz, HO-CH<sub>2</sub>-), 3.87 (s, 6H, Ph-O-CH<sub>3</sub>), 3.92-4.01 (t, 4H, *J* = 13.5 Hz, Ph-O-CH<sub>2</sub>-), 6.82 (s, 2H, Ph-CH = CCH<sub>3</sub>-Ph), 6.88-7.42 (m, 10H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 17.3, 25.5, 26.3, 28.7, 32.1, 55.7, 62.1, 68.2, 111.5, 111.9, 124.7, 129.6, 131.2, 135.5, 141.6, 144.1, 148.8, 149.0。MS (EI, m/z) : 602 (M<sup>+</sup>)。

#### **4,4'-dihexoxy-1-acrylateyl-3,3'-dimehoxybisstlbene (M1)**

以 **M1** 為例，在一 250mL 雙頸圓底瓶中，秤取化合物 **2a** (0.40 g, 0.66 mmol)，並於氮氣條件下再加入乾燥之 THF 50 mL 與 triethylamine 0.7 mL (5.31 mmol)，於冰浴下攪拌數分鐘使溶解，再以針筒抽 acryloyl chloride (0.30 ml, 2.66 mmol)，系統於 0 °C 下攪拌反應 12 小時。反應結束後先過濾掉生成的固體，濾液抽乾後所得之固體用乙酸乙酯 (EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:4) 純化，得到一淡黃色固體 0.4 g，產率：85%，熔點：62-63°C。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 1.26-1.90 (m, 16H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-), 2.24 (s, 6H, CH = C-CH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 6H, Ph-O-CH<sub>3</sub>), 3.92-4.01 (t, 4H,  $J$  = 13.5 Hz, Ph-O-CH<sub>2</sub>-), 4.13-4.18 (t, 4H,  $J$  = 7.5 Hz, -COO-CH<sub>2</sub>-), 5.79-5.82 (d, 2H,  $J$  = 4.5 Hz, H-CH = CH-COO-), 6.10-6.19 (m, 2H, H-CH = CH-COO-), 6.38-6.43 (d, 2H,  $J$  = 7.5 Hz, H-CH = CH-COO-), 6.82 (s, 2H, Ph-CH = CCH<sub>3</sub>-Ph), 6.88-7.42 (m, 10H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 17.4, 26.1, 26.3, 28.6, 28.8, 55.7, 62.5, 68.1, 111.5, 112.0, 124.7, 128.7, 129.6, 131.3, 135.2, 141.6, 144.1, 148.8, 148.9, 166.6。MS (EI,  $m/z$ ): 710 ( $\text{M}^+$ )。Elem. Anal. Calcd. for  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{O}_8$ : C 74.37, H 7.61; found C 74.48, H 7.50 %。

### 2.3.2 側鍊高分子液晶材料(P1-P2)之合成

#### 6-{4-[2-(7-bromo-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-1-entynyl]phenoxy}-1-hexanol (3)

於氮氣條件下，將 6-[4-(1-entynyl)phenoxy]-1-hexanol (0.92 g, 4.25 mmol)、4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (0.50 g, 1.70 mmol)、bis(triphenylphosphine) palladium (II) chloride (0.02 g, 0.03 mmol)、copper (I) iodide (0.03 g, 0.14 mmol)及 triphenylphosphine (0.07 g, 0.26 mmol)秤入 250 mL 單頸圓底瓶中，先加入 triethylamine 50 mL 做為溶劑，待完全溶解後，再將溶液加熱至 70°C 迴流反應 24 小時，反應結束後先抽乾溶劑，加入乙酸乙酯並以飽和氯化銨水溶液水洗三次，再以水萃取三次，有機層先以硫酸鎂乾燥後過濾，濾液抽乾後所得之固體再以管柱色層分析法純化 (EA/hexane 1:1)，得黃色固體 0.6 g，產

率：85%，熔點：102-103°C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 1.40-1.60 (m, 6H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 1.80-1.84 (m, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.64-3.69 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.97-4.01 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 6.88-6.91 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.61-7.64 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.81-7.84 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 25.3, 26.2, 28.7, 32.1, 62.3, 67.8, 92.6, 92.9, 110.4, 114.1, 117.9, 122.0, 124.2, 136.0, 136.2, 151.0, 157.2, 159.6。

**6-[4-(2-{7-[2-(4-pentylphenyl)-1-ethynyl]2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}-1-ethynyl)phenoxy]-1-hexanol** (4)

於氮氣條件下，將 6-{4-[2-(7-bromo-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-1-ethynyl]phenoxy}-1-hexanol (1.00 g, 2.25 mmol)、1-ethynyl-5-pentylbenzene (0.60 g, 3.48mmol)、bis(triphenylphosphine) palladium (II) chloride (0.02 g, 0.02 mmol)、copper (I) iodide (0.02 g, 0.10 mmol) 及 triphenylphosphine (0.05 g, 0.18 mmol) 秤入 250 mL 雙頸圓底瓶中，先加入 triethylamine 50 mL 做為溶劑，待完全溶解後，再將溶液加熱至 70°C 迴流反應 24 小時，反應結束後先抽乾溶劑，加入乙酸乙酯並以飽和氯化銨水溶液水洗三次，再以水萃取三次，有機層先以硫酸鎂乾燥後過濾，濾液抽乾後所得之固體再以管柱色層分析法純化 (EA/hexane 1:1)，得黃色固體 1.0 g，產率：83%，熔點：87-88 °C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.87-0.92 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-

CH<sub>3</sub>), 1.25-1.62 (m, 12H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH and Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.80-1.82 (m, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 2.60-2.66 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.66-3.71 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.98-4.02 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 6.89-6.91 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H, aromatic-H), 7.20-7.22 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H, aromatic-H), 7.56-7.60 (m, 4H, aromatic-H), 7.74 (s, 2H, aromatic-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 14.0, 22.5, 25.6, 26.3, 28.9, 31.0, 31.5, 32.1, 35.6, 62.3, 67.8, 92.5, 92.9, 114.1, 114.4, 117.9, 119.8, 133.4, 134.2, 136.0, 143.4, 157.4, 159.6。

**6-[4-(2-{7-[2-(4-pentylphenyl)-1-ethynyl]2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}-1-ethynyl)phenoxy]-1-hexyl acrylate (M6)**

在一 250 mL 雙頸圓底瓶中，秤取化合物 **4** (0.80 g, 1.53 mmol)，並於氮氣條件下再加入乾燥之 THF 50 mL 與 triethylamine (1.10 mL, 7.65 mmol)，於冰浴下攪拌數分鐘使溶解，再以針筒抽 acryloyl chloride (0.40 ml, 4.60 mmol)，系統於 0 °C 下攪拌反應 12 小時。反應結束後先過濾掉生成的固體，濾液抽乾後所得之固體用乙酸乙酯(EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:4) 純化，得到一淡黃色固體 0.4 g，產率 85%，熔點：64-65 °C。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 0.87-0.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.25-1.82 (m, 14H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>OCO- and Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.60-2.66 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>),



3.98-4.02 (t,  $J=6.0$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-), 4.16-4.20 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, -COO-CH<sub>2</sub>-), 5.80-5.84 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H, H-CH = CH-COO-), 6.08-6.17 (m, 1H, H-CH = CH-COO-), 6.38-6.44 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H, H-CH = CH-COO-), 6.89-6.91 (d,  $J = 3.0$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.20-7.22 (d,  $J = 3.0$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.56-7.60 (m, 4H, aromatic-H), 7.74 (s, 2H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm) : 14.1, 22.5, 26.0, 26.2, 28.6, 28.9, 31.1, 31.5, 35.6, 62.7, 67.8, 92.6, 92.9, 114.1, 114.3, 118.0, 119.7, 128.7, 129.6, 133.4, 134.2, 136.0, 136.9, 143.5, 157.4, 159.6, 166.6。

#### 4,4,5,5-tetramethyl-2-[(E)-2-(4-pentylphenyl)-1-ethynyl]-1,3,2-dioxaborolane (5)

在一 250 mL 雙頸圓底瓶中，秤取化合物 1-ethynyl-5-pentylbenzene (4.8 g, 31.66 mmol)，並於氮氣條件下再加入乾燥之 toluene 30 mL 為溶劑，於室溫下攪拌數分鐘後，再以針筒抽 pinacol borane (6.4 mL, 47.46 mmol)，慢慢滴加，加完後再升至 90°C 反應 12 小時。反應結束後用乙酸乙酯(EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，得到一淡黃色液體 8.4 g，產率：91%。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm) : 0.92-0.97 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.20 (s, 12H, -B-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-), 1.40-1.60 (m, 6H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.61-2.67 (t,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 6.89-6.92 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, -Ph-CH = CH-), 6.93-6.96 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.56-7.60 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm) : 14.0, 22.5, 24.0, 31.5, 35.5, 83.6, 122.5, 124.9, 127.7,

133.3, 144.1, 150.4。

**6-{4-[(E)-2-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane-2-yl)-1-ethynyl]phenoxy}-1-hexanol** (6)

在一 250 mL 雙頸圓底瓶中，秤取化合物 6-[4-(1-ethynyl)phenoxy]-1-hexanol (3.0 g, 13.66 mmol)，並於氮氣條件下再加入乾燥之 toluene 30 mL 為溶劑，於室溫下攪拌數分鐘後，再以針筒抽 pinacol borane (2.64 mL, 20.66 mmol)，慢慢滴加，加完後再升至 90°C 反應 12 小時。反應結束後用乙酸乙酯(EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，得到一淡黃色液體 4.5 g，產率：95%。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 1.20 (s, 12H, -B-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-), 1.40-1.60 (m, 6H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 1.78-1.82(m, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.64-3.69 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.97-4.01 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 6.89-6.92 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, -Ph-CH=CH-), 6.94-6.96 (d,  $J = 3.0$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.56-7.60 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 24.1, 25.6, 26.2, 28.9, 32.1, 62.2, 67.8, 83.6, 114.1, 122.5, 128.3, 128.4, 150.5, 158.2。

**6-{4-[(E)-2-(7-bromo-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl)-1-ethynyl]phenoxy}-1-hexanol**<sup>(94)</sup> (7)

取一 100 ml 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應），秤

取 **5** (0.77 g, 2.22 mmol)、4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (1.0 g, 3.4 mmol)、 $K_2CO_3$  (2.4 g, 16.80 mmol) 及介面活性劑 Aliquat 336 (0.4 g, 1.0 mmol)，之後在手套箱中量取  $Pd(PPh_3)_4$  (0.02 g, 0.02 mmol) 反應架設好後，用針筒注入 10 mL dry toluene 及 2 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 2 天，反應結束後用乙酸乙酯(EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:1) 純化，得到一紅棕色固體 1.2 g，產率：83%，熔點：104-105°C。

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 1.43-1.62 (m, 6H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 1.78-1.82 (m, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.63-3.68 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.96-4.00 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 6.89-6.92 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, -Ph-CH = CH-), 7.39-7.56 (m, 4H, aromatic-H), 7.78-7.91 (m, 2H, aromatic-H)。 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 25.6, 26.2, 28.9, 32.1, 62.3, 67.8, 110.3, 113.8, 115.5, 119.1, 129.6, 131.6, 134.2, 141.5, 142.0, 157.9, 158.3。

**6-[4-((E)-2-{7-[(E)-2-(4-pentylphenyl)-1-ethenyl]-2,1,3-benzothiadiazole-1-yl}-1-ethynyl)phenoxy]-1-hexanol<sup>(94)</sup> (8)**

取一 100 mL 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，秤取 **6** (0.6 g, 1.38 mmol)、**7** (0.59 g, 2.07 mmol)、 $K_2CO_3$  (1.22 g, 10.9 mmol) 及介面活性劑 Aliquat 336 (0.2 g, 0.5 mmol)，之後在手套箱中量取  $Pd(PPh_3)_4$  (0.01 g, 0.01 mmol) 反應架設好後，用針筒注入 10 mL

dry toluene 及 2 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至 85°C 迴流反應 2 天，反應結束後用乙酸乙酯(EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:1) 純化，得到一紅色固體 0.52 g，產率：82%，熔點：82-83°C。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 0.92-0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.25-1.65 (m, 12H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH and Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.80-1.85 (m, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 2.60-2.66 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H, Ph-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.65-3.70 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 3.99-4.03 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH), 6.91-6.94 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, -Ph-CH=CH-), 7.20-7.23 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, -Ph-CH=CH-), 7.55-7.66 (m, 8H, aromatic-H), 7.90-7.98 (m, 2H, aromatic-H)。

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm) : 14.0, 22.5, 25.6, 26.2, 28.8, 31.0, 31.5, 32.1, 35.6, 62.2, 67.8, 114.3, 115.4, 126.3, 129.0, 129.4, 130.8, 132.3, 133.7, 135.5, 144.0, 149.1, 158.2。

**6-[4-((E)-2-{7-[(E)-2-(4-pentylphenyl)-1-ethenyl]-2,1,3-benzothiadiazol-4-yl}-1-ethynyl)phenoxy]hexyl acrylate (M7)**

在一 250mL 雙頸圓底瓶中，秤取化合物 **8** (0.4 g, 0.78 mmol)，並於氮氣條件下再加入乾燥之 THF 50 mL 與 triethylamine (0.56 mL, 3.9 mmol)，於冰浴下攪拌數分鐘使溶解，再以針筒抽 acryloyl chloride (0.18 mL, 3.95 mmol)，系統於 0 °C 下攪拌反應 12 小。反應結束後先過濾掉生成的固體，濾液抽乾後所得之固體用乙酸乙酯(EA)、水進行

萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:4) 純化，得到一淡黃色固體 0.4 g，產率：85%，熔點：71-72°C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.92-0.97 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H, Ph- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_3$ - $\text{CH}_3$ ), 1.25-1.82 (m, 14H, Ph-O- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_4$ - $\text{CH}_2\text{OCO}$ - and Ph- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_3$ - $\text{CH}_3$ ), 2.61-2.67 (t,  $J = 9.0$  Hz, 2H, Ph- $\text{CH}_2$ -( $\text{CH}_2$ ) $_3$ - $\text{CH}_3$ ), 3.99-4.03 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, Ph-O- $\text{CH}_2$ -), 4.16-4.20 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H, - $\text{COO-CH}_2$ -), 5.80-5.84 (d,  $J = 6.0$  Hz, 1H, H- $\text{CH} = \text{CH-COO}$ -), 6.08-6.17 (m, 1H, H- $\text{CH} = \text{CH-COO}$ -), 6.38-6.44 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H, H- $\text{CH} = \text{CH-COO}$ -), 6.89-6.92 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, -Ph- $\text{CH} = \text{CH}$ -), 7.20-7.23 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, -Ph- $\text{CH} = \text{CH}$ -), 7.55-7.63 (m, 8H, aromatic-H), 7.90-7.92 (m, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 13.9, 22.5, 26.1, 26.3, 28.6, 28.9, 31.1, 31.5, 35.6, 62.7, 67.8, 114.3, 115.4, 115.6, 126.3, 129.0, 129.4, 130.8, 132.1, 133.8, 135.5, 144.0, 149.2, 158.2, 166.5。

### 聚合物 P1-P2 的合成

聚合物 P1、P2 的合成以 P1 為例子。在附有一個雙向閥的 25 mL 聚合瓶中，先秤入單體 M6 (0.5 g, 0.93 mmol) 與起始劑 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) (0.005 g, 0.03 mmol)，並以乾燥之 THF (1.0 mL) 溶解，此聚合瓶先抽真空再充氮氣，如此反覆 3 次。將此混合液於 60°C 反應 24 小時。反應結束後其反應溶液先以 5 mL 的 THF 稀釋，再於強烈攪拌下以滴管逐滴滴入 300 mL 的甲醇中做再

沈澱，過濾後沈澱物先以適量 THF 溶解後再以相同的方法做再沈澱二次，最後所得的沈澱物於 40°C 下在真空烘箱中抽乾 24 小時，即可得到所要的聚合物。在此得 **P1** 為黃色固體 0.382 mg，產率：76.4 %。得 **P2** 為紅色固體 0.35 mg，產率：70 %。

### 2.3.3 主鍊高分子液晶材料(PF1-PF10)之合成<sup>(94-97)</sup>

#### 2,7-Dibromofluorene (9)

取一 250 mL 三頸瓶置入 fluorene (10.0 g, 60.16 mmol) 及 FeCl<sub>3</sub> (0.49 g, 3.01 mmol) 後再加入 100 mL chloroform 溶解並攪拌之，之後另外取 bromine (6.81 mL, 126.35 mmol) 以 20 mL chloroform 稀釋之，加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，並持續攪拌，於室溫下反應 12 小時。待反應結束，先加入 30 mL Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液攪拌 30 分鐘，再用水洗數次，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以 hexane 做再結晶，得一白色固體產物 15.71 g，產率：81%。

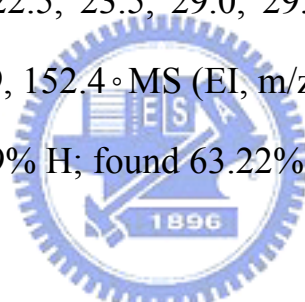
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm) : 3.84 (s, 2H, 9-fluorene-H), 7.44-7.47 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, aromatic-H), 7.51(s, 2H, aromatic-H), 7.64-7.67 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 31.6, 120.9, 121.3, 128.6, 130.0, 142.9, 146.4。MS (EI, m/z): 324 (M<sup>+</sup>)。

#### 2,7-Dibromo-9,9-dioctylfluorene (M8)

取一 100 mL 三頸瓶置入 2,7-dibromofluorene (30.0 g, 92.6 mmol)、TBACl (tert-butyl ammonium chloride) (0.1 g)、150 mL THF，先攪拌使起始物溶解，之後再加入 100 mL 50% NaOH 水溶液，另取

1-bromooctane (39.3 g, 203.7 mmol)先用 25 mL THF 稀釋，再置入加液漏斗中，等加熱至 70-80 °C 後再緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，通以氮氣反應一天，待反應結束，分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 45.07 g，產率：89 %。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.58-0.60 (m, 4H, alkyl-H), 0.70-0.74 (t, *J* = 6 Hz, 6H, alkyl-H), 0.98-1.15 (m, 20H, alkyl-H), 1.81-1.86 (m, 4H, ph-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 7.40-7.43 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, aromatic-H), 7.45 (s, 2H, aromatic-H), 7.52-7.55 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 13.9, 22.5, 23.5, 29.0, 29.7, 31.6, 40.0, 55.5, 120.9, 121.3, 126.0, 130.0, 138.9, 152.4。MS (EI, m/z): 548 (M<sup>+</sup>)。Element Anal.: calculated 63.45% C, 7.29% H; found 63.22% C, 7.17% H。



### **2,7-Bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)-9,9-dioctylfluorene** (M9)

取一 50 mL 雙頸瓶置入 2,7-dibromo-9,9-dioctylfluorene (5.0 g, 9.12 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 50 mL THF 打入反應瓶中，在 -78 °C 下攪拌 30 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (16.0 mL, 25.6 mmol) 在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (4.6 mL, 22.8 mmol) 在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub>

乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用 hexane 做再結晶兩次，得到白色結晶 3.81 g，產率：51 %。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 0.58-0.60 (m, 4H, alkyl-H), 0.70-0.74 (t,  $J = 6$  Hz, 6H, alkyl-H), 1.02-1.14 (m, 20H, alkyl-H), 1.41 (s, 24H, -B-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-), 1.95-1.99 (m, 4H, ph-CH<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>), 7.68-7.71 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.72 (s, 2H, aromatic-H), 7.77-7.80 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 13.9, 22.4, 23.4, 24.8, 29.0, 29.7, 31.6, 40.0, 55.0, 83.5, 119.2, 128.7, 133.5, 143.7, 150.3。MS (EI,  $m/z$ ): 642 ( $\text{M}^+$ )。Element Anal.: calculated 76.57% C, 9.96% H; found 76.68% C, 9.81%。

**N,N-Di(4-bromophenyl)-N-(4-pentylphenyl)amine (M10)**

取一 250 mL 圓底瓶置入 4-pentylaniline (7.0 g, 42.88 mmol)、1-bromo-4-iodobenzene (26.64 g, 94.0 mmole)、1,10-phenathroline (0.77 g, 4.28 mmole)、CuCl (0.42 g, 4.28 mmol)和 KOH (24.0 g, 428.57 mmol)，加入 toluene 120 mL，加熱迴流 12 h 後，加入乙酸乙酯當有機層，用水洗數次，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，以 EA/Hex = 1/10 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色固體產物 14.60 g，產率：72%。熔點 57-60 °C。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.88-0.92 (t,  $J = 6$  Hz, 3H, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.23-1.59 (m, 6H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.51-2.54 (t,  $J = 4.5$  Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>), 6.86-7.32 (m, 12H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 14.3, 22.4, 31.0, 31.6, 36.9, 114.2, 121.3, 124.2, 128.2, 132.5, 139.7,



144.4, 147.5。MS (EI, m/z): 473 ( $M^+$ )。Element Anal.: calculated 58.37% C, 4.9% H, 2.96% N; found 58.67% C, 5.06%, 2.90% N。

#### **4,7-Dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (M11)**

取一 150 mL 三頸瓶置入 2,1,3-benzothiadiazole (10.0 g, 73.5 mmol) 及 HBr (30 mL) 並加熱至 125°C，將 bromine (11.3 mL, 220 mmol) 置入加液漏斗後緩慢滴入反應，迴流 4 小時後將反應降回室溫，加入 50 mL 飽和  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液去除多餘 bromine，將紅色固體過濾後以乙酸乙酯和甲醇再結晶，得產物淡黃色針狀結晶 13 g，產率：92%，熔點：187-188 °C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.86 (s, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 114.3, 130.4, 152.6。MS (EI, m/z): 294 ( $M^+$ )。Element Anal.: calculated 24.52% C, 0.69% H, 9.53% N; found 24.34% C, 0.73%, 9.41% N。

#### **2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)thiophene (10)**

取一 50 mL 雙頸瓶置入 2-bromothiophene (6.0 mL, 61.7 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中，在 -78°C 下攪拌 30 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (57.5 mL, 91.5 mmol) 在 -78 °C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (16.3 mL, 81.5 mmol) 在 -78°C 的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分

別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用 hexane 做再結晶兩次，得到白色結晶 9.8 g，產率：78 %。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1.31 (s, 12H, -B-O-C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-C( $\text{CH}_3$ )<sub>2</sub>-O-), 7.16-7.66 (m, 3H, aromatic-H)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 24.1, 84.2, 124.1, 128.8, 135.6, 146.2。 MS (EI, m/z) : 210 ( $\text{M}^+$ )。

#### **4,7-Di(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (11)**

取一 25 mL 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響反應），在手套箱中量取 4,4,5,5-tetramethyl-2-(2-thienyl)-1,3,2-dioxaborolane (3.2 g, 15.23 mmol)、4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole (2.0 g, 6.8 mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.08 g, 0.07 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (4.0 g, 28.94 mmol) 及 Aliquat 336 (0.8 g)，反應架設好後，用針筒注入 10 mL dry toluene 及 2 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至 95°C 迴流反應 2 天後，加入乙酸乙酯當有機層，用水洗數次，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以 EA/Hex = 1/10 為沖提液做管柱層析以純化得單雙邊混合物橘色固體 1.85g，產率：60 %。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.12-7.74 (m, 8H, aromatic-H)。  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 127.3, 129.7, 132.0, 132.8, 136.9, 154.8。 MS (EI, m/z): 300 ( $\text{M}^+$ )。

#### **4,7-Bis(5-bromo-2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (M12)**

取一 100 mL 三頸瓶置入 4,7-di(2-thienyl)-2,1,3-benzothiadiazole (1.0 g,

3.33 mmol)及 N,N-dimethylacetamide 10 mL，將反應裝置置於冰浴，接著把 NBS (1.48 g, 8.31 mmol)溶於 N,N-dimethylacetamide 後，置入加液漏斗中緩慢滴入反應，並將裝置回溫至室溫進行反應約 2 小時，沉澱產生後將反應滴入冷水中，將其過濾後得混合物黃褐色固體 1.40 g，經昇華純化後可得紅色固體產物 0.40 g，熔點：214-215 °C。

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.12-7.15 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H), 7.70 (s, 2H, aromatic-H), 7.76-7.79 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 115.6, 125.4, 127.6, 131.0, 140.6, 152.5。MS (EI,  $m/z$ ): 458 ( $\text{M}^+$ )。Element Anal.: calculated 36.68 % C, 1.31 % H, 6.11 % N; found 36.92 % C, 1.56 % H, 6.25 % N。

### 1-Bromo-8-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]octane (12)

於 250 mL 雙頸瓶中置入 4-(4-pentylcyclohexyl)phenol (3.0 g, 12.18 mmol)、碳酸鉀(3.36 g, 24.35 mmol)、碘化鉀(0.4 g, 2.44 mmol)與 50 mL 氰甲烷，加熱迴流一小時後，由側頸加液漏斗慢慢滴入 1,8-dibromooctane (6.6 g, 24.35 mmol)，加熱迴流 24 小時。之後將溶液濃縮，所得固體以乙酸乙酯溶解，再以 5 % 氯化氫水溶液清洗 2 次，水清洗數次。將有機層濃縮，所得固體再以凝膠管柱層析 (EA/hexane 1:1)來純化，得淡黃色固體產物 7.93 克，產率：83 %。

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm) : 0.87-0.92 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H,  $-(\text{CH}_2)_4-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 0.96-1.04 (t,  $J = 12$  Hz, 1H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}-\text{C}_5\text{H}_{11}$ ), 1.22-1.46 (m, 20H, alkyl-H), 1.76-1.88 (m, 8H, cyclohexyl-H), 2.37-2.44 (t,  $J = 10.5$  Hz, 1H, ph- $\underline{\text{C}}\text{H}$ -), 3.37-3.43 (t,  $J = 9$  Hz, 2H,  $-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{Br}$ ), 3.90-3.94 (t,  $J = 6$

Hz, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-Br), 6.80-6.84 (d, *J* = 6 Hz, 2H, aromatic-H), 7.10-7.13 (d, *J* = 4.5 Hz, 2H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 14.0, 22.6, 25.6, 27.3, 27.7, 28.0, 28.9, 32.0, 33.2, 34.9, 36.2, 39.9, 46.1, 68.2, 114.6, 128.8, 135.1, 156.4。MS (EI, m/z): 437 (M<sup>+</sup>)。

### 9,9-Bis{8-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]octyl}fluorene (M13)

取一 100 mL 雙頸瓶置入 2,7-dibromofluorene (0.5 g, 1.56 mmol) 先用 30 mL THF 攪拌使其溶解後，再加入 5 mL 50% NaOH 水溶液後、TBACl (tert-butyl ammonium chloride) (0.1 g)，先加熱至 80°C，之後將 1-bromo-8-[4-(4-pentylcyclohexyl)phenoxy]octane (1.5 g, 3.43 mmol) 用 10 mL THF 稀釋並放入加液漏斗中，等加熱至 70-80 °C 後再緩慢滴入反應瓶內並持續攪拌，並通以氮氣反應一天，待反應結束，分別用水及乙酸以酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，再以 hexane 為沖提液做管柱層析以純化，得一白色結晶產物 1.43 g，產率：88%。<sup>1</sup>H-NMR (300M Hz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 0.57 (m, 4H, alkyl-H), 0.87-0.91 (t, *J* = 6 Hz, 6H, alkyl-H), 1.06-1.46 (m, 38H, alkyl-H), 1.91-1.93 (m, 20H, cyclohexyl-H), 2.37-2.44 (t, *J* = 10.5 Hz, 2H, ph-CH<sub>2</sub>-), 3.85-3.89 (t, *J* = 6 Hz, 4H, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-), 6.78-6.83 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, aromatic-H), 7.08-7.12 (d, *J* = 6 Hz, 4H, aromatic-H), 7.43-7.53 (m, 6H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 14.0, 14.5, 22.6, 25.6, 26.3, 27.4, 28.9, 32.0, 33.6, 34.0, 35.2, 36.2, 40.0, 41.4, 46.1, 54.2, 68.6, 114.6, 118.4, 120.5, 128.8, 130.7, 135.1, 143.4, 152.8, 156.5。

## 2-(4'-Butyl-biphenyl-4-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-[1,3,2]dioxaborolane (13)

取一 500 mL 雙頸瓶置入 4-iodo-4'-butylbiphenyl (5.0 g, 14.87 mmol)，在真空中加熱乾燥後，用針筒抽取乾燥的 THF 打入反應瓶中，在-78°C下攪拌 30 分鐘，然後抽取 1.6 M n-butyllithium (10.22 mL, 16.36 mmol)在-78°C的環境下緩慢滴入反應瓶中，攪拌 1 小時，之後再取 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (3.04 mL, 16.36 mmol)在-78°C的環境下緩慢滴入反應瓶中，然後緩慢回至室溫反應 overnight，待反應完成，用水除去尚未反應掉的 n-butyllithium，再分別用水及乙酸乙酯萃取，收集有機層用 MgSO<sub>4</sub> 乾燥後濃縮，得到白色固體，最後用 hexane 做再結晶兩次，得到白色結晶 3.81 g，產率：64%，熔點：76-77 °C。

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 0.92-0.97 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.36-1.42 (m, 2H, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 12H, -B-O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-), 1.58-1.66 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.63-2.68 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 7.24-7.27 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, aromatic-H), 7.52-7.55 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, aromatic-H), 7.59-7.62 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, aromatic-H), 7.86-7.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H, aromatic-H)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 13.6, 22.4, 24.6, 33.9, 35.5, 83.6, 107.4, 127.1, 128.3, 129.2, 138.3, 139.4, 142.4, 146.5, 167.9。MS (EI, m/z): 336 (M<sup>+</sup>)。

## 1-(8-Bromo-octyloxy)-4-methoxybenzene (14)

於 250 mL 雙頸瓶中置入 4-methoxyphenol (5.0 g, 40.28 mmol)、碳酸鉀 (11.11 g, 80.55 mmol)、碘化鉀 (1.34 g, 8.05 mmol)與 50 mL

氯甲烷，加熱迴流一小時後，由側頸加液漏斗慢慢滴入 1,8-dibromooctane (21.9 g, 80.55 mmol)，加熱迴流 24 小時。之後將溶液濃縮，所得固體以乙酸乙酯溶解，再以 5% 氯化氫水溶液清洗 2 次，水清洗數次。將有機層濃縮，所得固體再以甲醇做再結晶，得白色固體產物 10.54 克，產率：83 %，熔點：85-86 °C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1.34-1.44 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.73-1.88 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.39-3.43 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.77 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.88-3.93 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{Br}$ ), 6.83 (s, 4H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 25.2, 27.2, 27.9, 28.3, 28.8, 33.1, 33.3, 55.6, 68.3, 114.5, 116.3, 154.7, 156.8。MS (EI, m/z): 315 ( $\text{M}^+$ )。

### 1,4-Dibromo-2-(8-bromo-octyloxy)-5-methoxy-benzene (15)

取一 250 mL 雙頸瓶置入 1-bromo-8-(4-methoxyphenoxy)octane (1.0 g, 3.17 mmol)，再加入 20 mL chloroform 攪拌使溶解，之後另外取 bromine (0.33 mL, 6.34 mmol) 以 20 mL chloroform 稀釋並加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，持續攪拌，在室溫下反應 12 小時，待反應結束，先加入 30 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液攪拌 30 分鐘，再分別用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液及水洗數次，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以甲醇做再結晶，得一白色固體產物 1.21 g，產率：81 %。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1.37-1.47 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.78-1.88 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.39-3.43 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H,  $-\text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.77 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.88-3.93 (t,

2H t,  $J = 7.5$  Hz, 2H,  $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{Br}$ ), 7.10 (s, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 25.6, 27.3, 28.0, 28.8, 33.0, 33.2, 56.6, 67.2, 115.1, 115.3, 153.7, 154.2。MS (EI,  $m/z$ ): 473 ( $\text{M}^+$ )。

### **1,4-Dibromo-2-methoxy-5-[8-(4-methoxyphenoxy)-octoxy]-benzene (16)**

於 100 mL 雙頸瓶中置入 4-methoxyphenol (0.17 g, 1.36 mmol)、碳酸鉀 (0.38 g, 2.72 mmol)、碘化鉀 (0.04 g, 0.27 mmol) 與 50 mL 氯甲烷，加熱迴流一小時後，由側頸加液漏斗慢慢滴入 **15** (1.0 g, 1.36 mmol)，加熱迴流 24 小時。之後將溶液濃縮，所得固體以乙酸乙酯溶解，再以 5% 氯化氫水溶液清洗 2 次，水清洗數次。將有機層濃縮，所得固體再以凝膠管柱層析 (EA/hexane 1:1) 來純化，得淡黃色固體產物 0.91 克，產率：86%，熔點：92-93 °C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 1.40-1.49 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 1.73-1.88 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ ), 3.77 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.87-3.97 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6.83 (s, 4H, aromatic-H), 7.26 (s, 2H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm): 25.6, 28.8, 28.9, 55.6, 55.8, 67.2, 68.1, 114.5, 115.2, 115.3, 116.1, 153.7, 154.1, 154.7, 157.0。MS (EI,  $m/z$ ): 516 ( $\text{M}^+$ )。

### **1,4-Bis(4'-butylbiphenyl)-2-methoxy-5-[8-(4-methoxyphenoxy) octoxy] benzene (17)**

取一 50 mL 雙頸瓶 (用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，秤

取 **13** (1.0 g, 3.0 mmol)、**16** (0.64 g, 1.4 mmol)、 $K_2CO_3$  (1.1 g) 及介面活性劑 Aliquat 336 (0.2 g)，之後在手套箱中量取  $Pd(PPh_3)_4$  (0.03 g, 1 mmol %) 反應架設好後，用針筒注入 20 mL dry toluene 及 4 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至  $95^\circ C$  迴流反應 2 天，反應結束後用乙酸乙酯、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:1) 純化，得到一紅棕色固體 0.72 g，產率：73%，熔點： $52-53^\circ C$ 。

$^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.93-0.98 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H,  $-C_3H_6-CH_3$ ), 1.31-1.44 (m, 12H,  $-OCH_2CH_2-(CH_2)_4-CH_2CH_2O-$  and  $-C_2H_4-CH_2-CH_3$ ), 1.60-1.71 (m, 8H,  $-OCH_2CH_2-(CH_2)_4-CH_2CH_2O-$  and  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 2.64-2.69 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H,  $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ), 3.76 (s, 3H,  $-OCH_3$ ), 3.84 (s, 3H,  $-OCH_3$ ), 3.94-3.98 (m, 4H,  $-OCH_2-(CH_2)_6-CH_2O-$ ), 6.80 (s, 4H, aromatic-H), 7.05 (s, 2H, aromatic-H), 7.26-7.29 (m, 4H, aromatic-H), 7.57-7.59 (m, 4H, aromatic-H), 7.67-7.72 (m, 8H, aromatic-H)。 $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$  ppm): 13.5, 22.3, 25.6, 28.9, 33.9, 35.4, 55.6, 55.8, 68.1, 68.3, 114.5, 115.3, 116.1, 120.0, 127.6, 128.7, 129.4, 134.4, 136.5, 139.5, 146.4, 152.3, 154.8, 157.1。MS (EI, m/z): 775 ( $M^+$ )。

**1,4-Bis(4'-butylbiphenyl)-2-methoxy-5-[8-(2,5-dibromo-4-methoxyphenoxy) octoxy]benzene (M14)**

取一 100 mL 雙頸瓶置入 **17** (0.7 g, 0.9 mmol)，再加入 20 mL chloroform 攪拌使溶解，之後另外取 bromine (0.14 mL, 2.7 mmol) 以 10 mL chloroform 稀釋並加入加液漏斗中緩慢滴入反應瓶內，在室溫



下反應 12 小時，待反應結束，先加入 30 mL  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液攪拌 30 分鐘，再分別用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  水溶液及水洗數次，收集有機層用  $\text{MgSO}_4$  乾燥後濃縮，再以甲醇做再結晶，得一淡黃色固體產物 0.57 g，產率：68%，熔點：103-104°C。

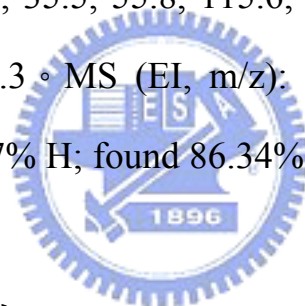
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.93-0.98 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CH}_3$ ), 1.31-1.44 (m, 12H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  and  $-\text{C}_2\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 1.58-1.71 (m, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$  and  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.65-2.70 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3.76 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.85 (s, 3H,  $-\text{OCH}_3$ ), 3.88-3.98 (m, 4H,  $-\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2\text{O}-$ ), 6.80 (s, 2H, aromatic-H), 7.05 (s, 2H, aromatic-H), 7.26-7.29 (m, 4H, aromatic-H), 7.57-7.59 (m, 4H, aromatic-H), 7.67-7.73 (m, 8H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 13.3, 22.1, 25.2, 28.8, 33.7, 35.6, 55.8, 55.5, 68.2, 68.6, 115.3, 120.2, 127.4, 128.5, 129.5, 134.6, 136.3, 139.4, 146.4, 152.2, 154.7, 157.4。Element Anal.: calculated 69.53% C, 6.44% H; found 69.87% C, 6.26% H。

## Model-LC

取一 100 ml 雙頸瓶（用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應），秤取 **13** (0.5 g, 1.5 mmol)、1,4-dibromo-2,5-dimethoxybenzene (0.18 g, 0.6 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.5 g) 及介面活性劑 Aliquat 336 (0.1 g)，之後在手套箱中量取  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (7.0 mg, 1 mmol %) 反應架設好後，用針筒注入 10 mL dry toluene 及 2 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至 95°C 迴流反

應 2 天，反應結束後用乙酸乙酯(EA)、水進行萃取，所得之有機層經無水硫酸鎂除水乾燥，過濾濃縮後，以矽膠管柱做色層分離 (EA/hexane 1:1) 純化，得到一紅棕色固體 1.2 g，產率：83%，熔點：148-149 °C。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  ppm): 0.93-0.98 (t,  $J = 7.5$  Hz, 6H,  $-\text{C}_3\text{H}_6-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 1.36-1.45 (m, 4H,  $-\text{C}_2\text{H}_4-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_3$ ), 1.61-1.68 (m, 4H,  $-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 2.65-2.70 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H,  $-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3.84 (s, 6H,  $-\text{O}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 7.05 (s, 2H, aromatic-H), 7.26-7.29 (m, 4H, aromatic-H), 7.56-7.59 (m, 4H, aromatic-H), 7.70 (s, 8H, aromatic-H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 13.6, 22.3, 33.8, 35.5, 55.8, 115.6, 120.1, 127.6, 129.8, 134.6, 136.5, 137.4, 146.3, 152.3。MS (EI, m/z): 554 ( $\text{M}^+$ )。Element Anal.: calculated 86.52% C, 7.57% H; found 86.34% C, 7.46% H。



### 聚合物 PF1-PF10 的合成

聚合物 **PF1-PF10** 的合成以 **PF1** 為例子。先取一 25 mL 雙頸瓶(用鋁箔紙包住以防止光影響聚合反應)，先秤取 **M8** (0.25 g, 0.5 mmol)、**M9** (0.5 g, 0.85 mmol)、 $\text{N,N-di(4-bromophenyl)-N-(4-pentylphenyl)amine}$  (0.16g, 0.34 mmol)、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.55 g, 3.98 mmol)及介面活性劑 Aliquat 336 (0.08 g, 0.2 mmol)，之後在手套箱中  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (0.01 g, 0.01 mmol)，反應架設好後，用針筒注入 10 mL dry toluene 及 2 mL degas 去離子水，在氮氣下加熱至 95°C 迴流反應 5 天後，加入 End cap reagent 1 在 95°C 迴流下反應 1 天，再加入另一 End cap reagent 2 在 95°C 下反應 1 天，待溫度再將反應溶液緩慢滴入甲醇中攪拌 12 小時

作第一次再沈澱，然後過濾後收集固體用少許 THF 溶解之，再將溶液滴入甲醇中攪拌 12 小時作第二次再沈澱，之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後得 0.45 g，固體顏色為淺青綠色。

### 2.3.4 主鍊高分子液晶材料(PPV1-PPV4)之合成<sup>(98)</sup>

#### 1,4-Bis(4'-butylbiphenyl)-2-methoxy-5-[8-(2,5-dibromomethyl-4-methoxyphenoxy) octoxy]benzene (M15)

取一 100 mL 雙頸瓶先置入 **17** (0.5 g, 0.65 mmol)、三聚甲醛(0.1 g, 3.25 mmol)，之後再加入 5 mL 冰醋酸與 2 mL 溴化氫，於 70°C 下反應 12 小時。待反應結束，降至室溫，並到入水中，收集黃色固體，再以正己烷作再結晶，得淡黃色固體產物 0.33 g，產率：54%，熔點：97-98 °C。

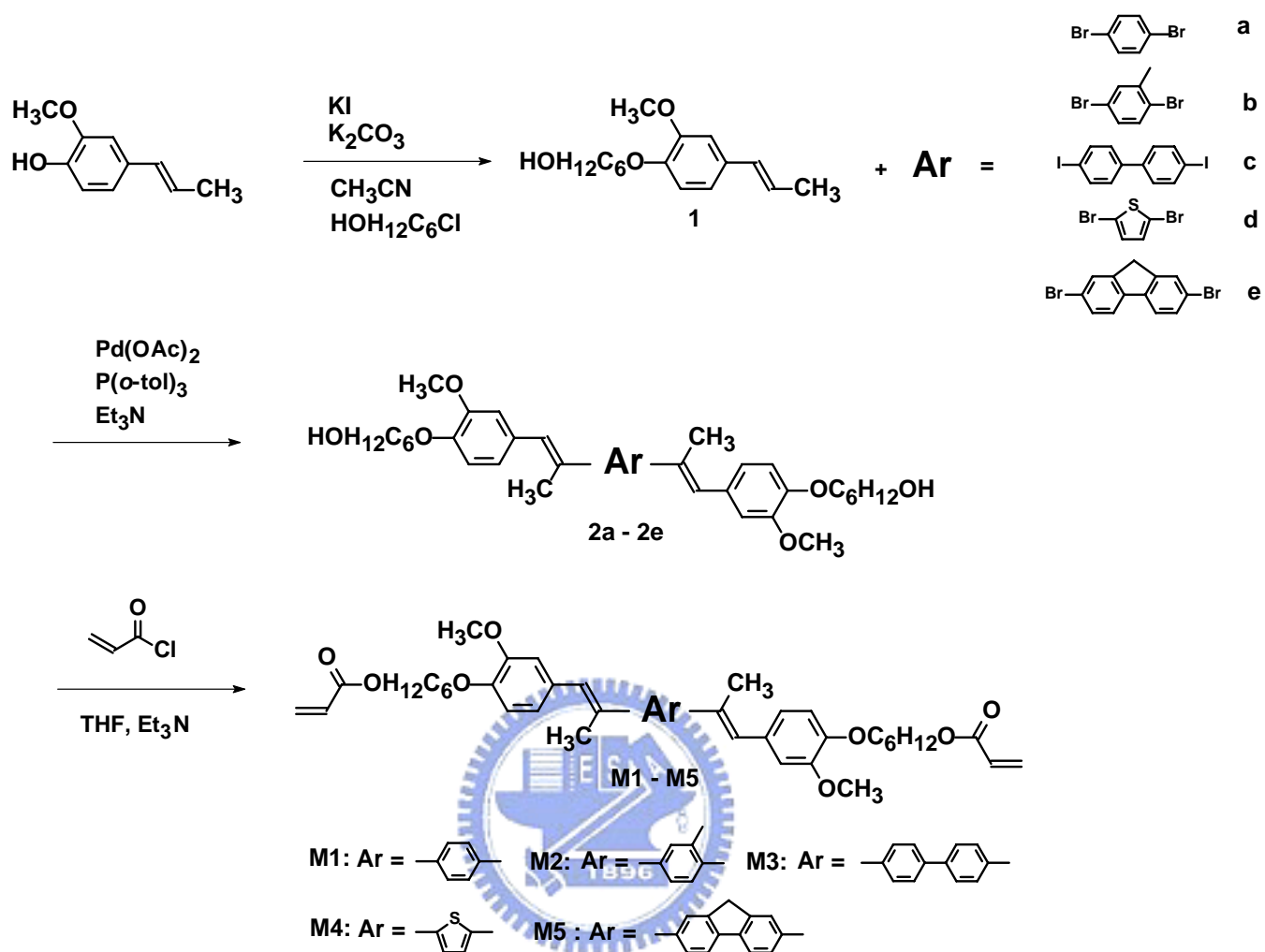
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 0.93-0.98 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.31-1.44 (m, 12H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- and -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.58-1.71 (m, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O- and -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.64-2.69 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.75 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>), 3.88-3.98 (m, 4H, -OCH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>O-), 4.50 (s, 4H, -CH<sub>2</sub>Br), 6.80 (s, 2H, aromatic-H), 7.05 (s, 2H, aromatic-H), 7.26-7.29 (m, 4H, aromatic-H), 7.57-7.59 (m, 4H, aromatic-H), 7.67 (m, 8H, aromatic-H)。 <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 13.8, 22.4, 25.6, 28.6, 28.9, 33.9, 35.5, 55.6, 55.9, 68.2, 115.3, 117.5, 120.0, 125.8, 127.6, 128.7, 129.3, 134.3, 136.5, 139.6, 146.4, 152.3, 153.1, 153.8。 Element Anal.:

calculated 69.93% C, 6.66% H; found 70.36% C, 6.53% H。

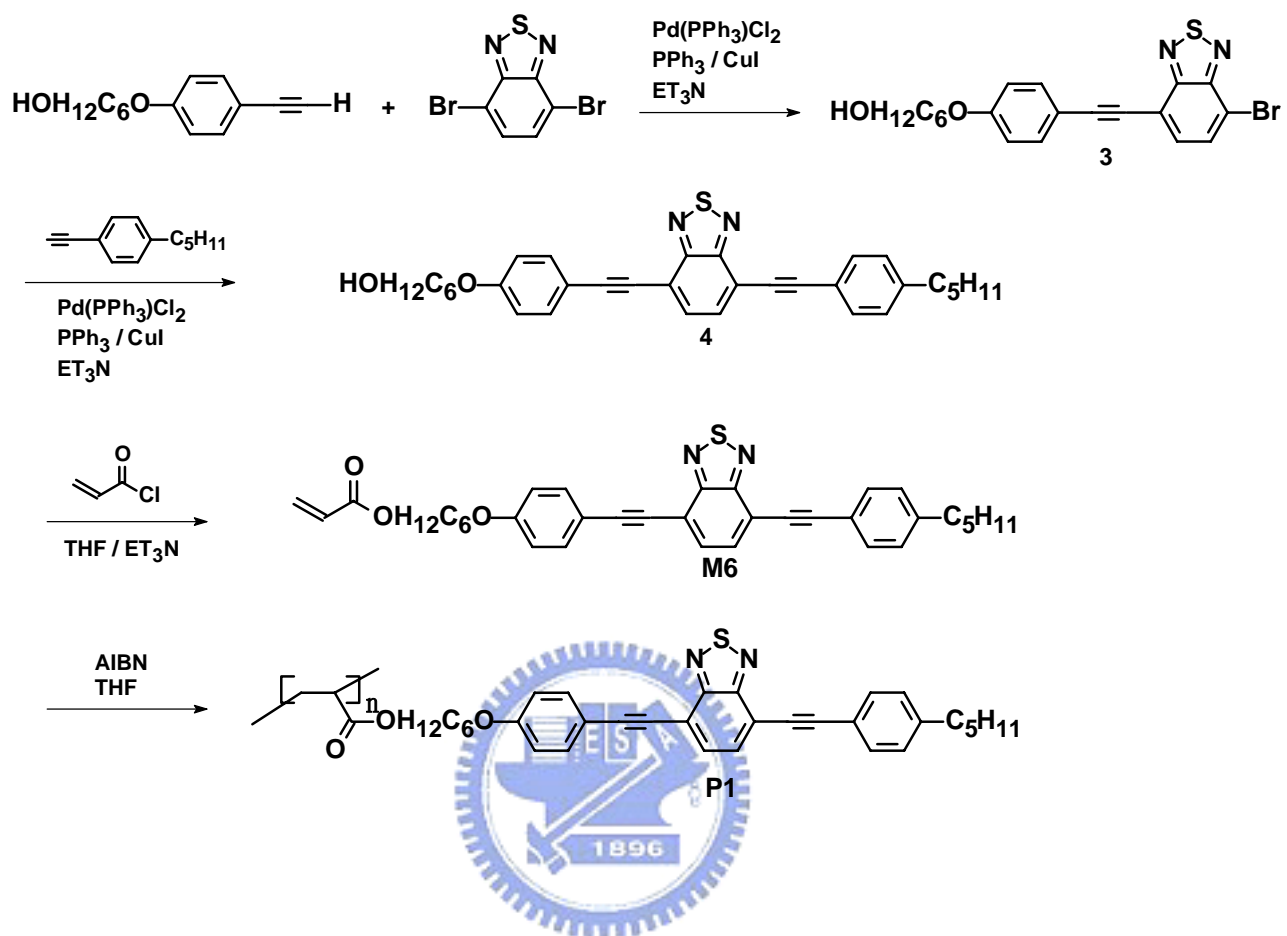
### 聚合物 PPV1-PPV4 的合成

以 **PPV1** 為例，將單體 **M15** (0.3 g, 0.32 mmol) 置入 100 mL 的雙頸瓶內，於氮氣下打入 10 mL 之無水 THF，攪拌使溶解。另取 Potassium *t*-butyloxide (0.42 g, 3.85 mmol) 溶於 5 mL 之無水 THF 中，將此溶液用針筒吸出並緩慢打入反應瓶內，於室溫下反應 12 小時，待反應結束後，將此溶液滴入 500 mL 甲醇內作再沈澱三次。之後再將過濾收集的固體以 THF 溶解後用分子量 6000 的半透膜做透析 3 天後，再以甲醇做沈澱，將過濾所得的固體乾燥後紅色固體產物 0.1 g，產率：32%。

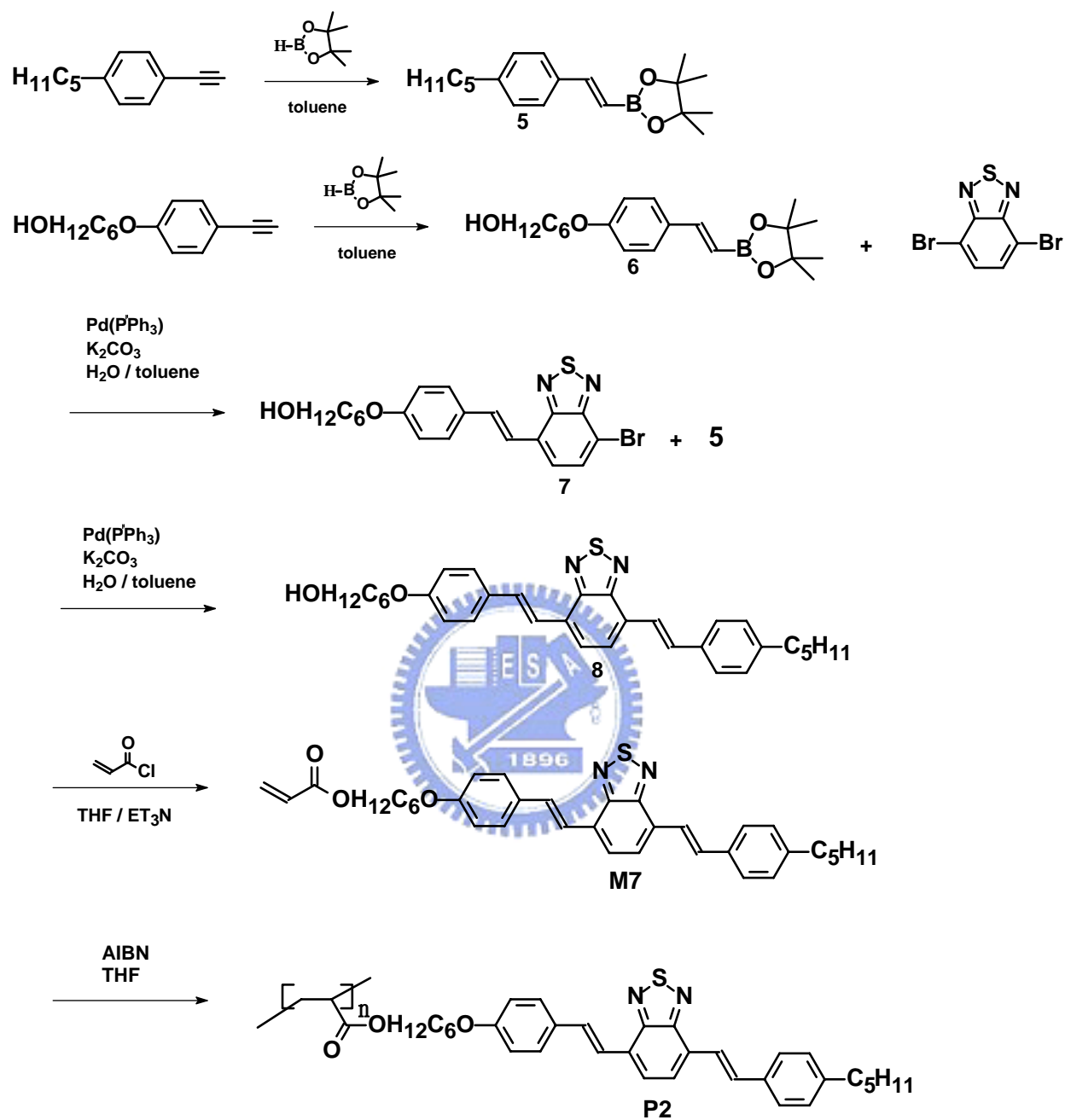




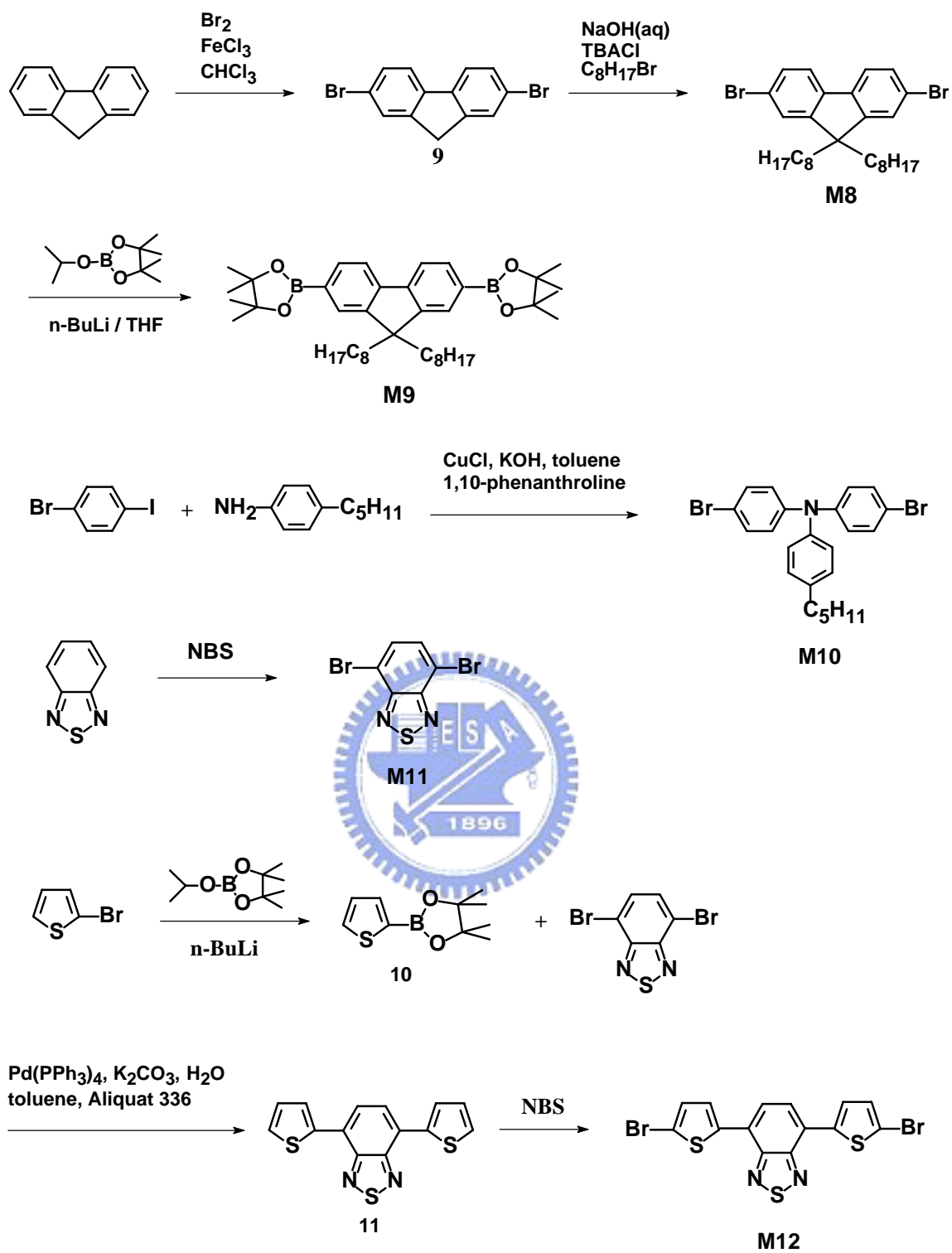
Scheme 1. Synthesis of liquid crystal materials **M1-M5**



Scheme 2. Synthesis of liquid crystalline polymer **P1**

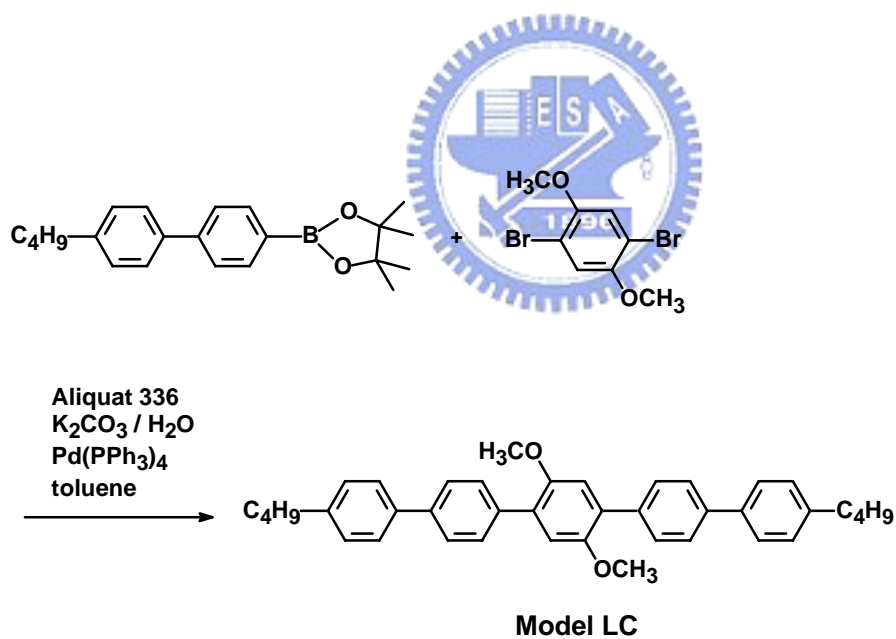
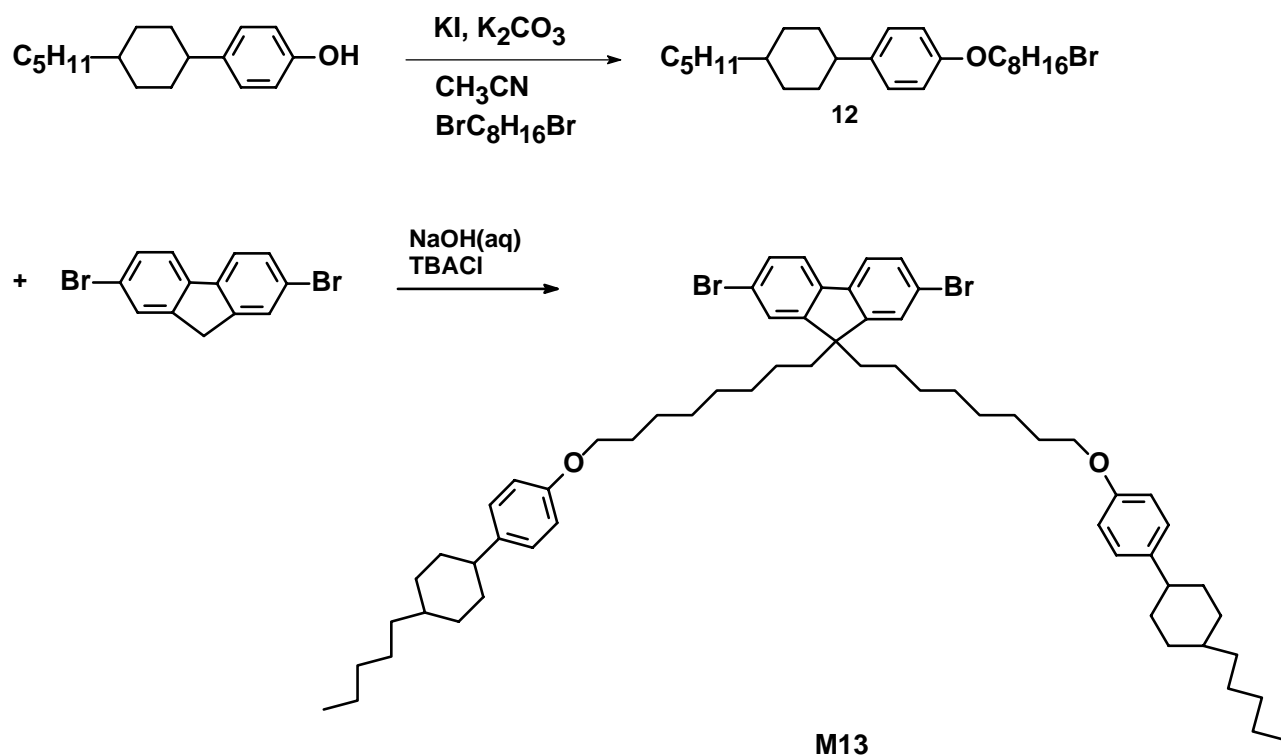


Scheme 3. Synthesis of liquid crystalline polymer **P2**

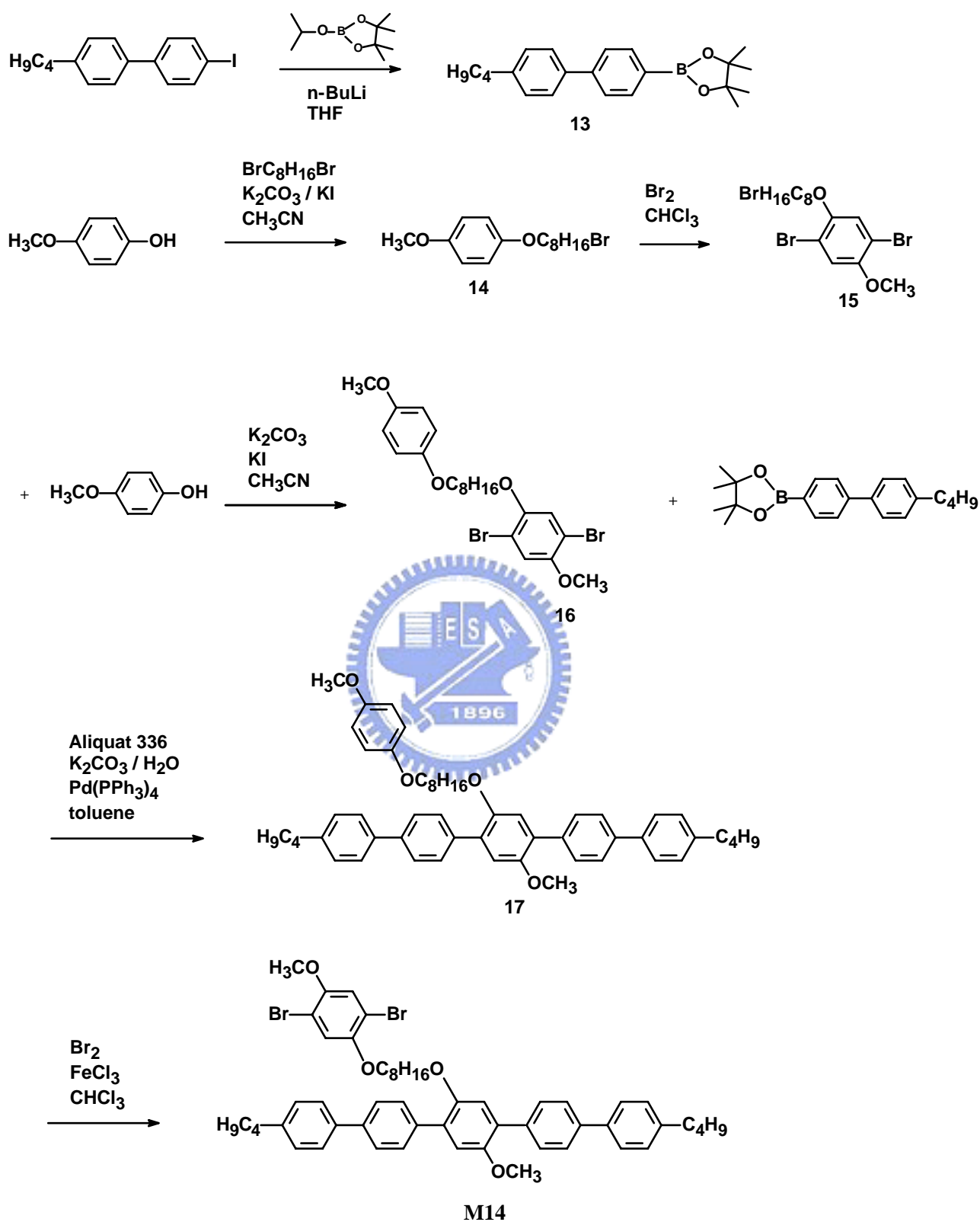


Scheme 4. Synthesis of monomers **M8-M12**

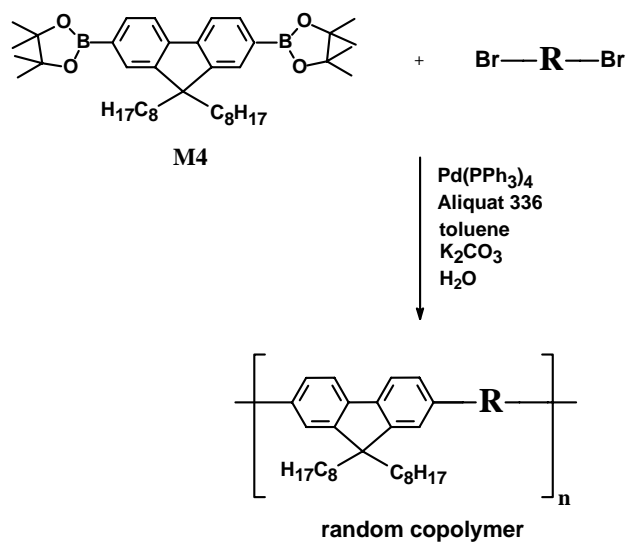




Scheme 5. Synthesis of monomers **M13** and **Model-LC**

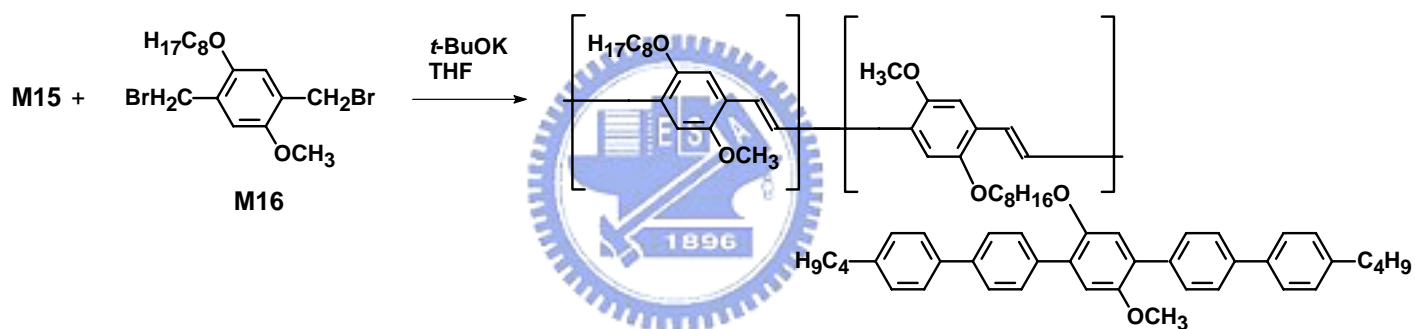
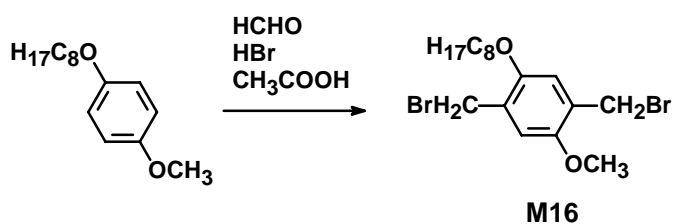
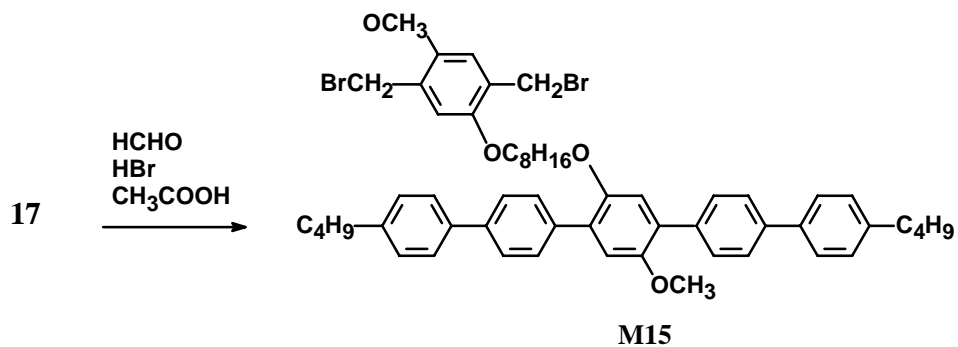


Scheme 6. Synthesis of monomers **M14**



Polymer	M8(%)	M9(%)	M10(%)	M11(%)	M12(%)	M13(%)	M14(%)
<b>PF1</b>	30	50	20	-	-	-	-
<b>PF2</b>	35	50	-	15	-	-	-
<b>PF3</b>	35	50	-	10	5	-	-
<b>PF4</b>	25	50	-	-	-	25	-
<b>PF5</b>	-	50	-	-	-	50	-
<b>PF6</b>	40	50	-	-	-	-	10
<b>PF7</b>	30	50	-	-	-	-	20
<b>PF8</b>	10	50	-	-	-	-	40
<b>PF9</b>	15	50	-	15	-	-	20
<b>PF10</b>	15	50	-	10	5	-	20

Scheme 7. Synthesis of liquid crystalline polymer **PF1-PF10**



Polymer	<b>M15</b> (%)	<b>M16</b> (%)
<b>PPV1</b>	100	0
<b>PPV2</b>	50	50
<b>PPV3</b>	25	75
<b>PPV4</b>	10	90

Scheme 8. Synthesis of liquid crystalline polymer **PPV1-PPV4**