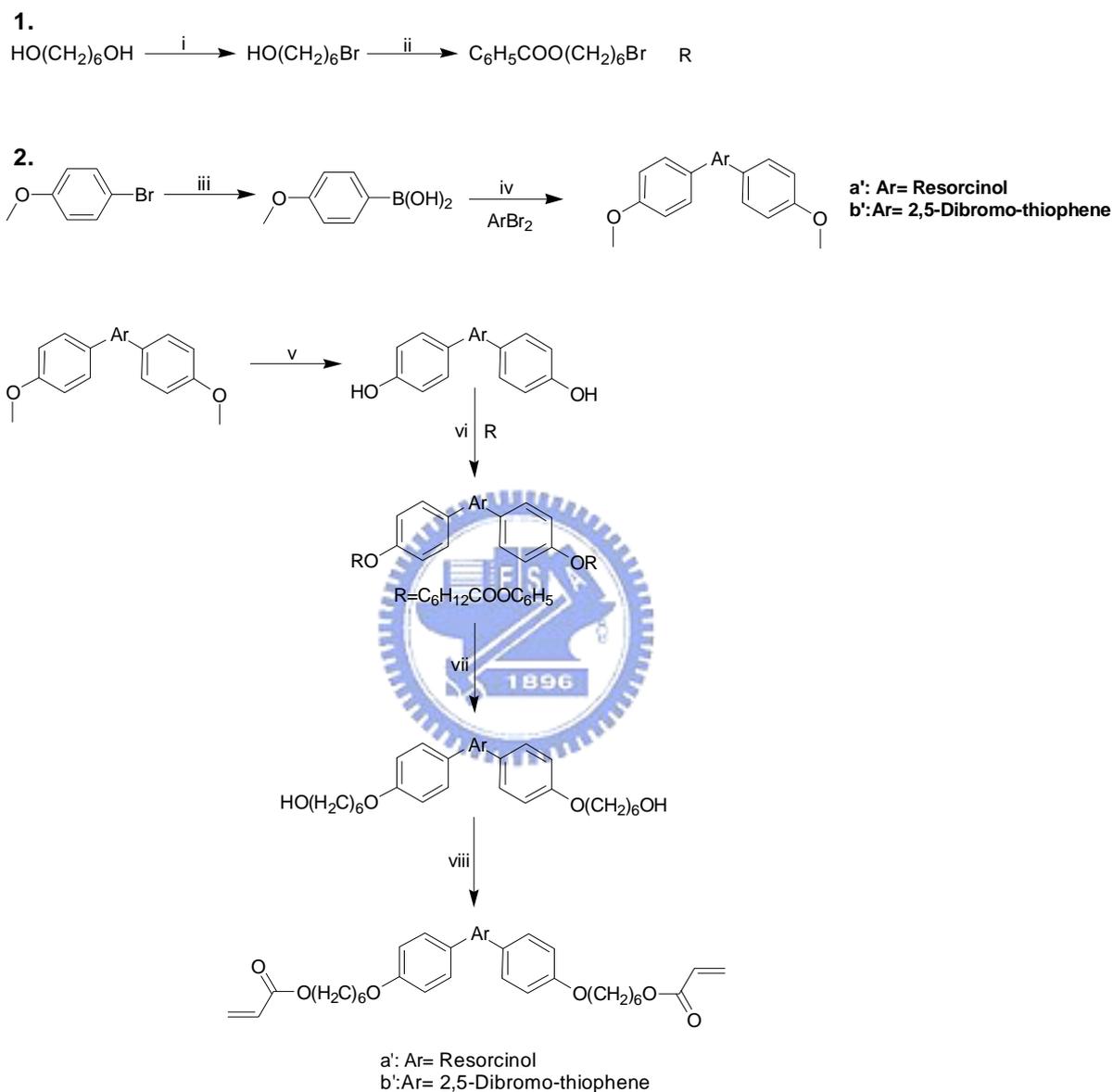




## 第二章·合成

## 2-1 合成流程圖

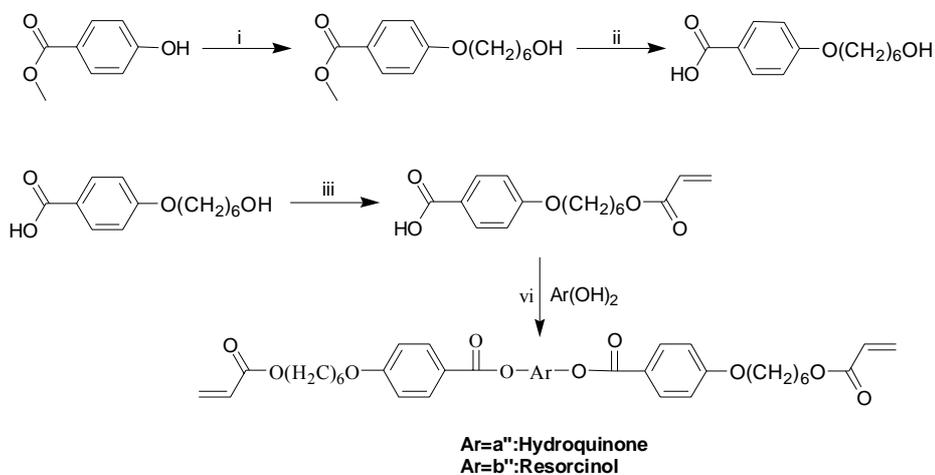
### Synthesis Scheme I



Reagent: (i) Toluene, Hydrobromic acid 48% (ii) DCM, Et<sub>3</sub>N, Benzoyl Chloride (iii) THF, *n*-BuLi 2.5M -78°C, HCl 10% (iv) DME, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(eq), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (v) DCM, BBr<sub>3</sub>, -78°C (vi) Acetone, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KI (vii) EtOH, H<sub>2</sub>O, KOH, dilute HCl (viii) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, Acryloyl Chloride.

圖二十三. 三環彎曲結構之合成

## Synthesis Scheme II



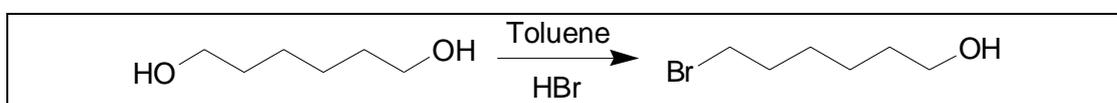
Reagent: (i) Acetone,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , KI (ii) EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , KOH, dilute HCl (iii) 1,4-Dioxane, N,N-Dimethylaniline, 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, Acryloyl Chloride (vi) DCM, DMAP, DCC

圖二十四. 以酯基連結基為主的單體合成



## 2-2 合成步驟

### 合成 6-Bromohexanol (A)

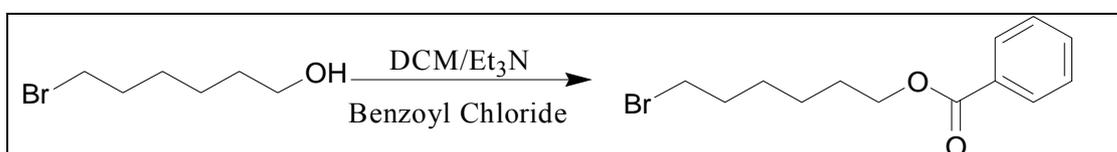


取 1,6 Hexandiol (50 g, 424 mmol) 於 500 ml 的單頸瓶中並加入 200 ml 的 toluene，加熱至 80°C 後，在 50°C 加入 HBr (77.7 g, 466 mmol)，並架上 Dean-stark，加熱迴流 overnight 終止反應。將溶液中的 toluene 除去，以二氯甲烷萃取，收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析 (以正己烷和二氯甲烷混合液 = 6:1)，可得茶色液體約 54 g，產率 70%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):

3.6 (t, 2H,  $J = 3.3$  Hz), 3.38 (t, 2H,  $J = 6.9$  Hz), 1.83 (m, 2H), 1.50 (m, 6H)。

### 合成 Benzoic acid 6-bromo-hexyl ester (B)



取 6-Bromohexanol (4 g, 0.022 mmol) 放入雙頸瓶中抽灌 3 次，在氮氣下加入除水的二氯甲烷。加入  $\text{Et}_3\text{N}$  (27 ml) 使其在 0°C 下攪拌 30 分鐘，並在 0°C 加入 Benzoyl chloride (3.9 ml, 0.033

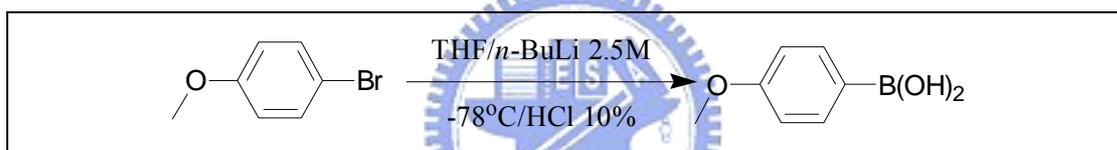
mmol)，之後移除冰浴讓其在室溫下攪拌 3 小時。加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液終止反應，使用二氯甲烷萃取，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析（以正己烷和二氯甲烷混合液 = 6:1）後，可得茶色液體約 2.78 克，產率 41%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):

1.49-1.60 (m, 4H), 1.77-1.92 (m, 4H), 3.42 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz),

4.32 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 7.41-7.58 (m, 3H), 8.02-8.06 (m, 2H)。

#### 合成 (4-Methoxyphenyl) boronic acid (C)

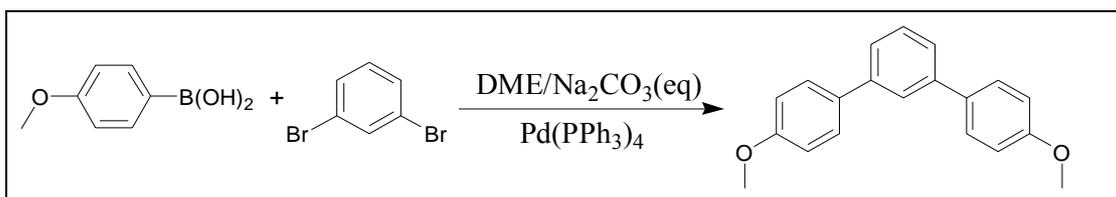


取 4-Bromanisil (20 g, 107 mmol)，放入 500 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入約 200 ml 的 THF，並在  $-78^\circ\text{C}$  放置 30 分鐘後加入 n-Butyllithium (56 ml, 2.5 M, 139 mmol) 攪拌約 2.5 小時，再加入 Triisoproyl borate (48.4 ml, 214 mmol)，回至室溫下讓其攪拌 overnight。加入 HCl (10%) 攪拌 2~3 小時後將 THF 抽乾，並使用二氯甲烷萃取，加入無水硫酸鎂除水，之後加入大量的正己烷，過濾取得白色固體 12.5 g，產率 77%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):

3.87 (s, 3H), 6.99 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 8.15 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz)。

### 合成 4,4''-Dimethoxy-m-terphenyl (D)

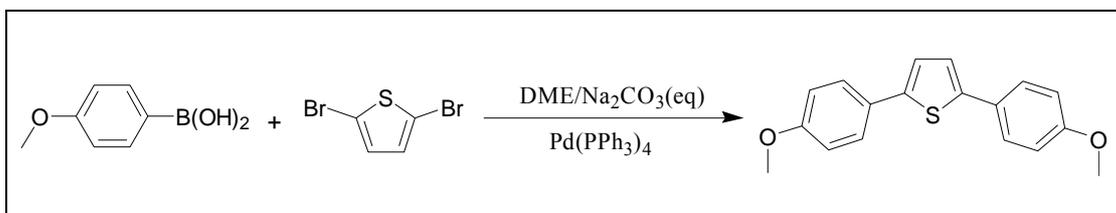


取 (C) (2.83 g, 18.65 mmol) 和 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.3 g, 0.25 mmol) 一起放入 500 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入 DME (72 ml, 0.25 M)，接著再加入 1,3-Dibromo-benzene (2.35 g, 8.48 mmol) 後加熱至 60°C，然後再加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 (15 g, 14.46 mmol, 2 M) 並加熱到 80°C 迴流 overnight。終止反應後使用二氯甲烷萃取收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析 (以正己烷和二氯甲烷混合液 = 4:1) 後，可得白色固體約 1 克，產率 40%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

3.86 (s, 6H), 7.00 (d, 4H, *J* = 9 Hz), 7.46-7.50 (m, 1H), 7.59 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 7.72 (s, 1H)。

### 合成 2,5-Bis-(4-methoxy-phenyl)-thiophene (E)



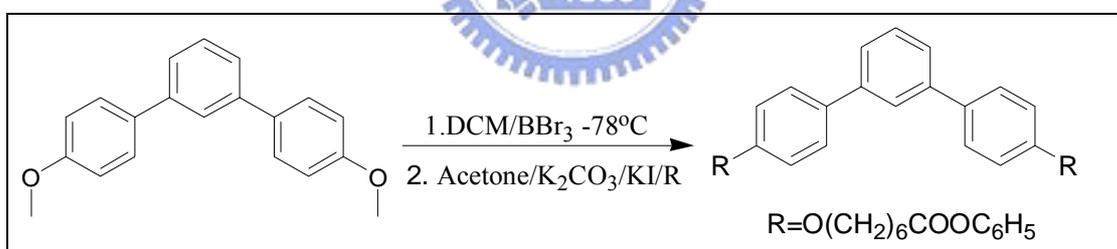
取 (C) (4.14 g, 27.2 mmol) 和 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0.4 g, 0.3 mmol) 一

起放入 500 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入 DME (160 ml, 0.25 M)，接著再加入 1,3-Dibromo-benzene (2.35 g, 8.48 mmol) 後加熱至 60°C，然後再加入 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 (29 g, 14.46 mmol, 2 M) 並加熱到 80°C 迴流 overnight。終止反應後使用二氯甲烷萃取並收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析 (以正己烷和二氯甲烷 混合液 = 4:1) 後，可得白色固體約 1 克，產率 25%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

3.84 (s, 6H), 6.90 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz), 7.14 (s, 2H), 7.55 (d, 4H, *J* = 8.7 Hz)。

合成 4,4''-Bis-(6-benzoyloxy-hexyloxy)-m-terphenyl (F)



(1.) 取 (D) (1 g, 3.78 mmol) 放入 250 ml 雙頸瓶後再加入除水過的二氯甲烷 (100 ml) 讓其在 -78°C 下攪拌 30 分鐘後加入 BBr<sub>3</sub> (1.20 ml, 13.2 mmol, 99%)。並在氮氣下攪拌 overnight 後加水終止反應，用二氯甲烷萃取後收集有機層，並用水 (200 ml) 洗滌 3 次，之後用乙酸乙酯及正己烷再沈澱，過濾後可得白色固體 1.11 g。

(2.) 隨即再取 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.84g, 20.58 mmol)，少許的 KI 和

m-Terphenyl-4,4''-diol (0.99g, 3.43 mmol) 放入雙頸瓶內，並加入 acetone (150 ml)。等其加熱至回流後再加入 (B) (2.25 g, 7.89 mmol)。反應 overnight 後過濾出  $K_2CO_3$  和 KI，並把 acetone 抽乾。用二氯甲烷萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析後(以正己烷和二氯甲烷混合液 = 2:1)，可得白色固體 1.84 g，產率 80%。

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):

1.56 (m, 8H), 1.84 (m, 8H), 7.46-7.50 (m, 1H), 7.59 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz), 7.72 (s, 1H)。

合成 4,4''-Bis-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-m-terphenyl (G)



(1.) 步驟類似化合物 (F) 之步驟 (1)。可得白色固體 0.9 g，產率 90%。

(2.) 取 m-Terphenyl-4,4''-diol (1.2 g, 2.70 mmol) 和 2,6-Di-tert-butyl-4-Methyl-phenol (100 ppm) 一起加入 250 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入除過水的二氯甲烷和  $Et_3N$  (1.1 ml, 8.1 mmol) 並讓其加熱至  $50^\circ C$  下攪拌 2 小時。停止加熱並讓其冷卻至室溫後置於冰浴下 30 min，加入 Acryloyl chloride (1 ml, 10.8 mmol) 後移出

冰浴讓其攪拌 overnight 後加水終止反應。用二氯甲烷萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析後(以正己烷和二氯甲烷混合液 = 2:1)，可得白色固體 0.1 g，產率 6%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):

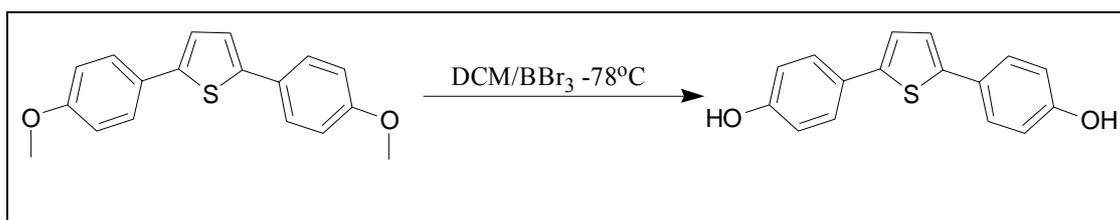
1.45-1.50 (m, 8H), 1.70-1.74 (m, 4H), 1.78-1.85 (m, 4H), 4.01 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz), 4.18 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz), 5.80-5.84 (d/d, 2H,  $J = 1.8, 10.5$  Hz), 6.08-6.17 (d/d, 2H,  $J = 10.5, 17.4$  Hz), 6.37-6.43 (d/d, 2H,  $J = 1.5, 17.4$  Hz), 6.97 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.45-7.47 (m, 3H), 7.54-7.57 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.71 (s, 1H)。

EA: 理論值 C, 70.81 ; H, 6.99 ;

實際值 C, 70.76 ; H, 6.99 ;



### 合成 4,4'-thiophene-2,5-diyl-bis-phenol (H)



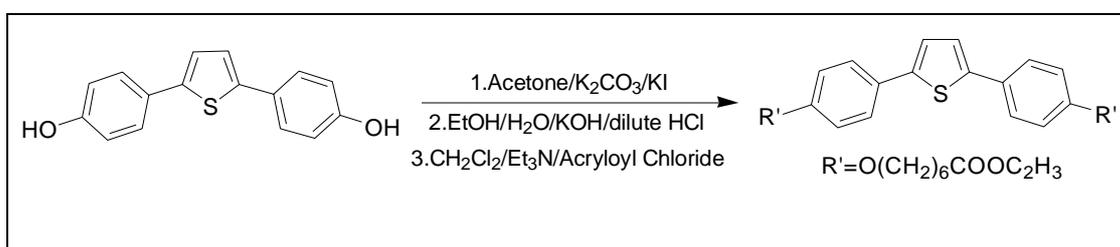
取 2,5-Bis-(4-methoxy-phenyl)-thiophene (E) (1.3 g, 4.38 mmol) 放入 250 ml 雙頸瓶內，加入除過水的二氯甲烷 (100 ml) 讓其在  $-78^\circ\text{C}$  下攪拌 30 分鐘後加入  $\text{BBr}_3$  (1.24 ml, 99%)。並在氮氣下攪拌 overnight 後加水終止反應，用二氯甲烷萃取後收集有機層，並用水

(200 ml) 洗 3 次後，加入無水硫酸鎂除水。用乙酸乙酯及正己烷再沈澱後，過濾可得白色固體 0.9 g，產率 95%

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, d-DMF)  $\delta$  (ppm):

6.9 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz), 7.24 (s, 2H), 7.44 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz)。

合成 2,5-Bis-[4-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-phenyl]-thiophene (I)



(1), (2.) 合成方法類似化合物 (F) 之步驟。可得白色固體 2.19 g，產率 84%。

(3.) 取 (I) (1.49, 1.4 g, 2.98 mmol) 和 2,6-Di-tert-butyl-4-Methyl-phenol (100 ppm) 一起加入 250 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入除過水的二氯甲烷和  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.63 ml, 11.92 mmol) 並讓其加熱至  $50^\circ\text{C}$  下攪拌 2 小時。停止加熱並讓其冷卻至室溫後置於冰浴下 30 min，加入 Acryloyl chloride (1.04 ml, 8.94 mmol) 後移出冰浴讓其攪拌 overnight 後加水終止反應。用二氯甲烷萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析後(以正己烷和二氯甲烷混合液 = 2:1)，可得白色固體 0.3 g，產率 17%。

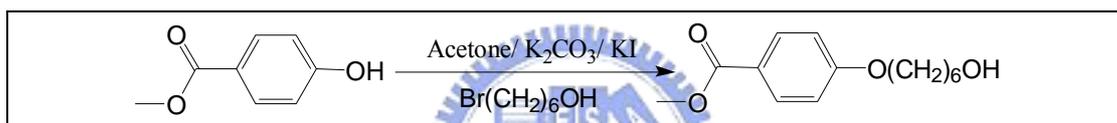
$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm):

1.45-1.50 (m, 8H), 1.70-1.74 (m, 4H), 1.77-1.84 (m, 4H), 3.99 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz), 4.18 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz), 5.82-5.84 (d/d, 2H,  $J = 1.8, 10.5$  Hz), 6.10-6.17 (d/d, 2H,  $J = 10.5, 17.4$  Hz), 6.37-6.43 (d/d, 2H,  $J = 1.8, 17.4$  Hz), 6.90 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz), 7.19 (s, 2H), 7.51 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz)。

EA: 理論值 : C, 75.76 ; H, 7.42 ;

實際值 : C, 75.65 ; H, 7.38 ;

#### 合成 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoic acid methyl ester (J)

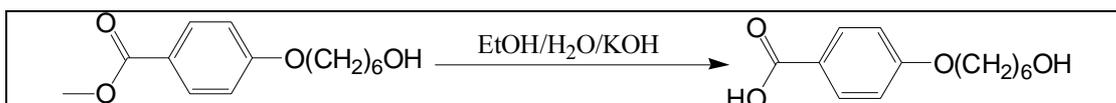


取 Methyl 4-hydroxybenzoate (11 g, 72.3 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (29.98 g, 216.9 mmol) 和 少量的 KI 一起置入 500 ml 雙頸瓶內，並加入 acetone (250 ml) 等其加熱回流後再加入 (A) (15.63 g, 86.76 mmol)。反應 overnight 後過濾出  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和 KI，並把 acetone 抽乾。用二氯甲烷萃取後收集有機層，加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析後 (以正己烷和二氯甲烷混合液 = 1:2)，可得白色固體 11 g，產率 59%。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  (ppm):

1.25 (s, 3H), 1.46-1.50 (m, 6H), 1.56-1.63 (m, 2H), 3.64-3.66 (m, 2H), 4.00 (t, 2H,  $J = 6.6$  Hz), 6.90 (d, 2H,  $J = 9.3$  Hz), 7.97 (d, 2H,  $J = 9$  Hz)

### 合成 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoic acid (K)

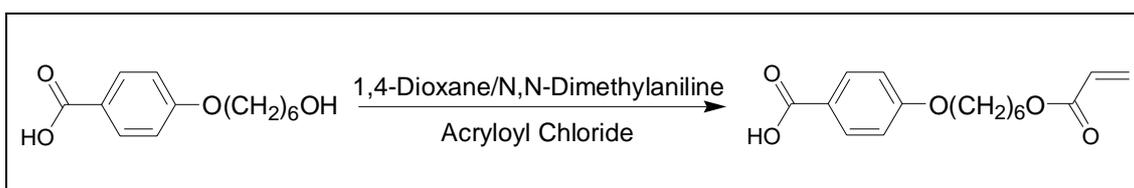


取 (N) (11 g, 43.59 mmol) 和 KOH (7.34 g, 130.77 mmol) 一起置入 500 ml 雙頸瓶內，並加入乙醇水溶液 (EtOH:H<sub>2</sub>O = 9:1)，加熱至迴流後讓其反應 overnight。將乙醇水溶液抽乾後加入 HCl，把固體過濾出並以大量的清水洗滌，可得褐色固體。用異丙醇在結晶後可得白色固體 9.35 g，產率 90%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ (ppm):

1.36-1.42 (m, 8H), 1.51-1.54 (m, 2H), 3.19 (q, 2H, *J* = 6.6 Hz), 6.72 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz), 7.74 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz)。

### 合成 4-(6-Acryloyloxy-hexyloxy)-benzoic acid (L)



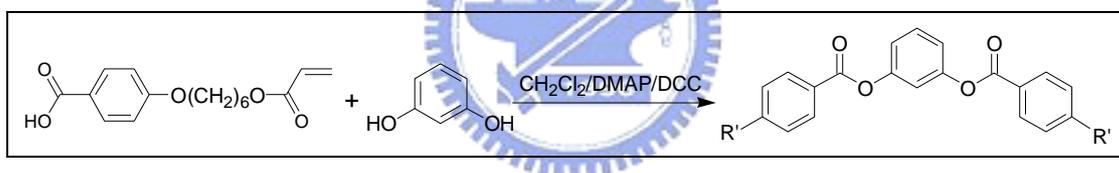
取 (O) (6 g, 26.4 mmol) 和 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-phenol (0.1 g, 0.02 mmol) 一起置入 250 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入 1,4-dioxane (100 ml)。之後再冰浴下加入 N,N-dimethylaniline (4.01 ml, 31.72 mmol) 和 Acryloyl chloride (3.26 ml, 39.66 mmol) 於雙頸瓶內，移除冰浴後加熱至 50°C，反應 3 小時後加入 HCl

(H<sub>2</sub>O:HCl = 50:1) 終止反應，在室溫下攪拌 30 min 後有白色固體析出，過濾固體，用異丙醇及水在沈澱可得白色固體 5.85 g，產率 75 %。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

1.45-1.49 (m, 4H), 1.67-1.72 (m, 2H), 1.76-1.85 (m, 2H), 4.03 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 4.17 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 5.84 (d, 1H, *J* = 10.5 Hz), 6.07-6.17 (d/d, 1H, *J* = 10.2, 17.4 Hz), 6.4 (d, 1H, *J* = 17.4 Hz), 6.92 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 8.05 (d, 2H, *J* = 8.7 Hz)。

合成 1,3-Bis-{4-[6-(acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoyloxy}-benzol (M)



取 (L) (2 g, 6.84 mmol), Hydroquinone (0.34 g, 3.1 mmol) 和 DMAP (0.007 g, 0.062 mmol) 一起置入 250 ml 雙頸瓶內抽灌氮氣 3 次，在氮氣下加入二氯甲烷 (100 ml) 和 DCM (1.28 g, 6.2 mmol) 並讓其在室溫下反應 overnight 後過濾取有機層。加水萃取後加入無水硫酸鎂除水，經管柱層析後 (以正己烷和二氯甲烷混合液 = 1:2)，可得白色固體 0.35 g，產率 17%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm):

1.45-1.49 (m, 8H), 1.68-1.79 (m, 4H), 1.82-1.89 (m, 4H), 4.04 (t, 4H, *J*

= 6.3 Hz), 4.18 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz), 5.80–5.54 (d/d, 2H,  $J = 1.8, 10.2$  Hz), 6.07–6.17 (d/d, 2H,  $J = 10.5, 17.1$  Hz), 6.37–6.43 (d/d, 2H,  $J = 1.5, 17.4$  Hz), 6.96 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.11–7.15 (m, 3H), 7.8 (t, 1H,  $J = 7.8$  Hz), 8.13 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz)。

EA: 理論值 : C, 69.29 ; H, 6.43 ;

實際值 : C, 69.07 ; H, 6.47 ;

合成 1,4-Bis-{4-[6-(acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoyloxy}-benzol (N)



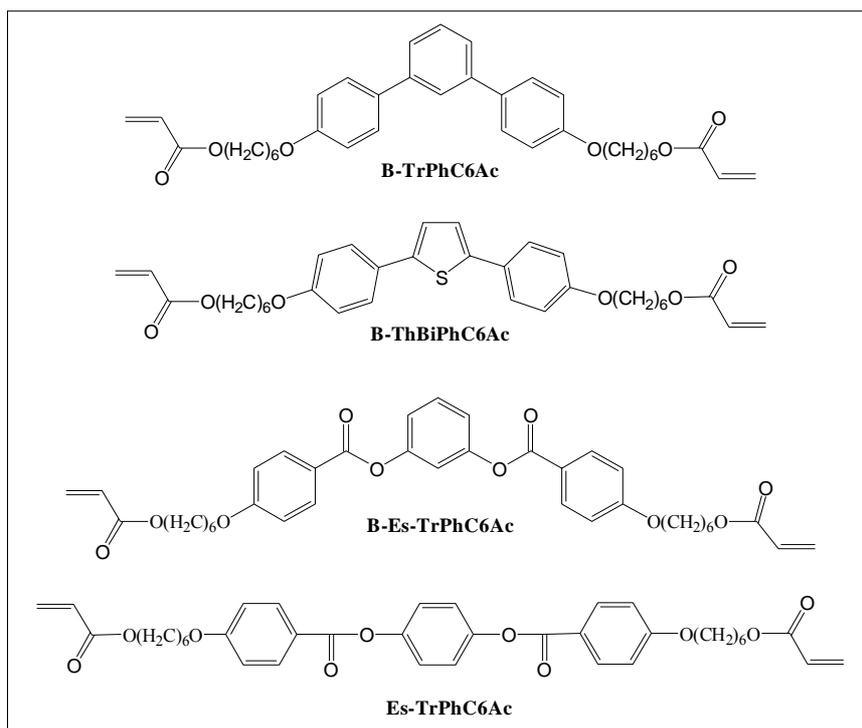
合成步驟和 (M) 相似，可得白色固體 0.26 g，產率 10%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm):

1.48–1.52 (m, 4H), 1.68–1.79 (m, 6H), 1.82–1.89 (m, 6H), 4.04 (t, 4H,  $J = 6.3$  Hz), 4.18 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz), 5.78–5.82 (d/d, 2H,  $J = 1.8, 10.2$  Hz), 6.06–6.15 (d/d, 2H,  $J = 10.5, 17.1$  Hz), 6.35–6.42 (d/d, 2H,  $J = 1.5, 17.1$  Hz), 6.96 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz), 8.13 (d, 4H,  $J = 8.7$  Hz)。

EA: 理論值 : C, 69.29 ; H, 6.43 ;

實際值 : C, 69.45 ; H, 6.47 ;



圖二十五. 最終產物之化學結構

