



## 1-1 前言

平面顯示器產品技術的發展趨勢為—(1)高畫質：包括精細化、對比度、全彩化、廣視角、高輝度及高應答速度(2)輕型化：朝反射式、塑膠基板、Chip on Glass LCD 及 OLED(3)大型化：投影式(40"-200")、直射型(10.4"-30" 以 a-TFT LCD 為主，40"-80"以 PDP 及 PALCD 為主) (4)低價化：省驅動 IC，提高生產效益及採用新技術導入，如 LTPS 結合 OLED 全彩化。在此趨勢下，材料技術研發更是平面顯示器是否達成上述需求關鍵因素，如高彩域材料、高應答速度液晶材料、高亮度材料、廣視角材料及大面積用非刷膜式材料之開發。因此為了因應大型液晶電視之普及，液晶面板零組件及材料成本以目前的二分之一為目標，同時朝高性能化邁進，開發各種新材料、新製造方法以實現低成本與高性能之需求。

隨著快速應答、廣視角新式液晶顯示器的發展，液晶材料發展必須進入新時代；例如，對 IPS 而言，需要比一般 TN（Twisted Nematic）型用介電異方性更大，但黏度較低之正型液晶材料；在 MVA 方面，則必須使用負型介電異方性大之液晶材料，且同時皆須配合顯示器之低電壓驅動與高速應答等特質。

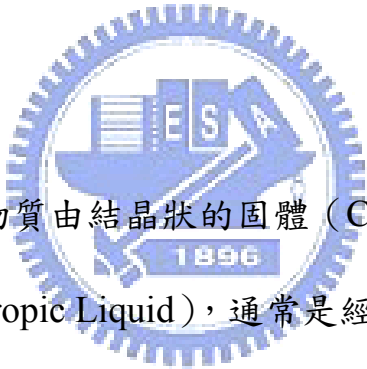
對筆記型電腦及反射式彩色 LCD 等可攜式顯示器產品而言，現有液晶材料之單純混合配方已逐漸無法符合其低耗電量之需求，新型

液晶材料的開發已是必然的趨勢，同樣的，對於未來熱門顯示器產品大型液晶電視，液晶材料必須符合動態顯示畫面之高速應答需求，勢必須增強低黏度之材料特性需求。

未來新式液晶材料開發應包括應答速度更快的鐵電性、反鐵電性液晶，並提升目前液晶材料之彈性係數、電壓驅動與雙折射率 ( $\Delta n$ ) 等特性，且需開發可同時適用於不同驅動模式所用的液晶材料，才能配合整體顯示器產業之未來需求。

## 1-2 液晶簡介

### 1-2-1 何謂液晶？



對於一般常見的物質由結晶狀的固體 (Crystalline Solid) 相變為各同向性的液體 (Isotropic Liquid)，通常是經由單一過程的相變。但有很多有機物由結晶固體到同向性液體間卻需要經過多個步驟的相變。因此當中存在一個或多個介於結晶固體與各向同性液體間的中間相 (Mesophases)。由於這些中間相的分子次序是介於結晶固體與同向性液體間，所以這些相的力學、光學性質和對稱性也介於結晶固體與液體之間。

到目前為止，已被發現的這些中間相大致可被區分成兩大類別：

(1) Disordered Crystal Mesophases：一般稱之為「塑性晶體」 (Plastic Crystals)。其分子形狀常為圓球狀 (Globular)，故易形成分子位置有

次序性，但方向無次序性的相。因其分子位置仍保留三維晶格排列，故不具流動性。

(2) Ordered Fluid Mesophases：通常稱為「液態晶體」(Liquid Crystals) 即一般簡稱液晶。由於此相常由長條狀 (Rod-like) 或圓盤狀 (Dise-like) 的分子所組成，故易形成分子重心位置無次序性，但方向有次序性的相。由於此相分子重心位置不受限於晶格，故具有一定程度的流動性。

### 1-2-2 液晶分類

液晶的狀態被喻為自然界中的第四種狀態，它有別於固態、液態與氣態的三種基本物質狀態。液晶是長棒狀分子末端有強極性基的化學結構，擁有下列特殊性質，為現今平面顯示元件基礎：



- (1) 液晶的流動性與結晶體的晶體特性
- (2) 從低溫加熱固體融解，會溶化呈現白色混濁液體；再升溫，最後成為等方向性的透明液體
- (3) 施加電場、光、熱等外部刺激，分子的排列會被改變

液晶依形成方式、分子排列方式、分子量大小…予以分門別類。依形成方式的不同而分為熱向型液晶 (Thermotropic Liquid Crystal)、液向型液晶 (Lyotropic Liquid Crystal) 二大類。熱向型液晶為在不同溫度範圍下有不同液晶相，此種液晶多應用於電氣-光學效果及溫度-

光學效果上；而液向型液晶乃在適當的溶濟中，當達到臨界濃度時所形成液晶相，此類型液晶多存於生物體的物質中。再者，因液晶分子排列狀態不同，分別命名為向列型(Nematic)液晶相、層列型(Smectic)液晶相、膽固醇型(Cholesteric)液晶相。向列型液晶是由希臘語而來，為絲狀的意思，以偏光顯微鏡觀察時，可見到如多數絲帶的光學形態；層列型液晶則為希臘語黏土的意思，故此類型液晶一般如油脂般的黏稠，在偏光顯微鏡下具有獨特的紋理；第三種膽固醇型液晶則是基於大部份的膽固型液晶是由膽固醇( $C_{27}H_{46}O$ )所衍生出的化合物而得名。將液晶其他分類歸納整理如下表 1-1.1：

**Table 1-1.1** The Classification of Liquid Crystalline

☆形成方式區分	熱向型液晶 (Thermotropic Liquid Crystal)	
	液向型液晶 (Lyotropic Liquid Crystal)	
☆分子排列方式區分	向列型 (Nematic) 液晶	
	層列型 (Smectic) 液晶	
	膽固醇型 (Cholesteric) 液晶	
	圓盤狀 (Discotic) 液晶	
☆分子量大小區分	高分子液晶	主鏈型高分子液晶
		側鏈型高分子液晶
	低分子液晶	
☆其他	重複型液晶 (Reentrant Liquid Crystal)	
	鐵電性液晶 (Ferroelectric Liquid Crystal)	

### 1-2-3 液晶特性

依據液晶分子結構之特性及液晶相時所具有基本現象，液晶具有

以下數種性質。

(1) 介電異向性 (Dielectric anisotropy)：液晶分子中一般皆含有極性較大之末端基部份 (如 CN、F、Cl)，加上液晶分子的電子結構上，都是  $\sigma$  鍵或  $\pi$  鍵互相鍵結，使分子之電子有高效率及長距離移動能力，故分子在外加電場下易受誘導而產生感應偶極矩 (Induced dipole)。表示方法為： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。意即液晶分子之介電異向性定義為平行與垂直方向介電常數之差。 $\Delta\epsilon$  對起始電壓有決定性影響： $\Delta\epsilon$  愈大，所需起始電壓愈低。 $\Delta\epsilon$  的正負號也決定該分子排列之方向： $\Delta\epsilon > 0$  的液晶，分子主軸會與感應偶極矩平行，可用在平行配向； $\Delta\epsilon < 0$ ，則運用於垂直配向之電子元件。

(2) 電磁場效應：液晶排列之方向除了受電場影響外，也受磁場影響。在電場或磁場除去後，液晶會逐漸回復原有之排列方向，此段時間稱為應答時間 (Response time)。此時間之長短會影響顯示器明暗對比之程度，此數值也與液晶分子結構及液晶之厚度有關，故一般顯示器 cell gap 控制在  $15\mu\text{m}$  左右。

(3) 黏滯性：液晶分子在外加作用力下分子轉動的反應速度與黏滯性之大小有關：黏性小，反應快。黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力。一般而言，液晶分子結構大或分子量大黏滯性相對變大。故此亦是判斷液晶利用價值之重要指標之一，由於盤狀液晶分子

於形狀上的限制，故黏滯性相當可觀。

(4) 曲彈性 (Curvature elastic property)：彈性係數對液晶顯像主要影響有二：起始電壓與反應時間。彈性係數愈大，則起始電壓相對變大，不過反應時間也加快。液晶之彈性常數取決於分子結構、形狀及操作溫度：溫度增加，彈性常數迅速降低。

(5) 折射率 (Refractive index)：當一束非極化光通過一單軸晶體時，會形成二束折射光，此種現象稱為雙折射 (Birefringence)。液晶就像是一種單光軸材料，具有二種折射率，當光進入一液晶材料時，光的電場振動方向與液晶光軸垂直時，稱為 Ordinary ray，其折射率為  $n_o$ ；與液晶光軸平行都稱為 Extraordinary ray，其折射率為  $n_e$ 。其雙折射率之定義由以下說明：



$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$$

$$\Delta n = 0 \rightarrow \text{Liquid}$$

$$\Delta n \neq 0 \rightarrow \text{Crystal or liquid crystal (Birefringence)}$$

液晶之所以具有光學異向性，乃因分子有極化異向性 (Anisotropic polarizability) 所造成，此現象與介電異向性之原因類似。液晶基於下列的折射率異向性，而顯現出有用的光學性質：

a) 入射光的進行方向會向分子長軸 (director  $n$ ) 方向偏向 (入射於液晶的光會偏向主軸方向進行，此乃因液晶中  $n_{//} > n_{\perp}$ ，且光速與折射率成反比，故與主軸平行的速率  $v_{//}$  應比垂直方向速率  $v_{\perp}$  為慢所



致)


b) 可改變入射光的偏光狀態（直線、橢圓、圓偏光）及偏光方向

c) 可將入射偏光依左右的旋光性而反射或使透過

液晶之雙折性質是使其液晶相具有鮮明色澤之原因，亦是辨別何種液晶相使用識別技巧，後續會有詳細說明。

(6) 流變性質：此乃針對液晶高分子而言特殊性質。由於在液晶相時分子具有規則性之排列，可減少分子間之糾纏，故液晶高分子較一般高分子材料黏度低，流變性質高有利於模型之製成。

#### 1-2-4 液晶觀察與識別



液晶亦被稱之為異方性液體，具有單一光軸特性。液晶分子之光軸與分子軸方向一致，其液晶的光學性質為正，如：層列型或向列型液晶；反之，如膽固醇型液晶之光軸則與螺旋軸方向一致，故其光學性質為負。而液晶正負光學特性，最常見的觀察方法，乃利用偏光顯微鏡觀察液晶所特有的雙折射性的光學紋理。將液晶分子置於二薄玻璃片間，並架設好加熱裝置，通常在垂直偏光板下觀察。此手法可初略識別液晶種類及決定液晶相的轉移溫度。即使是同名稱的光學紋理，若液晶相不同則所觀測的光學紋理也會呈微妙的不同。而且，同一液晶其所生成的紋理也會因所夾液晶分子玻璃片的表面狀態、液晶分子狀態及液晶相的生成過程等不同而有顯著的不同。



一般而言，由等方向性液體行冷卻過程做觀察。向列型液晶於冷卻過程中，在等方向性液體的暗視域上先有多數的光輝小球狀紋理（Droplet Texture）生成，其次這些小球會生長，集合而成纖維狀紋理（Threaded Texture）及 Schlieren Texture。層列型液晶在等方向性液體的暗視野中，先有多數的短棒狀紋理（Batonet Texture）及星狀紋理（Star Texture）出現，這些將會交錯，集合而成種種的扇狀紋理（Fan-shaped Texture）及 Mosaic Texture。尤其是，微細狀帶線扇狀組織為 Chiral Smectic C（強介電性）液晶所特有。此扇狀組織於膽固醇型液晶中亦可被發現，但在膽固醇型液晶下，若將二片玻璃性稍微挪動時，則可轉移至特徵性的呈珍珠光的 planer texture。



### 1-3 鐵電型液晶

#### 1-3-1 何謂鐵電（Ferroelectricity）& 鐵電型液晶

在固態物理中，鐵電性是因為在晶體結構中，正電荷中心與負電荷中心產生偏離，意即晶體在呈現鐵電性的狀態時，分子會具有永久的偶矩（permanent dipole）。在規則的排列且同時不外加電場的狀態下，這些微觀的電偶矩將會形成巨觀的自發極化值，如果此一極化方向可以經由一個外加的電場改變之，當除去此外加電場，依舊保有一個淨極化值，便可以稱此物質具有鐵電性。

1975 年物理學家 Meyer 與化學家 Liebert, Strzelecki, Keller 等

四人在法國物理學會所發表的文章<sup>[1]</sup>中，提及合成出具有自發性極化值的非固態鐵電性物質 DOBAMBC(decyloxy-benzylidene-p'-amino-2-methylbutyl-cinnamate)，此種材料具有 SmA\*, SmC\*, SmG\* 相，以及鐵電性性質，又因為此物質不但具有固態鐵電性晶體的鐵電性，而且還具有液態晶體的流動性，因此將其命名為鐵電性液晶。

### 1-3-2 鐵電型液晶之化學結構

鐵電液晶是少數鐵電性材料具有流體狀態的，會具有這樣的鐵電性性質是因為液晶材料本身具有特殊的傾斜層列 (tilt smectic phase) 液晶相排列下而得到。液晶在這樣的排列狀態下具有永久的電偶極，這些微觀的電偶極會形成巨觀的自發極化值 (Ps) 而具有鐵電性。同時當外加電場時，自發分極會隨著電場方向的改變而呈現出雙穩定性 (bistability)，也就是外加電場得到的配列狀態在無外加電場後仍可保持不變，如圖 1-3.1 所示，也因為如此特殊的機制，使得鐵電性液晶具有快速應答的效應。

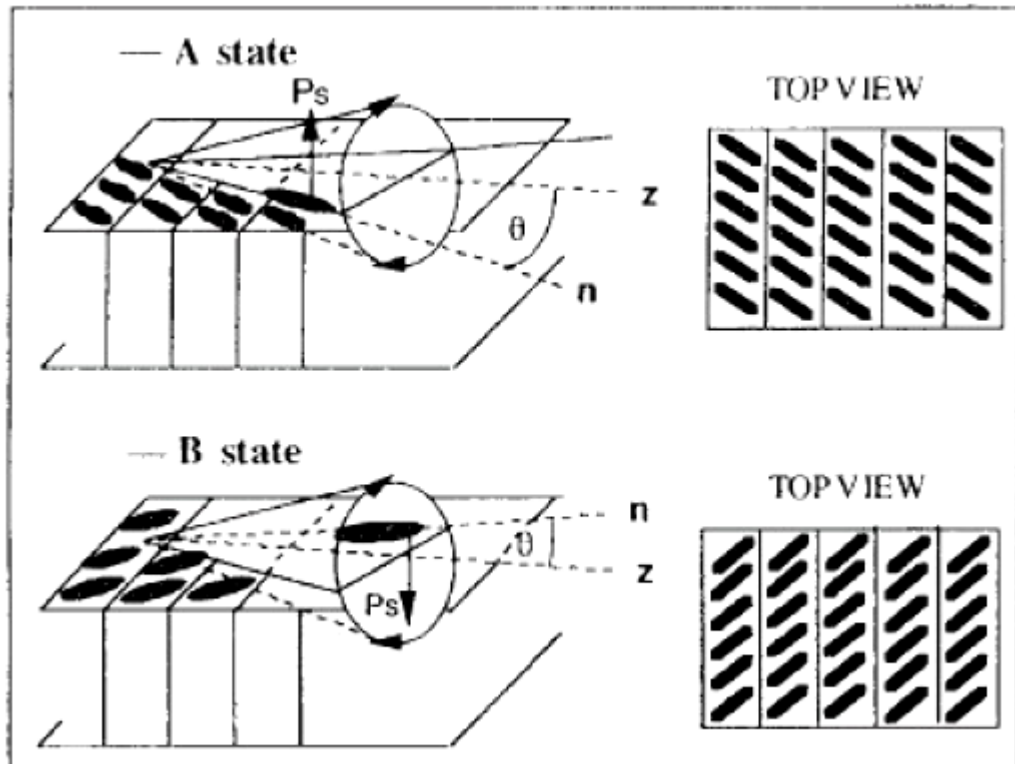


Fig. 1-3.1 The bistates of the ferroelectric liquid crystals.

液晶要具有鐵電性之必要條件，有下列各項：(1) 有傾斜角 (tilt) 之層列液晶相、(2) 液晶分子的末端基含有不對稱碳中心之光學活性 (chiral) 分子，但此分子不可生成外消旋體、(3) 液晶分子在垂直於分子長軸方向上具有偶極矩。鐵電型液晶以分子末端導入旋光基團 (chiral) 的層列 Smectic C 相液晶 ( $Sc^*$ ) 為代表。其分子長軸方位相對於層之法線方向，以傾斜一固定角度為一定方向之配向排列，而自發極化也在一定的方向上分布著 (如圖 1-3.2)。在層間，液晶分子以其兩倍傾斜角度為其頂角之圓錐體狀分布著，如此使得層與層之間在一定的方向上依序的旋轉成螺旋狀結構，但是此結構會造成整體上

其自發分極會相互抵消因而不會呈現出具有自發分極，不具有鐵電性。

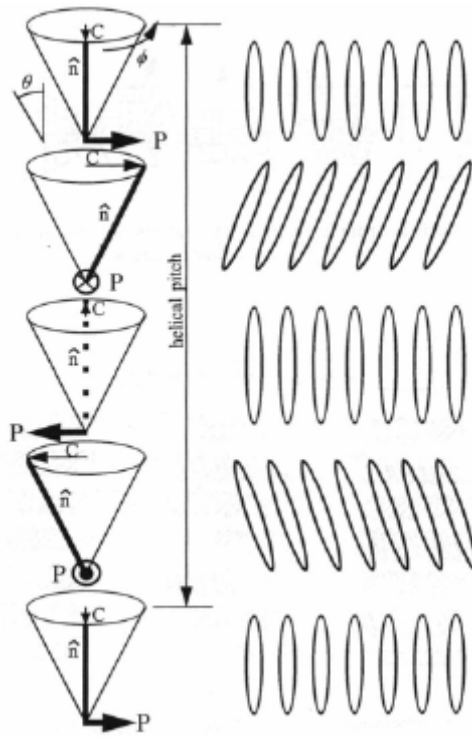


Fig. 1-3.2 The helical structure of SmC\* phase. P: the polar direction, C: C-director,  $\theta$ : tilted angle,  $\psi$ : azimuthal angle.

#### 1-4 反鐵電型液晶

1988 年 Chandani <sup>[2]</sup> 等人利用電場誘導發現反鐵電材料，除鐵電原有的兩個穩定態之外，又額外具有第三個穩定態 Smectic C<sub>A</sub>\* (SmC<sub>A</sub>\*)，從而證實了反鐵電性液晶的存在。反鐵電型液晶與鐵電型液晶一樣具有相似的螺旋結構，然而反鐵電性液晶的螺旋結構是由鋸齒狀雙層組織 (zig-zag bilayers) 所構成，與鐵電液晶不同的是：鐵電性分子是彼此平行排列，而反鐵電性液晶相鄰的兩個分子則是反向排列，如圖 1-4.1 所示。

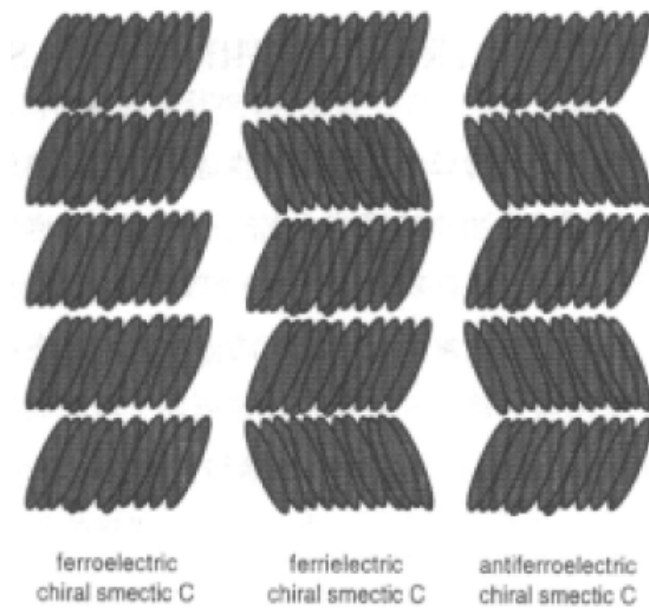


Fig. 1-4.1 The structures of ferroelectric phase, ferroelectric phase and antiferroelectric phase.

反鐵電性液晶如圖 1-4.1 所示，此結構中之液晶分子在相鄰兩層間呈相反方向排列，因此螺旋結構在選擇性反射 (selective reflection) 光譜上呈現半螺旋節距 (helical pitch) 的反射，有異於鐵電性液晶的全螺旋節距反射 (如圖 1-4.2 所示)。當導電玻璃基板間隙 (Cell gap) 極小時，介面與液晶間的作用力會使反鐵電液晶解旋產生類似鐵電液晶之表面穩定態 (surface stabilized)。一般的鐵電液晶在表面安定狀態下，液晶呈現沿同一方向之平行排列，分子的偶極在同一個方向，故整體上具有自發極化值；反鐵電性液晶為鋸齒雙層結構，交錯排列的分子偶極互相抵銷，因此整體上並無自發性極化值。此種狀態下的分子排列稱為反鐵電性液晶的第三穩定態，此狀態可以經由電場的外加而轉換為強誘電液晶的排列狀態，即所謂的場誘導反鐵電性至鐵電

性 (field induced antiferroelectric to ferroelectric) 的轉換。

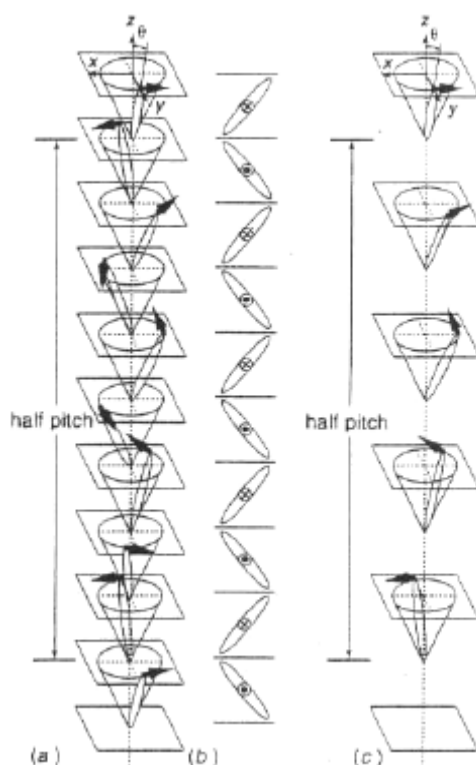


Fig. 1-4.2 The molecular arrangement of (a) helical state in antiferroelectric liquid crystal phase, (b) unwound state in antiferroelectric liquid crystal phase, (c) helical state in ferroelectric liquid crystal phase.

## 1-5 香蕉型液晶

1996 年，Niori<sup>[3]</sup> 首先報導非旋光性彎曲型液晶分子，具有鐵電行為，震驚整個液晶研究界，推翻了形成鐵電液晶相，需具備傾斜層列相與旋光性才會產生宏觀自發性極化 (Macroscopic spontaneous polarization) 觀念。發展至今，香蕉型液晶分子在材料科學與超分子化學領域都已佔有一席之地。彎曲型液晶分子，廣受矚目原因在於，其彎曲結構能緊密堆疊排列 (如圖 1-5.1 所示)，進而限制分子旋轉，因此分子生成另一新型態液晶相。這些新型液晶相以 Bent-core 和



Banana-shaped 的開頭字母 B 命名，分別為  $B_1$ 、 $B_2$ 、 $B_3$ ..... $B_7$ ，各相之間主要區別乃依光學紋理及 X 光繞射為基礎；其各相結構模擬如圖 1-5.2 所示， $B_1$  相為管柱狀堆疊 (Column stacking)， $B_4$  相層與層間為扭轉結構，故稱 TGB (Twisted grain boundary)，其餘液晶相為層狀 (Lamellar) 結構。整體來說，彎曲型液晶分子不是傾斜就是非傾斜層狀排列，也因分子如此緊密堆疊排列，在層與層之間引導出極化秩序 (Polar order)。再者有些液晶相甚至展現超分子旋光性 (Supramolecular chirality)，可藉由電場或含旋光性配向層調控左右旋切換。

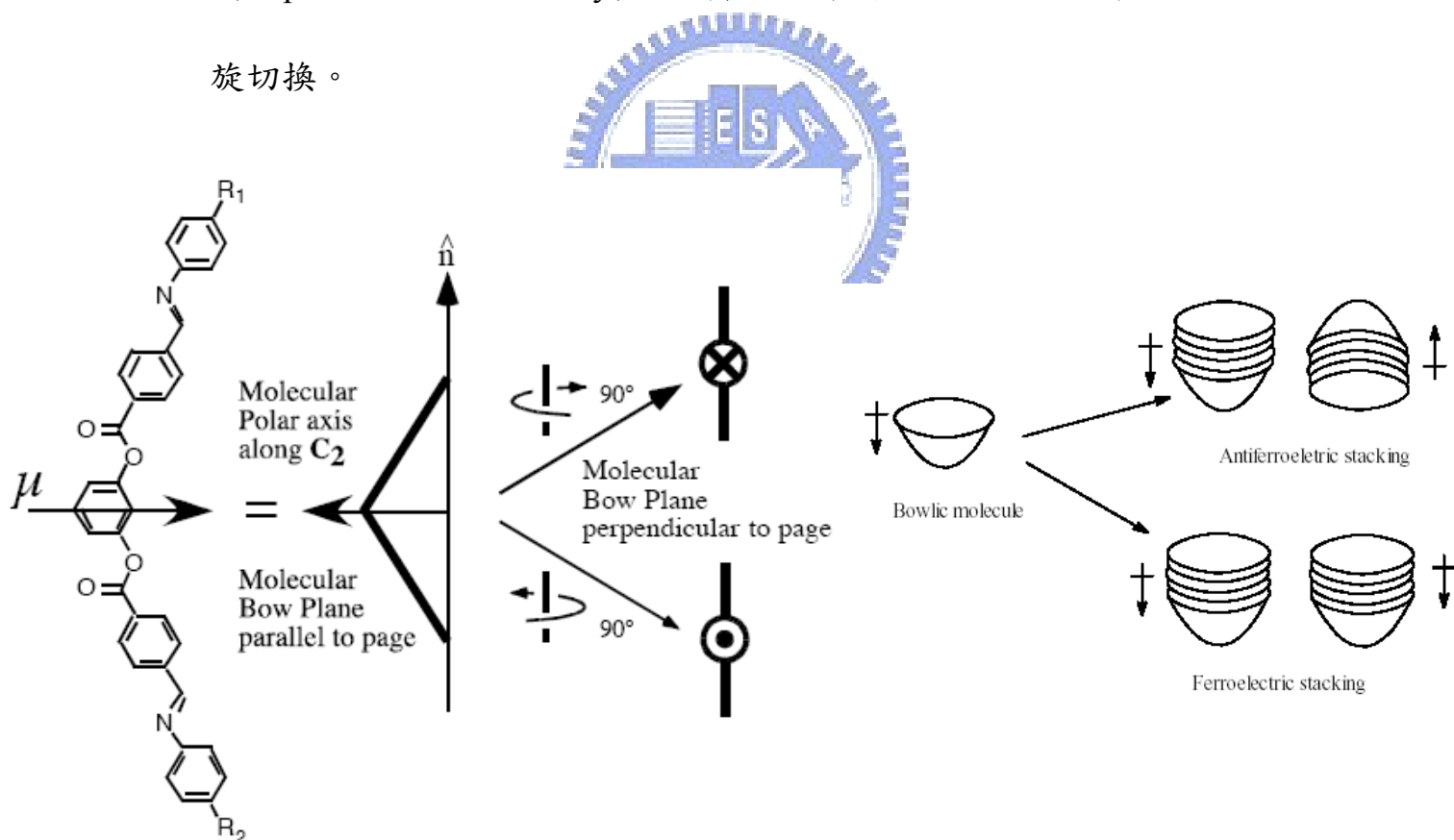


Fig. 1-5.1 (a) Schematic representation of a typical achiral bent-core molecule (b) parallel and antiparallel packing of columns of bowl-shaped molecule.



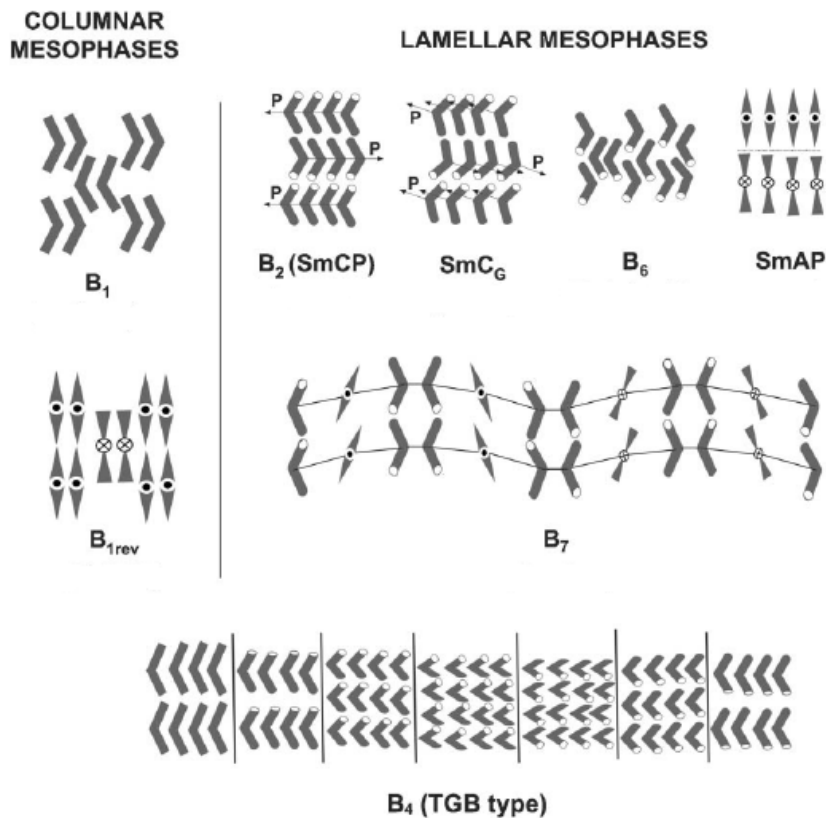


Fig. 1-5.2 Basic structural models proposed for some of the mesophases reported for bent-core liquid crystals.

### 1-5-1 非旋光性 (achiral or nonchiral) 分子旋光性質

$B_2$  相為當中最被廣泛研究液晶相，1997 年 Link<sup>[4]</sup> 首先根據分子相鄰層跟層之間堆疊分成四種排列，如圖 1-5.3 所示。分子同時相對於層法線方向具一傾斜角，如層列相  $C_2$  對稱，並且此排列為具有極性層列 C 相，故以 SmCP 命名 (P 代表 polar)。緊接字母 P 後，下標 A 或 F 分別表示具有反鐵電或鐵電性質；再者鄰近層與層排列不是呈 Synclinic 就是 Anticlinic 關係，故在字母 C 後，分別以下標 S、A 表示。層法線方向  $k$ 、層排列方向  $n$  及極軸方向  $p$  三者和向量產生旋光 (Chirality) 特性。如圖 1-5.3 所示，相鄰層與層

間具有相同對掌性即所謂 homogeneous chiral structure (homochiral state)；相對地，一般稱 racemic state 即鄰近層與層對掌性互對，故互相抵消為消旋狀態。

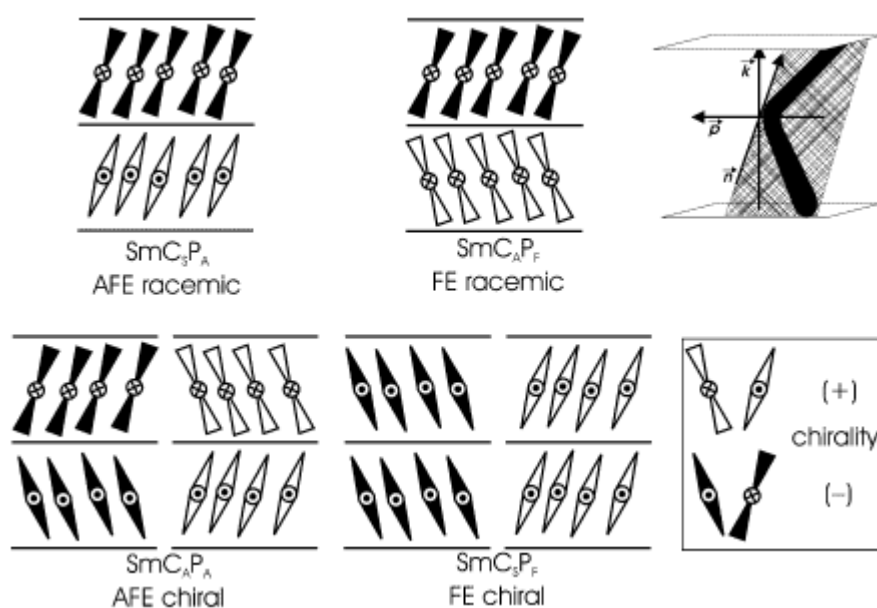


Fig. 1-5.3 Four types of the SmCP phase, which are distinguished by the relative tilt sense and the polar order (which corresponds to the bent direction) in adjacent smectic layers. The suffixes S or A, added to the C, define whether the tilt is synclinic or anticlinic. The suffixes F and A, after P, refer to ferroelectric or antiferroelectric polar orders. Full and open molecular symbols indicate smectic layers of opposite handedness ( $\hat{n}$ : director,  $\hat{k}$ : layer normal,  $\hat{p}$ : polar axis). The signs  $\oplus$  and  $\ominus$  correspond to opposite bent directions.

### 1-5-2 極性切換 (Polar switching) 機制

鐵電與反鐵電切換 (switching) 通常為分子沿傾斜圓錐體快速整體旋轉，這過程中偶極方向 (polar direction) 與傾斜方向 (tilt direction) 同時發生反轉 (如圖 1-5.4 所示)；這也代表鐵電與反鐵電轉換發生在  $SmC_A P_A \rightarrow SmC_S P_F$  或  $SmC_S P_A \rightarrow SmC_A P_F$ ，取決於分子在反鐵電

基態下分子傾斜方向 ( anticlinic or synclinic )；二種傾斜方向相反反鐵電基態，能量上相近，形成何種排列則取決於材料本身化學結構和實驗狀態，甚至會在同一材料下同時出現此二種傾斜排列<sup>[5]</sup>。

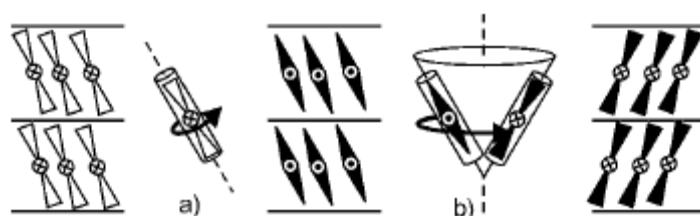


Fig. 1-5.4 Mechanisms of polar switching (a) by collective rotation of the molecules around their long axes and (b) by rotation of the director around the tilt cone. Filled and open molecule symbols designate layers of opposite handedness.

由於鐵電與反鐵電轉換發生在一假想的圓錐體 ( cone ) 內，( 如圖 1-5.4 )，故不但是分子傾斜方向改變，還可以藉由外加直流電場，其液晶相在偏光顯微鏡下長成環形區域 ( circular domains )，可觀察到黑色消旋十字刻痕 ( extinction cross brushes ) 有旋轉現象。消旋十字刻痕平行或垂直分子長軸，由於分子長軸傾斜，故消旋十字刻痕在分子同向傾斜 synclinic，與正交偏光片呈某一角度夾角，如圖 1-5.5(a)、(c)。當移除電場，分子轉變為反向傾斜 anticlinic，分子平均光軸平行偏光片，以致於十字刻痕也與偏光片平行，如圖 1-5.5(b) 將在直流電場下，十字刻痕具有此種變化之分子基態定為  $\text{SmC}_A\text{P}_A$ 。若分子基態為  $\text{SmC}_S\text{P}_A$ ，隨正負電場切換情況更複雜，

電場誘導出鐵電態與基態的反鐵電態切換，則正負電場甚至無電場情況下，無法觀察十字刻痕旋轉，並且其方向與正交偏光片平行，如圖 1-5.6 所示。<sup>[6]</sup>

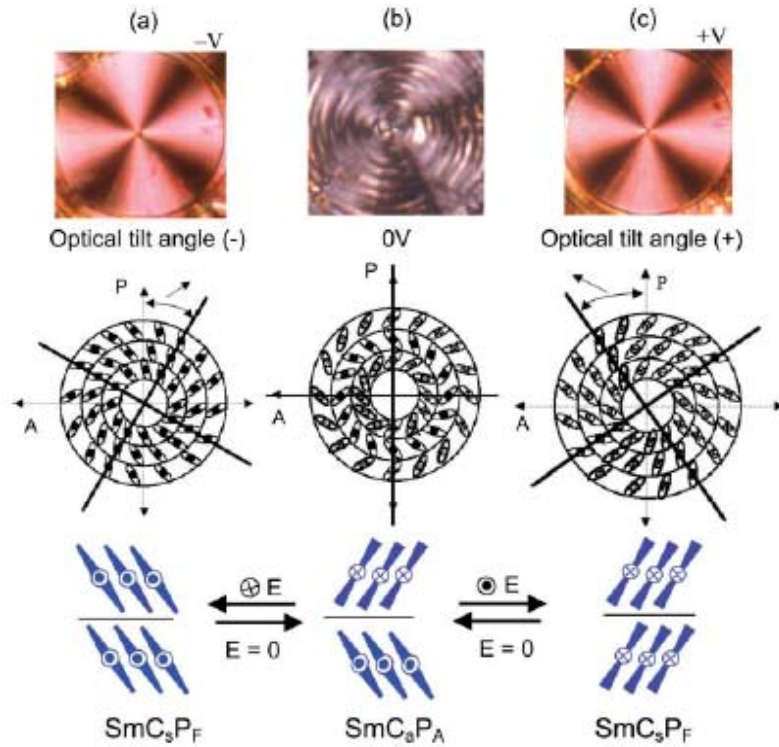


Fig. 1-5.5 Rotation of the dark extinction brushes in circular domains as seen between crossed polarisers (position of polariser P and analyser A are indicated by arrows) for an AF mesophase with  $\text{SmC}_A\text{P}_A$  ground state structure under a dc electric field on reversing the sign of the applied field, demonstrating the tristable switching. (a) Field-induced FE state ( $\text{SmC}_S\text{P}_F$ ); (b) AF ground state ( $\text{SmC}_A\text{P}_A$ ) and (c) FE state ( $\text{SmC}_S\text{P}_F$ ) with opposite polar direction. A schematic representation of the arrangement of the molecules in the circular domains with equidistant smectic layers (cross-sectional area parallel to the cell surfaces) responsible for the occurrence of dark brushes and a simplified presentation of only a part of these domains are shown below.

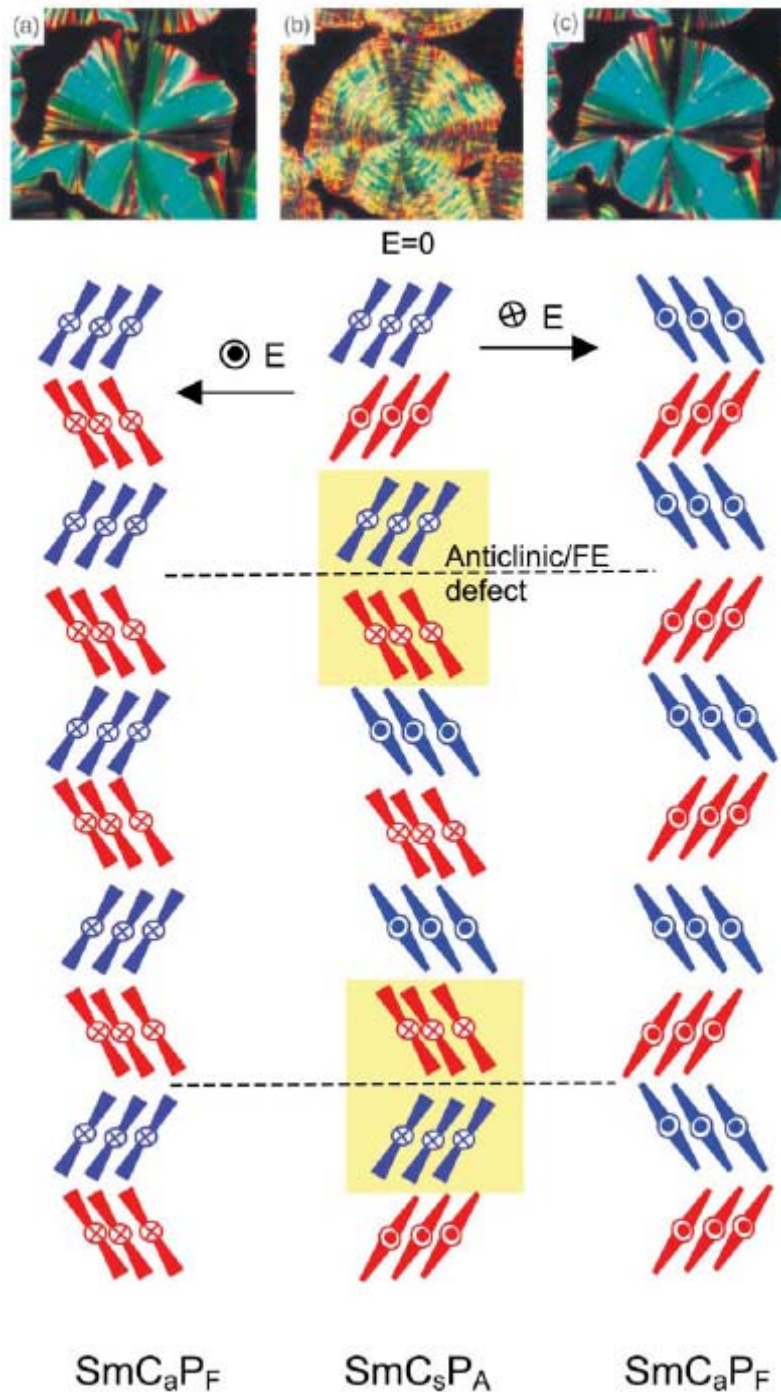


Fig. 1-5.6 Optical photomicrographs showing the switching of the racemic  $\text{SmC}_S\text{P}_A$  phase as seen between crossed polarisers and models showing the reorganisation of the molecules during the switching process around a cone. (a) Field-induced FE state ( $\text{SmC}_A\text{P}_F$ ); (b) AF ground state ( $\text{SmC}_S\text{P}_A$ ) composed of domains with opposite tilt direction and anticlinic/FE boundaries between them (areas with yellow background), and (c) FE state ( $\text{SmC}_A\text{P}_F$ ) with opposite polarity.



### 1-5-3 小分子香蕉型液晶

香蕉型液晶分子偶極與旋光性，主要取決於分子化學結構與分子間互相作用力。然而構成彎曲型分子基本架構如圖 1-5.7 所示：

(1) Central bent unit (BU)：液晶硬段所在，典型 1,3 取代苯環、2,6 取代吡啶、2,7 取代萘環及 1,3 取代雙苯環…等

(2) Rod-like wings：液晶硬端總環數多寡，及硬端側邊取代基

(3) Linking group：為連接中心硬端 (BU) 與二邊 rod-like wings 連接基，則形成液晶分子彎曲角度 (Bending angle) 為  $120^\circ$ 。一般常見連接基有酯基、Schiff 鹼基、雙鍵、單鍵與  $\text{CH}_2\text{O}$ …等

(4) Terminal chains：末端軟鏈段所在，其長度決定液晶相結構

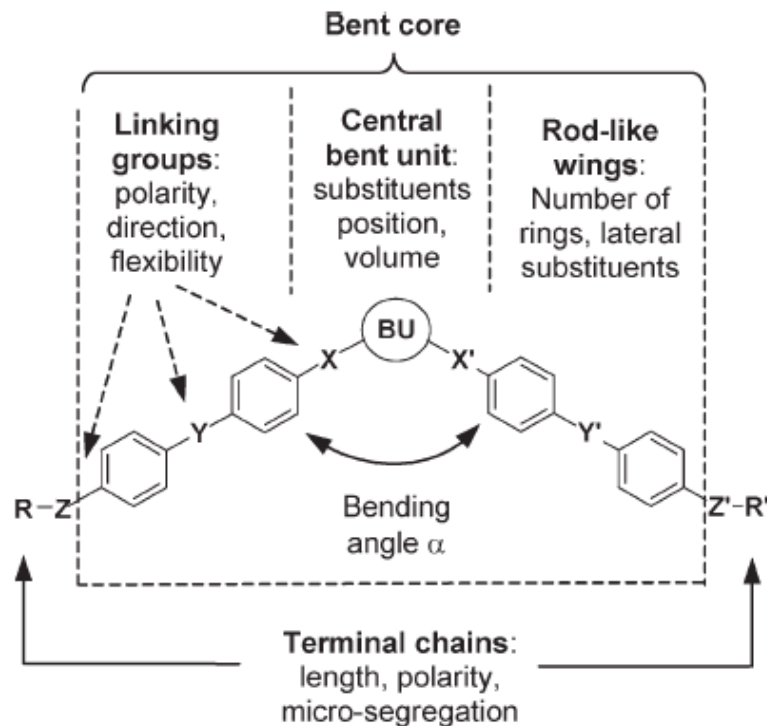


Fig. 1-5.7 The general structure of bent-core molecules and positions of structural variations.

合成研究突飛猛進導致香蕉型液晶分子結構設計上有重大進步。大多數香蕉型液晶結構設計源於 1,3 取代苯環或類碳氫系統，如 2,7 取代萘環及 1,3 取代雙苯環延伸物。然而，為了修正彎曲角度而引入雜環或更柔軟系統為中心彎曲核心 (core)。同樣地，側鏈與末端鏈長度、軟度程度、極性…等，持續地被研究改進，期望能得到所需相轉移溫度與液晶相範圍種類…等。即使許多相關研究不間斷地進行，然而結構與活性關係還有許多未解的難題。譬如尚未建立如何控制特殊液晶相 (如 SmCG、B<sub>7</sub> 相) 生成、在 B<sub>2</sub> 相分子平行或反平行堆疊機制、鐵電或反鐵電性質層去耦合 (Layer Decoupling) 作用的影響也提出許多說法來驗證、末端分枝結構或在中心彎曲核心加上氟取代基成功避免宏觀極化 (Macroscopic Polarization) 也需更強大證據來佐證。

由於小分子香蕉型液晶結構已發展各式各樣變化型態，基於文章篇幅限制，本論文僅討論與本實驗系統相關最簡單五環結構。1996 年 Niori、Skeine<sup>[7]</sup> 首先成功發展連接基為 ester group 及 azomethine unit 五環香蕉型液晶，成功獲得 B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub> 相，其化學結構如圖 1-5.8 所示。1998 年 Weissflog<sup>[8]</sup> 嘗試在中心彎曲核心加上取代基，降低液晶相溫度，然而取代基種類與生成液晶的關係十分複雜無一定規律，舉例來說，對於 1,3 取代苯環上有較小官能基團 (如 CH<sub>3</sub>、



NO<sub>2</sub> ) 則有液晶相，反之若苯環上取代基較大官能基團 ( 如 CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>、COCH<sub>3</sub> )，就會破壞液晶相生成。至於取代基位置對於液晶相生成也極為敏感。在四號位置有取代基符合上述說明，然而在五號位置有取代，無論結構基團大小，都破壞液晶相。二、五位置改變為四、六位置雙取代才能產生液晶相。

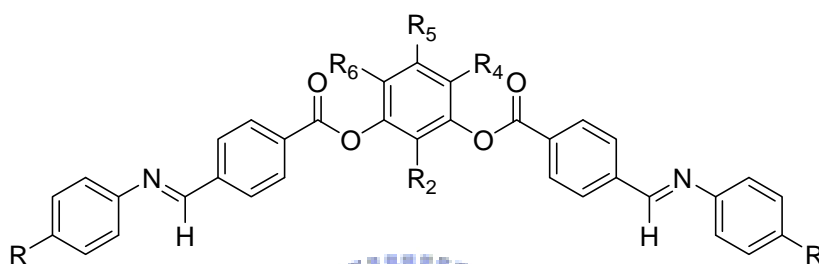


Fig. 1-5.8 The general structure of bent-core molecules with substituents on central bent unit.

取代基也可被設計在 Rod-like wings，以最常見氟取代基而言，其在 wings 取代比在 core 對香蕉型分子有更大影響，2003 年 Sadashiva<sup>[9a]</sup> 做系統性報導。以最基礎酯基連接成五環結構來看，若無任何取代基，隨軟鏈長度增加其相序列為 SmC→Col<sub>r</sub>→SmCP<sub>A</sub>，在一號、三號或一、三雙取代則相序列不變；但只要氟出現在二號位置，液晶性質完全被抑制；然而若氟取代在最外圍苯環上，液晶性質變得更為複雜，末端軟鏈為 12~16 碳數長，展現層列鐵電相 (SmC<sub>S</sub>P<sub>FE</sub>)，但碳數增加至 18~20 碳時，首次出現在管柱相也有鐵電與反鐵電切換的現象 (Col<sub>ob</sub>P<sub>FE</sub>)；進一步比較一、四雙取代，因

為一號位置取代會抑制管柱相形成，故軟鏈碳 9~20 都只出現層列鐵電相。<sup>[9b]</sup>

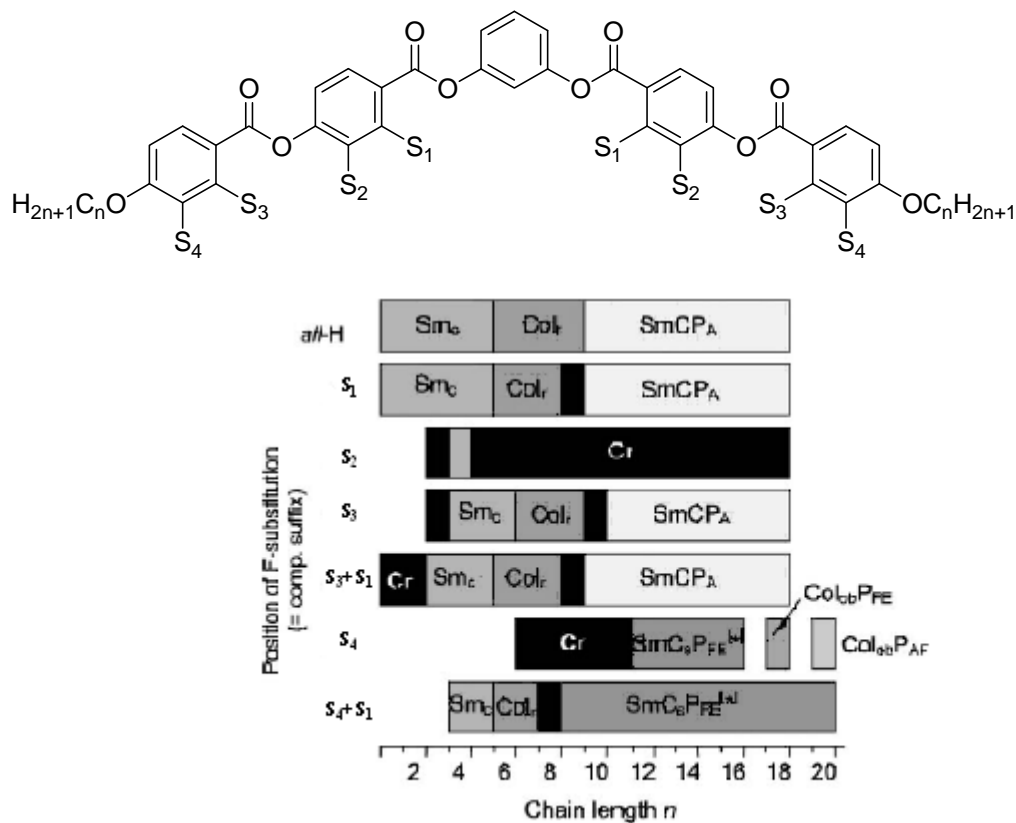
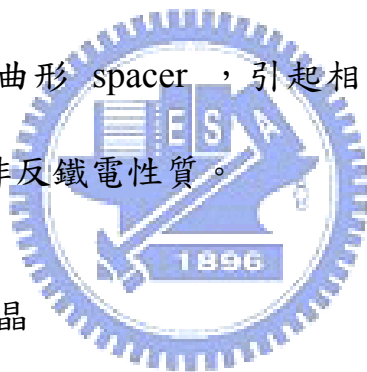


Fig. 1-5.9 Influence of the position of F-substituents at the bent aromatic core upon the liquid crystalline properties of the resorcinol derived phenylbenzoates (at least one position  $S_1 \sim S_4$  is substituted by F).

#### 1-5-4 寡分子香蕉型液晶

2002 年 Dantlgraber<sup>[10]</sup> 等人報導在液晶分子軟鏈其中一邊，引入寡分子矽氧基團，發現逐步增加矽氧基團的數目，由反鐵電轉成鐵電性質液晶相。由 X 光繞射證明此類分子為三層結構，矽氧基團所形成次層 (Sublayer) 與硬端苯環微分隔 (Micro-segregation)，可抑制分子層界面波動 (Fluctuation)，因而穩定鐵電態存在，乃是首次發

現鐵電態為基態香蕉型液晶。2004年 Keith<sup>[11]</sup> 等人提出類似效應也發生在碳矽 (carbosilane) 衍生物，不同之處僅在於其化學穩定性優於矽氧基團。此二種寡分子香蕉型液晶，在光學上同向性紋理 (Isotropic texture) 可觀察到相反對掌性的旋光區域。Dantlagraber<sup>[12]</sup> 也嘗試使用雙甲基矽氧基團，連結二個彎曲型分子，形成二聚合物 (Dimers)；藉控制基團數目，可獲得鐵電或反鐵電極化層列 C 相。矽氧基團的功用，除上述提到微分隔形成次層，導致層與層間去耦合 (Decoupling) 作用，另外，彎曲型二聚合物幾合結構亦受其影響，即奇數矽氧基團似彎曲形 spacer，引起相鄰層間為 Anticlinic 排列，故其基態為鐵電非反鐵電性質。



#### 1-5-5 高分子香蕉型液晶

結合結構與物理特性的效應，化學家發展更複雜合成路徑，致力於提供新型液晶，大部份研究集中在低分子量化合物，然而由於高分子自我組裝特性，化學家期望能達到更高極化的結構，故最近高分子香蕉型液晶也成為研究方向之一。高分子香蕉型液晶包括主鏈型 (Main-chain)、側鏈型 (Side-chain)、網絡型 (Crosslinked)、樹狀型 (Dendrimeric) …等，部份高分子甚至具有特殊鐵電與反鐵電切換性質。2004年 Choi<sup>[13]</sup> 等人，合成香蕉型分子當成主幹 (backbone) 之主鏈型高分子，探討在 Central bent unit 及 Rod-like wings 不同位

置、不同取代基所形成高分子液晶特性。利用 X 光繞射證明，成功設計出含 B<sub>2</sub>、B<sub>1</sub> 及 SmA 相，基於高分子黏度特性，並所有分子極性 (Polar) 能及時隨電場旋轉，故無法從電性上直接證明鐵電或反鐵電性質。然而，2005 年 Keith<sup>[14]</sup> 首先解決這問題，引入較柔軟 Polysiloxane 作為高分子主幹 (backbone)，控制非液晶基雙甲基矽氧基團佔整體結構較大比例，使共聚高分子液晶比例降至最低卻不失原先液晶性質程度。令人驚訝，此種側鏈液晶高分子，液晶相範圍比未共聚前之單體更為穩定。與上述提及矽氧二聚合物 (Dimers) 類似，利用微分隔形成三層結構，並在三角波光電量測直接證實鐵電性質 ( $P_s = 500 \text{ nCcm}^{-2}$ )。接著 2007 年 Qi-Feng<sup>[15]</sup> 又設計出以壓克力基 (acrylates) 為主幹，形成真正側鏈型高分子。以結構而言在彎曲型分子末端加上壓克力基，往往破壞了液晶原本 B<sub>2</sub> 液晶相，故擁有較長溫度範圍 Biphenyl 為中心彎曲核心 (Central bent unit)，減少剛硬苯環結構，增加軟段碳數，成功得到具有 B<sub>2</sub> 相單體；而形成側鏈液晶高分子，為雙層結構，在低頻高壓三角波得到二個微微突起電流回應峰，為反鐵電最佳佐證。

## 1-6 超分子 (Supramolecular) 氫鍵型液晶

超分子液晶是基於藉由非共價鍵相互作用的新式液晶材料，利用氫鍵、離子相互作用、電荷轉移相互作用、疏水親水相互作用及凡得

瓦力等分子間相互作用 (Intramolecular Interaction) 可以構築多種超分子液晶<sup>[16]</sup>。氫鍵乃為其中一個強度適中且有方向性的作用力，比電荷相互作用和凡得瓦力更加有利於分子取向；對形成生物超分子和人工超分子架構，具有巨大的作用。許多自然界生物組織的構成及其許多功能的運作均來自氫鍵建構的超分子架構，如 DNA 的完美雙螺旋鏈超分子架構，即是依靠嘌呤和嘧啶之間的鹼基氫鍵配對來維繫和發揮轉錄、轉譯及複製等作用，從而完成生命的高級機能的。由於非共價鍵為較弱相互作用力，具有動態可逆的特點，這類超分子液晶體系可望具有對外部環境刺激的獨特響應特性，呈現動態功能材料特點，表現出特定的光電性質、分子訊息存取、分子傳感器及催化活性等。超分子液晶聚合物引入了高分子的機械力學性能和易加工性，為這類材料走向應用和加工創造最佳條件。

### 1-6-1 氫鍵型液晶分子歷史

利用氫鍵 (hydrogen bonding) 相互作用來實現組裝合成，構築超分子液晶體系。早在 70 年代中期 Blumstein<sup>[17]</sup> 等即利用 Poly( acryloyloxybenzoic acid) 和 Poly(methacryloyloxybenzoic acid) 羧基官能基，形成氫鍵二聚體 (Dimer) 而得到的有序 (Ordered) 液晶體系，但當時未引起太大關注。直到 1989 年 Frechet 和 Kato<sup>[18]</sup> 報導了吡啶基與羧基這類不同官能基團分子間，透過氫鍵作用形成擴

展液晶基 (Extended mesogen) 得到了液晶溫度範圍加寬的超分子液晶複合體系及側鏈超分子液晶聚合物。1990 年 Lehn<sup>[19a]</sup> 等報導了尿嘧啶基 (Uracil) 和 2,6-二酉先胺吡啶基 (2,6-Diacylaminopyridine) 兩種互補官能基團分子透過三重氫鍵自組裝為主鏈超分子液晶。此後利用氫鍵自組裝合成超分子液晶複合體系的研究非常活躍。Paleos 和 Tsiourvas 對 1995 年以前的兩親性分子及剛性棒狀分子透過分子間氫鍵相互作用組裝的熱向型超分子液晶體系的文獻做了較為全面的概括評述。故超分子化學逐漸演變成使用在液晶分子的設計與應用上，同時也漸漸地被廣泛應用到各類科學領域中。

### 1-6-2 自我組裝氫鍵液晶分子分類

大量氫鍵組裝的超分子液晶聚合物大致可分為主鏈型 (Main-chain)、側鏈型 (Side-chain)、交聯型 (Combined) 及網絡型 (Network) 四大類如圖 1-6.1 所示：

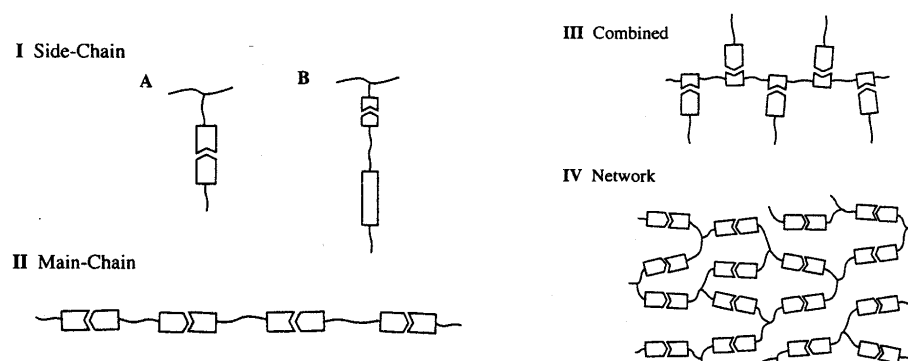


Fig. 1-6.1 Schematic representation of four typical H-bonded liquid crystals.



### 1-6-2-1 主鏈型 (Main-chain)

主鏈型液晶高分子乃藉由共價鍵將液晶硬段頭尾連結在分子之主鏈上，然而主鏈型氫鍵液晶高分子則採用非共價鍵方式將液晶基頭尾連結形成。Lehn 領導對含有雜環結構的、可形成多重氫鍵的及互補架構官能基團構築的氫鍵自組裝，形成主鏈超分子液晶進行了系統研究，透過在含對掌性酒石酸的兩端分別引入 2,6-Diacylaminopyridine (2,6-二酉先胺吡啶基)，及可與之形成氫鍵的 Uracil (尿嘧啶基)，二者自組裝形成超分子液晶聚合物(如圖 1-6.2(a) 所示)，在電子顯微鏡下拍攝到清晰的由多股氫鍵自組裝而成的長鏈捲繞成的“繩”狀超架構，且構成繩的螺旋對掌性，可以透過調節自組裝單元分子的對掌性來實現，即可以透過對分子掌性的調節實現對奈米或微米量級尺度的巨視組裝架構的調控。圖 1-6.2(b) 的棒狀超分子主鏈聚合物由於剛硬性太大，在分解溫度前不能呈現熱向型液晶態，但在適當溶劑存在下呈現液向型液晶相<sup>[19b]</sup>。Zimmerman<sup>[20a]</sup>對雜環形成的不同類型的三重氫鍵的結合強度進行了定量研究，結論是組成氫鍵的質子予體和質子受體分別位於兩個組裝單元上的體系得到最大的結合常數。不同的含雙吡啶基與雙苯甲酰基或雙苯甲酰基<sup>[20b]</sup>的雙官能團分子可組裝合成如圖 1-6.2(c) 主鏈型超分子液晶聚合物，呈現向列相或近晶相。



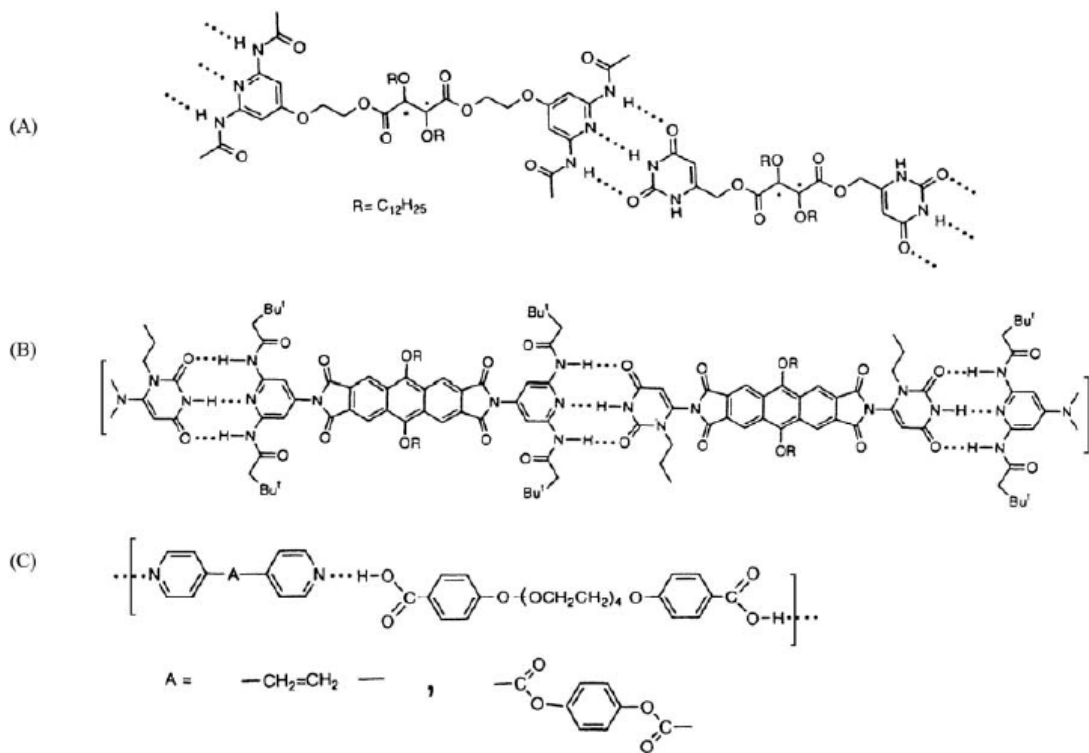


Fig. 1-6.2 The chemical structures of main-chain H-bonded polymers.

### 1-6-2-2 側鏈型 (Side-chain)

將懸掛在聚合物側鏈上之氫鍵結合基 (Proton donor/acceptor) 與另一小分子且有一互補之氫鍵結合基混合；在混合後經由分子辨識的過程中，產生氫鍵結合而導致新液晶基的產生。在氫鍵誘導側鏈液晶高分子的研究中，羧基/吡啶體系受到廣泛的關注和深入研究，如 Kato 對此體系進行了系統的研究，他們合成了一系列的羧基/吡啶體系的超分子液晶聚合物，這類體系的特點是羧基/吡啶氫鍵處於液晶基中，構成擴展液晶基的組成要素，如下圖 1-6.3。Hamilton 等<sup>[21a]</sup>系統研究，在固態或溶液狀態下氨基吡啶和羧基形成的雙重氫鍵。Kato 等率先將這類雙重氫鍵用於自組裝合成超分子液晶氨基吡啶基

或羧基引入高分子鏈中再與相應的小分子單元組裝，得到如圖 1-6.4 所示的超分子液晶聚合物。Kato <sup>[21b]</sup> 等採用了聚丙烯酸作為氫鍵予體 (Donor)，與含單咪唑基的單體所得的複合物在較寬的溫度區間內呈現近晶 S<sub>A</sub> 相。當採用含雙咪唑基化合物作為氫鍵受體 (Acceptor) 與聚丙烯酸組裝時，可獲得 20~62 °C 溫區呈現近晶 S<sub>A</sub> 相的超分子液晶網絡。

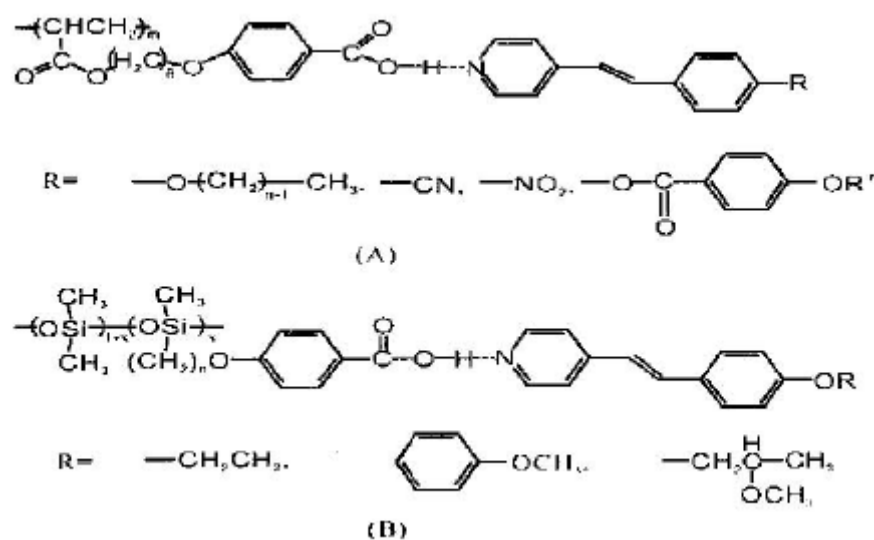


Fig. 1-6.3 Carboxyl/pyridine system of side-chain H-bonded polymers.

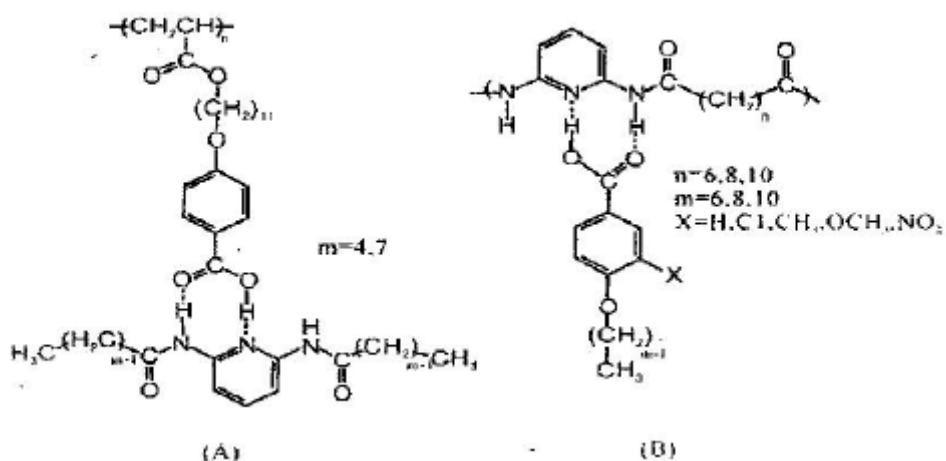


Fig. 1-6.4 Carboxyl/amino-pyridine system of side-chain H-bonded polymers.

## 1-7 文獻回顧與研究動機

氫鍵優點表現於：在形成超複合分子結構的調整及修飾極為簡易，相信氫鍵液晶材料應用在未來的顯示器及光電材料上必具有相當的潛力。2004年 Serrano<sup>[22a]</sup> 等人首先報導，運用氫鍵連接形成彎曲型分子，成功獲得具極性層列 C 相，當外加頻率為 100 Hz，電壓 180 V 三角波時，可在其半周期觀察到二個電流回應峰，為反鐵電的代表。這發現也開啟了合成與設計香蕉型結構另一道門。試想，是否所有共價鍵小分子香蕉型分子，都可由氫鍵取代共價鍵連結？然而，根據本實驗室學長研究發現，這問題答案為否定的，主要是因為氫鍵作用力太弱，不易形成良好排列。所以嘗試想以氫鍵側鏈型高分子方式，藉由高分子排列良好的特性，穩定氫鍵分子的排列。此種想法在 2006 年 Serrano<sup>[22b]</sup> 運用二種不同方式形成氫鍵側鏈高分子，成功得到 SmCP 液晶相。然而，對於光電性質探討甚少。主要原因，乃在於此類 Homopolymer 氫鍵高分子受頻率與電壓影響甚大，高分子需低頻高壓來驅動，氫鍵需高頻低壓來穩定，可想而知，自然無法由三角波電壓法直接證明鐵電或反鐵電性質存在。本實驗設計將共價鍵與氫鍵彎曲結構結合在一起，形成共聚高分子，期望藉由共價鍵結構引導氫鍵排列，適當調控共價鍵與氫鍵比例，期望降低氫鍵在頻率與電壓上限制，成功地由電性量測直接證實鐵電或反鐵電特殊行為。



## 第二章實驗部份

## 2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate	500 g	SHOWA
Potassium iodide	500 g	SHOWA
Methyl-4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
1-Bromododecane	100 g	ACROS
Potassium hydroxide	500 g	SHOWA
Hydrochloric acid	2.5 L	Fisher Scientific
Benzyl 4-hydroxybenzoate	100 g	Aldrich
4-(N,N'-dimethylamino)pyridine	100 g	Lancaster
N,N'-dicyclohexylcarbodiimide	100 g	Fluka
10% Pd-C	10 g	J&J Materials Incorporated
12-Bromododecan-1-ol	100 g	Alfa Aesar
2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol	250 g	Lancaster
Acryloyl chloride	250 g	Alfa Aesar
Resorcinol	250 g	Lancaster
Benzyl bromide	50 g	Alfa Aesar
Magnesium sulfate anhydrous	1000 g	SHOWA
Isonicotinoyl chloride	50 g	ACROS
n-Butyl lithium	100 mL	CHEMETALL
Triisopropyl borate	500 mL	Alfa Aesar
3-Bromophenol	50 g	Alfa Aesar
Imidozal	250 g	ACROS
Tert-butylchlorodimethylsilane	25 g	ACROS
Tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0)	5 g	Ultra Fine Chemical Technology Corp.
Tert-n-butylammonium flouride	100 g	Alfa Aesar
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	25 g	SHOWA
N,N-dimethylaniline	25 mL	TCI

實驗所需溶劑種類如下：

溶劑	含量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Eethyl Alcohol	4 L	TEDIA
Dichloromethane	4 L	TEDIA
n-Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran	4 L	Mallinckrodt Chemicals
Ethyl Acetate	4 L	GRAND
Toluene	4 L	GRAND
Ether	4 L	J. T. Baker
1,4-dioxane	4 L	TEDIA
Triethylamine	4 L	ACROS

☆無水之 tetrahydrofuran 以金屬鈉乾燥；無水之 dichloromethane 則以

CaH 乾燥，使用前再煮沸蒸餾而得。



## 2-2 實驗儀器

1、真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)

2、核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Burker AC300 型

檢驗方法：將 Sample 溶於 d-solvent 中，利用所測得  $^1\text{H}$  與  $^{13}\text{C}$  光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，耦合常數單位為 Hz，並以 d-solvent 值為內標 (d-chloroform  $^1\text{H}$   $\delta = 7.24$  ppm,  $^{13}\text{C}$   $\delta = 77$  ppm)。S 代表 singlet, d 代表 doublet, t 代表 triplet, m 代表 multiplet。

3、元素分析儀 (Elemental Analyzer)

型號：Perkin-Elmer 240C 型



由交通大學貴重儀器中心代測樣品。

4、熱重分析儀 (Thermogravimetric Analysis, TGA)

型號：Du Pont TGA 2920 型

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

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0 mg 之間，將其裝在金屬鋁盤中加蓋密閉後便可進行量測，並從吸熱或放熱的熱分析圖



形，得其熱焓值大小，及相轉變時的溫度。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器如偏光顯微鏡(POM)，X-ray 繞射等。

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

型號：LEICA DMLP

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

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

型號：Perk-Elmer Spectrum 100 型

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

X-射線繞射儀可視為分析鑑定液晶光學紋理種類最有效方法之一。理論上，平行之入射光遇到原子或質點後反射光之干涉現象，當反射的 X-射線皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-

射線繞射情形可用 Braggs' Law ( $n\lambda = 2d \sin\Theta$ ) 來描述。

9、任意波形產生器 (Arbitrary Waveform Generator, AWG)

型號：Tektronix AFG 3021

10、數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

11、光檢測計 (Silicon Photodiode)

型號：Models ET-2000 (Electro-Optics Technology Co., Ltd.)

12、加熱控溫系統 (Therm-control system)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

13、直流電源供應器 (DC Power Supply)

型號：Keithley 2400

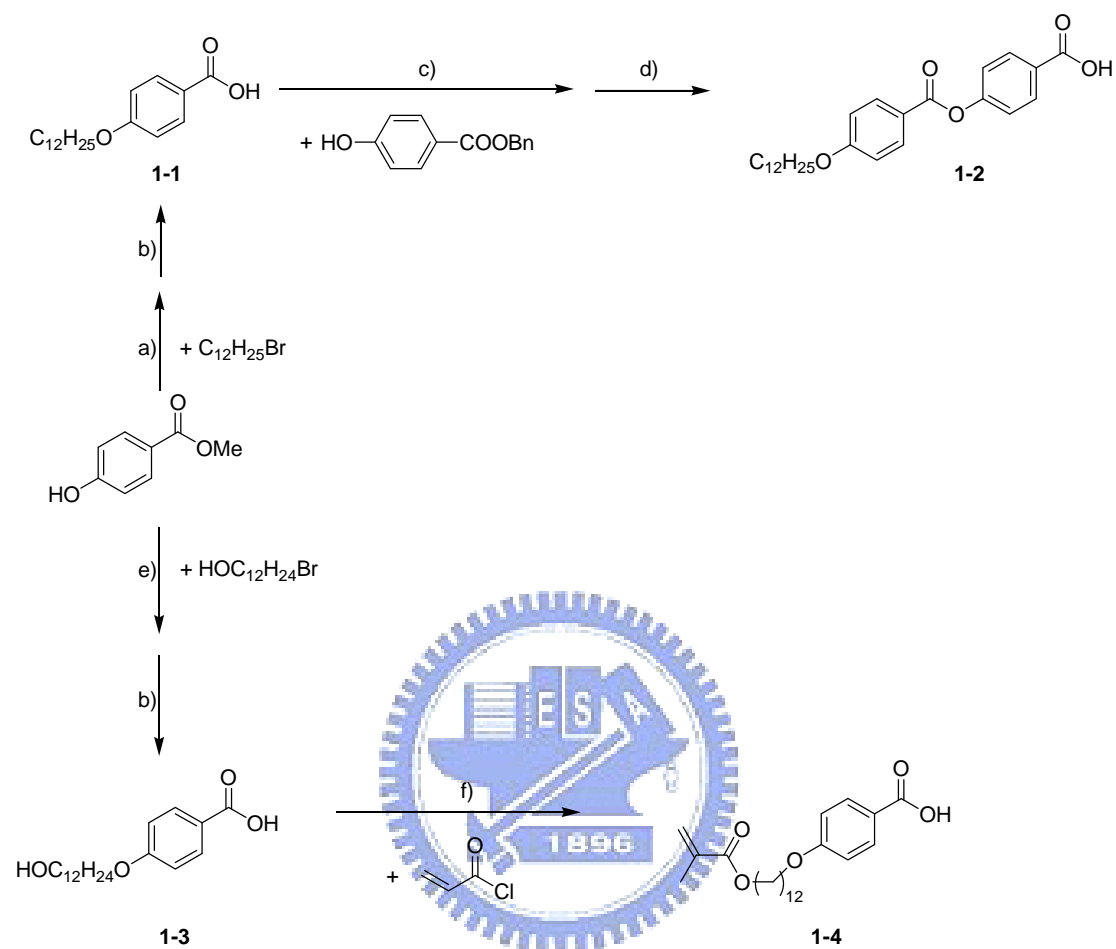


14、高速電源放大器 (High Speed Power Amplifier)

型號：固緯電子公司-自組裝

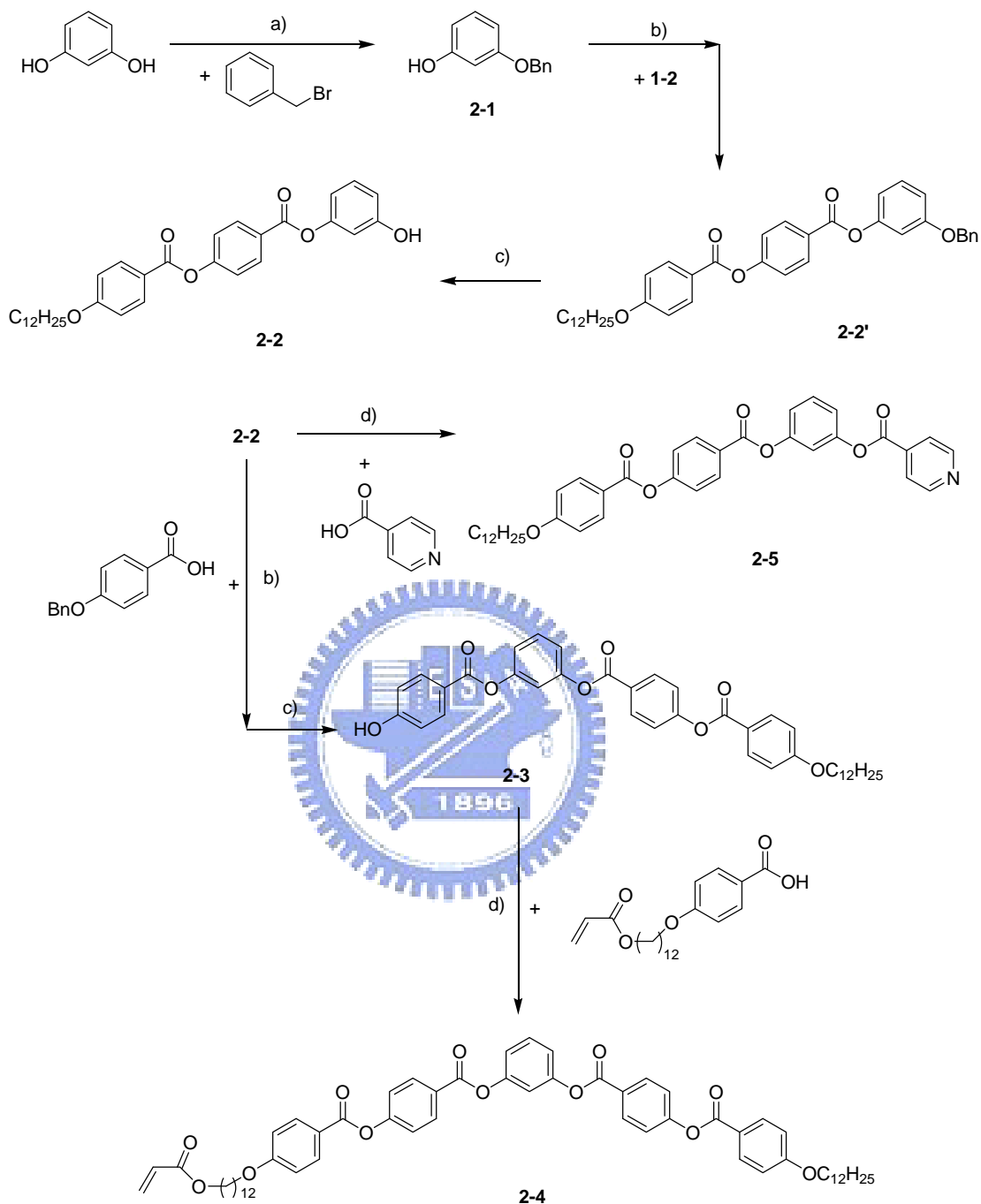
## 2-3 合成流程

Scheme I. Synthesis Route of Monomer 1-4



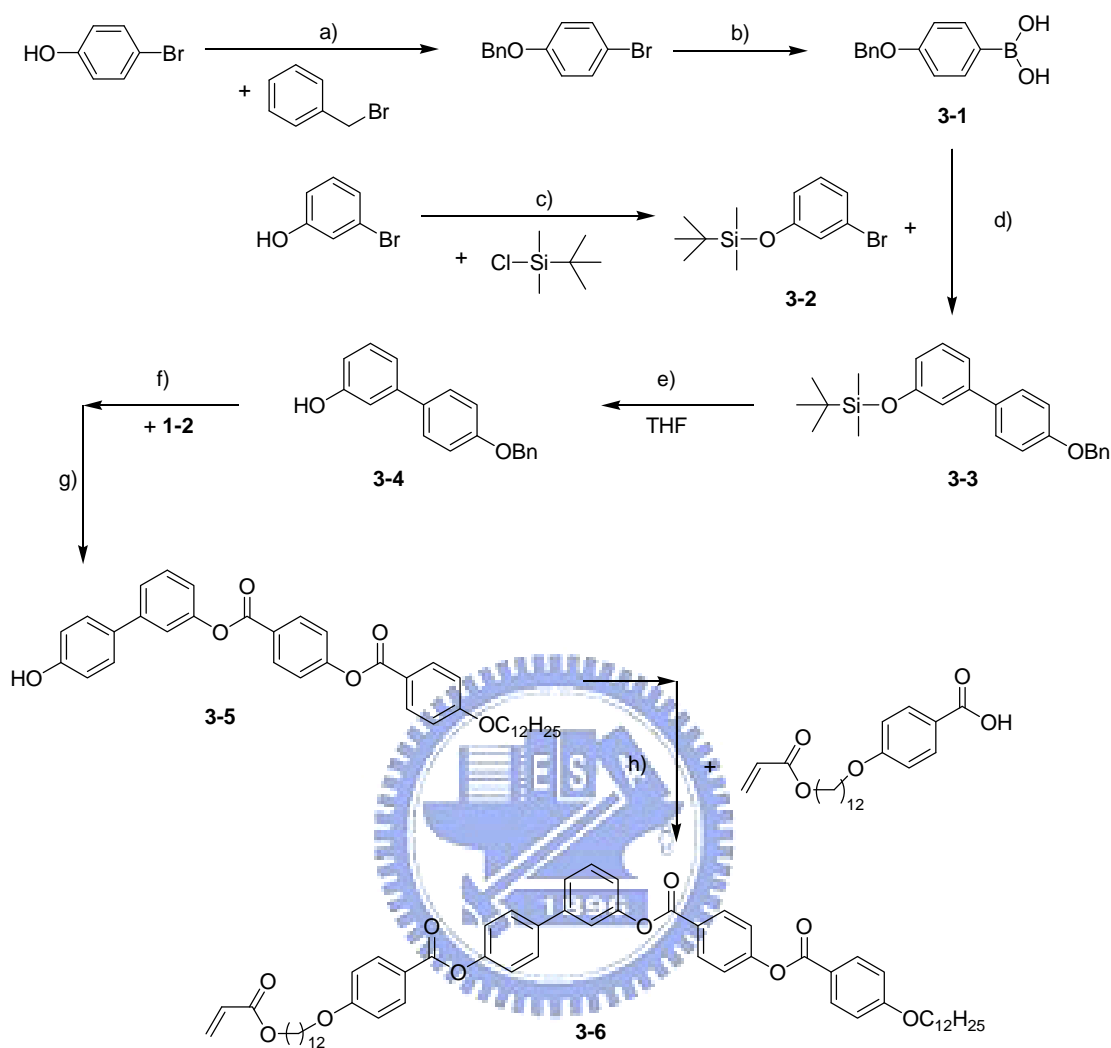
Reagents: a)  $K_2CO_3$ , KI, acetone, reflux; b) KOH, ethanol, reflux; c)  $N,N'$ -dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-(dimethylamino)pyridine (DMAP), dry dichloromethane, rt; d)  $H_2$ , 10% Pd-C, tetrahydrofuran(THF), reflux; e)  $K_2CO_3$ , KI acetone, reflux; f) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol,  $N,N'$ -dimethylaniline(DMA), 1,4-Dioxane, reflux

Scheme II. Synthesis Route of Monomer 2-4



Reagents: a)  $K_2CO_3$ , KI, acetone, reflux; b)  $N,N'$ -dicyclohexylcarbodiinide(DCC), 4-(dimethylamino)pyridine(DMAP), dry dichloromethane, rt; c)  $H_2$ , 10% Pd-C, tetrahydrofuran(THF), reflux; d) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol,  $N,N'$ -dicyclohexylcarbodiinide(DCC), 4-(dimethylamino)pyridine(DMAP), dry dichloromethane, rt;

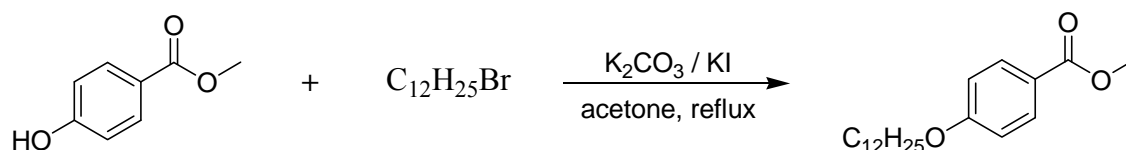
### Scheme III. Synthesis Route of Monomer 3-6



Reagents: a)  $K_2CO_3$ , KI, acetone, reflux; b) (i) n-BuLi, dry tetrahydrofuran(THF),  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , (ii) triisopropyl borate, (iii)  $HCl_{(aq)}$ ; c) Imidazol, dichloromethane, rt d)  $Pd(pph_3)_4$ ,  $K_2CO_3$ , EtOH/toluene,  $90\text{ }^\circ\text{C}$  e) tert-n-butylammonium fluoride, tetrahydrofurane, rt f) N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-(dimethylamino)pyridine(DMAP), dry dichloromethane, rt; g)  $H_2$ , 10% Pd-C, tetrahydrofuran, reflux; h) 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-(dimethylamino)pyridine(DMAP), dry dichloromethane, rt;

## 2-4 合成步驟

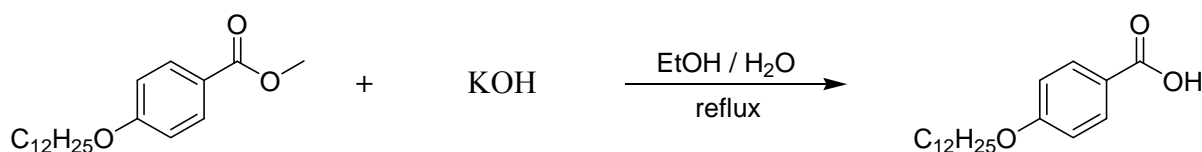
### Methyl 4-(dodecyloxy)benzoate, 1-1'



將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (5 g, 32.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入  $K_2CO_3$  (13.6 g, 98.6 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromododecane (12.2 g, 49.3 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用  $H_2O$  和 dichloromethane (DCM) 萃取，取有機層加入  $MgSO_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 Silica gel 管柱層析純化，用 n-Hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 96%。

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.95(d, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 6.87(d, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 3.98(t, 2H,  $-OCH_2-$ ), 3.86(s, 3H,  $-OCH_3$ ), 1.77(m, 2H,  $-OCH_2CH_2-$ ), 1.24(m, 18H,  $-CH_2-$ ), 0.86(t, 3H,  $-CH_3$ ).

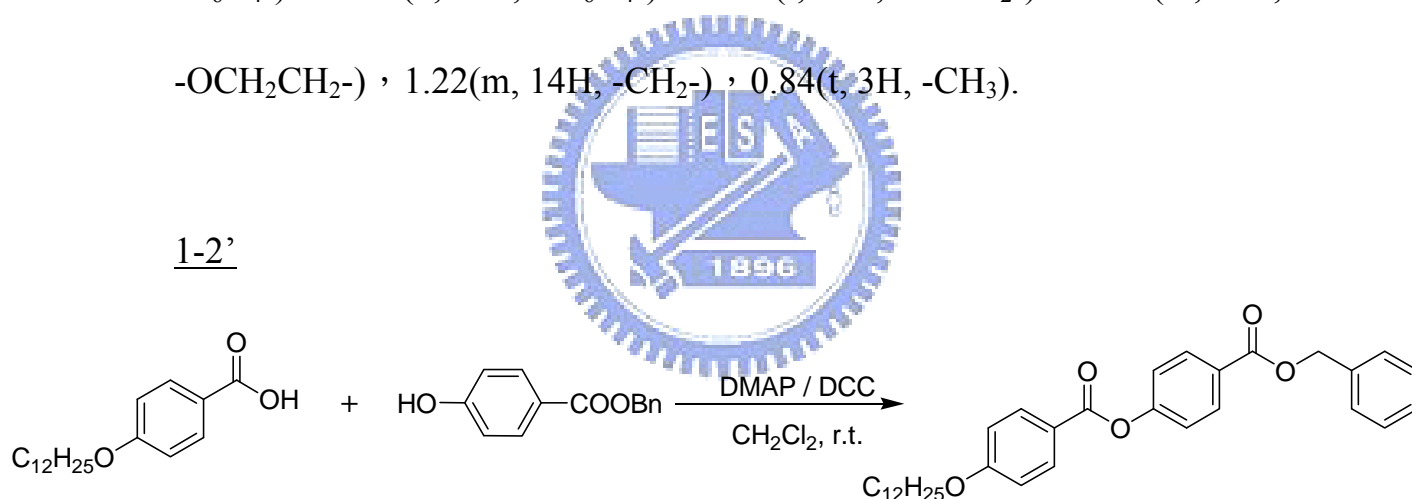
### 4-(dodecyloxy)benzoic acid, 1-1



將化合物 1-1' (5 g, 15.6 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入

180 mL 的乙醇 (EtOH) 攪拌溶解，再加入 20 mL KOH 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H<sub>2</sub>O 溶解，並慢慢加入鹽酸，此時會有白色固體析出，直到溶液 PH 值等於 3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，然後以乙醇再結晶，產率 95 %。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 12.60(s, 1H, -OH), 7.87(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.00(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.01(t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.75(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.22(m, 14H, -CH<sub>2</sub>-), 0.84(t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

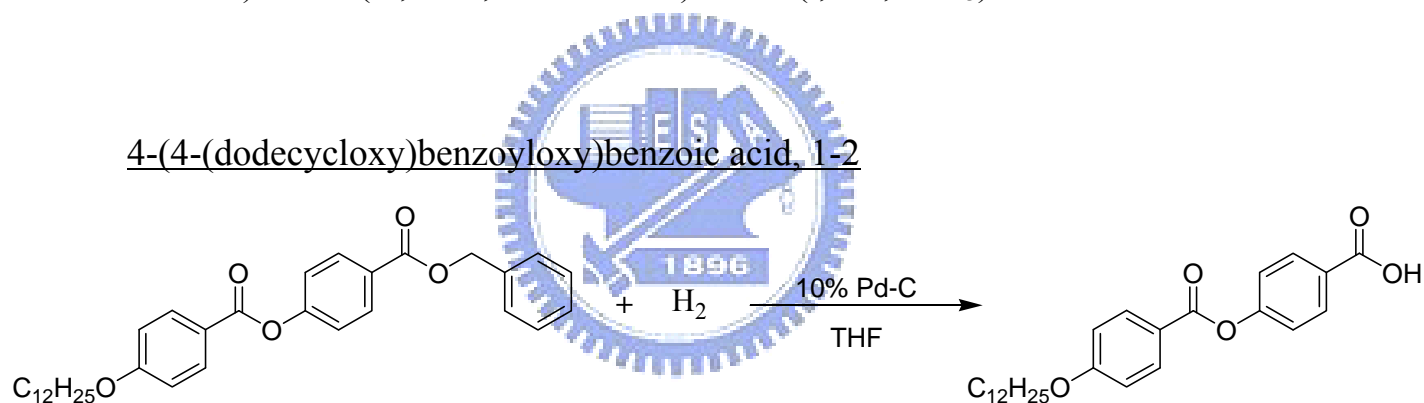


取化合物 1-1 (3 g, 9.8 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (2.4 g, 10.3 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.12g, 0.98 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry dichloromethane 混合攪拌溶解，隨後加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (3.0 g, 14.7 mmol) 攪拌均



勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 82%。

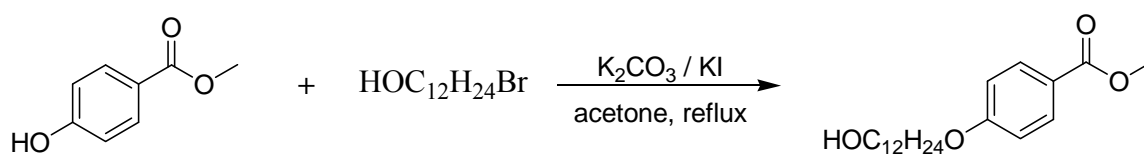
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.17(d, 4H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.51(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.43(m, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 5.40(s, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), 3.84(m, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.79(m, 20H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.04(t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).



以適量溶濟 tetrahydrofuran (THF)，將化合物 1-2 (3 g, 5.8 mmol) 溶於 500 mL 雙頸瓶內，加入 10% 催化劑 Pd-C (0.3 g)，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌趁熱過濾，濾液加水萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；隨後運用 n-hexane/tetrahydrofuran 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 90%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 13.05(s, 1H, -OH), 8.07(d, H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 7.39(d, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 7.10(d, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 4.07(t, 2H, - $\text{OCH}_2$ -), 1.684(m, 20H, - $\text{CH}_2$ -), 0.85(t, 3H, - $\text{CH}_3$ ).

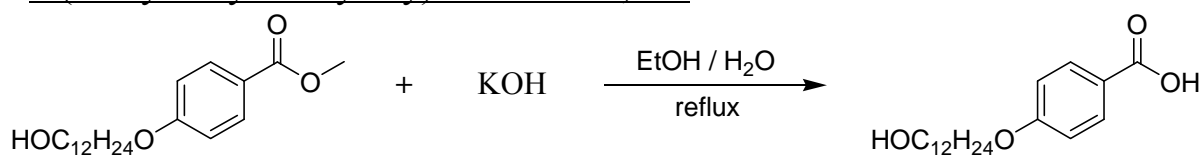
Methyl 4-(12-hydroxydodecyloxy)benzoate, 1-3'



將化合物 methyl 4-hydroxybenzoate (3.4 g, 22.3 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (9.3 g, 67.3 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 12-bromododecan-1-ol (7.4 g, 28.9 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用  $\text{H}_2\text{O}$  和 dichloromethane 萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 91%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.95(d, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 6.87(d, 2H, - $\text{C}_6\text{H}_4$ -), 3.97(t, 2H, - $\text{OCH}_2$ -), 3.85(s, 3H, - $\text{OCH}_3$ ), 3.61(m, 2H, - $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 1.79(t, 1H, -OH), 1.26(m, 20H, - $\text{CH}_2$ -).

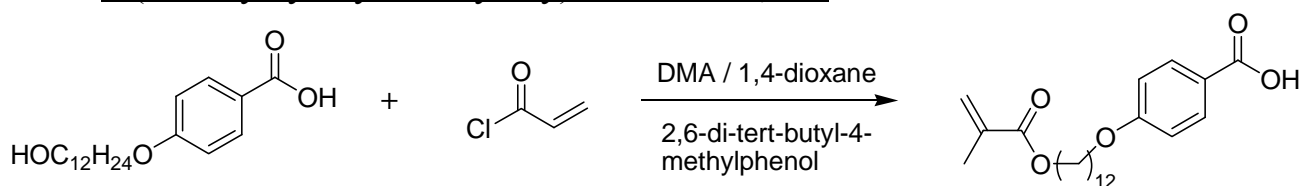
### 4-(12-hydroxydodecyloxy)benzoic acid, 1-3



將化合物 1-3' (5 g, 14.9 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 180 mL 乙醇 (EtOH) 攪拌溶解，再加入 20 mL KOH 水溶液，加熱迴流反應 overnight，運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑；倒入 H<sub>2</sub>O 溶解，並慢慢加入鹽酸，此時會有白色固體析出，直到溶液 PH 值等於 3，靜置半小時，過濾取固體；將過濾物放入真空乾燥箱乾燥，產率 95%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, dioxane) δ (ppm): 7.92(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.92(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.00(t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.45(t, 2H, -CH<sub>2</sub>OH), 2.06(t, 1H, -OH), 1.78(m, 2H, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.29(m, 18H, -CH<sub>2</sub>-).

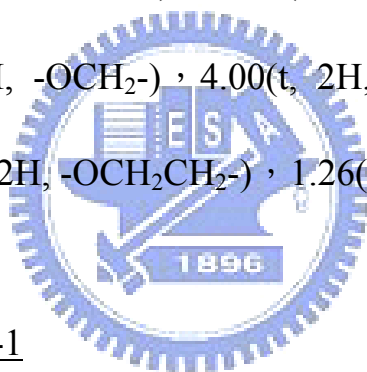
### 4-(12-acryloyloxy-dodecyloxy)benzoic acid, 1-4



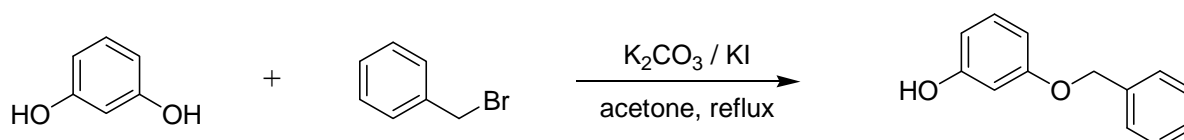
取化合物 1-3 (2 g, 6.2 mmol) 和少許抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 置於 250 mL 雙頸瓶，抽真空至少一小時，在氮氣系統下，進行抽灌氮氣三次；然後，打入適量溶劑 1,4-dioxane；在室溫下，打入 DMA (0.94 mL, 7.4 mmol)，約半

小時後，在冰浴下慢慢滴入 acryloyloxy chloride (0.60 mL, 7.4 mmol)。加熱迴流至 50 °C；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。冷卻至室溫，在冰浴下滴入冰稀鹽酸，固體析出。利用 H<sub>2</sub>O 和 dichloromethane 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 55%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.03(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.91(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.41(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 6.35(t, 1H, =CH-), 6.07(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.13(t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 4.00(t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.79(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.63(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.26(m, 16H, -CH<sub>2</sub>-).



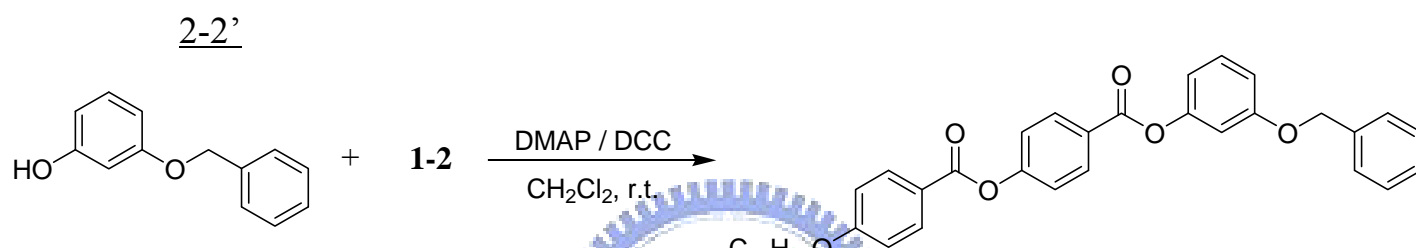
### 3-(benzyloxy)phenol, 2-1



將化合物 resorcinol (2.5 g, 22.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.4 g, 17.5 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後利用加料管慢慢滴入 1-(bromomethyl)benzene (3 g, 17.5 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H<sub>2</sub>O 和 dichloromethane 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除

水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane 當沖提液，得到純白色固體，產率 50%。

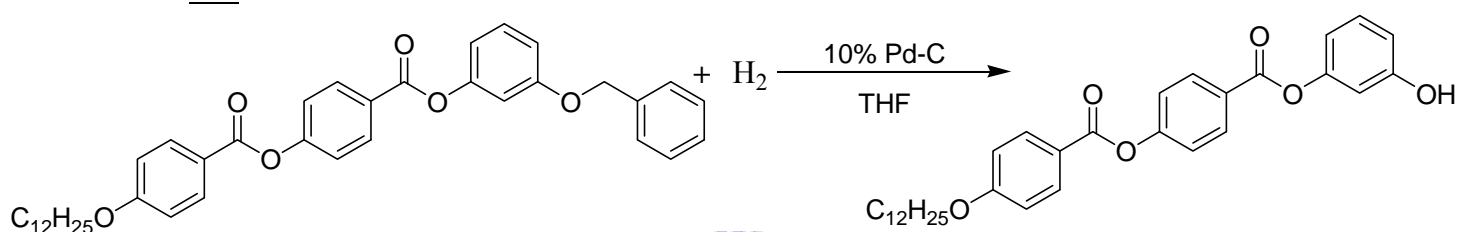
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.35(d, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12(t, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.56(d, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.48(s, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.42(d, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 5.02(s, 1H,  $-\text{OH}$ ), 4.95(s, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ).



取化合物 1-2 (4 g, 9.4 mmol)、2-1 (1.8 g, 9.8 mmol) 以及催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.11 g, 0.9 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry dichloromethane 混合攪拌溶解，隨後加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2.9 g, 14.1 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 90%。

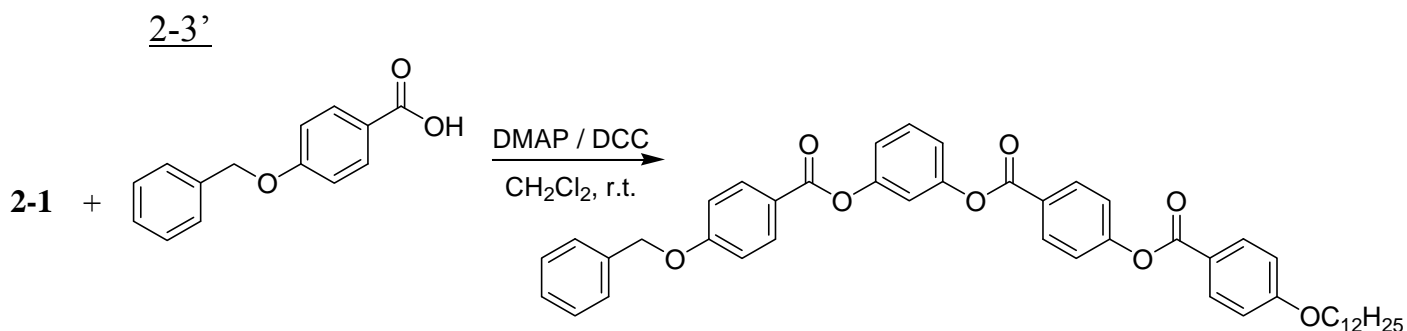
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, dioxane)  $\delta$  (ppm): 8.26(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 8.14(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.46~7.27(m, 8H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.04(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.95~6.82(m, 3H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 5.07(s, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 4.06(t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.80(m, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.28(m, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88(s, 1H,  $-\text{CH}_3$ ).

2-2



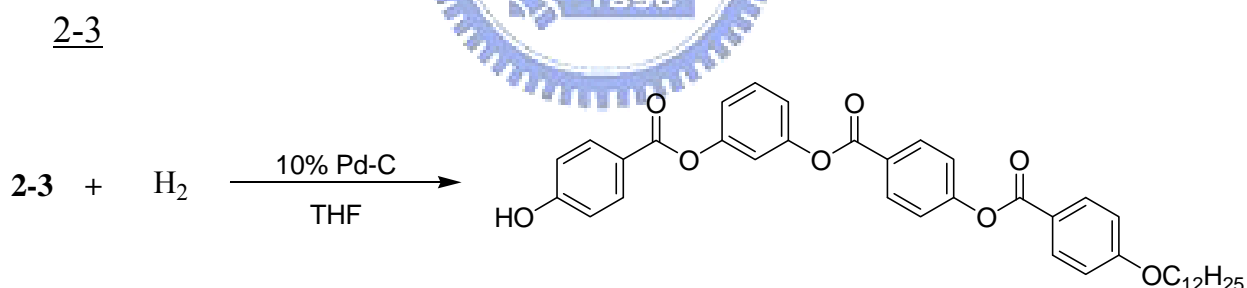
以適量溶濟 tetrahydrofuran (THF)，將化合物 2-2' (3 g, 4.9 mmol) 溶於 500 mL 雙頸瓶內，加入 10% 催化劑 (0.3 g)，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  洗滌趁熱過濾，濾液加水萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；隨後運用 n-hexane/tetrahydrofuran 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, dioxane)  $\delta$  (ppm): 8.25(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 8.14(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.40(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.22(m, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.03(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.71~6.66(m, 3H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.06(t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.80(m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.28(m, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ), 0.88(t, 3H,  $-\text{CH}_3$ ).



合成方法與 2-2' 合成相似，Quantities：化合物 2-1 (3.0 g, 5.8 mmol)，4-(benzyloxy)benzoic acid (1.25 g, 5.5 mmol)，DMAP (0.07 g, 0.57 mmol)，DCC (1.7 g, 8.2 mmol)，得白色固體，產率 57%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, dioxane)  $\delta$  (ppm) : 8.28(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 8.13(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 8.06(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.47(t, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.37(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.23(s, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.17(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.03(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.86(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ).



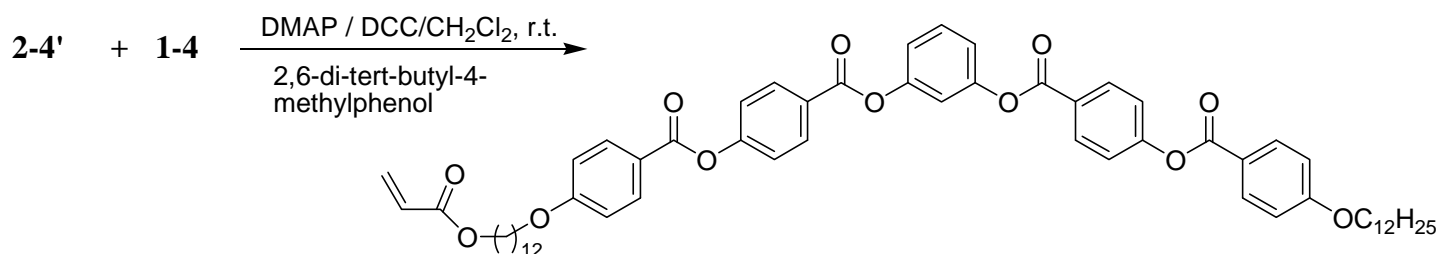
合成方法與 2-2 合成相似，Quantities：化合物 2-3 (3 g, 4.1 mmol)，10% 催化劑 Pd-C (0.3g)，得白色固體，產率 80%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz, dioxane)  $\delta$  (ppm) : 8.28(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 8.13(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 8.06(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.47(t, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.41(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.23(s, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.19~7.14(m, 3H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.03(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.86(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 4.05(t, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 1.80(m, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ ),



1.28(m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88(t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

### 2-4 ACBenz5



取化合物 1-4 (0.7 g, 1.9 mmol)、2-4' (1.3 g, 2.0 mmol)、少許抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 以及催化劑 DMAP (0.11 g, 0.9 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry dichloromethane 混合攪拌溶解，在冰浴底下加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0.6 g, 2.9 mmol) 攪拌均勻，移除冰浴於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 60%。

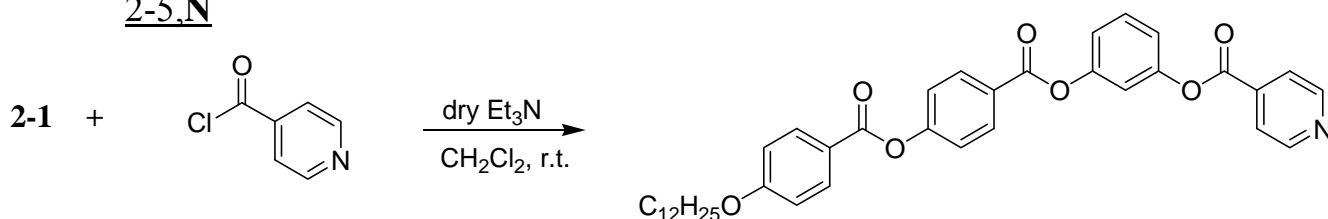
<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, dioxane) δ (ppm): 8.25(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 8.10(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.48(t, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.21(d, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.25(s, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.19(d, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.16(d, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.00(d, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.29(d, 1H,

-CH=CH<sub>2</sub>) , 6.08(m, 1H, -CH=) , 5.77(d, 1H, -CH=CH<sub>2</sub>) , 4.04(m, 6H, -OCH<sub>2</sub>-) , 1.75(m, 4H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) , 1.57(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) , 1.26(m, 34H, -CH<sub>2</sub>-) , 0.84(t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

Elemental Analysis: Calcd: C = 73.47 % , H = 7.28 % , O = 19.25 %

Found: C = 73.38 % , H = 7.34 % , 19.28 %

### 2-5.N

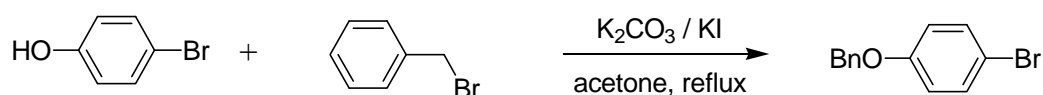


取化合物 2-1 (3 g, 5.78 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry dichloromethane 混合攪拌溶解，在氮氣系統下，快速加入 isonicotinoyl chloride (0.98 g, 6.94 mmol) 後，再打入 8.68 mL dry triethylamine，在室溫下反應約 3 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。利用 H<sub>2</sub>O 和 dichloromethane 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 87%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, dioxane) δ (ppm) : 8.89(d, 2H, py-H) , 8.22(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 8.08(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 8.01(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 7.59(t, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 7.51(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 7.41(s, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 7.32(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 7.10(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) , 4.08(t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-) , 1.75(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) , 1.23(m, 18H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-) ,

-CH<sub>2</sub>-), 0.84(t, 3H, -CH<sub>3</sub>).

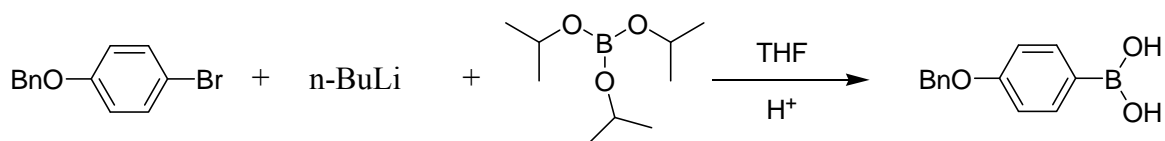
### 1-((4-bromophenoxy)methyl)benzene, 3-1'



將化合物 4-bromophenol (3 g, 17.3 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7.2 g, 52.0 mmol) 和少許 KI，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-(bromomethyl)benzene (3.9 g, 22.5 mmol) 加熱迴流，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H<sub>2</sub>O 和 dichloromethane 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 Silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 97%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.39~7.34(m, 7H, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.83(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 5.02(s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-).

### 4-(benzyloxy)phenylboronic acid, 3-1

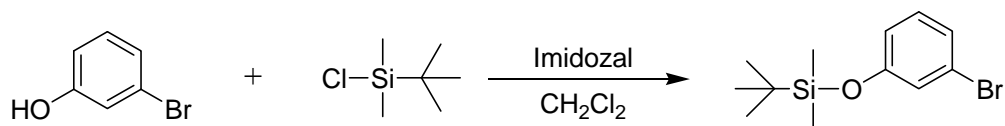


將化合物 3-1' (3 g, 11.4 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，真空系

統下抽真空至少一小時，低溫冰浴冷凝機同時開始，在氮氣系統下進行抽灌氮氣三次，然後在氮氣下，加入適量 dry THF，再放入冰浴中。當溫度達  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，用針頭打入 2.5 M n-BuLi (6.8 mL, 17.1 mmol) 於反應瓶內。將溫度保持  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，持續至少一小時，再以針頭打入 triisopropyl borate (7.9 mL, 34.2 mmol)，約半小時後移除冰浴，在室溫底下反應 overnight。運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止，再滴入 10 % HCl 水溶液 50 cc，拌攪 2~3 小時，此時有白色固體析出。利用  $\text{H}_2\text{O}$  和 dichloromethane 萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥。隨後運用 n-hexane/dichloromethane 再結晶，過濾取白色固體，產率 77%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.15(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.65~7.33(m, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.07(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 5.14(s, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ).

(3-bromophenoxy)(tert-butyl)dimethylsilane, 3-2

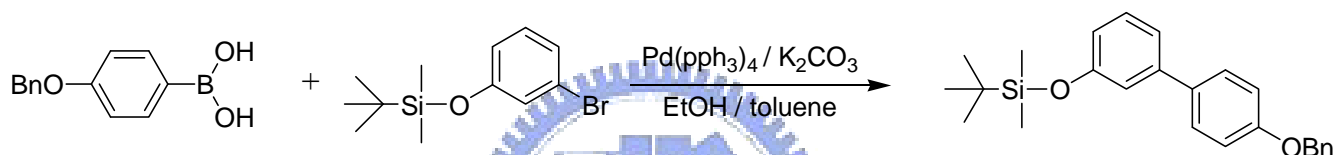


取 3-bromophenol (3 g, 17.3 mmol)、imidazol (1.4 g, 20.8 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，加入適當量溶劑 dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ，在氮氣系統下，再加入 tert-butylchlorodimethylsilane (3.9 g, 26.0 mmol)；在室溫下反應約 3~5 小時。運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為

止。再利用 H<sub>2</sub>O 和 dichloromethane 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane 當沖提液，得到純白色固體，產率 80%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 7.07(t, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.99(d, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.78~6.73(m, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 0.90(s, 9H, -CH<sub>3</sub>), 0.12(s, 6H, -SiCH<sub>3</sub>).

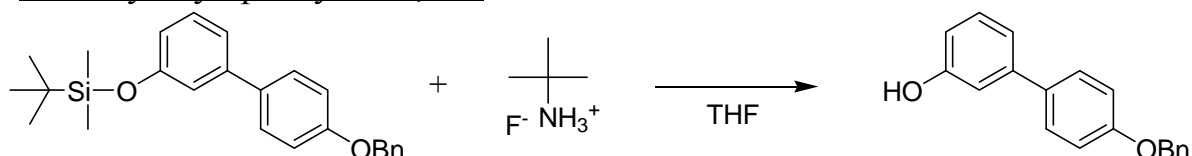
### 3-3



秤取 3-1 (3 g, 13.2 mmol)、3-2 (4.2 g, 14.4 mmol) 以及 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.4 g, 17.5 mmol) 置於 500 mL 雙頸瓶內，加入 280 mL 乙醇與甲苯共溶劑 (EtOH:toluene=1:3)，在氮氣系統下，用針頭 de-gas 至少 5 分鐘。同時，用丙酮沖洗催化劑 (0.23 g, 0.2 mmol)，沖洗過催化劑呈現金黃色。在氮氣底下快速加入催化劑於反應瓶內，再用針頭 de-gas 5 分鐘。控制溫在 90 °C 加熱迴流，反應 3~5 小時。運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。冷卻至室溫，真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用 H<sub>2</sub>O 和 dichloromethane 萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n-hexane/ethyl acetate 當沖提液，得到純白色固體，產率 50%。

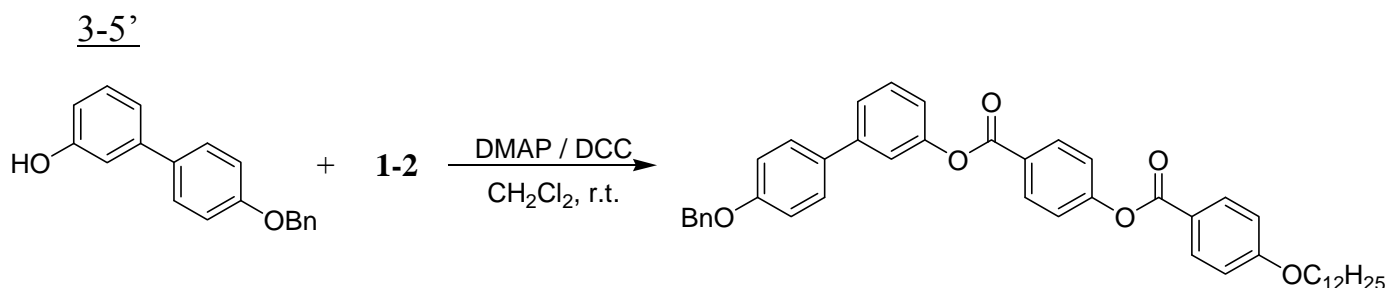
$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.52(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.49(t, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.47~7.27(m, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12(s, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.02(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.76(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 5.10(s, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ ), 0.98(s, 9H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.20(s, 6H,  $-\text{SiCH}_3$ ).

#### 4-Benzyloxybiphenyl-3-ol, 3-4



將化合物 3-3 (3 g, 7.7 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，加入適量溶劑 THF 溶解之。並在氮氣系統下，緩慢滴入 tert-n-butylammonium fluoride (15.4 mL, 15.4 mmol)，在室溫下反應約 3~5 小時。運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。反應完全，再以稀醋酸和四氫呋喃混合溶液 (HOAc:THF=1:100) 終止反應，緩慢滴入反應瓶內，直到溶液顏色不再變化。真空旋轉濃縮移除溶劑，再利用  $\text{H}_2\text{O}$  和 dichloromethane 萃取，取有機層加入  $\text{MgSO}_4$  除水，濃縮乾燥；隨後運用 n-hexane/dichloromethane 再結晶，過濾取白色固體。產率 94%。

$^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.50(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.48(t, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.46~7.26(m, 5H,  $-\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.12(s, 1H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 7.02(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 6.75(d, 2H,  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ), 5.10(s, 2H,  $-\text{OCH}_2-$ )

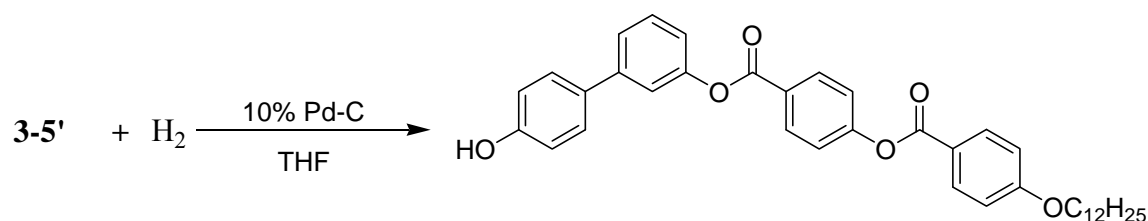


取化合物 1-2 (3.0 g, 7.0 mmol)、3-4 (2.0 g, 7.2 mmol) 以及  
 催化劑 4-(N,N-dimethylamino)pyridine (DMAP) (0.09 g, 0.9 mmol)  
 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進  
 行抽灌動作至少三次；再加入適量溶濟 dry dichloromethane 混合攪  
 拌溶解，隨後加入 N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2.2g, 10.6  
 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片  
 追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾  
 並以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃  
 縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用  
 n-hexane/dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 59%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.28(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 8.14(d, 2H,  
 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.53(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.46~7.32(m, 5H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.23~7.12(m,  
 6H, -C<sub>5</sub>H<sub>6</sub> and -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, overlapped), 7.00(d, 4H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 5.10(s, 2H,  
 -OCH<sub>2</sub>-), 4.04(s, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.80(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.25(m, 18H,  
 -CH<sub>2</sub>-), 0.86(t, 3H, -CH<sub>3</sub>).



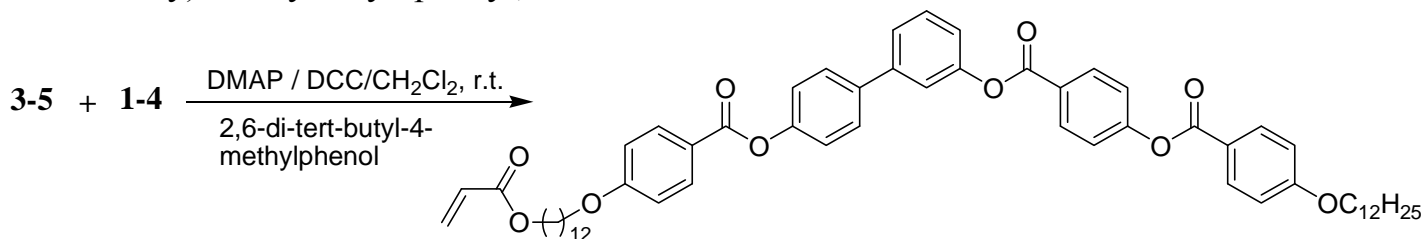
3'-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-biphenyl-4-ol, 3-5



以適量溶濟 tetrahydrofuran (THF)，將化合物 3-5' (3 g, 4.4 mmol) 溶於 500 mL 雙頸瓶內，加入 10% 催化劑 Pd-C (0.3 g)，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，70 °C 加熱迴流反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 洗滌趁熱過濾，濾液加水萃取，取有機層加入 MgSO<sub>4</sub> 除水，濃縮乾燥；隨後運用 n-hexane/ tetrahydrofuran 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 94%。

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm): 8.28(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 8.14(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.44(m, 3H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.35(m, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 7.13(d, 1H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.97(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 6.85(d, 2H, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-), 4.04(t, 2H, -OCH<sub>2</sub>-), 1.80(m, 2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 1.44(m, 18H, -CH<sub>2</sub>-), 0.88(t, 1H, -CH<sub>3</sub>).

3'-[4-(4-dodecyloxybenzoyloxy)benzoyloxy]-4-(12-acryloyloxydodecyloxy)benzoyl-oxybiphenyl, 3-6

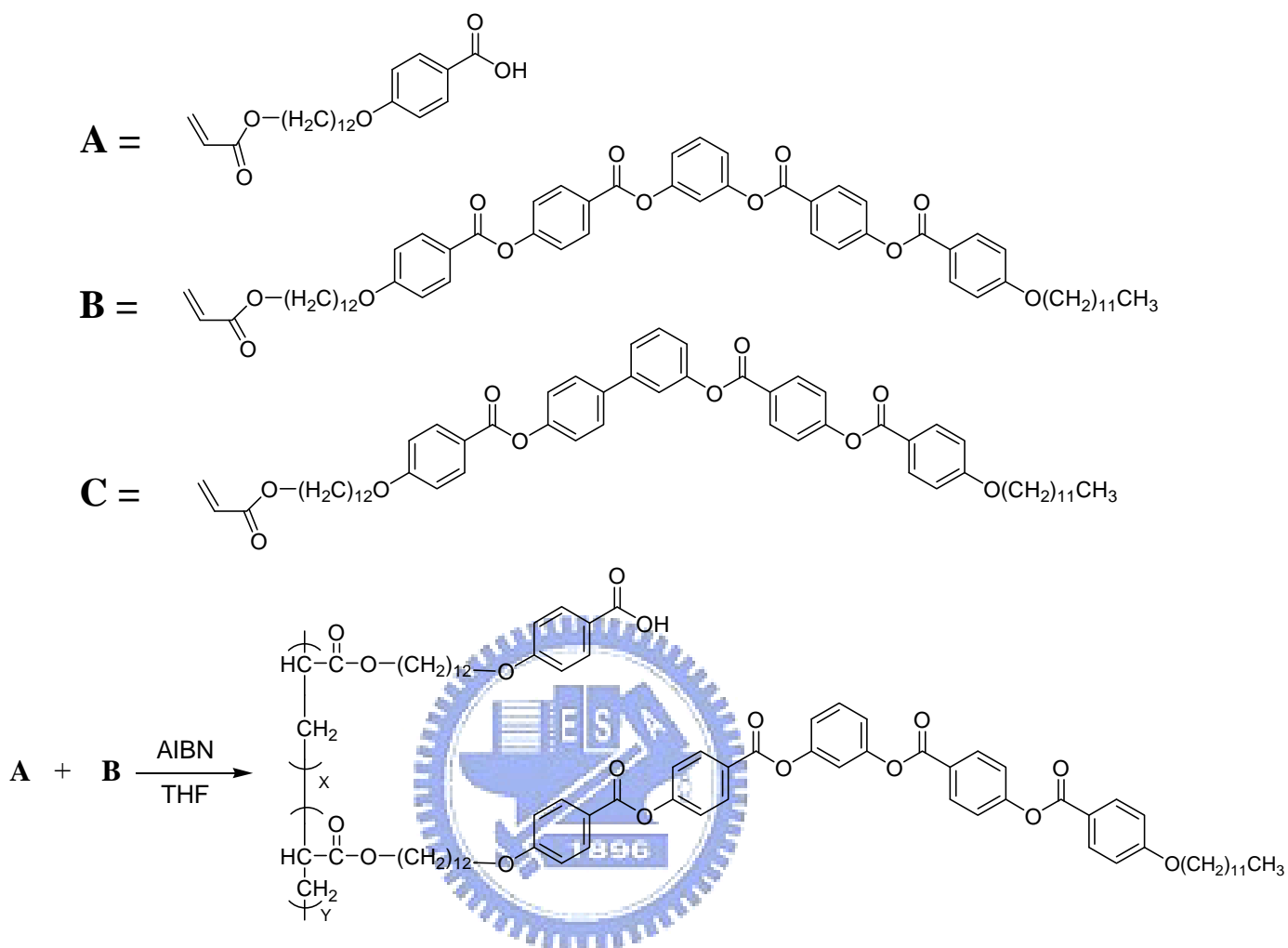


取化合物 1-4 (0.3 g, 0.8 mmol)、3-5 (0.5 g, 0.8 mmol)、少許抑制劑 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol 以及催化劑 DMAP (0.01 g, 0.08 mmol) 同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入適量溶劑 dry dichloromethane 混合攪拌溶解，在冰浴底下加入  $N,N'$ -dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0.3 g, 1.5 mmol) 攪拌均勻，移除冰浴於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以  $CH_2Cl_2$  洗滌，濾液加水萃取，取有機層加入  $MgSO_4$  除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 dichloromethane 當沖提液，得到純白色固體，產率 60%。

$^1H$  NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm): 8.30(d, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 8.14(d, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 7.63(d, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 7.49(d, 1H,  $-C_6H_4-$ ), 7.43(s, 1H,  $-C_6H_4-$ ), 7.36(d, 1H,  $-C_6H_4-$ ), 7.29(d, 4H,  $-C_6H_4-$ ), 7.25(d, 2H,  $-C_6H_4-$ ), 7.20(m, 1H,  $-C_6H_4-$ ), 6.97(d, 4H,  $-C_6H_4-$ ), 6.38(d, 1H,  $-CH=CH_2$ ), 6.10(m, 1H,  $-CH=$ ), 5.79(d, 1H,  $-CH=CH_2$ ), 4.13(t, 2H,  $-OCH_2-$ ), 4.03(m, 4H,  $-OCH_2-$ ), 1.83(m, 4H,  $-OCH_2CH_2-$ ), 1.25(m, 36H,  $-CH_2-$ ), 0.86(t, 3H,  $-CH_3$ )

Elemental Analysis: Calcd: C = 75.60 %, H = 7.61 %, O = 16.78 %  
Found: C = 75.69%, H = 7.52 %, O = 16.79 %

### Scheme IV. Synthesis Route of Homo- and Copolymers



Polymer 合成：

單體以 AIBN (2,2'-azobis(isobutyronitrile)) 為起始劑行自由基聚合反應。在附有一個雙向閥的 25 mL 聚合瓶 (schlenk tube) 內，先秤入單體 A、B 與起始劑 AIBN，並以 dry THF 溶解之，此聚合前在真空系統下抽真空，至少 3 小時，然而在氮氣系統下，進行抽灌動作，至少 5 次。將此反應瓶加熱 60 °C 迴流反應 24 小時。待反應完全，先冷卻回室溫，將反應完混合物，以滴管逐滴滴入強烈攪拌乙醚

溶液進行再沉澱。以抽氣過濾得白色固體。可再以適量 THF 溶解再以相同方法做再沉澱二次，最後所得沉澱物於 40 °C 真空烘箱中抽乾 24 小時。藉由調控各單體餵入比 (feed ratios)，再加入適當劑量的 AIBN 和 THF，可獲得 X/Y 不同莫耳比之共聚高分子；統整於表 2-4.1 所示。

**Table 2-4.1** Composition in Feed and Polymerization Conditions of Homo- and Copolymers

polymer	feed molar ratios A:(B or C)	weight of monomers (mg)			weight of AIBN <sup>a</sup> (mg)	volume of THF (mL)
		A	B	C		
HA0B1	0:1	800	0	-	10.5	4.00
HA1B0	1:0	0	800	-	3.95	4.00
CA10B1	10:1	755	200	-	10.9	4.78
CA4B1	5:1	570	300	-	9.30	4.35
CA1B3.5	1:1	200	530	-	5.23	3.65
CA10C1	10:1	590	-	150	8.53	3.70

<sup>a</sup>AIBN 再結晶：

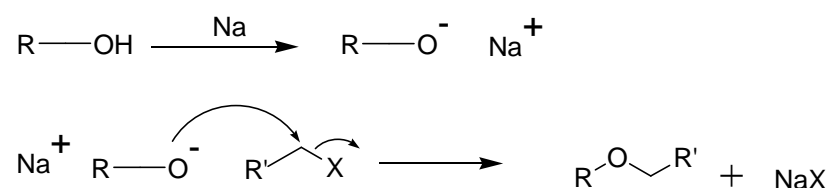
以乙醇在常溫下將 AIBN 溶解至飽和溶液，置於冷凍櫃中使其再結晶，將結晶快速過濾之後，由於結晶中可能包覆乙醇及水，以低沸點溶劑如乙醚溶解晶體，再以無水 MgSO<sub>4</sub> 乾燥、過濾，在室溫下以旋轉濃縮機除去溶劑並上真空抽乾，純化得到白色 AIBN 固體，立即使用，以確保反應性。



### 3-1 合成機制探討

#### 3-1-1 Williamson 醚化反應

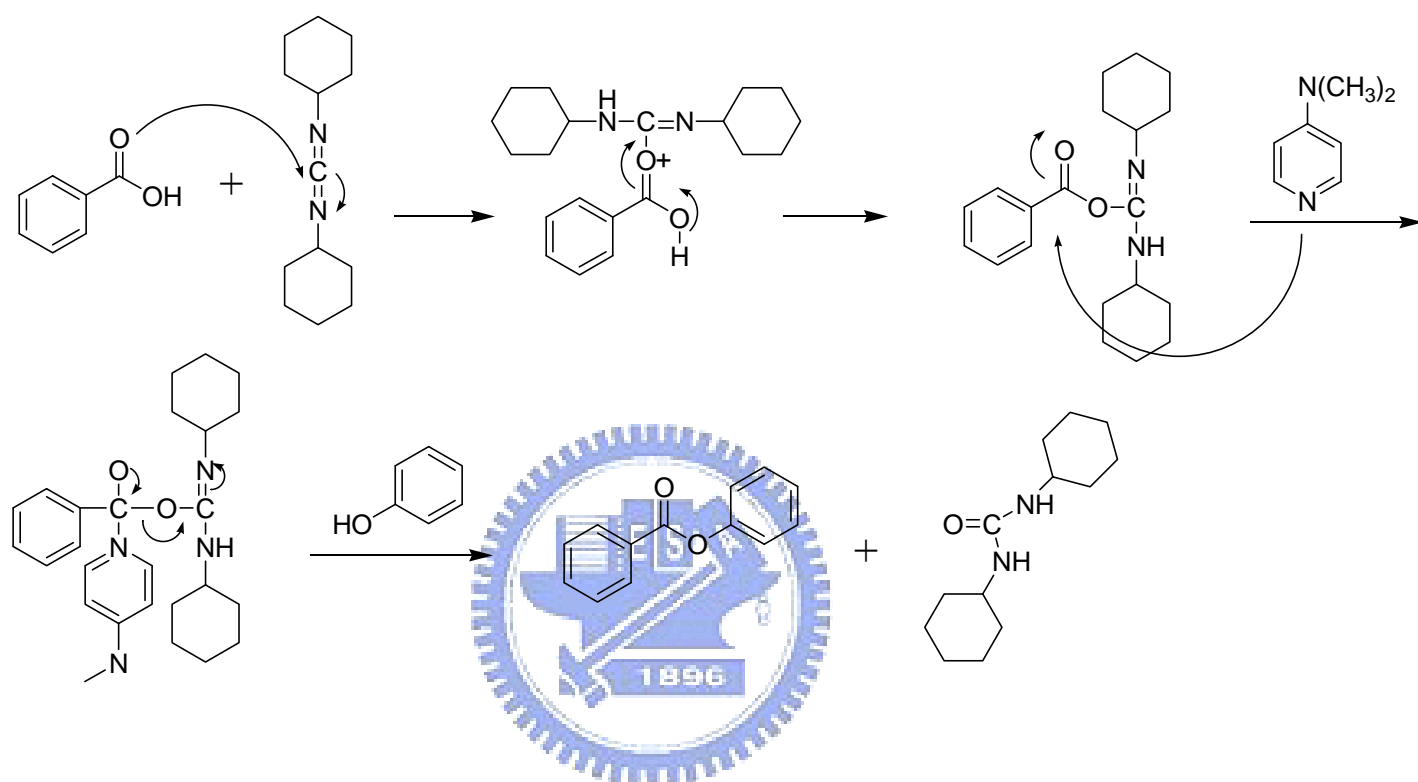
Williamson 主要是將羥基化合物轉變成直鏈醚類的反應。首先藉由醇類和鈉鹽反應，形成共軛鹼，即所謂 alcoxide，再將形成 alcoxide 與加入鹵烷化合物（典型為一級），進行  $S_N2$  反應。反應機制如下：



#### 3-1-2 脫水反應

此反應能快速且有效地將酸和酚縮合成酯基，且產率一般在 40% 以上。DCC (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide) 的使用儘量在冰浴下緩慢加入，反應後所產生的 DCU (Dicyclohexylurea) 可藉由過濾除去大部份，剩餘微量的 DCU 利用甲醇做再結晶除去。另外，可在反應中加入 DMAP 加速反應進行。此反應最常以二氯甲烷作為溶劑，但若反應物不溶於二氯甲烷，也可用 DMF (Dimethylformamide) 或 THF (tetrahydrofuran) 替代。此反應中分為二個步驟，步驟一：酸基與 DCC 先行酯化產生一個較好的離去基；步驟二：羥基再以氧原子上的孤對電子作親和攻擊，酯化物生成 DCU。若羥基攻擊性差或反應中有水存在，則反應會停留在步驟一，故反應必須保持在真空

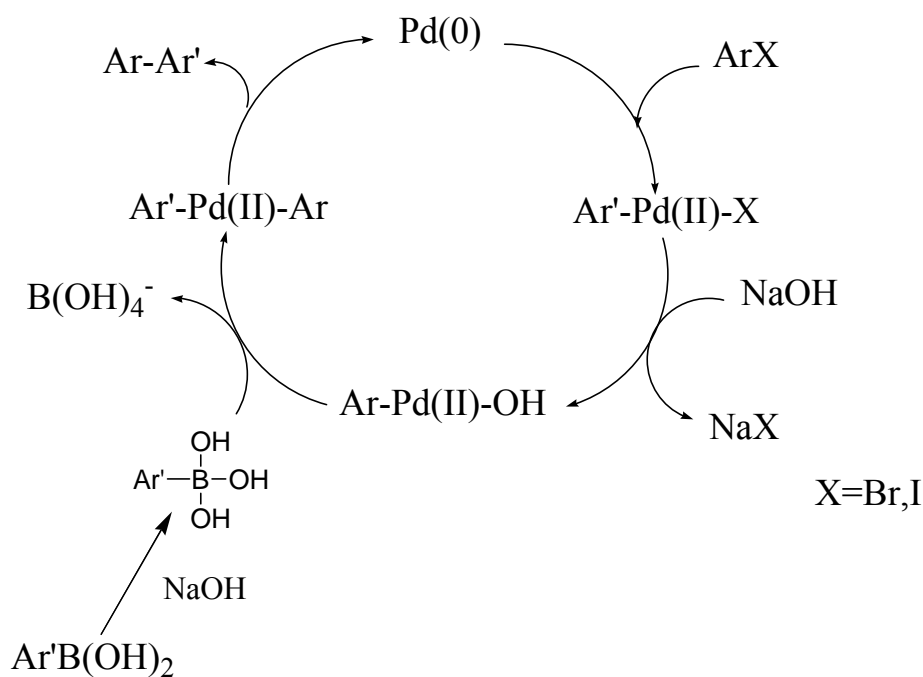
系統下，以抽真空和灌氮氣各三次動作，確保無水狀態，溶劑也須蒸餾過，DCC 量不可過多，最好控制在 1.5 當量，才不會在純化產物時，造成困擾。反應機制如下：



### 3-1-3 Suzuki Coupling

此反應乃藉 Pd 催化結合有機硼酸與鹵化物。近年來催化劑與反應條件開發，擴展其運用可能性，以致於作用領域不再限制在芳香族羥基，也包含脂肪族烷基、烯基與炔基化合物。有機硼、硼酸酯或 Potassium trifluoroborates 可用來取代反應硼酸，相同地，有些擬鹵化物（如 triflates）也可用來當作偶合反應物。Suzuki 偶合反應最大特點在於硼酸必須具有反應活性，使有機配位基增強極性，有利於 Transmetalation 進行。反應機制如下：





### 3-2 共價鍵小分子香蕉型液晶

本實驗成功合成出，三個以共價鍵連接的小分子香蕉型液晶，其中，都以 biphenyl 為彎曲核心，且末端擁有不同芳香環和軟鏈段取代，作為硬段延伸。而小分子香蕉型液晶結構的組合，如下列敘述：末端單純為苯環和烷氧基（alkoxyl）軟段，命名為 **BiphBz** 作為對照組，末端為苯環和 PEO 基團的軟段，命名為 **BiphPEO**，以及僅改變最末端苯環為萘環，命名為 **BiphN**，其設計結構，如圖 3-1.1 所示，研究當分子單邊吸引力較大的不對稱結構，對於彎曲型分子液晶相堆疊影響。結合偏光顯微鏡（POM）、示差掃描熱量計（DSC）、X 光繞射（XRD）及光電量測，得以鑑定其液晶相與光電性質。

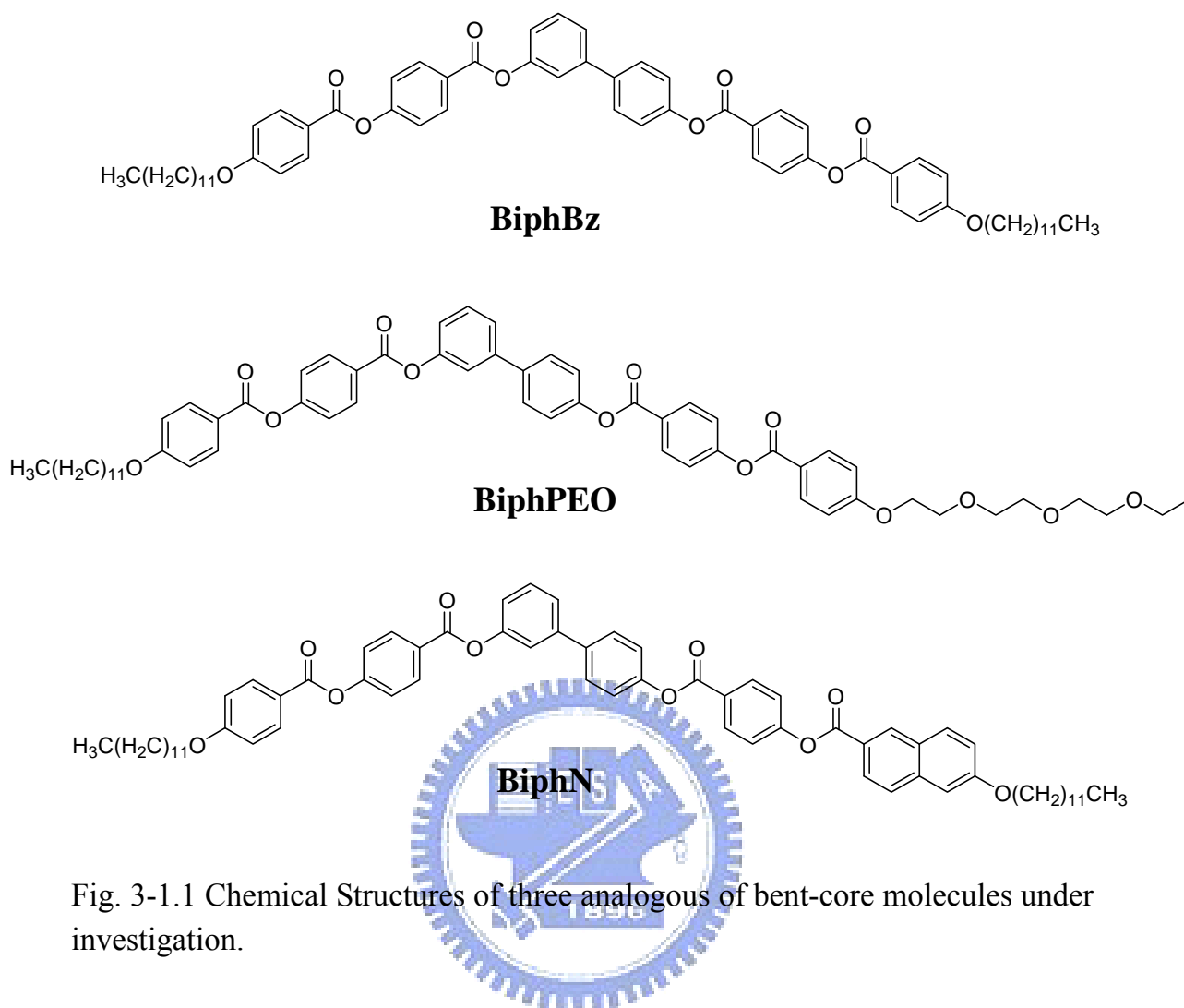


Fig. 3-1.1 Chemical Structures of three analogous of bent-core molecules under investigation.

### 3-2-1 液晶熱性質結果

液晶熱性質藉由 Differential Scanning Calorimetry (DSC) 來量測其相變溫度與熱焓值，並由偏光顯微鏡輔助來判定液晶相，結果如下表 3-2.1。首先，比較 **BiphBz** 和 **BiphPEO** 不同末端軟鏈段取代，化合物 **BiphBz** 為層列 C 相 (SmC)，而化合物 **BiphPEO** 為管柱相 (Column phase、B<sub>1</sub> phase)，主要歸咎於化合物 **BiphPEO** 末端三個乙烯氧基 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) 重覆單位，乙稀氧基比一般烷氧基軟段較為剛硬，再者，乙烯氧基軟鏈段上的氧有二對孤對電子對，電子與電子間

吸引力 (dipole-dipole interaction)，造成分子間吸引力變大，易形成規則性排列的管柱相。利用偏光顯微鏡觀察，化合物 **BiphPEO** 由 Isotropic liquid 慢慢冷卻觀察到樹枝狀突出的核 (dendritic nuclei) 成長，再慢慢合併形成類似馬賽克紋理，如圖 3-2.1 所示。施加一剪應力於二片玻璃基板，會明顯看到雙折射及流動特性，可確定為液晶相。並且藉由加熱器溫度觀察到液晶溫度範圍只有 7 度左右。

再來比較化合物 **BiphBz** 和 **BiphN**，分別為末端苯環和萘環基團取代，發現化合物 **BiphN** 與 **BiphBz** 液晶相的溫度和範圍，並沒有多大改變，且都是 SmC 相。雖然單邊引入萘環，造成硬核延伸比苯環長，但是，由於烷基軟段夠長，夠柔軟，有助於隔開液晶基硬段堆疊，抑制 B<sub>1</sub> 和 B<sub>6</sub> 相的形成，故其萘環與苯環取代化合物之液晶性質相似。從偏光顯微鏡也可觀察到 Schlieren texture 和 Spherulites domains，即一般典型層列 C 相 (SmC)。如圖 3-2.2 所示。

**Table 3-2.1.** Transition Temperatures and Corresponding Enthalpy Values (in brackets) of Investigated Compounds.

Compound	Phase transition ( °C, [Jg <sup>-1</sup> ]) <sup>a,b</sup>
<b>BiphBz</b>	Cr <sub>1</sub> 82[28.20] Cr <sub>2</sub> 106[19.30] SmCP <sub>A</sub> 159[23.10] Iso
<b>BiphPEO</b>	Cr <sub>1</sub> 96[9.64] Cr <sub>2</sub> 103[24.50] Col <sub>r</sub> 120[14.55] Iso
<b>BiphN</b>	Cr 108[29.56] SmCP <sub>A</sub> 163[19.23] Iso

<sup>a</sup>Data determined by DSC from second heating at a scanning rate of  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . <sup>b</sup> Abbreviations: Cr<sub>1</sub>, Cr<sub>2</sub> = different crystalline modifications; Col<sub>r</sub> = rectangular columnar mesophase (B<sub>1</sub> phase); SmCP<sub>A</sub> = tilted smectic phase with polar antiferroelectric order of the molecules (B<sub>2</sub> phase); Iso = isotropic liquid state.

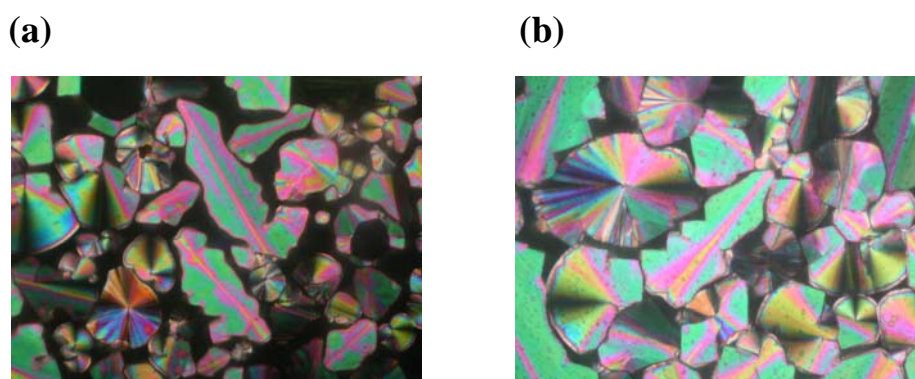


Fig. 3-2.1 Optical photomicrographs (crossed polarizers) of the B<sub>1</sub> phase of **BiphPEO** as obtained by cooling from the isotropic liquid: (a) growth of dendritic nuclei at 134 °C, (b) mosaic-like texture at 140 °C.

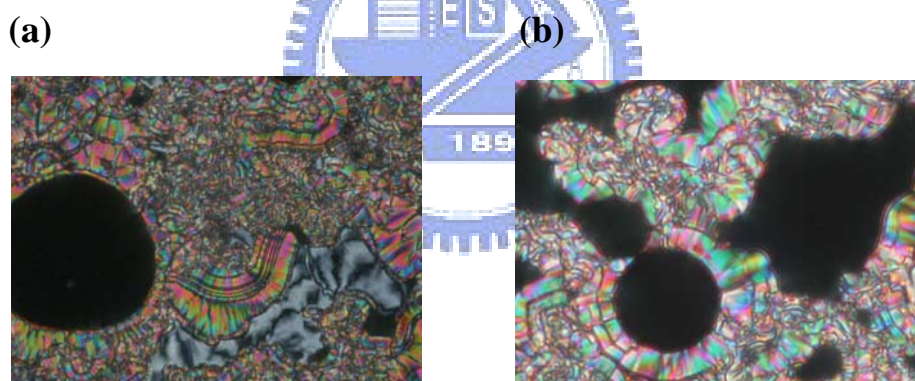


Fig. 3-2.2 Optical photomicrographs (crossed polarizers) of the B<sub>2</sub> phase of **BiphN** as obtained by cooling from the isotropic liquid: (a) Schlieren texture and fan-shaped texture at 140 °C, (b) spherulites domains at 148 °C

### 3-2-2 X 光粉末繞射 (Powder X-ray) 研究

為進一步了解液晶相分子排列，一般常藉由 X 光粉末繞射 (Powder X-ray) 實驗來證明液晶相結構。化合物 **BiphPEO** 液晶相 X 光繞射圖如下圖 3-2.3(a)，小角部份有二個明顯繞射峰，分別為

$d_1=3.23$  nm、 $d_2=2.42$  nm，乃分別對應 (011) 和 (002) 繞射晶面之米勒指數 (Miller Index)，乃是擁有二度空間晶格常數之中心對稱矩型晶格，藉由 (02) 繞射晶面得知，兩倍之面間距 ( $d$ -spacing)，恰約等於一個分子長度 4.94 nm (分子模擬獲得)，則可獲得晶格常數  $c=4.84$  nm，再利用三角函數關係，求出另一各晶格常數  $a=4.36$  nm，由二者結果顯示，此相為典型  $B_1$  相 (rectangular columnar mesophase,  $Col_r$ )。

再者，圖 3-2.3(b) 為化合物 **BiphN** 140 °C 液晶相 X 光繞射圖，顯示有三個明顯繞射峰，分別為 (001)、(002)、(003) 繞射晶面，其  $d$ -spacing 值比例為 1 : 1/2 : 1/3，此乃薄層狀 (lamellar) 結構。利用分子模擬軟體，模擬分子理論長度，其分子模擬假設的條件如下：所有原子共平面、硬端核心彎曲角度為 120°，以及軟段烷鏈全部為 trans 型態時，化合物 **BiphPEO** 分子長度 4.94 nm 與 XRD 實驗推算  $c$  值大致吻合；另外化合物 **BiphN** 分子理論長度 5.71 nm 遠大於 XRD 實驗推算分子長度 4.05 nm，代表分子為傾斜層列狀排列，即 SmC 相，分子不呈交錯排列則傾斜角為 44.8°。將分子模擬長度、和 XRD 實驗結果之數據統整，如表 3-2.2 所示。

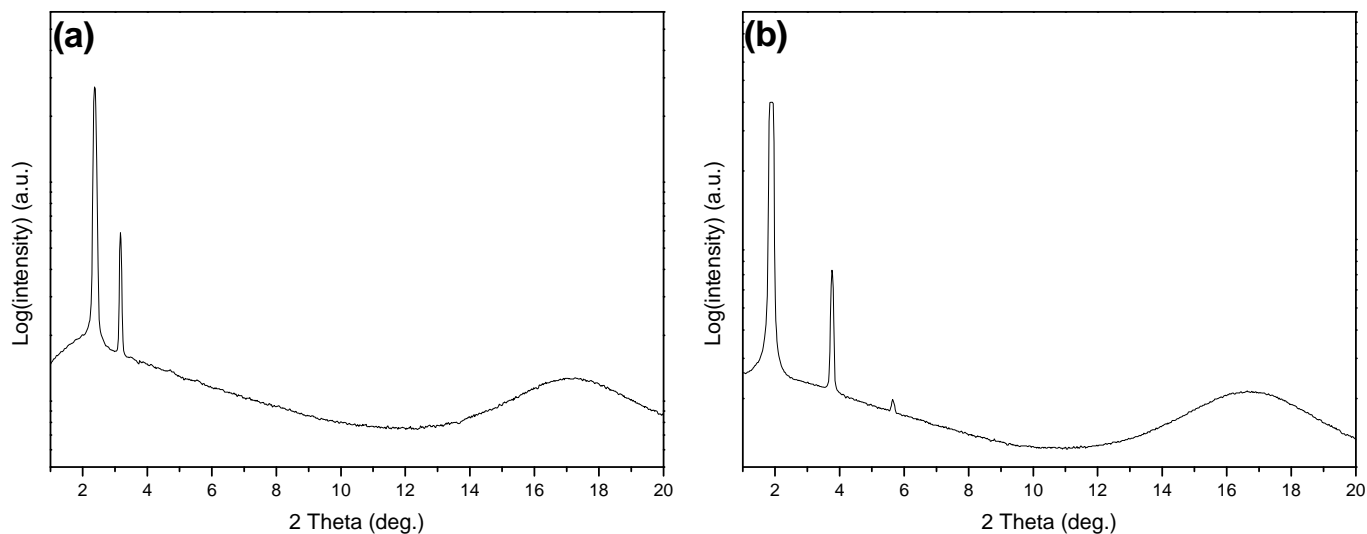


Figure 3-2.3 X-ray diffraction intensity against angle profiles obtained upon cooling from the isotropic phase: (a) in the B<sub>1</sub> phase of compound **BiphPEO** at 110 °C; (b) in the B<sub>2</sub> phase of compound **BiphN** at 140 °C

**Table 3-2.2** Comparison of Molecular Lengths (L), Lattice Parameters of the Col<sub>r</sub> Phase (a,c), and Layer Spacing Value in the SmCP<sub>A</sub> Phase (d)

Compound	L / nm	Col <sub>r</sub>		SmCP <sub>A</sub>
		a / nm	c / nm	d / nm
<b>BiphPEO</b>	4.94	4.36	4.84	
<b>BiphN</b>	5.71			4.05

### 3-2-3 光電研究

#### 3-2-3-1 液晶之填充

首先將液晶充填於 ITO 液晶空盒 (cell) 中，其液晶空盒的規格為： polyimide 配向層，反平行配向， Cell gap 為 9 $\mu$ m，電極面積為 0.25 cm<sup>2</sup>，液晶空盒兩端開口。先將真空烘箱加熱至化合物 isotropic 溫度，再將化合物置入真空烘箱，再以真空幫浦抽真空，藉



此毛細現象，將液晶灌進空盒中，持續數分鐘後再緩慢破真空，重覆進行抽真空破真空動作，直到液晶填充整個電極面為止，最後再將溫度降回室溫後取出，如示意圖 3-2.4 所示：

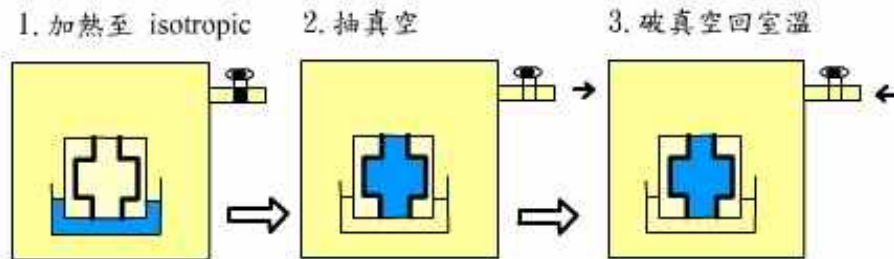


Figure 3-2.4. Schematic illustration of injection processes of liquid crystals materials by means of the vacuum oven.

### 3-2-3-2 光電量測之裝置

常用於量測自發極化值的方法有：三角波法 (triangular wave method)、場反轉法 (field reversal method) 以及電橋法 (Sawyer-Tower diamond bridge method)，本論文自發極化值量測一律使用三角波法。

其量測裝置如圖 3-2.5 所示，在液晶元件二端施加經放大器放大三角波交流電，並且將液晶元件串聯已知大小電阻，自發極化值改變造成電流變化，再藉串聯示波器偵測，將所得電流對時間面積積分，利用自發極化值與電流關係式 (如下所示)，可計算出自發極化值大小。

利用加熱器加熱至液晶溫度，配合 CCD 裝置觀察液晶相。

$$Q' = \int_0^t I_p dt = A \times \int_0^t \frac{dPs}{dt} dt = A \times (\pm) Ps \times 2$$

式中，Q：電量 (nC)、A：電極面積 (cm<sup>2</sup>)、t：時間 (sec)、Ps：自發



極化值 ( $\text{nCcm}^{-2}$ )

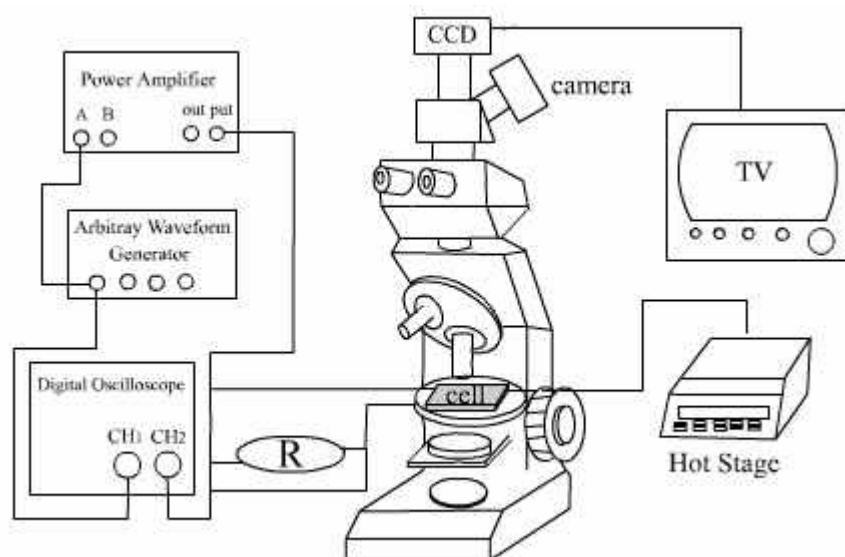


Fig. 3-2.5 The experimental installation for measurement of switching current response.

對化合物 **BiphPEO** 而言，不同於  $B_{1\text{rev}}$  和  $B_{1\text{rev,tilt}}$  相在外加電場下會展現 switching 現象，一般  $B_1$  相不會有電流回應或在偏光顯微鏡下觀察到紋理的改變，由 XRD 實驗已知化合物 **BiphPEO** 為 rectangular columnar phase (即一般  $B_1$  相)，故本實驗僅討論化合物 **BiphN** 光電行為。將化合物 **BiphN** 加熱至 Isotropic 溫度，再緩慢冷卻至液晶相溫度，施加電場為  $V_{pp} = 102 \text{ V}$ ，頻率  $f = 50 \text{ Hz}$  三角波，可在半週期內找到二個明顯電流回應峰 (如圖 3-2.6)，顯示為反鐵電切換 (switching) 行為，與文獻報導 **BiphBz** 反鐵電性質類似。此二個電流回應峰之面積積分，估算自發極化值約  $1090 \text{ nCcm}^{-2}$ 。只要在液晶相溫度範圍之內， $P_s$  值與溫度變化無關，雖然在 Isotropic- $B_2$  交界狹窄溫度， $P_s$  值似乎隨溫度減少而增加，主要歸因於液晶分子

接近 isotropic 時，分子受到熱擾動較大(自由度大)，不利於穩定  $B_2$  相的規則排列；當溫度進一步冷卻，液晶分子被穩定後，Ps 值變化就不明顯，如圖 3-2.7 所示。

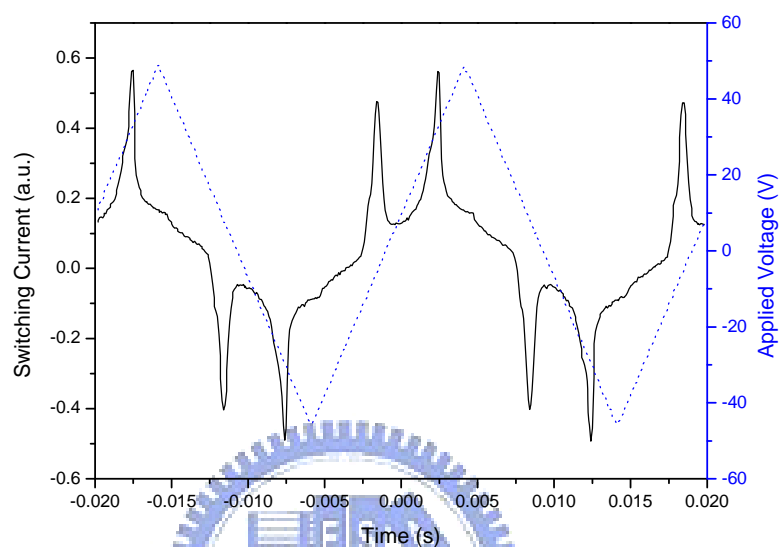


Fig. 3-2.6 Switching current response in the  $SmCP_A$  phase of compound **BiphN** obtained by applying a triangular voltage ( $V_{pp} = 102$  V,  $f = 50$  Hz,  $T = 140$  °C).

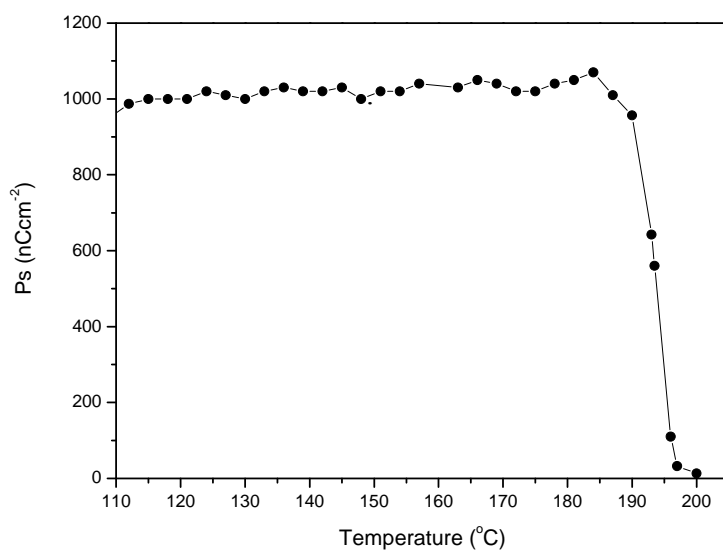


Fig. 3-2.7 Ps value dependence on temperature variation for a fixed triangular wave field of  $V_{pp} = 100$  V,  $f = 50$  Hz.

### 3-2-3-3 液晶相分子層與層之間傾斜判定

將已灌入液晶空盒化合物 **BiphN**，置於正交偏光顯微鏡下觀察液晶紋理圖的變化。以慢速冷卻的方式 ( $0.1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) 冷卻，並在  $B_2$  phase 溫度範圍外加 d.c. 電場 ( $\pm 50\text{ V}$ )，觀察其圓形區域 (circular domain) 狀態改變。在 d.c. 正電場 ( $+50\text{ V}$ ) 下，如圖 3-2.8(a) 所示，十字刻痕 (cross brushes) 方向與正交偏光片方向夾約  $45^{\circ}$ ；改施加一個負電場 ( $-50\text{ V}$ ) 後，如圖 3-2.8(c) 所示，十字刻痕轉動刻痕指向和位置，與圖 3-2.8(a) 施加正電場相同圖樣，故以化合物 **BiphN** 來看，十字刻痕轉動只有停留在同一個方向，且不受電場影響。在移去電場後，如圖 3-2.8(b) 所示，圓形區域紋理呈現週期性條紋 (periodic stripes)，而十字刻痕仍然保持原來的狀態。由於十字刻痕不是平行就是垂直分子長軸，在同向傾斜 (synclinic) 結構，分子長軸傾斜於正交偏光片，故在偏光顯微鏡下觀察到，十字刻痕與偏光片呈  $45^{\circ}$  夾角。以化合物 **BiphN** 在外加 d.c. 電場為例，分子在基態 (電場為零時) 排列為 synclinic，電場改變時，發生  $\text{SmC}_S\text{P}_A$  與  $\text{SmC}_A\text{P}_F$  切換，此為  $B_2$  相的消旋基態 (racemic ground state) 特徵。

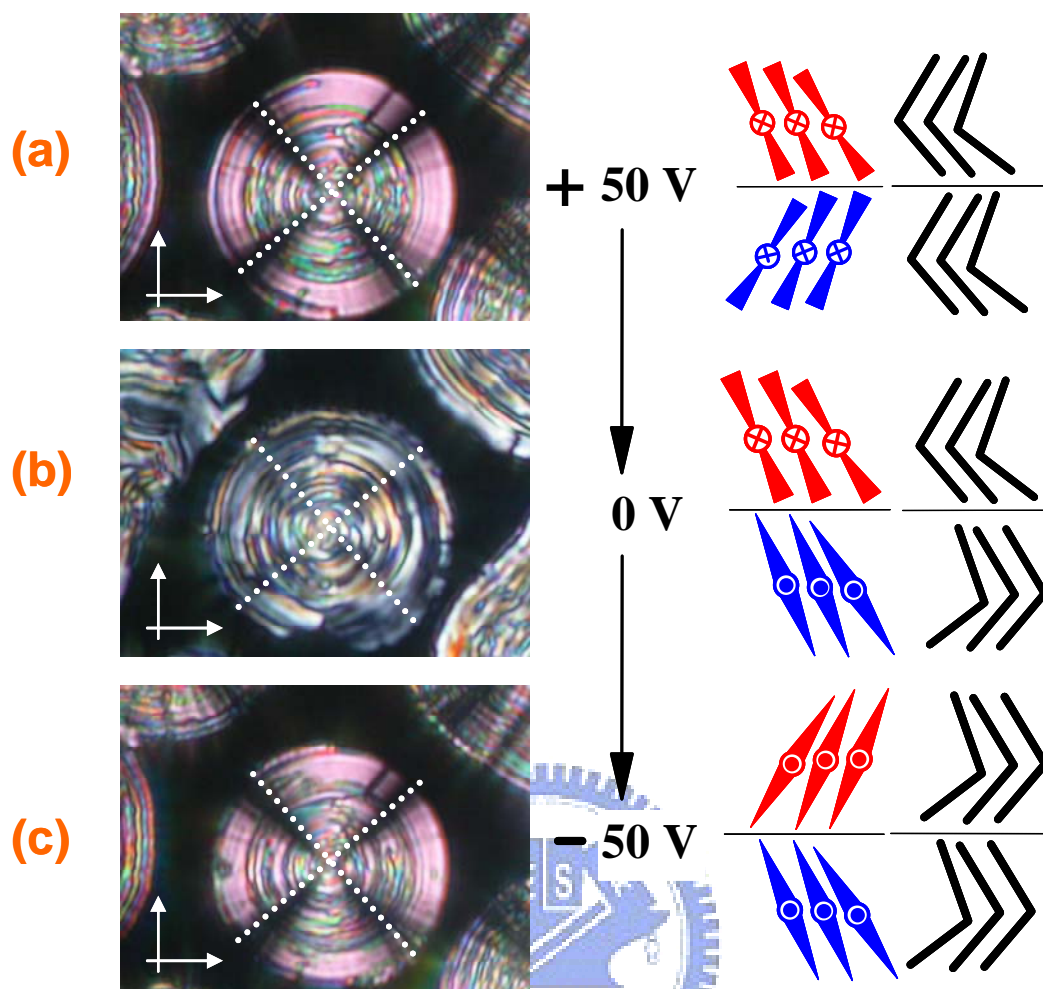


Fig. 3-2.8 Optical micrographs (crossed polarizers) taken from a racemic region of compound **BiphN** in the  $B_2$  phase by applying electric dc voltage ( $\pm 50$  V)

### 3-3 氫鍵小分子香蕉型液晶

由於實驗室已成功開發氫鍵香蕉型液晶分子，設計簡單五環結構，透過氫鍵自我組裝 (Self-assembly) 能力，來代替共價鍵之連結，進而利於調控分子形狀與氫鍵取代共價鍵之位置不同，期望獲得具有鐵電或反鐵電性質的彎曲型液晶分子。仿照上述共價鍵小分子香蕉型液晶實驗方法，證明運用氫鍵連結也能成功獲得具有極性層列 C 相香蕉型分子。化合物 **12BAN** 為實驗室學長已合成結構，為了搭配本

論文共聚高分子概念，進一步改變此系統結構，在 H donor 苯酸結構上依次做變化，設計出末端為氫氧基 (-OH) 之化合物 **H12BAN**、與末端含壓克力基 (-COCH=CH<sub>2</sub>) 之化合物 **AC12BAN**，並探討三種氫鍵分子是否含有鐵電或反鐵電性質，其結構如圖 3-3.1 所示。

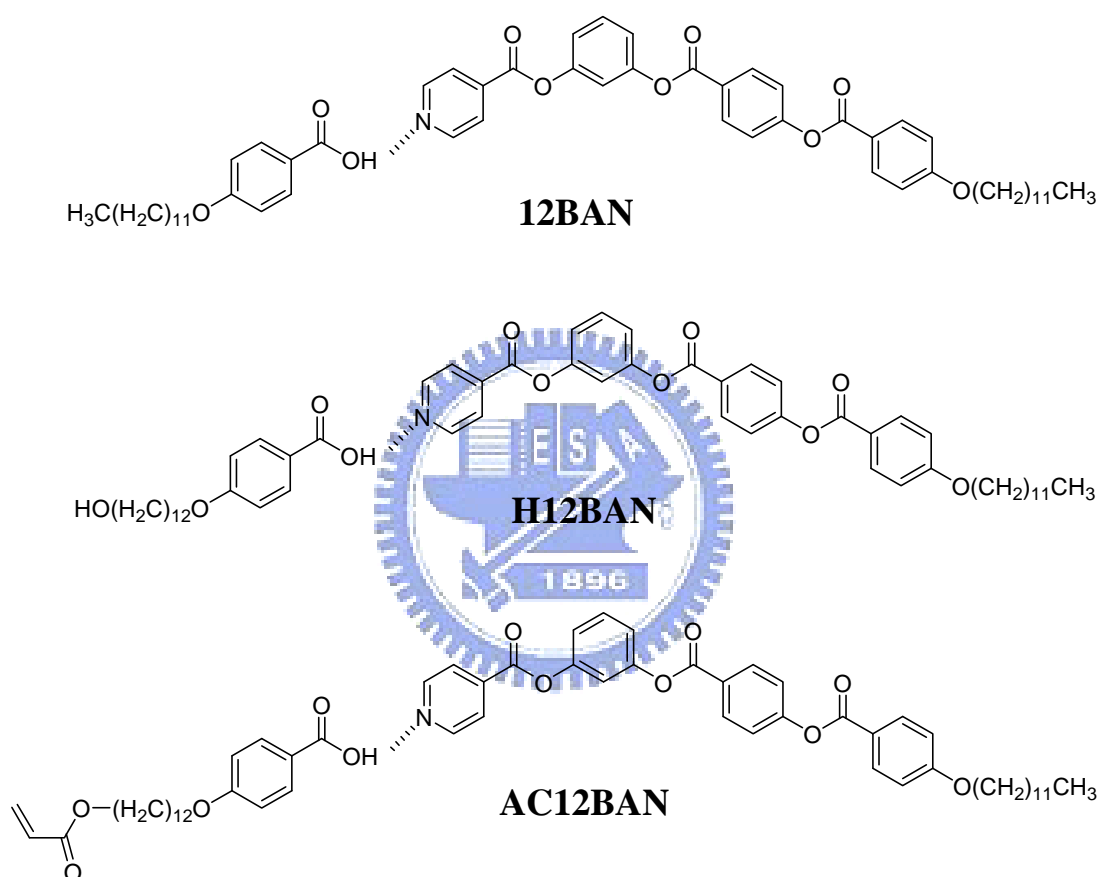


Figure 3-3.1. General structures of the three H-bonded complexes **12BAN**, **H12BAN**, and **AC12BAN** containing H donors and acceptors.

### 3-3-1 液晶熱性質結果

除氫鍵分子 **12BAN** 成功獲得反鐵電性質之外，末端含氫氧基之化合物 **H12BAN**、末端含壓克力基之化合物 **AC12BAN** 則失去液晶特性變為結晶相。本論文推論 H donor 末端加入氫氧基或壓克力

基，都會破壞液晶相生成，而形成高整齊排列的結晶相，主要原因在於末端氫氧基與壓克力基使分子間吸引力變大，故分子排列更有次序，更容易形成結晶相。

利用偏光顯微鏡觀察化合物 **12BAN** 紋理，從 Isotropic liquid 緩慢冷卻，如圖 3-3.2(a) 所示，產生指紋區域 (finger-print domain) 與環形區域 (circular domain)，為典型層列 C 相 (SmC)。反之，對化合物 **H12BAN** 及 **AC12BAN** 而言，在偏光顯鏡下施予一剪應力，其紋理不具流動性，亦發現稍具規律排列十字條紋 (見圖 3-3.2(b)、3-3.2(c))，歸類為結晶相。

三種氫鍵彎曲型分子 **12BAN**、**H12BAN**、**AC12BAN**，進行 DSC 實驗量測其相變化溫度。對化合物 **H12BAN** 與 **AC12BAN** 而言，雖然在偏光顯微鏡僅觀察到一種結晶相，然而，實際上 DSC 量測在升溫過程可發現二個結晶態的相轉移溫度，其溫度範圍如表 3-3.1 所示。溫度範圍長短由圖 3-3.3 可清楚互相比較，末端壓克力基與氫氧基二種氫鍵化合物的 Isotropic 溫度相近；而唯一出現層列相化合物 **12BAN**，其液晶相溫度範圍也僅有 5°C 左右。



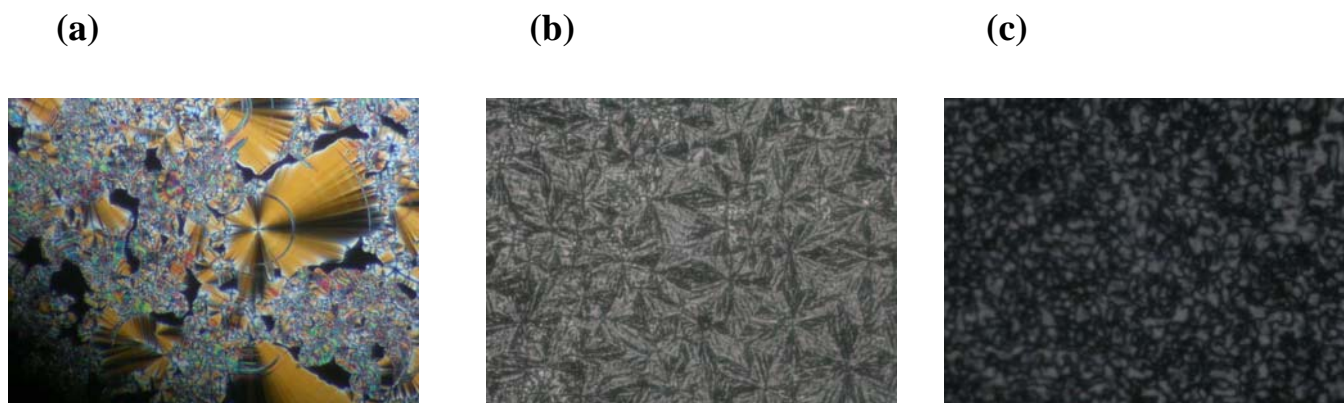


Fig. 3-3.2 Optical photomicrograph (crossed polarizers) obtained by cooling from the isotropic liquid: (a) spherulites domains of compound **12BAN**, (b) highly ordered crystalline phase of compound **H12BAN**, (c) highly ordered crystalline phase of compound **AC12BAN**.

**Table 3-3.1** Transition Temperatures and Corresponding Enthalpy Values (in brackets) of H-bonded Molecules

Compound	Phase transition ( °C, [Jg <sup>-1</sup> ] ) <sup>a,b</sup>	
<b>12BAN</b>	Cr 107[75.2] SmCP 111[9.7] Iso	H
	Iso 99[27.1] SmCP 92[23.3] Cr	C
<b>H12BAN</b>	Cr <sub>1</sub> 96[17.2] Cr <sub>2</sub> 109[19.8] Iso	H
	Iso 78[37.6] Cr <sub>1</sub>	C
<b>AC12BAN</b>	Cr <sub>1</sub> 81[15.5] Cr <sub>2</sub> 108[28.8] Iso	H
	Iso 74[37.1] Cr <sub>1</sub>	C

<sup>a</sup>Data determined by DSC from second heating / first cooling at a scanning rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Abbreviations: Cr<sub>1</sub>, Cr<sub>2</sub>= different crystalline modifications; SmCP = tilted smectic phase with polar order of the molecules (B<sub>2</sub> phase); Iso = isotropic liquid state.



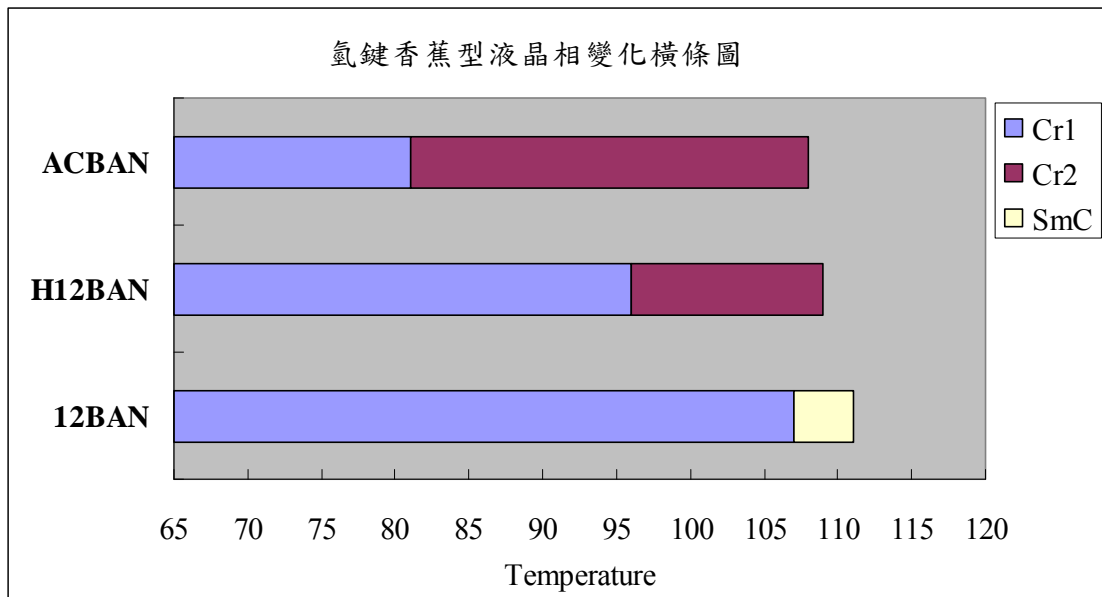


Fig. 3-3.3 Transition temperatures of the three H-bonded bent-core molecules; blue parts of the columns represent one crystalline phase and purple parts represent other crystalline phase.

### 3-3-2 X 光粉末繞射 (Powder X-ray) 研究

對於 XRD 繞射 pattern 結晶相與層列液晶相完全截然不同，如圖 3-3.4 所示，具結晶相之化合物 **AC12BAN**，在廣角範圍出現數十個繞射峰；然而具層列相之化合物 **12BAN**，在小角處顯現一個極為明顯尖峰，此尖峰為(01)晶面繞射，利用其對應  $2\theta$  值估算出實驗層間距為 4.72 nm，其值遠小於分子理論長度 5.42 nm，代表化合物 **12BAN** 為傾斜層狀排列，傾斜角為  $29.4^\circ$ 。

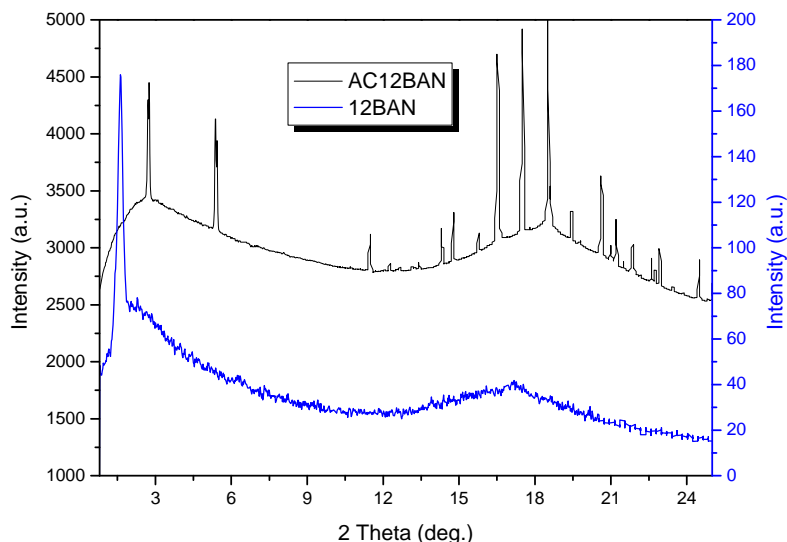


Fig. 3-3.4 X-ray diffraction patterns for H-bonded molecules of (a) **AC12BAN** at 95 °C, (b) **12BAN** at 104 °C.

### 3-3-3 光電研究

#### 3-3-3-1 自發極化值量測

施加三角波電場時，具層列相之化合物 **12BAN** 在切換過程顯現三穩定態，典型反鐵電回應；如圖 3-3.5 為標準 switching 過程極化電流回應圖，三角波半週期出現二個明顯特徵峰，自發極化值約 130 nCcm<sup>-2</sup> (V<sub>pp</sub> = 180 V, f = 100 Hz, T = 104 °C)。在上述共價鍵小分子香蕉型已討論過，以化合物 **BiphN** 為例，自發極化值不受溫度的影響（見圖 3-2.7），然而，電壓和頻率是否會影響自發極化值的大小？故分別以固定電壓溫度改變頻率、及固定頻率溫度改變電壓，量測自發極化值的變化，其結果如圖 3-3.6(a)、(b) 所示。最小超過臨界頻率 (5 Hz) 才能獲得穩定自發極化值，P<sub>s</sub> 值約在 100~105 nCcm<sup>-2</sup> 之間；電壓的影響較為複雜，V<sub>pp</sub> 大於 140 伏特 P<sub>s</sub> 值趨於穩定，然

而  $V_{pp}$  超過 180 伏特時， $P_s$  值隨電壓增加而有遞減行為，最多也只能承受 220 伏特的電場。

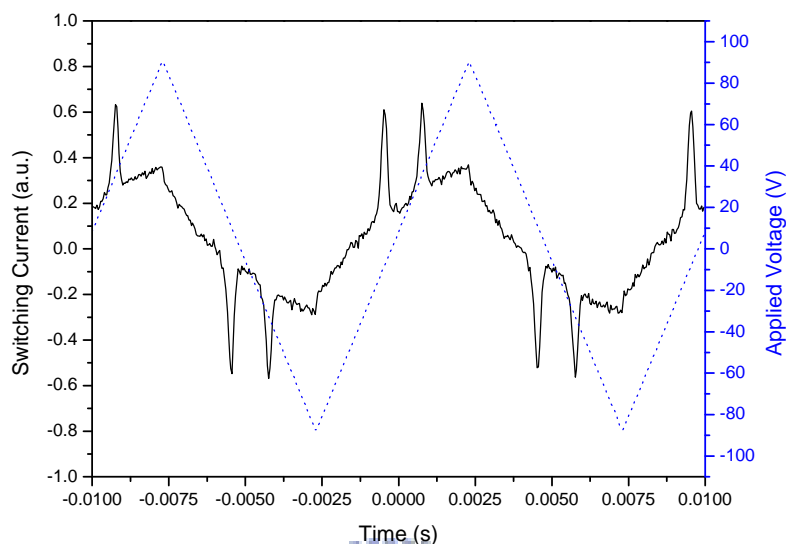


Fig 3-3.5 A profile showing the time dependence of the polarization current obtained for the  $SmCP_A$  phase of compound **12BAN** at  $104\text{ }^\circ\text{C}$  under a triangular electric field ( $V_{pp} = 180\text{ V}$ ,  $f = 100\text{ Hz}$ ).

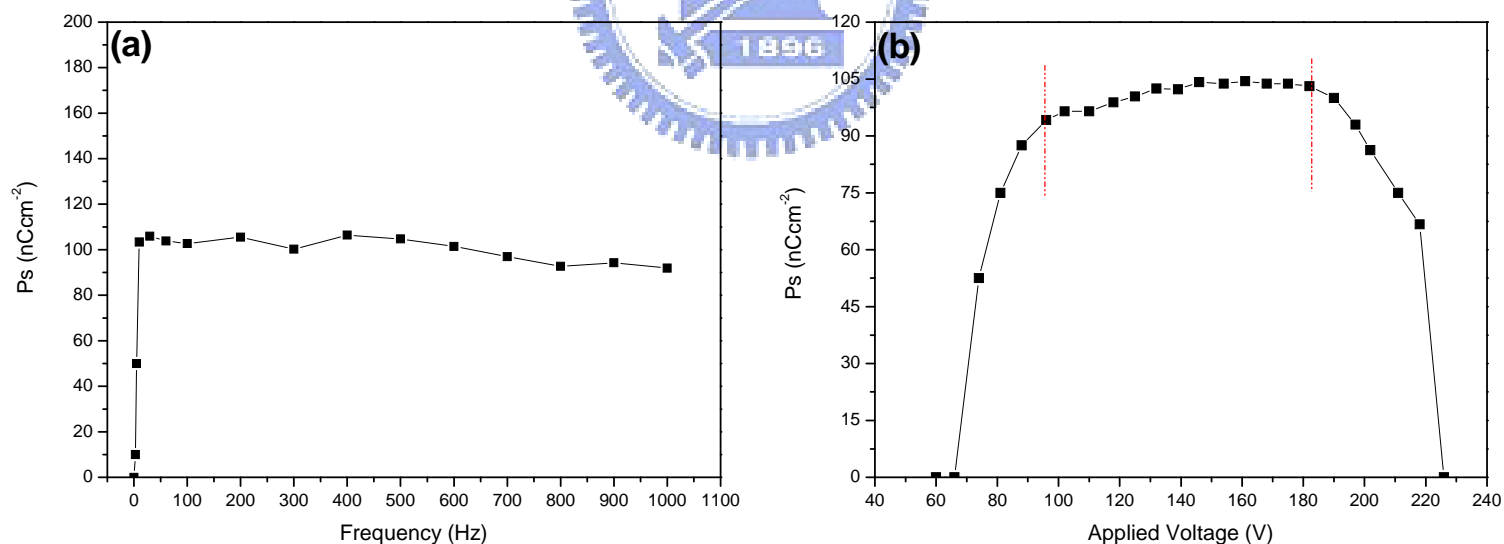


Fig 3-3.6  $P_s$  value for complex **12BAN** dependence on: (a) frequency variation at  $V_{pp} = 111\text{ V}$ ,  $T = 103\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) voltage variation at  $f = 60\text{ Hz}$ ,  $T = 106\text{ }^\circ\text{C}$

### 3-3-3-2 液晶相分子層與層之間傾斜判定

將具有極化層列相之化合物 **12BAN**，灌入反平行配向液晶空盒，外加 d.c. 電場並以慢速冷卻至層列相溫度範圍，在偏光顯微鏡底下觀察到 focal conics 紋理。當所提供正負電壓切換時，十字刻痕旋轉約  $90^\circ$ ，再者當電場移除後，十字刻痕會再次旋轉至平行偏光片方向，由此觀察可推論層與層之間為反向 (anticlinic) 傾斜排列，並且加上由三角波法證明為反鐵電性質，故結合二種實驗可證實化合物 **12BAN** 為具有極性反傾斜排列層列 C 相 ( $\text{SmC}_A\text{P}_A$ )。若外加一足夠大直流電場，則分子會切換成同向 (synclitic) 傾斜鐵電結構 ( $\text{SmC}_S\text{P}_F$ )，如圖 3-3.7 所示。

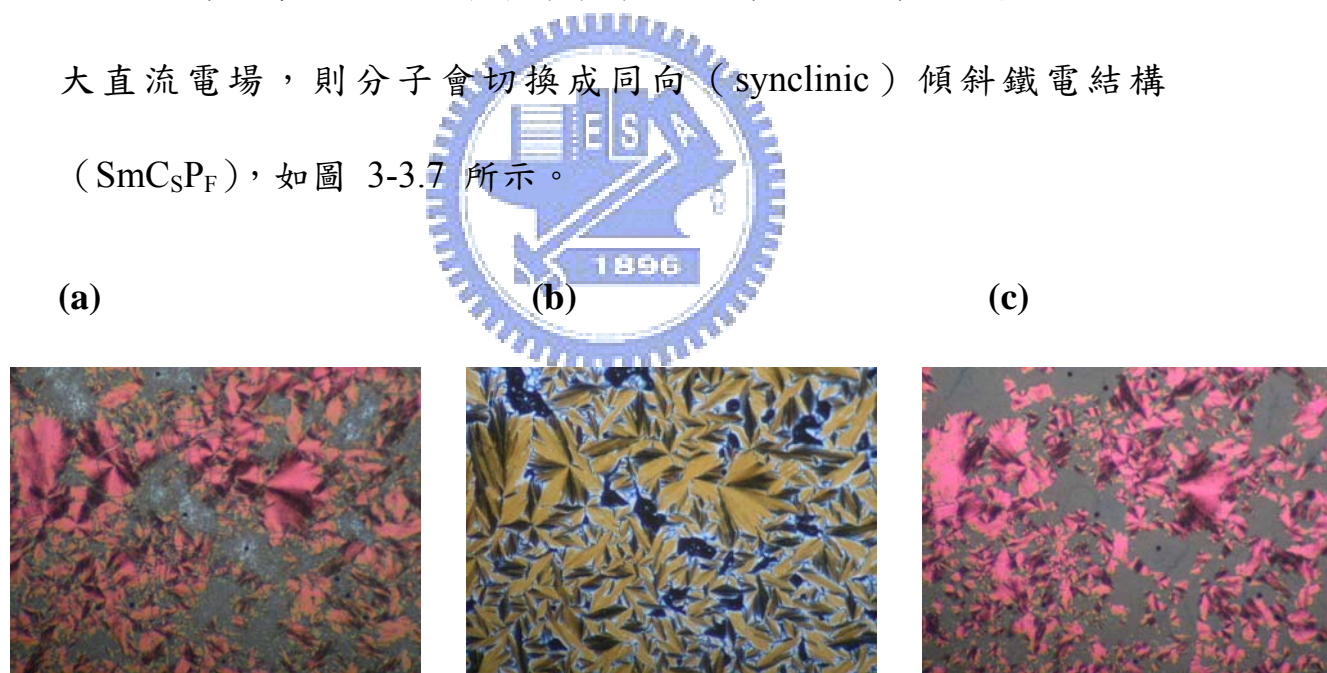


Fig 3-3.7 Optical micrographs (crossed polarizers) taken from a chiral region of compound **12BAN** in the  $B_2$  phase by applying electric dc voltage ( $\pm 90 \text{ V}$ )

### 3-4 壓克力基單體

本實驗已成功得到單邊不對稱的香蕉型小分子，為了與氫鍵香蕉型分子共聚，形成共聚高分子，故進一步在末端加上壓克力(Acrylate)官能基，此官能基乃是形成共聚高分子不可獲缺之高分子主幹結構關鍵，除此之外，更想探討加入壓克力基是否破壞原本的液晶相。將合成反鐵電性分子 **BiphN** 末端加入壓克力基，重新命名為 **MACBiph6**，其化學結構如圖 3-4.1 所示。然而，單體 **MACBiph6** 以合成液晶材料的觀點而言，剛硬苯環結構達到六環，故嘗試減少一個苯環數，再加上末端非甲基壓克力基合成上較容易，而設計出單體 **ACBiph5**。最後為了配合上述所提共聚氫鍵單體 **AC12BAN** 化學結構(見圖 3-3.1)，故設計彎曲核心為苯環，且同樣總環數為五環結構，對其基本性質做初步比較探討。(如圖 3-4.1 所示)

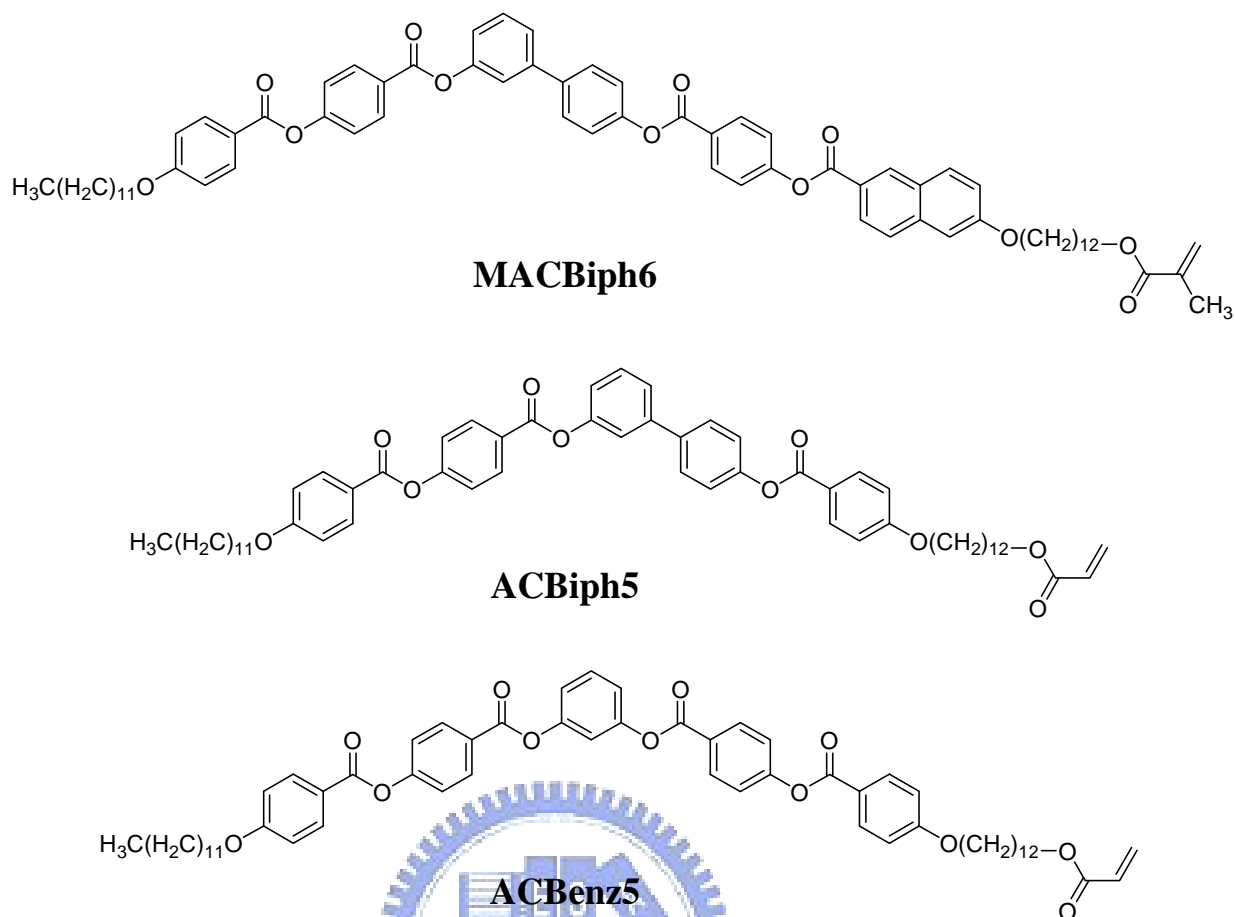


Fig. 3-4.1 Designed chemical structures of acrylate monomers.

### 3-4-1 單體熱性質結果

首先由偏光顯微鏡觀察，含六環末端為甲基壓克力基之單體 **MACBiph6** 紋理，出現類似黑色十字條紋 (spherulitic texture)，如圖 3-4.2(b) 所示，不易辨別為何種液晶相，Isotropic 冷卻過程雖然看起來像結晶態，如圖 3-4.2(a) 所示，但在二玻璃片施加一剪力，具有流動特性，呈現不明確晶粒狀紋理 (grainy texture) 如圖 3-4.2(c)。另外，含五環末端非甲基壓克力基之單體 **ACBiph5**，出現 schlieren texture (如圖 3-4.3(a)) 及不明確晶粒狀紋理 (如圖 3-4.3(b))，液晶相比單體 **MACBiph6** 更明顯被觀察判定。最後含

五環非甲基壓克力基，但硬端核心為苯環之單體 **ACBenz5**，其光學紋理展現明顯十字條紋，如圖 3-4.3(c) 所示，施於一剪應力，並無流動現象，代表單體 **ACBenz5** 乃屬高次序排列的結晶相。

除偏光顯微鏡觀察液晶相之外，利用 DSC 量測來明確判定液晶相或結晶相溫度範圍，如圖 3-4.4 為三種單體 DSC 溫度曲線圖。由圖可知單體 **MACBiph6**（見圖 3-4.4 黑線升溫、綠色降溫過程）顯現只有在升溫過程才會出現二個相轉移峰，在較高溫相轉溫度（約 140 °C）升溫與降溫過程可互相對照，並搭配偏光顯微鏡觀察相變化溫度範圍，推論此溫度乃是單體 **MACBiph6** 液晶相轉變成 Isotropic 溫度。具有類似推論，也可適用於單體 **ACBiph5**（見圖 3-4.4 紅線升溫、粉紅線降溫過程），較高溫 87 °C 為 Isotropic 相變轉移峰。然而單體 **ACBenz5** 降溫出現二個相轉移峰，其熱焓值相加等於升溫出現相轉移峰之值，故單體 **ACBenz5** 降溫也只出現結晶相，並非單變相液晶。將三種壓克力基單體熱性質統整於表 3-4.1，比較表格內三種單體溫度範圍可觀察到，結構上多一萘環，如單體 **MACBiph6**，比起五環結構（如單體 **ACBiph5**）相變化溫度較高且範圍也較廣。



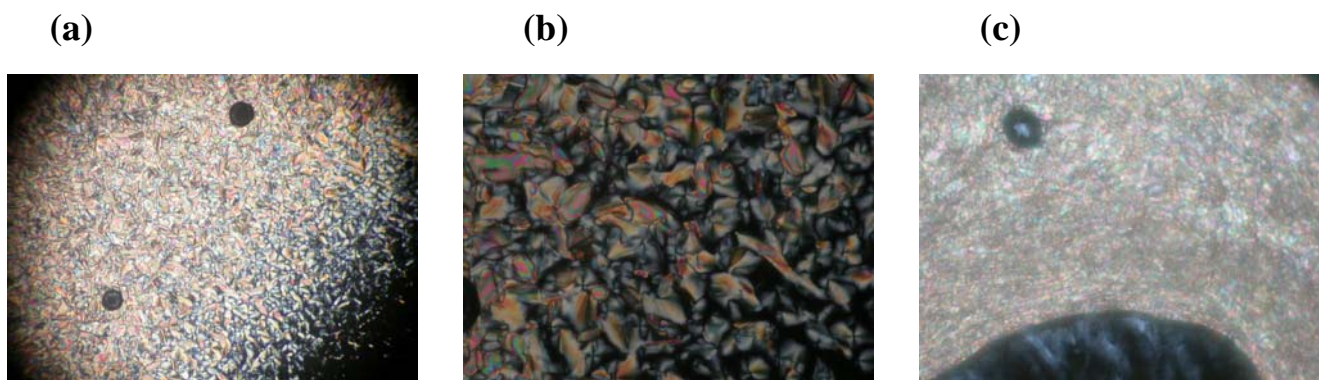


Fig. 3-4.2 Optical photomicrographs (crossed polarizers) of monomer **MACBiph6**: (a) as obtained by fast cooling from isotropic liquid, (b) the magnification of (a), (c) exhibited unspecific texture by applying a shear force.

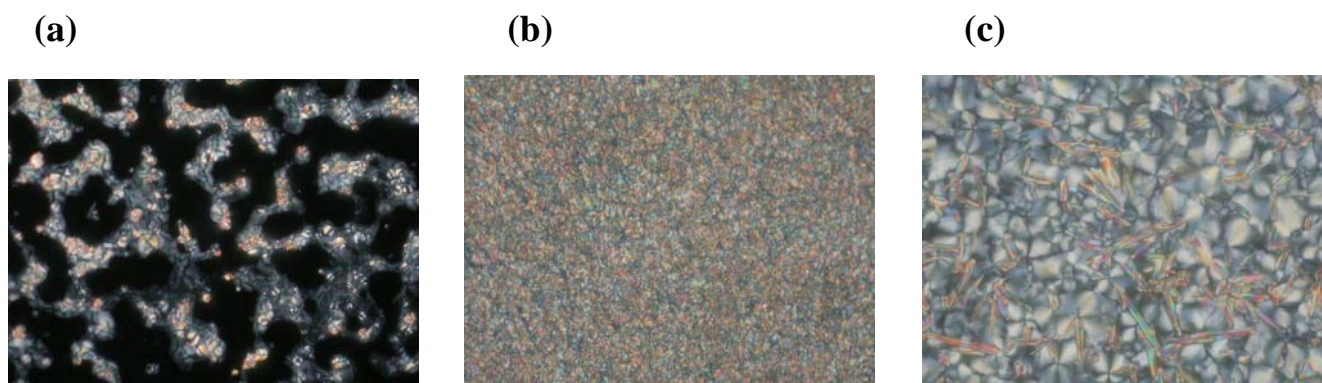


Fig. 3-4.3 Optical photomicrographs (crossed polarizers): (a) schlieren texture of monomer **ACBiph5** at 88 °C, (b) grain texture of monomer **ACBiph5** by applying a shear force, (c) crystalline phase of monomer **ACBenz5** at 70 °C

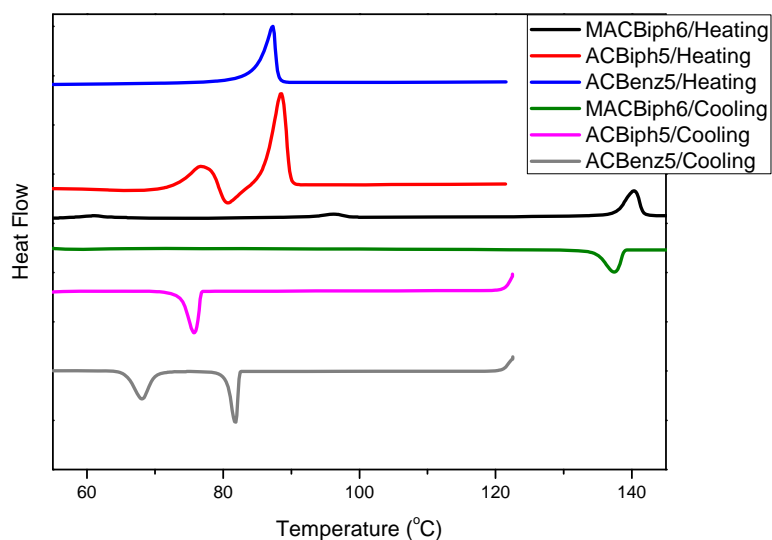


Fig. 3-4.4 Differential scanning calorimetry thermograms of **MACBiph6**, **ACBiph5** and **ACBenz5** at heating and cooling rate of 10 °C mm<sup>-1</sup>.

**Table 3-4.1** Transition Temperatures and Corresponding Enthalpy Values (in brackets) of Acrylate Monomers

Compound	Phase transition ( °C, [Jg <sup>-1</sup> ] ) <sup>a,b</sup>	
<b>MACBiph6</b>	Cr <sub>1</sub> 57[4.7] Cr <sub>2</sub> 96[4.5] SmC 138[25.3] Iso	H
	Iso 137[22.5] SmC 56[9.1] K	C
<b>ACBiph5</b>	Cr 77[35.3] SmCP 89[79.6] Iso	H
	Iso 76[30.3] Cr	C
<b>ACBenz5</b>	Cr 87[62.6] Iso	H
	Iso 82[30.9] Cr <sub>2</sub> 68[35.4] Cr <sub>1</sub>	C

<sup>a</sup>Data determined by DSC from second heating / first cooling at a scanning rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Abbreviations: Cr<sub>1</sub>, Cr<sub>2</sub>= different crystalline modifications; SmC = tilted smectic phase; Iso = isotropic liquid state.

### 3-4-2 X 光粉末繞射 (Powder X-ray) 研究

從偏光顯微鏡推測液晶相，其結構由廣角 X 光繞射實驗直接證明。如圖 3-4.5 所示，可觀察到單體 **MACBiph6** 只有在小角出現一特徵峰，在廣角範圍有非晶相散射(Scattering)，說明單體 **MACBiph6** 為層狀結構，與偏光顯微鏡觀察液晶相吻合。相對地，單體 **ACBenz5** 廣角處出現數根繞射繞，小角範圍除在 2θ 約 2° 左右出現最大強度繞射峰，其餘亦有數個強度較小繞射峰出現，證明之前說法單體 **ACBenz5** 為結晶相。

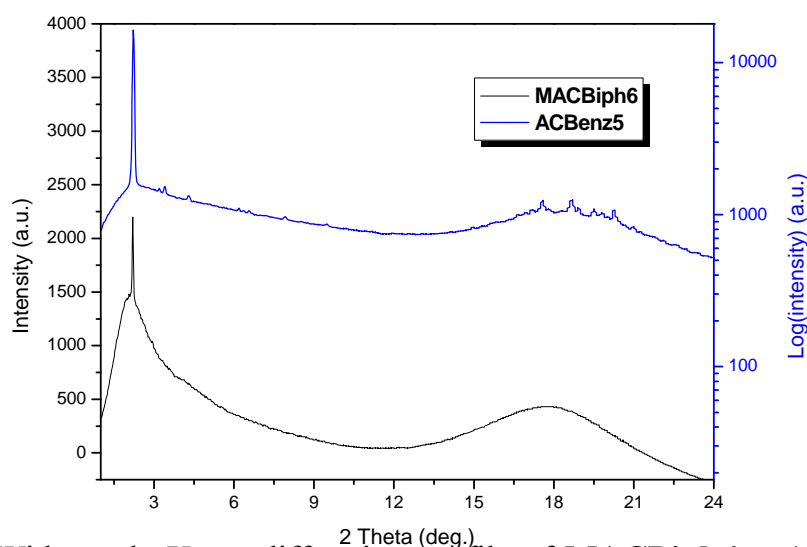


Fig. 3-4.5 Wide-angle X-ray diffraction profile of **MACBiph6** at 140 °C and **ACBenz5** at 80 °C.

### 3-4-3 光電研究

將單體 **MACBiph6** 灌入 9 $\mu\text{m}$  反平行配向液晶空盒，進行三角波法自發值化極量測，然而在三角波下沒有電流回應，故 **MACBiph6** 僅為單純層列相不具極化 (polar) 特性。雖然化合物 **BiphN** 為具有反鐵電性質層列 C 相 ( $\text{SmCP}_A$ )，然而末端再加上壓克力基 **MACBiph6** 變成單純層列相結構不具極化 (polar) (即  $\text{SmX}$  phase)，主要歸因於壓克力基造成分子間吸引力變大，加上分子本身剛硬 (rigid) 苯環結構，使分子液晶相由具極性層列 C 相變成普通層狀結構液晶相 ( $\text{B}_2$  phase  $\rightarrow$   $\text{SmX}$  phase)。

故本實驗嘗試修正硬端結構，減少苯環數目，成功合成出單體 **ACBiph5**，就具有  $\text{B}_2$  相反鐵電性質。有趣的是，在 2007 年 *Macromolecules* 期刊 Qi-Feng Zhou 等人，也報導與單體 **ACBiph5**

相同結構反鐵電性質研究<sup>[15]</sup>。本論文 WAXD 實驗測得  $d$ -spacing 值 3.5 nm 與 Zhou 量測  $d$ -spacing 值 3.3 nm 吻合。將單體灌入 9 $\mu$ m 反平行配向液晶空盒，在三角波半週期可得二個明顯尖峰，顯示具有反鐵電性質，其自發極化值 (Ps) 約 200 nCcm<sup>-2</sup>。

由本實驗三種單體得到結果，下個簡單結論：當分子末端加上壓克力基時，與原本不含壓克力基結構相比，末端壓克力基會破壞原本液晶相行為，甚至會使液晶相消失。但無需絕望的是，只要藉由稍為修飾化學結構，如縮短硬段結構，或拉長軟段，就能保持液晶相行為。



### 3-5 側鏈型共聚高分子

#### 3-5-1 高分子構型設計

一般而言，主鏈型液晶高分子其液晶相溫度往往高過於高分子裂解溫度；然而側鏈型液晶高分子對於溫度範圍的限制較小。側鏈型液晶高分子有三個主要結構組織：主幹 (backbone)、間隔物 (spacer) 及液晶基元 (mesogen)，經由改變此三種結構組織，可獲得各式各樣種類側鏈液晶高分子。本論文選用非甲基壓克基為 backbone，主要立意在於避免高分子 backbone 太剛硬，而導致較高玻璃相轉移溫度，液晶行為就不易觀察到。另外 spacer 主要由 methylene ( $\text{CH}_2$ ) 基團以線性排列，然而由於 spacer 之間去耦合行為 (decoupling action)，而導致 spacer 糾結纏繞；除此之外，理論上，由於 spacer 較柔軟，故玻璃相轉移溫度隨 spacer 長度增加而降低；並且依實驗室合成液晶經驗，小分子彎曲型液晶，以長碳鏈為 12 個碳數長的軟鏈段為 spacer，才能得到鐵電相，故本系列統一所有共聚高分子二端都擁有 12 個碳數長的 spacer。最後，對於側鏈型液晶高分子最重要部份，即液晶基元排列，其排列方式決定高分子液晶相種類。本實驗首度嘗試結合氫鍵與香蕉型分子為液晶基元，形成共聚高分子，並進一步探討其特色，其結構如圖 3-5.1 所示。

### 3-5-2 結構命名 & 高分子基本性質

根據實驗室研究，針對小分子氫鍵型香蕉液晶進行混摻實驗，成功獲得具極性層列 C 相 (SmCP)，根據混摻不同比例之結構為五環且單純酯基連結之香蕉型分子，以致於獲得不同大小 Ps 值。本實驗以此為基本概念，搭配高分子更易控制本身排列特性，期望藉由共聚五環彎曲型結構，幫助氫鍵自我組裝，獲得具鐵電或反鐵電性質高分子。

首先，為了後續討論方便與一致性，在此說明命名方式：開頭第一個大寫英文字母 **H/C** 分別代表 Homopolymer/Copolymer，其後者出現大寫英文字母：**A**-非甲基壓克力酸，**B**-含非甲基壓克力基且彎曲核心為苯環五環香蕉型分子，**C**-含非甲基壓克力基且彎曲核心為雙苯環五環香蕉型分子，**N**-含吡啶質子受體 (H acceptor)，緊接於大寫英文字母後數字，代表 A/B 或 A/C 含量莫耳比例；舉例說明，代號為 **CA10B1** 之化合物，代表乃由非甲基壓克力酸、與非甲基壓克力彎曲核心為苯環香蕉型分子，以莫耳數比為 10:1 所形成共聚高分子，將此共聚高分子與含吡啶質子受體，形成氫鍵錯合物，而進一步命名為 **CA10B1N**；不同比例之高分子，其結構與單體種類，如圖 3-5.1 所示。



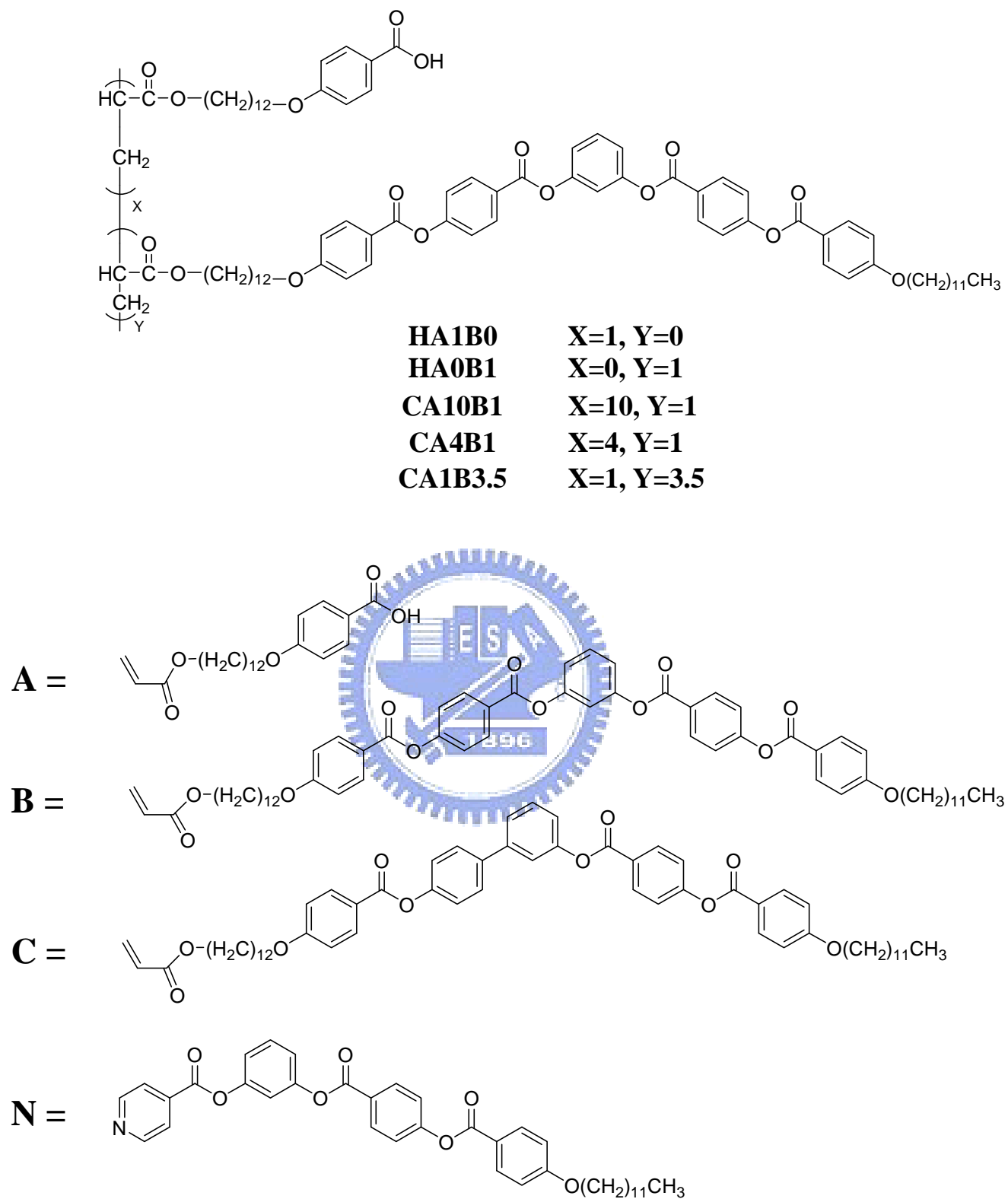


Fig. 3-5.1 General structures of side-chain H-bonded copolymers and their monomers.

利用自由基聚合 (Free Radical Polymerization, FRP), 合成不同比例共聚高分子, 由於單體易溶於乙醚, 故將聚合後反應物滴入乙醚中, 高分子沉澱析出並順勢移走過多單體, 高分子在 70 °C 烘箱 24 小時充分抽乾。藉由  $^1\text{H}$  NMR 鑑定, 雙鍵共振峰為 5~6 ppm 聚合後完全消失, 並利用 7~8 ppm 特殊峰或總氫數估算二種單體所佔比例, 其所有高分子 NMR 光譜圖見於附圖。運用熱重分析儀(TGA)以  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  速度顯示高分子 5% 熱裂解溫度約 320~390 °C 溫度範圍。表 3-5.1 統整所有高分子基本性質。由於無法從 DSC 量測得到澄清點溫度, 故其溫度為由偏光顯微鏡觀測到 isotropic liquid 時之記錄。

**Table 3-5.1** Input and Output Constitutional Ratio and Thermal Properties of All Polymers

ID	Input molar ratios	Output molar ratios	Ti(°C) <sup>a</sup>	Td(°C) <sup>b</sup>
	A:(B or C)	A:(B or C)		
HA0B1	0:1	0:1	150	391
HA1B0	1:0	1:0	180	366
CA10B1	10:1	9.7:1	175	326
CA4B1	5:1	4.1:1	140	308
CA1B3.5	1:1	1:3.5	118	315
CA10C1	10:1	10.9:1	186	319

<sup>a</sup> Isotropic temperature were determined by Polarized Optical Microscope.

<sup>b</sup> Decomposition temperature at which 5% weight loss of the samples were reached under N<sub>2</sub>, determined by thermogravimetric analyses (10 °C/min) .



### 3-5-3 高分子氫鍵鑑定

氫鍵作用力一直在超分子界廣受運用，主要歸功於合成步驟簡單化。以本實驗為例，僅需分別合成出質子受體與質子予體，再分別以當量比 1:1 共同溶於 THF，待溶劑自然揮發後，即形成氫鍵錯合物。一般而言，最常用來偵測分子是否含有氫鍵作用力則非紅外線光譜儀 (IR) 莫屬。以氫鍵小分子香蕉型液晶 **12BAN** 為例，IR 光譜展現吡啶-羧酸錯合物特徵峰， $2508$ 、 $1952\text{ cm}^{-1}$  證實 O-H $\cdots$ N(Py) 氫鍵存在，再者在  $2650\text{ cm}^{-1}$  沒有出現特徵峰，代表並無形成酸基二聚物，如圖 3-5.2(a) 所示。相同分析法也運用於本實驗氫鍵側鏈高分子，如圖 3-5.2(b) 所示， $2538$ 、 $1930\text{ cm}^{-1}$  為 O-H $\cdots$ N(Py) 特徵峰，值得一提的是，隨著配氫鍵苯酸比例增加，O-H $\cdots$ N(Py) 特徵峰變得更加明顯；並且對於高分子 HA1B0，雖沒有質子受體配合，但本身酸基能亦可形成氫鍵，故在  $2672\text{ cm}^{-1}$  出現酸基二聚物氫鍵特徵峰。

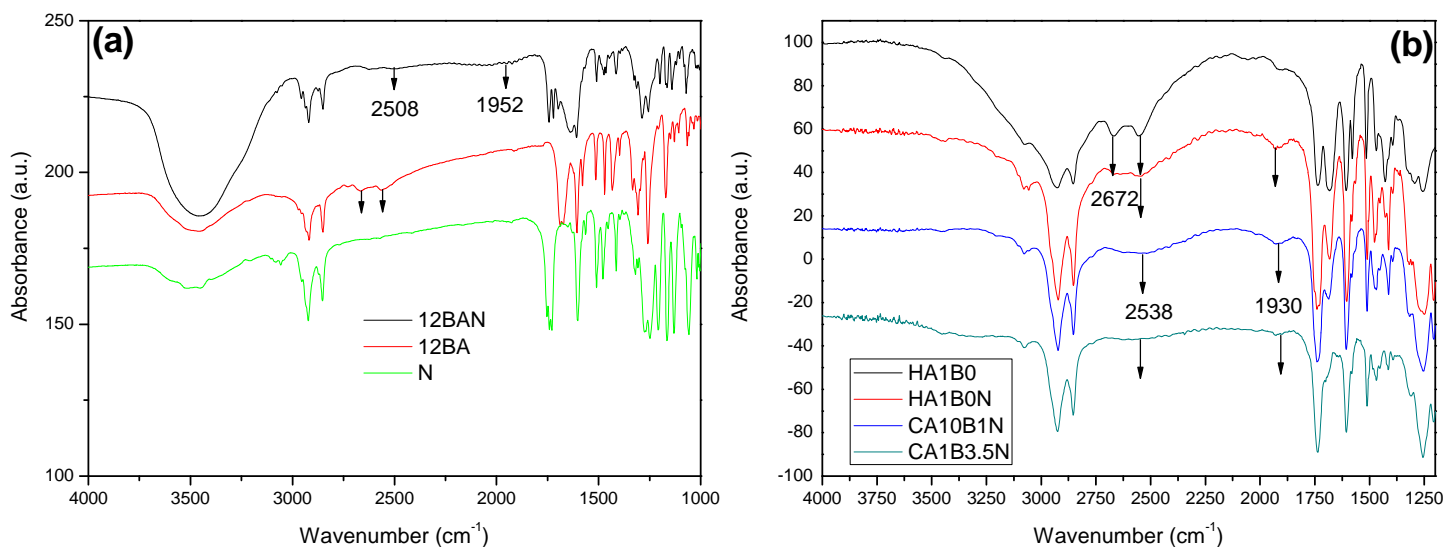


Fig. 3-5.2 IR spectrum of the all complexes in which the molar ratio of hydroxyl to pyridine ring is 1:1 for: (a) low molecular weight of **12BAN**, (b) homopolymer/copolymer of **HA1B0N**, **CA10B1N**, **CA1B3.5N**.

### 3-5-4 高分子熱性質結果

利用偏光顯微鏡觀察，除了可判定液晶相種類之外，另外也可運用在氫鍵錯合物是否生成初步鑑定；若出現相分離現象，代表配氫鍵的效果不佳；本系列高分子液晶相特性分別探討如下。

首先 Homopolymer **HA1B0N** 顯現十字刻痕環形區域（見下圖 3-5.3(a)），施加一剪應力出現 schlieren texture（如圖 3-5.3(b)），乃為典型層列 C 相（SmC）。當氫鍵與共價鍵彎曲型分子共聚比例為 10:1 及 4:1 時（即 copolymer **CA10B1N** 及 **CA4B1N**），其在偏光顯微鏡底下，所顯現紋理圖如圖 3-5.4(a)、(b)，二者在熔融狀態下顯現雙折射，並具有流動性。然而 **CA1B3.5N** 由 Isotropic 冷卻至結晶態，在熔融態並無顯現雙折射，無法鑑定是否為液晶相，如圖 3-5.4(c) 所示。當改變彎曲型分子結構，但保持氫鍵與共價鍵共聚

比例 10:1 之高分子 **CA10C1N**，展現與 **CA10B1N** 類似的紋理（見圖 3-5.4(d)）。圖 3-5.4(e) 則為單純含非甲基壓克力基五環結構，硬端核心為苯環單體自聚形成 Homopolymer **HA0B1** 紋理圖，顯現破碎粒狀，推論為層列狀結構。

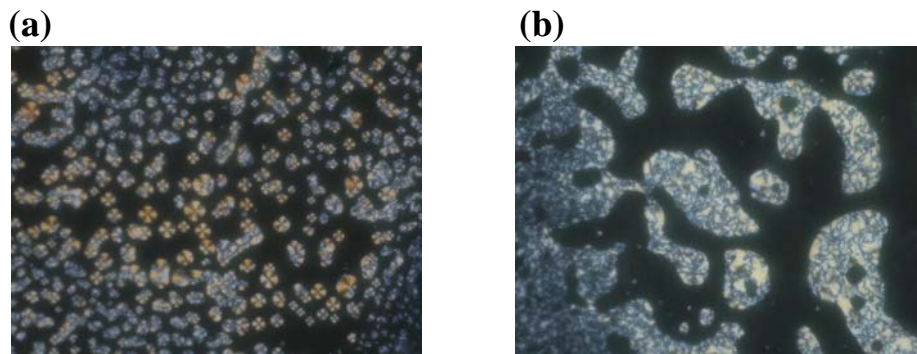


Fig 3-5.3 Polarized light microscope image of Homopolymer **HA1B0N**: (a) for circular domain, (b) for schlieren texture.

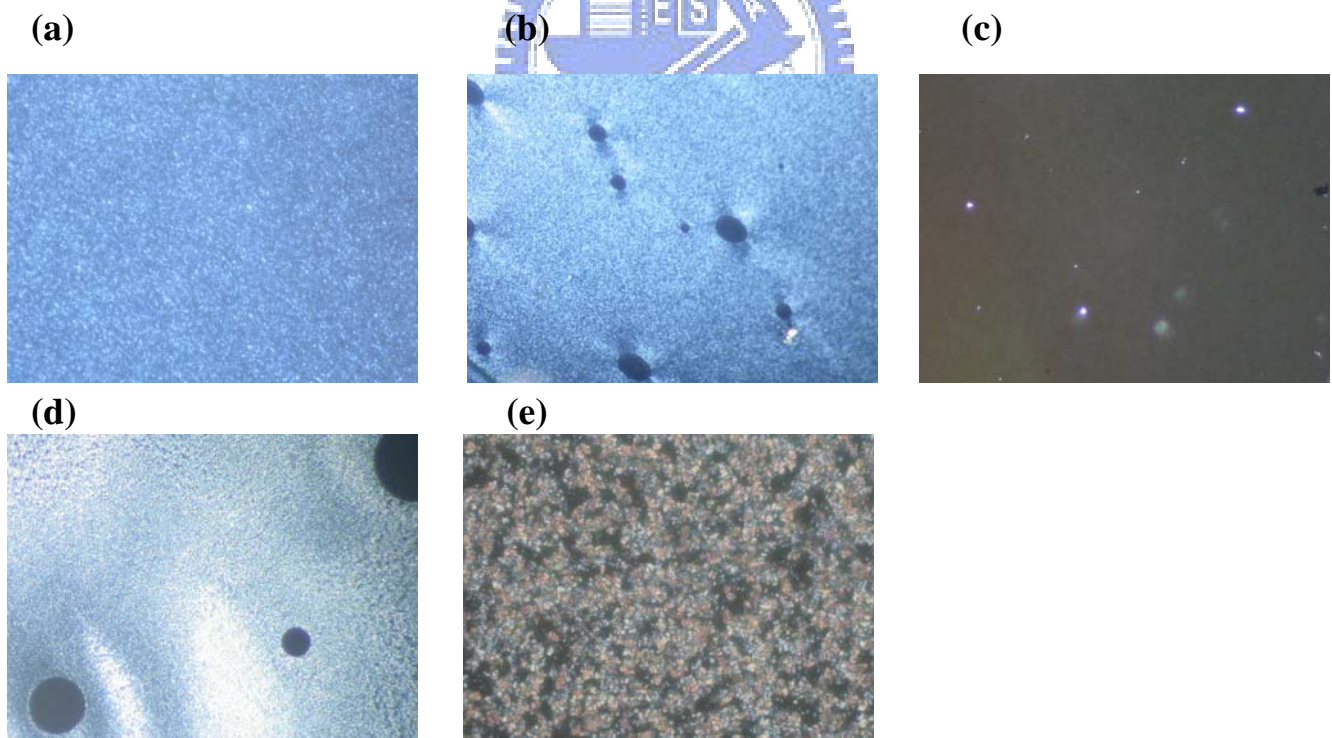


Fig. 3-5.4 Optical microscopic textures for the smectic phase of polymers: (a) **CA10B1N** (140 °C), (b) **CA4B1N** (140 °C), (c) **CA1B3.5N** (145 °C), (d) **CA10C1N** (124 °C), (e) **HA0B1** (124 °C).

由於 DSC 僅能獲得相轉移溫度及其熱焓值，故以偏光顯微鏡觀察溫度範圍為基礎，再利用 DSC 進一步確定高分子液晶溫度。以 CA10B1N 為例，圖 3-5.5 DSC 溫度曲線圖，升溫過程僅出現一個相轉移峰，然而，根據實驗室鑑定液晶相的經驗，在偏光顯微鏡下觀察到溫度大約高於 DSC 溫度 5~10 °C，故偏光顯微鏡觀察到液晶相溫度與 DSC 相轉移峰對照，推論此系列高分子不易觀察到 Isotropic 相轉移峰，DSC 測得乃是結晶態轉變成液晶態相轉移過程。

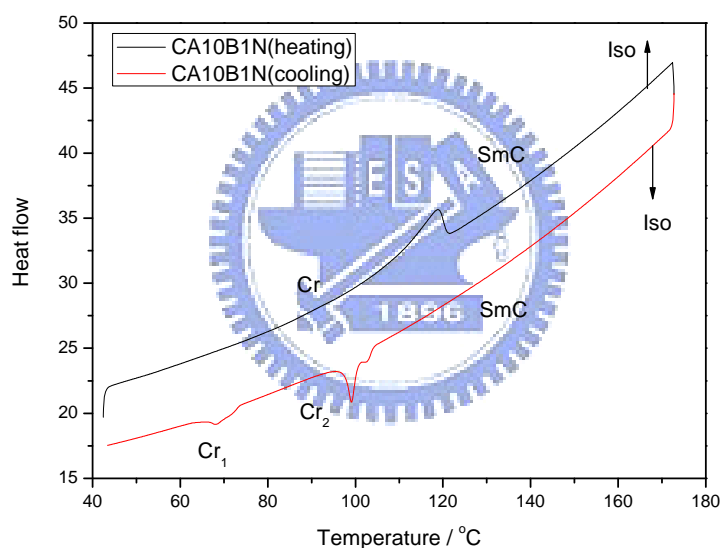


Fig. 3-5.5 DSC thermogram for copolymer CA10B1N. The heating and cooling rate was 10 °C min<sup>-1</sup>.

另外在冷卻過程，亦沒有偵測到 Isotropic 溫度，並且在液晶態轉變成結晶態時出現多個放熱峰（multiple exothermic peak），參考主鏈彎曲型高分子文獻<sup>[13]</sup>，本實驗亦發現，當樣品有前熱處理時，多重放熱峰情況得到改善，主要由於高分子移動會影響再結晶；而且從 XRD 實驗亦能證明，DSC 掃出多重態放熱峰，與液晶相生成無關，

**CA10B1N** 高分子液晶相單純為層狀結構排列 (Smectic phase)。表 3-5.2 統整所有高分子氫鍵錯合物之熱性質，圖 3-5.6 代表相變化橫條圖。由於 Isotropic 溫度無法由 DSC 判定，故以偏光顯微鏡觀察為代表，雖然溫度範圍長短無法做絕對比較，但相對比較下可發現，當共鍵價彎曲型分子所佔整體比例愈高時，液晶相範圍變短。對 **HA1B0N** 和 **HA0B1** 而言，分別相對應含壓克力基之單體 **AC12BAN** 和 **ACBenz5**，變成高分子之後，壓克力基對液晶相破壞力變小，乃可得到層列狀液晶相結構。

**Table 3-5.2** Transition Temperatures and Corresponding Enthalpy Values (in brackets) of Homopolymers/Copolymers

Compound	Phase transition ( $^{\circ}\text{C}$ , [ $\text{Jg}^{-1}$ ]) <sup>a,b,c</sup>	
<b>HA1B0N</b>	Cr 123[72.4] SmC 177 Iso	H
	Iso 160 SmC 98[24.0] Cr <sub>2</sub> 84[40.1] Cr <sub>1</sub>	C
<b>HA0B1</b>	Cr 136[23.5] SmC 150 Iso	H
	Iso 148 SmC 130[19.4] Cr	C
<b>CA10B1N</b>	Cr 119[55.1] SmC 160 Iso	H
	Iso 133 SmC 99[35.5] Cr <sub>2</sub> 68[16.2] Cr <sub>1</sub>	C
<b>CA4B1N</b>	Cr 104[22.8] SmC 119[4.4] Iso	H
	Iso 99[25.7] Cr	C
<b>CA1B3.5N</b>	Cr 87[12.5] SmC 115 Iso	H
	Iso 90[8.7] Cr	C
<b>CA10C1N</b>	Cr 119[32.9] SmC 150 Iso	H
	Iso 139 SmC 97[21.0] Cr	C

<sup>a</sup>Data determined by DSC from second heating / first cooling at a scanning rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. <sup>b</sup>Abbreviations: Cr<sub>1</sub>, Cr<sub>2</sub> = different crystalline modifications; SmC = tilted smectic phase; Iso = isotropic liquid state. <sup>c</sup>Isotropic temperature were determined by Polarized Optical Microscope.

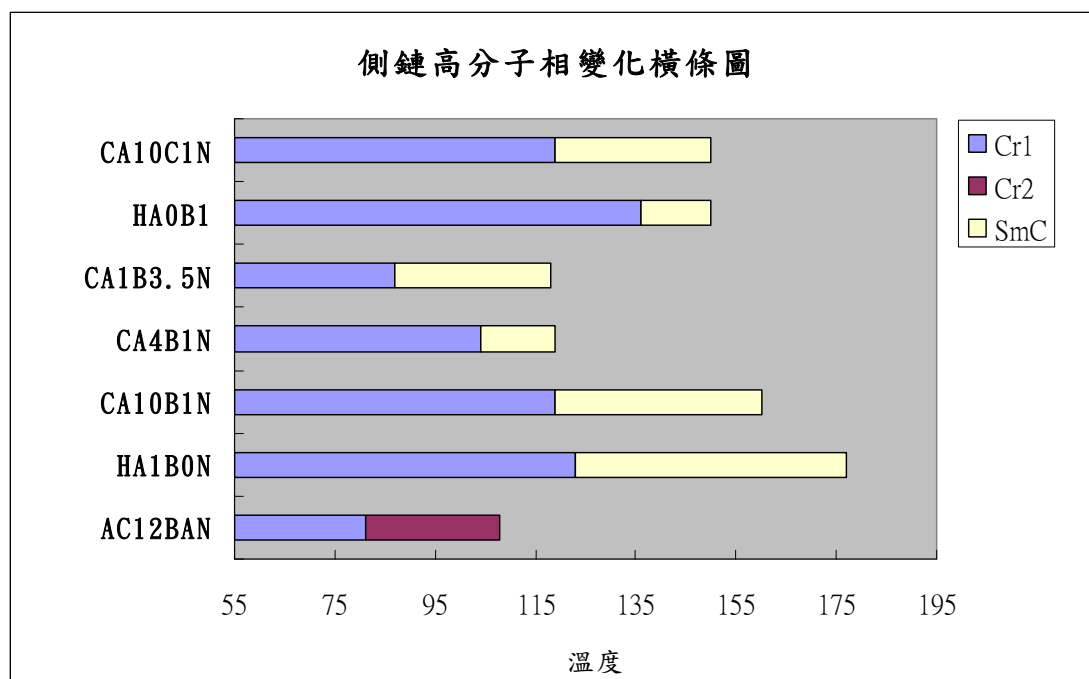


Fig. 3-5.6 Transition temperatures of the all complexes and H-bonded low molecular weight compound **AC12BAN**; blue parts of the columns represent one crystalline phase and purple parts represent other crystalline phase.

### 3-5-5 X 光粉末繞射 (Powder X-ray) 研究

除了 Homopolymer **HA1BON** 其餘高分子液晶相無法單純由偏光顯微的紋理圖判定為何種液晶相，同樣地藉由廣角 XRD 實驗推論液晶結構。氫鍵錯合物分子比原本未配氫鍵高分子長數十 nm，推論主要歸因於質子受體的插入；氫鍵作用力比一般共價鍵小，故分子層與層之間距離被撐開，2θ 值往較小值偏移，如圖 3-5.7。



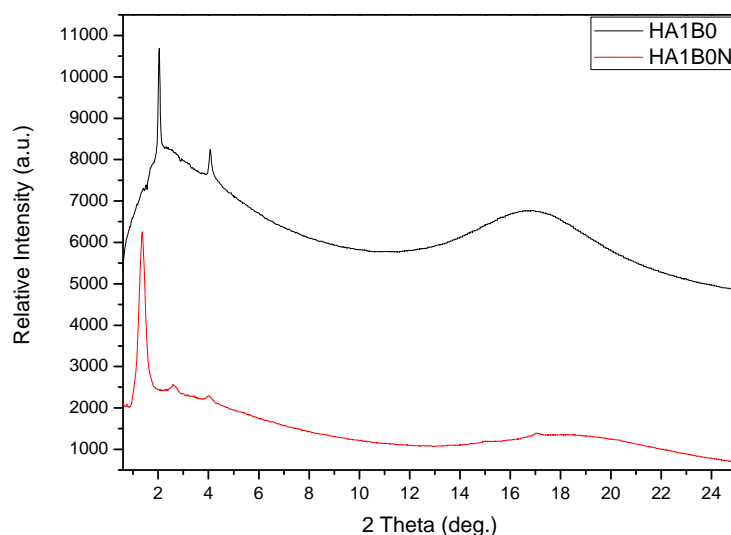


Fig. 3-5.7 X-ray diffractogram obtained for: (a) compounds **HA1B0** in the mesophase at 133 °C (black line) and (b) complex **HA1B0N** in the mesophase at 100 °C.

本系列氫鍵高分子液晶結構皆為層狀排列 (Smectic layer structure)， $d$ -spacing 值由比例較大者決定。以圖 3-5.8 說明之，當氫鍵彎曲結構佔比例較多時，例如 **CA10B1N**，其層間距與 Homopolymer **HA1B0N** 相差 0.17 nm，然而，未配氫鍵 **CA10B1**  $d$ -spacing 值則由共價鍵彎曲結構決定，故其值 **HA0B1** 相同。再者，當氫鍵彎曲結構佔比例變少時，以 **CA1B3.5N** 為例，其  $2\theta$  往左偏移， $d$ -spacing 值較 **HA1B0N** 小 1.06 nm，且 **CA1B3.5**  $d$ -spacing 值也與 **HA0B1** 相同。故由上述二例，可以證實本論文的推算，當氫鍵比例增加， $d$ -spacing 值亦隨之變大。將不同比例氫鍵與共價鍵共聚高分子，其  $d$ -spacing 值以及推論的液晶相統整於表 3-5.3 中。



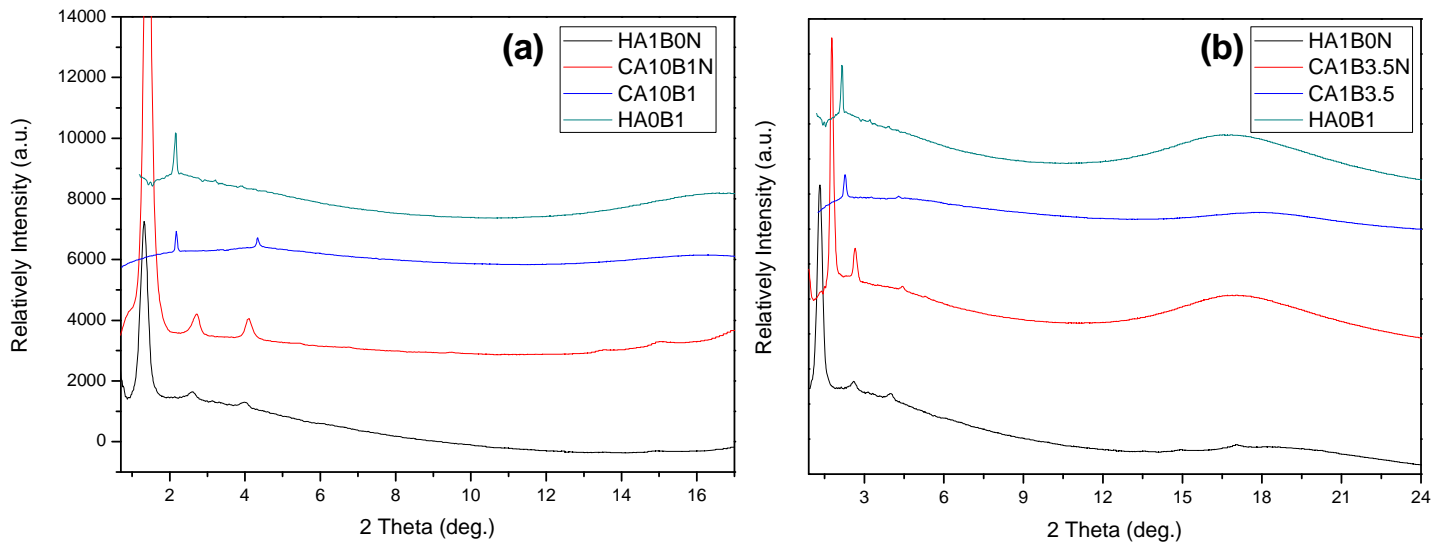


Fig. 3-5.8 Compare of X-ray diffraction pattern for homopolymers and copolymers.

**Table 3-5.3** X-ray Data for Some Studied Materials

ID	Phase	Miller index	d-spacing/nm	ID	Phase	Miller index	d-spacing/nm
<b>HA0B1</b>	SmX	001	3.62				
<b>HA1B0</b>	SmC	001	3.73	<b>HA1B0N</b>	SmC	001	5.84
		002	1.86			002	2.94
						003	1.94
<b>CA10B1</b>	SmC	001	3.51	<b>CA10B1N</b>	SmC	001	5.66
		002	1.77			003	1.87
<b>CA1B3.5</b>	SmX	001	3.41	<b>CA1B3.5N</b>	Col	101	4.78
						002	3.11

### 3-5-6 光電研究

將所有側鏈型氫鍵錯合物，分別灌入 polyimide 為配向層，且平行配向之 4.25  $\mu\text{m}$  液晶空盒中，探討氫鍵與共價鍵彎曲結構，佔整

體共聚高分子多少比例，才能形成鐵電或反鐵電液晶？

單純氫鍵所構成 homopolymer **HA1B0N**，無法觀察到電流回應峰，本論文推論，主要歸咎於含  $B_2$  相氫鍵分子，需在高頻低壓情況下，才能量測到穩定鐵電或反鐵電性質；然而參考文獻<sup>[15]</sup>一般共價鍵彎曲型高分子，需在低頻高壓情況下，才能量測到預期電性，故對於氫鍵高分子 **HA1B0N** 電性無法由三角波電壓法直接得到證明。有趣的是，根據研究發現，當氫鍵結構：共價鍵結構為 10：1 時（即 copolymer **CA10B1N** ），出現鐵電性質。以高分子 **CA10B1N** 為例，利用上述三角波電壓法，發現在三角波半週期出現一個明顯特徵峰，如圖 3-5.9 所示。當外加電壓  $V_{pp} = 322 \text{ V}$ ，頻率  $f = 150 \text{ Hz}$ ，電流回應峰面積積分計算出  $P_s$  值為  $56 \text{ nCcm}^{-2}$ 。

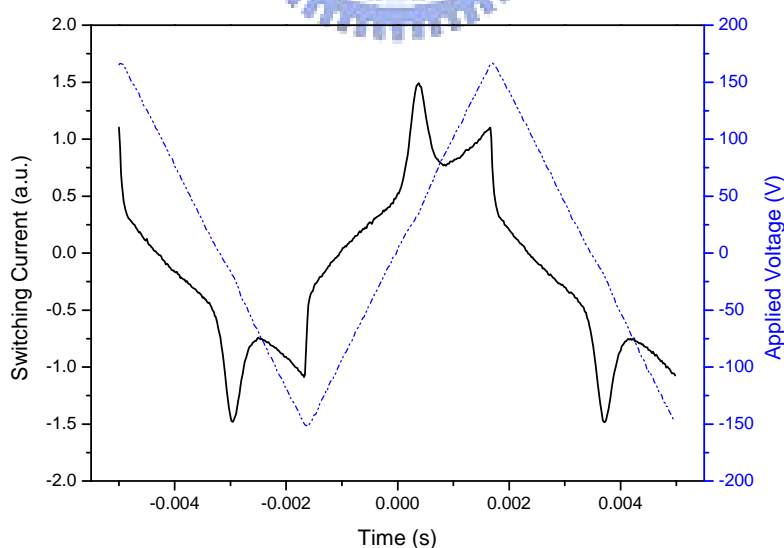


Fig. 3-5.9 Switching current response on applying a triangular wave voltage at a frequency of 150 Hz ( $T=113 \text{ }^\circ\text{C}$ ) for complex **CA10B1N**.

本實驗亦發現，當頻率增加，電流回應特徵峰會往正電壓偏移，

參考文獻<sup>[23]</sup>有些鐵電材料在改變頻率亦可到觀察特徵峰偏移情形，至於本系統觀察到偏移現象，主要歸因於頻率、電壓對氫鍵生成破壞影響力極為明顯；對於氫鍵作用力而言，低頻率類似提供直流電場，易於化合物上累積電荷，產生擾流現象，故需高頻率來穩定氫鍵，然而愈高頻率特徵峰偏移現象就愈明顯。除此之外，對於頻率和電壓是否影響其自發極化值的大小？持續以 **CA10B1N** 為例，發現當固定頻率改變電壓時，高分子 **CA10B1N** 比小分子 **12BAN** 能承受更寬廣的電壓範圍，電壓從 100 V 至 600 V，其自發極化值保持在 30~50 nCcm<sup>-2</sup> 左右（見圖 3-5.10(a)）。當固定電壓改變頻率時，高分子 **CA10B1N** 不同於小分子，頻率大於某一臨界值後，自發極化值隨頻率增大出現遞減趨勢。（見圖 3-5.10(b)）

在三角波下僅觀察到一電流回應峰，試想是否有另一電流回應特徵峰，埋在此回應峰內？運用修飾三角波來進行量測，此三角波特點在於零電場持平一段時間，結果依舊在半週期僅出現一特徵峰，如圖 3-5.11(a) 所示，即使提供一修飾三角波，除雜訊峰之外，並無分裂為二根電流回應峰，証實高分子 **CA10B1N** 為鐵電性質。並且，為了排除離子電流作用，分別針對液晶態、Isotropic 態及結晶態疊圖（如圖 3-5.11(b)），當從負電場轉變零電場過程，無論何種狀態，皆出現雜訊峰；由於負電場或正電場下電流回應峰面積積分相差不多，故認

為雜訊峰乃是儀器背景值。

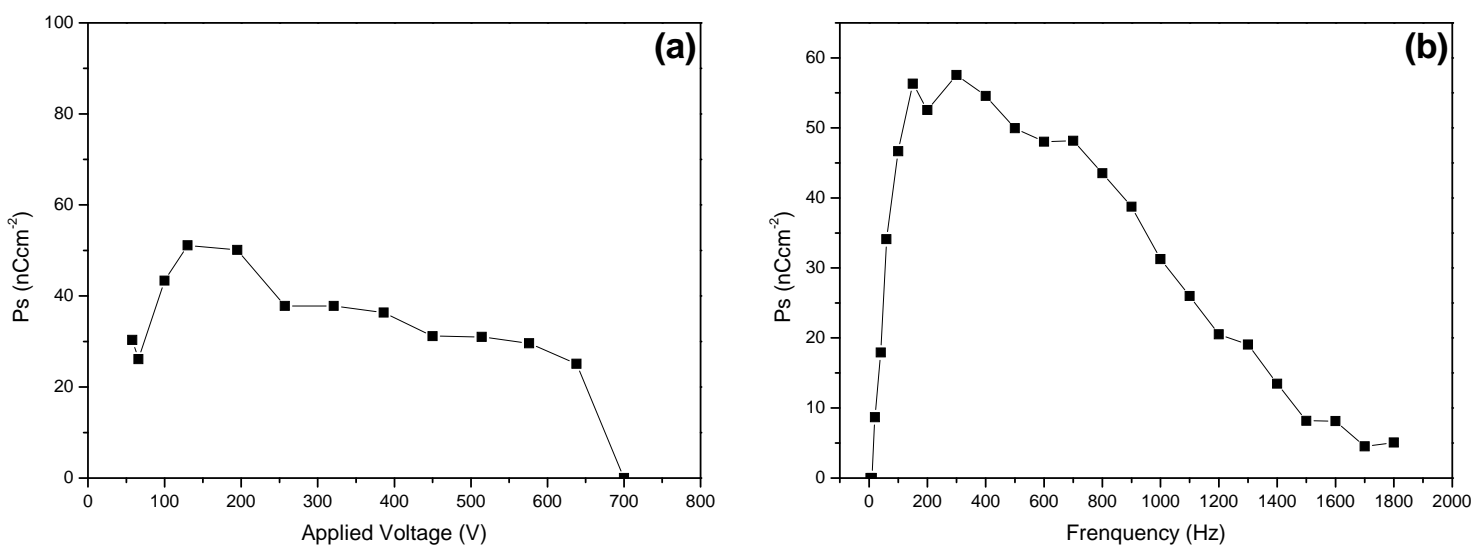


Fig. 3-5.10 Ps value dependence on: (a) voltage variation at  $f = 60$  Hz,  $T = 113$  °C, (b) frequency variation at  $V_{pp} = 322$ ,  $T = 113$  °C.

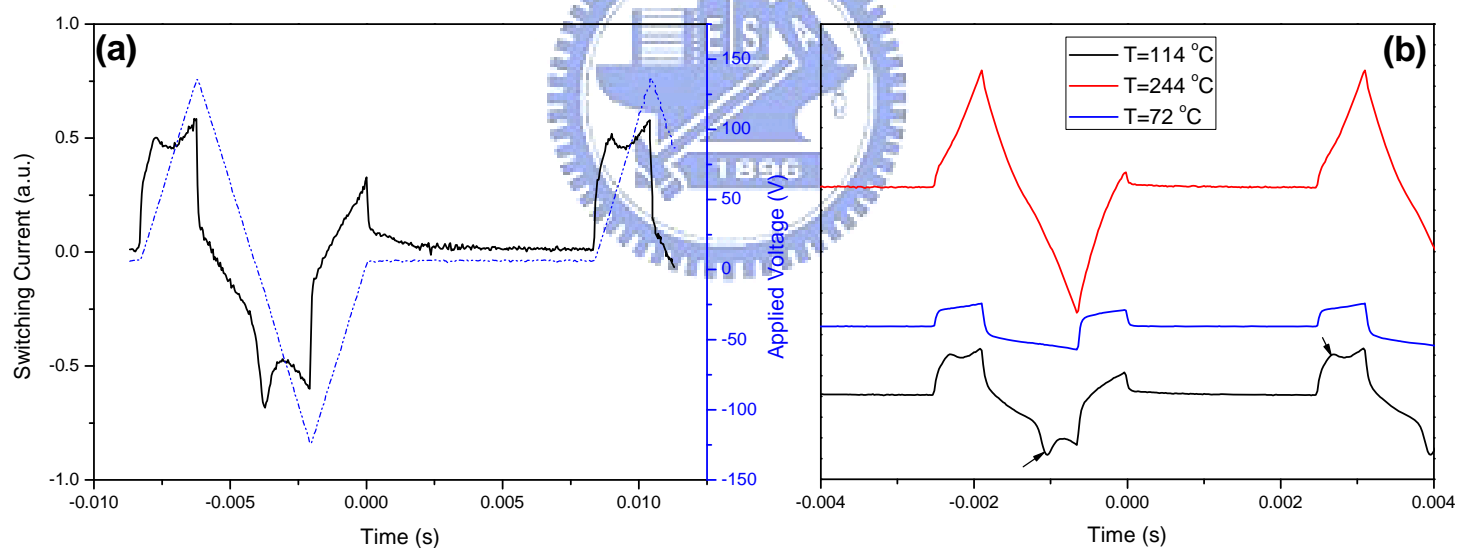


Fig 3-5.11 Switching current curves observed for copolymer **CA10B1N** under a modified triangular wave field with a pause at 0 V: (a) at 113 °C, (b) respectively in the isotropic (244 °C), crystalline (72 °C), liquid crystal state (114 °C).

嘗試改變共價鍵彎曲型結構而合成的氫鍵錯合物 **CA10C1N**，也成功獲得鐵電性質。由此可推論共價鍵與氫鍵結構並非需要絕對一致，只要共價鍵為彎曲型就能引導氫鍵成彎曲結構排列。再者，相對

於 **CA10B1N** 自發極化值最大只有  $50 \text{ nCcm}^{-2}$  左右，**CA10C1N** 最高卻能高達  $128 \text{ nCcm}^{-2}$ （如圖 3-5.12(a) 所示）。根據文獻報導<sup>[15]</sup>，含非甲基壓克力基硬端核心為雙苯環單體，其 homopolymer 為反鐵電性質，然而與氫鍵彎曲型結構共聚，卻轉變為鐵電特性。除此之外，高分子 **CA10C1N** 其自發極化值受頻率影響略呈線性遞減關係，與上述 **CA10B1N** 結果一致（如圖 3-5.12(b)）。雖然其中主要機制尚未被清楚了解，但初步可推論，共價鍵結構部分，其本身高分子 Homopolymer 具有鐵電或反鐵電性質，有助於增強本系列氫鍵共聚高分子自發極化值。

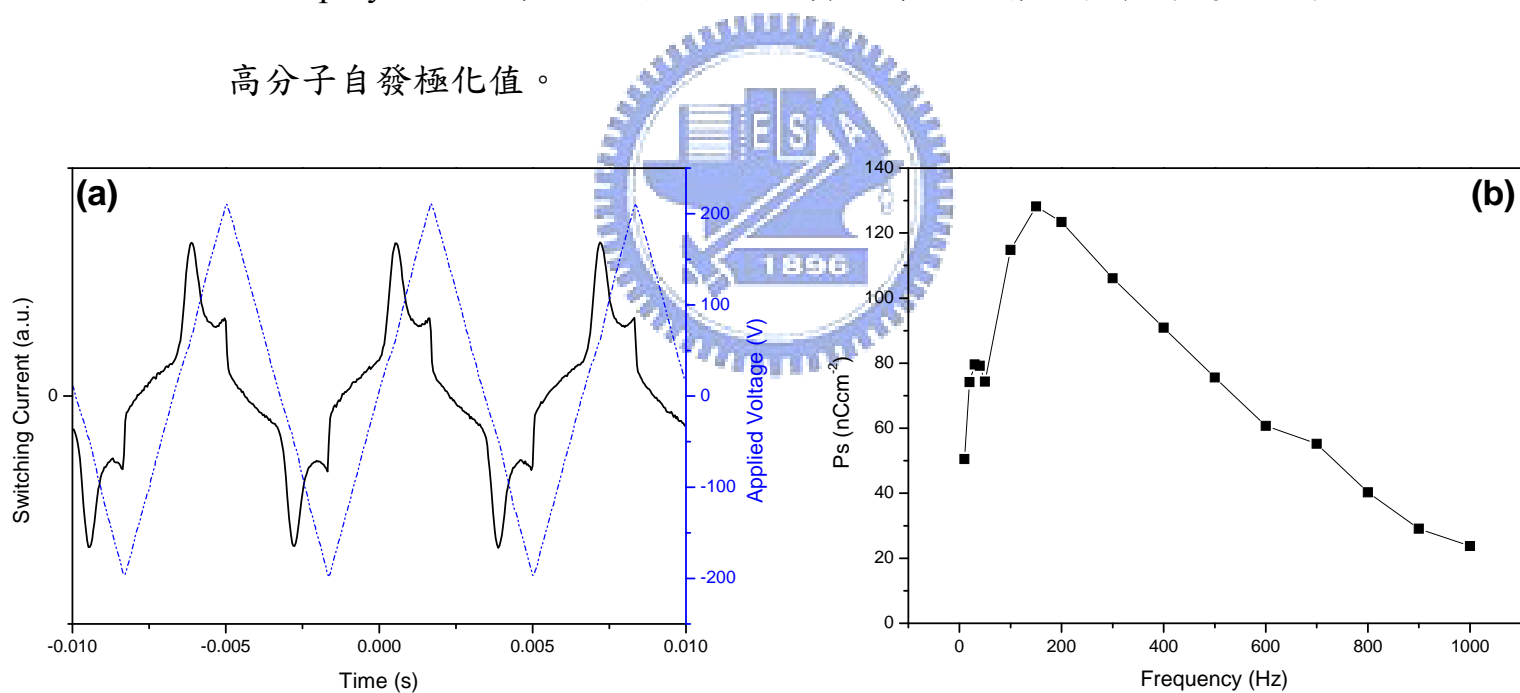


Fig. 3-5.12 (a) A profile showing the time dependence of the polarization current obtained for the SmCP<sub>F</sub> phase of complex **CA10C1N** under a triangular wave field ( $V_{pp} = 411 \text{ V}$ ,  $f = 150 \text{ Hz}$ ). (b) Ps value was varied with frequency at a fixed voltage,  $V_{pp} = 411 \text{ V}$ .



1. 本實驗成功合成出，以 Biphenyl 為彎曲核心，末端擁有不同芳香環和軟鏈段取代，共價鍵連接之小分子香蕉型液晶。研究當分子單邊吸引力較大不對稱結構，對其彎曲型分子液晶相堆疊之影響。結合偏光顯微鏡 (POM)、示差掃描熱量計 (DSC)、X 光繞射 (XRD) 及光電量測，得以鑑定其液晶相與光電性質。
2. 根據本實驗研究，證實運用氫鍵連結亦能成功獲得具極性層列 C 相 (SmC phase) 香蕉型分子。然而，在質子予體苯酸末端加入氫氧基或壓克力基都會破壞液晶相生成，反而形成高整齊排列的結晶相；主要歸因於末端化學官能基使分子吸引力變大，故分子排列更有次序，更易形成結晶相。
3. 本系列側鏈型共聚高分子，主要為層狀結構排列。其層間距配氫鍵錯合物比原來未配氫鍵高分子長數十 nm，乃歸因於氫鍵作用力比共價鍵小，故分子層與層之間距離被撐開， $2\theta$  值往較小值偏移。
4. 高分子側鏈氫鍵錯合物，其液晶結構皆為層狀排列， $d$ -spacing 值由在分子整體中所佔比例較大者決定。當氫鍵比例增加， $d$ -spacing 值亦隨之變大。
5. 根據研究發現，當氫鍵結構：共價鍵結構為 10:1 時，利用三角波電壓法，可在三角波半周期處觀察到一明顯特徵峰，為典型



鐵電性質。當外加電壓  $V_{pp} = 322 \text{ V}$ ，頻率  $f = 150 \text{ Hz}$ ，電流回應峰面積積分計算出  $P_s$  值為  $56 \text{ nCcm}^{-2}$ 。

6. 高分子氫鍵錯合物（如 **CA10B1N**）較小分子氫鍵錯合物（如 **12BAN**）能承受更寬廣電壓範圍，電壓由  $100 \text{ V} \sim 600 \text{ V}$ ，其自發極化值保持在  $30 \sim 50 \text{ nCcm}^{-2}$ 。且固定電壓改變頻率時，高分子氫鍵錯合物不同於小分子，頻率大於某一臨界值後，自發極化值隨頻率增大出現遞減趨勢。
7. 對本系列側鏈共聚高分子而言，其共價鍵與氫鍵結構並非需要絕對一致，只要共價鍵結構能引導氫鍵成彎曲結構排列即可；但對於自發極化值大小仍有其影響力，代表，若共價鍵結構本身 Homopolymer 具有  $P_s$  值，則有助於本系列共聚高分子之  $P_s$  值增強。



## 參考文獻

1. R. B. Meyer, L. Liebert, L. Strzelecki and P. Keller, *J. Phys. (Fr.) Lett.*, 1975, **36**, L69.
2. Chandani, A.D.L., Ouchi, Y., Takezoe, H., Fukuda, A., Terashima, K., Furukawa, K. and Kishi, A., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**, L1261.
3. T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231; T. Niori, F. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **301**, 337; F. Sekine, Y. Takanashi, T. Niori, J. Watanabe and H. Takezoe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1997, **36**, L1201.
4. D. R. Link, G. Natale, R. Shao, J. E. MacLennan, N. A. Clark, E. Korblova, D. M. Walba, *Science*, 1997, **278**, 1924.
5. R. Amaranatha Reddy, M. W. Schroder, M. Bodyagin, H. Kresse, S. Diele, G. Pelzl and W. Weissflog, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 774.
6. R. Amaranatha Reddy and C. Tschierske, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 907.
7. T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa and H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 1231.
8. W. Weissflog, C. Lischka, I. Benne, T. Scharf, G. Pelzl, S. Diele, H. Kruth, *Proc. SPIE: Int. Soc. Opt. Eng.* 1998, **14**, 3319,
9. (a) R. Amaranatha Reddy and B. K. Sadashiva, *Liq. Cryst.*, 2003, **30**, 1031; (b) R. Amaranatha Reddy, V. A. Raghunathan and B. K. Sadashiva, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 274.
10. G. Dantlgraber, A. Eremin, S. Diele, A. Hauser, H. Kresse, G. Pelzl and C. Tschierske, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**, 2408.
11. C. Keith, R. Amaranatha Reddy, H. Hahn, H. Lang and C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2004, 1898.
12. G. Dantlgraber, S. Diele, and C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2002, 2768.
13. E. J. Choi, J. C. Ahn, L. C. Chien, C. K. Lee, W. C. Zin, D. C. Kim and S. T. Shin, *Macromolecules*, 2004, **37**, 71.
14. C. Keith, R. Amaranatha Reddy, and C. Tschierske, *Chem. Commun.*, 2005, 871.
15. Xiaofang Chen, Kishore K. Tenneti, Christopher Y. Li, Yaowen Bai, Xinhua Wan, Xinghe Fan, Qi-Feng Zhou, Lixia Rong, and Benjamin

- S. Hsiao, *Macromolecules*, 2007, **48**, 840.
16. T. Kato, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, **111**, 8533.
17. A. Blumstein, S. B. Clough, L. Patel, *Macromolecules*, 1976, **9**, 243.
18. T. Kato, and J. Frechet, *Macromolecules*, 1989, **22**, 3818.
19. (a) C. Fouqueny, J. M. Lehn and A. M. Levelut, *Adv. Mater.*, 1990, **2**, 254; (b) M. Kotera, J. M. Lehn, J. P. Vigneron and A. M. Levelut, *Chem. Commun.*, 1994, 197.
20. (a) T. L. Murray, S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 4010; (b) M. Lee, B. K. Cho, Y. S. Kang, *Macromolecules*, 1999, **32**, 8531.
21. (a) J. Yang, E. K. Fan, S. Geib, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5314; (b) T. Kawakami, T. Kato, *Macromolecules*, 1998, **31**, 4475.
22. (a) N. Gimeno, M. B. Ros, J. L. Serrano and M. R. De la Fuente, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5235; (b) J. Barbera, N. Gimeno, I. Pintre, M. B. Ros and J. L. Serrano, *Chem. Commun.*, 2006, 1212.
23. C. Keith, G. Dantlgraber, R. Amaranatha Reddy, U. Baumeister and C. Tschierske, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 694.

