

## 第二章 實驗部份

### 2.1 試藥

實驗中所使用之藥品均分別採購自 Aldrich、Merck、Janssen、Lancaster、TCI 以及聯工公司，不經純化而直接使用。所有溶劑係購自六和或景明公司。無水無水四氫呋喃(tetrahydrofuran, THF) 以鈉金屬乾燥，並加入 benzophenone 為指示劑，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。無水二氯甲烷(dichloromethane)則以氫化鈣乾燥，在氮氣條件下迴流一日後蒸餾出使用。

### 2.2 儀器

為了鑑定或測試所得的中間產物、前驅物單體或聚合物化學結構及物理特性，採用下列測試儀器：

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

使用 Varian-300 MHz 核磁共振儀。其中以 d-chloroform 為溶劑，氫譜以 tetramethylsilane 作為  $\delta = 0.00$  ppm 為內部基準，化學位移單位為 ppm。光譜資料中：符號 s 表示單峰(singlet)，d 表示二重峰(doublet)，t 表示三重峰(triplet)，q 表示四重峰(quartet)，m 表示多重峰(multiplet)。

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

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

上必須配合熱工作臺使用，其原理為將樣品置於上下垂直的偏光板中，當樣品具有雙折射性(如固相及液晶相)性質，其能將入射光之光軸偏折，而顯示出特殊紋理圖。再加上在此溫度的樣品如果具有流動性，則此樣品可能就具有液晶性質。我們也可利用 POM 中所得的紋理圖來判別何種形式的液晶。

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

使用 Perkin-Elmer Pyris Diamond DSC 及內建冷卻系統提供低溫環境。實驗時秤取樣品 2~5 mg，加熱及冷卻掃描速率視化合物性質而有所不同分別，其原理乃紀錄樣品發生相變化時所產生之吸熱或放熱的溫度及熱焓之變化。熱向性液晶其液晶相是界於固、液相間，所以不論是吸熱或放熱過程中，在 DSC 圖譜中會有至少兩根訊號出現，這表示固相-液相間的轉換。所以我們可以由 DSC 圖譜中得知液晶相的範圍及其熱焓的變化。

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

使用 Perkin Elmer Pyris 熱重分析儀。實驗時秤取樣品 2~10 mg，樣品之加熱速率為 10 °C/min，範圍從 50 °C ~ 750 °C，並在氮氣流量 100 mL/min 下測量其熱裂解情形。

### 2.2.5 紫外線與可見光光譜儀 (UV-Vis Spectrophotometer)

使用 HP 8453 型 UV-Visible 光譜儀。用以偵測樣品之吸收光譜，量測時樣品以溶劑溶解後置於石英盒內，或直接旋轉塗佈成膜於石英玻璃表面上量測。光譜單位為 nm。

### 2.2.6 場發射掃描式電子顯微鏡 (Field-emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)

使用 JEOL JSM-6700F 型電子顯微鏡，加速電壓 0.5-1 KV，sample 滴於蓋玻片上乾燥，配合 Pd sputtering，觀察自組裝後表面的影像。



## 2.3 合成部分

單體 **M1** ~ **M4** 之合成流程圖見 Scheme 1 ~ 4。板狀液晶化合物 **28** 與板狀兩性含醯液晶化合物 **32** 之合成流程圖見 Scheme 5。

### 2.3.1 單體 **M1** 的合成

#### *8-(4-iodophenoxy)octan-1-ol (1)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4-iodophenol (10.0 g, 45.45 mmol),  $K_2CO_3$  (31.4 g, 227.25 mmol) 與 KI (0.1 g, 0.77 mmol) 再加入 150 mL 丙酮, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 8-bromooctan-1-ol (8.6 g, 41.32 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane = 1/4) 為沖提液純化後得到淡黃色固體, 6.1 g, 產率 86%, 熔點: 48~49 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 348。 $^1H$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.51 (d, 2H, aromatic protons,  $J=8.4$  Hz), 6.64 (d, 2H, aromatic protons,  $J=8.8$  Hz), 3.88 (t, 2H, -Ph-O-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.9$  Hz), 3.62 (t, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 1.73-1.71 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.54-1.20 (m, 10H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH)。 $^{13}C$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  156.43, 116.02, 86.22, 68.97, 32.33, 29.75, 25.70。

#### *8-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)octan-1-ol (2)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 8-(4-iodophenoxy)octan-1-ol (**1**) (13.0 g, 38.90 mmol),  $PPh_3$  (0.5 g, 2.06 mmol), CuI (0.6 g, 3.11 mmol) 與 150 mL  $NEt_3$  後, 在氮氣下加入  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (0.4 g, 0.50 mmol), 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴

流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 ethynyltrimethylsilane (4.6 g, 46.68 mmol)並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/2)為沖提液純化後得到淡黃色固體，10.3 g，產率 83%，熔點：45~46 °C。 MS (GC-MS)  $m/z$ : 318。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.36 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.77 (d, 2H, aromatic protons  $J=4.8$  Hz), 3.91 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(CH<sub>2</sub>)-OH,  $J=6.6$  Hz), 3.61 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 1.76-1.71 (m, 2H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.56-1.33 (m, 10H, -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 0.21 (s, 9H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (d-chloroform):  $\delta$  159.33, 133.43, 115.05, 114.35, 105.31, 92.29, 67.99, 63.02, 32.75, 29.30, 29.15, 25.93, 25.65, 0.06。

### **8-(4-ethynylphenoxy)octan-1-ol (3)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 8-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)octan-1-ol (2) (5.0 g, 15.70 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.5 g, 47.10 mmol)與 60 mL THF 和 20 mL MeOH 後，在室溫下此一混合溶液在氮氣系統下並以磁石攪拌反應 12 小時。之後，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:4)為沖提液純化後得到淡黃色固體，2.8 g，產率 71%，熔點：62 °C。 MS (GC-MS)  $m/z$ : 246。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.37 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.78 (d, 2H, aromatic protons,  $J=5.4$  Hz), 3.90 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 3.70 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 2.96 (s, 1H, -C $\equiv$ C-H), 1.83-1.68 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.58-1.24 (m,

8H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 159.53, 133.55, 114.46, 113.92, 83.75, 75.62, 68.02, 63.02, 32.75, 29.29, 29.13, 24.92, 25.65。

#### ***1,2,4,5-tetra(8-(4-ethylphenoxy)octan-1-ol)benzene (4)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2,4,5-tetrabromobenzene (2.0 g, 5.08 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.3 g, 1.02 mmol), CuI (0.2 g, 1.02 mmol) 與 150 mL NEt<sub>3</sub> 後, 在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.7 g, 1.02 mmol), 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 8-(4-ethynylphenoxy)octan-1-ol (**3**) (6.3 g, 25.40 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=4/1)為沖提液純化後得到深棕色固體, 1.3 g, 產率 24%, 熔點: 108 °C。FAB-MS *m/z*: 1055。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 7.65 (s, 2H, aromatic protons), 7.45 (d, 8H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 6.85 (d, 8H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 3.93 (t, 8H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.0 Hz), 3.62 (t, 8H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.0 Hz), 1.84-1.74 (m, 8H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.55-1.23 (m, 32H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 157.25, 135.22, 132.95, 125.92, 114.90, 92.92, 68.92, 62.99, 32.30, 29.75, 25.75, 26.57。

#### ***1,2,4,5-tetra(8-(4-ethylphenoxy)octan-methylacrylate)benzene (M1)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 8-(4-ethynylphenoxy)octan-1-ol (**4**) (1.0 g, 0.95 mmol), NEt<sub>3</sub> (1.1 mL, 7.60 mmol) 與 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 後, 在冰浴下以加液漏斗緩慢滴入 methacryloyl chloride (0.7 mL, 7.6 mmol) 後, 讓此混合溶液由 0 °C 回到室溫以磁石攪拌 12 小時。將此混合溶液上旋轉濃縮機濃縮至乾後, 先加入水溶液再加入乙

酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，得到深棕色黏稠固體，0.6 g，產率 48 %。<sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.65 (s, 2H, aromatic protons), 7.53 (d, 8H, aromatic protons,  $J=6.0$  Hz), 6.84 (d, 8H, aromatic protons,  $J=6.0$  Hz), 6.13 (d, 4H,  $-C=C-H_a$ ,  $J=39.0$  Hz), 5.53 (d, 4H,  $-C=C-H_b$ ,  $J=51.0$  Hz), 4.15 (t, 8H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $J=6.0$  Hz), 3.95 (t, 8H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $J=6.0$  Hz), 2.24 (s,  $-\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}-\text{H}_2$ , 12H), 1.98-1.19 (m, 48H). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform):  $\delta$  159.39, 133.45, 114.33, 113.77, 83.67, 77.42, 77.00, 76.57, 75.63, 67.89, 32.67, 29.23, 29.03, 25.83, 25.60。

### 2.3.2 單體 M2 的合成

#### ***(R)*-3-(4-iodophenoxy)-2-methylpropan-1-ol (5)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4-iodophenol (10.0 g, 45.45 mmol)， $\text{K}_2\text{CO}_3$  (28.6 g, 206.6 mmol) 與 KI (0.1 g, 0.72 mmol) 再加入 150 mL 丙酮，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 *(R)*-3-bromo-2-methylpropan-1-ol (6.3 g, 41.32 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane = 1/4) 為沖提液純化後得到淡黃色固體，10.6 g，產率 80%，熔點：68~69 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 292。<sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.53 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.66 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 3.88 (d, 2H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $J=6.0$  Hz), 3.67 (t, 2H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $J=5.4$  Hz), 2.17-2.15 (m, 1H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 1.01 (d, 3H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ ,  $J=6.9$  Hz). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform):  $\delta$  158.74, 138.37, 138.19, 116.89, 82.82, 70.98, 65.74, 35.58, 29.23, 13.57。

**(R)-3-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)-2-methylpropan-1-ol (6)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物(R)-3-(4-iodophenoxy)-2-methylpropan-1-ol (**5**) (5.7 g, 19.61 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.3 g, 0.98 mmol), CuI (0.3 g, 1.57 mmol)與 150 mL NEt<sub>3</sub> 後, 在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.7 g, 0.98 mmol), 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 ethynyltrimethylsilane (3.9 g, 39.22 mmol)並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/4)為沖提液純化後得到澄清淡黃色液體, 4.6 g, 產率 89%。 MS (GC-MS) *m/z*: 262。 <sup>1</sup>H NMR(d-Chloroform): δ 7.36 (d, 2H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 6.79 (d, 2H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 3.92 (d, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)CH-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.0 Hz), 3.67 (d, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.0 Hz), 2.24-2.17 (m, 1H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH), 1.02 (d, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=7.0 Hz), 0.21 (s, 9H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 159.00, 133.46, 115.39, 114.31, 105.11, 92.48, 70.91, 65.80, 35.62, 13.59。

**(R)-3-(4-ethynylphenoxy)-2-methylpropan-1-ol (7)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物(R)-3-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)-2-methylpropan-1-ol (**6**) (4.6 g, 18.83 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (7.8 g, 54.49 mmol)與 70 mL THF 和 20 mL MeOH 後, 在室溫下此一混合溶液在氮氣系統下並以磁石攪拌反應 12 小時。之後, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/4)為沖提液純化後得到淡黃色固體, 2.5g, 產率 69%, 熔點: 63 °C。 MS (GC-MS) *m/z*: 190。 <sup>1</sup>H NMR



(d-Chloroform):  $\delta$  7.38 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.82 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 3.90 (d, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)CH-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.0$  Hz), 3.65 (d, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)CH-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.0$  Hz), 2.97 (s, 1H, -C $\equiv$ C-H), 2.21-2.09 (m, 1H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)CH-CH<sub>2</sub>-OH), 1.03 (d, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>3</sub>)CH-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=3.0$  Hz). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform):  $\delta$  133.60, 114.48, 83.62, 75.79, 70.92, 65.74, 35.66, 13.59。

### **1,2-dibromo-4,5-diiodobenzene (8)**

於乾燥的 150 mL 雙頸瓶中加入濃硫酸(2.0 g, 8.48 mmol)後置於冰浴下，緩慢分批將 H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> (1.0 g, 4.32 mmol) 加入，攪拌至澄清溶液後再慢慢的加入 KI (2.8 g, 12.97 mmol)至溶解，最後加入 1,2-dibromobenzene (2.0 g, 8.48 mmol)。待反應完成後，將此溶液倒入以蒸餾水製成的冰塊中，待冰塊融化後抽氣過濾，收集固體。固體再以 THF 和 MeOH 做再結晶純化後得到純白色固體，3.8 g，產率 92%，熔點：169~170 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 487。 <sup>1</sup>H NMR(d-Chloroform):  $\delta$  8.03 (s, 2H, aromatic protons). <sup>13</sup>C NMR(d-Chloroform):  $\delta$  142.52, 125.34, 106.8。

### **1,2-di(8-(4-2-(3,4-dibromophenyl)ethynyl)phenoxy)octan-1-ol (9)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2-dibromo-4,5-diiodobenzene (**8**) (1.5 g, 3.1 mmol)，CuI (0.1 g, 0.31 mmol)與 150 mL NEt<sub>3</sub>後，在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 g, 0.31 mmol)，在室溫下此一混合溶液在氮氣系統下以磁石攪拌半小時後再以加液漏斗緩慢加入 8-(4-ethynylphenoxy)octan-1-ol (**3**) (1.6 g, 6.58 mmol)後，並繼續通氮氣在室溫下繼續反應 24 小時。過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel，

EA/n-hexane = 1/1) 為沖提液純化後得到淺棕色固體，1.0 g，產率 46%，熔點：131~132 °C。 FAB-MS  $m/z$ : 724。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.73 (s, 2H, aromatic protons), 7.44 (d, 4H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.84 (d, 4H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 3.95 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.5$  Hz), 3.62 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.5$  Hz), 1.81-1.71 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.57-1.34 (m, 28H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-OH).  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  159.73, 135.69, 134.00, 133.22, 126.34, 123.71, 114.66, 113.72, 95.71, 85.24, 68.08, 63.01, 32.75, 29.29, 29.14, 25.93, 25.65。

***1,2-di(8-(4-(2-phenylethynyl)phenoxy)octan-1-ol)4,5-di(R)-3-(4-(2-phenylethynyl)phenoxy)-2-methylpropan-1-ol (10)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2-di(8-(4-2-(3,4-dibromophenyl)ethynyl)phenoxy)octan-1-ol (**9**) (2.1 g, 2.84 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.1 g, 0.28 mmol), CuI (0.1 g, 0.28 mmol) 與 150 mL NEt<sub>3</sub> 後，在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.2 g, 0.28 mmol)，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 (*R*)-3-(4-ethynylphenoxy)-2-methylpropan-1-ol (**7**) (0.6 g, 3.12 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 4/1) 為沖提液純化後得到淡黃色固體，1.1 g，產率 43%，熔點：119 °C。 FAB-MS  $m/z$ : 943。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.66 (s, 2H, aromatic protons), 7.46 (d, 8H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.83 (d, 8H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 3.95 (t, 8H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>,  $J=6.8$  Hz), 3.65 (t, 8H, -CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.8$  Hz), 2.22-2.14 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH), 1.89-1.32 (m, 24H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.03 (d, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH,

$J=6.0$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  159.53, 159.27, 134.35, 133.19, 125.14, 125.03, 115.40, 115.00, 114.65, 114.62, 95.40, 95.21, 86.74, 86.60, 76.57, 70.95, 68.07, 65.73, 63.01, 35.68, 32.75, 29.31, 29.16, 25.95, 25.66, 13.61。

***1,2-di(8-(4-(2-phenylethynyl)phenoxy)octan-methylacrylate)4,5-di(R)-3-(4-(2-phenylethynyl)phenoxy)-2-methylpropan-methyl acrylate (M2)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2-di(8-(4-(2-phenylethynyl)phenoxy)octan-1-ol)4,5-di(R)-3-(4-(2-phenylethynyl)phenoxy)-2-methylpropan-1-ol (**10**) (1.3 g, 27.1 mmol),  $\text{NEt}_3$  (1.5 mL, 11.02 mmol) 與 100 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  後，在冰浴下以加液漏斗緩慢滴入 acryloyl chloride (0.7 mL, 8.27 mmol) 後，讓此混合溶液由  $0^\circ\text{C}$  回到室溫以磁石攪拌 12 小時。將此混合溶液上旋轉濃縮機濃縮至乾後，先加入水溶液再加入乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到深棕色黏稠固體，6.1 g，粗產率 90%。 $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.70 (s, 1H, aromatic protons), 7.47 (d, 4H, aromatic protons,  $J=6.0$  Hz), 6.85 (d, 4H, aromatic protons,  $J=6.0$  Hz), 6.13 (d, 4H,  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}_a$ ,  $J=35.1$  Hz), 5.58 (d, 4H,  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}_b$ ,  $J=31.2$  Hz), 4.03 (t, 8H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2$ ,  $J=18.0$  Hz), 3.97-3.82 (m, 8H,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ), 2.80-2.71 (m, 2H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$ ), 2.47-0.80 (m, 24H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-$ ), 1.68 (s, 12H,  $-\text{C}=\text{O}-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)$ )。

### 2.3.3 單體 M3 的合成

#### *11-(4-iodophenoxy)undecan-1-ol (II)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4-iodophenol (10.0 g, 45.45 mmol),  $K_2CO_3$  (31.4 g, 227.25 mmol) 與 KI (0.1 g, 0.72 mmol) 再加入 150 mL 丙酮, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 11-bromoundecan-1-ol (10.4 g, 41.32 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane = 1:4) 為沖提液純化後得到淡黃色固體, 12.8 g, 產率 72%, 熔點: 72 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 390。 $^1H$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.51 (d, 2H, aromatic protons  $J=6.9$  Hz), 6.64 (d, 2H, aromatic protons,  $J=6.3$  Hz), 3.88 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 3.61 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 1.77-1.71 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.40-1.23 (m, 16H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 0.85-0.82 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  $J=6.6$  Hz)。  $^{13}C$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  158.98, 138.39, 138.13, 117.81, 116.92, 82.37, 68.09, 63.09, 32.77, 29.54, 29.49, 29.46, 29.39, 29.31, 29.11, 25.95, 25.71。

#### *11-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)undecan-1-ol (12)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 11-(4-iodophenoxy)undecan-1-ol (**II**) (11.0 g, 28.18 mmol),  $PPh_3$  (0.4 g, 1.41 mmol), CuI (0.4 g, 2.25 mmol) 與 150 mL  $NEt_3$  後, 在氮氣下加入  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (0.2 g, 0.28 mmol), 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 ethynyltrimethylsilane (2.4 mL, 33.82 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室

溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/4)為沖提液純化後得到淡黃色固體，7.4 g，產率 73 %，熔點：68 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 360。<sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.36 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 6.78 (d, 2H, aromatic protons,  $J=6.0$  Hz), 3.91 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 3.61 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 1.76-1.69 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 1.41-1.15 (m, 16H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 0.22 (s, 9H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform):  $\delta$  159.31, 133.41, 114.92, 114.29, 105.28, 92.26, 67.99, 63.07, 32.77, 29.54, 29.49, 29.46, 29.39, 29.33, 29.13, 25.95, 25.70。

### **11-(4-ethynylphenoxy)undecan-1-ol (13)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 11-(4-(2-(trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)undecan-1-ol (**12**) (7.4 g, 20.44 mmol)，K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.5 g, 61.31 mmol)與 75 mL THF 和 25 mL MeOH 後，在室溫下此一混合溶液在氮氣系統下並以磁石攪拌反應 12 小時。之後，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/4)為沖提液純化後得到淡黃色固體，4.1 g，產率 69 %，熔點：56 °C。FAB-MS  $m/z$ : 724。<sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.39 (d, 2H, aromatic protons,  $J=8.7$  Hz), 6.80 (d, 2H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 3.92 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=6.6$  Hz), 3.62 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=5.1$  Hz), 2.96 (s, 1H, -C≡C-H), 1.83-0.83 (m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform):  $\delta$  159.21, 133.58, 114.43, 114.25, 83.60, 75.81,

70.87, 65.73, 35.60, 13.58。

### **1,2-diiodo-4,5-dimethoxybenzene (14)**

在室溫下將  $\text{H}_5\text{IO}_6$  (5.8 g, 25.44 mmol) 溶於 38 mL MeOH 攪拌 20 分鐘後加入  $\text{I}_2$  (12.8 g, 50.43 mmol) 繼續劇烈攪拌 10 分鐘後再加入 Veratrol (8 mL, 62.8 mmol) 讓此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流 4 小時。將此熱溶液倒入已稀釋的硫代硫酸鈉溶液，收集白色固體並用 MeOH 洗去雜質，最後用乙酸乙酯將白色固體溶掉後以無水硫酸鎂乾燥濃縮即可得到一白色粉末固體，17.8 g，產率 72%，熔點：147 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 389。 $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.21 (s, 2H, aromatic protons), 3.81 (s, 6H, -Ph-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  150.30, 123.53, 101.42, 56.22。

### **4,5-diiodobenzene-1,2-diol (15)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中加入化合物 1,2-diiodo-4,5-dimethoxy benzene (14) (13.0 g, 33.33 mmol)，抽真空通氮氣此動作重複 3 次後將無水  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  加入此反應瓶中。在 -78 °C 下，緩慢逐滴的加入  $\text{BBr}_3$  /  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL, 100.00 mmol) 後讓此溶液緩慢的回到室溫攪拌 12 小時後，加入水中止反應，並以乙醚和水萃取，有機層再以 10% HCl 水溶液萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以 acetone/hexane 做再結晶純化。得到淡黃色固體，10.3 g，產率 85%，熔點：130~131 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 361。 $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.32 (s, 2H, aromatic protons), 5.33 (s, 2OH, -Ph-OH)。  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  144.46, 125.45, 95.70。

### **1-((2-(4-methoxybenzyloxy)-4,5-diiodophenoxy)methyl)-4-methoxybenzene (16)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4,5-diiodobenzene-1,2-diol (15) (1.8

g, 5.00 mmol),  $K_2CO_3$  (6.9 g, 50.00 mmol) 與 KI (0.1 g, 0.18 mmol) 再加入 150 mL 丙酮, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 1-(chloromethyl)-4-methoxybenzene (1.7 g, 11.0 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1/4) 為沖提液純化後得到淡黃色固體, 2.1 g, 產率 68%, 熔點: 180~181 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 602。 $^1H$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.32 (s, 2H, aromatic protons), 7.28 (d, 2H, aromatic protons,  $J=8.7$  Hz), 6.86 (d, 2H, aromatic protons,  $J=6.0$  Hz), 4.96 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.79 (s, 6H, -Ph-OCH<sub>3</sub>)。  $^{13}C$  NMR(d-Chloroform):  $\delta$  159.60, 150.33, 129.18, 128.28, 125.27, 113.94, 101.42, 71.31, 55.27。

***1-((2-(4-methoxybenzyloxy)-4,5-di(11-(4-ethynylphenoxy)undecan-1-ol)phenoxy)methyl)-4-methoxybenzene (17)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1-((2-(4-methoxybenzyloxy)-4,5-diiodophenoxy)methyl)-4-methoxybenzene (**16**) (3.0 g, 4.98 mmol),  $PPh_3$  (0.1 g, 0.50 mmol), CuI (0.1 g, 0.50 mmol) 與 150 mL  $NEt_3$  後, 在氮氣下加入  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  (0.3 g, 0.50 mmol), 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 11-(4-ethynylphenoxy)undecan-1-ol (**13**) (1.7 g, 5.98 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取, 有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1/2) 為沖提液純化後得到淡黃色固體, 1.7 g, 產率 73%, 熔點: 121 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 602。 $^1H$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.43 (d, 4H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 7.33 (d, 4H, aromatic protons,  $J=8.7$  Hz), 7.06 (s, 2H, aromatic protons),

6.88-6.79 (m, 8H, aromatic protons), 5.05 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.93(t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.6 Hz), 3.79 (s, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH), 3.61 (t, 4H, -Ph-OCH<sub>3</sub>, *J*=6.6 Hz), 1.78-1.28 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 159.79, 159.37, 159.11, 148.72, 133.98, 132.90, 129.07, 128.70, 119.42, 117.24, 115.36, 114.59, 114.48, 113.88, 113.61, 92.29, 87.09, 72.84, 70.97, 68.02, 63.05, 55.26, 32.76, 29.55, 29.51, 29.47, 29.39, 29.34, 29.17, 25.98, 25.71。

***1-((2-4methoxybenzyloxy)-4,5-di(11-(4-ethynylphenoxy)undecyl acrylate)phenoxy)methyl)-4-methoxybenzene (M3)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1-((2-4(methoxybenzyloxy)-4,5-di(11-(4-ethynylphenoxy)undecan-1-ol)phenoxy)methyl)-4-methoxy benzene (**17**) (0.5 g, 0.54 mmol), NEt<sub>3</sub> (0.3 mL, 2.16 mmol) 與 100 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 後，在冰浴下以加液漏斗緩慢滴入 acryloyl chloride (0.2 mL, 2.16 mmol) 後，讓此混合溶液由 0 °C 回到室溫以磁石攪拌 12 小時。將此混合溶液上旋轉濃縮機濃縮至乾後，先加入水溶液再加入乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:4)為沖提液純化後得到淡黃色固體，0.3 g，產率 56 %。 FAB-MS *m/z*: 1031。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 7.44 (d, 4H, aromatic protons, *J*=6.9 Hz), 7.34 (d, 4H, aromatic protons, *J*=8.7 Hz), 7.05 (s, 2H, aromatic protons), 6.89-6.83 (m, 8H, aromatic protons), 6.37 (d, 2H, -C=C-H<sub>a</sub>, *J*=15 Hz), 6.14-6.05 (m, 2H, -C=O-CH-C=C), 5.78 (d, 2H, -C=C-H<sub>b</sub>, *J*=8.1 Hz), 5.06 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.12 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.9 Hz), 3.94 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH, *J*=6.6 Hz), 3.79 (s, 6H, -Ph-OCH<sub>3</sub>), 1.78-1.23 (m, 36H,



-Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 166.34, 159.38, 159.12, 148.73, 132.91, 130.43, 129.06, 128.72, 128.62, 119.42, 117.27, 115.38, 114.48, 113.89, 92.28, 87.09, 70.98, 68.03, 64.69, 55.27, 29.50, 29.46, 29.35, 29.21, 28.58, 26.00, 25.89。

### 2.3.4 單體 M4 的合成

#### *1-(dodecyloxy)-4-iodobenzene (18)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4-iodophenol (3.0 g, 24.6 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (8.4 g, 61.5 mmol) 與 KI (0.1 g, 0.30 mmol) 再加入 150 mL 丙酮, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 1-bromododecane (6.4 g, 27.1 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane = 1:4) 為沖提液純化後得到淡黃色固體, 6.1 g, 產率 90%, 熔點: 36~37 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 388。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 7.50 (d, 2H, aromatic protons, *J*=8.7 Hz), 6.40 (d, 2H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 3.88 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.6 Hz), 1.76-1.71 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43- 1.24 (m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.9 Hz)。 <sup>13</sup>C NMR(d-Chloroform): δ 158.98, 138.11, 116.90, 82.35, 68.09, 31.90, 29.63, 29.61, 29.57, 29.54, 29.34, 29.11, 25.96, 22.68, 14.11。

#### *4-(4(dodecyloxy)phenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (19)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1-(dodecyloxy)-4-iodobenzene (**18**) (2.7 g, 7.0 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.1 g, 0.37 mmol), CuI (0.1 g, 0.56

mmol)與 150 mL NEt<sub>3</sub> 後，在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 g, 0.09 mmol)，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 2-methylbut-3-yn-2-ol (0.7 g, 8.12 mmol)並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/5)為沖提液純化後得到澄清淡黃色液體，2.3 g, 產率 98 %。 MS (GC-MS) *m/z*: 344。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 7.31 (d, 2H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 6.79 (d, 2H, aromatic protons, *J*=6.9 Hz), 3.91 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.6 Hz), 2.02 (s, 1OH, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.79-1.70 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 6H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH), 1.42-1.24 (m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.9 Hz). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 157.28, 132.97, 114.00, 80.35, 68.09, 65.30, 32.10, 29.73, 29.41, 26.07, 22.84, 14.10。

### ***1-(dodecyloxy)-4-ethynylbenzene (20)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 4-(4(dodecyloxy)phenyl)-2-methylbut-3-yn-2-ol (**19**) (2.0 g, 5.94 mmol), KOH (0.7 g, 11.88 mmol) 與 100 mL 1,4-dioxane 後架置 Dean-Stark 裝置，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱至 110 °C 並以磁石攪拌迴流 12 小時。降溫過濾後濃縮，利用乙酸乙酯與飽和食鹽水萃取，再對移除的水層以乙酸乙酯做反萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥濃縮可得一固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:5)為沖提液純化後得到棕色液體，1.5 g, 產率 87 %。 MS (GC-MS) *m/z*: 286。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 7.39 (d, 2H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 6.80 (d, 2H, aromatic protons, *J*=9.3 Hz), 3.92 (t, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=4.2 Hz), 2.96 (s,

1H, -C≡C-H), 1.77-1.72 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42-1.21 (m, 18H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.9 Hz). <sup>13</sup>C NMR(d-Chloroform): δ 159.44, 133.44, 114.31, 83.67, 75.61, 67.89, 31.89, 29.63, 29.59, 29.35, 29.13, 25.97, 22.52, 13.93。

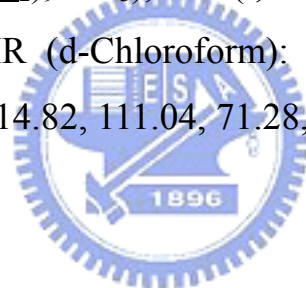
### ***1,2-di(4-((phenoxy)methyl(3,4-diiodo)phenoxy)methanol (21)***

於乾燥的 50 mL 雙頸瓶中置入 4,5-diiodobenzene-1,2-diol (**15**) (2.0 g, 5.68 mmol), KOH (1.7 g, 30.99 mmol) 與 KI (0.03 g, 0.19 mmol) 再加入 25 mL 丙酮, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 (4-(chloromethyl)phenyl)methanol (1.8 g, 11.37 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析 (silica gel, EA/n-hexane=1/4) 為沖提液純化後得到澄清淡黃色固體, 0.8 g, 產率 21%, 熔點: 152 °C。MS (GC-MS) *m/z*: 634。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 7.37-7.29 (m, 8H, aromatic protons), 7.27 (s, 2H, aromatic protons), 5.07 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.67 (s, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-OH). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 159.60, 149.31, 135.48, 127.52, 127.06, 124.90, 96.76, 71.09, 64.92。

### ***1,2-di(4-((4,5-di(3-(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl phenoxy)methanol (22)***

於乾燥的 25 mL 雙頸瓶中置入化合物 **1,2-di(4-((phenoxy)methyl(3,4-diiodo)phenoxy)methanol (21)** (1.2 g, 1.98 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.1 g, 0.20 mmol), CuI (0.03 g, 0.20 mmol) 與 15 mL NEt<sub>3</sub> 後, 在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 g, 0.20 mmol), 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加

液漏斗緩慢加入 1-(dodecyloxy)-4-ethynylbenzene (**20**) (1.3 g, 4.77 mmol)並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/5)為沖提液純化後得到淡黃色固體，0.3 g，產率 47%，熔點：194~195 °C。 FAB-MS  $m/z$ : 919。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.43-7.32 (m, 8H, aromatic protons), 7.05 (s, 2H, aromatic protons), 6.82 (d, 4H, aromatic protons,  $J=6.9$  Hz), 5.14 (s, 4H, -Ph-OCH<sub>2</sub>-Ph), 4.68 (s, 4H, -Ph-CH<sub>2</sub>-OH), 3.93 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=6.6$  Hz), 2.02-2.01 (m, 10H, -Ph-CH<sub>2</sub>-OH), 1.78-1.71 (m, 2H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.54-1.24 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.85(t, 3H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=6.0$ Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  159.35, 152.36, 148.42, 131.19, 127.37, 127.08, 114.82, 111.04, 71.28, 65.34, 32.11, 29.82, 29.53, 26.22, 21.28, 14.28。



***1,2-di(4-((4,5-di(3-(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenoxy)methyl acrylate (M4)***

於乾燥的 25 mL 雙頸瓶中置入化合物 1,2-di(4-((4,5-di(3-(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenoxy)methyl)phenoxy)methanol (**22**) (0.3 g, 0.37 mmol)，NEt<sub>3</sub> (0.2 mL, 1.48 mmol) 與 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 後，在冰浴下以加液漏斗緩慢滴入 acryloyl chloride (0.1 mL, 1.48 mmol) 後，讓此混合溶液由 0 °C 回到室溫以磁石攪拌 12 小時。將此混合溶液上旋轉濃縮機濃縮至乾後，先加入水溶液再加入乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:5)為沖提液純化後得到淡黃色固體，0.2 g，產率 52%。 FAB-MS  $m/z$ : 1027。  $^1\text{H}$  NMR

(d-Chloroform):  $\delta$  7.47-7.32 (m, 8H, aromatic protons), 7.05 (s, 2H, aromatic protons), 6.83 (d, 4H, aromatic protons,  $J=8.4$  Hz), 6.40 (d, 2H,  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}_a$ ,  $J=12.9$  Hz), 6.19-6.10 (m, 2H,  $-\text{C}=\text{O}-\text{CH}-\text{C}=\text{C}$ ), 5.83 (d, 2H,  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}_b$ ,  $J=9.0$  Hz), 5.19 (s, 4H,  $-\text{Ph}-\text{OCH}_2-\text{Ph}$ ), 5.17 (s, 4H,  $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 3.93 (t, 4H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ ,  $J=6.6$  Hz), 1.80-1.20 (m, 36H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ ), 0.83 (t, 6H,  $-\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ ,  $J=8.7$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  184.02, 177.11, 161.38, 136.76, 132.92, 131.19, 128.24, 127.46, 114.50, 98.57, 68.07, 66.04, 29.19, 26.73, 24.65, 20.93, 14.10。

### 2.3.5 化合物 28 的合成

#### *1-acetoxy-4,5-diiodophenyl acetate (23)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4,5-diiodobenzene-1,2-diol (**15**) (12.3 g, 33.87 mmol),  $\text{NEt}_3$  (14.1 mL, 101.60 mmol) 後再加入 150 mL 醋酸酐, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 經濃縮後先加水再用乙酸乙酯進行萃取, 收集有機層以無水硫酸鎂乾燥濃縮得到一固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1:4)為沖提液純化後得到黃色固體, 10.4 g, 產率 69%, 熔點: 118 °C。MS (GC-MS)  $m/z$ : 445。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.64 (s, 2H, aromatic protons), 2.25 (s, 6H,  $-\text{Ph}-\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  167.55, 142.23, 133.64, 124.54, 103.62, 20.48。

#### *1-acetoxy-3,4-di(2-(4-(dodecyloxy)phenylethynyl)acetate (24)*

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1-acetoxy-4,5-diiodophenyl acetate (**23**) (6.3 g, 14.20 mmol),  $\text{PPh}_3$  (0.7 g, 2.84 mmol),  $\text{CuI}$  (0.5 g,

2.80 mmol)與 150 mL  $\text{NEt}_3$  後，在氮氣下加入  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (1.0 g, 1.42 mmol)，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 1-(dodecyloxy)-4-ethynylbenzene (**20**) (8.0 g, 28.06 mmol)並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1/5)為沖提液純化後得到棕黃色固體，5.4 g，產率 50%，熔點：73 °C。FAB-MS  $m/z$ : 763。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.43 (d, 4H, aromatic protons,  $J=7.5$  Hz), 7.32 (s, 2H, aromatic protons), 6.81 (d, 4H, aromatic protons,  $J=9.0$  Hz), 3.94 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=4.5$  Hz), 2.29 (s, 6H, -Ph-O(C=O)CH<sub>3</sub>), 1.78-1.74 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.42-1.01 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.88 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=6.3$  Hz)。  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  169.00, 157.22, 145.43, 132.92, 125.30, 123.12, 114.00, 92.97, 68.93, 31.95, 29.77, 29.42, 26.04, 22.88, 20.31, 14.10。

#### **4,5-bis(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)benzene-1,2-diol (25)**

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入化合物 1-acetoxy-3,4-di(2-(4-(dodecyloxy)phenylethynyl)acetate (**24**) (12.8 g, 16.72 mmol), NaOMe (0.3 g, 5.01 mmol), 50 mL MeOH 與 50 mL THF 後控溫 40 °C 加熱迴流 4 小時。降溫過濾濃縮得固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1/1)為沖提液純化後得到棕色固體，7.6 g，產率 67%，熔點：123 °C。FAB-MS  $m/z$ : 678。  $^1\text{H}$  NMR ( $d_6$ -Acetone):  $\delta$  7.45 (d, 4H, aromatic protons,  $J=7.5$  Hz), 6.98 (s, 2H, aromatic protons), 6.94 (d, 4H, aromatic protons,  $J=7.8$  Hz), 4.02 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=6.6$  Hz), 2.83 (s, 2OH, -Ph-OH), 1.82-

1.72 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.47-1.27 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.84 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.9 Hz). <sup>13</sup>C NMR (d<sub>6</sub>-Acetone): δ 157.22, 146.63, 132.95, 120.62, 114.90, 92.97, 68.93, 31.90, 29.75, 29.40, 26.02, 22.87, 14.16。

***1-((2-(4-bromobenzyloxy)-4,5-bis(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)-4-bromobenzene (26)***

於乾燥的 250 mL 雙頸瓶中置入 4,5-bis(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)benzene-1,2-diol (**25**) (7.6 g, 11.15 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15.4 g, 111.50 mmol) 與 KI (0.1 g, 0.38 mmol) 再加入 150 mL 丙酮, 此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流, 半小時後再以加液漏斗緩慢加入 1-bromo-4-(bromomethyl)benzene (6.4 g, 25.64 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 24 小時。將反應鍋冷卻至室溫, 過濾分離固態鹽類得到澄清溶液, 經濃縮後得到固體粗產物, 再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/4)為沖提液純化後得到棕色黏稠性固體, 4.3 g, 產率 38%。FAB-MS *m/z*: 1017。 <sup>1</sup>H NMR (d-Acetone): δ 7.57 (d, 4H, aromatic protons, *J*=7.5 Hz), 7.49-7.44 (m, 8H, aromatic protons), 6.94 (d, 4H, aromatic protons, *J*=6.9 Hz), 5.21 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.01 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=4.8 Hz), 1.81-1.78 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.47-1.20 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.3 Hz). <sup>13</sup>C NMR (d-Acetone): δ 160.83, 149.18, 140.27, 131.95, 129.42, 122.00, 118.60, 114.00, 92.91, 71.23, 68.95, 31.99, 29.72, 29.45, 26.00, 14.14。

***4(4(92-(4-ethynylphenoxy)butanol)-4,5-bis(2-(4(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenyl-2-methylbut-3-yn-ol (27)***

於乾燥的 100 mL 雙頸瓶中置入化合物 1-((2-(4-bromobenzyloxy)-

4,5-bis(2-(4-(dodecyloxy)phenylethynylphenoxy)methyl)-4-bromobenzene (**26**) (3.0 g, 3.00 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.1 g, 0.30 mmol), CuI (0.1 g, 0.30 mmol) 與 25 mL NEt<sub>3</sub> 後，在氮氣下加入 Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.1 g, 0.15 mmol)，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱並以磁石攪拌至迴流，半小時後再以加液漏斗緩慢加入 2-methylbut-3-yn-2-ol (1.2 g, 15 mmol) 並繼續通氮氣加熱迴流反應 12 小時。將反應鍋冷卻至室溫，過濾分離固態鹽類得到澄清溶液，經濃縮後再以飽和氯化銨水溶液與乙酸乙酯進行萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥除水。經濃縮後得到固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane=1/5)為沖提液純化後得到棕色黏稠固體，1.3 g，產率 42 %。 FAB-MS *m/z*: 1023。 <sup>1</sup>H NMR (d-Acetone): δ 7.52-7.41 (m, 12H, aromatic protons), 7.21 (s, 2H, aromatic protons), 6.95 (d, 4H, aromatic protons, *J*=9.0 Hz), 5.25 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 4.01 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=3.6 Hz), 1.82-1.75 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.49 (s, 12H, -C≡C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH), 1.39-1.20 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>, *J*=6.9Hz). <sup>13</sup>C NMR (d-Acetone): δ 160.92, 149.08, 140.97, 132.95, 126.82, 121.62, 118.6, 114.20, 93.87, 80.3, 73.09, 69.88, 32.11, 29.83, 29.47, 27.56, 14.17。

***1-((2-(4-ethynylbenzyloxy)-4,5-bis(2-(4-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)-4-ethynylbenzene (28)***

於乾燥的 50 mL 雙頸瓶中置入化合物 4(4(2-(4ethynylphenoxybutanol)-4,5-bis(2-(4(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenyl)-2-methylbut-3-yn-ol (**27**) (2.8 g, 2.69 mmol)，KOH (0.6 g, 11.29 mmol) 與 25 mL 1,4-dioxane 後架置 Dean-Stark 裝置，此一混合溶液在氮氣系統下以油浴鍋加熱至 110 °C 並以磁石攪拌迴流 12 小時。降溫過濾後濃縮，利用乙酸乙酯與飽和食鹽水萃取，



再對移除的水層以乙酸乙酯做反萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥濃縮可得一固體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1/5)為沖提液純化後得到淡黃色固體，2.2 g，產率 90 %。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  7.50-7.36 (m, 8H, aromatic protons), 7.04 (s, 2H, aromatic protons), 6.82 (d, 4H, aromatic protons,  $J=9.0\text{Hz}$ ), 5.13 (s, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-Ph), 3.94 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=6.6$  Hz), 3.07 (s, 2H, -C $\equiv$ C-H), 1.78-1.71 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.43-1.24 (m, 36H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.86 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>,  $J=7.2\text{Hz}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloro form):  $\delta$  159.26, 148.39, 137.40, 131.71, 114.55, 92.64, 86.90, 83.39, 70.67, 70.46, 68.10, 31.90, 29.65, 29.58, 28.90, 28.72, 26.57, 25.87, 22.65, 14.09。

### 2.3.6 化合物 32 的合成



#### *2-azidoethanol (29)*

於乾燥的 250 mL 的雙頸瓶內置入 2-chloroethanol (9.8 g, 121.00 mmol), NaN<sub>3</sub> (15.9 g, 244.00 mmol), n-Bu<sub>4</sub>NBr (1.0 g, 0.03 mmol) 與 150 mL 甲苯後，此一混合溶液在氮氣系統下控溫 110 °C 加熱迴流 12 小時。降溫後將此混合溶液濃縮，並以乙醚與飽和食鹽水萃取，有機層以無水硫酸鎂乾燥濃縮可得一無色黏稠液體，7.61 g，產率 72 %。 MS (GC-MS)  $m/z$ : 87。  $^1\text{H}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  3.74 (t, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH,  $J=4.8$  Hz), 3.44 (t, 2H, N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH  $J=5.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (d-Chloroform):  $\delta$  57.10, 53.22。

#### *2-azidoethyl-2,3,4,6-tetraacetyl- $\beta$ -D-galactopyranoside (30)*

於乾燥的 250 mL 的三頸瓶內置入  $\beta$ -D-galactose pentacetate (17.0 g, 43.64 mmol)後將此裝置抽真空通氮氣重複步驟 3 次，加入 100 mL

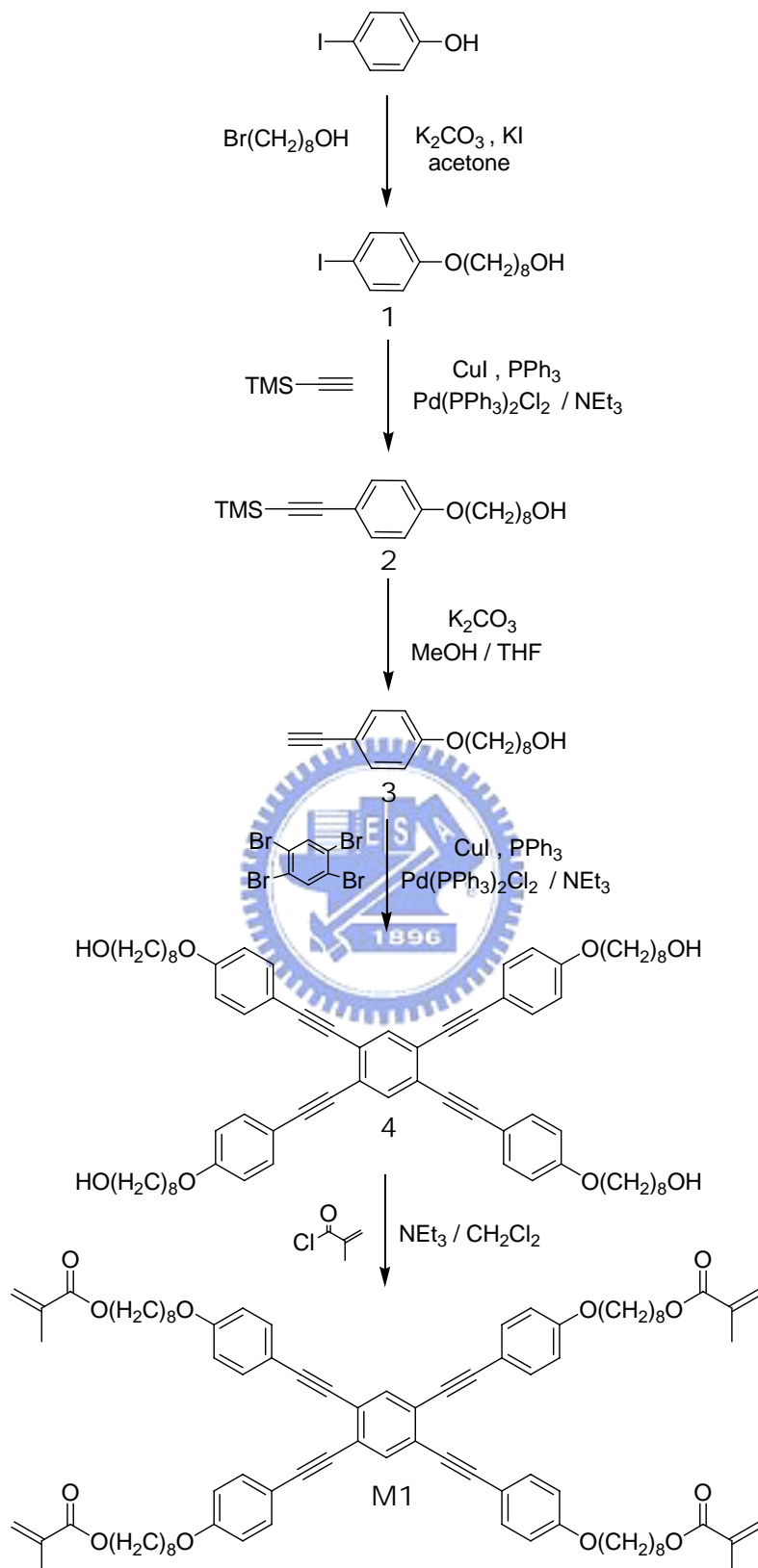
已除水之二氯甲烷將醣類溶解後再用針筒注入化合物 2-azidoethanol (**29**) (7.6 g, 87.28 mmol)，讓此混合溶液置於冰浴下，最後以一滴一滴的方式注入 BF<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O (7.1 mL, 56.73 mmol)，使此混合溶液在 0 °C 下攪拌一小時後移至室溫攪拌 12 小時。先加入二氯甲烷稀釋此溶液再已冰水和飽和碳酸氫鈉水溶液萃取，收集有機層以無水硫酸鎂乾燥濃縮得黃色黏稠液體粗產物，再以管柱層析(silica gel, EA/n-hexane = 1/1)為沖提液純化後得到澄清淡黃色黏稠液體，11.8 g，產率 66 %。FAB-MS *m/z*: 1404。 <sup>1</sup>H NMR (d-Chloroform): δ 5.31 (dd, 1H, *J*=3.66 Hz, *J*=1.10 Hz), 5.15 (dd, 1H, *J*=10.27 Hz, *J*=8.06 Hz), 4.95 (dd, 1H, *J*=10.63 Hz, *J*=3.66 Hz), 4.49 (d, 1H, *J*=8.06Hz), 4.07 (m, 2H), 3.96 (m, 2H), 3.61 (m, 1H), 3.42 (m, 1H), 3.22 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 1.98 (s, 3H), 1.97 (s, 3H), 1.90 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 170.18, 170.04, 169.93, 169.28, 100.90, 70.69, 70.58, 68.34, 68.20, 66.84, 61.08, 50.35, 20.56, 20.45, 20.43, 20.35。

**(1S,2S,3R,4R)-4-(2-azidoethoxy)-6-(hydroxymethyl)cyclohexane-1,2,3-triol (31)**

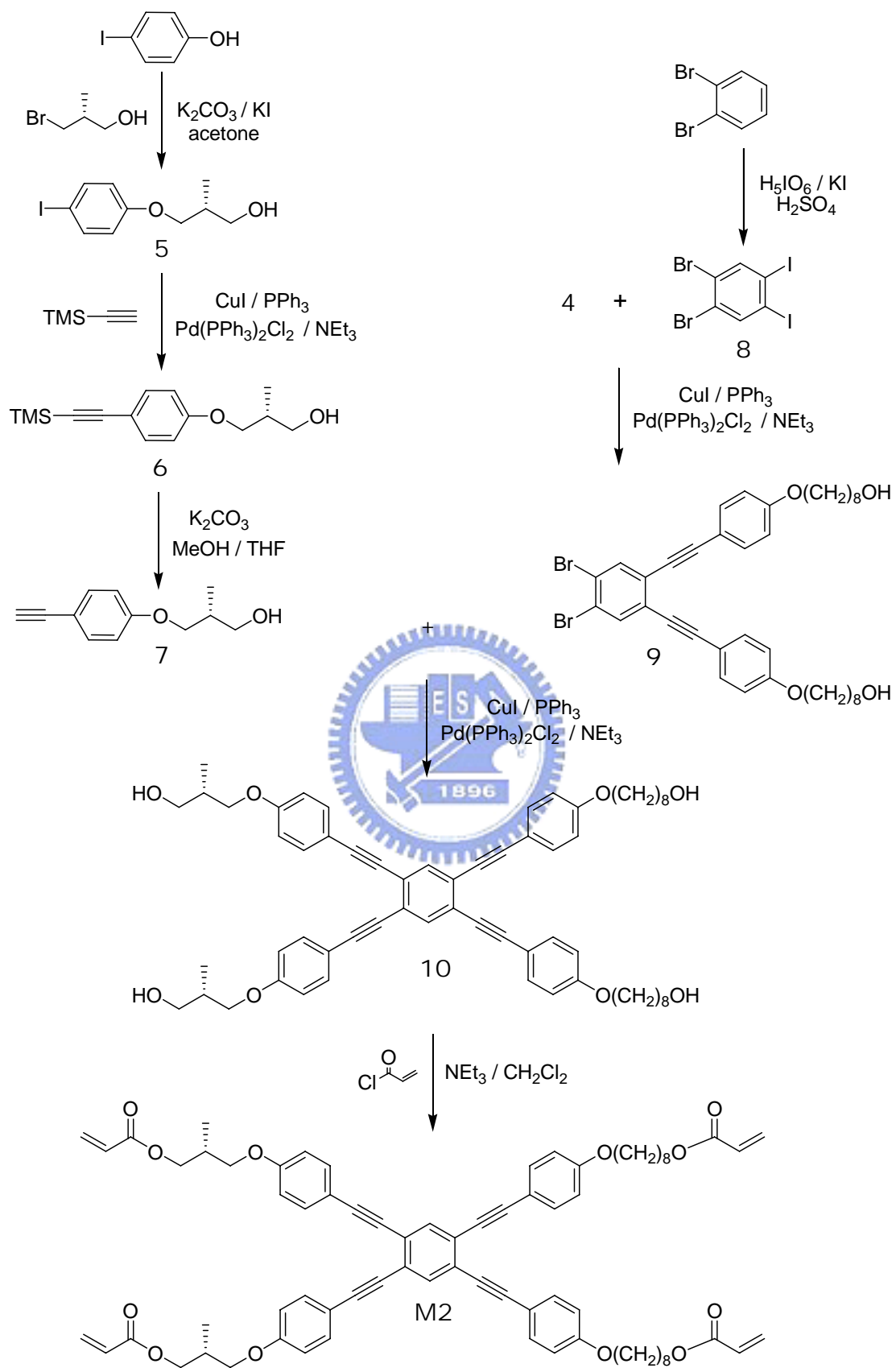
於乾燥的 250 mL 的雙頸瓶內置入化合物(**30**) (10.5 g, 25.24 mmol)，150 mL 甲醇與 NaOMe (0.4 g, 7.57 mmol)後將此混合溶液在氮氣系統室溫下攪拌 12 小時。過濾濃縮再以管柱層析(silica gel, EA/MeOH=4/1)為沖提液純化後得到澄清淡黃色黏稠液體，5.0 g，產率 80 %。MS (GC-MS) *m/z*: 249。 <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): δ 4.82 (d, 1OH, *J*=4.40 Hz), 4.70 (d, 1OH, *J*=5.51 Hz), 4.55 (t, 1OH, *J*=5.87 Hz), 4.36 (d, 1OH, *J*=4.40 Hz), 4.12 (d, 1H, *J*=7.34 Hz), 3.84 (m, 1H), 3.61 (m, 2H), 3.49 (m, 2H), 3.44 (t, 2H, *J*=5.14 Hz), 3.32 (t, 1H, *J*=5.87 Hz), 3.25 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR(d-Chloroform): δ 103.60, 75.32, 73.48, 70.46, 68.14, 67.20, 60.45, 50.48。

***2-(2-(4-(4-((4,5-bis(2-(dodecyloxy)phenyl)ethynyl)phenoxy)methyl)phenyl)-1,2-bis-1H-1,2,3-triazol-1-yl)ethoxy)-tetrahydro-6-(hydromethyl)-2H-pyran-3,4,5-triol (32)***

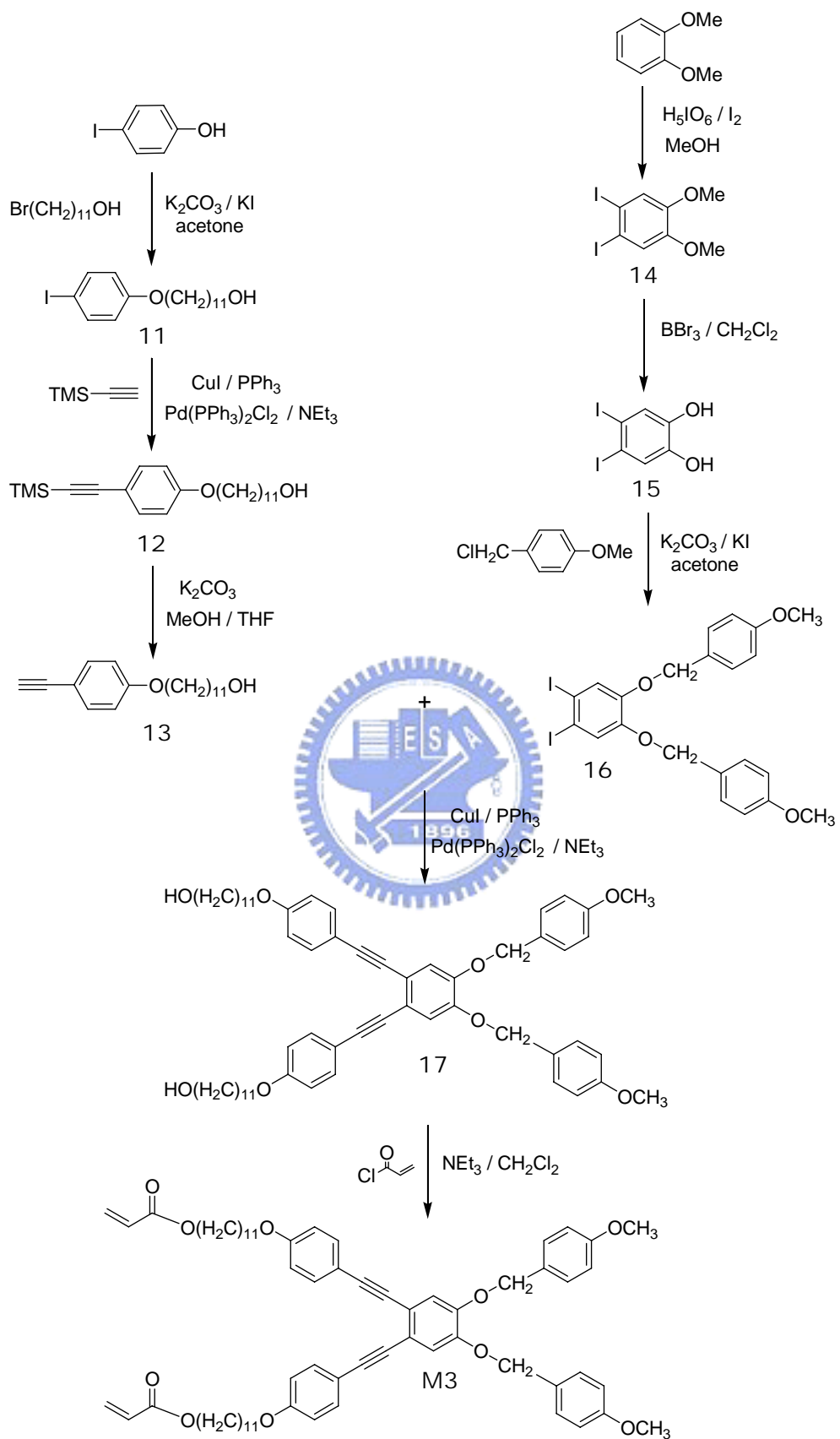
於 10 mL 的樣品瓶內置入化合物(31) (0.4 g, 1.65 mmol), 化合物 (28) (0.5 g, 0.55 mmol), DIPEA (0.7 g, 5.5 mmol), CuI (1.04 g, 5.5 mmol) 與 5 mL 甲苯和 1 mL THF 後將此混合溶液在室溫下攪拌 12 小時。過濾濃縮再以管柱層析(silica gel, EA/MeOH=4/1)為沖提液純化後得到澄清淡黃色黏稠固體, 0.1 g, 產率 9%。 MS (GC-MS) *m/z*: 1405。 <sup>1</sup>H NMR (d<sub>6</sub>-DMSO): δ 8.64 (s, 2H), 7.86 (d, 4H, aromatic protons, *J*= 6.3 Hz), 7.53 (d, 4H, aromatic protons), 7.42 (d, 4H, aromatic protons), 7.26 (s, 2H, aromatic protons), 6.95(d, 4H, aromatic protons, *J* 8.4 Hz), 5.25 (s, 4H, -Ph-OCH<sub>2</sub>), 4.62 (m, 2OH), 4.18 (m, 2OH), 4.12 (m, 2OH), 3.98 (t, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.89 (m, 2OH), 3.50 (m, 2OH), 2.01 (m, 4H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.45-1.23(m, 36H, -Ph-O- CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.83 (t, 6H, -Ph-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (d-Chloroform): δ 174.21, 163.58, 158.95, 149.59, 148.23, 145.86, 133.40, 131.37, 130.53, 129.60, 128.06, 123.89, 122.36, 114.92, 114.22, 103.55, 103.36, 94.21, 92.17, 79.14, 75.36, 75.28, 73.44, 73.29, 70.41, 68.05, 67.58, 67.09, 60.43, 50.42, 49.72, 35.08, 31.26, 29.08, 28.52, 26.56, 26.53, 25.41, 22.06, 13.92。



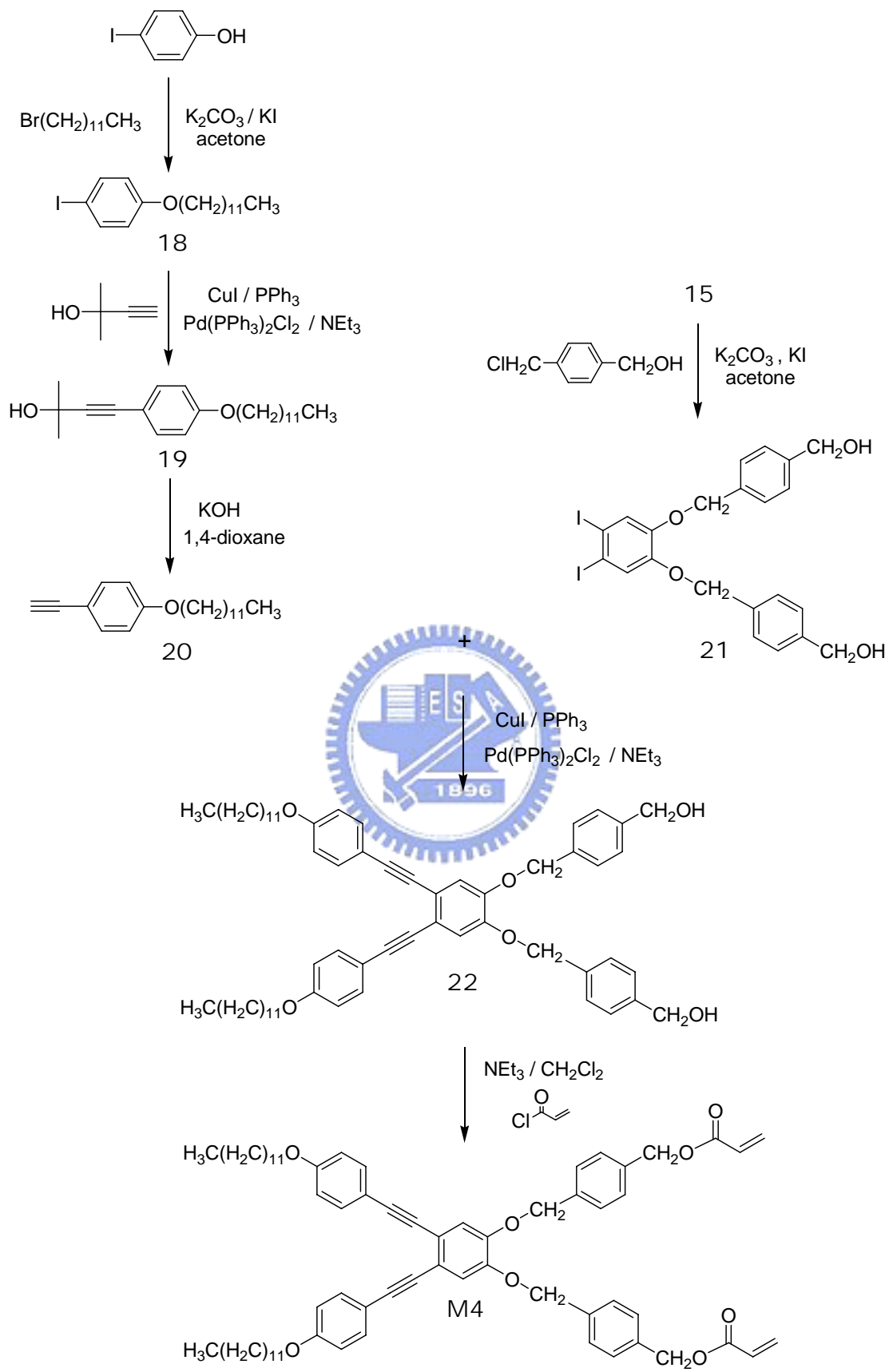
**Scheme 1 Synthesis of compound M1**



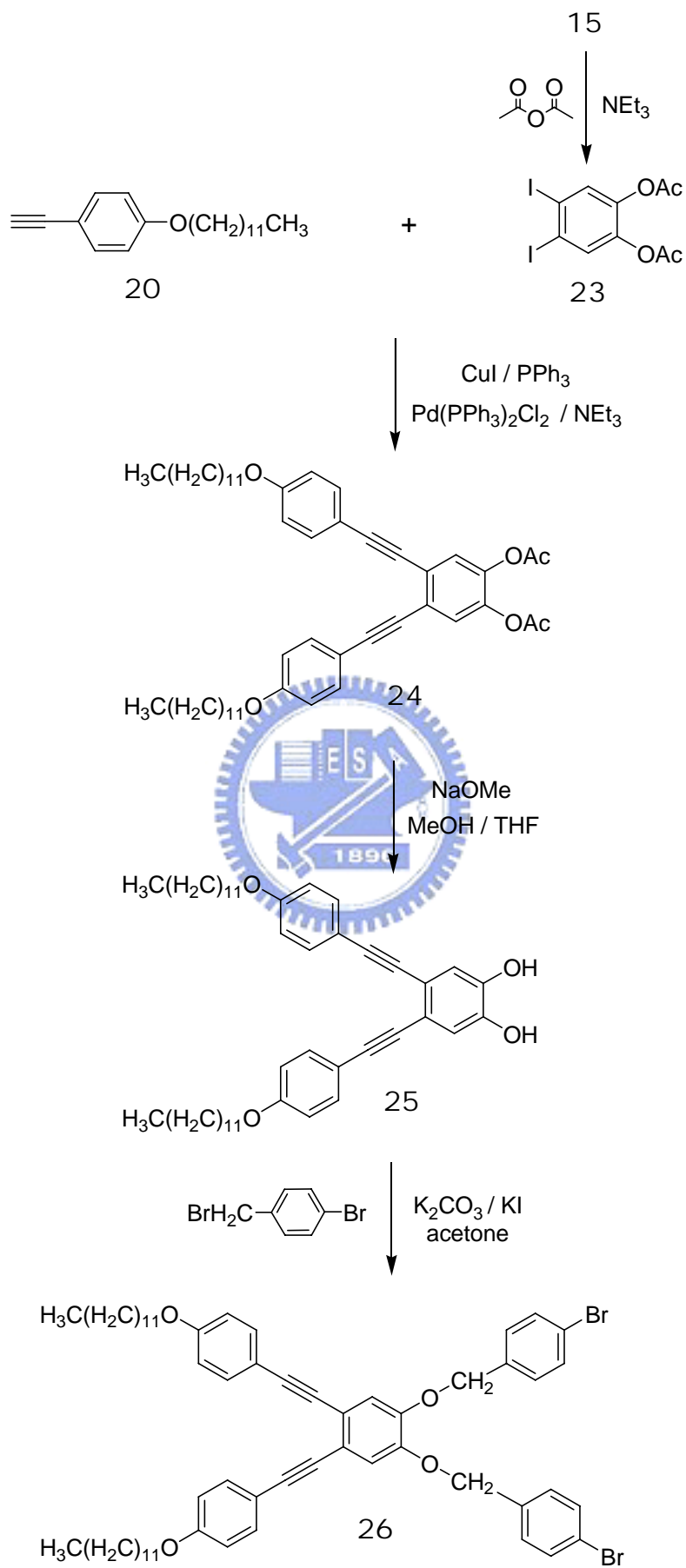
**Scheme 2** Synthesis of compound M2



**Scheme 3 Synthesis of compound M3**

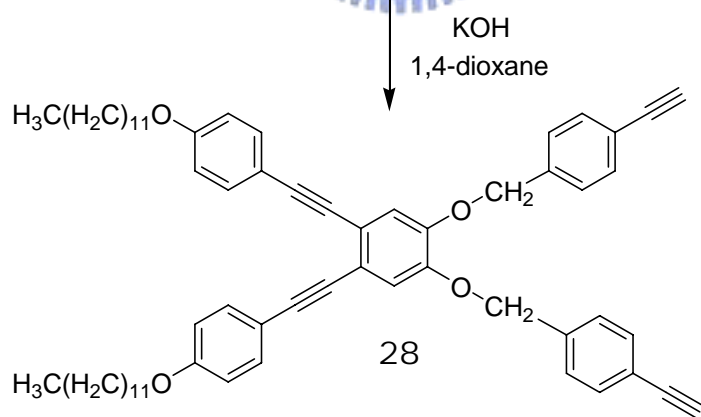
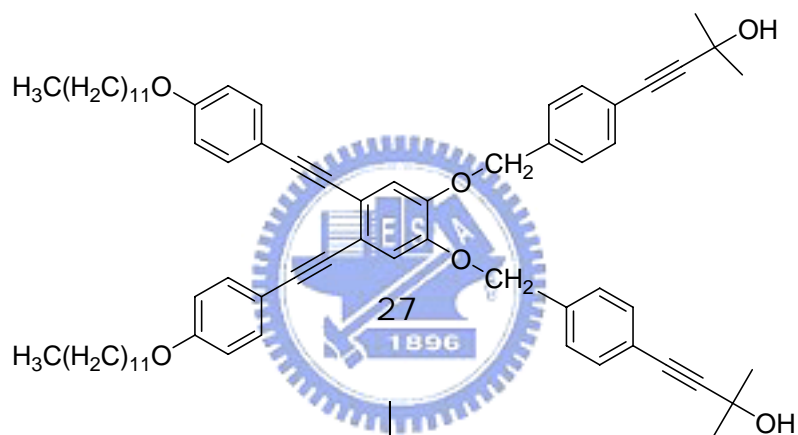
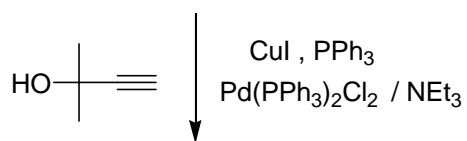


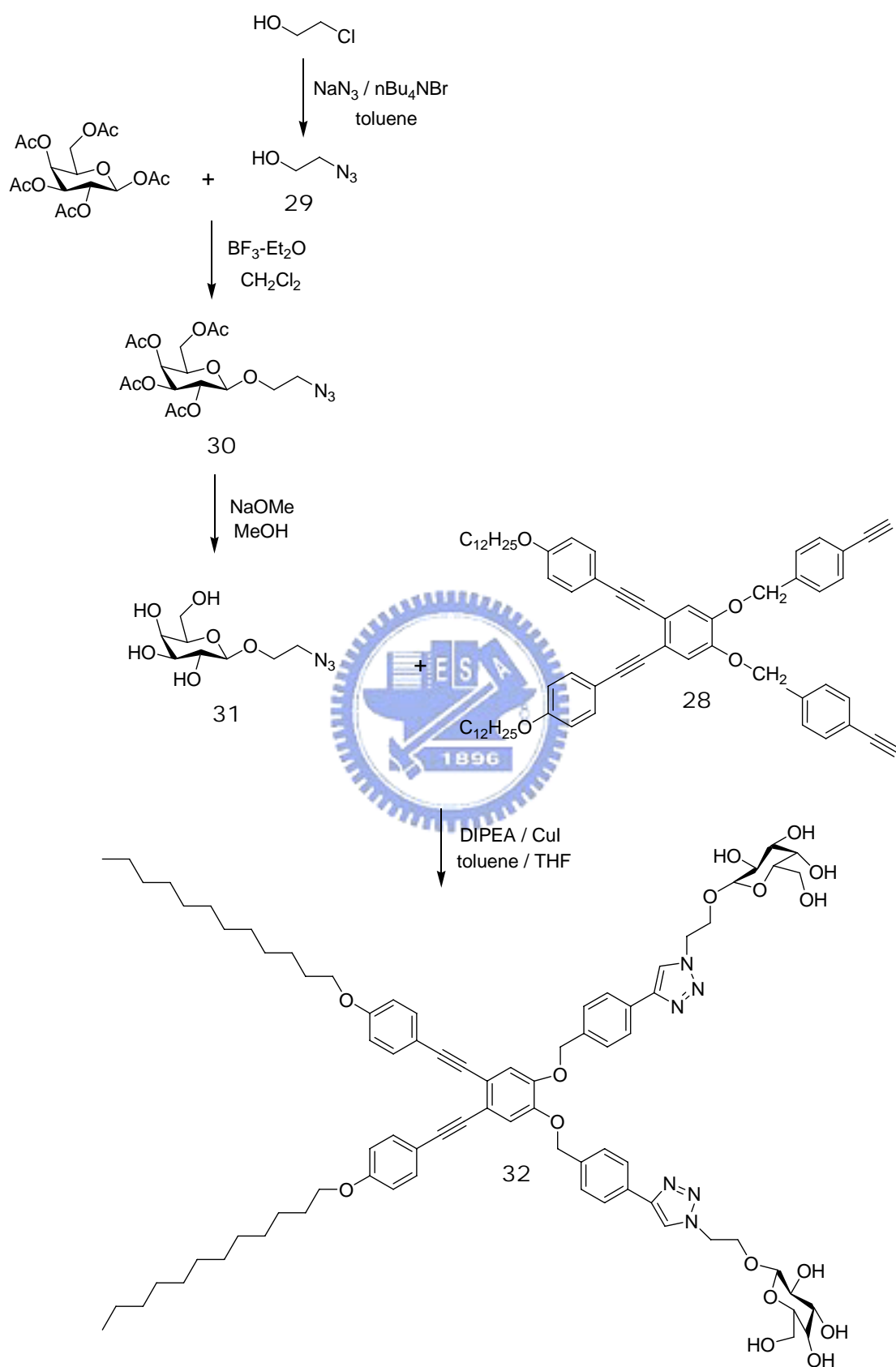
**Scheme 4 Synthesis of compound M4**





26





**Scheme 5** Synthesis of compounds (28) and (32)

## 2.4 分子自組裝實驗過程

### (a) compound 32 自組裝溶液的配製

此兩性化合物之分子自組裝溶液的配製以下列方法獲得：將此類兩性化合物 1 mg 溶於 1 mL 之有機溶劑中並加入 9 mL 之去離子水混合後並靜置於室溫下，分子自組裝的時間約數小時至一天完成。

- (1) THF : H<sub>2</sub>O = 1 : 9
- (2) Aceton : H<sub>2</sub>O = 1 : 9
- (3) THF : Hexane = 1 : 9
- (4) THF : DMSO = 1 : 9
- (5) THF : DMSO = 1 : 19

### (b) SEM sample 製備:

將分子自組裝完成之水溶液以塑膠滴管吸取數滴，滴於蓋玻片玻璃上並室溫風乾，將此蓋玻片於真空系統下抽乾一天後備用，上 SEM 觀察時必須先以 Pd 做 sputtering 30 秒，可得較佳之解析度。