



計畫名稱：含二氧六環之側鏈液晶聚合物之合成  
 計畫編號：NSC 89-2216-E-009-010  
 執行期限：88/8/1 ~ 89/7/31  
 計畫主持人：莊泮敏教授  
 執行機構：國立交通大學應用化學系

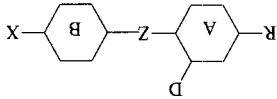
### 一、中文摘要

本論文成功合成出三系列含氟取代之反式二氧六環雙苯基乙炔液晶化合物。第一系列化合物為4'-(5-烷基-1,3-二氧六環-2-取代)-3,4,5-三氟雙苯基乙炔，實驗結果顯示，此系列化合物熔點範圍約在68.5~105°C之間，澄清點約在85~105°C之間，其中當烷基鏈為丙烷基時出現Nematic相，而碳鏈為戊烷基時，出現Smetic A相。

第二系列化合物命名為4'-(5-烷基-1,3-二氧六環-2-取代)-4-三氟甲雙苯基乙炔，其中在苯環4的位置接上一個強極性的三氟甲基(CF<sub>3</sub>)，結果顯示：此系列化合物之熔點範圍在86~157°C之間，澄清點範圍在143~181°C之間，熔點偏高原因可能是分子的極性較高的關係，此系列液晶化合物呈現Smetic相。為了能夠降低第二系列化合物的熔點，因此本研究設計了第三系列化合物將三氟甲基(CF<sub>3</sub>)接在末端苯環上3的位置，藉由破壞分子之對稱性，達到降低熔點的目標。此系列化合物命名為4'-(5-烷基-1,3-二氧六環-2-取代)-3-三氟甲雙苯基乙炔，結果顯示，此系列化合物熔點範圍在52~128°C之間，達到降低熔點的目標，然而，遺憾的是此系列化合物皆沒有呈現液晶相。

### 英文摘要

The goal of this study is aimed to synthesize three series of fluoro-substituted tolaré liquid crystals(LC), which contain *trans*-1,3-dioxane group. The first series of liquid crystals are named as 4'-(*trans*-5-alkyl-1,3-dioxan-2-yl)-3,4,5-trifluorotolanes which contain *trans*-1,3-dioxan-2-yl and trifluoro terminal groups. The fluorinated *trans*-1,3-dioxane based liquid crystals exhibit melting points ranging from 68.5 to 105°C, and clearing points ranging from 85 to 105°C. The one, with propyl terminal group, reveals nematic phase, while the other one, with pentyl



一般棒狀液晶分子的結構可被描述如下：

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

### 二、計畫緣由與目的

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

二、計畫緣由與目的

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

二、計畫緣由與目的

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

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

group), D為側向取代基(lateral

substitution)。

A, B通由環狀物所組成, 環愈多愈長其形成

液晶相的溫度愈高。而整個主幹, 或稱主軸上的共

振結構愈長, 其雙折射性也愈高。

側鏈基只常見的有:

(1). 烷基,  $C_nH_{2n+1}$

(2). 烷氧基,  $C_nH_{2n+1}O$

(3). 烯基,  $C_nH_{2n-1}$

(4). 烯氧基,  $C_nH_{2n-1}O$

側鏈基的長度及彈性(彎曲性), 對液晶分子的相

轉移溫度及液晶相的種類有很大的影響; 隨著碳鏈

的增加會漸漸由向列型液晶相趨向於層列型液晶

相。

連接基Z常見的有:

(1). 飽和的碳鏈, 如乙基( $-C_2H_4-$ )

(2). 酯基( $-COO-$ )

(3). 含雙鍵之不飽和基, 如 $-CH=CH-$ ,  $-N$

$=N-$ ,

$-CH=N-$

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

$-C \equiv C-$

末端基X常見放上一一些極性基, 如F, CF

$3$ ,  $CN$ ,  $NO_2$ 等, 它主要決定液晶分子的介電常

數(dielectric constant,  $\epsilon$ )及介電異向性

(dielectric anisotropy,  $\Delta\epsilon$ ), 而此兩項物性對

驅動電壓決定性的影響, 其關係式如下<sup>11</sup>:

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

其中 $V_{th}$ 為驅動液晶盒所需之電壓(threshold

voltage),  $K_{11}$ 為彈性係數(splay elastic

constant),  $\epsilon_0$ 為真空中之導電常數

(permittivity),  $\Delta\epsilon$ 為液晶材料之介電異方性

(dielectric anisotropy)。由此可知介電常數和

介電異向性越大, 驅動電壓越, 這才愈能符合液

晶顯示器的需要。

側向取代基D的作用在於破壞分子的側向作

用使排列的規則性下降, 降低液晶分子的熔點, 使

液晶溫度範圍加寬。

三、實驗方法

試藥

所有使用之試藥均購自Aldrich,

Lancaster, Janssen, TCI, Acros公司試藥級產

品, 一般皆未經純化提使用。所有使用之溶劑均購

自Fisher, 景明化工, 和聯工化學公司。其中 $LiAlH_4$

代表 Lithium Aluminium Hydride THF 代表

Tetrahydrofuran.

測試方法

1. 微差掃描卡計(Differential Scanning

Calorimeter; DSC).

2. 偏光顯微鏡(Optical Polarizing Microscope)

3. 色層分析(Chromatography)

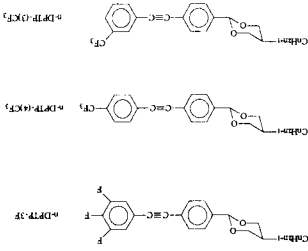
薄膜色層分析(thin layer chromatography, TLC)

4. 核磁共振光譜儀(NMR)

合成

本研究合成三系列含羧取代之反式-二氧六環

雙苯基乙炔之液晶化合物, 其結構如下:



為了方便起見分別將上述化合物命名為

n-DPTP-3F, n-DPTP-4CF<sub>3</sub>, n-DPTP-3CF<sub>3</sub>, 其中,

D代表反式-二氧六環, P代表苯環, T代表乙炔基,

3F代表末端苯環之3, 4, 5位置有三個氟原子取

代, -(4)CF<sub>3</sub>代表末端苯環上四的位置有三個甲

基取代, -(3)CF<sub>3</sub>代表末端苯環上3的位置有三個

甲烷基取代, n代表反式-二氧六環上烷基之碳數。

所有合成出的化合物, 其核磁共振光譜的化學位移

數據, 已列於第二章實驗部分, 每一系列擇一代表

性化合物之<sup>1</sup>H-NMR光譜圖分別列於圖3-1至圖

3-3。每一系列擇一代表性化合物之熱微差掃描卡

計圖(Differential Scanning Chromatography,

簡稱DSC。)列於圖3-4至圖3-6中。圖3-7至圖

3-9為其代表化合物之紋理圖。(由偏光顯微鏡,

Optical Polarizing Microscope, 觀察得到)。

四、結果與討論

化合物3a-c在合成步驟上皆是使用

Stephans-Castro所提之偶合反應進行, 實驗結果顯

示, 產率可達90%以上。在化合物4a-c合成方面,

本實驗曾經採用以下之方法: 以1,4-dioxane為溶

劑, 加入KOH(氫氧化鉀)以及化合物3a-c, 在

125°C之鹼性條件下反應4~5小時, 用水分管

(Dean-Stark trap)收集理論量的丙酮(acetone)

得到產物4a-c。然而產物4a-c之沸點與1,4-dioxane

相近, 因此在蒸餾分離的過程中不易將1,4-dioxane

4-DPTP-3F 的 DSC 圖譜，圖 3-7 為其具代表性的 OPM 的紋理圖，圖 3-10 n-DPTP-3F 之相轉移溫度隨長碳鏈烷基碳數變化之關係圖。歸納表 3-1，發現 2-DPTP-3F 並沒有出現液晶相，而 3-DPTP-3F 於 80°C 時則出現了 Nematic 相，直到 88°C 時變成等方性液體。由此結果可知將碳鏈適度增長，有助於液晶相的形成。至於化合物 4-DPTP-3F 則於 68.5°C 時出現 Smectic A 相；於 91°C 時出現 Nematic 相，而於 100°C 時形成等方性液體；化合物 5-DPTP-3F 於 71°C 時出現 Smectic A 相一直到 85°C 形成等方性液體，其間並沒有 Nematic 相的形成。而由表 3-2 可歸納出此系列融解熱焓值範圍在 3.8-6.1Kcal/mol 左右。推論第一系列化合物液晶相的形成順序由 Nematic 相到 Smectic 相乃是因為隨著長碳鏈碳數的增加導致液晶分子排列越來越整齊的緣故。此外，由圖 3-10 可以發現，隨著碳鏈的增長，化合物的熔點有降低的趨勢。第二系列化合物 n-DPTP-(4)CF<sub>3</sub> 之相轉移溫度及熱焓值詳列於表 3-3 及 3-5 中，圖 3-5 為其代表性的 3-DPTP-(4)CF<sub>3</sub> 的 DSC 圖譜，圖 3-8 為其具代表性的 OPM 的紋理圖，圖 3-11 表示 n-DPTP-(4)CF<sub>3</sub> 之相轉移溫度隨長碳鏈烷基碳數變化之關係圖。實驗結果發現，此系列化合物皆呈現 Smectic A 相，可能是因為末端基-CF<sub>3</sub> 為一強極性基，造成分子與分子於液晶相的時候排列得較為有秩序性；最後形成了 Smectic 相。此系列化合物熱焓值在 1.0-3.9 Kcal/mol 左右；熔點範圍從 105~161.9°C 則高出室溫許多，推測可能是因為此系列化合物並沒有側取代基 (lateral substituent) 來破壞分子之對稱性，使得分子間排列較為緊密，造成破壞化合物結晶態所需要的能量變得較大，進而使化合物的熔點升高。此系列液晶相範圍在長碳鏈烷基碳數為 4 的時候最大，達到 73°C；碳數為 6 的時候液晶相範圍最小，只有 11.6°C。此外，由圖 3-11 可以發現，長碳鏈碳數為 2-5 時，熔點出現奇偶效應。第三系列化合物 n-DPTP-(3)CF<sub>3</sub> 相轉移溫度及熱焓值詳列於表 3-5，3-6 中，圖 3-5 為其代表性的 6-DPTP-(3)CF<sub>3</sub> 的 DSC 圖譜，圖 3-8 為其具代表性的 OPM 的紋理圖，圖 3-12 為 n-DPTP-(3)CF<sub>3</sub> 之相轉移溫度隨長碳鏈烷基碳數變化之關係圖。由表 3-5 可見，此系列化合物並沒有出現任何液晶相，推測可能是因為第三系列並沒有末端基存在，使得分子與分子之間末端的引力減小；因此，第三系列並沒有液晶相產生。此系列之熔點範圍在 84.6~120.6°C 之間；圖 3-13 為第三系列與第二系列化合物之熔點

與產物分開，結果導致在進行下一步反應時 4a~c 的當量難以控制。因此，本研究決定採用 1996 年由俄國 A.G.Mal'kina 等所提供的合成法來合成化合物 4a~c (詳細步驟皆列於第二章實驗部分)，結果顯示，產率由之前的 25% 提升到 69% 左右。在合成化合物 n-DPTP-3F, n-DPTP-(4)CF<sub>3</sub>, n-DPTP-(3)CF<sub>3</sub> 方面，酸性條件的控制非常重要<sup>9</sup>，p-TSA 加入之測量若大於 2.5 當量，則反應會不完全；實驗結果顯示，p-TSA 劑量在 0.05 當量時，能使反應得到最高的產率。

合成化合物 n-DPTP-3F, n-DPTP-(4)CF<sub>3</sub>, n-DPTP-(3)CF<sub>3</sub> 會產生 cis, trans 異構物<sup>10</sup>，因此純化過程較複雜。首先，用快速色層分析法將 2-alkyl-1,3-propanediol 及 4-bromobenzaldehyde 與我們要的 2,5-substituted 1,3-dioxane 系列化合物分開，接著再用甲醇再結晶數次，始可得 trans 的異構物。(由於此反應屬於熱力學控制的反應，故反應完後會得到大部分 trans 的結構，少部分 cis 的結構，cis 異構物又對於甲醇的溶解度較好，因此可用甲醇多次再結晶將之除去。)

本研究利用 <sup>1</sup>H-NMR 光譜來判斷此三系列化合物 cis 及 trans 異構物之含量比；在光譜中六元環結構中的-PhCH(O) 有一個氫吸收單峰，cis form 及 trans form 的化學位移不同<sup>11</sup>，cis 為 5.58，trans 為 5.48，所以，只要 5.58 位置的單峰消失，我們就能確定得到的是純 trans 形式的構形，結構中，1,3-dioxane 被限制成椅式 (chair form) 環結構，因此環中 4, 6 軸位 (axial) 及赤道位 (equatorial) 取代的氫，在光譜中的吸收峰，除位置不同，峰形也不一樣，在此將進一步討論此現象。

六元飽和雜環位置 4, 6 軸位 (axial) 取代的氫，由於和位置 4, 6 赤道位 (equatorial) 取代的氫，由於與位置 4, 6 軸位的偶合常數 (~11.7 Hz) 和位置 5 軸位-CH-偶合常數不同，故圖譜為 doublet of doublet，而非與軸位氫一般為兩組 doublet 重疊成的 triplet，所以 δ 4.1~4.3 出現兩組 doublet 吸收峰。第一系列化合物 n-DPTP-3F 之 (DSC) 所測得的相轉移溫度及熱焓值詳列於表 3-1 及 3-2 中，圖 3-4 為其代表性的

CF<sub>3</sub>測取代基之導入雖然無法使第三系列化合物出現液晶相，但是卻能夠降低化合物的熔點。

### 五、參考資料：

1. Tonye, K.J., C.R.A.C.; 1987, "Thermotropic Liquid Crystals", Vol.22, edited by G.W.Gray (Wiley), p28.
2. V.Freedricksz and A.Molsley, 1976, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 37, 213
3. Peter J. Collings and Michail Hird, 1997, "Introduction to Liquid Crystals-Chemistry and Physics", (Taylor & Francis)
4. G.W. Gray and V.Zolina, 1993, *Trans. Faraday Soc.*, 29, 919
5. R. Eidsenschink, D.Erdmann, J. Krause and L. Pohl, 1977, *Angew. Chem.*, 89, 103; 1977, *Phys. Lett.*, 60, 421
6. 松本正一, 角田市良, 劉瑞詳譯, "液晶之基礎與應用", 民國85年
7. A.G. Mal'kina, L. Brandsma, S. F. Vasilevsky, B. A. Trofimov, 1996, *Synthesis*, 589
8. Chu Chuan Dong, Peter Styring, John W. Goodby and Lawrence K. M. Chan 1999, *J. Mater. Chem.*, 9, 1669
9. Shin-ichi Fukuzawa, Teruhisa Tsuchimoto, and Tamejiro Hiyama 1997, *J. Org. Chem.*, 62, 151
10. 呂(木宜)境, "分子結構對於聚合物形成旋光性層列液晶相之影響研究", 交大應用化學所碩士論文, 民國八十年
11. L. J. Yu and J. M. Wu, 1991, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 204, 37
12. Takatsu et al.: 1988, *U.S Patent* 4, 726, 910
13. 龍淑華, "含雙苯基雙乙炔及雙苯基乙炔液晶化合物之合成與研究", 國立交通大學應用化學所碩士論文, 民國八十二年

比較圖，可以發現第三系列化合物的熔點除了碳數為2及4外，其餘均較第二系列化合物為低；推測其原因應為第三系列之側取代-CF<sub>3</sub>基團在破壞液晶分子的對稱性及排列秩序性上影響很大，導致分子排列無法緊密，需要破壞化合物結晶狀態的能量降低，熔點因而下降。另外，由圖3-12可以發現，隨著碳數的增加，此系列化合物的熔點有逐漸下降的趨勢。而融解熱焓值方面，由表3-6可知在

2.5-6.3 Kcal/mol之間。第一系列n-DPTP-3F化合物熔點在68.5-105°C之間，澄清點在85-105°C之間，當化合物之長碳鏈碳數為2時沒有液晶相，碳數為3時，於80°C出現Nematic相，碳數為4時於68.5°C於出現Smectic A相，於91°C時出現Nematic相，碳數為5於71°C出現Smectic A相，推論此系列化合物液晶相的形成順序由Nematic相到Smectic相乃是因為隨著長碳鏈碳數的增長導致液晶分子排列越來越整齊的緣故。第二系列化合物n-DPTP-(4)CF<sub>3</sub>，熔點在105-161°C之間，澄清點在140.1-178°C之間，此系列化合物因為含有強極性之-CF<sub>3</sub>末端基，會使分子間作用力增大，因此需要較高的能量才能熔解，此系列化合物之熔點較第一系列及第三系列為高。而分子在液晶相時，由於極性高、排列較有秩序性；所以全部形成Smectic相。第三系列化合物n-DPTP-(3)CF<sub>3</sub>全系列沒有液晶相，然而在熔點在85-128°C間卻較第一系列低了許多，推測原因是：由於-CF<sub>3</sub>基團於化合物末端苯環3的位置側取代，造成化合物分子與分子間排列較不規則，熔點因而下降，且由於側取代的關係，分子與分子之間距離較大，相互間作用力下降，因此無法存在液晶相。總結本研究所以合成出三系列化合物之性質，歸納出以下幾點結論：

1. 本研究成功合成三系列含反式-1,3-二氫六環及氟取代之雙苯基乙炔液晶化合物。
2. 本研究所合成之DPTP系列化合物，其熔點較本論文所附之PTTP系列化合物為低，驗證往分子主軸上導入一柔軟核心基的確能夠降低液晶化合物的熔點。
3. 本研究於反式-1,3-二氧六環雙苯基乙炔結構下增加末端苯環F原子的取代數能夠降低液晶化合物的熔點。
4. 反式-1,3-二氧六環雙苯基乙炔結構下，末端苯環4取代的位置若由F原子置換為更高極性的CF<sub>3</sub>基團，則熔點會上升。(極性:F, CF<sub>3</sub>=1, 1.4debye, 2.4debye)<sup>13</sup>。

