

國立交通大學

照明與能源光電研究所

碩士論文

含氯彎曲型結構混摻藍相液晶材料之
合成與應用

Synthesis and Applications of Chlorine-Substituted Bent-Core
Structures for Double- component Blue Phase Liquid Crystals

研究生：翁瑋廷

指導教授：林宏洲 教授

蘇海清 教授

中華民國一百年九月

含氯彎曲型結構混摻藍相液晶材料合成與應用

Synthesis and Applications of Chlorine-Substituted Bent-Core Structures for Double- component Blue Phase Liquid Crystals

研究生：翁瑋廷

Student : Wei-Ting Weng

指導教授：林宏洲

Advisor : Hong-Cheu Lin

蘇海清

Hai-Ching Su



A Thesis

Submitted to Institute of Lighting and Energy Photonics

College of Photonics

National Chiao Tung University

In partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master

In Institute of Lighting and Energy Photonics

September 2011

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國一百年九月

含氟彎曲型結構混摻藍相液晶材料之合成與應用

學生：翁瑋廷

指導教授：林宏洲、蘇海清 教授

國立交通大學照明與能源光電研究所碩士班

摘要

本論文合成出一系列氟取代的香蕉型分子，系列一為單取代及雙取代中心之香蕉型分子結構，其中碳鏈軟段部分為七碳、九碳及十碳，以討論碳數不同，對於產生藍相的關係。並將其分別命名為 C_7ClC_7 、 $C_7Cl_2C_7$ 、 C_9ClC_9 、 $C_9Cl_2C_9$ 、 $C_{10}ClC_{10}$ 。相較於系列一結構，系列二結構在側邊的硬段上加入氟官能基，並且在碳鏈軟段上加入對掌中心，並將其分別命名為 C_7ClFC_7 、 $C_7ClFC_7^*$ 、 $C_7Cl_2FC_7$ 、 $C_7Cl_2FC_7^*$ 。本實驗利用混摻的方式將系列一的化合物 C_7ClC_7 、 $C_7Cl_2C_7$ 、 C_9ClC_9 、 $C_9Cl_2C_9$ 、 $C_{10}ClC_{10}$ 與實驗室自行開發出的系列三 chiral dopant ISO-F、ISO-F* 進行混摻，混摻結果可發現由 C_9ClC_9 與 ISO-F* 的混摻系統誘導出藍相液晶的性質最佳，藍相溫寬可達 10 度。系列二方面，雖然我們導入對掌性中心與含氟的側向官能基，但並無順利誘導出藍相液晶的性質。這些香蕉型分子，我們利用 DSC、POM、UV-Visible、NMR、EA、MASS 來進行驗證分析其物性及化性。

關鍵字：香蕉型液晶，藍相

Synthesis and Applications of Chlorine-Substituted Bent-Core Structures for Double- component Blue Phase Liquid Crystals

Student : Wei-Ting Weng

Advisor : Dr. Hong-Cheu Lin

Dr. Hai-Ching Su

Institute of Lighting and Energy Photonics

National Chiao Tung University

Abstract

This paper synthesized a series of chlorine-substituted bent-core molecules, the first series are uni- and di- Chlorine-Substituted Bent-Core Structures ° Alkyl chain are 7 carbon,9 carbon,10 carbon ° We discuss the effects of different carbon numbers for blue-phase relationship. And were named C_7ClC_7 , $C_7Cl_2C_7$, C_9ClC_9 , $C_9Cl_2C_9$, $C_{10}ClC_{10}$. Structure compared to series one, series two structures on the side of the hard segment by adding fluorine functional groups, and the soft segment in the carbon chain to add a chiral center, and named C_7ClFC_7 , $C_7ClFC_7^*$, $C_7Cl_2FC_7$, $C_7Cl_2FC_7^*$. In this study, blended series of one way the compounds C_7ClC_7 , $C_7Cl_2C_7$, C_9ClC_9 , $C_9Cl_2C_9$, $C_{10}ClC_{10}$ with laboratory developed chiral dopant ISO-F, ISO-F *, blended results can be found by the C_9ClC_9 and ISO-F * the system blends the blue phase liquid crystal induced by

the nature of the best, wide-temperature blue phase up to 10 degrees.

Series two, although we import fluorinated chiral center and lateral functional groups, but not smooth out the blue phase liquid crystal induced by the nature. These bent-core molecules, we use the DSC, POM, UV-Visible, NMR, EA, MASS analysis to verify its physical and chemical properties

Keywords: bent-core liquid crystal, blue phase



致謝

首先要謝謝指導教授林宏洲老師及蘇海清老師在碩班兩年的日子裡對我的照顧及指導，讓我在求學過程中獲益匪淺。也感謝趙如蘋老師、賴重光老師擔任我的口試委員，使得論文更加完備。

實驗室的夥伴們，首先感謝博仁學長不分日夜的細心教導和訓練，陪我做實驗看日出。也要感謝各位學長姐，阿之、威宏、曉萍、彥興、奕宏、癡癡、老魏、BOBO、怡婷、阿沛妹，還有同學們三刀、龍哥、明修、奇維，以及學弟妹，少女時代、TANK、德正、李涵，有你們的陪伴讓我在實驗室過得更歡樂。

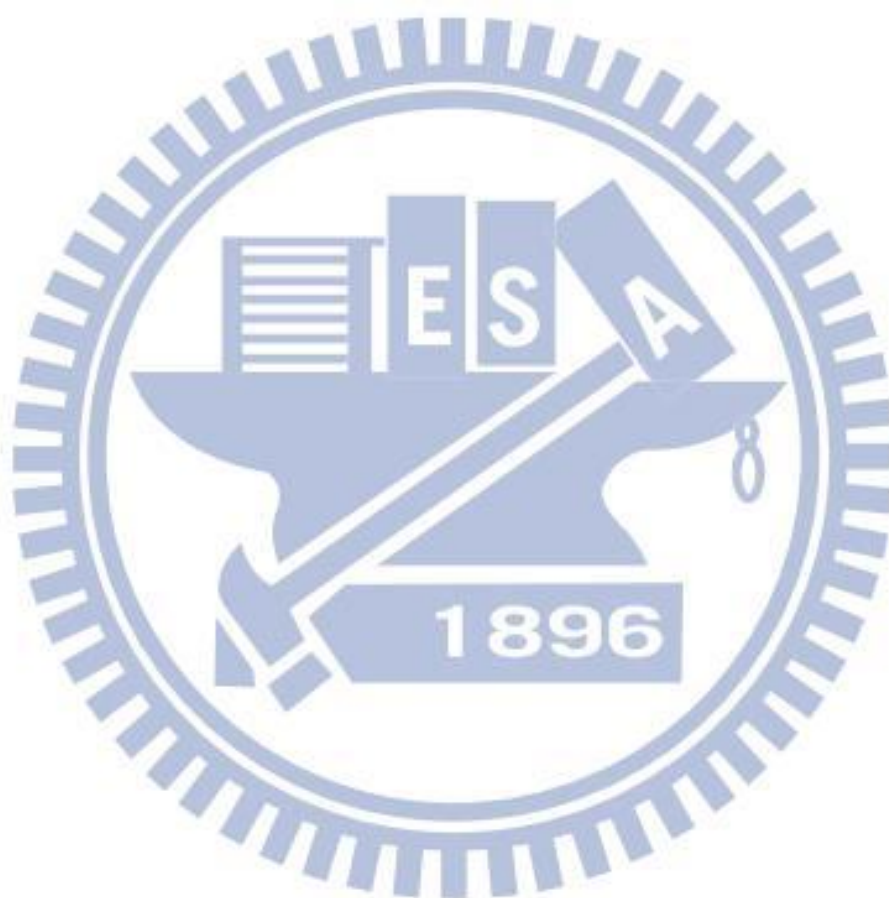
也要特別感謝光電學院的院長及老師們對我們的用心，當然還有最貼心的系辦小姐慧敏哥，戰友們阿澤、小王子、剛剛、等所有第一屆一起在台南拓荒的麻吉們，有你們的陪伴讓我度過了難忘的一年。

最後謝謝家人以及女朋友對我的支持鼓勵，有你們的打氣，我無所畏懼!!!

目錄

摘要.....	I
第一章 緒論.....	1
1-1 前言.....	2
1-2 液晶簡介.....	3
1-2-1 液晶的發現.....	3
1-2-2 液晶的分類.....	3
1-2-3 液晶性質.....	6
1-2-4 液晶相的鑑定方法.....	7
1-3 香蕉型液晶.....	11
1-3-1 香蕉型液晶簡介.....	11
1-3-2 香蕉型液晶分子設計.....	15
1-4 藍相液晶.....	16
1-4-1 藍相液晶簡介.....	16
1-4-2 藍相液晶分子設計.....	19
1-4-3 T 型藍相液晶分子.....	19
1-4-4 聯萘藍相液晶分子.....	20
1-4-5 超分子藍相液晶分子.....	21
1-4-6 香蕉型藍相液晶分子.....	22
1-5 研究動機與方向.....	25
第二章 實驗部分.....	29
2-1 實驗藥品.....	30
2-2 實驗儀器.....	33
2-3 合成流程.....	38
2-4 合成步驟.....	45
2-5 摻雜流程.....	73
2-6 液晶元件製作流程.....	73
2-7 光電量測.....	74
第三章 結果與討論.....	75
3-1 彎曲型分子系列一.....	76
3-1-1 POM 及 DSC 觀測.....	77
3-1-2 系列一綜合比較.....	82
3-2 彎曲型分子系列二.....	83
3-2-1 POM 及 DSC 觀測.....	84
3-2-2 系列二綜合比較.....	86
3-3 彎曲型分子系列一混摻掌性分子之探討.....	87
3-3-1 系列一混摻比例表.....	88

3-3-2 系列一混摻結果討論.....	91
3-4 UV 光譜量測.....	92
3-5 光電量測.....	93
第四章 結論與未來展望.....	95
參考文獻.....	98
附錄.....	101



圖目錄

Fig.1-1. 1 CHIMEI 55 吋 3D LED 液晶電視.....	2
Fig.1-2-4. 1 偏光顯微鏡設計圖及其原理	8
Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖.....	10
Fig.1-3-1.1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式	12
Fig.1-3-1.2 彎曲型液晶分子基本結構.....	12
Fig.1-3-1.3 香蕉型液晶分子之構型與其示意圖.....	14
Fig.1-3-1.4 香蕉型分子堆疊基本行為.....	14
Fig.1-3-1.5 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向.....	14
Fig.1-3-2.1 彎曲分子的基本架構	15
Fig. 1-4-1.1 藍相紋理圖.....	16
Fig. 1-4-1.2 藍相液晶分子於同一層中的排列方式.....	17
Fig. 1-4-1.3 狹窄的藍相溫度範圍.....	18
Fig.1-4-3.11 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子.....	19
Fig.1-4-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子	20
Fig.1-4-4.2 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子.....	20
Fig.1-4-5.1 具有藍相液晶的超分子結構.....	21
Fig.1-4-6.1 單一成分香蕉型藍相液晶之結構及溫度	22
Fig.1-4-6.2 Compound 混摻 BDH1281 具有 BP I.....	23
Fig.1-4-6.3 CIPbis10BB 混摻 BDH1281 可得到 BP III.....	23
Fig.1-4-6.4 香蕉型液晶混摻 BDH1281 可得到 BP III.....	24
Fig.1-5.1 系列一之分子結構.....	26
Fig.1-5.2 系列二之分子結構.....	27
Fig.1-5.3 系列三之分子結構.....	28
Fig.3-1-1.1 C ₇ ClC ₇ 之 DSC 量測圖.....	77
Fig.3-1-1.2 C ₇ Cl ₂ C ₇ 之 DSC 量測圖	78
Fig.3-1-1.3 C ₇ Cl ₂ C ₇ 在 120°C 的 POM	78
Fig.3-1-1.4 C ₉ ClC ₉ 之 DSC 量測圖	79
Fig.3-1-1.5 C ₉ ClC ₉ 在 81°C 的 POM.....	79
Fig.3-1-1.6 C ₉ Cl ₂ C ₉ 之 DSC 量測圖	80
Fig.3-1-1.7 C ₉ Cl ₂ C ₉ 在 112°C 的 POM.....	80
Fig.3-1-1.8 C ₁₀ ClC ₁₀ 之 DSC 量測圖.....	81

Fig.3-1-1.9C ₁₀ ClC ₁₀ 在 62°C 及的 80°C 的 POM.....	81
Fig.3-1-2.1 系列一液晶分子的溫寬比較圖	82
Fig.3-2-1.1 C ₇ ClFC ₇ 之 DSC 量測圖.....	84
Fig.3-2-1.2 C ₇ ClFC ₇ 在 78°C 的 POM.....	84
Fig.3-2-1.3 C ₇ Cl ₂ FC ₇ 之 DSC 量測圖.....	85
Fig.3-2-1.4C ₇ Cl ₂ FC ₇ 在 114°C 的 POM	85
Fig.3-2-2.1 系列二液晶分子的溫寬比較圖.....	86
Fig.3-3-2 1 C ₉ ClC ₉ /ISO-F* 5%	91
Fig.3-4.1C ₉ ClC ₉ /ISO-F* 5% 之 UV 光譜.....	92
Fig.3-5.1BPIII 液晶相在不同電壓光強度變化之偏光顯微鏡圖.....	94

表目錄

Table.1-2-2.1 液晶的分類.....	5
Table.2-1.1 實驗藥品.....	31
Table.2-1.2 實驗溶劑.....	32
Table.3-3-1.1 C ₇ ClC ₇ 混摻 ISO-F& ISO-F*之比例.....	88
Table.3-3-1.2 C ₇ Cl ₂ C ₇ 混摻 ISO-F& ISO-F*之比例.....	89
Table.3-3-1.3 C ₉ ClC ₉ 混摻 ISO-F& ISO-F*之比例.....	89
Table.3-3-1.4 C ₉ Cl ₂ C ₉ 混摻 ISO-F& ISO-F*之比例.....	90
Table.3-3-1.5 C ₁₀ ClC ₁₀ 混摻 ISO-F& ISO-F*之比例.....	90

第一章 緒論



1-1 前言

進入 21 世紀，以 TFT LCD 為代表的平板顯示產業發展迅速。液晶顯示器已經取代 CRT，成為數位時代影像顯示的代表。從大尺寸的家用電視、大型看板，中尺寸的桌上型電腦、筆記型電腦，到小尺寸的手機、攝影機、數位相機。相較於傳統 CRT 顯示器，液晶顯示器具備輕薄、省電、高畫質、無輻射、壽命長等等的優點。而放眼未來，液晶顯示器產品的發展趨勢為，增大畫面尺寸、增加視角、提高應答速度、擴大開口率、高畫質，因此開發更新穎的液晶材料是必然的趨勢。

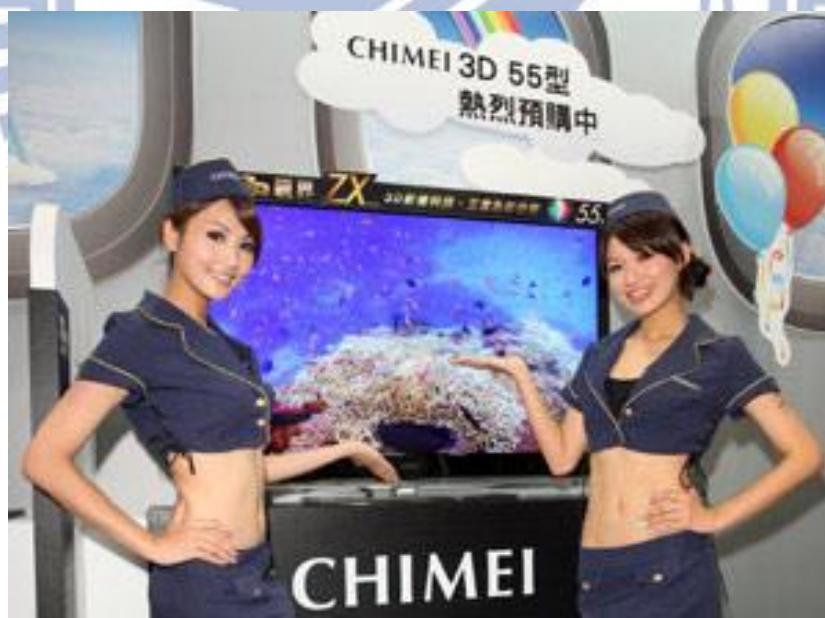


Fig.1-1. 1 CHIMEI 55 吋 3D LED 液晶電視

1-2 液晶簡介

1-2-1 液晶的發現

一般物質在三態(固態、液態、氣態)間的變化都是單一過程的相變化，而液晶是一種在結晶性固體相變至等向性液體過程中有一個或多個相變過程的物質。液晶的發現是在西元 1888 年奧地利的植物學家 Friedrich Reinitzer。隔年，德國物理學家 O. Lehmann 在偏光顯微鏡下發現，此黏稠之半流動性白濁液體化合物具有異方性結晶所特有的雙折射率 (birefringence) 之光學性質，即光學異向性 (optical anisotropic)，故將這種似晶體的液體命名為液晶。

1-2-2 液晶的分類

液晶可依形成方式、分子排列形態、分子量大小等給予分門別類。

(1) 形成方式分類：

(a) 熱向形液晶：

藉由加熱液晶物質至某一溫度，形成液晶相，而此液晶相可存在於某個溫度範圍內。

(b) 液向性液晶：

將液晶物質加入某一溶劑中，當濃度增加至某一範圍時，溶液

的黏度會驟降，形成液晶相，而此液晶相可存於某個濃度範圍內。

(2) 分子排列形態：

(a) 向列型：

僅具一維的分子排列秩序（One dimensional order）黏度小、易流動，是最接近等向性液體的中間相。

(b) 層列型：

具二維的分子排列秩序，分子間呈現層狀的排列，根據層內分子的不同排列又可細分為 SmA ~ SmK 等 11 種層列相，字母順序依發現先後次序而命名，其中最常見的是 SmA 及 SmC。

(c) 膽固醇型：

由於第一個發現此螺旋排列結構的液晶是膽固醇安息香酸酯的衍生物，故稱此相為膽固醇相。由多層向列型液晶堆積而成，由於含旋光中心而使得各層分子的長軸方向漸次相差某一角度而呈螺旋狀。

(d) 藍相液晶：

在由 Isotropic phase 進入 Cholesteric phase 時，藉由緩慢降溫可以發現藍相液晶的存在，此項的光學紋理圖類似於彩色的血小板。藍相液晶又可依照液晶像溫度高低而有三種類型，分別是 BP III、BP II、BP I。以光學紋理圖區分的話，BP III 類似於“fog phase”或“fog blue”，這是因為 BP III 比較接近 Isotropic

phase 的 amorphous 。

BPI、BPII 則比較接近於像是血小板的結構，只是差別在於分子排列的不同。BPI 是屬於“body centered cubic”的排列，而 BPII 則是屬於“simple cubic”的排列。那麼 BPI 持續降溫的話，它的結構會由原本的 double twist 轉變成 single twist，也就是我們熟悉的 Chiral Nematic 或是 Cholesteric 。

形成方式	熱向型 (Thermotropic) 液晶
	液向型 (Lyotropic) 液晶
分子排列形態	向列型 (Nematic) 液晶
	層列型 (Smectic) 液晶
	膽固醇型 (Cholesteric) 液晶
	藍相 (Blue) 液晶
分子量大小	高分子
	小分子

Table. 1-2-2.1 液晶的分類

1-2-3 液晶性質

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)：

液晶分子在外加電場影響下，使分子中極性較大之部分會受誘導而產生一種感應偶極矩，此時分子主軸方向與感應偶極矩方向有很大之關係，分子一般含有極性較大之末端基，加上其電子結構上，都是 σ 鍵或 π 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)。液晶分子介電異向性定義為平行與垂直方向的介電常數之差，表示方法為： $\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ 。 $\Delta\epsilon$ 正負值決定分子排列方向： $\Delta\epsilon > 0$ 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，也會受磁場影響。當外加電場或磁場除去之後分子會漸漸恢復原本的排列，所需的時間就稱為應答時間 (Response time)。此時間之長短與液晶分子結構及液晶之厚度有關。

(3) 黏滯性：

這是一種能量的擴散，影響液晶分子之轉動速度與應答時間，黏性小者反應快，黏滯性取決於分子活化能、溫度及分子間吸引力，分子結構或分子量越大黏性越高。

(4) 曲彈性：

影響起始電壓及應答時間，彈性常數越大，起始電壓越大，反應時間也加快。彈性常數由分子構形及溫度所決定，溫度上升時彈性常數會迅速下降。

(5) 雙折射 (Birefringence)：

當一束非極化光通過一異向性介質時，會形成二束折射光，其中一束折射光遵守基本折射定(Snell's Law) 稱為 Ordinary light 簡稱 O-ray，另一束光則稱為 extraordinary light 簡稱 E-ray，此種現象即稱為雙折射，以 Δn 表示。當光進入液晶材料中時，光的偏振方向與液晶光軸垂直者，為 O-ray 其折射率為 n_o ；與液晶光軸平行者稱為 e-ray，其折射率為 n_e 。因此液晶之雙折射率可以 $\Delta n = n_{//} - n_{\perp} = n_e - n_o$ 來表示之。 $\Delta n > 0$ 者稱為光學正性； $\Delta n < 0$ 稱為光學負性。

1-2-4 液晶相的鑑定方法

向列型和掌性向列型液晶黏度較低且較易顯現其特性，在鑑定上較容易觀察，而層列型液晶因層與層之間分子排列分布不同會有不同的液晶相，且有些排列的差別只有些許的不同，因此較難鑑定。一般鑑定液晶相的方法大致有以下四種^[4]。

(1) 微差掃描熱分析 (Differential scanning calorimeter DSC)：

熱向型液晶受溫度的改變會產生相變化，因此測量熱焓的變

化即可得知相轉移發生的溫度。微差掃描熱分析是將試樣與參考物一同放置於加熱平台上，供以相同的熱源，測量輸入到試樣和參考物的功率差與溫度的關係。當樣品產生變化時，儀器可偵測其與參考物有不同的熱焓值變化。這個方法可偵測出液晶的相變化溫度與溫寬，但若判斷該液晶相的種類則須配合偏光顯微鏡 (POM) 的鑑定才能得知。

(2) 偏光顯微鏡 (Polarizing optical microscope ; POM) :

將液晶樣品置於兩玻璃片間，經由控溫裝置加熱或冷卻玻璃基板，放置於搭載偏光片的光學顯微鏡下，兩片偏光片(一稱為 Polarizer ，一稱為 Analyzer) 的偏光角度差通常調為 90 度，由 Fig. 1-2-4.1 可以大概得知偏光顯微鏡的設計及原理：

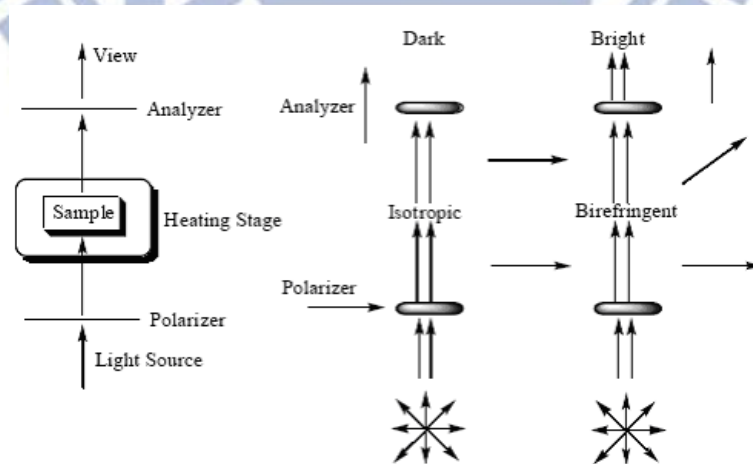


Fig.1-2-4. 1 偏光顯微鏡設計圖及其原理

由上圖可得知在交叉偏光的兩片偏光片中，試樣若是處於等向性

的澄清相時，此時光無法透過，這是因為光源向量的方向是垂直於光行進的方向且是各方向皆有，當光通過 polarizer 後，將會使光的向量偏向（光僅能讓左右方向的分量通過）。此道偏光通過等向性液體後，光的向量仍維持原來的方向，再通過 analyzer 時，因兩片偏光片相差 90 度（光僅能讓上下方向的分量通過），故此道偏光無法透過 analyzer 到達目鏡，所以看到的是一片黑暗；反之，試樣若具有雙折射性，光則可通過而呈現某種光學紋理。

(3) 互溶性測試 (Mutual miscibility tests) :

當無法判定液晶相的種類時，可將此未知試樣與臆測含此種相的參考物同時置於玻片上加熱進行互溶性測試，以 POM 觀察當達到適當溫度時未知試樣與參考物的相是否相溶，即可得知是否為同一種相。此法對於分辨小分子液晶的中間相是非常有效的方法，且對低規則性液晶高分子，如：向列型、SmA 與 SmC 較為有效。

(4) PXR (Powder X-ray diffractometer) :

可以對液晶相分子 3-D 排列的進一步資料，粉末 X-ray 繞射儀是必備的工具，尤其對層列型液晶而言，如 SmA 相為所有層列液晶相中最不規則者，因其層內分子結構並不具有規則性排列，故其 X-ray 繞射圖只在小角度區域顯現層列結構的繞射峰，而大角度的區

域則為分散的繞射峰。除此之外，因 SmC 是 SmA 的傾斜液晶相，因此可利用變溫 X-ray 繞射儀測量其液晶層厚度(d-spacing)與溫度是否有相依性，而決定是否為 SmC 相；若為 SmC 相，配合液晶分子的理論長度，就可約略計算出該 SmC 相其傾斜角度。如 Fig. 1-2-4.2^[5]

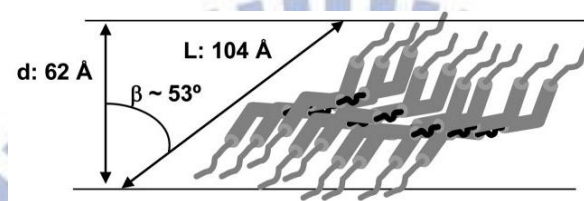


Fig.1-2-4.2 分子在層內傾斜之角度示意圖

1-3 香蕉型液晶

1-3-1 香蕉型液晶簡介

『香蕉型液晶』為一種具有彎曲型硬段的液晶結構，因其外型狀似香蕉而命名之，又可稱為彎曲型液晶（Banana-shaped or Bent-core LC），其液晶相之命名則取首字母 B，分別為 B₁、B₂.....B₈，包含了如盤狀堆疊（Column arrangement）、層狀堆疊（Smectic arrangement）與三維結構螺旋堆疊（3D dimension arrangement）等分子堆疊形式，如 Fig. 1-3-1.1 所示，各相之間區別乃依光學紋理及 X 光繞射為基礎^[6-7]；其各相結構模擬如 Fig. 1-3-1.2 所示，B₁ 相為管柱狀堆疊（Column stacking），B₄ 相層與層間為扭轉結構，故稱 TGB（Twistef grain boundary），其餘液晶相為薄層狀（Lamellar）結構。

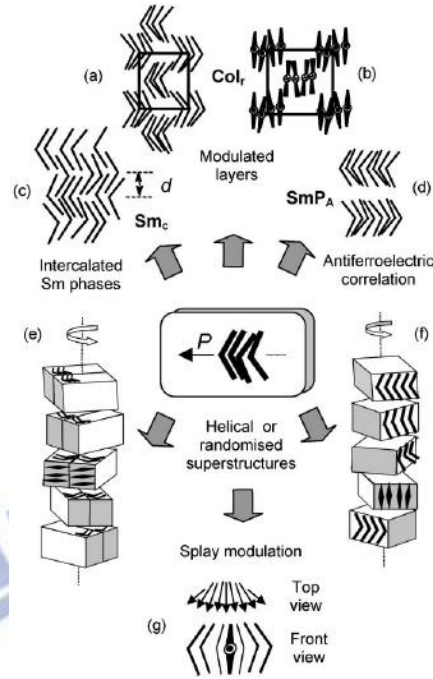


Fig.1-3-1.1 盤狀堆疊、層狀堆疊與三維結構螺旋堆疊形式

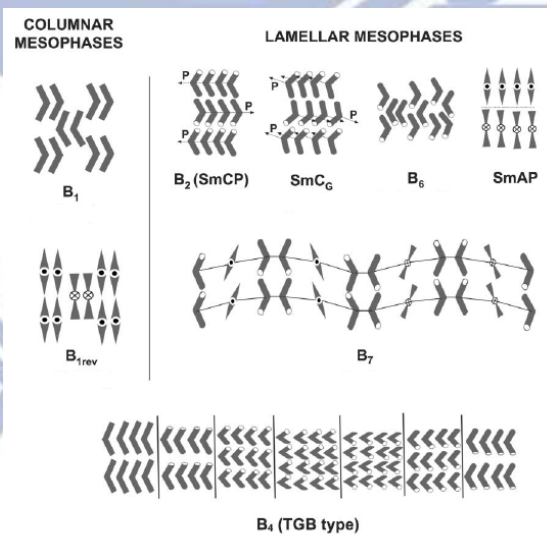


Fig.1-3-1.2 彎曲型液晶分子基本結構

過去都認為具有鐵電性質的液晶分子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) , 然而在 1996 年 Niori 等人^[8]報導一具有鐵電行為但不具旋光性的彎曲

型分子，卻有對掌性質（chirality）或自發極化性質（spontaneous polarization）的鐵電液晶材料，此偉大的發現打破了過去鐵電性質必須具有對掌中心的舊有觀念。

香蕉型液晶具備鐵電行為的原因在於其分子彎曲構形會造成層列相產生極性秩序（polar order）及分子間緊密地堆疊限制了分子旋轉進而造成新型態液晶相的生成。

不含旋光中心的彎曲型鐵電液晶，那其對掌特性與鐵電性質的原因在於此類的液晶結構除了擁有彎曲硬端外，連接分子苯環的連接基為極性的官能基，以單一分子而言，含酯基連結彎曲型的液晶分子具有朝分子中心方向的總和偶極極性向量，如 Fig. 1-3-1.3 所示，因分子彎曲構型與特殊的偶極距，宏觀來看，彎曲分子會以相同方向的方式做分子堆疊排列，如 Fig. 1-3-1.4 所示，進而產生層與層之間引導出的極化秩序（polar order），這樣的極化秩序在層與層間可能相同或者相反，因此產生了鐵電或反鐵電的性質差異。

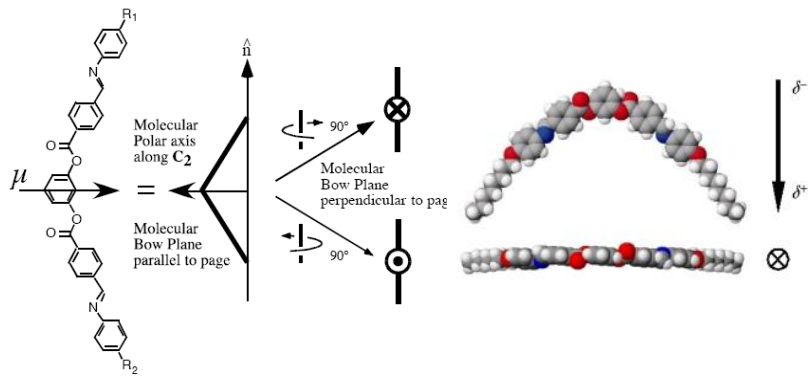


Fig.1-3-1.3 香蕉型液晶分子之構型與其示意圖

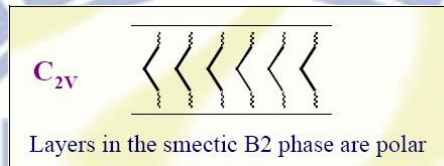


Fig.1-3-1.4 香蕉型分子堆疊基本行為

同時再搭配上分子傾斜方向不同，如 Fig. 1-3-1.5^[9] 所示，藉由分子極性方向差異 (dipole direction) 與分子傾斜方向的差異 (tilted direction) 造成了對掌性質 (chirality)，因此，含極性官能基的彎曲型液晶分子即使不具備旋光中心官能基還是可以誘導出對掌性質的特性^[10]。

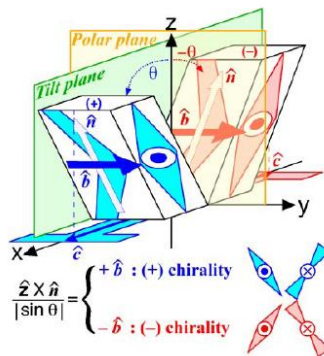


Fig.1-3-1.5 對掌性質的誘發點：分子傾斜方向與偶極方向

1-3-2 香蕉型液晶分子設計

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 Fig.1-3-2.1 所示。

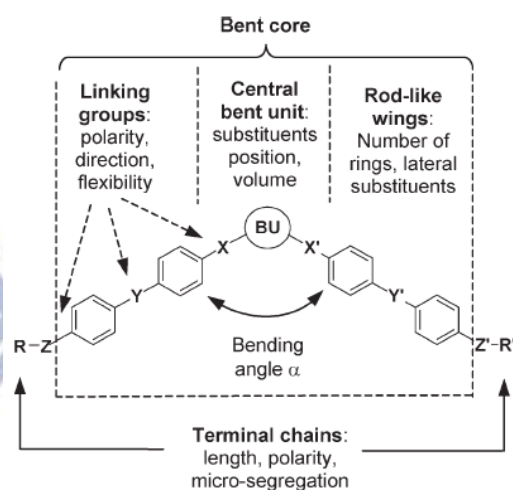


Fig.1-3-2.1 彎曲分子的基本架構

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° ，一般常見連接基有酯基、Schiff 鹼基、雙鍵、單鍵、 CH_2O 、 COS 或 $\text{N}=\text{N}$ 等。
4. Terminal chains：末端軟鏈段所在，其長度決定液晶相結構。

1-4 藍相液晶

1-4-1 藍相液晶簡介

藍相 (Blue phase) 液晶為一個自組裝的三維光子晶體結構，存在於膽固醇相 (Cholesteric) 與澄清相 (Isotropic phase) 間一個很狹窄的溫度範圍 (約 $0.5 \sim 2 \text{ }^{\circ}\text{C}$)，藍相紋理圖如 Fig. 1-4-1.1^[11-23] 所示。



Fig. 1-4-1.1 藍相紋理圖

藍相液晶的溫度區間大致上是介於等方向液體 (Isotropic state) 與膽固醇相 (Chiral nematic phase) 之間，分子由於導入了含有旋光對掌中心 (Chiral center) 的官能基，於膽固醇相堆疊中，從中心主軸分子垂直排列開始往外延伸其旋轉排列，而越往外延伸的分子會做螺旋扭轉直到最外圍的 45° 為止 (再往外延伸旋轉便失去安定性)，從垂直中心向四週圍旋轉排列後形成一個圓柱形 (Cylinder) 排列如 Fig. 1-4-1.2 圓柱之上視圖及側視圖，其圓柱形直徑為 $1/4$ 個螺距

(pitch/4 or P/4)，而這樣的圓柱也會以不同方式堆疊，形成自我交錯，於圓柱排列中的交錯銜接點產生晶格缺陷。

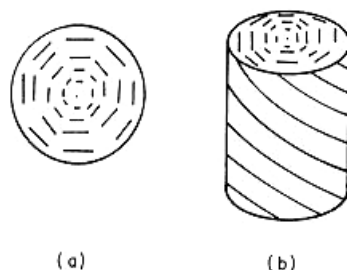


Fig. 1-4-1.2 藍相液晶分子於同一層中的排列方式

(a) 圓柱之上視圖，(b) 圓柱之側視圖

這樣的晶格缺陷點會形成立方體 (cubic) 的堆疊排列，可將藍相液晶形態分成三種，分別分為：BP I、II 和 BP III，如 Fig. 1-4-1.3 所示。相較於其它旋光物，藍相最獨特的是具有流體晶格特徵 (Fluid Lattice)：其中 BP I、II 具立方體對稱；BP I 為體心立方結構 (Body-Centered Cubic; BCC)、BP II 則為簡單立方結構 (Simple Cubic; SC)，BP 晶格週期很小，大都在可見光範圍；BP III 則為等向性 (Amorphous, Isotropic)，又稱霧相 (Fog Phase)，無晶格特性如 Fig. 1-4-1.4 所示。

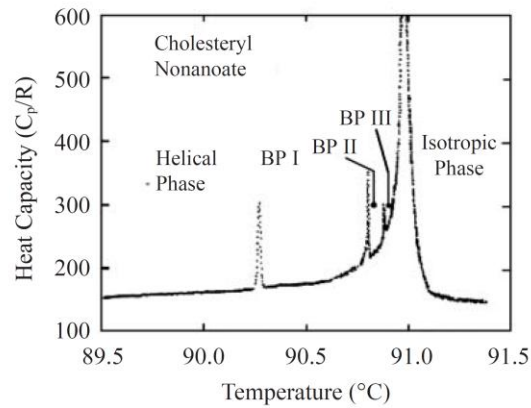


Fig. 1-4-1.3 狹窄的藍相溫度範圍

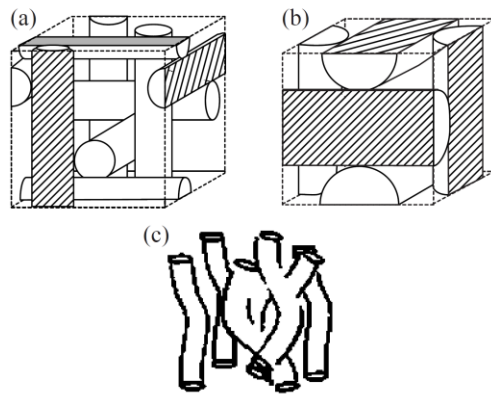


Fig. 1-4-1.1 (a) BPI、(b) BP II 的晶格結構

因為藍相的自組裝三維週期結構，且晶格週期大小約數百奈米，所以具有可見光 Bragg 反射的特性。一直以來，藍相的電場效應一直引起眾人的興趣。在電場的影響下，會改變的包括晶格或分子的指向改變、晶格的變形、相轉換等。除此之外，藉由電場引導出藍相雙折射性的效應，也在最近被廣泛的討論。使用藍相模態的顯示器跟目前的液晶顯示器相比，具有不需要配向膜以及超高速的反應時間等優點。

1-4-2 藍相液晶分子設計

在文獻的搜尋中我們可發現，要具有藍相的液晶分子大致上都具備幾個結構上的要素：(1) 有芳香環的硬端、(2) 旋光中心之軟端結構、(3) 側向極性等要素。在分子組成上，有單分子結構、雙分子(兩硬段中間以軟段相連)結構、或添加摻雜體 (chiral dopant) 等多樣化的結構產生。

1-4-3 T 型藍相液晶分子

近幾年來，由日本Yoshizawa團隊的研究中，開發出多種 T 型 (T-shaped) 的藍相液晶分子，如圖 Fig. 1-3-3.1 所示，這系列的T型分子中(單一成份中)最寬廣的藍相溫度範圍約 13 度^[24]。

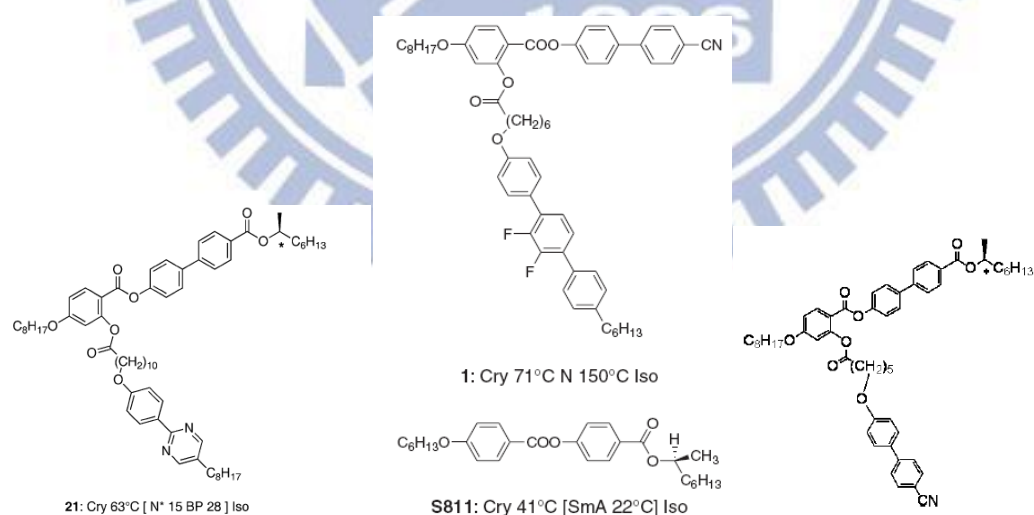


Fig.1-4-3.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的 T 型藍相液晶分子

1-4-4 聯萘藍相液晶分子

在日本 Yoshizawa 團隊的研究中，利用聯萘的結構，如 Fig.1-4-4.1 和 Fig. 1-4-4.2 所示，開發出最寬廣的藍相溫寬約為 30 度^[25-26](單一成份中)。

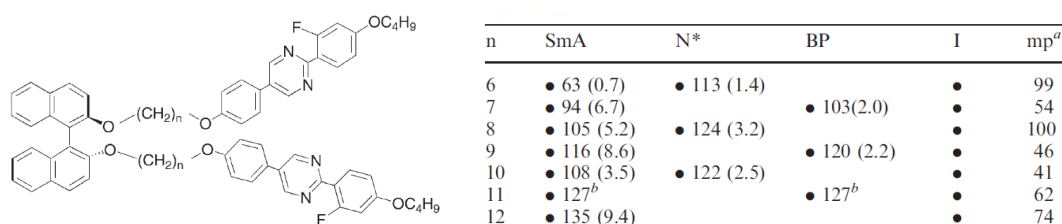


Fig.1-4-4.1 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子

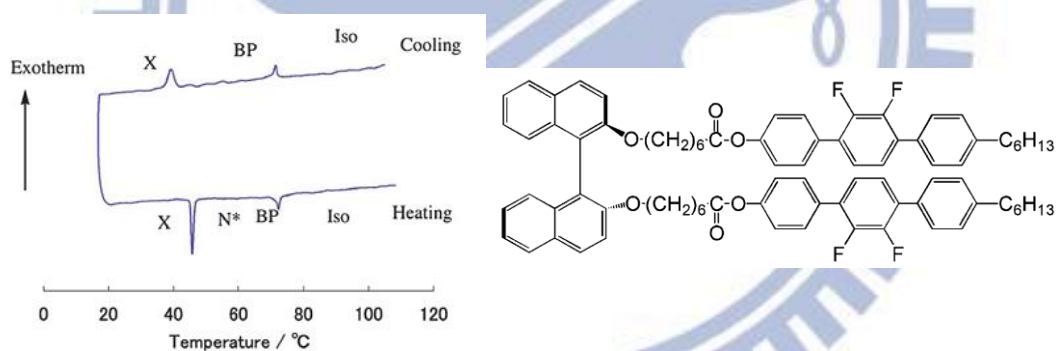


Fig.1-4-4.2 由 Yoshizawa 團隊開發出來的聯萘藍相液晶分子

1-4-5 超分子藍相液晶分子

超分子而言，由 Huai Yang 團隊所開發出的含旋光中心及側向極性羧的苯環酸分子^[27]，因其可以自身之氫鍵產生雙分子（dimer）結構當作旋光摻雜體（chiral dopant），再與具有 pyridyl 官能基分子以氫鍵方式組成不對稱的超分子結構，而當其 chiral dopant 與不對稱的超分子結構比例約 2:1 時，可以達到最寬廣的藍相液晶相溫度範圍，約為 23 度，如 Fig. 1-4-5.1 所示。即使以添加 S811 旋光摻雜體（chiral dopant）於此不對稱的超分子結構中，亦僅能擁有 15 °C 的藍相溫度範圍。

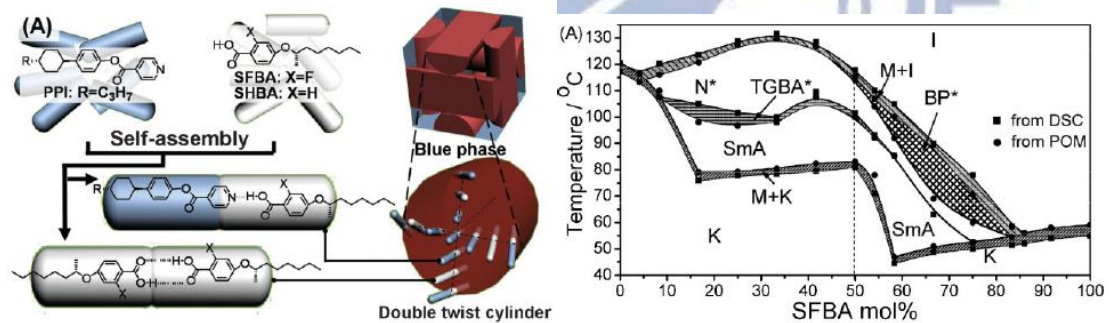


Fig.1-4-5.1 具有藍相液晶的超分子結構

1-4-6 香蕉型藍相液晶分子

由 Channabasaveshwar V. Yelamaggad 研究團隊，所開發出香蕉型藍相液晶，如 Fig. 1-4-6.1 所示，開發出藍相的溫寬約為 22 °C^[28] (單一成份中)。

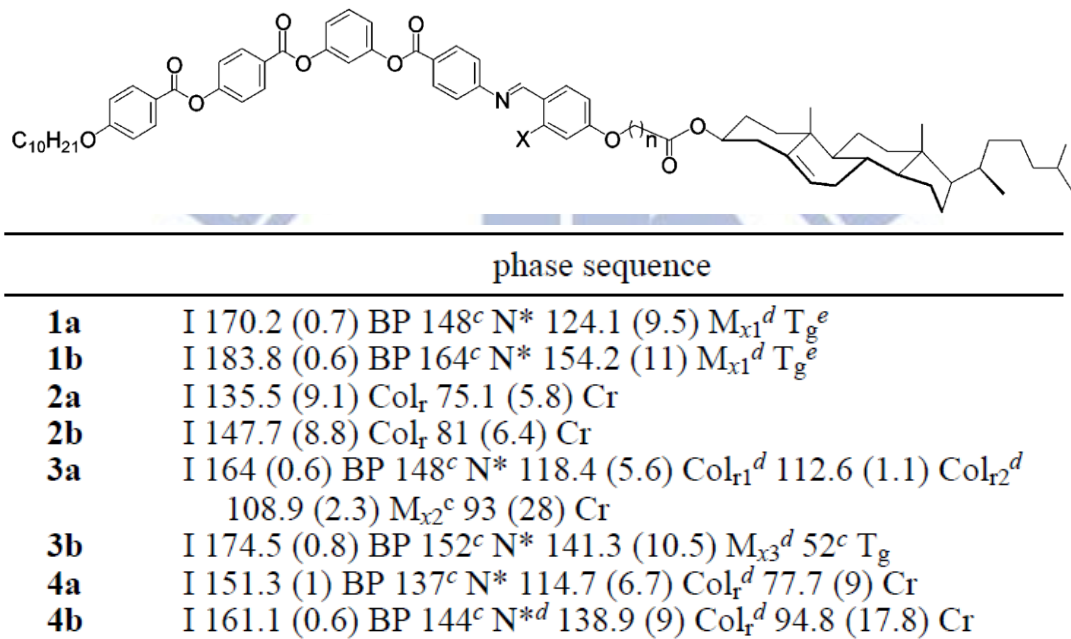


Fig.1-4-6.1 單一成分香蕉型藍相液晶之結構及溫度

香蕉型液晶也可利用加入旋光摻雜體 (chiral dopant) 來產生藍相，如 Suk-Won Choi 研究團隊所開發出的香蕉型液晶含有 Oxadiazole 結構的 Compound 1 與 BDH 1281 混摻，如 Fig.1-4-6.2 所示，可得到 BPI 及 BP III，藍相溫寬可達到 15 °C 以上^[29]；另外在 Hideo Takezoe 研究團隊使用 S110，如 Fig.1-4-6.3 所示，與 BDH 1281 混摻產生藍相，且藍相的溫寬可超過 20 °C^[30]，在今年也利用

香蕉型液晶分子，如 Fig.1-4-6.4 所示，同樣是混摻 BDH 1281，也可得到藍相溫寬超過 20 °C，且藍相溫度範圍涵蓋室溫^[31]。

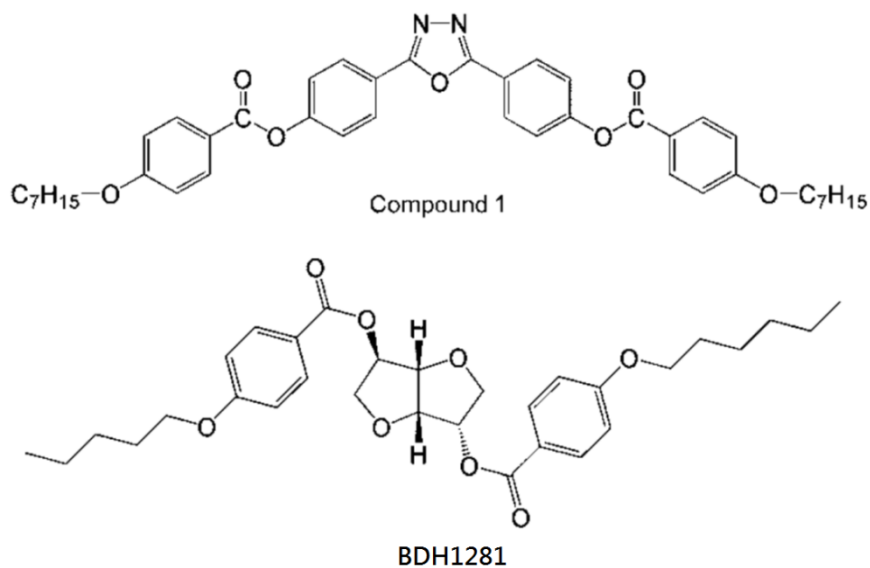


Fig.1-4-6.2 Compound 混摻 BDH1281 具有 BP I

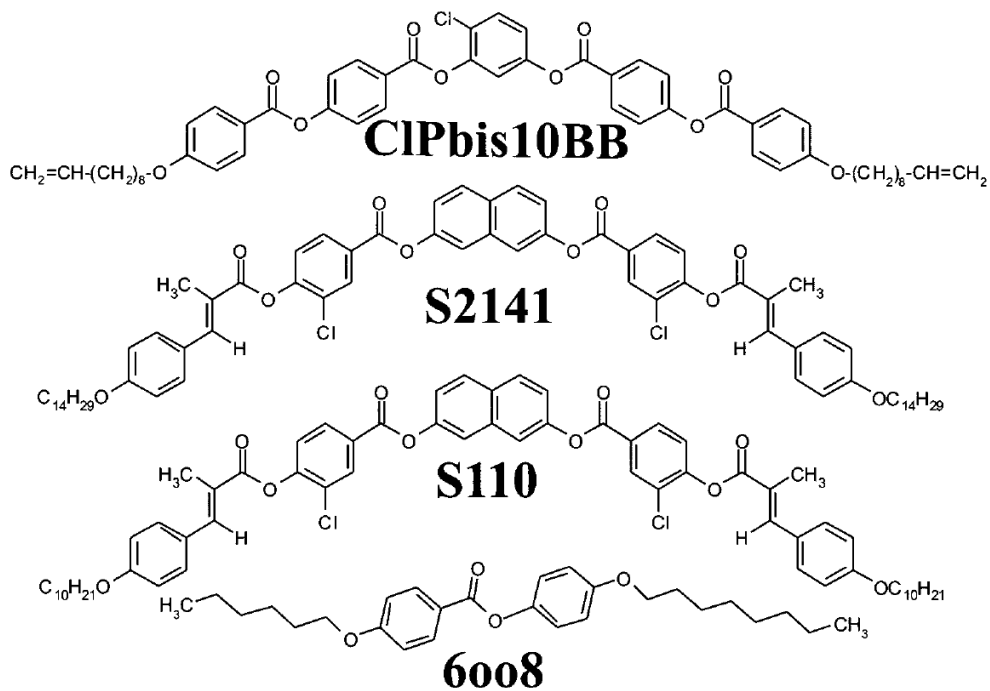


Fig.1-4-6.3 CIPbis10BB 混摻 BDH1281 可得到 BP III

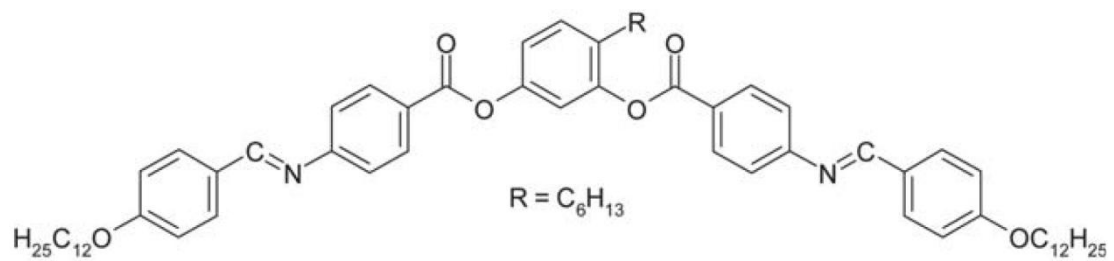
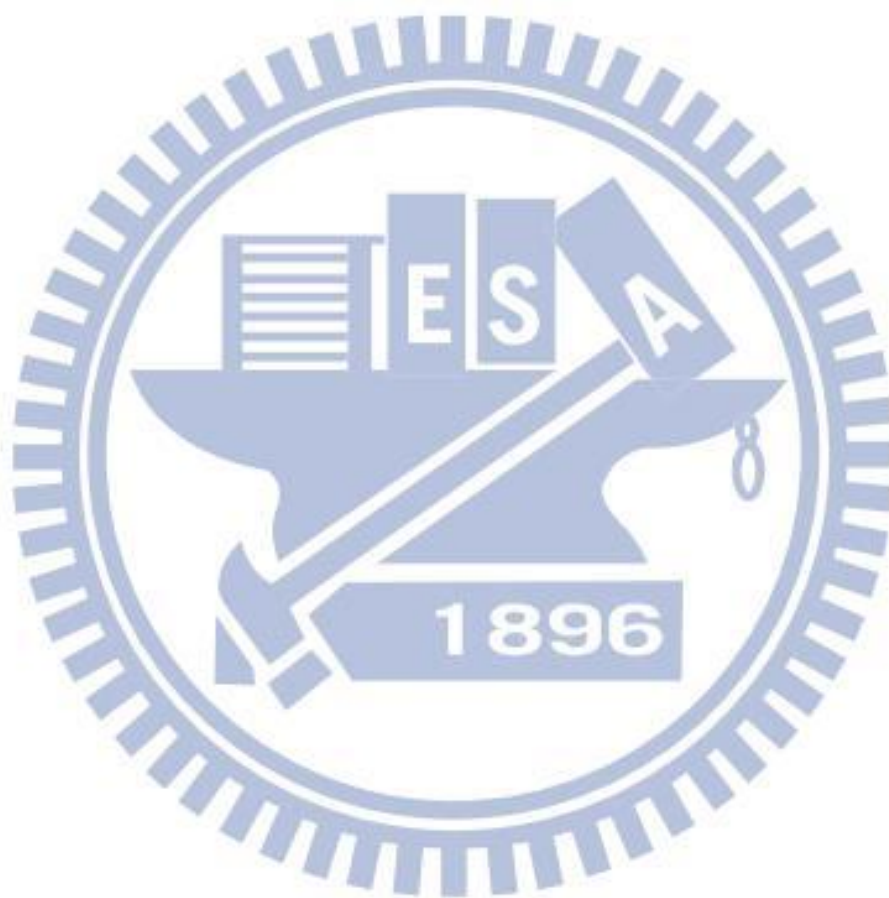


Fig.1-4-6.4 香蕉型液晶混摻 BDH1281 可得到 BP III



1-5 研究動機與方向

本論文實驗之目的為：

- (1)設計出具前瞻性的藍相液晶材料
- (2)設計出誘導藍相液晶出現的最佳條件
- (3)期望能開發出溫寬廣可涵蓋室溫的藍相液晶。

合成設計上我們規劃了四大方向，其中包含了：

- (1)在分子中心，導入單或是雙 Cl 的官能基。
- (2)在分子側鏈中，加上 F 的官能基。
- (3)在分子軟段部分，改變碳鏈的長短，碳數分別七、九、十個碳。
- (4)軟段上掌性結構的加入。

系列一及系列二為本論文合成之結構，這些結構皆可當作藍相液晶的摻雜體或液晶主體，再與實驗室自行研發之掌性摻雜體材料系列三做混摻，進而得到新穎的藍相配方材料，以下是本實驗的分子結構。

本論文歸劃的目標分子整理如下：

系列一

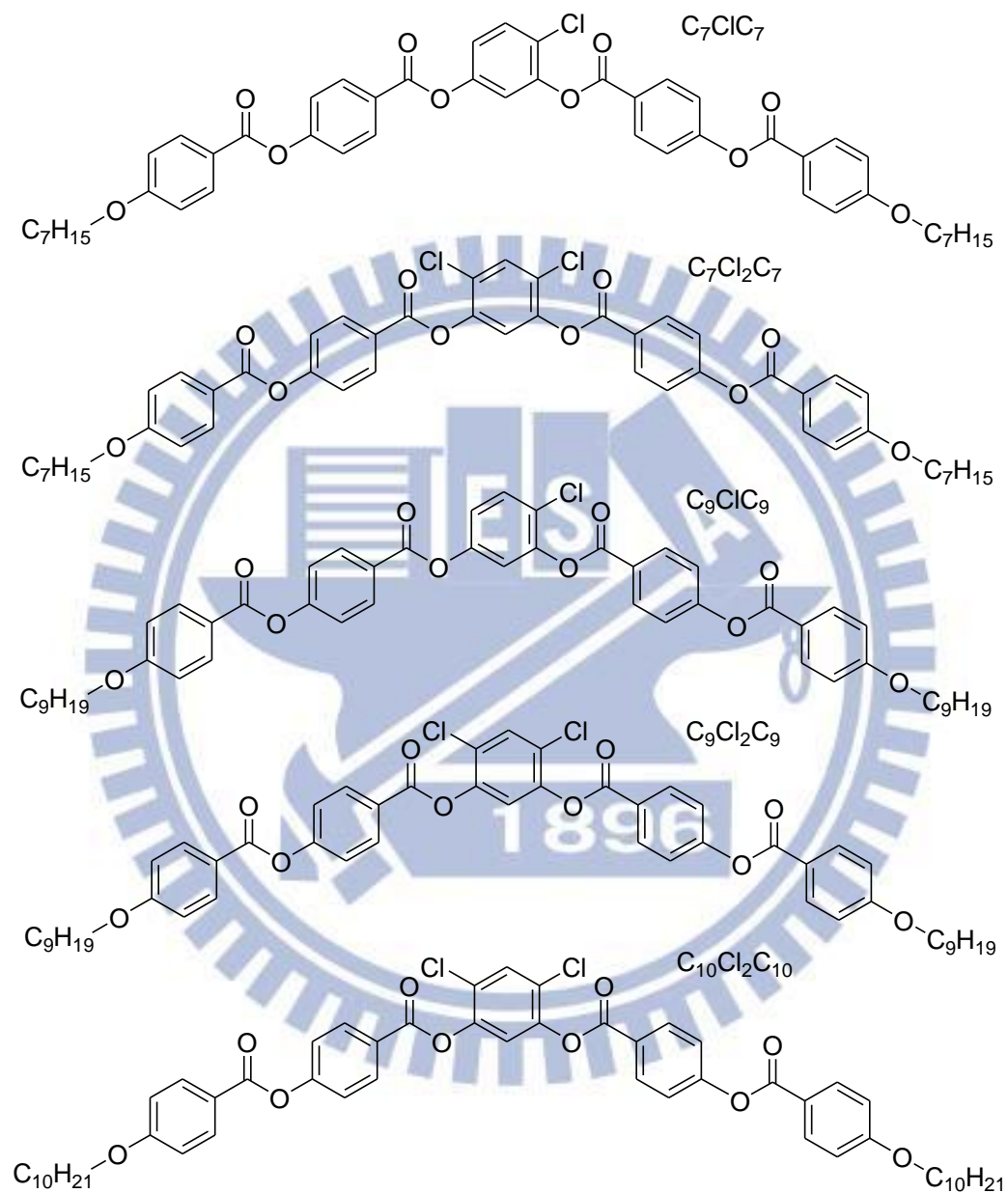


Fig.1-5.1 系列一之分子結構

系列二

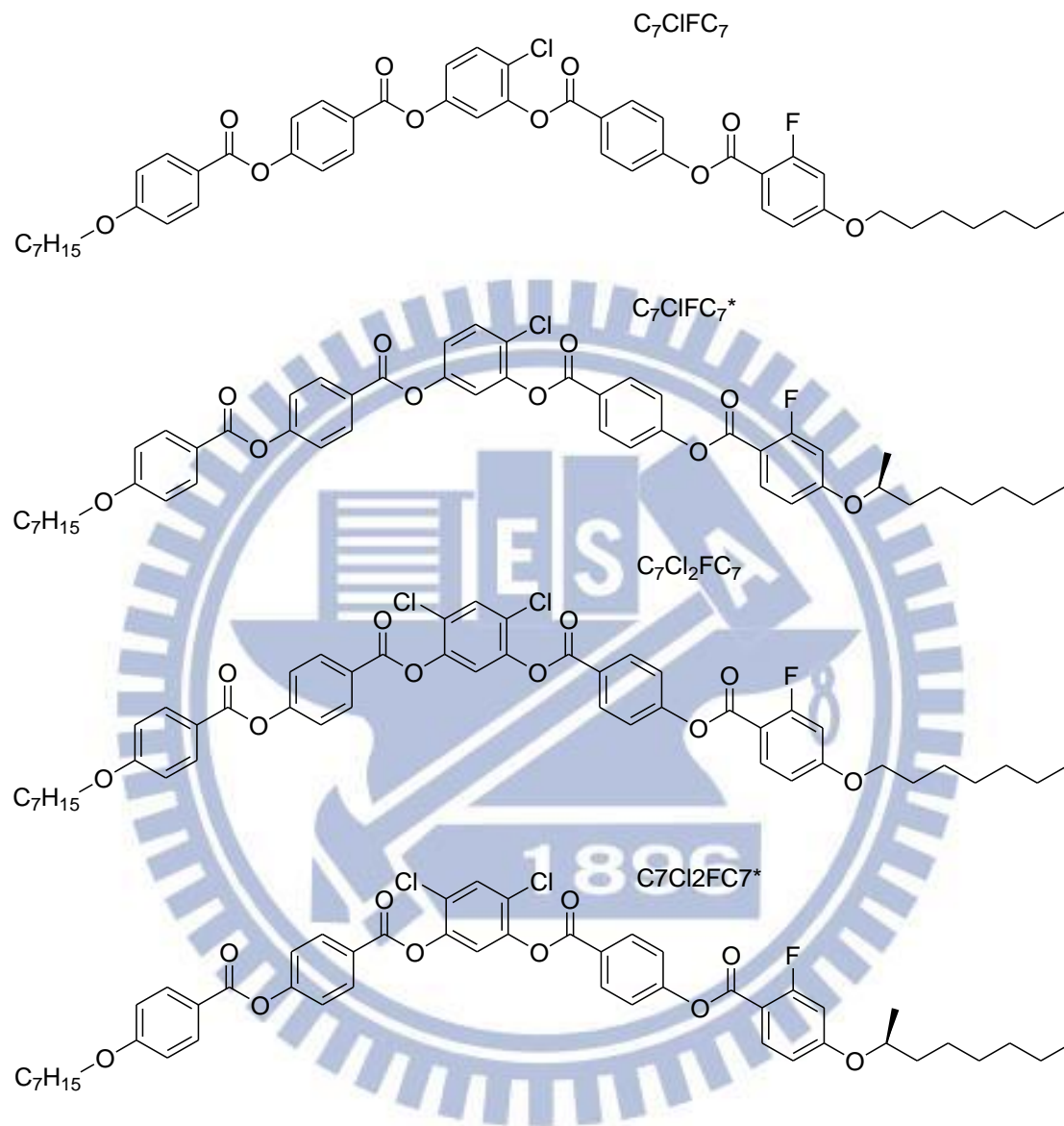


Fig.1-5.2 系列二之分子結構

系列三

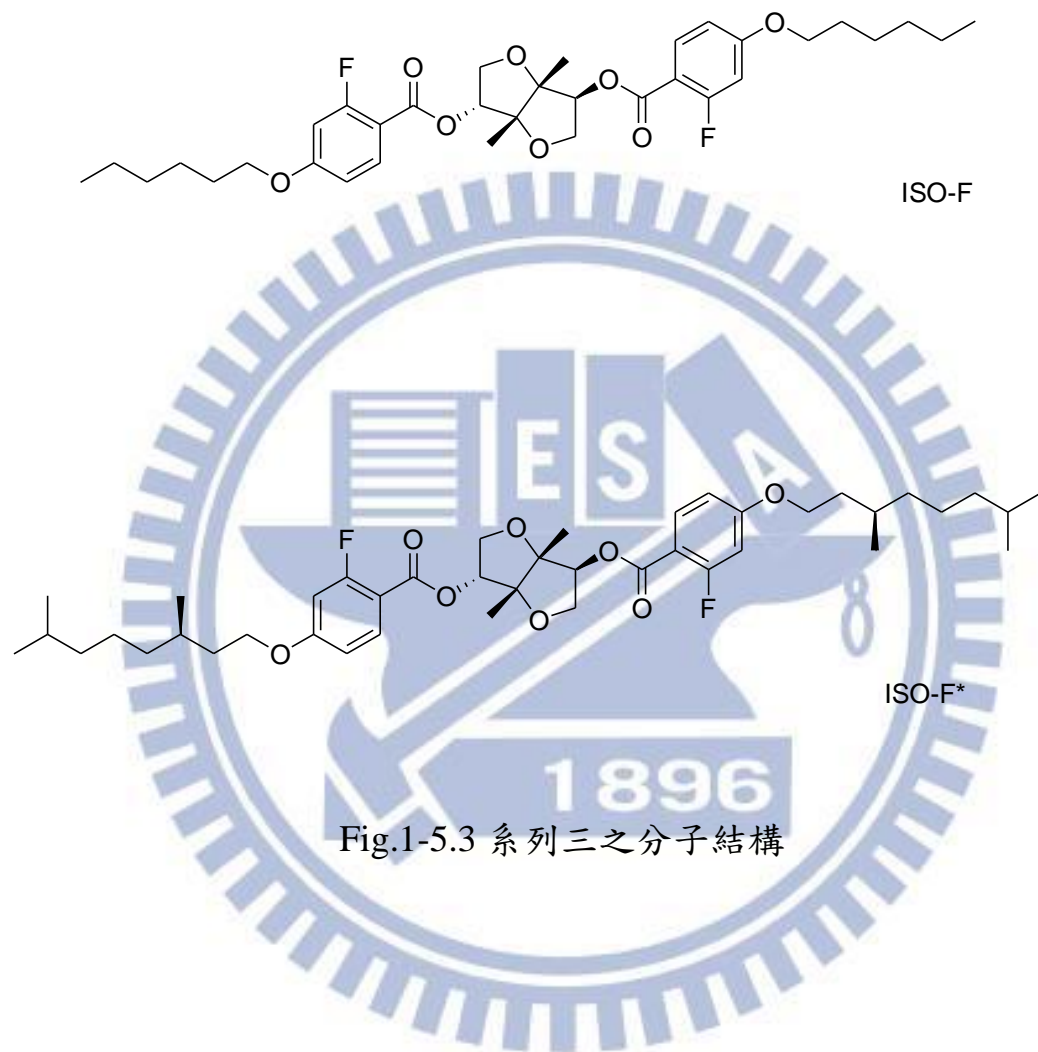


Fig.1-5.3 系列三之分子結構

第二章 實驗部分



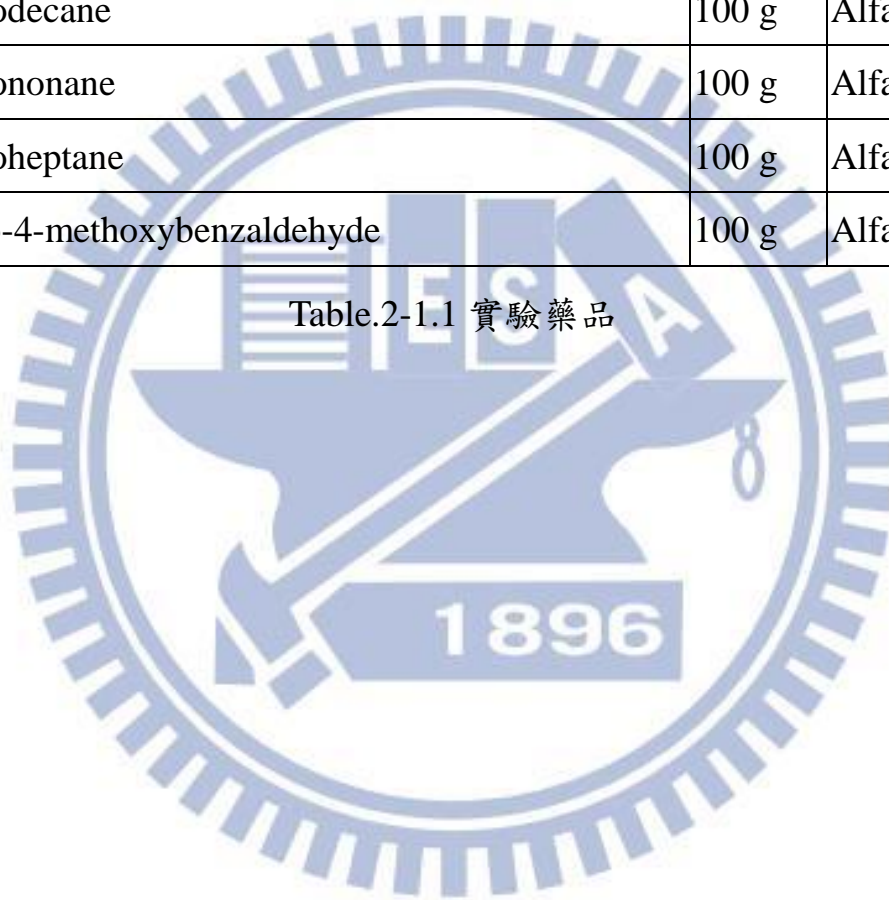
2-1 實驗藥品

實驗所需化學試劑如下：

藥品名稱	容量	廠商
Potassium carbonate (K_2CO_3)	500 g	SHOWA
Potassium hydroxide (KOH)	500 g	SHOWA
Sodium hydroxide (NaOH)	500 g	SHOWA
Potassium iodide (KI)	500 g	SHOWA
Hydrochloric acid (HCl)	2.5 L	Fisher Scientific
potassium hydrogen carbonate ($KHCO_3$)	500 g	SHOWA
Sodium carbonate (Na_2CO_3)	500 g	J.T.baker
Sodium hydrogen carbonate ($NaHCO_3$)	500 g	SHOWA
Magnesium sulfate anhydrous ($MgSO_4$)	1 Kg	SHOWA
Palladium (10%)/activated carbon (10% Pd-C)	10 g	Alfa Aesar
Celite 545	500 g	SHOWA
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	100 g	Fluka
4-(Dimethylamino)pyridine, 99% (DMAP)	100 g	Alfa Aesar
Acetic anhydride (Ac_2O)	1 L	ECHO
Benzyl bromide	50 g	Alfa Aesar
Sulfuric acid	2.5 L	Aldrich
BBr_3	100 g	ACROS
Bromine	100 g	Alfa Aesar
Diisopropyl azodicarboxylate (DIAD)	100 g	ACROS
Triphenyl phosphine, 99%	1 Kg	ACROS

Benzyl 4-hydroxybenzoate	100 g	Aldrich
Methyl-4-hydroxybenzoate	500 g	TCI
(S)-(+)-2-Octanol	5 g	Alfa Aesar
2-Fluoro-4-methoxyacetophenone	100 g	Alfa Aesar
4-chlorobenzene-1,3-diol	100 g	TCI
4,6-dichlorobenzene-1,3-diol	25 g	TCI
1-bromodecane	100 g	Alfa Aesar
1-bromononane	100 g	Alfa Aesar
1-bromoheptane	100 g	Alfa Aesar
2-fluoro-4-methoxybenzaldehyde	100 g	Alfa Aesar

Table.2-1.1 實驗藥品



實驗所需溶劑種類如下：

溶劑	容量	廠商
Acetone	4 L	GRAND
Acetonitrile	4 L	TEDIA
Dichloromethane	4 L	TEDIA
1,4-Dioxane	4 L	TEDIA
Ethyl acetate (EtOAc)	4 L	GRAND
Ethyl alcohol (EtOH)	4 L	TEDIA
Ether	4 L	J.T. Baker
<i>n</i> -Hexane	4 L	GRAND
Tetrahydrofuran	4 L	Mallinckrodt Chemicals
Toluene	4 L	GRAND
Triethylamine (Et ₃ N)	4 L	ACROS

Table.2-1.2 實驗溶劑

無水之 THF 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, NMR)

型號：Burker AC-300 型

檢驗方法：將 sample 溶於 *d*-solvent 中，利用所測得 ^1H 與 ^{13}C 光譜判斷化合物之結構與純度。化學位移單位為 ppm，偶合常數單位為 Hz，並以 *d*-solvent 值為內標 (CDCl_3 , ^1H : $\delta = 7.24$ ppm, ^{13}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、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，秤重在 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。Krigbaum 根據液晶聚合物的焓值 (enthalpy) 而歸納出以下原則：一般向列型液晶焓值在

0.35~0.85 kcal/mol，而層列型液晶焓值在 1.5~5.0 kcal/mol 間，但這些數值也只能用來作為參考，並非所有的化合物均遵守這個趨勢。

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，例如：偏光顯微鏡 (POM)，X-ray 繞射等。

5、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。

6、紅外線光譜儀 (Infrared Spectrometer, IR)

型號：Perkin-Elmer Spectrum 100 型

紅外線光譜為鑑定官能基與分子結構之重要工具，紅外光光譜頻率為 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，由於有機分子內部各種振動存在，各種振動有伸展、彎曲二種，伸展振動可分為對稱與不對稱伸展，而彎曲振動可

分為剪式、搖式、擺式、扭式，當分子振動頻率與照射之紅外光頻率相同，當該頻率之紅外光被吸收，並於光譜上產生吸收峰。

測量方法：取 2~3 mg 樣品與 100 mg 乾燥 KBr 於研鉢磨成粉末，並壓成透明薄片固定於加熱板，以控溫裝置加熱至 isotropic 溫度，10 °C/min 降溫至液晶相進行變溫量測。

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

X-ray 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-ray 皆同相時，可形成建設性干涉而得高強度之繞線。X-ray 繞射情形可用 Braggs Law ($n\lambda = 2d \sin\theta$) 來描述。本實驗於同步輻射中心的 Bean line 17A1 進行，所用之光源 $\lambda = 1.333621\text{\AA}$ 。

測量方法：取 3~5 mg 樣品置於加熱台加熱至等向性液體，以直徑 1 mm 之玻璃毛細管吸起，將玻璃管液晶樣品置於 X-ray 光源處，以加熱槍加熱至等向性液體狀態，再緩慢降溫至液晶相溫度並持溫，於持溫時照射 X-ray 約 180 秒，待完成後讀取負片並作成 2-D 繞射圖譜，觀察小角範圍有一尖銳特徵峰並在廣角範圍有非晶相散射 (scattering)，說明此溫度下樣品為層列相，由 Bragg's Law 計算得到 d -spacing，再由電腦模擬分子在共平面的長度 L ，經計算可得到傾斜角 (tilt angle) $\theta = \cos^{-1}(d/L)$ 。

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

型號：Tektronix AFG 3021

9、數位示波器 (Digital Oscilloscope)

型號：Tektronix TDS-3012B

10、光檢測計 (Silicon Photodiode)

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

11、加熱控溫系統 (Therm-Control System)

型號：Models FP 800, FP900 (Mettler Instruments)

12、直流電源供應器 (DC Power Supply)

型號：Keithley 2400

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

型號：固緯電子公司-自組裝

14、高精度天平

型號：METTLER TOLEDO AG245

15、超音波洗淨器

型號：BRANSON 521Q

16、加熱台 (Hot Plate)

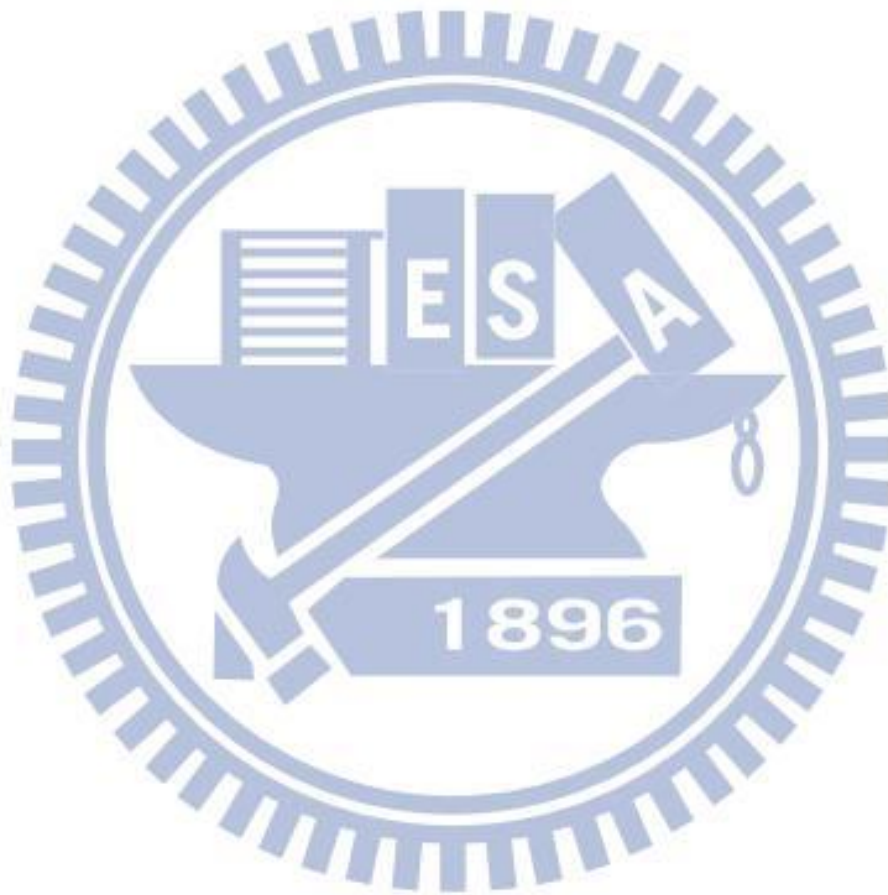
型號：Corning PC-420D

17、ITO 液晶空盒 (Cell)

型號：美相液晶，anti-parallel rubbing cell，4 μm ，1 cm^2

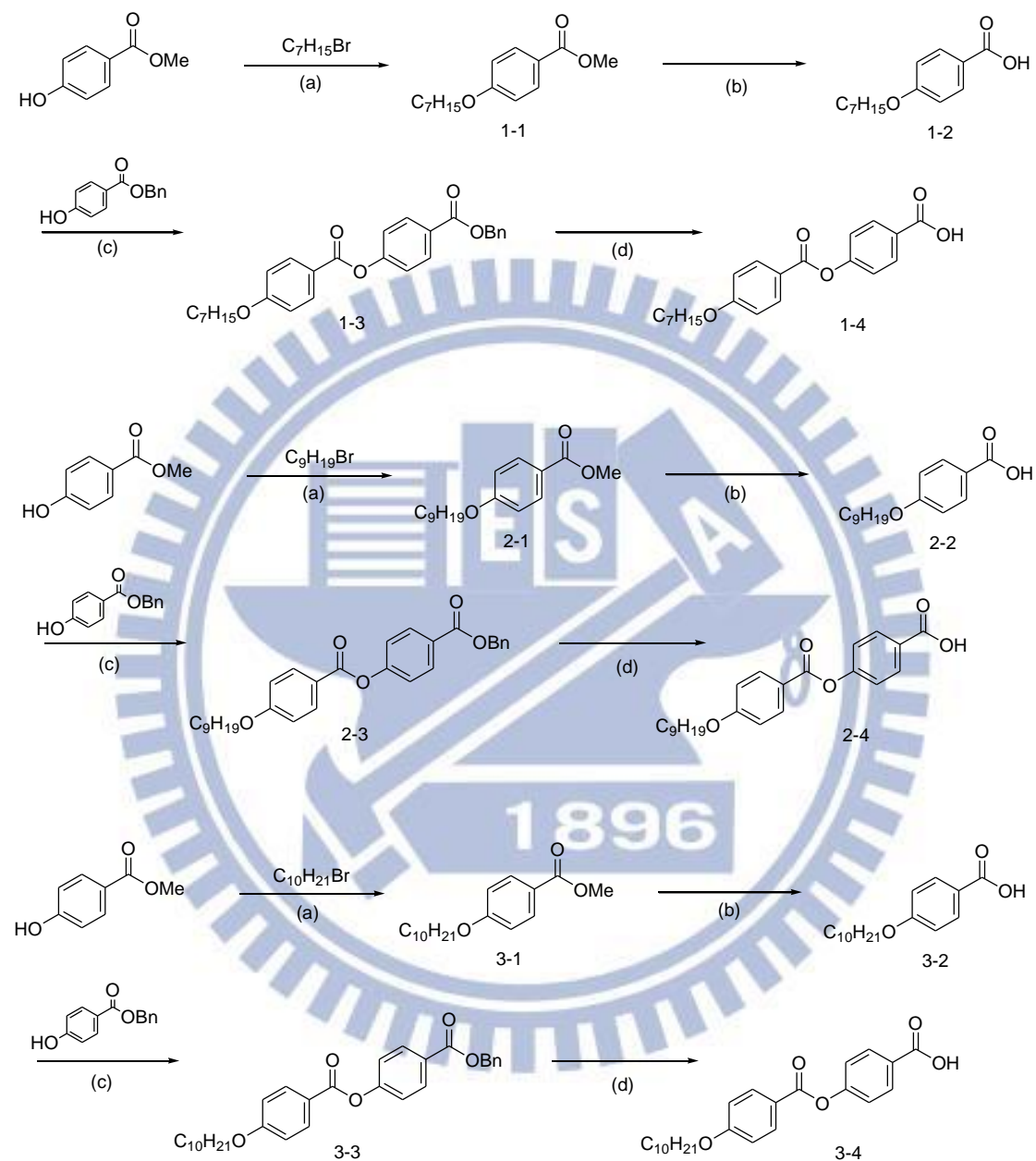
18、真空烘箱

型號：DENG YNG DOV-60

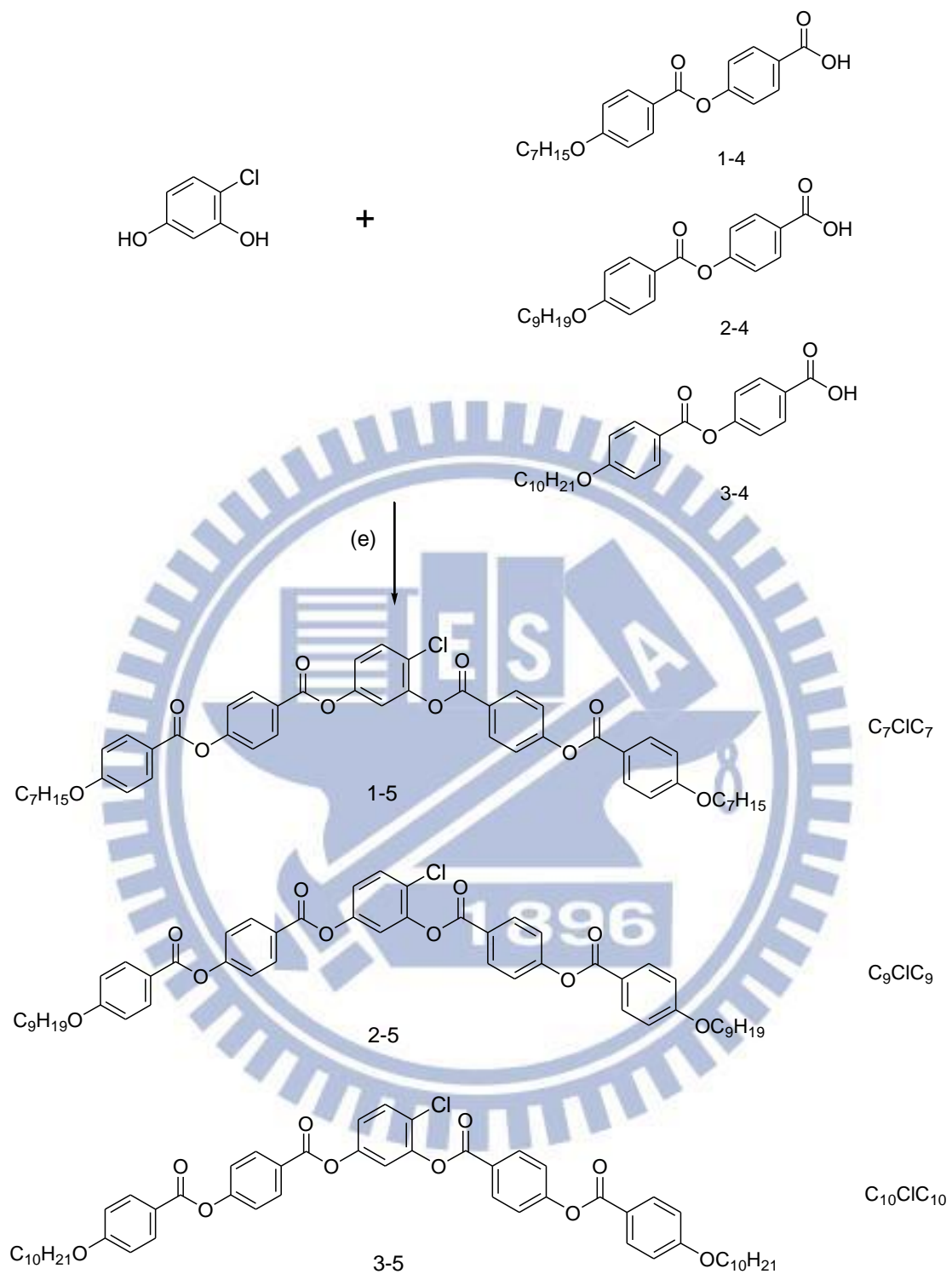


2-3 合成流程

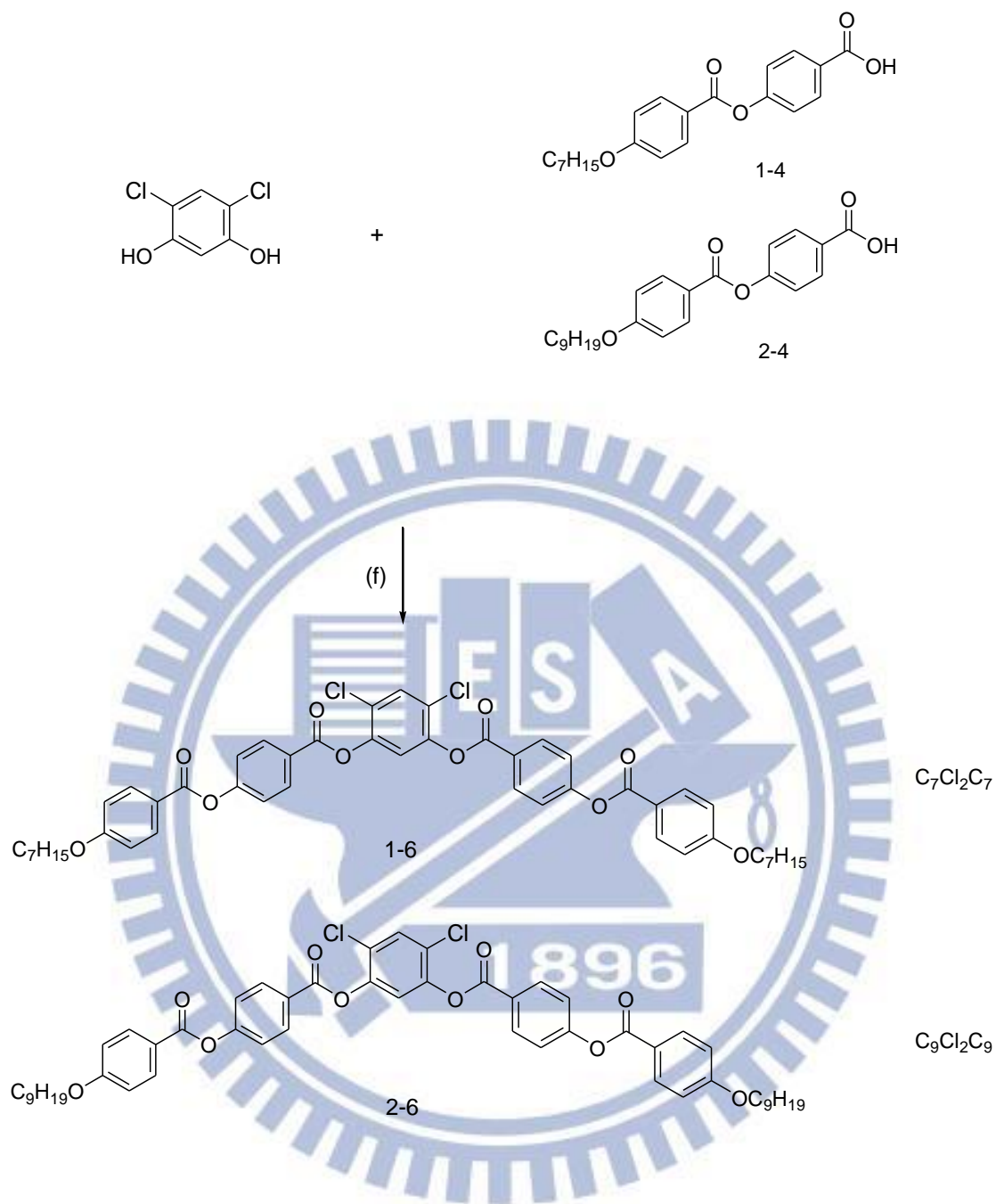
Scheme I



Reagent : (a) K_2CO_3 , KI , Acetone , Reflux ; (b) KOH , MeOH , Reflux ; (c) DCC , DMAP , DCM , r.t. ; (d) H_2 , Pd/C , THF , r.t.

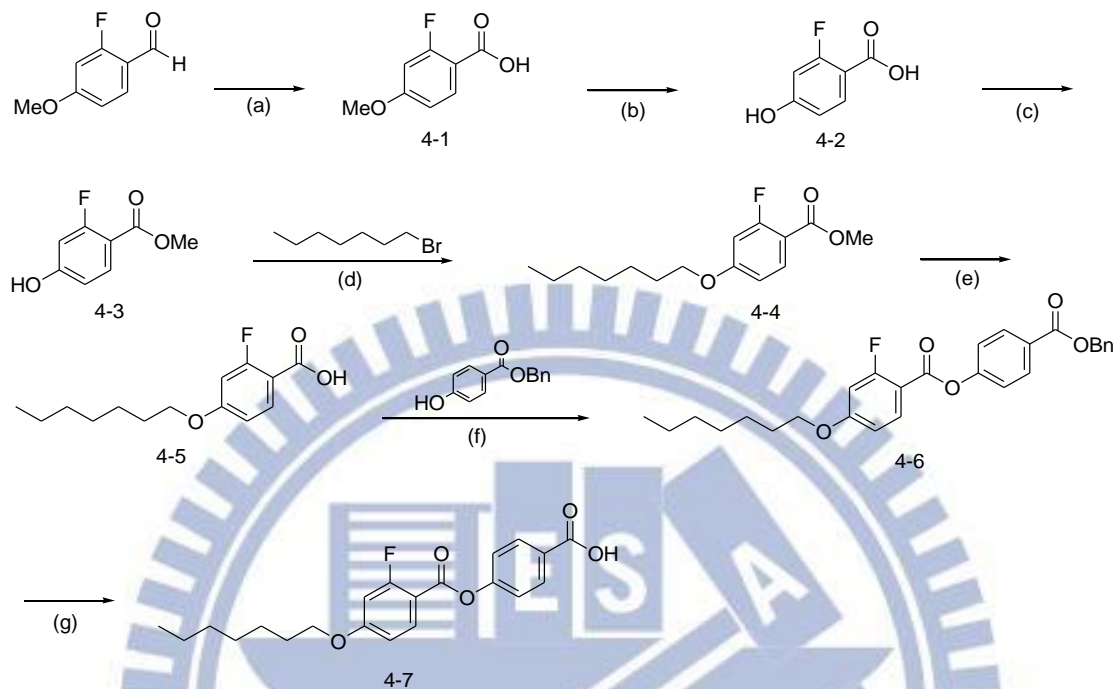


Reagent : (e) DCC, DMAP, DCM, r.t.

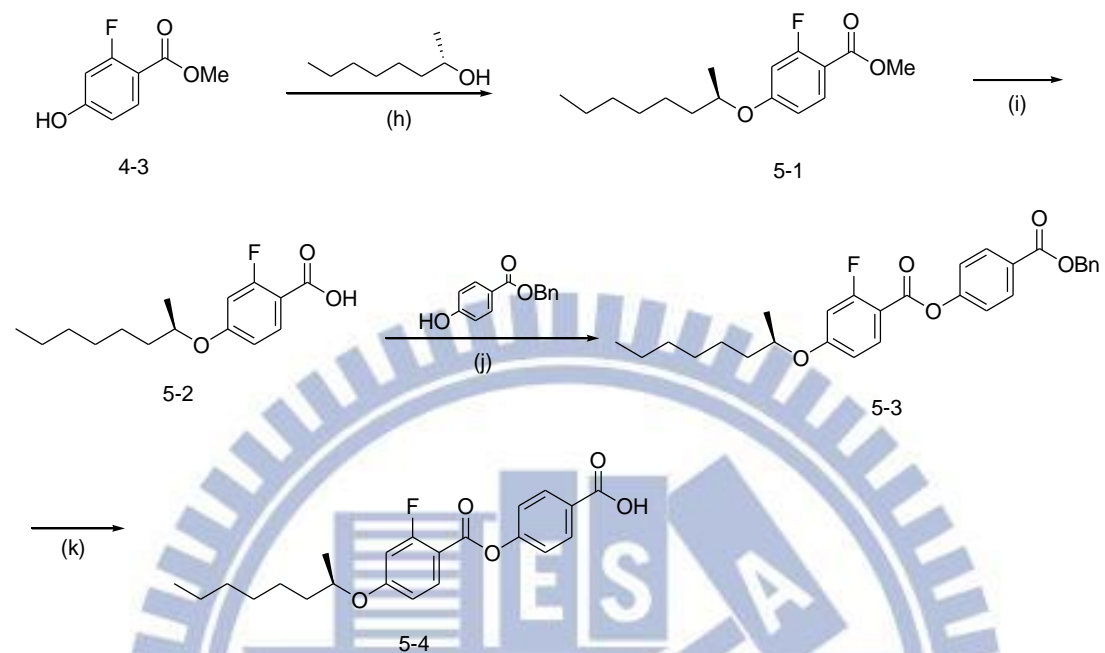


Reagent : (f) DCC, DMAP, DCM, r.t.

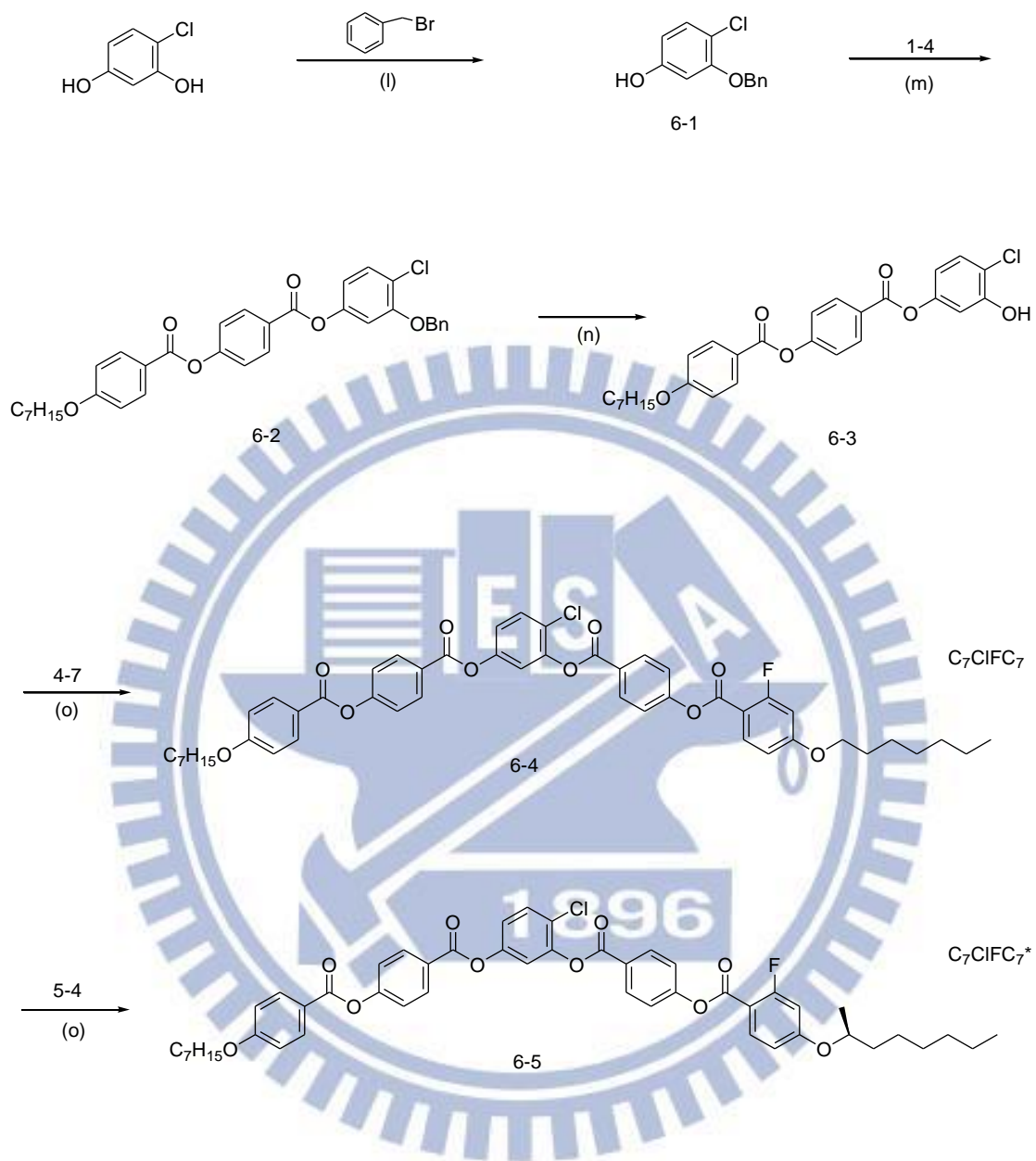
Scheme II



Reagent : (a) Br_2 , NaOH, 1,4-Dioxane, 0°C ; (b) BBr_3 , DCM, r.t.;
(c) Toluene, H_2SO_4 , MeOH, 80°C ; (d) K_2CO_3 , KI, Acetone, Reflux; (e)
KOH, MeOH, Reflux; (f) DCC, DMAP, DCM, r.t; (g) H_2 , Pd/C, THF, r.t.

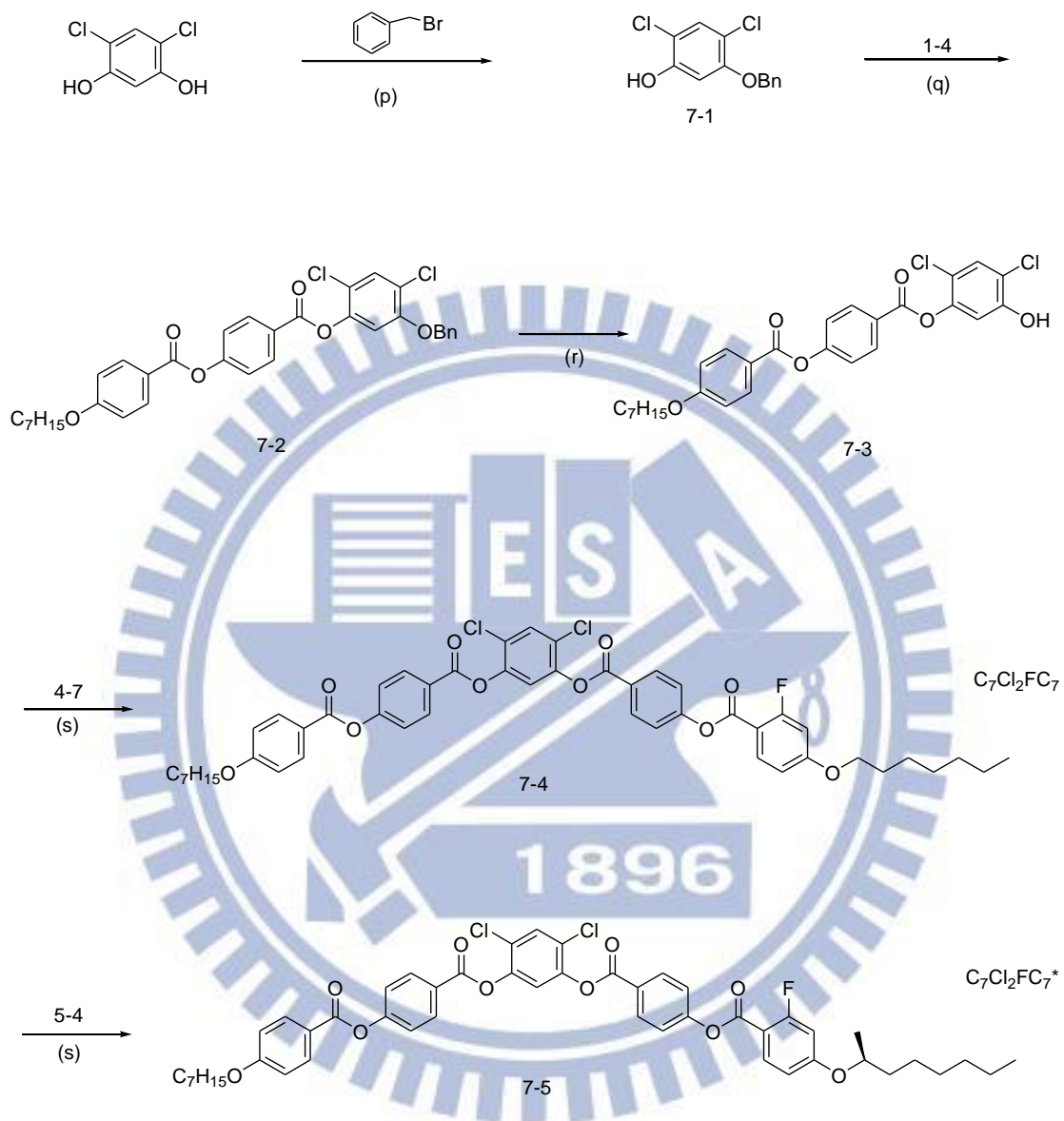


Reagent : (h) PPh_3 , DIAD, THF, 0°C ; (i) KOH, MeOH, Reflux; (j) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (k) H_2 , Pd/C, THF, r.t.



Reagent : (l) K₂CO₃, Acetone, Reflux; (m) DCC, DMAP, DCM, r.t.; (n)

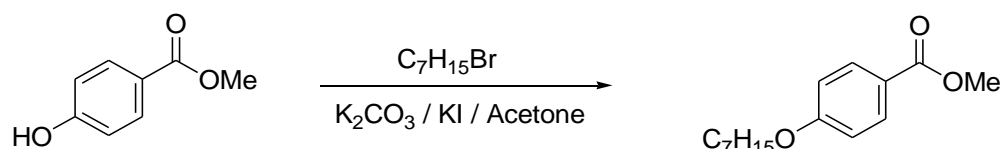
H₂, Pd/C, THF, r.t.; (o) DCC, DMAP, DCM, r.t.



Reagent : (p) KHCO₃, Acetonitrile, Reflux; (q) DCC, DMAP, DCM, r.t.;
 (r) H₂, Pd/C, THF, r.t.; (s) DCC, DMAP, DCM, r.t.

2-4 合成步驟

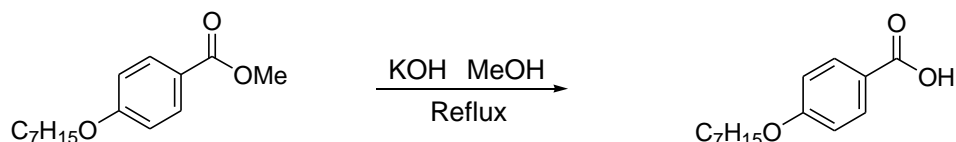
methyl 4-(heptyloxy)benzoate, 1-1



將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (10 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K₂CO₃ (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromoheptane (14 g, 78mmol) 加熱至 60 °C 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 H₂O 和 EtOAc 萃取，取有機層加入 MgSO₄ 除水，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EtOAc 當沖提液，得到純白色固體，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.97 (d, 2H, Ar-H), 6.87 (d, 2H, Ar-H), 4.02 (m, 2H, -OCH₂-), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 8H, -CH₂CH₃), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

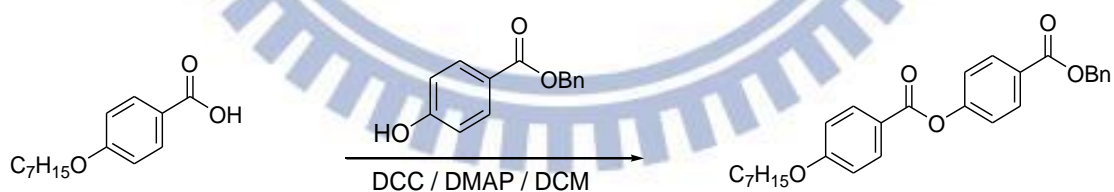
4-(heptyloxy)benzoic acid, 1-2



取化合物 **1-1** (10 g, 40 mmol)、KOH (6.72g, 120 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加熱迴流 90 °C 運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。先將溶劑旋轉濃縮抽乾；加入鹽酸水溶液酸化達 pH 值等於 3 為止，過濾得到白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.0 (s, 1H, Ar-COOH), 8.02 (d, 2H, Ar-H), 6.89 (d, 2H, Ar-H), 4.03 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.51-1.26 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

benzyl 4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 1-3

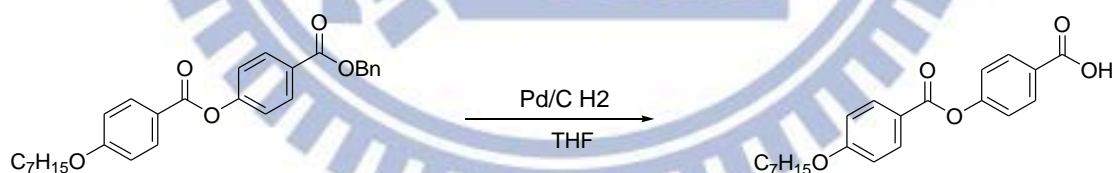


將化合物 **1-2** (10 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8g, 35 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.65g, 5.3 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 250 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (14.5g,

70 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_2Cl_2 洗滌，再利用 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 n -hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，得到純白色固體，產率 85 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.94 (d, 2H, Ar-H), 5.36 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.10 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.41-1.25 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

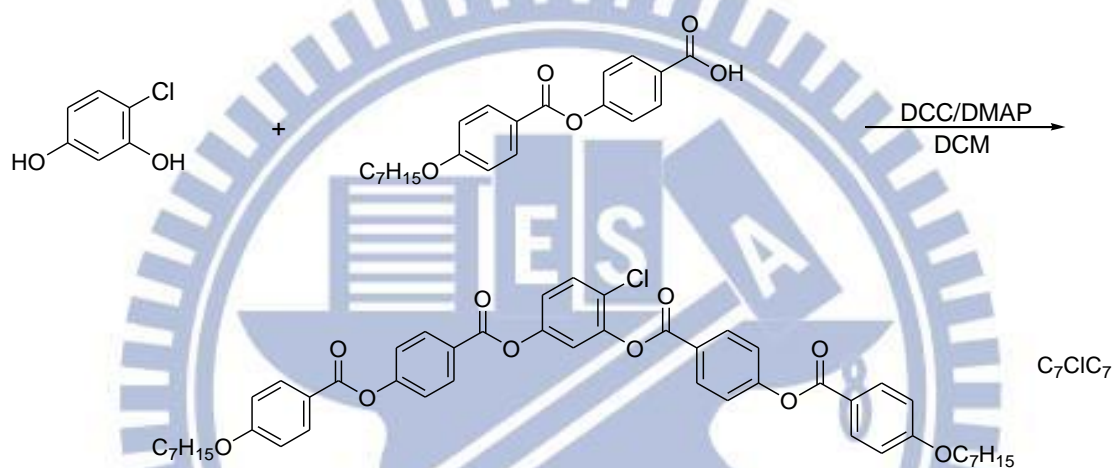
4-(4-(heptyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, 1-4



將化合物 1-3 (10g, 22 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，混合攪拌均勻，在氫氣系統下，反應 overnight；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，以 THF 洗滌過濾，濃縮乾燥；隨後運用 n -hexane/ CH_2Cl_2 溶解度差異再結晶，過濾取白色固體，產率 95 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.35-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, 2H, Ar-H), 4.05 (t, 2H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.25 (m, 8H, -CH₂-), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

**4-chloro-1,3-phenylene bis(4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate),
1-5, C₇ClC₇**



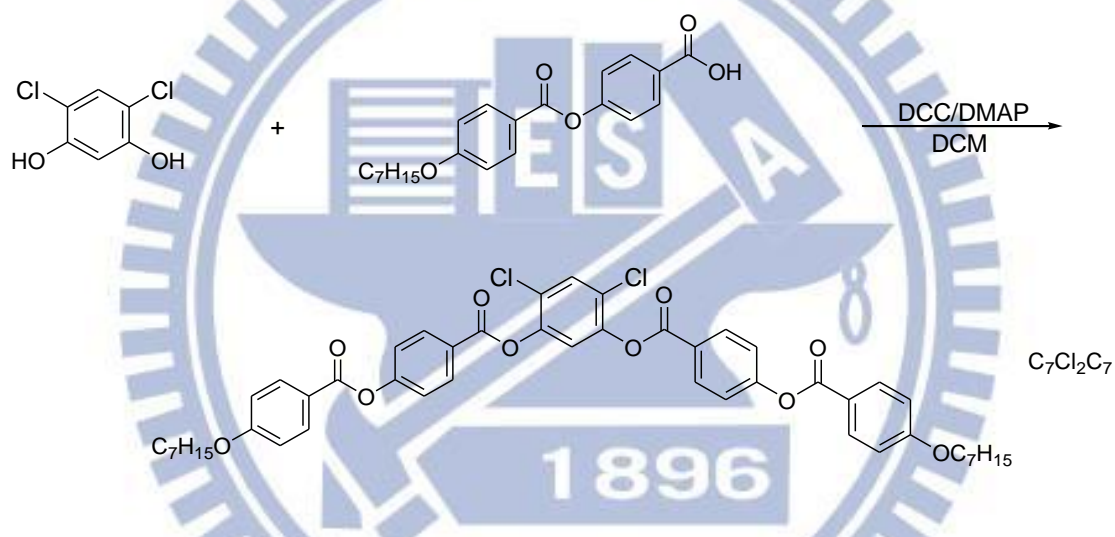
將化合物 1-4 (6 g, 16.8 mmol)、4-chlorobenzene-1,3-diol (1 g, 6.9 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.26 g, 2 mmol)，同置於 500 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 250 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (7.2 g, 35 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH_2Cl_2 洗滌，再利用 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，得到純白色固體，

產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.22 (q, 4H, Ar-H), 8.11 (t, 4H, Ar-H), 7.51 (d, 1H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.96 (d, 6H, Ar-H), 4.07 (t, 4H, -OCH-), 1.83-1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.34-1.27 (m, 16H, - CH_2 -), 0.88 (m, 6H, - CH_3).

4,6-dichloro-1,3-phenylene

bis(4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoate), 1-6, $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{C}_7$



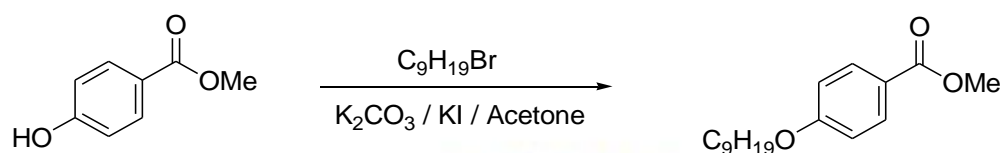
合成方法與 1-5 類似。將化合物 1-4 (6 g, 16.8 mmol)、

4,6-dichlorobenzene-1,3-diol (1.2 g, 6.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.26 g, 2 mmol)、DCC (7.2 g, 35 mmol) 於 500 mL 雙頸瓶內，250 mL dry CH_2Cl_2 攪拌均勻，室溫下反應得到純白色固體，產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.24 (q, 4H, Ar-H), 8.11 (t, 4H, Ar-H), 7.51 (d, 1H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.89 (d, 5H, Ar-H), 4.07 (t, 4H, -OCH-), 1.83-1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.34-1.27 (m,

16H, -CH₂-), 0.88 (m, 6H, -CH₃).

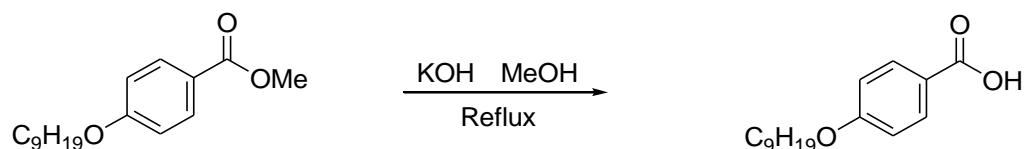
methyl 4-(nonyloxy)benzoate, 2-1



合成方法與 1-1 類似。將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (10 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K₂CO₃ (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromononane (16.3 g, 78 mmol) 加熱至 60 °C 迴流，反應完得白色固體，產率 95%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.92 (d, 2H, Ar-H), 6.88 (d, 2H, Ar-H), 4.02 (m, 2H, -OCH₂-), 3.88 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.48-1.15 (m, 12H, -CH₂CH₃), 0.85 (t, 3H, -CH₃).

4-(nonyloxy)benzoic acid, 2-2

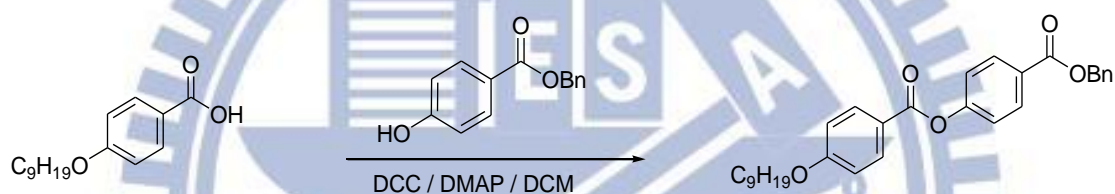


合成方法與 1-2 類似。取化合物 **2-1** (10 g, 36 mmol)、KOH

(6.04 g, 107 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，
產物為白色固體，產率 91 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.9 (s, 1H, Ar-COOH), 8.12 (d, 2H, Ar-H), 6.99 (d, 2H, Ar-H), 4.07 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80-1.71 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.51-1.26 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

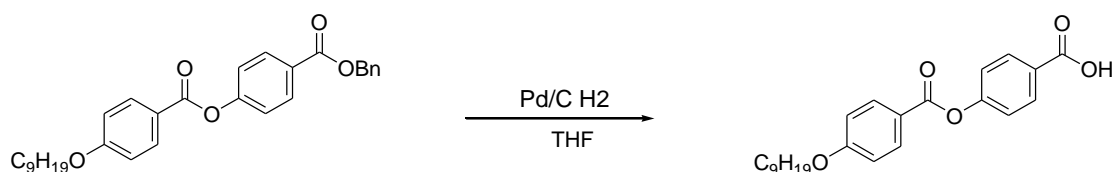
benzyl 4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 2-3



合成方法與 1-3 類似。將化合物 2-2 (10 g, 38 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (7.2 g, 32 mmol)、催化劑 DMAP (0.58 g, 4.7 mmol)，以及 DCC (13 g, 63 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 85 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, 2H, Ar-H), 5.37 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.10 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.73-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.50-1.25 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

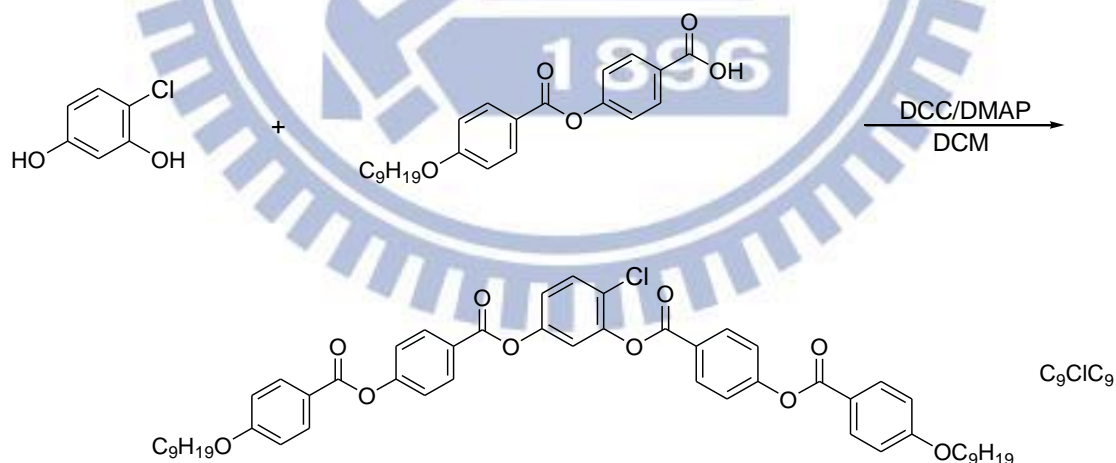
4-(4-(nonyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, 2-4



合成方法與 1-4 類似。將化合物 **2-3** (10g, 21 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 95 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.0 (s, 1H, Ar-COOH), 8.05 (m, 4H, Ar-H), 7.39-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.90 (d, 2H, Ar-H), 4.08 (t, 2H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.25 (m, 12H, -CH₂-), 0.85 (t, 3H, -CH₃).

4-chloro-1,3-phenylene bis(4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoate), 2-5, C_9ClCl_9

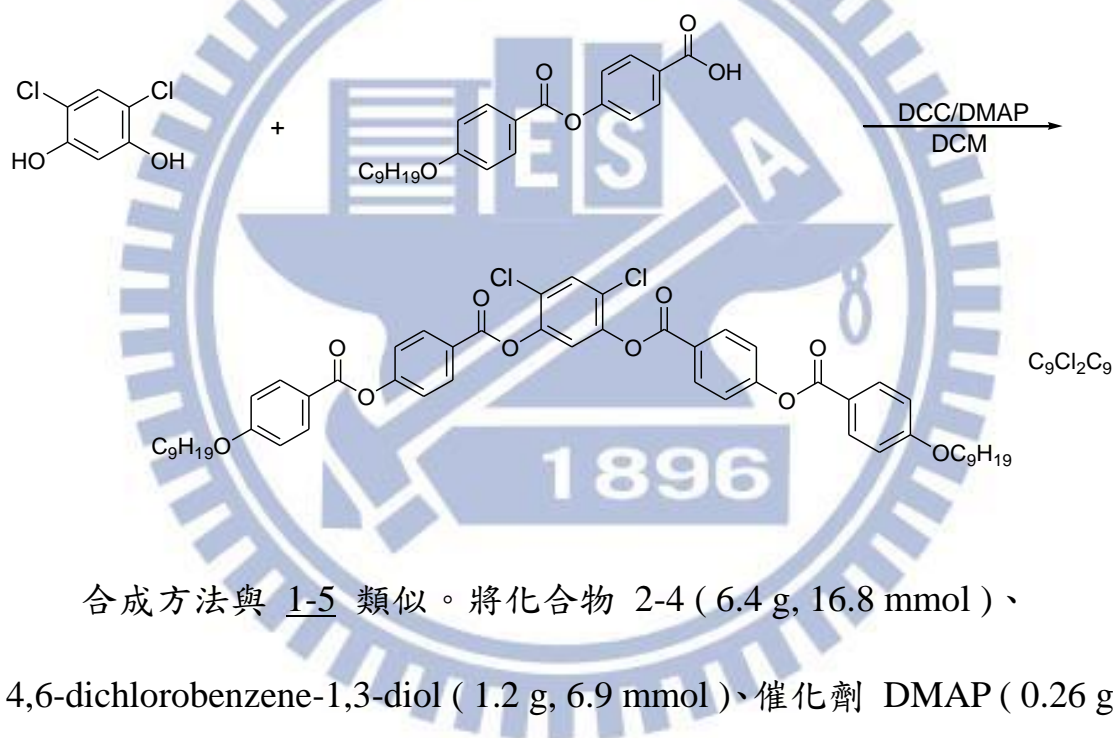


合成方法與 1-5 類似。將化合物 **2-4** (6.4 g, 16.8 mmol)、4-chlorobenzene-1,3-diol (1 g, 6.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.26 g, 2 mmol)、DCC (7.2 g, 35 mmol) 於 500 mL 雙頸瓶內，250 mL dry

CH₂Cl₂ 攪拌均勻，室溫下反應得到純白色固體，產率 80 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.29 (q, 4H, Ar-H), 8.16 (t, 4H, Ar-H), 7.57 (d, 1H, Ar-H), 7.41-7.29 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (d, 6H, Ar-H), 4.08 (t, 4H, -OCH-), 1.87-1.78 (m, 4H, -CH₂-), 1.31-1.25 (m, 24H, -CH₂-), 0.86 (m, 6H, -CH₃).

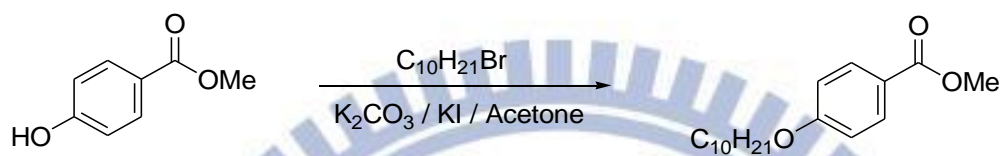
**4,6-dichloro-1,3-phenylene bis(4-((4-(nonyloxy)benzoyl)oxy)benzoate),
2-6, C₉Cl₂C₉**



合成方法與 1-5 類似。將化合物 2-4 (6.4 g, 16.8 mmol)、4,6-dichlorobenzene-1,3-diol (1.2 g, 6.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.26 g, 2 mmol)、DCC (7.2 g, 35 mmol) 於 500 mL 雙頸瓶內，250 mL dry CH₂Cl₂ 攪拌均勻，室溫下反應得到純白色固體，產率 80 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.30 (q, 4H, Ar-H), 8.17 (t, 4H, Ar-H), 7.57 (d, 1H, Ar-H), 7.38-7.21 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (d, 5H, Ar-H), 4.08 (t, 4H, -OCH-), 1.87-1.79 (m, 4H, -CH₂-), 1.31-1.25 (m, 24H, -CH₂-), 0.87 (m, 6H, -CH₃).

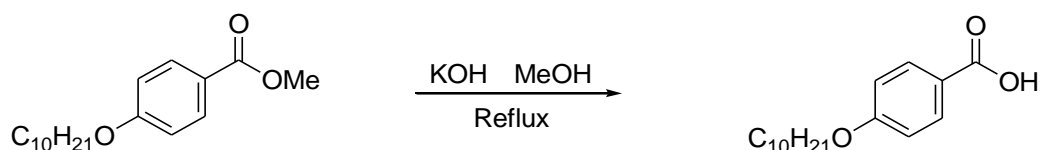
methyl 4-(decyloxy)benzoate, 3-1



合成方法與 1-1 類似。將化合物 benzyl 4-hydroxybenzoate (10 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromodecane (17.3 g, 78 mmol) 加熱至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 迴流，反應完得白色固體，產率 90%。

^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7.97 (d, 2H, Ar-H), 6.85 (d, 2H, Ar-H), 3.98 (m, 2H, $-OCH_2-$), 3.88 (s, 3H, $-OCH_3$), 1.71-1.61 (m, 2H, $-CH_2-$), 1.48-1.16 (m, 14H, $-CH_2CH_3$), 0.85 (t, 3H, $-CH_3$).

4-(decyloxy)benzoic acid, 3-2

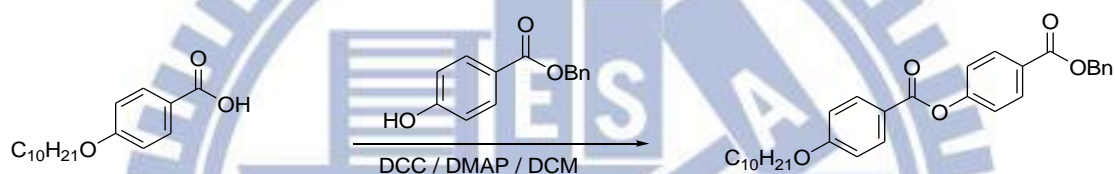


合成方法與 1-2 類似。取化合物 **3-1** (10 g, 34 mmol)、KOH

(5.75 g, 107 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，
產物為白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.9 (s, 1H, Ar-COOH), 8.12 (d, 2H, Ar-H), 6.99 (d, 2H, Ar-H), 4.07 (s, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80-1.71 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.57-1.26 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

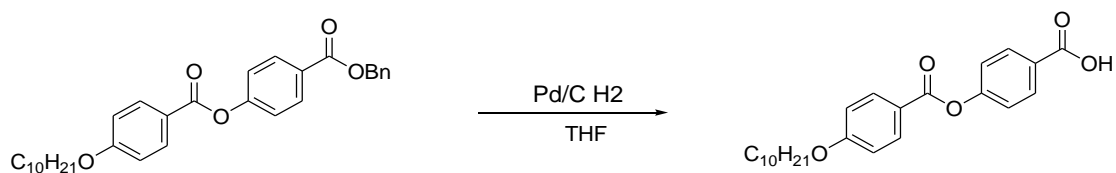
benzyl 4-((4-(decyloxy)benzoyl)oxy)benzoate, 3-3



合成方法與 1-3 類似。將化合物 3-2 (10.56 g, 38 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (7.2 g, 32 mmol)、催化劑 DMAP (0.58 g, 4.7 mmol)，以及 DCC (13 g, 63 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 87 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.55-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.32-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.01 (d, 2H, Ar-H), 5.37 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.05 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.73-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.49-1.23 (m, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0.85 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

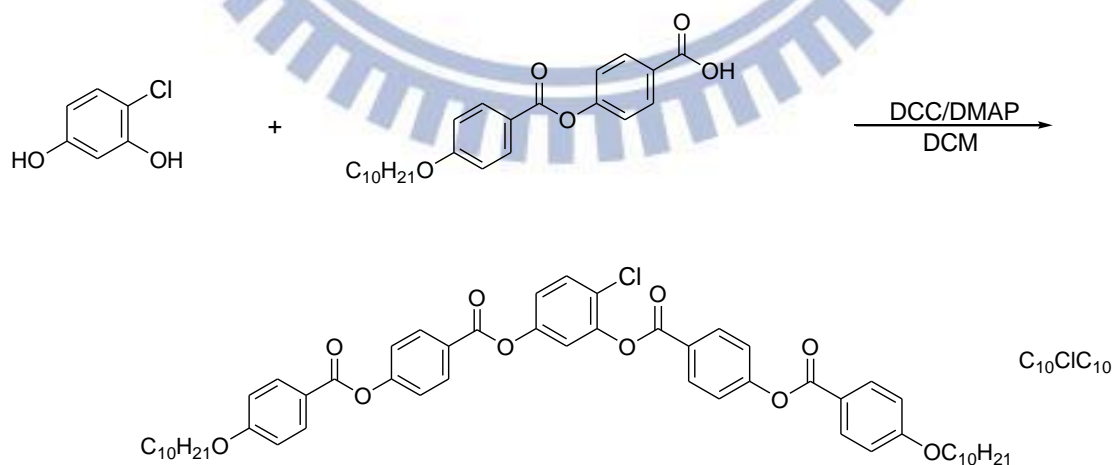
4-(4-(decyloxy)benzoyloxy)benzoic acid, 3-4



合成方法與 1-4 類似。將化合物 **2-3** (10g, 20 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 95 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.0 (s, 1H, Ar-COOH), 8.15 (m, 4H, Ar-H), 7.45-7.15 (m, 2H, Ar-H), 6.80 (d, 2H, Ar-H), 4.08 (t, 2H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.61-1.25 (m, 14H, -CH₂-), 0.85 (t, 3H, -CH₃).

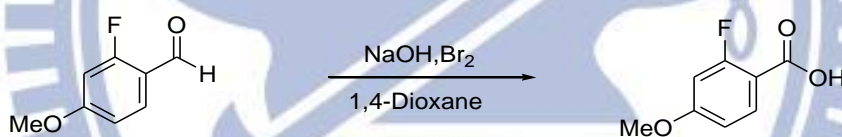
4-chloro-1,3-phenylene bis(4-((4-(decyloxy)benzoyl)oxy)benzoate),
3-5, C₁₀ClC₁₀



合成方法與 1-5 類似。將化合物 3-4 (6.68 g, 16.8 mmol)、4-chlorobenzene-1,3-diol (1 g, 6.9 mmol)、催化劑 DMAP (0.26 g, 2 mmol)、DCC (7.2 g, 35 mmol) 於 500 mL 雙頸瓶內，250 mL dry CH_2Cl_2 攪拌均勻，室溫下反應得到純白色固體，產率 83 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.29 (q, 4H, Ar-H), 8.16 (t, 4H, Ar-H), 7.57 (d, 1H, Ar-H), 7.41-7.29 (m, 4H, Ar-H), 6.91 (d, 6H, Ar-H), 4.08 (t, 4H, -OCH-), 1.87-1.78 (m, 4H, - CH_2 -), 1.31-1.25 (m, 28H, - CH_2 -), 0.86 (m, 6H, - CH_3).

2-fluoro-4-methoxybenzoic acid, 4-1



將化合物 2-fluoro-4-methoxyacetophenone (5 g, 29.8 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入適量溶劑 1,4-Dioxane 混合攪拌溶解，再將 NaOH (3.57 g, 89.3 mmol) 和適量 H_2O 溶解，然後慢慢滴入 Bromine (4.75 g, 29.8 mmol) 之後一起緩慢在冰浴下加入圓底燒瓶內，在室溫下反應，運用 TLC 片，點片追蹤直到反應完全為止。利用 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取水層加入鹽酸水溶液直到 pH 值等於 3 為止，過濾後並且以去離子水清洗，得到純白色固體，產率 90 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.11 (s, 1H, Ar-COOH), 7.9 (d, 1H, Ar-H), 7.83-7.78 (dd, 1H, Ar-H), 7.02 (t, 1H, Ar-H), 3.97 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

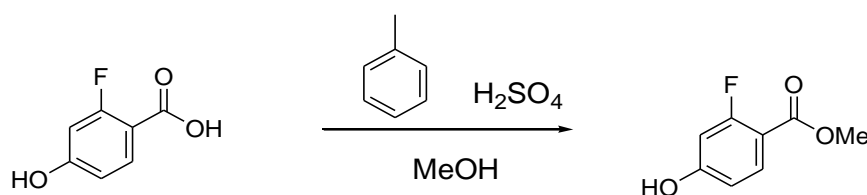
2-fluoro-4-hydroxybenzoic acid, 4-2



將化合物 **4-1** (4.9 g, 28.8 mmol) 置於 250 mL 雙頸瓶內，在氮氣系統下，打入 dry CH_2Cl_2 (30 mL)，於 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 下打入 BBr_3 (14.4 g, 57.6 mmol)，反應回到室溫約 12 小時，用 2N NaOH 溶液終止反應，直至溶液澄清，隨後加入鹽酸溶液直至中性為止，並用 ethyl acetate 和 H_2O 萃取，取有機層用 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮得到白色固體，產率 95 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) : 12.74 (s, 1H, Ar-COOH), 10.74 (s, 1H, Ar-OH), 7.62-7.58 (m, 1H, Ar-H), 7.01 (t, 2H, Ar-H).

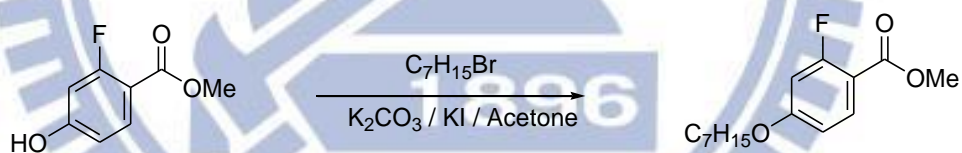
methyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate, 4-3



取化合物 **4-2** (5 g, 32 mmol)、 H_2SO_4 (7 mL) 以及 MeOH (250 mL) 同置於 500 mL 圓底燒瓶內，於 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下迴流；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮去除溶劑後，利用 EA 和水萃取；取有機層並用 MgSO_4 除水，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 80%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.76 (d, 1H, Ar-H), 7.74 (s, 1H, Ar-H), 7.06 (d, 1H, Ar-H), 6.10 (s, 1H, Ar-OH), 3.91 (s, 3H, $-\text{OCH}_3$).

methyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-4

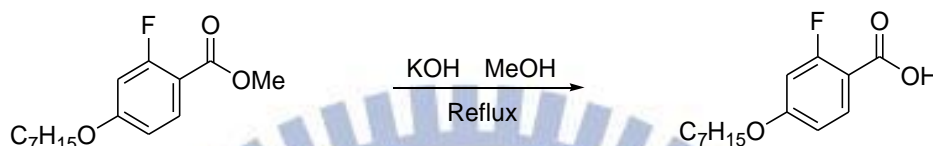


合成方法與 1-1 類似。將化合物 methyl 2-fluoro-4-hydroxybenzoate (11.05 g, 65 mmol) 置於 500 mL 圓底燒瓶內，加入 250 mL 的 acetone 混合攪拌溶解，再加入 K_2CO_3 (27.2 g, 197 mmol) 和 KI (5.5 g, 33 mmol)，攪拌打散，然後慢慢滴入 1-bromodecane (17.3 g, 78 mmol) 加熱至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 迴流，反應得白黃色固體，產率 92%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.86 (t, 1H, Ar-H), 6.69 (dd, 1H,

Ar-H), 6.61 (dd, 1H, Ar-H), 3.97 (t, 2H, -OCH₂-), 3.87 (s, 3H, -OCH₃), 1.77 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.20(m, 8H, -CH₂-), 0.87 (t, 3H, -CH₃).

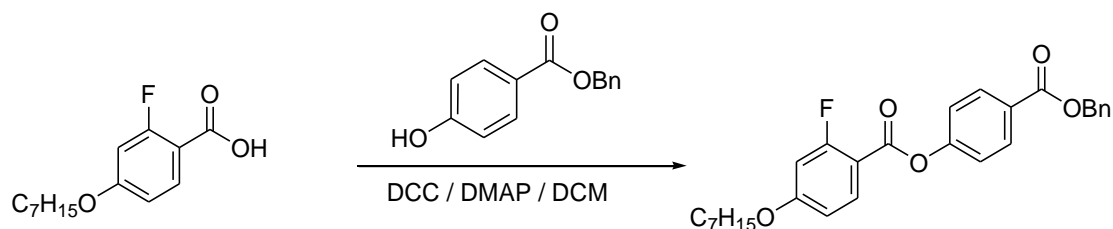
2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoic acid, 4-5



合成方法與 1-2 類似。取化合物 **4-4** (10.7 g, 36 mmol)、KOH (6.04 g, 107 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，產物為淡黃色固體，產率 89 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 11.02 (s, 1H, Ar-COOH), 8.01 (d, 1H, Ar-H), 7.35 (d, 1H, Ar-H), 6.92 (d, 1H, Ar-H), 3.97 (t, 2H, -OCH₂-), 1.77 (m, 2H, -CH₂-), 1.45-1.20(m, 8H, -CH₂-), 0.87 (t, 3H, -CH₃).

4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 4-6

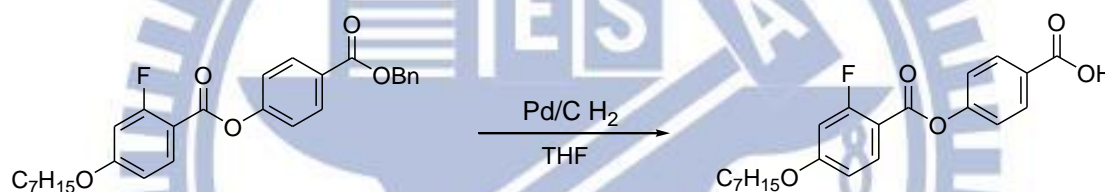


合成方法與 1-3 類似。將化合物 **4-5** (10.7 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 5.3

mmol), 以及 DCC (14.5 g, 70 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時, 得到黃色固體, 產率 79%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.11 (d, 2H, Ar-H), 8.01 (t, 1H, Ar-H), 7.44-7.34 (m, 4H, Ar-H), 7.32-7.22 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 6.70 (dd, 2H, Ar-H), 5.35 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Ph}$), 4.01 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.77 (q, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.50-1.31 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.02 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

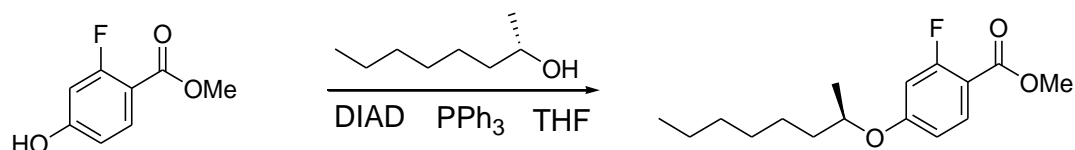
4-((2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 4-7



合成方法與 1-4 類似。將化合物 4-6 (10 g, 21 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內, 以 300 mL 的 THF 溶解, 加入 15% Pd/C (1.5 g) 催化劑, 反應 overnight, 得黃色固體, 產率 89%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.17 (d, 2H, Ar-H), 8.04 (t, 1H, Ar-H), 7.33 (d, 2H, Ar-H), 6.77 (dd, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, 1H, Ar-H), 4.03 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.86 (t, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.47-1.27 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

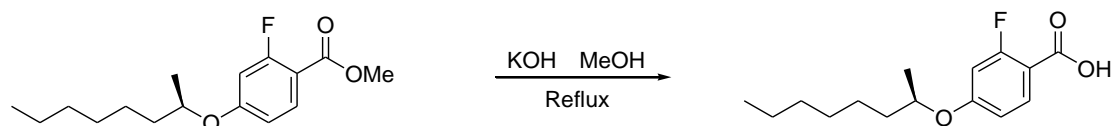
methyl 4-((R)-octan-2-yloxy)-2-fluorobenzoate, 5-1



將化合物 **4-3** (5 g, 29.4 mmol)、PPh₃ (8.89 g, 33.8 mmol) 加入 500 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；加入適量溶劑 THF，並於 10 分鐘後打 (S)-2-octanol (4.6 g, 35.2 mmol)，攪拌 15 分鐘後打入 DIAD (8.9 g, 44 mmol)，點片追蹤確定反應完全。待反應完全，先將溶劑真空旋轉濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/CH₂Cl₂ 當沖提液，得到淡黃色液體，產率 85%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.92 (s, 1H, Ar-H), 7.25 (d, 1H, Ar-H), 6.87 (d, 1H, Ar-H), 4.30 (m, 1H, -OCH-), 3.84 (s, 3H, -OCH₃), 1.71-1.57 (m, 2H, -CH₂-), 1.42-1.25 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.83 (t, 3H, -CH₃).

4-((R)-octan-2-yloxy)-2-fluorobenzoic acid, 5-2



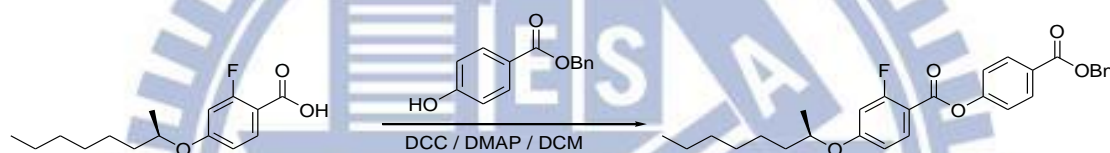
合成方法與 1-2 類似。取化合物 **5-1** (10 g, 35.5 mmol)、KOH (5.95 g, 106 mmol) 以及適量溶劑 MeOH 置於 500 mL 圓底燒瓶，

產物為黃色固體，產率 89 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.02 (d, 1H, Ar-H), 7.35 (d, 1H, Ar-H), 6.97 (d, 1H, Ar-H), 4.40 (s, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.41-1.26 (m, 11H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

(R)-4-((benzyloxy)carbonyl)phenyl

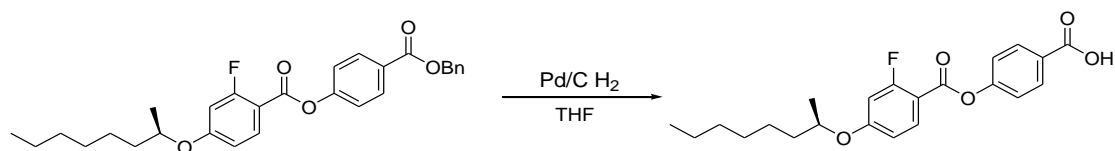
2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 5-3



合成方法與 1-3 類似。將化合物 5-2 (11.25 g, 42 mmol)、benzyl 4-hydroxybenzoate (8 g, 35 mmol)、催化劑 DMAP (0.65 g, 53 mmol)，以及 DCC (14.5 g, 70 mmol) 同置於 500 mL 雙頸瓶內於室溫下反應約 16 小時，得到白黃色固體，產率 87 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.13 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (t, 1H, Ar-H), 7.45-7.30 (m, 5H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 6.66 (dd, 1H, Ar-H), 5.37 (s, 1H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.40 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.41-1.26 (m, 11H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

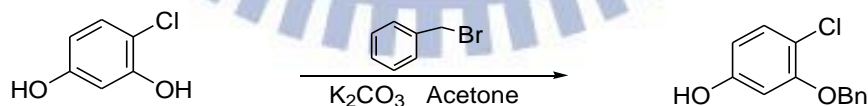
(R)-4-((2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoyl)oxy)benzoic acid, 5-4



合成方法與 1-4 類似。將化合物 5-3 (10 g, 20 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 92 %。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 11.01 (s, 1H, Ar-COOH), 8.06 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (t, 1H, Ar-H), 7.32 (m, 2H, Ar-H), 6.74 (dd, 1H, Ar-H), 6.68 (dd, 1H, Ar-H), 4.43 (m, 1H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.26 (m, 11H, -CH₂CH₃), 0.86 (t, 3H, -CH₃).

3-(benzyloxy)-4-chlorophenol, 6-1

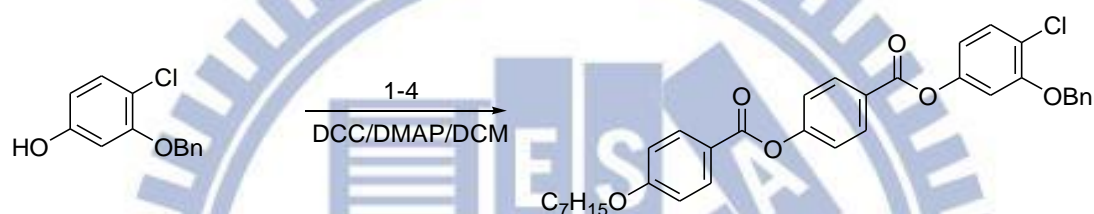


將 4-chlorobenzene-1,3-diol (6 g, 41.6 mmol) 以 25 ml Acetone 溶解，置於冰浴下，分次加入 K₂CO₃ (11.5 g, 83 mmol)，30 分鐘後緩慢滴入 1-(bromomethyl)benzene (5.8 g, 34 mmol)，回到室溫反應 84 小時，點片追蹤確定反應完全。真空旋轉濃縮去除溶劑後，利用 EA

和水萃取；取有機層並用 MgSO_4 除水最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/EA 當沖提液，得到淡紅色液體，產率 50 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.46-7.18 (m, 6H, Ar-H), 6.58 (dd, 1H, Ar-H), 6.44 (s, 1H, Ar-H), 5.1 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$) .

4-((3-(benzyloxy)-4-chlorophenoxy)carbonyl)phenyl-4-(heptyloxy)benzoate, 6-2

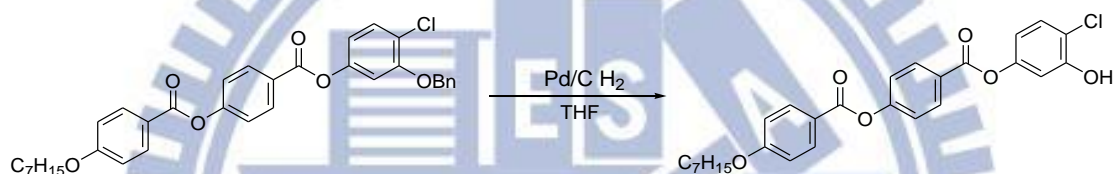


將化合物 1-4 (1.8 g, 5 mmol)、3-(benzyloxy)-4-chlorophenol (1g, 4.27 mmol)、以及催化劑 DMAP (0.08 g, 0.65mmol)，同置於 250 mL 雙頸瓶內，預先抽真空約一小時，在氮氣系統下，進行抽灌動作至少三次；再加入 125 mL dry CH_2Cl_2 混合攪拌溶解，隨後加入 DCC (1.8 g, 8.7 mmol) 攪拌均勻，於室溫下反應約 16 小時；運用 TLC 片，點片追蹤確定反應完全。產生 dicyclohexylurea (DCU) 白色沉澱，過濾並以 CH_2Cl_2 洗滌，再利用 H_2O 和 CH_2Cl_2 萃取，取有機層加入 MgSO_4 除水，真空旋轉濃縮移除溶劑，濃縮乾燥；最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 *n*-hexane/ CH_2Cl_2 當沖提液，得到純白色固體，產率 84 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.28 (d, 2H, Ar-H), 8.12 (d, 2H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, Ar-H), 7.08-7.16 (m, 6H, Ar-H), 6.94 (dd, 2H, Ar-H), 4.46 (m, 2H, -OCH-), 1.70-1.61 (m, 2H, - CH_2 -), 1.41-1.26 (m, 8H, - CH_2 -), 0.86 (t, 3H, - CH_3).

4-((4-chloro-3-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl

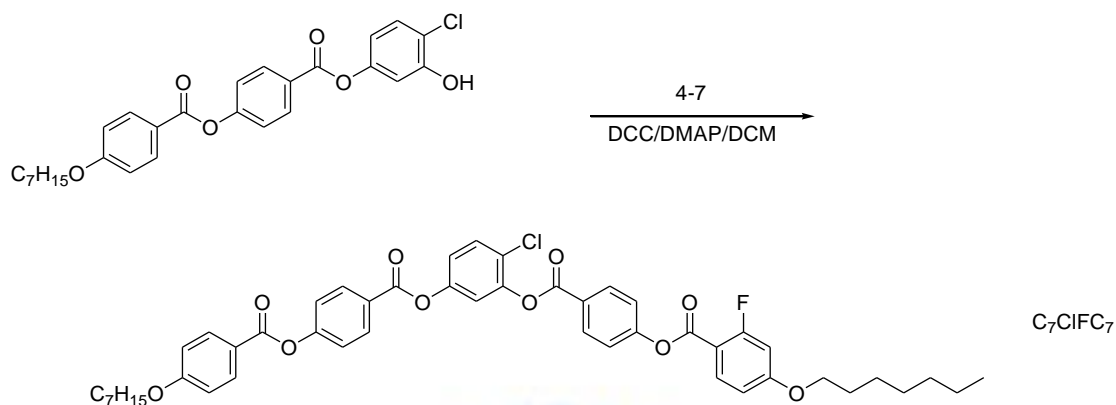
4-(heptyloxy)benzoate, 6-3



合成方法與 1-4 類似。將化合物 **6-2** (10 g, 17 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 94 %。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.21 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (d, 2H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, Ar-H), 7.16(m, 1H, Ar-H), 6.9-6.4 (m, 4H, Ar-H), 4.45 (m, 2H, -OCH-), 1.72-1.61 (m, 2H, - CH_2 -), 1.42-1.27 (m, 8H, - CH_2 -), 0.86 (t, 3H, - CH_3).

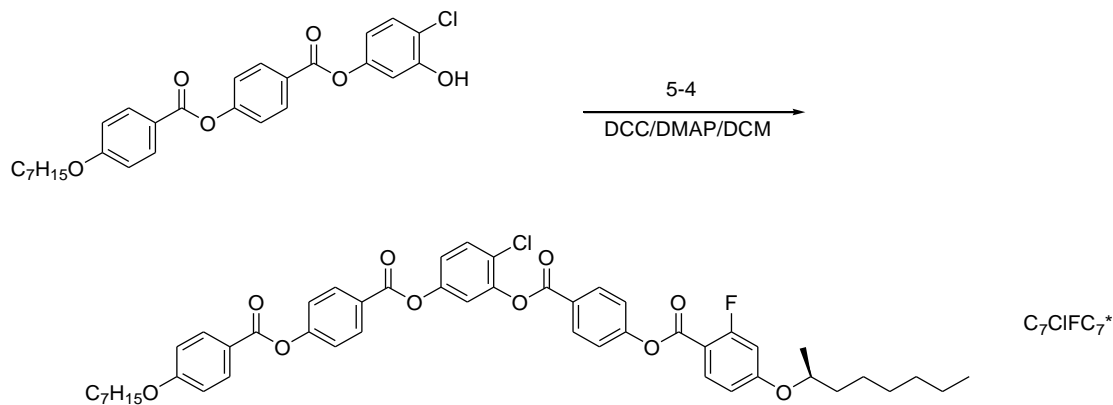
4-((2-chloro-5-((4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 6-4, C_7ClFC_7



合成方法與 6-2 類似。將化合物 6-3 (1 g, 2 mmol)、化合物 4-7 (0.93 g, 2.48 mmol)、催化劑 DMAP (0.038 g, 0.31mmol)、DCC (0.85 g, 4.12 mmol)、125 mL dry CH_2Cl_2 ，同置於 250 mL 雙頸瓶內，於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 86%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.20 (t, 4H, Ar-H), 8.11 (m, 3H, Ar-H), 7.48 (d, 1H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.96-6.73 (m, 6H, Ar-H), 4.47 (m, 4H, -OCH-), 2.69 (m, 4H, - CH_2 -), 1.34-1.27 (m, 16H, - CH_2 -), 0.88 (m, 6H, - CH_3).

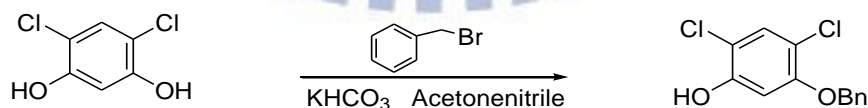
(R)-4-((2-chloro-5-((4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 6-5, $\text{C}_7\text{ClFC}_7^*$



合成方法與 6-2 類似。將化合物 6-3 (1 g, 2 mmol)、化合物 5-4 (0.96 g, 2.48 mmol)、催化劑 DMAP (0.038 g, 0.31mmol)、DCC (0.85 g, 4.12 mmol)、125 mL dry CH₂Cl₂，同置於 250 mL 雙頸瓶內，於室溫下反應約 16 小時，得到淡黃色固體，產率 82%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.20 (t, 4H, Ar-H), 8.11 (m, 3H, Ar-H), 7.48 (d, 1H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.96-6.73 (m, 6H, Ar-H), 4.27 (m, 3H, -OCH-), 1.98-1.72 (m, 4H, -CH₂-), 1.44-1.27 (m, 19H, -CH₂-), 0.88 (m, 6H, -CH₃).

5-(benzyloxy)-2,4-dichlorophenol, 7-1

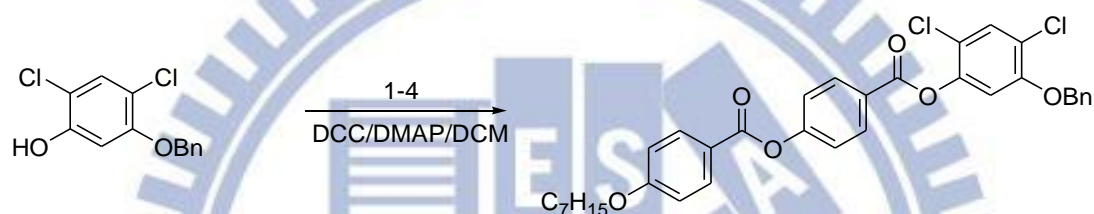


將化合物 4,6-dichlorobenzene-1,3-diol (5g, 27mmol) 以及 K₂CO₃ (8.4 g, 84 mmol) 置於 500ml 雙頸瓶內，加入適量溶劑 acetonitrile 混和攪拌溶解且加熱回流至 60 度，一小時後以加料漏斗緩慢加入 1-(bromomethyl)benzene (3.8 g, 22 mmol) 反應 overnight，點片至反應完

全，過濾鹽類，再以真空旋轉濃縮移除溶劑，最後藉由 silica gel 管柱層析純化，用 EA/hexane 當沖提液，得淡紅色液體，產率 40%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.46-7.31 (m, 5H, Ar-H), 7.1 (s, 1H, Ar-H), 6.6 (s, 1H, Ar-H), 5.2 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$).

4-((5-(benzyloxy)-2,4-dichlorophenoxy)carbonyl)phenyl-4-(heptyloxy)benzoate, 7-2

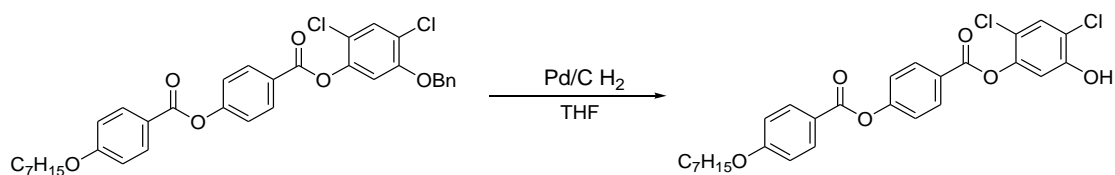


合成方法與 6-2 類似。將化合物 1-4 (1.8 g, 5 mmol)、5-(benzyloxy)-2,4-dichlorophenol (1.14 g, 4.27 mmol)、催化劑 DMAP (0.08 g, 0.65 mmol)、DCC (1.8 g, 8.7 mmol)、125 mL dry CH_2Cl_2 ，同置於 250 mL 雙頸瓶內，於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.21 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (d, 2H, Ar-H), 7.34 (d, 2H, Ar-H), 7.16-7.1 (m, 6H, Ar-H), 6.9 (t, 2H, Ar-H), 6.5 (s, 1H, Ar-H) 5.28 (s, 2H, $-\text{OCH}_2\text{Ph}$), 4.45 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.73-1.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.48-1.27 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

4-((2,4-dichloro-5-hydroxyphenoxy)carbonyl)phenyl-4-(heptyloxy)be

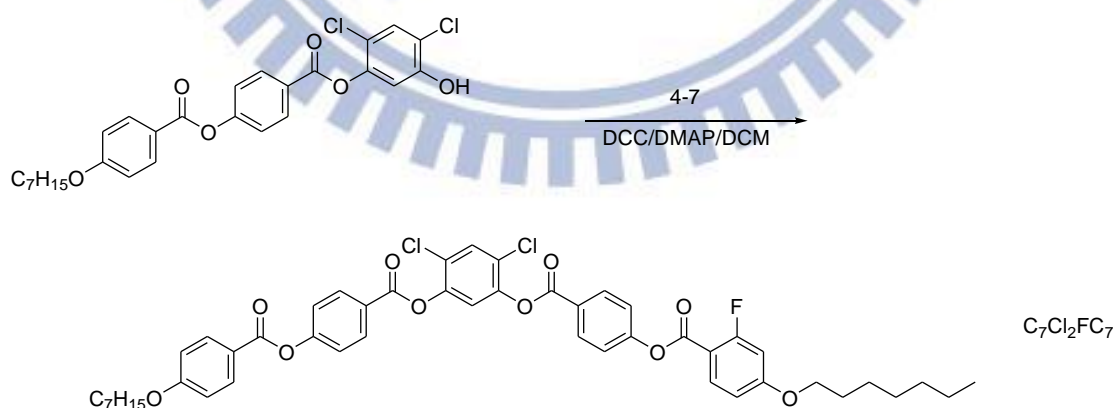
nzoate, 7-3



合成方法與 1-4 類似。將化合物 **7-2** (10 g, 16.5 mmol) 置於 1000 mL 雙頸瓶內，以 300 mL 的 THF 溶解，加入 15 % Pd/C (1.5 g) 催化劑，反應 overnight，得白色固體，產率 92 %。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8.20 (d, 2H, Ar-H), 8.02 (d, 2H, Ar-H), 7.3 (d, 2H, Ar-H), 7.16 (m, 1H, Ar-H), 6.8-6.4 (m, 3H, Ar-H), 4.45 (m, 2H, 2-OCH-), 1.72-1.61 (m, 2H, -CH₂-), 1.41-1.27 (m, 8H, -CH₂-), 0.87 (t, 3H, -CH₃).

4-((2,4-dichloro-5-((4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenox y)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(heptyloxy)benzoate, 7-4, C₇Cl₂FC₇

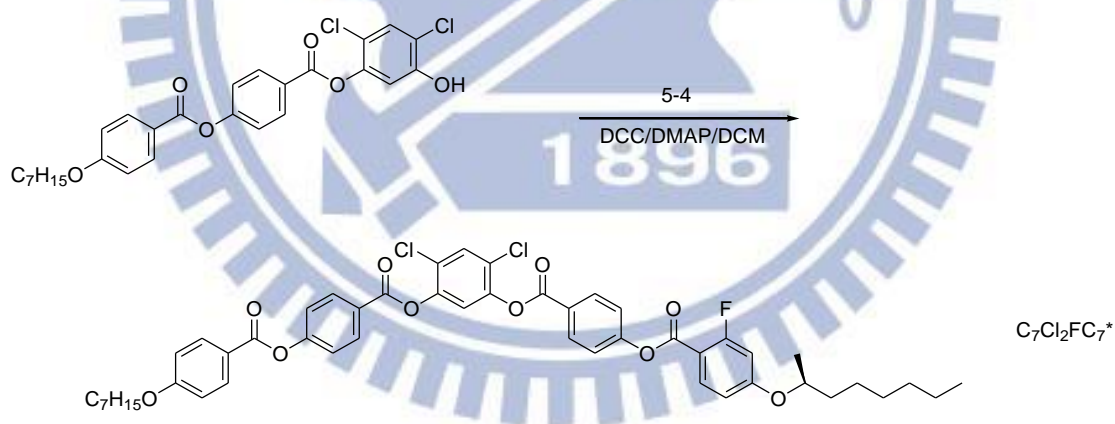


合成方法與 6-2 類似。將化合物 **7-3** (1 g, 1.9 mmol)、化合物 **4-7** (0.86 g, 2.2 mmol)、催化劑 DMAP (0.035 g, 0.28mmol)、DCC

(0.8 g, 3.8 mmol)、125 mL dry CH₂Cl₂，同置於 250 mL 雙頸瓶內，於室溫下反應約 16 小時，得到純白色固體，產率 83 %。

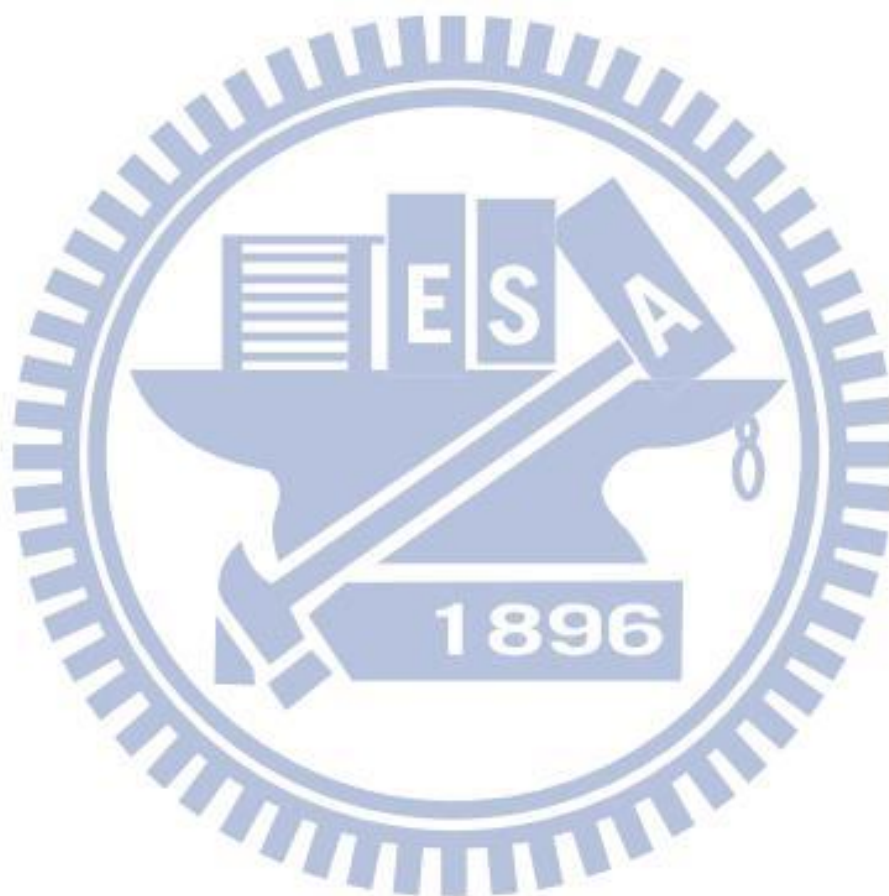
¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.21 (t, 4H, Ar-H), 8.11 (m, 3H, Ar-H), 7.48 (d, 1H, Ar-H), 7.40-7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.96-6.73 (m, 5H, Ar-H), 4.47 (m, 4H, -OCH-), 2.69 (m, 4H, -CH₂-), 1.34-1.27 (m, 16H, -CH₂-), 0.86 (m, 6H, -CH₃).

(R)-4-((2,4-dichloro-5-((4-((4-(heptyloxy)benzoyl)oxy)benzoyl)oxy)phenoxy)carbonyl)phenyl 2-fluoro-4-(octan-2-yloxy)benzoate, 7-5, C₇Cl₂FC₇*



合成方法與 6-2 類似。將化合物 7-3 (1 g, 1.9 mmol)、化合物 5-4 (0.9 g, 2.2 mmol)、催化劑 DMAP (0.035 g, 0.28mmol)、DCC (0.8 g, 3.8 mmol)、125 mL dry CH₂Cl₂，同置於 250 mL 雙頸瓶內，於室溫下反應約 16 小時，得到淡黃色固體，產率 80%。

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.20 (t, 4H, Ar-H), 8.11 (m, 3H, Ar-H), 7.51 (d, 1H, Ar-H), 7.39-7.24 (m, 4H, Ar-H), 6.97-6.73 (m, 5H, Ar-H), 4.27 (m, 3H, -OCH-), 1.98-1.72 (m, 4H, -CH₂-), 1.44-1.27 (m, 19H, -CH₂-), 0.86 (m, 6H, -CH₃).



2-5 摻雜流程

1. 利用高精度天平取液晶主體和混摻物，使各配方總重量約 20 mg 即可。將各混摻物以 THF 與 CH_2Cl_2 溶解，並置於超音波洗淨器中震動約 10 分鐘，使樣品完全溶於溶劑中，溶液呈澄清透明。
2. 將各混合好之混摻物溶液置於加熱台上，以 $75\text{ }^\circ\text{C}$ 控溫，靜置 1~3 天等溶劑揮發完畢，即可作為性質量測之樣品。

2-6 液晶元件製作流程

1. 取 4~5 mg 樣品於錫箔紙上，再置於已加熱至樣品 isotropic 溫度之真空烘箱內，再將 cell gap = $4\text{ }\mu\text{m}$ ，電極面積 = 1 cm^2 ，反平行配向之液晶空盒 (cell) 垂直立於熔融液晶中置入真空烘箱內，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 Fig. 2-6.1 所示：

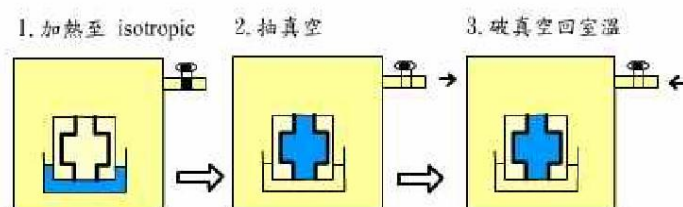


Fig. 2-6.1 將液晶材料灌進試片流程

2. 取導電銀膠與導線黏接於 cell 兩旁黏接處，待黏膠與導線固定後，

即可進行光電量測。

2-7 光電量測

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。先利用控溫裝置加熱至液晶相溫度，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 (如 Fig.2-7.1)，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 (式2-7.1)，可計算出自發極化值大小，並配合偏光顯微鏡 (POM) 觀察液晶紋理圖。

$$P_s = \frac{1}{2} \frac{\int \frac{V}{R} dt}{A} \quad (\text{式 2-7.1})$$

式 2-7.1： $\int Vdt$ 為電壓對時間積分面積、 R 為電阻、 A 為電極面積、係數 $1/2$ 為考慮分極反轉電流， P_s 值單位為 nC/cm^2 。

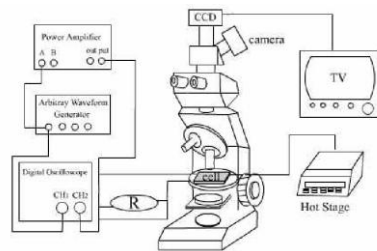
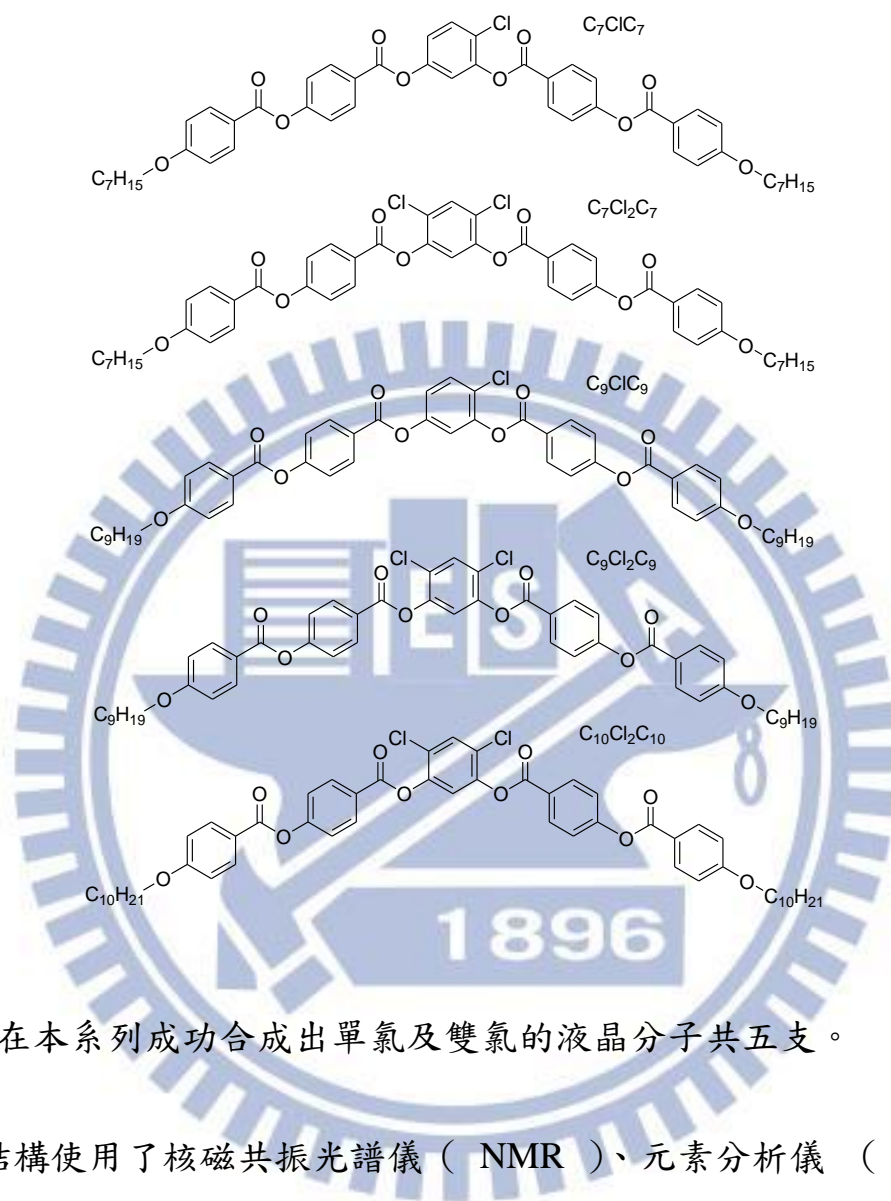


Fig. 2-7.1 測量自發極化值實驗裝置

第三章 結果與討論



3-1 彎曲型分子系列一



在本系列成功合成出單氯及雙氯的液晶分子共五支。

鑑定結構使用了核磁共振光譜儀 (NMR)、元素分析儀 (EA) 以及質譜儀 (MASS)。鑑定液晶相及光電性質則使用了偏光顯微鏡 (POM)、示差掃描熱量計 (DSC)、紫外光-可見光光譜儀 (UV-Visible)。

3-1-1 POM 及 DSC 觀測

鑑定液晶相初步的工具就是透過觀察 POM 的紋理圖，可以觀察不同溫度下液晶相的特徵紋理圖，搭配 DSC 觀察化合物相變時的溫度及熱焓值變化系列一化合物透過 POM 觀察如下。

C_7ClC_7

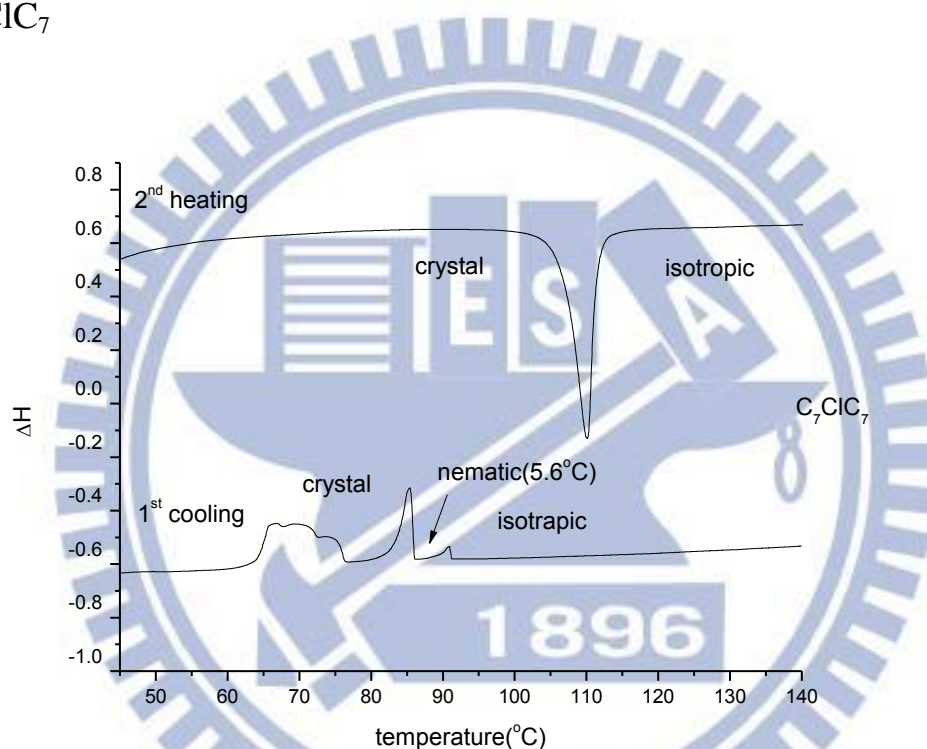


Fig.3-1-1.1 C_7ClC_7 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見，化合物 C_7ClC_7 由室溫開始加熱至 113°C 進入 isotropic 相。隨後開始降溫，當溫度降溫至 91°C 出現 N 相。再繼續降溫至 86°C 出現結晶相。所觀測到的溫度為 91~86°C，約 5°C 的 N 相。

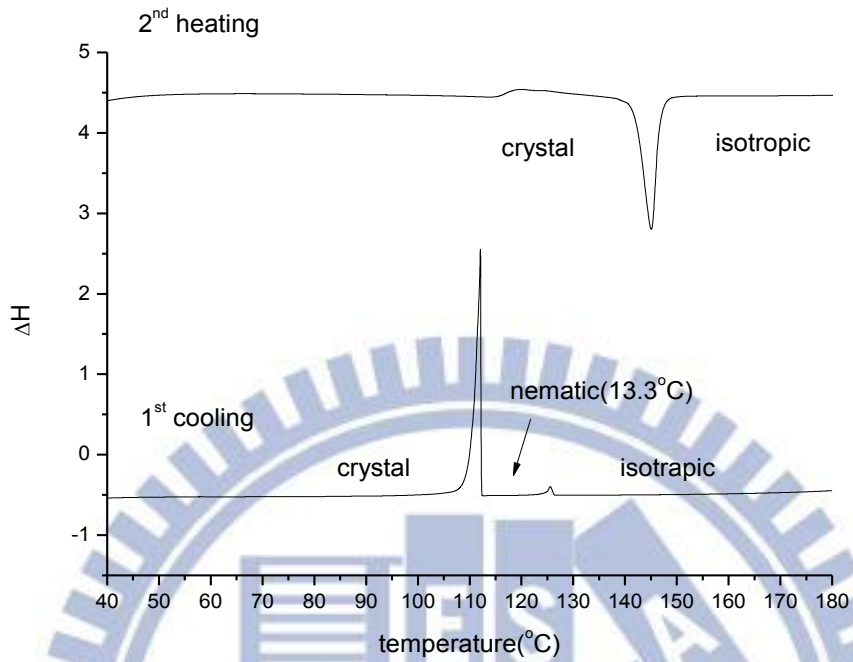
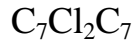


Fig.3-1-1.2 $C_7Cl_2C_7$ 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見， $C_7Cl_2C_7$ 化合物由室溫開始加熱至 $146^{\circ}C$ 進入 isotropic 相。隨後開始降溫，當溫度降溫至 $126^{\circ}C$ 出現 N 相。再繼續降溫至 $113^{\circ}C$ 出現結晶相。約 $13^{\circ}C$ 的 N 相。

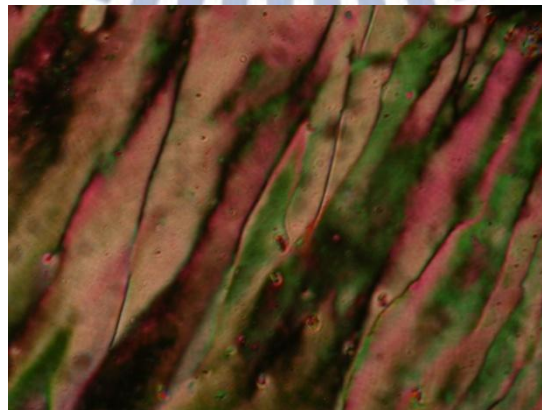


Fig.3-1-1.3 $C_7Cl_2C_7$ 在 $120^{\circ}C$ 的 POM

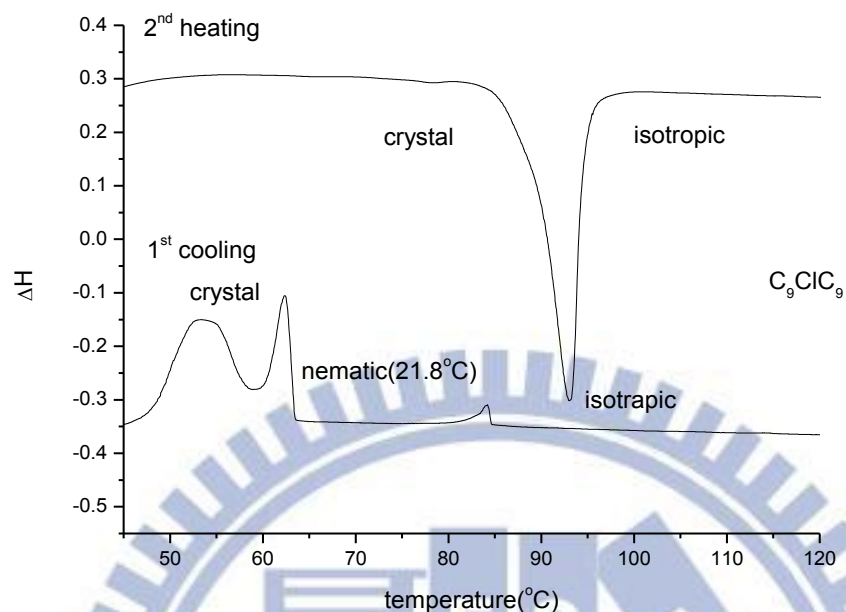


Fig.3-1-1.4 C_9ClC_9 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見， $C_7Cl_2C_7$ 化合物由室溫開始加熱至 94°C 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 85°C 出現 N 相。再繼續降溫至 63°C 出現第一個結晶相。約有 22°C 的 N 相。在繼續降溫則出現第二個結晶相。

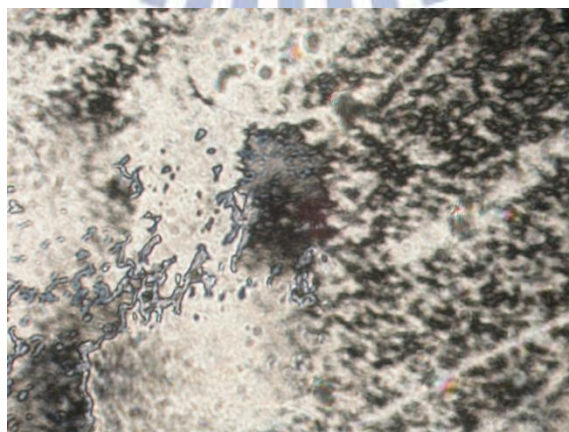


Fig.3-1-1.5 C_9ClC_9 在 81°C 的 POM

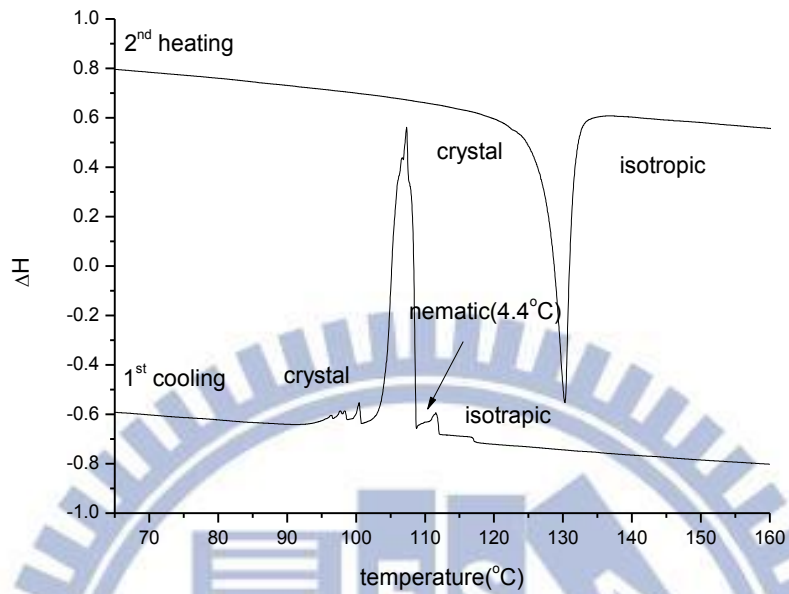
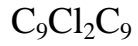


Fig.3-1-1.6 $C_9Cl_2C_9$ 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見，化合物 $C_9Cl_2C_9$ 由室溫開始加熱至 $130^{\circ}C$ 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 $113^{\circ}C$ 出現 N 相。再繼續降溫至 $109^{\circ}C$ 出現第一個結晶相。約只有 $4^{\circ}C$ 的 N 相。再繼續降溫則出現第二個結晶相及第三個結晶相。

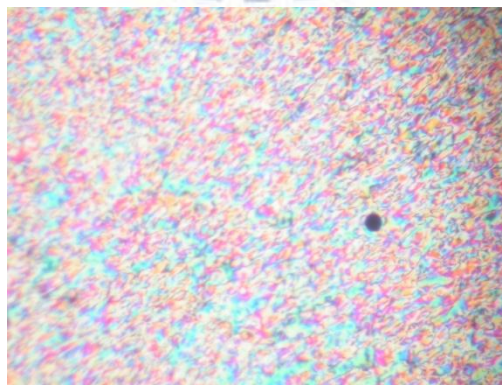


Fig.3-1-1.7 $C_9Cl_2C_9$ 在 $112^{\circ}C$ 的 POM

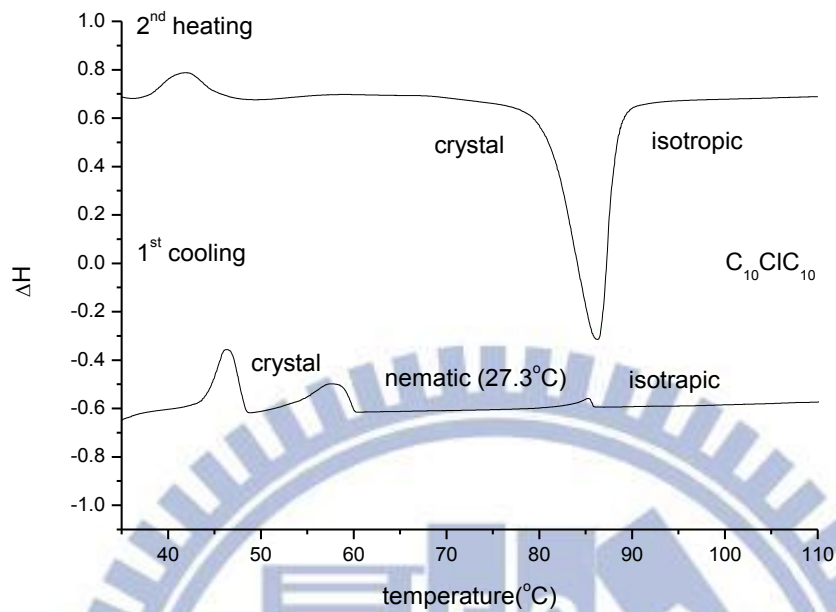


Fig.3-1-1.8 $C_{10}ClC_{10}$ 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見， $C_{10}ClC_{10}$ 化合物由室溫開始加熱至 $89^{\circ}C$ 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 $87^{\circ}C$ 出現 N 相。再繼續降溫至 $60^{\circ}C$ 出現第一個結晶相。約有 $27^{\circ}C$ 的 N 相。在繼續降溫則出現第二個結晶峰。

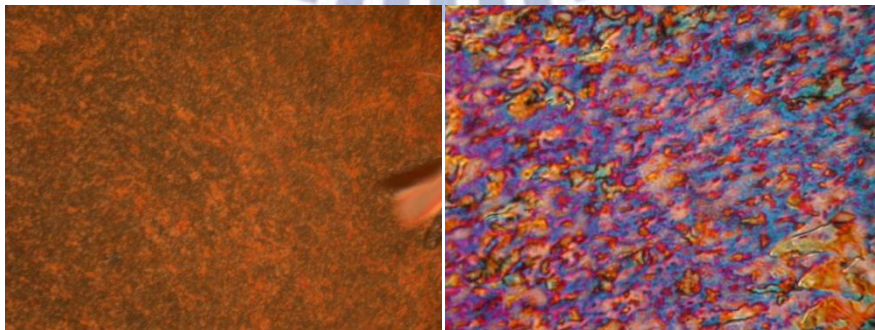


Fig.3-1-1.9 $C_{10}ClC_{10}$ 在 $62^{\circ}C$ 及的 $80^{\circ}C$ 的 POM

3-1-2 系列一綜合比較

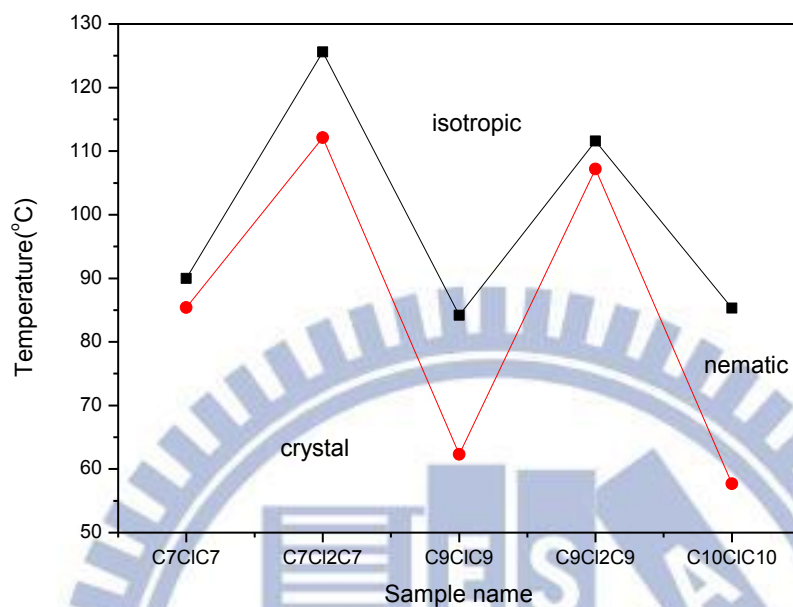
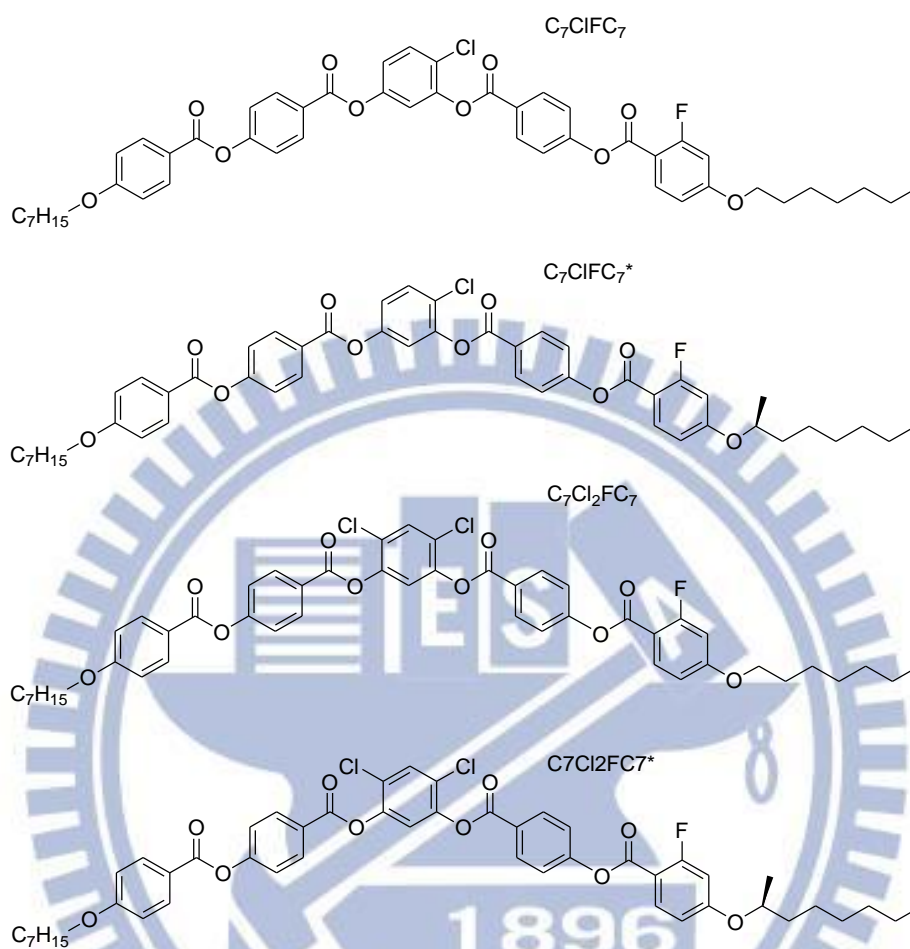


Fig.3-1-2.1 系列一液晶分子的溫寬比較圖

由綜合比較的相圖發現當 bent core 中心由兩個氯取代時液晶相的溫度較高，所以合成設計時以單氯取代較佳，而碳數的多寡也可由相圖看出，碳鏈較長以及單氯取代的結構 N 相溫寬來的較寬。歸納出在系列一所有化合物中以 C_9ClC_9 及 $C_{10}ClC_{10}$ 性質最佳。

3-2 彎曲型分子系列二



在本系列成功合成出單氯及雙氯的液晶分子共四支。

其中與系列一不同的地方為，側列的苯環上加上氟取代。並且在軟段碳鍊的部分又加入掌性。期待以單一結構就誘導出藍相。

3-2-1 POM 及 DSC 觀測

C_7ClFC_7

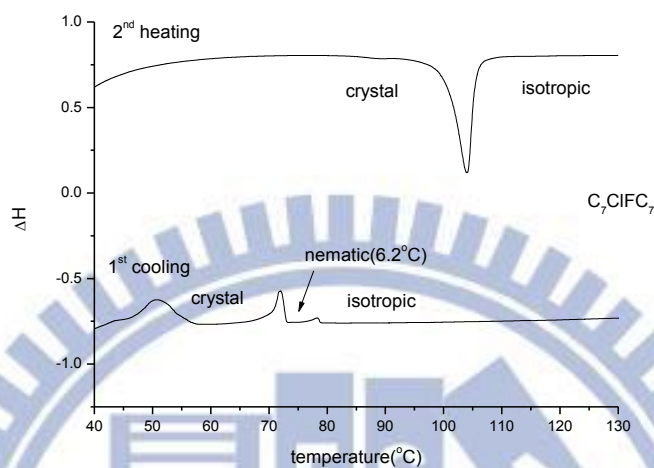


Fig.3-2-1.1 C_7ClFC_7 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見，化合物 C_7ClFC_7 由室溫開始加熱至 $105^{\circ}C$ 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 $79^{\circ}C$ 出現 N 相。再繼續降溫至 $73^{\circ}C$ 出現第一個結晶相。約只有 $6^{\circ}C$ 的 N 相。再繼續降溫則出現第二個結晶相。

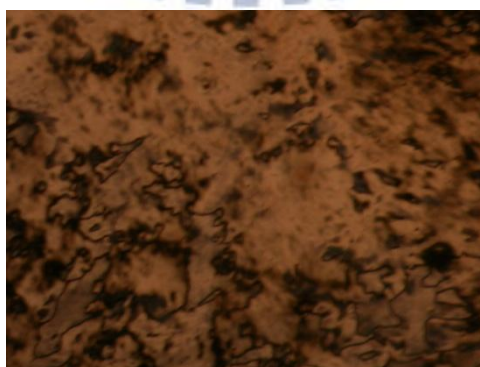


Fig.3-2-1.2 C_7ClFC_7 在 $78^{\circ}C$ 的 POM

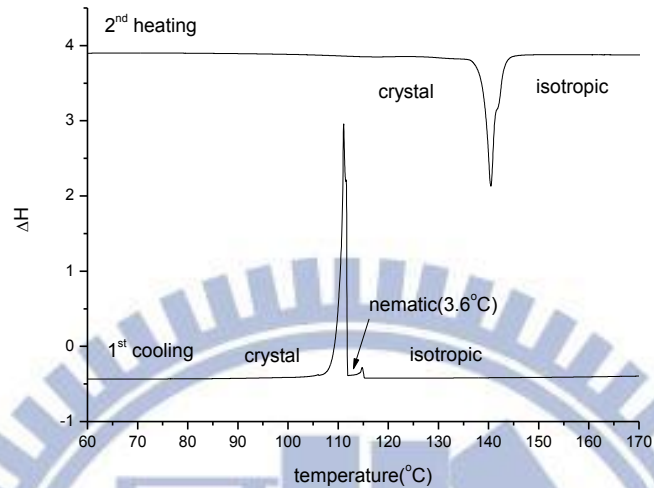
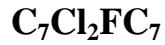


Fig.3-2-1.3 $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{FC}_7$ 之 DSC 量測圖

從 DSC 圖可見，化合物 $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{FC}_7$ 由室溫開始加熱至 141°C 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 115°C 出現 N 相。再繼續降溫至 111°C 出現結晶相。約只有 4°C 的 N 相。

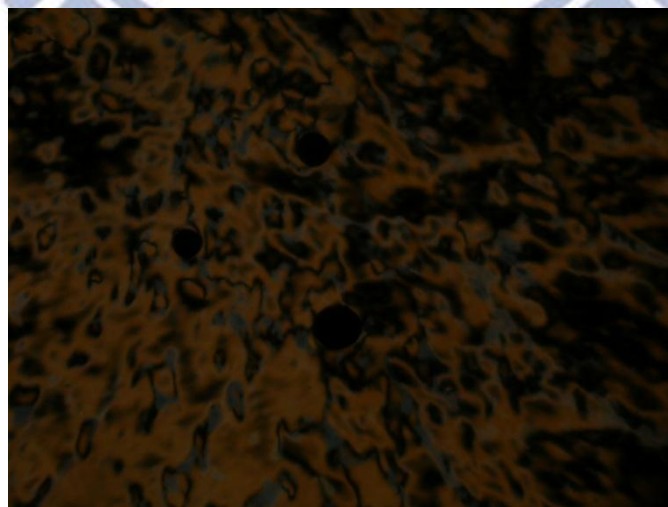


Fig.3-2-1.4 $\text{C}_7\text{Cl}_2\text{FC}_7$ 在 114°C 的 POM

3-2-2 系列二綜合比較

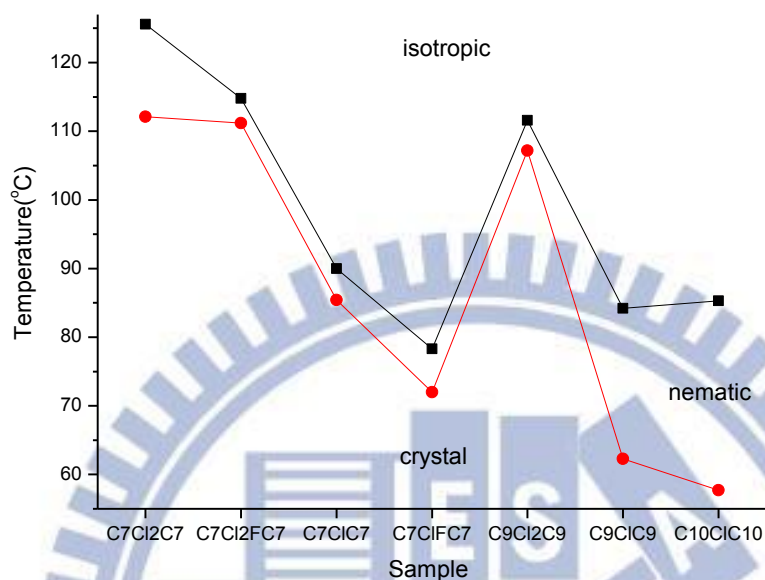
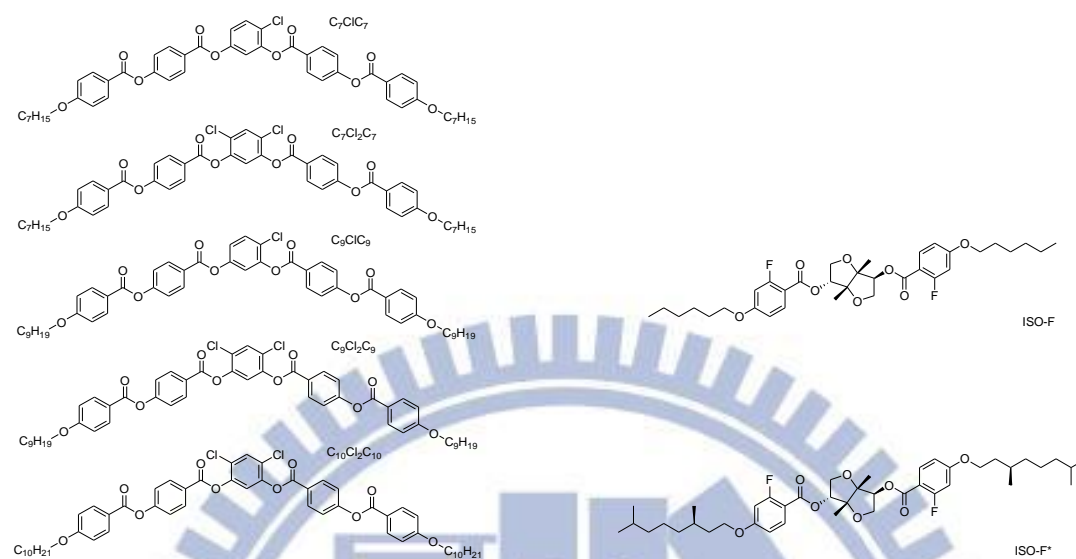


Fig.3-2-2.1 系列二液晶分子的溫寬比較圖

綜合比較結果為 C_7ClFC_7 和 $C_7Cl_2FC_7$ 依然有出現約 4~6°C 的液晶相而 $C_7ClFC_7^*$ 及 $C_7Cl_2FC_7^*$ 液晶相非常短幾乎直接進入結晶相，相較於系列一的化合物，系列二液晶相溫寬皆非常短，推測的原因可能是碳鏈長度太短，或是氟的加入導致結構的破壞所造成。而尾端軟段加入 chiral 也會使得液晶相溫寬變窄。加長碳鏈的長度，或許能夠改善此問題。找出適當的碳鏈長度，加入 F 及 chiral 依然有機會誘導出單一化合物藍相。

3-3 彎曲型分子系列一混摻掌性分子之探討



本實驗將合成出的系列一彎曲型液晶分子作為 host 藉由加入 chiral-dopant 的混摻方式來誘導藍相液晶。chiral-dopant 則選用實驗室自行開發的系列三 chiral-dopant，並且以 5wt% 和 10wt% 的混摻比例做為比較，探討不同種類的 chiral-dopant 以及不同的混摻比例對於誘導出藍相液晶之研究。期待找出誘導藍相液晶的最佳混摻比例。

3-3-1 系列一混掺比例表

C_7ClC_7 混掺 ISO-F& ISO-F*

	sample	host		dopant	
		wt%	mg	wt%	mg
1	C_7ClC_7	100%	20	0%	0
2	ISO-F 5%	95%	19	5%	1
3	ISO-F 10%	90%	18	10%	2
4	ISO-F* 5%	95%	19	5%	1
5	ISO-F* 10%	90%	18	10%	2

Table.3-3-1.1 C_7ClC_7 混掺 ISO-F& ISO-F* 之比例

$C_7Cl_2C_7$ 混掺 ISO-F& ISO-F*

	sample	host		dopant	
		wt%	mg	wt%	mg
1	$C_7Cl_2C_7$	100%	20	0%	0
2	ISO-F 5%	95%	19	5%	1
3	ISO-F 10%	90%	18	10%	2
4	ISO-F* 5%	95%	19	5%	1
5	ISO-F* 10%	90%	18	10%	2

Table.3-3-1.2 C₇Cl₂C₇ 混掺 ISO-F& ISO-F*之比例

C₉ClC₉ 混掺 ISO-F& ISO-F*

	sample	host		dopant	
		wt%	mg	wt%	mg
1	C ₉ ClC ₉	100%	20	0%	0
2	ISO-F 5%	95%	19	5%	1
3	ISO-F 10%	90%	18	10%	2
4	ISO-F* 5%	95%	19	5%	1
5	ISO-F* 10%	90%	18	10%	2

Table.3-3-1.3 C₉ClC₉ 混掺 ISO-F& ISO-F*之比例

C₉Cl₂C₉ 混掺 ISO-F& ISO-F*

	sample	host		dopant	
		wt%	mg	wt%	mg
1	C ₉ Cl ₂ C ₉	100%	20	0%	0
2	ISO-F 5%	95%	19	5%	1
3	ISO-F 10%	90%	18	10%	2
4	ISO-F* 5%	95%	19	5%	1

5	ISO-F* 10%	90%	18	10%	2
---	------------	-----	----	-----	---

Table.3-3-1.4 C₉Cl₂C₉ 混掺 ISO-F& ISO-F*之比例

C₁₀ClC₁₀ 混掺 ISO-F& ISO-F*

	sample	host		dopant	
		wt%	mg	wt%	mg
1	C ₁₀ ClC ₁₀	100%	20	0%	0
2	ISO-F 5%	95%	19	5%	1
3	ISO-F 10%	90%	18	10%	2
4	ISO-F* 5%	95%	19	5%	1
5	ISO-F* 10%	90%	18	10%	2

Table.3-3-1.5 C₁₀ClC₁₀ 混掺 ISO-F& ISO-F*之比例

3-3-2 系列一混摻結果討論

混摻結果當 chiral-dopant 為 10% 時，除了少數有出現 3 度以內的液晶相，幾乎全部的化合物皆直接由 isotropic 進入結晶相，並沒有出現穩定且溫寬長的液晶相。可能的原因為 chiral-dopant 的過量加入，過度破壞了 bent core 分子的堆疊，而導致液晶相的消失。而混摻結果當 chiral-dopant 為 5% 時，皆出現 N* 相，並且以 ISO-F* 5% 最佳。

以 C₉ClC₉ 系列為例，混摻 ISO-F 5% 時，化合物由室溫開始加熱至 100°C 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 90°C 出現 blue phase 與 N* 共存混相。而後藍相消失成純 N* 相，再繼續降溫至 73°C 出現結晶相，溫寬約 17°C 的液晶相。

而 C₉ClC₉ 混摻 ISO-F* 5% 時，化合物由室溫開始加熱至 97°C 進入 isotropic 相。隨後從澄清點開始降溫，當溫度降溫至 75°C 出現明顯的 blue phase，持續降溫直到 65°C 由 blue phase 進入 N*。N* 溫寬約 1~2°C 隨即進入結晶相。

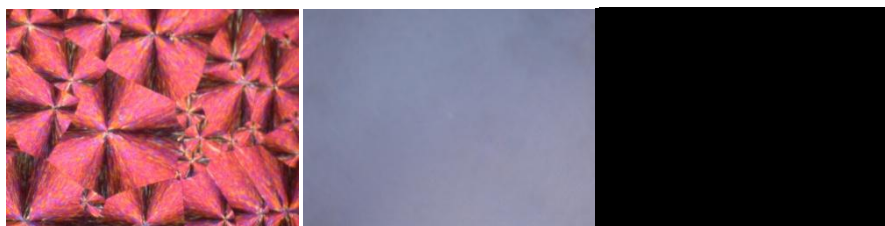


Fig.3-3-2 1 C₉ClC₉ /ISO-F* 5%

3-4 UV 光譜量測

由偏光顯微鏡(POM)實驗結果發現，藍相液晶約為 $65^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ 。並藉由紫外線吸收光譜儀(UV-visble)之實驗結果發現，在 71°C 時在 $350\sim 450\text{nm}$ 波長可以發現藍相液晶反射波長，並隨著持續降溫至 61°C 時有最大強度之反射波長，再持續降溫時 $350\sim 450\text{nm}$ 之反射波長逐漸消失，如下圖()所示。由此紫外線吸收光譜儀(UV-visble)之實驗結果配合偏光顯微鏡(POM)實驗結果，可以證明在 $61^{\circ}\text{C}\sim 71^{\circ}\text{C}$ 為藍相液晶之特徵反射波長，且其反射波長為 $350\sim 450\text{nm}$ 的藍紫色反射。

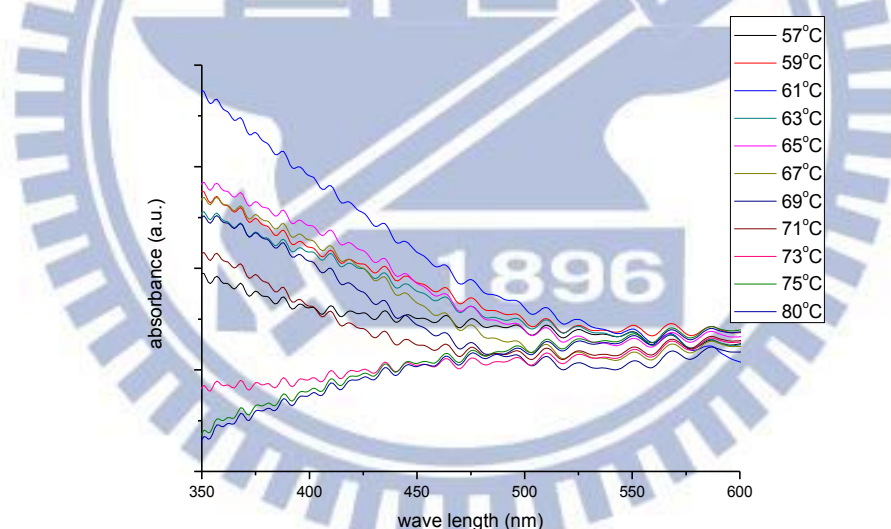


Fig.3-4.1C₉ClC₉ /ISO-F* 5% 之 UV 光譜

並由實驗結果可以配合偏光顯微鏡(POM)實驗結果，可以互相印證此藍相液晶溫度約為 $65^{\circ}\text{C}\sim 75^{\circ}\text{C}$ ；此藍相液晶約有 10°C 之藍相液晶溫度寬。

3-5 光電量測

由混摻數據結果得知，當加入 5 wt% chiral dopant ISO-F*於 host 彎曲分子 C₉C1C₉ 中，可獲得 BPIII 液晶相，液晶溫寬為 17°C。進一步灌進 IPS(in-plane switching)液晶盒觀測 BPIII 液晶相之光電行為變化，利用毛細現象灌入液晶盒中，其液晶盒厚度為 4 μm、線寬為 10 μm、線距為 10 μm。

接著將樣品置正交偏光顯微鏡底下，電極於兩片正交偏光片之偏光軸(polarizing axes) 45° 的位置，從 isotropic 溫度以慢速降溫的方式(0.1°C/min)降至 BPIII 液晶溫度(68°C)，施加不同 AC 電壓，頻率為 60 Hz 的方波，觀察光強度對電壓之影響，如 Fig.3-5.1 所示。

當電壓加至 56 Vrms，可發現由暗態轉變輕微亮態，這大約可表示這樣的電壓為驅動電壓，隨之繼續把電壓加大至最亮態的電壓 180 Vrms(飽和電壓)，結果顯示電壓隨亮度變大而變亮，這歸因於電場誘導相轉變，從暗態的非晶(amorphous)結構之 BPIII，即光學等方向性(optically isotropic)轉變至一個明顯均一亮態的 N(nematic)相，即光學異方向性(anisotropic)，此光電行為光電之克爾效應(Kerr effect)。

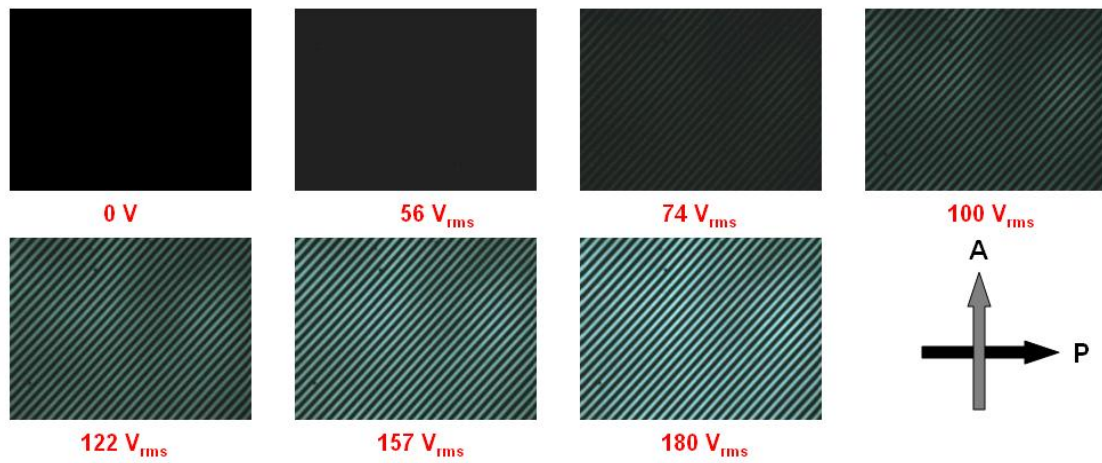


Fig.3-5.1BPIII 液晶相在不同電壓光強度變化之偏光顯微鏡圖

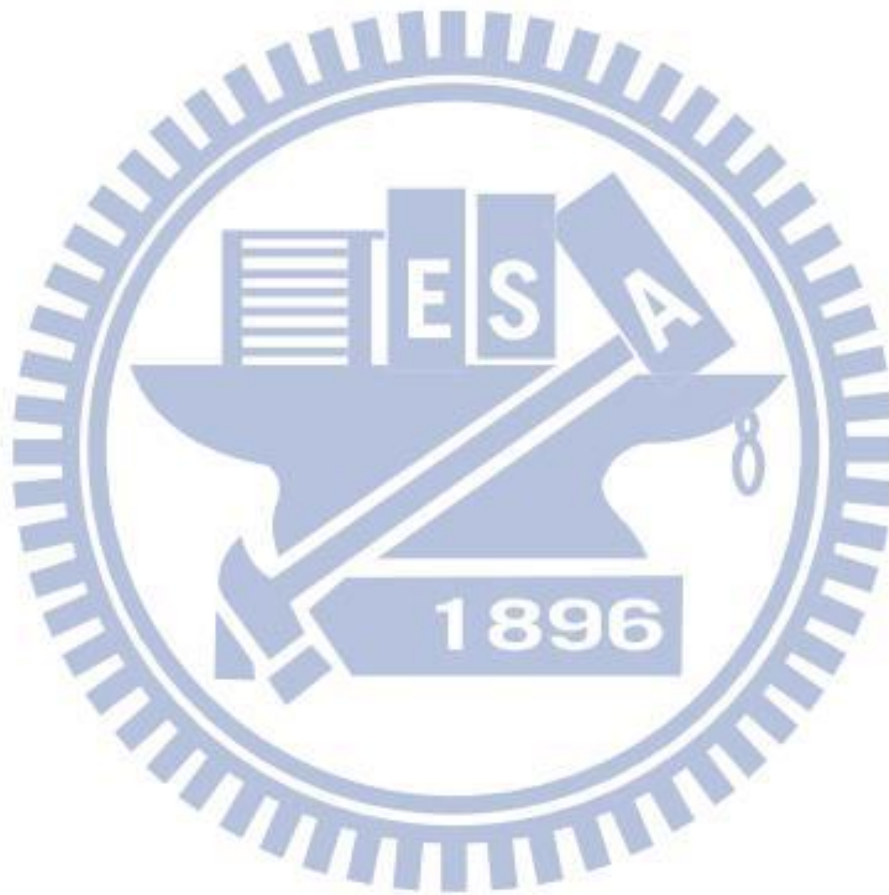


第四章 結論與未來展望



- (1) 本實驗成功合成單氯及雙氯取代之香蕉型液晶分子，其中以單氯取代之香蕉型液晶分子性質較佳，推測原因可能為結構中心之雙氯取代體積過大，容易破壞原本液晶分子的排列。
- (2) 系列一香蕉型液晶分子碳數的增加有助於提高溫寬和混摻時藍相的生成。
- (3) 成功合成出雙光軸之香蕉型液晶分子 C_9ClC_9 並且與 ISO-F* 混摻，成功誘導藍相液晶之生成，最寬廣的藍相溫寬約為 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 。
- (4) 混摻系列一時以 5wt% 最佳，比例過低分子扭轉能力不足，無法誘導出藍相，比例過高則互溶性不佳，容易出現相分離。
- (5) ISO-F* 混摻系列一時較 ISO-F 性質來的好，可能原因為 ISO-F* 結構末端分岔導致熔點較低，混摻效果較好，不易出現相分離。
- (6) 成功合成具掌性中心，且側鍊氯取代之香蕉型液晶分 $C_7ClFC_7^*$ 、 $C_7Cl_2FC_7^*$ ，可惜沒有誘導出單一化合物之藍相液晶，且液晶相溫寬非常短。
- (7) 我們利用 UV-visible 光譜區證明混摻液晶成功誘導出藍相液晶。
- (8) 利用光電量測觀察出 BPIII 液晶相在不同電壓下，光強度變化有明顯的漸層。
- (9) 期待未來可合成出新的 Chiral-dopant，有更好的相容性與更強之

分子扭轉能力，可與香蕉型分子系列一混摻，藉以誘導出藍相液晶，
並且具有寬廣的藍相溫寬。



参考文献

- [1] F. Reinitzer, *Monatshefte für Chemie*, **1888**, 9, 421; *Ann. Physik.*, **1908**, 27, 213.
- [2] O. Lehmann, *Z. physik. Chem.*, **1889**, 4, 462 ; *Ann. Physik.*, **1908**, 25, 852.
- [3] D. Vorländer, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, **1924**.
- [4] S. Kumar, *Liquid crystals: experimental study of physical properties and phase transitions*, New York, 2001, p.49.
- [5] Gimeno, N.; Ros, M. B.; Serrano, J. L. *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 1262.
- [6] 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, 1201.
- [7] R. A.Reddy, C. Tschierske. *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 907.
- [8] D. M. Walba, E. Korblova, R. Shao, J. E. MacLennan, D. R. Link, M. A. Glaser, and N. A. Clark, *Science*, **2000**, 288, 2181.; M. B. Ros, J. L. Serrano, M. R. Fuente and C. L. Foicia, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 5093.

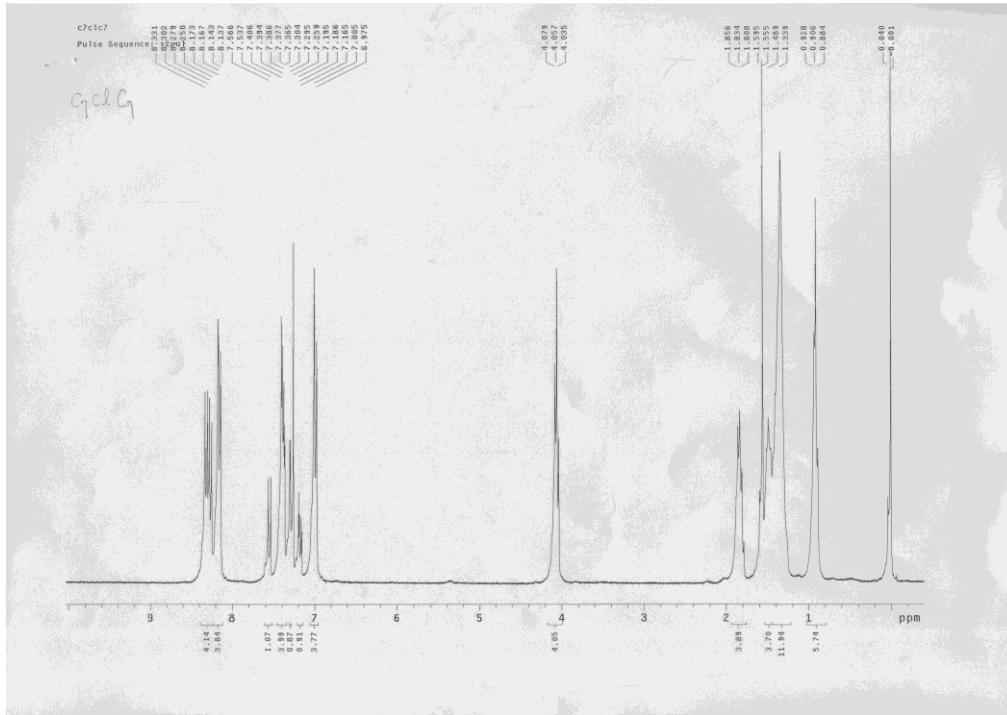
- [9] H. Takezoe.; Y. Takanishi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2006**, *45*, 597.
- [10]M. W.Schroder, S. Diele, G..Pelzl, W. Weissflog. *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, *5*, 99.; G.. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 707.
- [11]P. P. Crooker, in “Chirality in Liquid Crytasls,” H. Kitzerow and C. Bahr(Eds), Springer-Verlag, New York, **2001**.
- [12]P.P.Crooker, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1983**, *98*, 31 ,.
- [13]W.F. Brinkman and P.E. Cladis, *Physics Today* **1982**, *35*, 48.
- [14]H. Stegemeyer and K. Bergmann, in: *Liquid Crystals of One and Two-Dimensional Order* Springer-Verlag, **1980**, 161.
- [15]M. J. Costello, S. Meiboom, M. Sammon, *Phys. Rev. A*, **1984**, 2957.
- [16]H. Kikuchi, et al., *Proceedings of SPIE*, **2004**, *5518*, 182.
- [17]S. Meiboom, M. Sammon, and D. W. Berreman, *Phys. Rev. A*, **1983**, *28*, 3553.
- [18]J. Thoen, *Phys. Rev. A*, **1987**, *37*, 1754.
- [19]H. Kikuchi, M. Yokota, Y. Hisakado, H. Yang, & T. Kajiyama, *Nature Mater.*, **2002**, *1*, 64 ,.
- [20]Coles, H. J. & Pivnenko, M. N. *Nature.*, **2005**, *436*, 997 ,.
- [21]A. Yoshizawa, M. Sato, J. Rokunohe, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3285.
- [22]Y. Hisakado, H. Kikuchi, T. Nagamura, T. Kajiyama, *Adv. Mater.*,

2005, 17, 96.

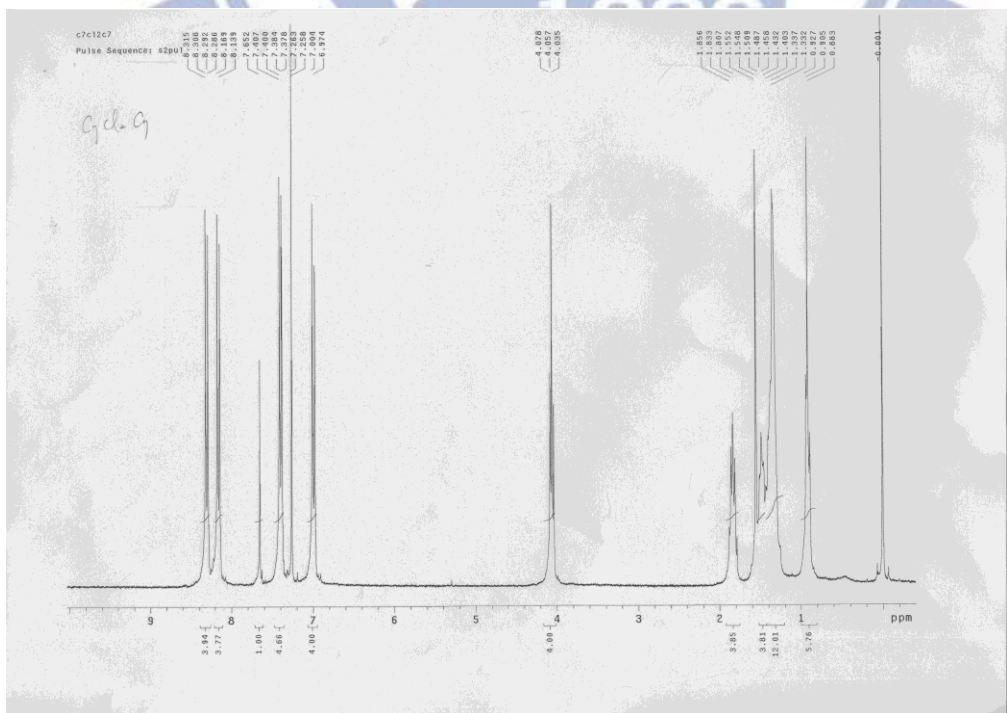
- [23] M. Sato and A. Yoshizawa, *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 4145.
- [24] A. D. L. Chandani, T. Hagiwara, Y. Suzuki, Y. Ouchi, H. Takezoe and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1988**, 27, 729.
- [25] J. Rokunohe, A. Yoshizawa, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 275-279.
- [26] A. Yoshizawa, Y. Kogawa, K. Kobayashi, Y. Takanishi, J. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 5759.
- [27] W. He, G. Pan, Z. Yang, D. Zhao, G. Niu, W. Huang, X. Yuan, J. Guo, H. Cao, H. Yang, *Adv. Mater.*, **2009**, 21, 2050.
- [28] C.V. Yelamaggad, I.S. Shashikala, G. Liao, D.S.S. Rao, S.K. Prasad, Q. Li, A. Jakli, *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 6100.
- [29] M. Lee, S.-T. Hur, H. Higuchi, K. Song, S.-W. Choi, H. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5813.
- [30] S. Taushanoff, K. Van Le, J. Williams, R.J. Twieg, B.K. Sadashiva, H. Takezoe, A. Jakli, *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 5893.
- [31] K.V. Le, S. Aya, Y. Sasaki, H. Choi, F. Araoka, K. Ema, J. Mieczkowski, A. Jakli, K. Ishikawa, H. Takezoe, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 2855.
- [32] C. Keith, A. Lehmann, U. Baumeister, M. Prehm, C. Tschierske, *Soft Matter*, **2010**, 6, 1704

附錄

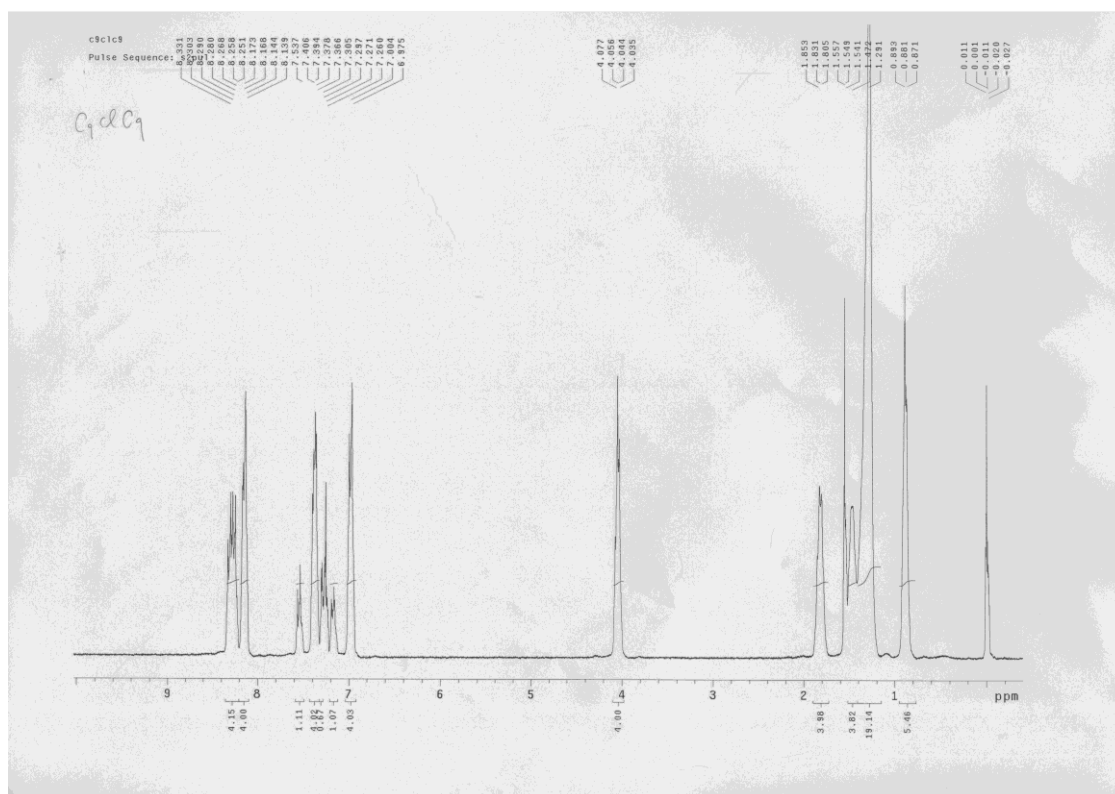
化合物 C_7ClC_7 之 NMR



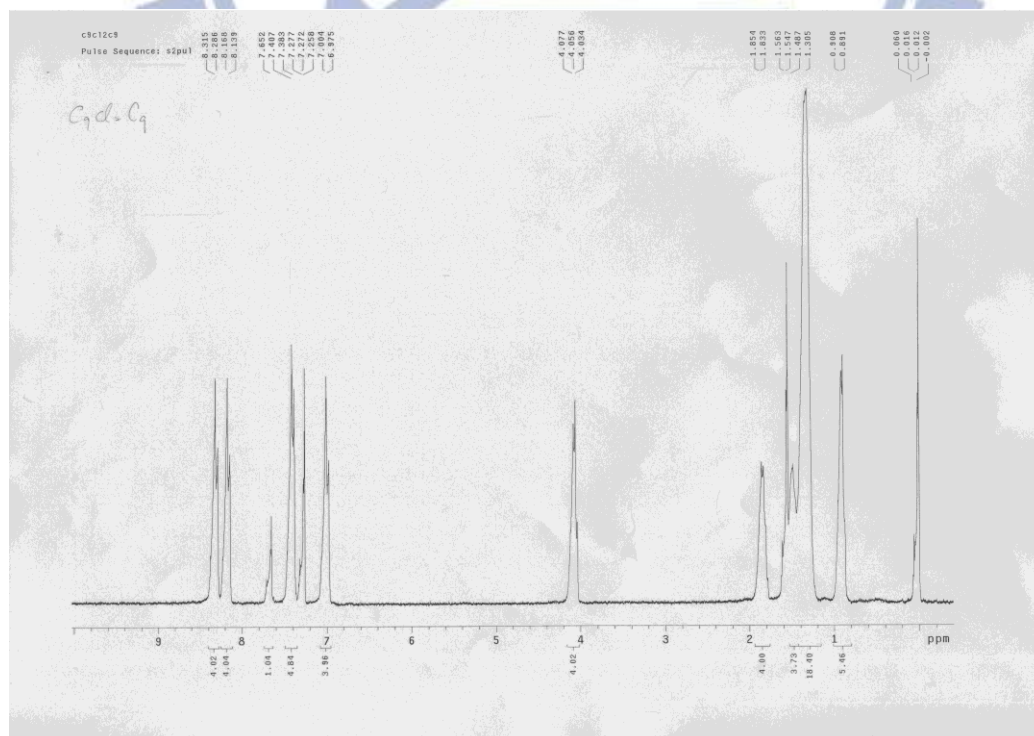
化合物 $C_7Cl_2C_7$ 之 NMR



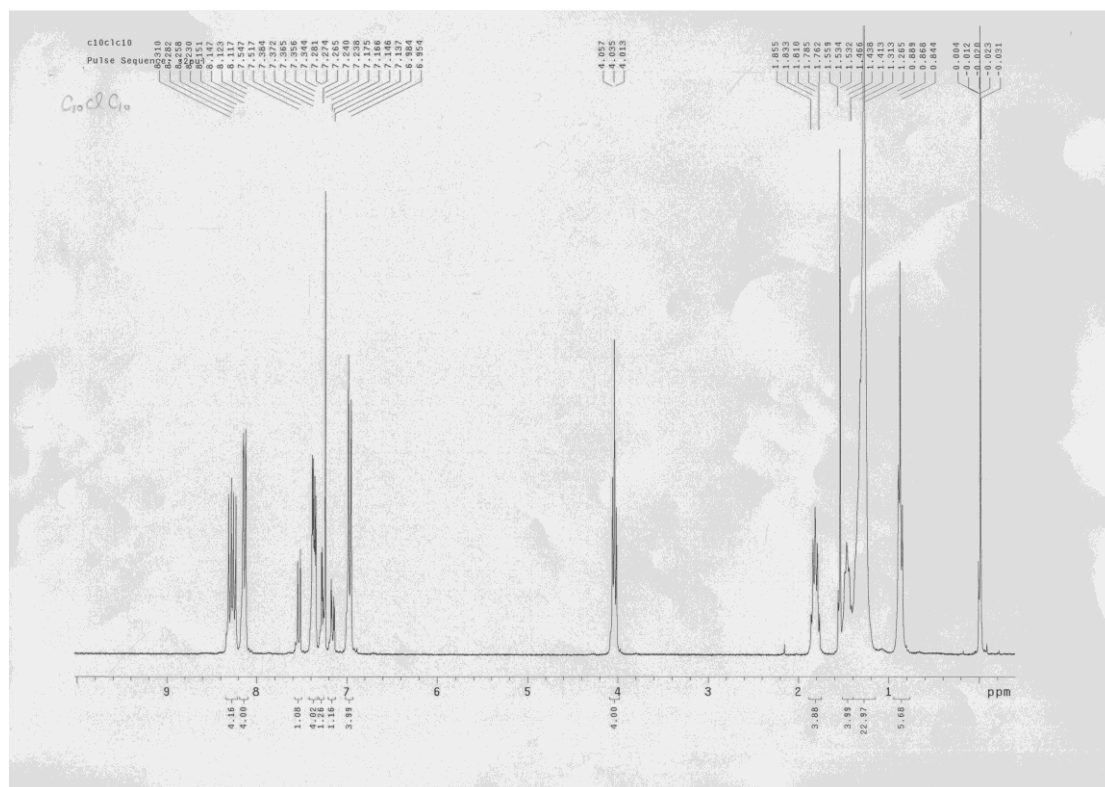
化合物 C₉ClC₉ 之 NMR



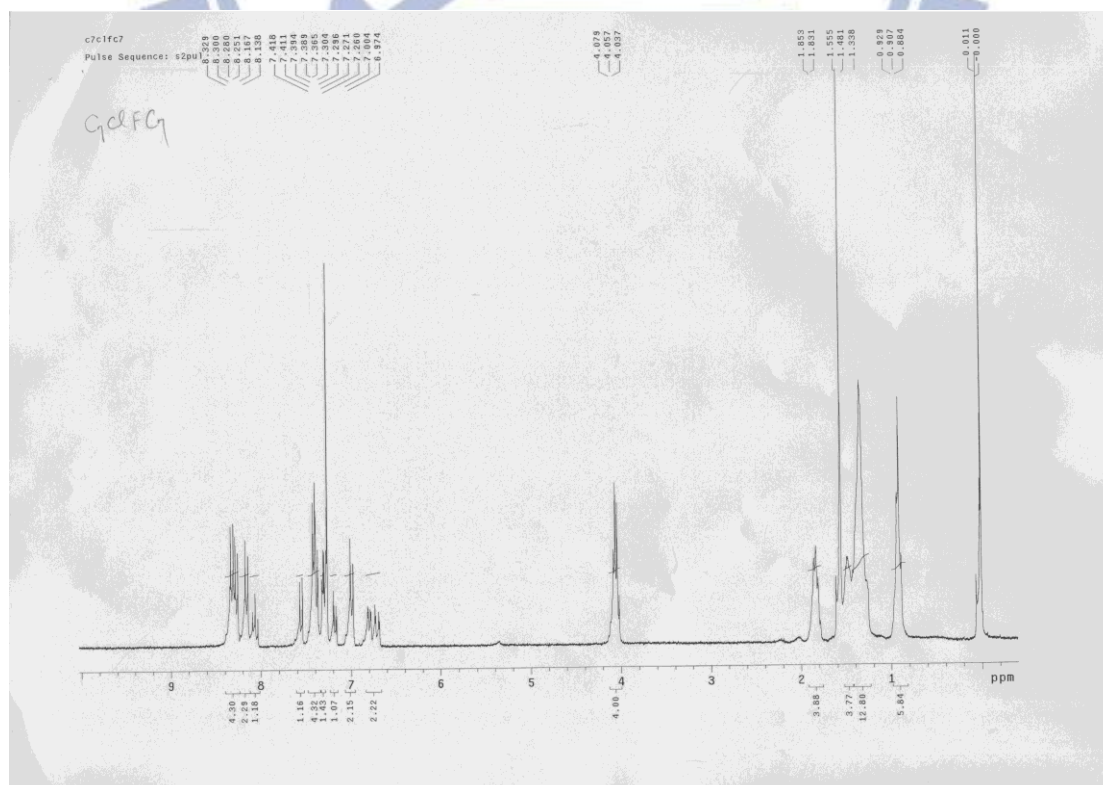
化合物 C₉Cl₂C₉ 之 NMR



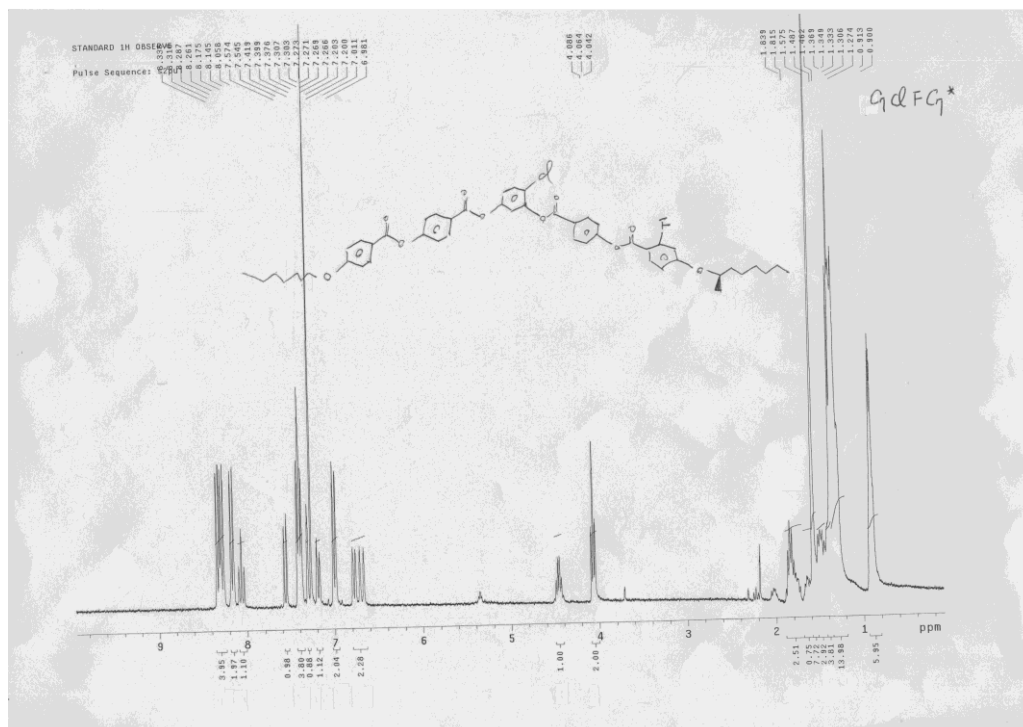
化合物 C₁₀ClC₁₀ 之 NMR



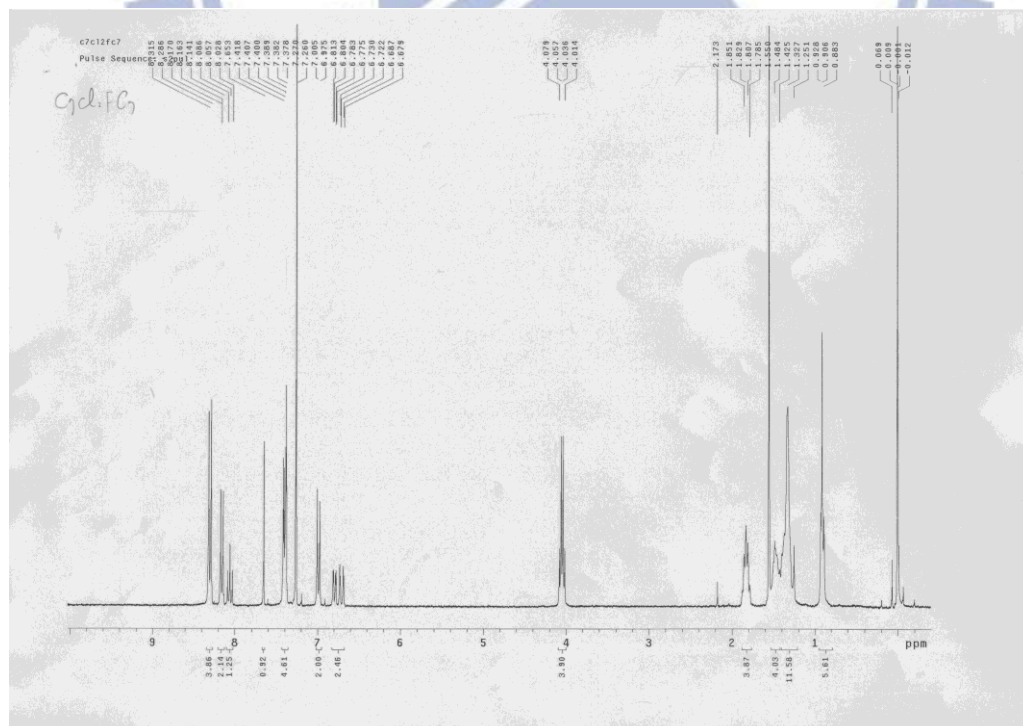
化合物 C₇ClFC₇ 之 NMR



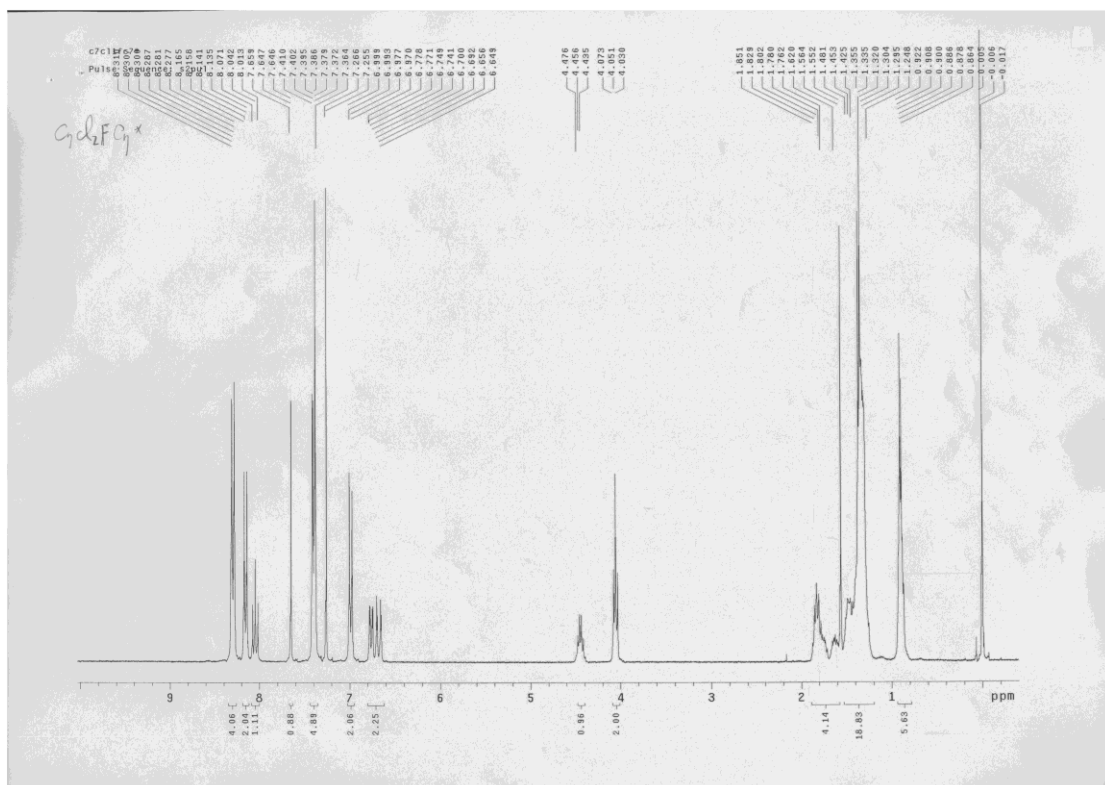
化合物 C₇ClFC₇*之 NMR



化合物 C₇Cl₂FC₇之 NMR



化合物 $C_7Cl_2FC_7^*$ 之 NMR



化合物 C₇ClC₇之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：翁瑋廷		中心編號：1000856	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室		樣品名稱或代號：C ₇ ClC ₇	
收件日期：100年8月23日		完成日期：100年8月25日	
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	70.09	6.16
2.	—	69.85	6.23
3.			
4.			
推測值：	—	70.19	6.01
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.38	71.19	6.70
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年8月25日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李燕明

化合物 C₇ClFC₇ 之 EA

國立交通大學應用化學系

元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：翁瑋廷		中心編號：1000857	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C ₇ Cl ₂ C ₇			
收件日期：100年8月23日 完成日期：100年8月25日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	66.59	5.64
2.	—	66.62	5.81
3.			
4.			
推測值：	—	67.37	5.65
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.27	71.03	6.69
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年8月25日			

儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：蒞士李慈明

化合物 C₇ClFC₇ 之 EA

國立交通大學應用化學系

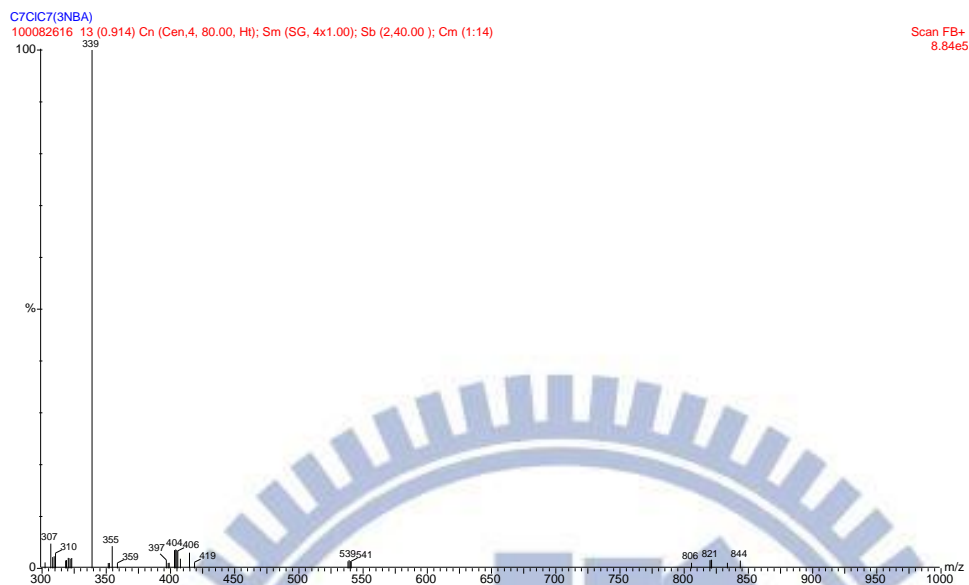
元素分析儀 Heraeus CHN-O Rapid 服務報告書

使用者姓名：翁瑋廷		中心編號：10008586	
服務單位：交大材料 林宏洲實驗室 樣品名稱或代號：C ₇ ClFC ₇			
收件日期：100年8月23日 完成日期：100年8月25日			
分析結果：			
實驗值：	N%	C%	H%
1.	—	68.64	5.78
2.	—	68.85	5.82
3.			
4.			
推測值：	—	68.69	5.76
本日所使用之 Standard：A			
(A)Acetanilide	(B)Atropin	(C)N-Anilin	
	N%	C%	H%
理論值：	10.36	71.09	6.71
測出值：	10.27	71.03	6.69
備註：			
費用核算：NCH：800			
報告日期：100年8月25日			

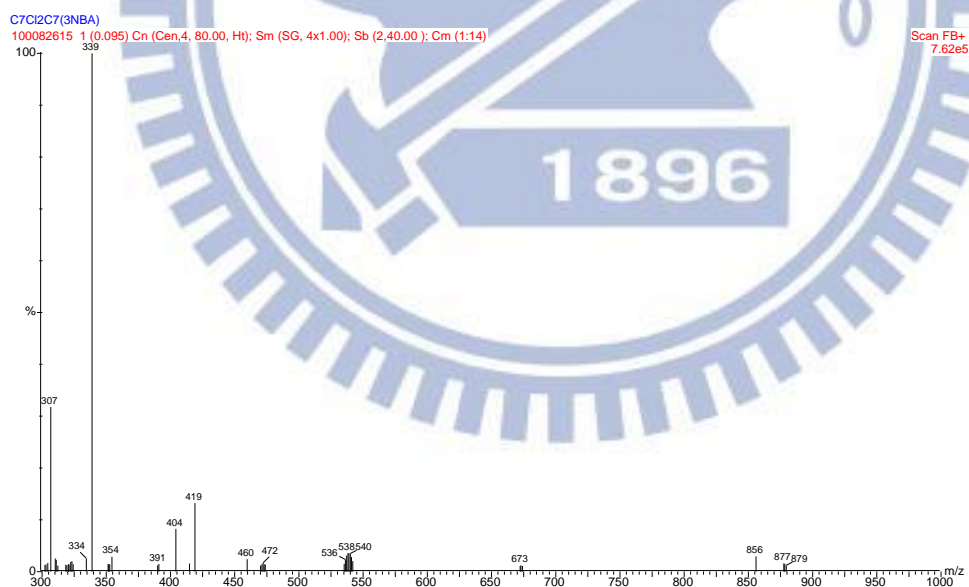
儀器負責人簽章：謝有容

技術員簽章：技士李燕明

化合物 C_7ClC_7 之 MS



化合物 $C_7Cl_2C_7$ 之 MS



化合物 C₇ClFC₇ 之 MS

C7ClFC7(3NBA)
100082614 4 (0.299) Cn (Cen,4, 80.00, Ht); Sm (SG, 4x1.00); Sb (2,40.00); Cm (1:14) Scan FB+ 1.24e6

