



第二章 實驗部分

2-1 實驗藥品

表 2-1 本實驗所用的化學藥品

藥品名稱	廠商
1,10-Decanediol	ACROS
2,2'-Azobis-isobutyronitrile	SHOWA
2,5-Dibromo- <i>p</i> -xylene	Lancaster
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	Lancaster
2-Methyl-but-3-yn-2-ol	Lancaster
3-Hydroxybenzoic Acid Methyl Ester	TCI
4-Bromophenol	Lancaster
4-Hydroxybenzoic Acid Methyl Ester	TCI
4-Pyridinecarboxaldehyde	Aldrich
Acryloyl chloride	Lancaster
Bis (triphenylphosphine) palladium(II) chloride	ACROS
Copper (I) iodide	ACROS
Dimethylformamide	ACROS
Lithium diisopropylamide	ACROS
Magnesium sulfate, anhydrous	SHOWA
Methacryloyl chloride	ACROS
<i>n</i> -Butyllithium	ACROS
<i>N,N'</i> -Dimethylaniline	Lancaster
Potassium carbonate	SHOWA
Potassium hydroxide	SHOWA
Potassium iodide	ACROS
Sodium borohydride	Lancaster
Triethylamine	TEDIA

Triethylphosphite	STREM CHEMICALS
Triphenylphosphine	Lancaster

表 2-2 所使用的溶劑種類

溶劑	廠商
1,4-Dioxane	TEDIA
Acetone	TEDIA
Chloroform	TEDIA
Dichloromethane	PHARMCO
Ethyl Acetate	GRAND
Ethyl ether	TEDIA
Methyl Alcohol	TEDIA
n-Hexane	GRAND
Tetrahydrofuran	PHARMCO
Toluene	TEDIA
Triethylamine	TEDIA

**無水的 THF 是以金屬鈉乾燥，煮沸蒸餾而得；無水的 CH_2Cl_2 是以 CaH 乾燥，煮沸蒸餾而得。

2-2 實驗儀器

1. 真空系統 (Vacuum Line & Schlenk Line)。
2. 核磁共振光譜儀 (Nuclear Magnetic Resonance)

型號：Bruker AC300 型

檢驗方法：將 Sample 溶於 *d*-chloroform 中，利用所測得之 ^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 CDCl_3 為內標 ($^1\text{H } \delta = 7.24 \text{ ppm}$ ， $^{13}\text{C } \delta = 77 \text{ ppm}$)。s 代表 singlet，d 代表 doublet，t 代表 triplet，m 代表 multiplet。

3. 元素分析儀 (Elemental Analyzer)：Perkin-Elmer 240C 型

4. 紫外光-可見光光譜儀 (Ultraviolet-Visible Spectrophotometer)

型號：Perkin-Elmer Lambda 9 型。

5. 螢光儀 (Fluorescence Spectrometer)

型號：Hitachi F-4500。

6. 熱重量分析儀 (Thermogravimetric Analyzer, TGA)

型號：Du Pont TGA 2950 型。

7. 示差掃描熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, DSC)

型號：Perkin Elmer Pyris 7 型。

DSC 是分析熱向性液晶之熱力學性質之有效利器。使用儀器前先作儀器校正，接著將待測之樣品稱重在 1.5~5.0mg 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，得之其熱焓值之大小，及相轉變時的溫度。DSC 分析只可觀察相變化之存在，並無法鑑定出液晶相之轉移（可能有結晶相-結晶相轉換），因此液晶相之確定須輔以其他儀器如偏光顯微鏡，X-射線繞射等。

8. 偏光顯微鏡 (Polarized optical microscope)

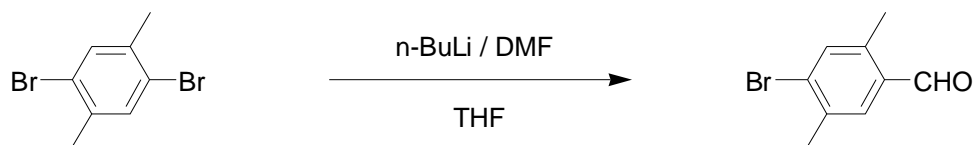
型號：LEICA DMLP。

偏光顯微鏡以兩片偏光片配合 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條紋之變化。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。兩片偏光片(下稱為 polarizer，上稱為 analyzer)的偏光角度差通常調為 90° 。偏光顯微鏡之主要分析原理：在交叉偏光的兩片偏光片中的試樣，若是等向性的，光無法透過，顯微鏡下呈黑暗；反之，試樣若具有雙折光性，光則可通過，顯微鏡下可呈現條紋。液晶相較具有規則排列，為異向性，因此具有雙折光性。

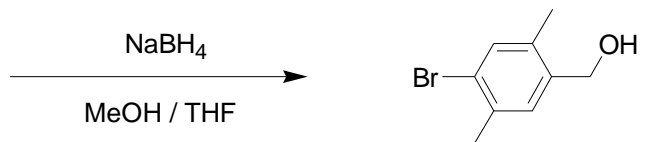


2-3 合成流程

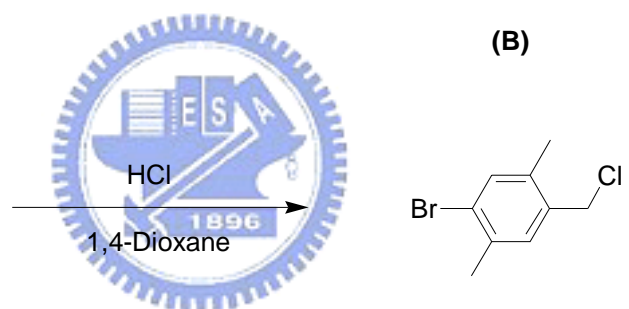
Part 1



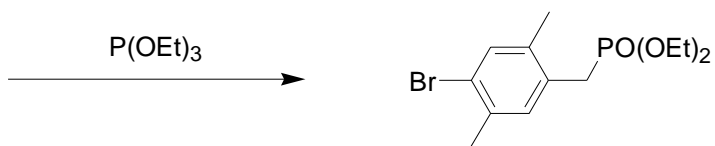
(A)



(B)



(C)

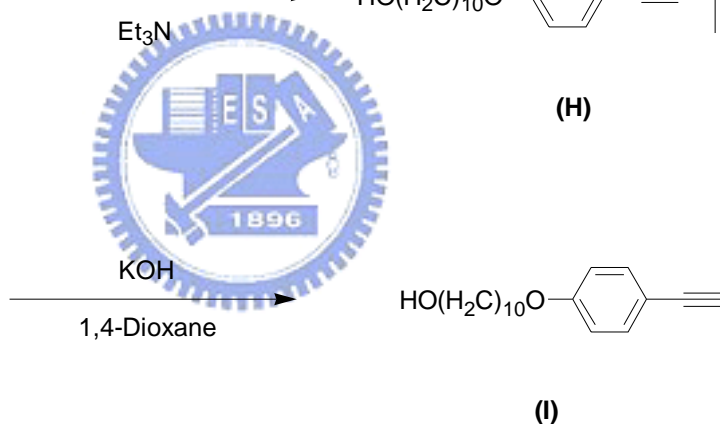
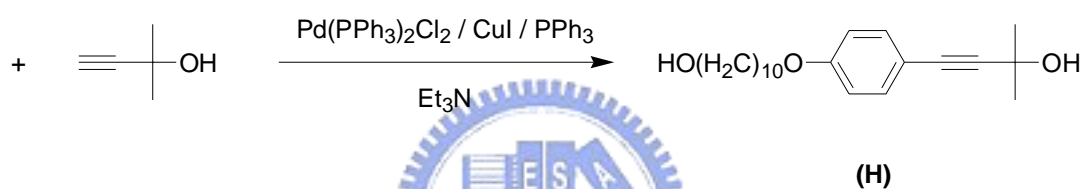
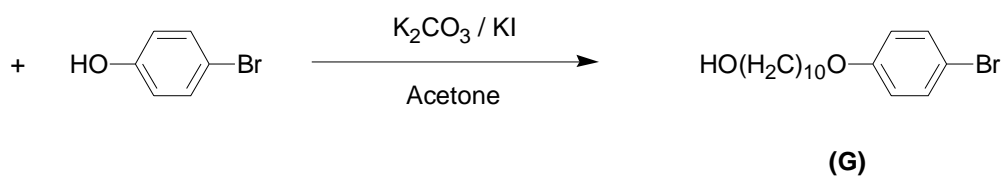
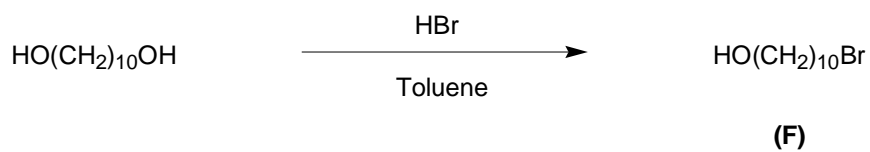


(D)

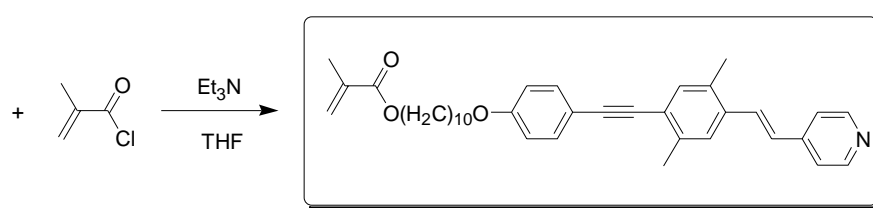
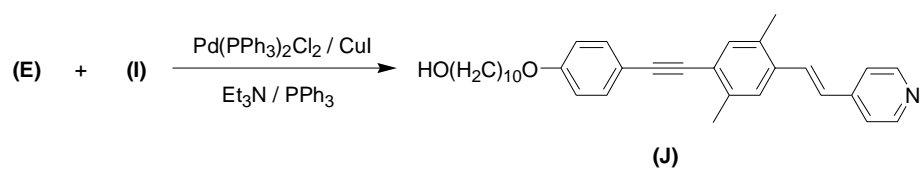


(E)

Part 2

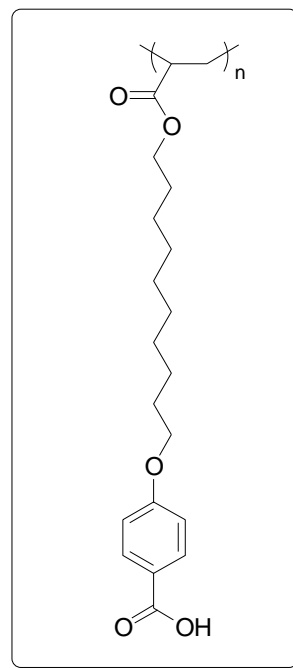
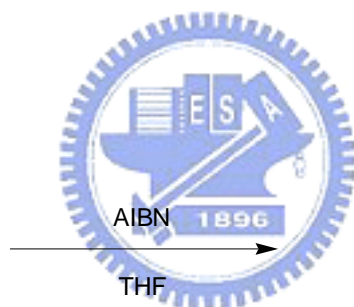
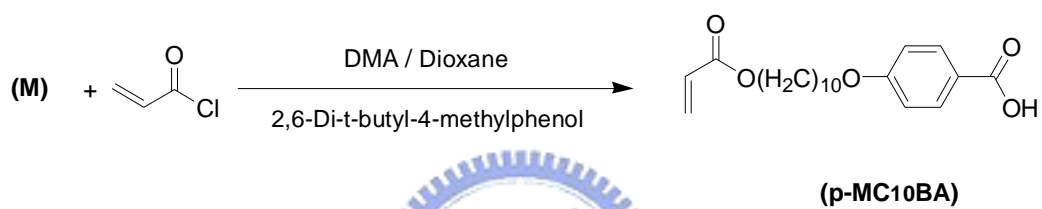
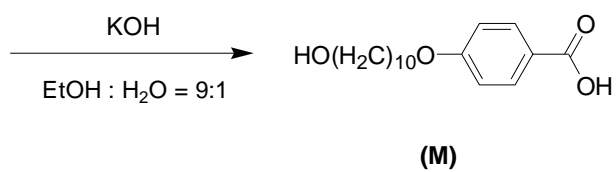
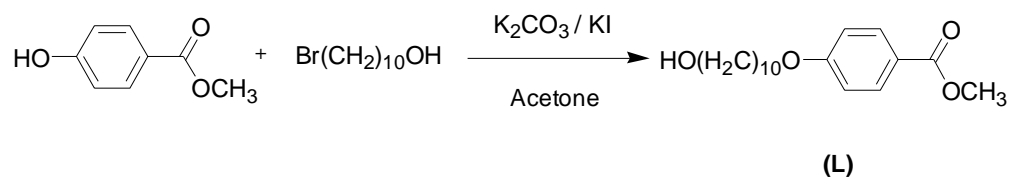


Part 3



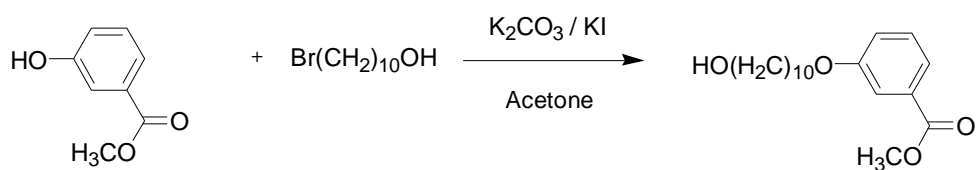
(PDMB3C10MA)

Part 4

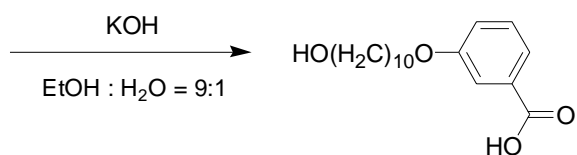


(p-PC10BA)

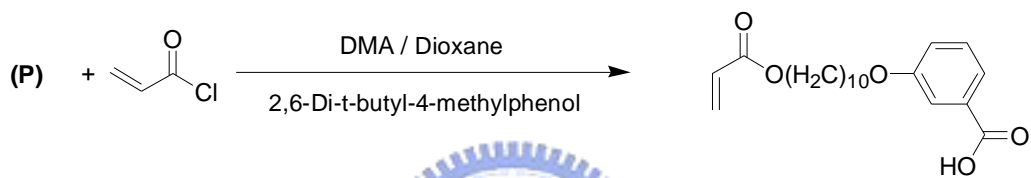
Part 5



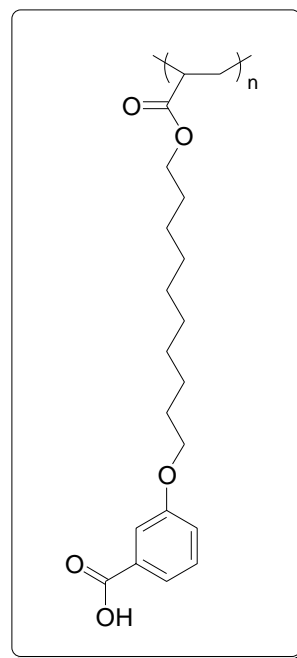
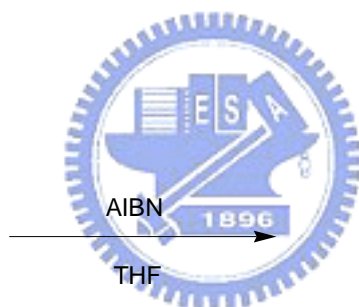
(O)



(P)



(m-MC10BA)

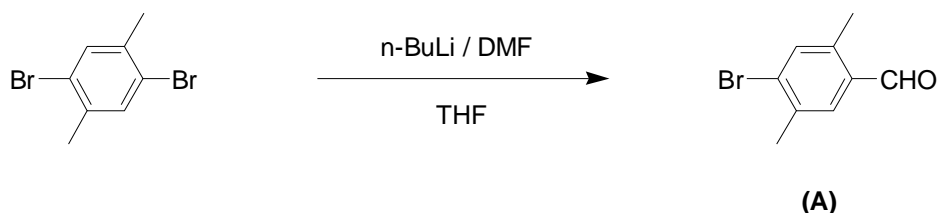


(m-PC10BA)

2-4 合成步驟

Part 1

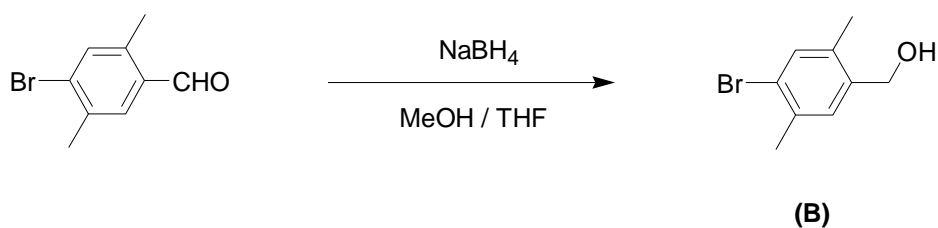
4-Bromo-2,5-dimethyl-benzaldehyde (A)



取 2,5-dibromo-*p*-xylene (6.9 克, 26.3 毫莫耳), 先以 40 毫升的 THF 溶掉, 在 -78°C 下加入 butyllithium (13.7 毫升, 34.2 莫耳), 維持 2 小時, 再在 -78°C 下加入 DMF (4.1 毫升, 52.6 毫莫耳)。維持低溫 2 小時後, 以乙醚和水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以正己烷作管柱層析分離, 得白色固體 5 克, 產率 90%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 10.19 (s, 1H, -CHO), 7.63 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 7.47 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 2.60 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.43 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)。

(4-Bromo-2,5-dimethyl-phenyl)-methanol (B)

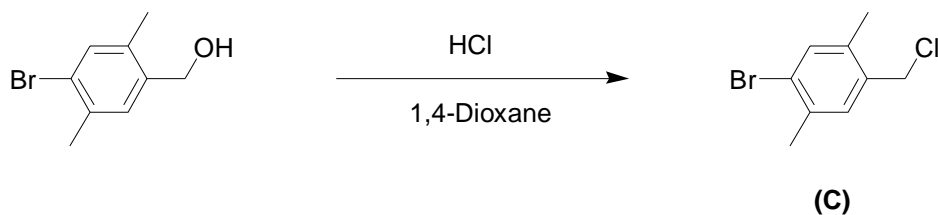


取(A) (5 克, 23.7 毫莫耳)溶於 MeOH 和 THF 1:1 比例各 60 毫升中, 在冰浴下, 以彎管慢慢加入 NaBH_4 (0.9 克, 23.7 毫莫耳), 回到室溫後, 反應 2 小時, 將溶劑抽乾, 以 EA 及水萃取, 收集有機層,

以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得白色固體 4.1 克，產率 80 %。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.33 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 7.21 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 4.61 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.35 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.27 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)。

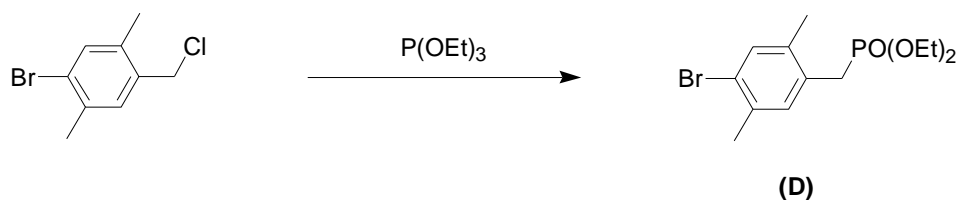
1-Bromo-4-chloromethyl-2,5-dimethyl-benzene (C)



取(B) (4.1 克，19 毫莫耳)置於 250 毫升圓底瓶中，以 150 毫升 1,4-Dioxane 充分溶解後，加入濃鹽酸(5.5 克，57 毫莫耳)。加熱迴流至 105°C 下攪拌 8 小時後，將溶劑抽乾，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以正己烷作管柱層析分離，得無色油狀液體 4 克，產率 89%。

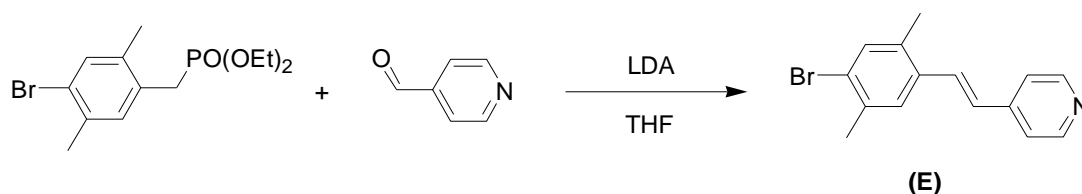
$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.36 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 7.15 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 4.51 (s, 2H, $-\text{CH}_2$), 2.36 (s, 6H, $2 \times -\text{CH}_3$)。

(4-Bromo-2,5-dimethyl-benzyl)-phosphonic acid diethyl ester (D)



取(C) (4.0 克，17 毫莫耳)置於 100 mL 圓底瓶中，加入 $\text{P}(\text{OEt})_3$ (14.7 毫升，85 毫莫耳)加熱至 140°C 下，反應 8 小時。利用減壓蒸餾及真空抽乾得無色油狀液體 5.1 克，產率 90%。

4-[2-(4-Bromo-2,5-dimethyl-phenyl)-vinyl]-pyridine (E)



取(D) (5.1 克, 15.1 毫莫耳)於 250 毫升雙頸瓶中, 抽真空灌氮氣後, 加入 50 毫升 THF。在 -78°C 下將 LDA (22.7 毫升, 45.3 毫莫耳) 打入雙頸瓶內, 攪拌 30 分鐘後, 慢慢打入 4-Pyridinecarboxaldehyde (2 毫升, 21.1 毫莫耳), -78°C 下反應 1 小時後回到室溫。在室溫下攪 18 小時, 加入水終止反應, 將溶劑抽乾, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以丙酮和二氯甲烷作管柱層析分離得白色固體, 產率 85%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.56 (d, 2H, py-H, $J=4.8\text{Hz}$), 7.42 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 7.40 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2\text{Hz}$), 7.36 (s, 1H, $-\text{C}_6\text{H}_2-$), 7.35 (d, 2H, py-H, $J=4.8\text{Hz}$), 6.88 (d, 1H, $-\text{CH}=\text{}$, $J=16.2\text{Hz}$), 2.38 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 2.35 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)。

Part 2

10-Bromo-decan-1-ol (F)

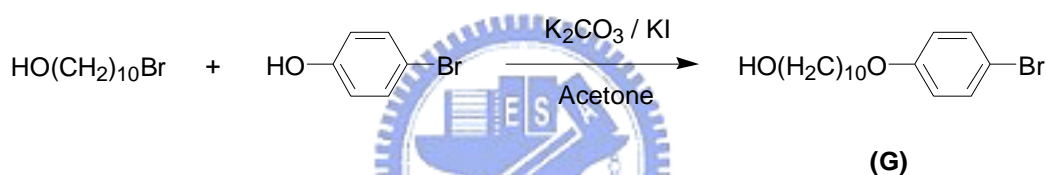


取 1,10-Decanediol(50 克, 0.29 莫耳)溶於 400 毫升 Toluene 中,

溶解均勻後加入 HBr(36.4 毫升, 0.32 莫耳), 加熱至 110°C 迴流, 當反應進行同時, 用側管將水漏出, 待水未再出現即為反應結束, 前後反應約 24 小時。將 Toluene 濃縮後得黃棕色濃稠性液體, 利用管柱層析法, 以 EA 和正己烷當沖提液。得淡棕色濃稠性液體, 產率約 72%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 3.61 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $J=6.6\text{Hz}$), 3.38 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{Br}$, $J=6.6\text{Hz}$), 1.82 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.54 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.45-1.21 (m, 12H, $-(\text{CH}_2)_6-$)。

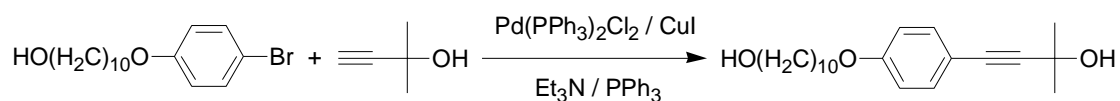
10-(4-Bromo-phenoxy)-decan-1-ol (G)



取 4-Bromophenol (4.9 克, 28.5 毫莫耳)和 K_2CO_3 (8.7 克, 62.7 毫莫耳), KI (0.24 克, 1.43 毫莫耳)置於 500 毫升反應瓶中, 加入 200 毫升 Acetone 溶後, 加入(F) (7.4 克, 31.4 毫莫耳)。加熱至 60°C 反應 2 天。濃縮後以 EA 和水萃取, 取有機層濃縮後, 以 EA 和正己烷作管柱層析分離。得白色晶體 8.3 g, 產率 88%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.34 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $J=9\text{Hz}$), 6.75 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $J=9\text{Hz}$), 3.92 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$, $J=6.6\text{Hz}$), 3.62 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $J=6.6\text{Hz}$), 1.74 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.52-1.22 (m, 12H, $-(\text{CH}_2)_6-$)。

10-[4-(3-Hydroxy-3-methyl-but-1-ynyl)-phenoxy]-decan-1-ol (H)

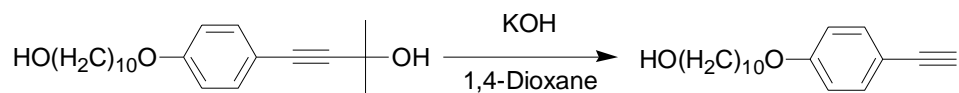


(H)

取(G) (8.3 克，25.3 毫莫耳)和催化劑 Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.18 克，0.25 毫莫耳)、CuI (0.07 克，0.38 毫莫耳)和 PPh₃(0.13 克，0.51 毫莫耳)共置於反應瓶中，加入 120 毫升的 Et₃N，再加入 2-methyl-3-butyn-2-ol (3.7 毫升，38 毫莫耳)，加熱至 70°C 迴流 20 小時，回到室溫後，先抽乾 Et₃N，以 EA 及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以 EA 和正己烷作管柱層析分離。得黃褐色液體 4.7 克，產率 56%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.31 (d, 2H, -C₆H₄-, J=6.9Hz), 6.79 (d, 2H, -C₆H₄-, J=6.9Hz), 3.93 (t, 2H, -OCH₂-, J=6.6Hz), 3.63 (t, 2H, -CH₂OH-, J=6.6Hz), 1.72 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1.59 (s, 6H, 2 × -CH₃), 1.54 (m, 2H, -CH₂CH₂OH), 1.50-1.16 (m, 12H, -(CH₂)₆-)。

10-(4-Ethynyl-phenoxy)-decan-1-ol (I)



(I)

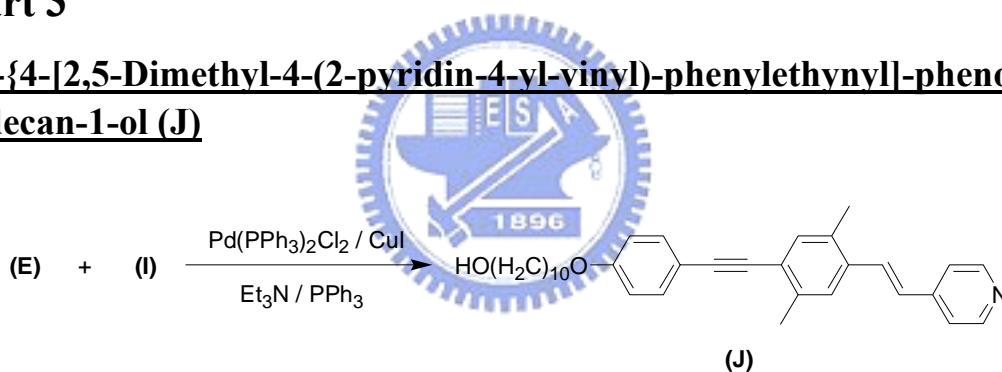
將(H) (4.7 克，14.2 毫莫耳)及 KOH (1.2 克，28.3 毫莫耳)共置於反應瓶中，以 1,4-Dioxane 80 毫升當溶劑，加熱迴流至 105°C，8 小

時後，冷卻至室溫，先將 1,4-Dioxane 抽乾，以 EA 及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以 EA 和正己烷作管柱層析分離。得白色固體 3.7 克，產率 92%

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.39 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $J=8.7\text{Hz}$), 6.80 (d, 2H, $-\text{C}_6\text{H}_4-$, $J=6.9\text{Hz}$), 3.92 (t, 2H, $-\text{OCH}_2-$, $J=6.6\text{Hz}$), 3.62 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{OH}-$, $J=6.6\text{Hz}$), 2.97 (s, 1H, $\equiv\text{CH}$), 1.75 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1.55 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.50-1.16 (m, 12H, $-(\text{CH}_2)_6-$)。

Part 3

10-{4-[2,5-Dimethyl-4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-phenylethynyl]-phenoxy}-decan-1-ol (J)



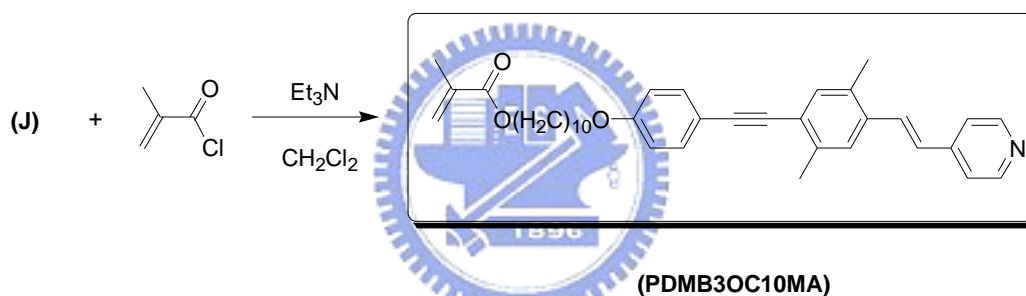
取(E) (3.7 克，12.7 毫莫耳)和催化劑 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0.09 克，0.13 毫莫耳)、 CuI (0.12 克，0.64 毫莫耳)和 PPh_3 (0.17 克，0.64 毫莫耳)共置於反應瓶中，加入 120 毫升的 Et_3N ，再加入(I) (3.6 克，13.3 毫莫耳)，加熱至 90°C 迴流 20 小時，回到室溫後，先抽乾 Et_3N ，以二氯甲烷及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，以丙酮和二氯甲烷作管柱層析分離，得黃褐色固體 4.4 克，產率 72%。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 8.61 (d, 2H, py-H, $J=6\text{Hz}$), 7.56

(d, 1H, -CH= $J=15.9\text{Hz}$), 7.51 (s, 1H, -C₆H₄-), 7.49 (d, 2H, -C₆H₄-, $J=8.7\text{Hz}$), 7.44 (d, 2H, py-H, $J=6\text{Hz}$), 7.36 (s, 1H, -C₆H₄-), 6.98 (d, 1H, -CH=, $J=15.9\text{Hz}$), 6.90 (d, 2H, -C₆H₄-, $J=8.7\text{Hz}$), 4.00 (t, 2H, -OCH₂-, $J=6.6\text{Hz}$), 3.68 (t, 2H, -CH₂OH-, $J=6.6\text{Hz}$), 2.53 (s, 3H, -CH₃), 2.44 (s, 3H, -CH₃), 1.82 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1.60 (m, 2H, -CH₂CH₂OH), 1.49-1.16 (m, 12H, -(CH₂)₆-)。

2-Methyl-acrylic acid

10-{4-[2,5-dimethyl-4-(2-pyridin-4-yl-vinyl)-phenylethynyl]-phenoxy}-decyl ester (PDMB3OC10MA)



取(J) (4.4 克, 9.1 毫莫耳) 溶於 100 毫升 THF 在 250 毫升的雙頸瓶, 打入 Et₃N (8.6 毫升, 61.9 毫莫耳), 室溫下反應 1 小時後, 在冰浴中加 Methacryloyl chloride (1.8 毫升, 18.2 毫莫耳), 慢慢回溫至室溫, 反應 18-24 小時。反應結束後先過濾掉生成的固體, 濾液抽乾後, 以二氯甲烷及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 以丙酮和二氯甲烷作管柱層析分離純化, 得單體 PDMB3OC10MA 共 2.5 克, 產率 50%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 8.57 (d, 2H, py-H, $J=5.4\text{Hz}$),

7.51 (d, 1H, -CH= $J=16.2\text{Hz}$) , 7.46 (s, 1H, -C₆H₄-) , 7.44 (d, 2H, -C₆H₄-, $J=8.7\text{Hz}$) , 7.39 (d, 2H, py-H, $J=5.4\text{Hz}$) , 7.31 (s, 1H, -C₆H₄-) , 6.93 (d, 1H, -CH=, $J=16.2\text{Hz}$) , 6.85 (d, 2H, -C₆H₄-, $J=8.7\text{Hz}$) , 6.08 (s, 1H, =CH₂) , 5.53(s, 1H, =CH₂) , 4.12 (t, 2H, -CH₂OCO-, $J=6.9\text{Hz}$) , 3.96 (t, 2H, -OCH₂-, $J=6.9\text{Hz}$) , 2.49 (s, 3H, -C₆H₄-CH₃) , 2.39 (s, 3H, -C₆H₄-CH₃) , 1.93 (s, 3H, -CH₃,) , 1.77 (m, 2H, -CH₂CH₂O-) , 1.65 (m, 2H, -CH₂CH₂OH) , 1.49-1.20 (m, 12H, -(CH₂)₆-) .

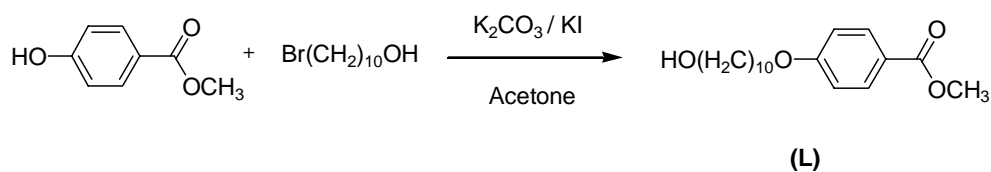
¹³C NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 159.30, 149.92, 145.09, 137.62, 134.60, 133.63, 133.60, 132.96, 130.52, 127.20, 126.47, 125.20, 123.72, 121.00, 115.30, 114.59, 94.65, 87.04, 77.52, 77.10, 76.67, 68.09, 64.84, 29.49, 29.46, 29.37, 29.25, 29.21, 28.62, 26.03, 25.99, 20.39, 19.20, 18.37 .

Elemental Analysis : Calcd : C = 80.84, H = 7.88, N = 2.55

Found : C = 80.56, H = 7.95, N = 2.77

Part 4

4-(10-Hydroxy-decyloxy)-benzoic acid methyl ester (L)

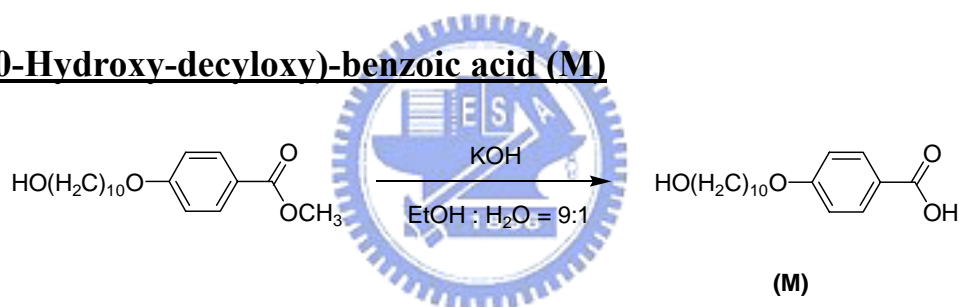


取 4-Hydroxybenzoic Acid Methyl Ester(5 克 , 0.033 莫耳)和

K_2CO_3 (6.81 克, 0.049 莫耳), KI (0.81 克, 4.9 毫莫耳)置於 500 毫升反應瓶中, 加入 200 毫升 Acetone 溶後, 加入(F) (8.61 克, 0.036 莫耳)。加熱至 $60^\circ C$ 反應 2 天。將溶劑抽乾, 以 EA 及水萃取, 收集有機層, 以無水硫酸鎂除水, 過濾抽乾, 得白色晶體 8.91 克, 產率 88%。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 7.98 (d, 2H, $-C_6H_4-$, $J=9Hz$), 6.90 (d, 2H, $-C_6H_4-$, $J=9Hz$), 4.00 (t, 2H, $-OCH_2-$, $J=6.6Hz$), 3.88 (s, 3H, $-OCOCH_3$), 3.65 (t, 2H, $-CH_2OH$, $J=6.6Hz$), 1.80 (m, 2H, $-OCH_2CH_2-$), 1.57 (m, 2H, $-CH_2CH_2OH$), 1.56-1.20 (m, 12H, $-(CH_2)_6-$)。

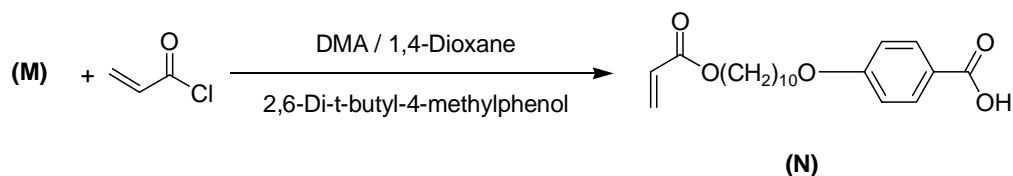
4-(10-Hydroxy-decyloxy)-benzoic acid (M)



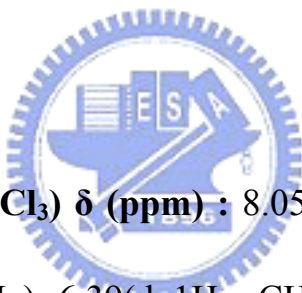
取(L) (8.91 克, 0.029 莫耳)置入 250 毫升圓底瓶中以 EtOH 溶掉, 取 KOH (4.05 克, 0.072 莫耳)與 H_2O 以製備 $KOH_{(aq)}$ 。加熱至 $100^\circ C$ 反應 18 小時。反應結束將溶劑濃縮抽乾, 加入大量水, 再滴入 6N HCl 後固體析出, 以異丙醇再結晶, 得白色晶體 7.48 克, 產率 88%。

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm) : 8.05 (d, 2H, $-C_6H_4-$, $J=9Hz$), 6.93 (d, 2H, $-C_6H_4-$, $J=9Hz$), 4.02 (t, 2H, $-OCH_2-$, $J=6.6Hz$), 3.65 (t, 2H, $-CH_2OH$, $J=6.6Hz$), 1.80 (m, 2H, $-OCH_2CH_2-$), 1.57 (m, 2H, $-CH_2CH_2OH$), 1.56-1.22 (m, 12H, $-(CH_2)_6-$)。

4-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid (N)



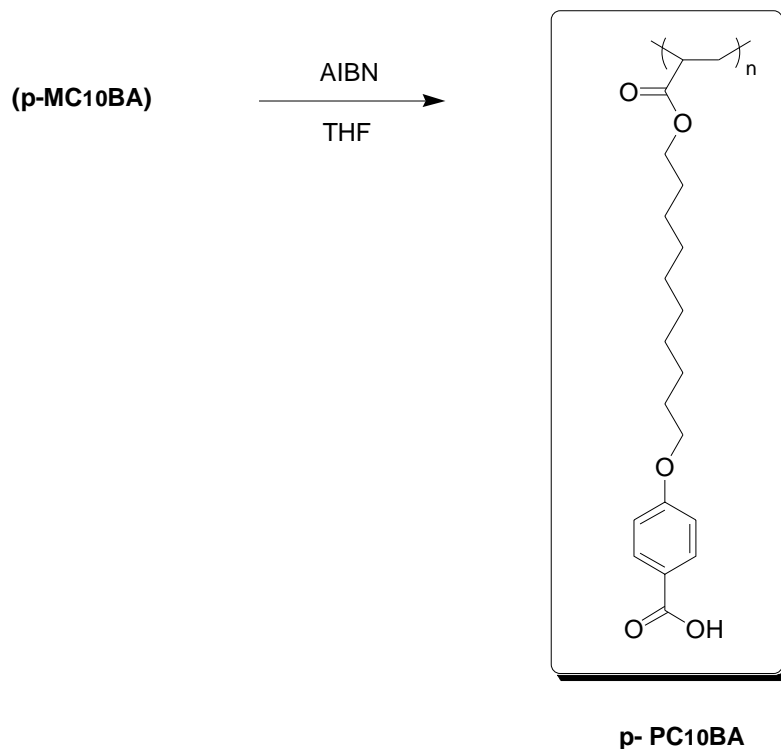
取(M) (7.48 克, 0.025 莫耳)和 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol(0.06 克, 0.25 毫莫耳)於雙頸瓶, 打入溶劑 1,4-Dioxane 後加入 DMA(3.86 毫升, 0.030 莫耳), 然後慢慢滴入 Acryloyloxy chloride(2.44 毫升, 0.030 莫耳), 滴完後加熱至 50°C 反應 4 小時。反應結束後用 12N HCl 水溶液滴入, 固體析出, 以異丙醇再結晶, 得白色晶體 p-MC₁₀BA 7.80 克, 產率 88%。



¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.05 (d, 2H, -C₆H₄-, J=9Hz), 6.93 (d, 2H, -C₆H₄-, J=9Hz), 6.39(d, 1H, =CH₂, J=15.9Hz), 6.10- 6.16(m, 1H, CH=CH₂), 5.80(d, 1H, =CH₂, J=9.0Hz), 4.15 (t, 2H, -OCOCH₂-, J=6.6Hz), 4.02 (t, 2H, -OCH₂-, J=6.6Hz), 1.80 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1.67 (m, 2H, -CH₂CH₂OCO-) , 1.56-1.18 (m, 12H, -(CH₂)₆-)。

Elemental Analysis : Calcd : C = 68.94, H = 8.10

Found : C = 68.98, H = 7.97



Polymer 合成:

單體以 AIBN 為起始劑行自由基聚合反應。在附有一個雙向閥的 25mL 聚合瓶中，先秤入單體(1.00g, 2.87mmol)與起始劑(AIBN) (14mg, 0.086mmol)，並以乾燥之 THF(1mL)溶解，此聚合平先抽真空在充氮氣，如此反覆 5 次。將此反應混合液於 60 度反應 24 小時。收反應時，先將溫度冷卻回室溫，用 5ml THF 稀釋產物，再於強烈攪拌下以滴管逐滴滴入適量的甲醇中再沉澱，以抽氣過濾取其固體，再以適量 THF 溶解再以相同方法做再沉澱二次，最後所得的沈澱物於 40°C 下在真空烘箱中抽乾 24 小時。得白色固體 p-PC₁₀BA，產率約為 87%。

¹H NMR (300 MHz, DMSO broad signals) δ (ppm) : 12.56 (s, 1H, -COOH)，7.81 (d, 2H, -C₆H₄-)，6.85 (d, 2H, -C₆H₄-)，4.03 (t, 2H,

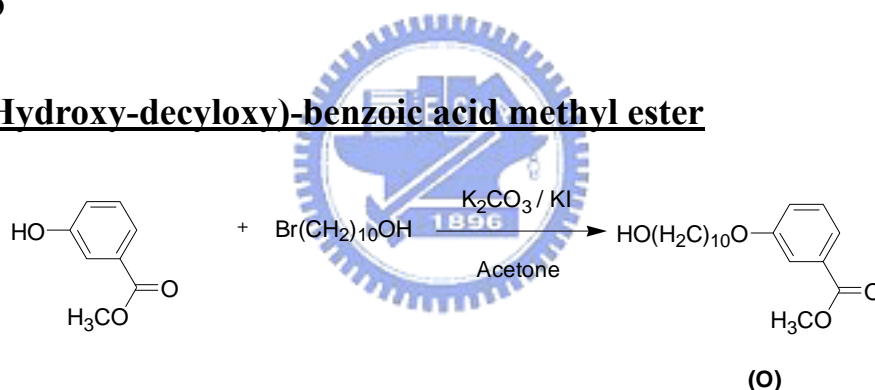
-OCOCH₂-), 3.35 (t, 2H, -CH₂O-), 2.20-1.10 (m, 16H, -(CH₂)₈-)。

AIBN 再結晶:

以甲醇在常溫下將 AIBN 溶解至飽和將溶液置入冷凍櫃中使其再結晶，將結晶快速過濾之後，由於結晶中可能包覆甲醇及水，以低沸點溶劑如乙醚溶解晶體，再以無水硫酸鎂乾燥、過濾，在室溫下以旋轉濃縮機除去溶劑並上真空抽乾，純化得到白色 AIBN 固體立刻使用，以確保反應時起始物的當量數無誤。

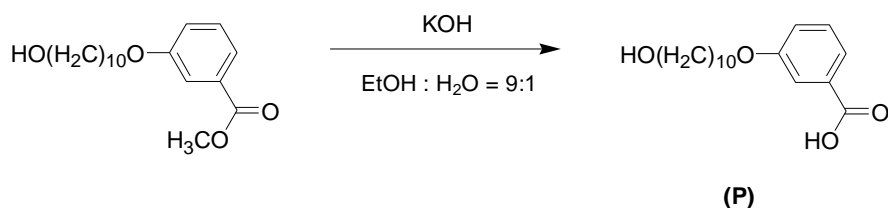
Part 5

3-(10-Hydroxy-decyloxy)-benzoic acid methyl ester



取 3-Hydroxybenzoic Acid Methyl Ester(5 克，0.033 莫耳)和 K₂CO₃(6.81 克，0.049 莫耳)，KI(0.81 克，4.9 毫莫耳)置於 500 毫升反應瓶中，加入 200 毫升 Acetone 溶後，加入(F) (8.61 克，0.036 莫耳)。加熱至 60°C 反應 2 天。將溶劑抽乾，以 EA 及水萃取，收集有機層，以無水硫酸鎂除水，過濾抽乾，得白色晶體 8.91 克，產率 88%。

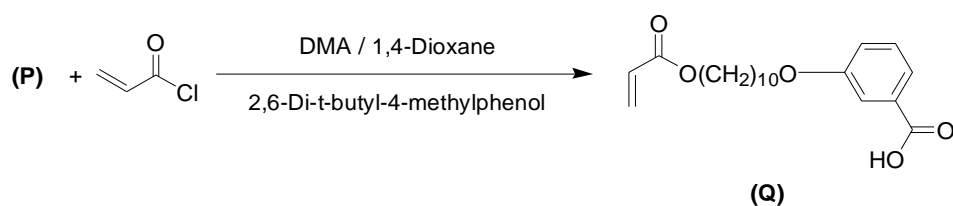
3-(10-Hydroxy-decyloxy)-benzoic acid



取(O) (8.91 克, 0.029 莫耳)置入 250 毫升圓底瓶中以 EtOH 溶掉, 取 KOH(4.05 克, 0.072 莫耳)與 H₂O 以製備 KOH_(aq)。加熱至 100°C 反應 18 小時。反應結束將溶劑濃縮抽乾, 加入大量水, 再滴入 6N HCl 後固體析出, 以異丙醇再結晶, 得白色晶體 7.48 克, 產率 88%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.68 (d, 1H, -C₆H₄-, J=7.3Hz), 7.59 (d, 1H, -C₆H₄-, J=1.5Hz), 7.34 (t, 1H, -C₆H₄-, J=8.1Hz), 7.13 (d, 1H, -C₆H₄-, J=8.3Hz), 4.15 (t, 2H, -OCH₂-, J=6.9Hz), 4.01 (t, 2H, -CH₂OH, J=6.6Hz), 1.99-1.25 (m, 16H, -(CH₂)₈-)。

3-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid



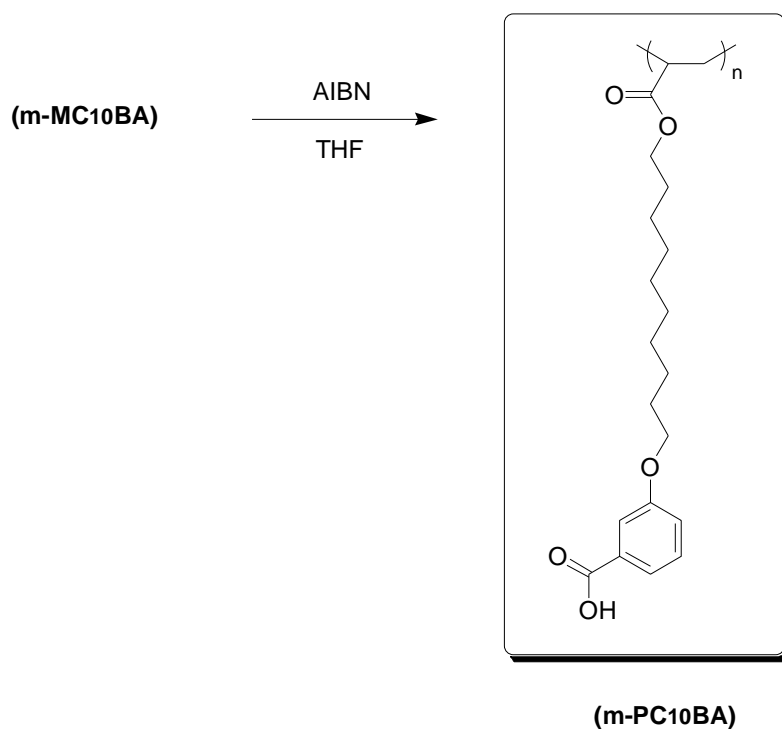
取(P) (7.48 克, 0.025 莫耳)和 2,6-Di-t-butyl-4-methylphenol(0.06 克, 0.25 毫莫耳)於雙頸瓶, 打入溶劑 1,4-Dioxane 後加入 DMA(3.86 毫升, 0.030 莫耳), 然後慢慢滴入 Acryloyloxy chloride(2.44 毫升, 0.030

莫耳)，滴完後加熱至 50°C 反應 4 小時。反應結束後用 12N HCl 水溶液滴入，固體析出，以異丙醇再結晶，得白色晶體 m-MC₁₀BA 7.80 克，產率 88%。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 7.68 (d, 1H, -C₆H₄-, J=7.5Hz) , 7.59 (s, 1H, -C₆H₄-) , 7.28 (t, 1H, -C₆H₄-, J=8.1Hz) , 7.13 (d, 1H, -C₆H₄-, J=8.4Hz) , 6.34(d, 1H, =CH₂, J=15.9Hz) , 6.07- 6.16(m, 1H, CH=CH₂) , 5.80(d, 1H, =CH₂, J=9.0Hz) , 4.15 (t, 2H, -OCOCH₂-, J=6.6Hz) , 4.02 (t, 2H, -OCH₂-, J=6.6Hz) , 1.80 (m, 2H, -OCH₂CH₂-) , 1.67 (m, 2H, -CH₂CH₂OCO-) , 1.56-1.18 (m, 12H, -(CH₂)₆-) 。

Elemental Analysis : Calcd : C = 68.94, H = 8.10

Found : C = 68.88, H = 8.18



Polymer 之合成

與 Part 4 之 Polymer (p-PC₁₀BA) 合成方法相同，得白色固體。產率約為 55%。光譜之數據如下：

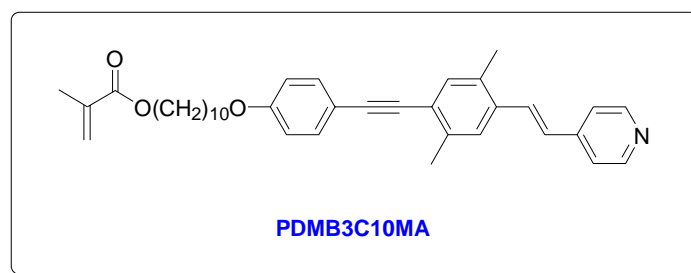
¹H NMR (300 MHz, DMSO broad signals) δ (ppm) : 12.89 (s, 1H, -COOH), 7.54-7.69 (m, 2H, -C₆H₄-), 7.32-7.35 (t, 1H, -C₆H₄-), 7.10 (m, 1H, -C₆H₄-), 3.84 (t, 2H, -OCOCH₂-), 3.32 (t, 2H, -CH₂O-), 2.25-0.79 (m, 16H, -(CH₂)₈-)。



2-5 氫鍵錯合物實驗

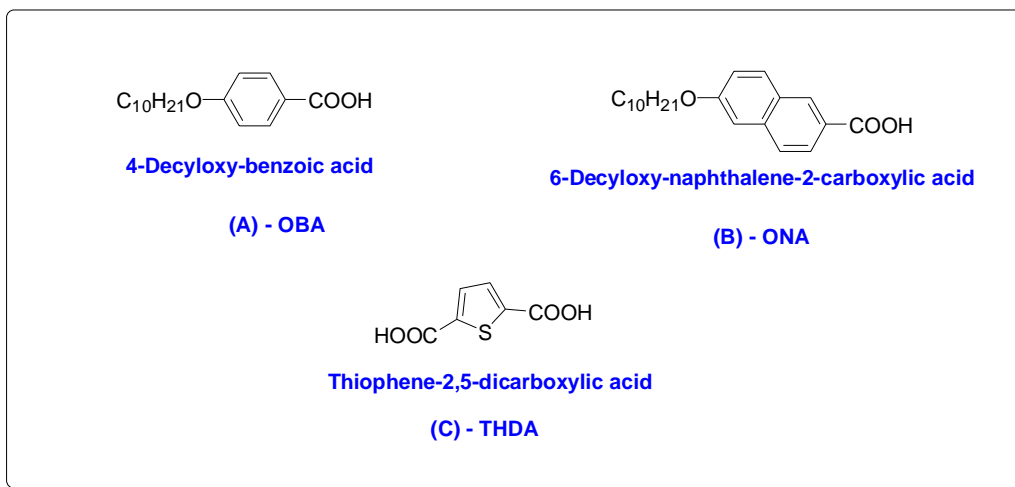
實驗主要以所合成出的單體含吡啶環螢光材料搭配以下七種直子予體，形成氫鍵錯合物

Proton acceptor

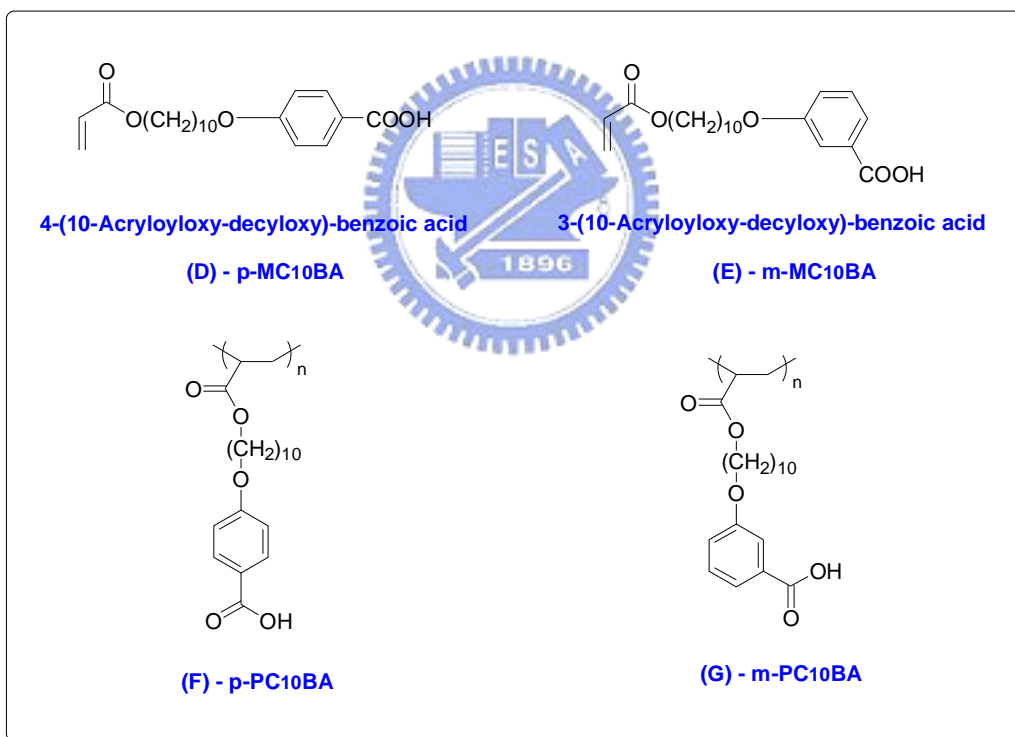


Proton Donor

小分子系列一:



小分子單體酸及高分子酸系列系列二:



1

取 4-decyloxy-benzoic acid (OBA) (15.2 毫克, 0.055 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克, 0.055 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中, 待溶液自然揮發乾後, 即配成氫鍵錯合物。

2

取 6-Decyloxy-naphthalene-2- carboxylic acid (ONA) (17.9 毫克，0.055 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克，0.055 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成氫鍵錯合物。

3

取 Thiophene-2,5-dicarboxylic acid (THDA) (4.7 毫克，0.027 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克，0.055 毫莫耳)以 2:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成氫鍵錯合物。

4

取 4-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid (p-MC₁₀BA) (19.0 毫克，0.055 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克，0.055 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成氫鍵錯合物。

5

取 3-(10-Acryloyloxy-decyloxy)-benzoic acid (m-MC₁₀BA) (19.0 毫克，0.055 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克，0.055 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成氫鍵錯合物。

6

取 Polymer (p-PC₁₀BA) (19.0 毫克，0.055 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克，0.055 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，

待溶液自然揮發乾後，即配成氫鍵錯合物。

7

取 Polymer (m-PC₁₀BA) (19.0 毫克，0.055 毫莫耳)與 PDMB3C10MA (30 毫克，0.055 毫莫耳)以 1:1 當量共同溶在 THF 中，待溶液自然揮發乾後，即配成氫鍵錯合物。

