

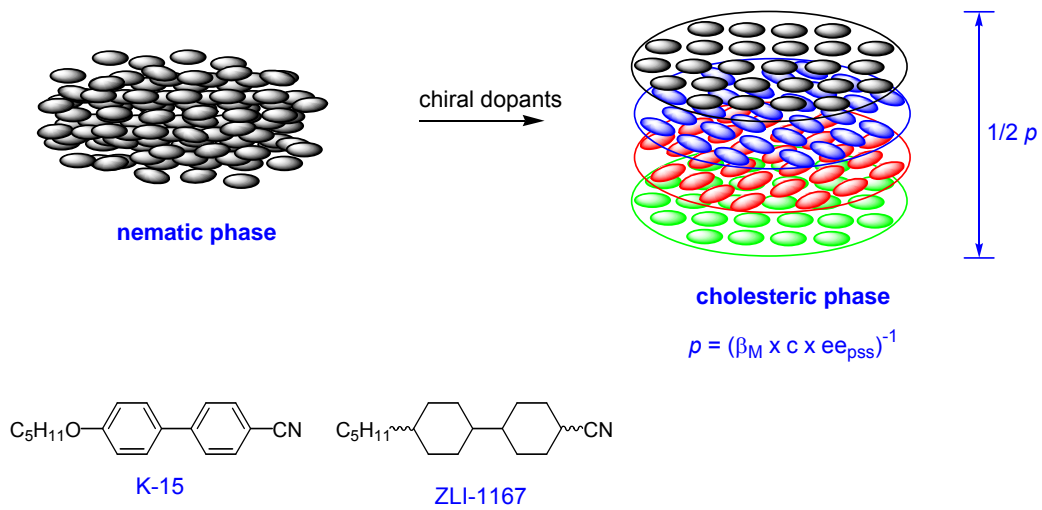
第一章 緒論

第一節 前言

近年來，資訊發達，接踵而來的是科技也跟著發達，對於記憶體裝置當然希望是記憶量擴增及縮小體積的雙重需求。目前，已經有許多化學家投入記憶材料和光學開關的開發研究。因此在科技上，對於小型化分子開關的設計和具有儲存資料功能的材料發展，面臨了一大挑戰。過去十年間，許多化學家投入對分子記憶體的構成和資料儲存的過程做研究，而這類光學開關是利用液晶分子在光，電或磁力等等不同外力的變化作用下，進行一系列光化學反應，生成相對應之產物，並可藉由相同外力在不同條件下，進行可逆反應，而回到起始物，達到理想狀態，藉由簡單易得能量而進行切換功能。目前，已被研究可進行光可逆的化合物包括：azobenzenes，stibebes，diarylethenes¹ 還有本實驗室已發表一系列 dibenzosuberane 衍生物的螺旋烯^{2(a)} 等等，這些化合物切換過程中涉及 cis-trans 異構化，光環化作用 (photocyclization) 等。整個光學開關系統的作用在於有效利用分子切換來達到記憶與開關作用，有下列幾項要注意：1. 抗疲乏性 (fatigue resistance)，所謂抗疲乏性指的是兩個異構物能夠連續切換的次數，也就是表示光學開關材料的使用壽命，2. 兩個 isomer 的熱穩定度 (thermal stability)，也就是在一個大的溫度範圍內

(例： -20°C 到 80°C)，兩個 isomer 不會容易發生熱切換 (thermal interconversion)，3. 可被偵測 (detectability)，即兩個 isomer 皆可被偵測，4. 具有 nondestructive read out 之能力³，其中最重要的需求是兩個 isomer 的熱穩定度和抗疲乏性。目前，對螺旋烯累化合物在光化學上的表現有相當深入且廣泛的討論²。其中鏡像異構物和假鏡像異構物之螺旋烯系統利用圈形極化光或不同波長光之照射下，進行光化學異構化，而形成不同比例鏡像異構物或假鏡像異構物，將此特性應用在液晶光學開關上，將有發展之潛力。

液晶材料通常是由具極性末端基 (end groups) 之扁平或棒狀的分子所組成，在一般情況下，其排列方式由於分子間末端或側面引力不同而影響不同排列方式，若欲改變其排列方式，有下列幾種方式，(一) 可由電場或磁場變化而改變排列方式，(二) 另一種改變其分子排列方法，將螺旋烯化合物添加到液晶材料上，一般螺旋烯類化合物對於液晶光學開關之應用是利用向列相 (nematic phase) 液晶分子作為基材，當加入具有光學活性之物質後，會誘導向列相液晶分子扭轉形成螺旋相液晶分子，亦即膽固醇相 (cholesteric phase)，如圖 (一) 所表示。



圖一

此添加的光學活性物質稱之為掌性添加劑 (chiral dopant), 若將其相對應的另一個掌性分子添加在向列相液晶分子時 (如 K-15 和 ZLI-1167) 誘導出相對的左手或右手性螺旋結構。可利用圈形極化光或不同波長之光做光異構化控制, 誘導液晶分子呈現左旋或右旋的膽固醇相, 做為液晶光學開關外在表象來應用為光學開關或記憶體裝置之不同單體或位元。膽固醇液晶是連續性且無層界 (layer boundary) 的規則螺旋結構, 每旋轉 360 度長軸方向的距離, 稱之為螺距 (pitch; p), 其大小與所加之掌性添加劑的濃度、光學純度及性質決定, 由式 (一) 表示之。

$$P = (\beta_M C \gamma)^{-1} \quad \text{式 (一)}$$

β_M : 掌性分子的 twisting power

C : 掌性分子相對液晶所添加之 mol %

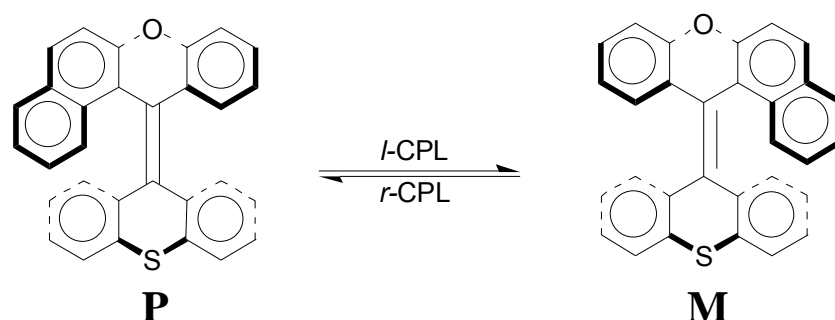
γ : 掌性分子的光學純度

式中 β_M 為掌性分子對液晶分子的扭轉強度，與兩者之間的交互作用有關，通常結構物性愈相近， β_M 越大，螺距就越短，當掌性分子的光學純度越高，其相對應液晶分子材料之扭轉強度越強，因此只要添加少量掌性分子，即可使向列相液晶受誘導而形成螺旋相液晶，因此只要加入較少量的掌性分子，即可使向列相液晶轉變成螺旋相液晶。

理論上，希望找到室溫下能夠熱穩定的鏡像異構物，藉由照光的作用下使之進行可逆的切換，相信這對液晶光學開關和記憶裝置的利用有極大的用途⁴。一般掌性分子或立體異構物如果要進行鏡像異構物或立體異構物之間的轉換，通常藉由分子吸收能量後進行鍵的破壞與生成。而螺旋烯類化合物的轉換過程中，藉由分子結構中之雙鍵吸收光能而進行雙鍵異構化⁵，此類型螺旋烯類化合物在文獻報導

上分為兩類：第一類是利用圈形極化光照射的作用下，對一組鏡像異構物進行光學對拆離的作用 (photoresolution)，期望能以左旋或右旋圈形極化光誘導出不同比例的鏡像異構物，也就是其中某一種異構物能以較高比例存在。若將利用圈形極化光誘導出不同的鏡像異構物應用在向列相液晶上，會生成相反方向的螺旋相液晶。由於此螺旋烯化合物在分子設計和光化學研究上有其存在的風險及困難性，因此目前國外對此類化合物投入研究的化學家且研究成果卓越者了了無幾，其中以荷蘭的教授 Feringa 最有名。自 1970 年代起，Feringa 教授開始投入對螺旋烯化合物的合成與研究⁶，直至 1989 年才發現利用室溫下能夠熱穩定存在的螺旋烯化合物進行照光反應，使得兩個狀態因圈形極化光的作用或不同波長的照光下彼此之間互相切換，我們可藉由 HPLC 和 CD 光譜圖來觀察進行光異構化時之間的關係變化。如圖 (二) 所示，Feringa 教授 1996 年發表在 Science 期刊，這個含有氧和硫芳香雜環衍生的鏡像內向萘環螺旋烯是第一個可以成功觀察到兩個鏡象異構物的光異構化反應。雖然此過程所誘導的理論 ee 值為 0.32 %，但實際結果只測得具有 0.07 % 的鏡像超越值，其結果雖然不是很理想，卻是第一個開啟利用照光過程得到鏡像異構物切換且能在液晶中表現的方法。其 β_M 為 $0.1 \mu m^{-1}$ ，所以相對添加的液晶量需要達到 20 wt % 以上，才能在進行光學解析後觀察到螺

旋相，離實際應用 1-5 wt % 的範圍還有一段距離。若要達到實際應用範圍內，必須設法提高螺旋烯經照光誘導出的鏡像超越值 (ee_{pss})⁷ 及增強扭轉強度 (β_M)。



enantiomeric

$$ee_{pss} = g_{\lambda}/2 = 0.32\% (0.07\%)$$

$$\beta_M = 0.1 \mu\text{m}^{-1}$$

Feringa, B. et al.

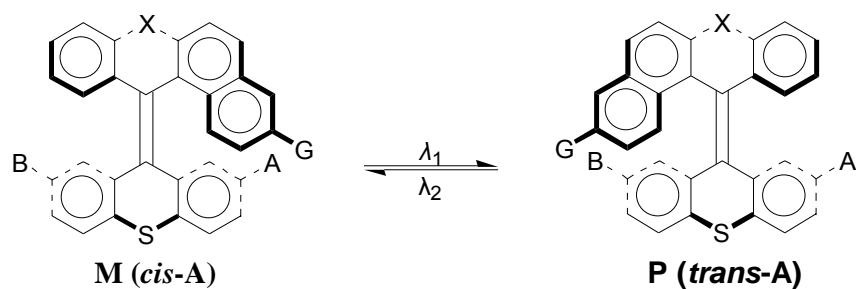
圖二

由上圖 (二)，利用左旋或右旋圈形極化光可以誘導出不同的 *P* 或 *M* form 異構物，在液晶材料中，不同比例的 *P* / *M* form 可以表現具有不同的螺旋性。若利用這樣的特性；定義 *P* form 為 switch on，則 *M* form 即為 switch off，就可利用圈形極化光來達成開關的機制。

第二類是非鏡像螺旋異構物 (diastereomers) 做為系統。於此類螺旋烯化合物下盤結構左右兩邊的芳香環植入不同取代基，利用不同

波長的光照射，使此分子結構中之中間雙鍵吸收能量而做雙鍵異構化，達到光學對拆離作用 (photoresolution)。雖然切換過程中生成的是非鏡像異構物，然而卻維持其掌性的螺旋性向關係，亦即 CD-ORD 光譜呈現相似鏡像異構物 (pseudoenantiomers)^{8, 9}。如圖 (三)，其中 *M-A* 和 *P-A* 為一對假鏡像異構物，且 *M-A* 和 *P-A* 在熱力學狀態相當穩定，在室溫下不會互相切換，因此可個別單獨存在，理論上可使用不同波長的光照射，而讓分子之間互相進行異構化，即 *M-cis-A* \rightleftharpoons *P-trans-A*，圖 (三) 中的第一個系統中 ($A = \text{OCH}_3$, $B = \text{H}$)，當分別以 250 nm 和 300 nm 波長之光照射時，選擇性都偏向 *M-cis-A*，因此只能做為 modulator。而第二個系統是引入推拉電子基 ($A = \text{NO}_2$, $B = \text{NMe}_2$)，當照射 365 nm 波長之光時，會產生 $M:P = 30:70$ 的比例，而當照射 435 nm 波長之光時，則會產生互補性 $M:P = 90:10$ 的比例 (+40 % de 到 -80 % de)¹⁰，利用此結果將其應用在液晶分子上，當放入 *P-trans-A* : *M-cis-A* = 50:50 的比例於向列相液晶，由圖 (三) 所示，當照射 435 nm 波長之光時，會使向列相液晶被誘導為具有逆時針方向旋轉的 cholesteric phase 液晶，而改變照射波長為 365 nm 時，則呈現相反掌性的 cholesteric phase 液晶，即具有順時針方向的膽固醇液晶相，因此，此一類型是利用假鏡像異構物藉由不同波長之光來控制掌性添加劑的絕對立體化學結構，藉此

誘導液晶分子巨觀的螺旋排列型態，此稱為手性放大 (chiral amplification) 作用。



diastereomeric

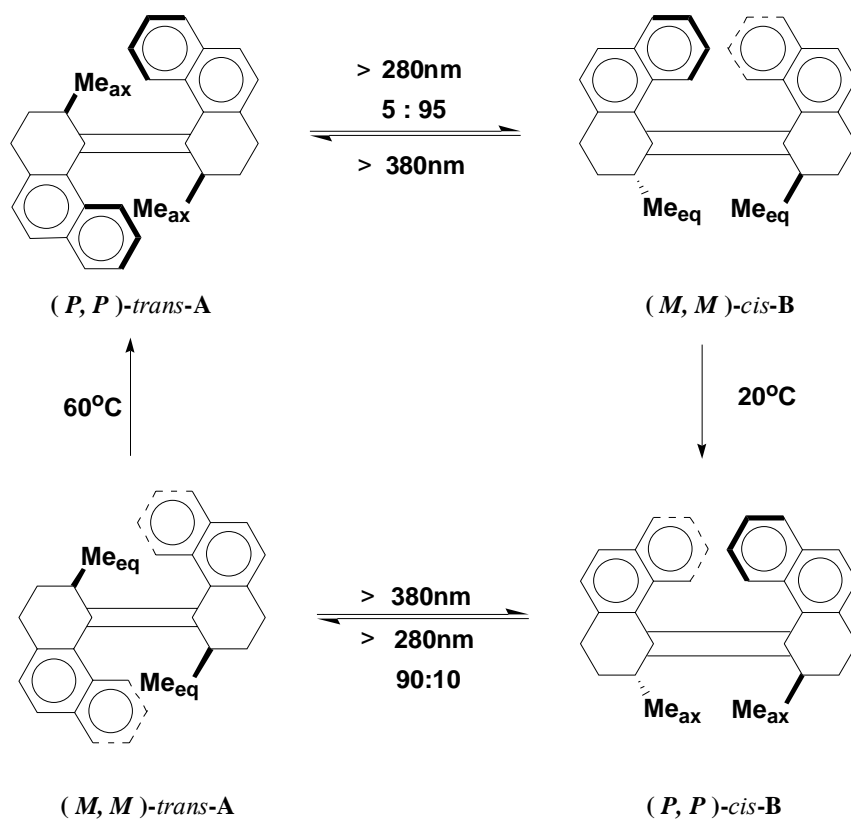
G = CH ₃ , X = CH ₂	68 : 32 (250 nm)
A = OCH ₃ , B = H	64 : 36 (300 nm)
G = H, X = S	70 : 30 (365 nm)
A = NO ₂ , B = NMe ₂	10 : 90 (435 nm)

Feringa. B. et al

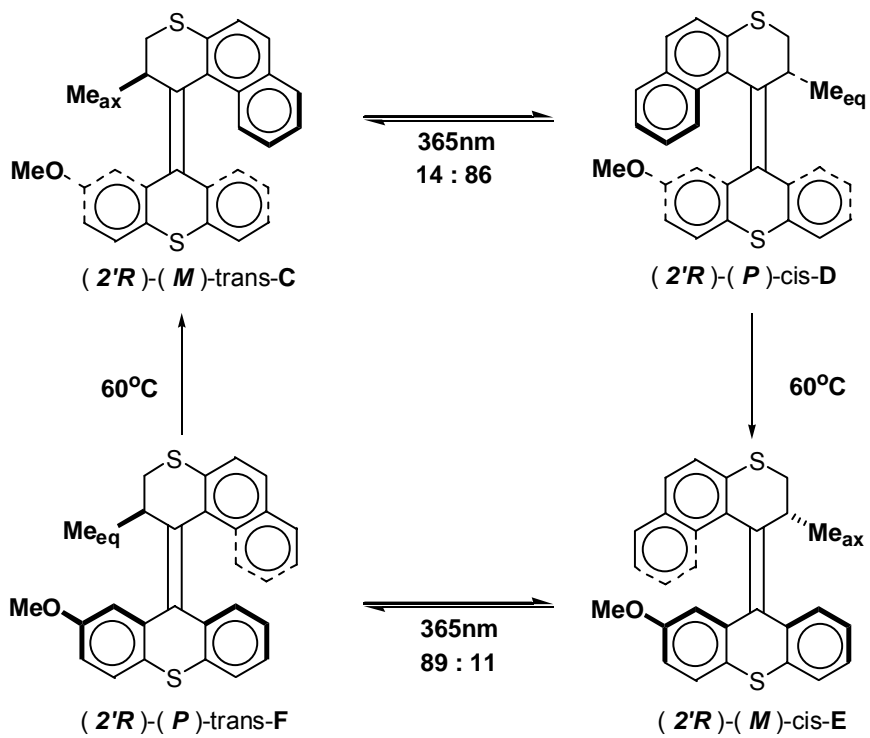
圖三

Feringa 教授對於此系列類螺旋烯 C(2) 和 C(2') 引進手性中心做不同的研究^{11, 12, 13}，由圖 (四) 和圖 (五) 可見，此非鏡像掌性螺旋烯類其不同的立體異構物經由交替性光異構化動力學的過程中，經歷 2 次照光和 2 次加熱，使其上半部的結構相對於下半部結構做一個完整 360 度的順時針旋轉，稱為 molecular motor (分子型馬達)，可藉由改變分子內異原子的種類而改進其光異構化及熱異構化之效率。而在此過程中，照光所得到的產物是屬於穩定性較差的異

構物，所以必須再經由熱力學條件才能分別達到穩定性較好的異構物，所觀察到的是單一方向的轉換，而結構中因 C(2) 或 C(2') 甲基 (圖四) 及 C(2) 甲基 (圖五) 受六圓環構形變化使其立體位置作軸心與赤道向轉移而影響整個分子螺旋性的穩定變化。藉由改變不同下盤使其為非對稱系統，可得到四個不同狀態之化合物而完成分子旋轉。如圖 (四) 中，照射 280 nm 波長光下，可將 (P, P)-*trans*-A 進行光異構化得到 (M, M)-*cis*-B，其 (P, P)-*trans*-A : (M, M)-*cis*-B 比例為 5 : 95，此光學異構物穩定性較差，接著在室溫下，C(2) 及 C(2') 位置的甲基會尋找一個能使整個分子能量趨於穩定的位向，所以甲基位置會由赤道向轉換為軸向，即 (M, M)-*cis*-B → (P, P)-*cis*-B。接著再以 280 nm 波長之光做第二次光異構化得到 (M, M)-*trans*-A，其 (P, P)-*cis*-B : (M, M)-*trans*-A = 10 : 90，此異構物亦屬於穩定性較差的，所以必須在藉由加熱至 60 度後，回到原來穩定性較好的 (P, P)-*trans*-A。整個旋轉過程是利用照光進行光異構化由穩定分子轉換成較不穩定分子，再藉由加熱過程使構形不穩定分子進行熱異構化而得到另一個穩定態分子，經過兩個循環而完成分子 360 度旋轉。

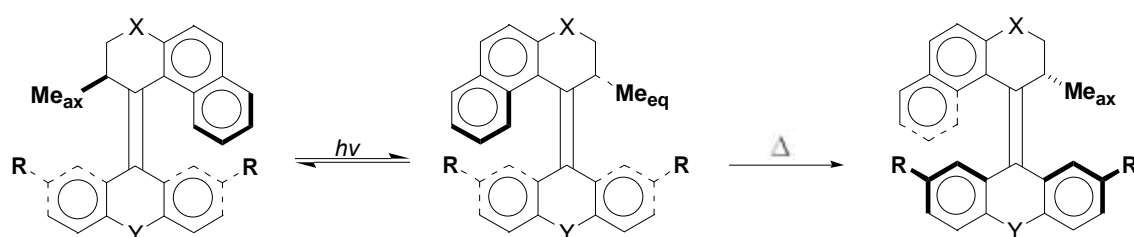


圖四



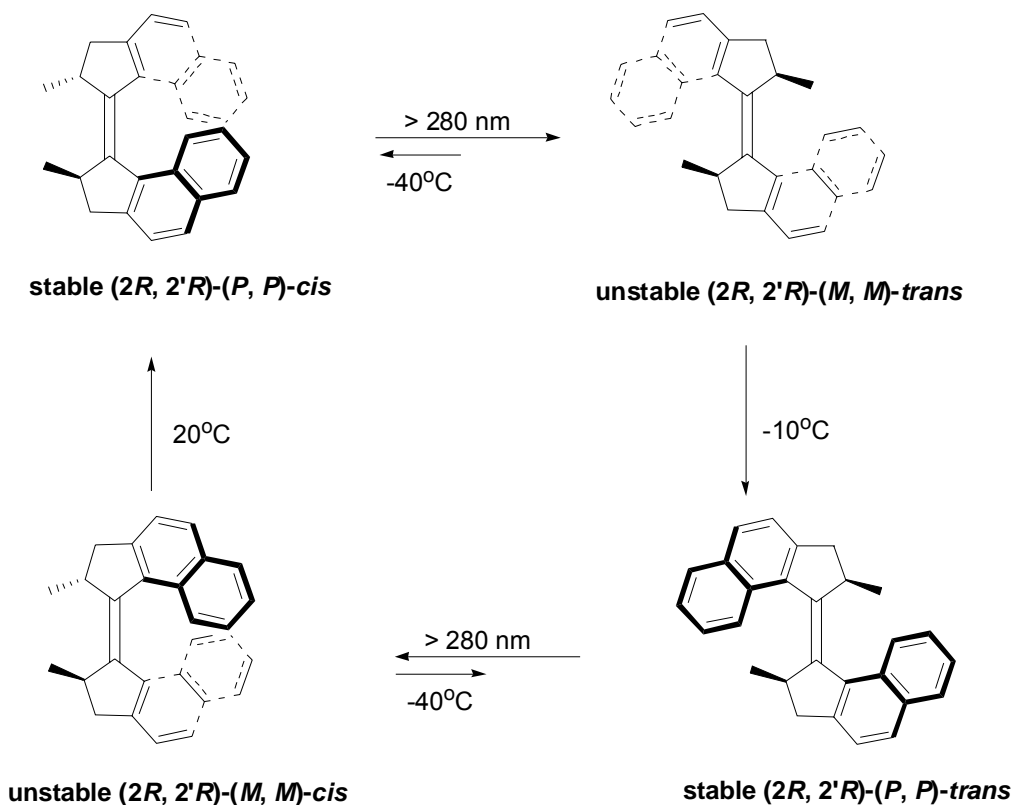
圖五

若控制其下盤結構呈現對稱系統，只需照光和加熱個一次，則可使分子旋轉，也就是兩個掌性非鏡像異構物的切換¹³。如圖（六）。



圖六

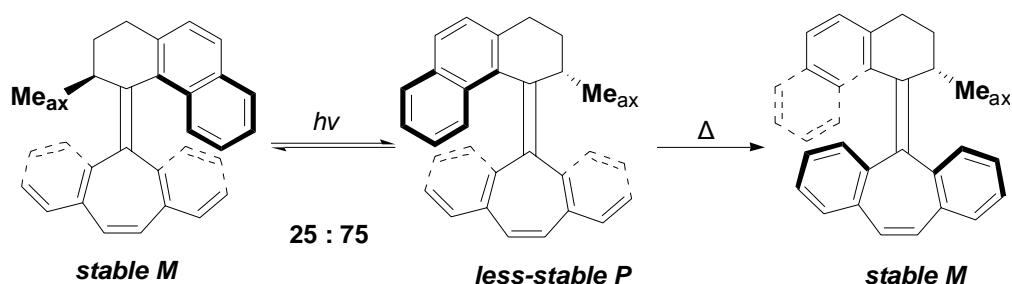
圖（四）、圖（五）、圖（六）中所採用兩種模板皆可改變其架橋之異原子的種類，進而改進其切換效率與切換速度，因此可藉由改變原子與結構來調控液晶光學開關的切換機制。Feringa 教授在 2003 年 *J. Am. Chem. Soc.* 上發表了具有五圓環結構的分子馬達，將連接雙鍵上下盤六圓環的結構改為五圓環結構¹⁴，如圖（七），一樣在 C(2) 及 C(2') 位置引入甲基取代，而甲基會尋找一個能使整個分子能量趨於穩定的位向，因此作軸心與赤道向轉移，此轉移的能量仍足夠控制其單一方向旋轉。由 X-ray 單晶繞射結果顯示，這個含有五圓環 cis 及 trans 異構物的結構，接近平面狀，因此能有效降低分子進行切換時的能障，使其旋轉 360 度的時間縮短，而成為轉動較快的最小分子馬達。



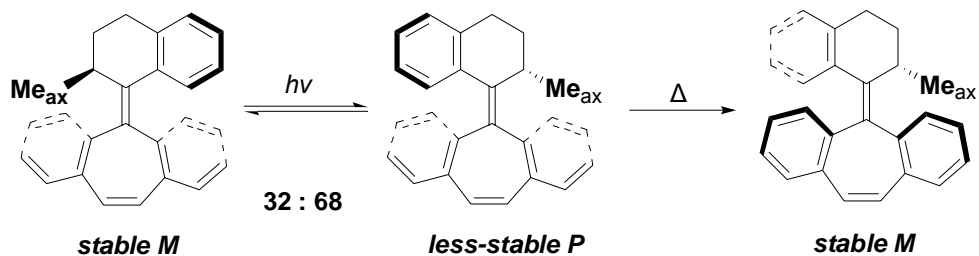
圖七

針對七圓環 Dibenzosuberene 系統的螺旋烯類化合物，Feringa 教授也做了一些研究，如圖 (八)¹³ 與圖 (九)¹⁵；圖 (八) 中化合物進行光異構化時，達到光穩定態需 168 小時，其產生 $M:P = 25:75$ 的比例，而進行熱異構化回到穩定態 M form 的半衰期為 60.1 小時；圖 (九) 中化合物進行光異構化時，達到光穩定態需 11 小時，其 $M:P$ 的比例為 32:68，而進行熱異構化回到穩定態 M 的半衰期為 314 小時，由這兩個例子得知上盤為單一苯環的化合物 P form 其熱穩定性較內向位萘環系統的化合物 P form 為

佳。由於這兩個系統都會藉由進行熱異構化而回到較穩定狀態，所以較不適合作為光學開關，只適合作為分子馬達，但是若能做一些結構修正，仍具有成為光學開關的潛力。



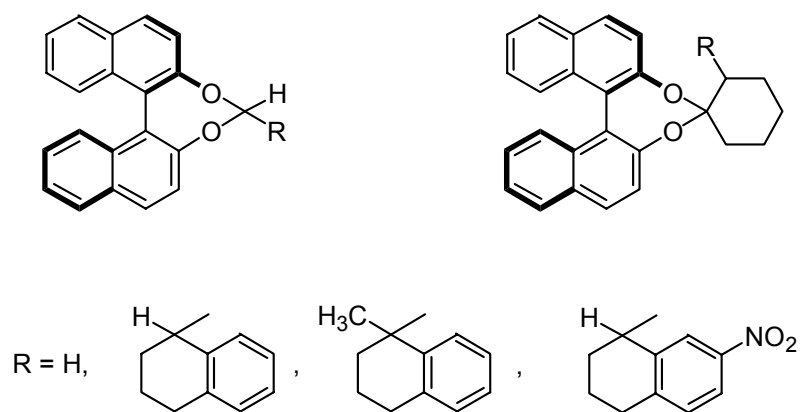
圖八



圖九

除了 Feringa 教授對於液晶光學開關領域之研究有相當傑出表現外，Schuster 教授合成一系列以 1,1'-bi-2-naphthol 所衍生 acetals (半縮醛) 或 ketals (半縮酮) 的非鏡像立體異構物 (如圖十)¹⁶，兩種

型態的系統都具有一個固定的立體中心及一個可做光切換之立體中心，其中 ketals 不能有效進行光差向異構化 (photoepimerization)，主要是因為 ketals 光異構化過程中 atropisomerism 之 triplet state 的活化能較高，進而影響 ketals 光異構化效率。對於 acetals 的衍生物可進行光差向異構化，此分子為第一個發表掌致變色 (chirochromic) 的例子。

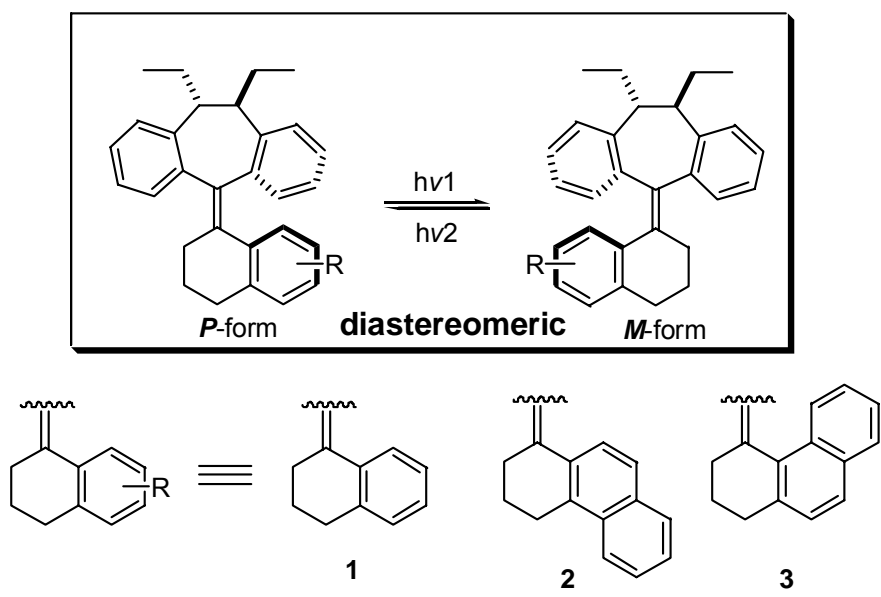


圖十

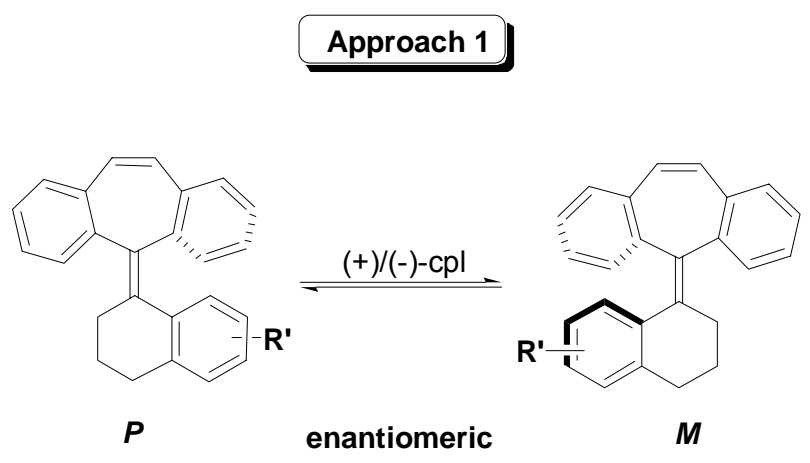
第二節 背景

本實驗室周怡真學姊 2000 年時，在美國化學學會期刊 *J. Am. Chem. Soc.* 發表一篇液晶光學開關的期刊，使用具有 C_2 對稱的二苄環庚烷 (dibenzosuberane; DBS 模板) 為基礎¹⁷ 合成一系列的螺旋烯類化合物 **1**、**2**、**3**^{2(a)} 如圖 (十一)。利用本實驗室發展之具有 C_2 對稱的二苄環庚烷為模板來控制光化學螺旋掌性之切換¹⁸ 使用 DBS 這種模板主要有兩大優點：一、中間以七圓環連接兩邊的苯環 (即 DBS) 並與螺旋烯中心雙鍵結合，可增加雙鍵附近的立障效應，能有效增加 DBS 螺旋烯化合物進行差向異構化 (epimerization) 或消旋異構化時的能障，因此不需要使用 endo 型態之下盤結構，即可得到光穩定態，簡化合成上的繁瑣，如圖 (十二)。二、在 DBS 的骨架上的 C(10) 和 C(11) 位置加入具有 C_2 對稱的掌性中心 (圖十二，**approach 2**)，如此可將原本為鏡像關係的螺旋烯轉變為非鏡像立體異構物，但仍然維持螺旋掌性的鏡像化。相較於 Feringa 教授設計的螺旋烯化合物，圖 (四)、圖 (五)，一共會產生 4 種非鏡像立體異構物，在分離純化上極為耗時，然而在我們的系統中，只有兩種異構物，不會造成時間的浪費。因此，我們的螺旋烯系統不僅在掌性的選擇上 (C_2 對稱) 是獨創的，也不

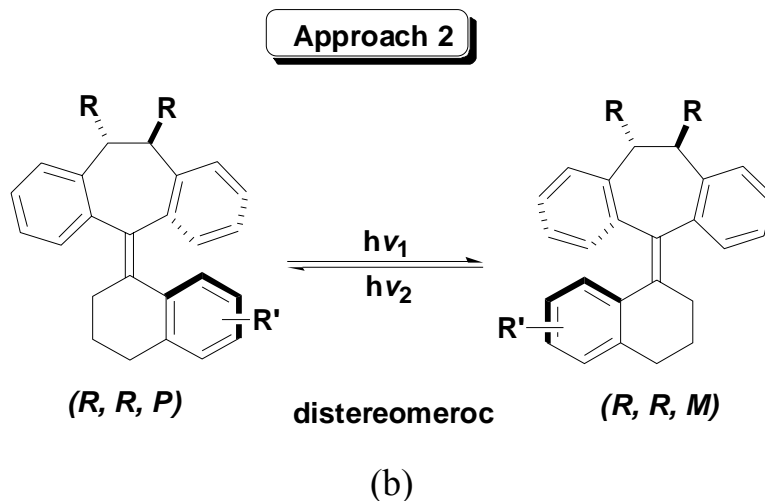
同於 Feringa 教授設計的概念，能經由光化學異構化而達到兩個光穩定態，而且有互補性的非鏡像立體選擇性，我們將其應用在光學開關上。



圖十一

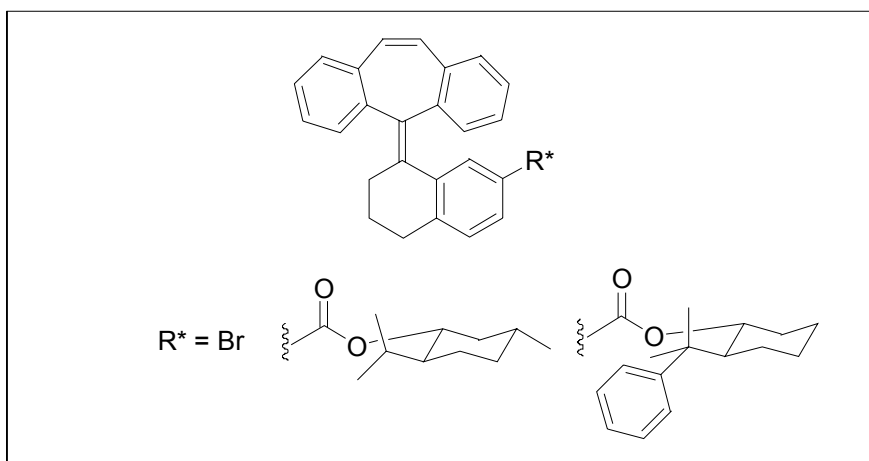


(a)



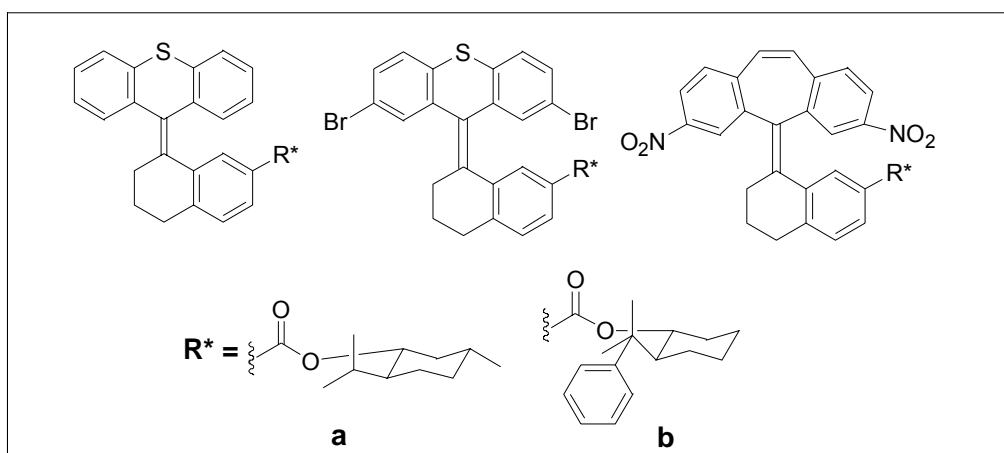
圖十二

上圖 (十二) (a) **Approach I** 是一對鏡像異構物，利用圈形極化光使之進行光異構化的切換作用。圖 (十二) (b) **Approach II** 是在 C(10) 和 C(11) 位置引入乙基取代 (R, R, P) 之螺旋烯化合物，使用不同波長光照射作用下進行光異構化，而得到 (R, R, M) 之螺旋烯。本實驗是周怡真學姊針對雙乙基取代之螺旋烯化合物進行一系列溶劑和改變照光波長之結果，其中以 *n*-Hexane 為溶劑且在 280 nm 照光作用下，得到目前文獻已知最佳切換選擇性 99.2% (0.4 : 99.6)。進行上盤結構七圓環螺旋烯設計研究的同時，李泰璋學長¹⁹絕對立體化學移置下盤結構，也就是在下盤結構引進光學輔助基，希望能藉由具有掌性中心且較大立體結構之取代基之引入，能有效與上盤芳香圈的氫有效增加立障，如圖 (十三)。



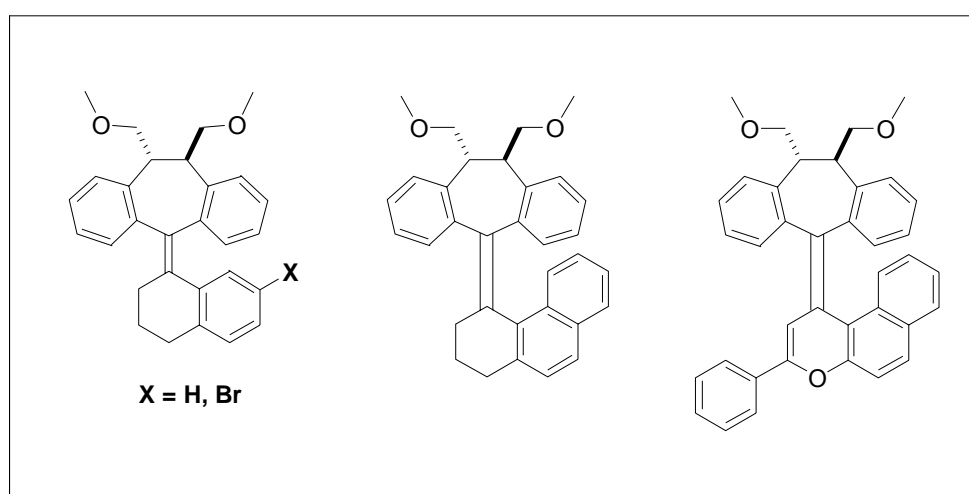
圖十三

在照光過程中，我們藉由改變溶劑和照光波長，但是得到的都是具有相同切換趨勢的光異構化產物，不具有選擇性。而李英傑學長²⁰同之處在於上盤為二芞環庚烯的 C(3)、C(7) 位置引入取代基 (硝基)，以增加上、下盤芳香環結構的重疊性；而下盤引進同樣的光學輔助基，希望能藉由硝基的立障效應及拉電子能力增加光異構化選擇性，如圖 (十四)。



圖十四

在硝基引入上盤之後，確實有效增加光異構化選擇性 (14 % → 60 %)，且在不同溶劑和照光波長下，均會得到不同切換趨勢的光異構化產物。我們知道可藉由上盤或下盤的修飾，改進光切換選擇性及效率，因此林伯樵學長²¹ 雙乙基取代改為雙甲氧基 (CH₃OCH₂) 即 MOM 取代，如圖 (十五)。

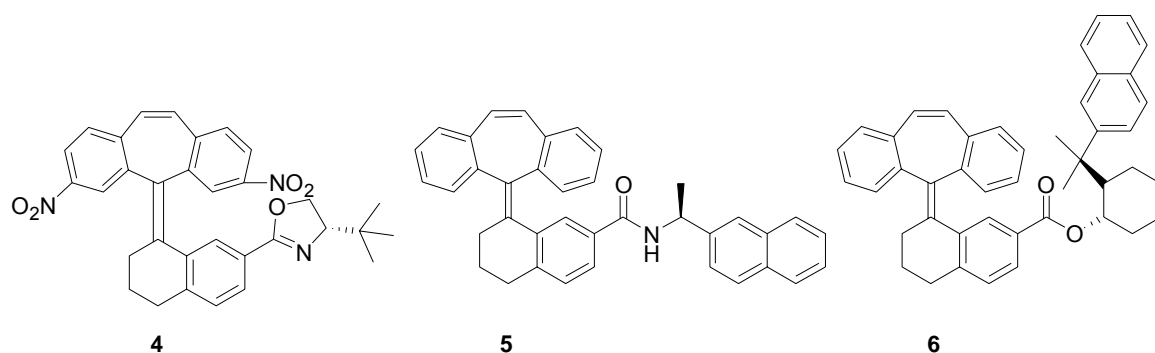


圖十五

當下盤是 Br 原子的螺旋烯化合物，在不同溶劑和波長中均有不錯的選擇性，其中以 toluene 為溶液，在 310 nm 光照射下進行光異構化，發現竟然高達 100 % 完全切換，相信這對未來液晶光學開發發展的應用上有很大的發展空間。

本篇論文合成一系列以二苄環庚烯為主體之螺旋烯類化合物，且

在下盤苯環之 C(2) 位置引進具有掌性 oxazoline，
(*R*)- α -(1-Naphthyl)ethylamine 和 (*1S*, *2R*)-2-[1-(2-Naphthyl-1-met-
hylethyl]cyclohexanol 光學輔助基，如圖 (十六)。當螺旋烯分子在
進行光異購時，我們以 CD-ORD 光譜及 HPLC 來檢測其進行
光異購的切換比例，最後再依據切換後得到的結果做探討，
以此 DBS 衍生物為骨架的螺旋烯是否適用於光學開關的可行性。



圖十六