

文章编号: 1007-2780(2011)06-0719-08

弯曲型向列相液晶研究进展

杜琼, 游红军, 汪晓燕, 张智勇*, 戴志群

(武汉工业学院 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023, E-mail: 12271029@163.com)

摘要: 弯曲型向列相液晶是近年来新发现的一类具有特殊光电性能的液晶材料。这类液晶分子具有独特的弯曲形状, 表现出不同于棒状液晶的优良特性; 但这些弯曲型向列相液晶分子普遍存在着熔点高, 易出现宽温近晶相的问题。文章对以取代间苯二酚、萘环、噁二唑环等为中心环, 酯键、碳(氮)氮双键等为桥键的弯曲型向列相液晶化合物的分子结构、特性、研究进展以及侧位取代对液晶性能的影响做了简要概述。

关键词: 弯曲型; 向列相; 液晶

中图分类号: O753⁺.2

文献标识码: A

DOI: 10.3788/YJYXS20112606.0719

Progress of Bent-Core Nematic Liquid Crystals

DU Qiong, YOU Hong-jun, WANG Xiao-yan, ZHANG Zhi-yong*, DAI Zhi-qun

(Department of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University,

Wuhan 430023, China, E-mail: 12271029@163.com)

Abstract: The bent-core nematic liquid crystals discovered in recent years is a new kind of liquid crystals with special electro-optical property. The molecules have the unique bent shape, performing great characteristics which are different from rod-like liquid crystals. However, these molecules with bent-core nematic commonly have high melting point and wide temperature range of smectic phases. This paper overviews the current state of research in the field of bent-core nematic liquid crystals of molecular structures, properties and the research situation of bent-core molecules with nematic phases based on the substituted resorcinol, naphthalene, oxadiazole etc as the central units and ester group, C=N (N=N) etc as the bridge bonds, and the influence of lateral substitution on the liquid crystal behavior was given.

Key words: bent-core; nematic phases; liquid crystal

1 引言

1996年, Nori^[1]等首次报道了一批弯曲型(Bent-core)液晶分子, 其潜在的研究和应用价值引起了人们的广泛关注, 弯曲型液晶也成为继棒状液晶、盘状液晶后热致液晶领域的一个新分支。向列相是具有流动性的液晶态, 液晶分子之间容易组合和混配; 而近晶相分子的溶解性较差, 对混

合液晶的性能有不利影响^[2]。目前用于平面显示的液晶材料主要是由具有类棒状结构的向列相液晶化合物组成。从结构对称性看, 这种向列相液晶分子的光学响应是单轴各向异性的, 故称之为单轴向列相液晶(Uniaxial Nematic Phase, N_u)。单轴向列相液晶因单轴分子转动较慢, 故液晶的电光响应速度相对较慢, 所需的外加电压较高^[3]。双轴向列相液晶(Biaxial Nematic Phase, N_b)分

收稿日期: 2011-06-16; 修订日期: 2011-08-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 11074054); 湖北省教育厅科技基金(No. Z20091801)

作者简介: 杜琼(1986—), 女, 湖北十堰人, 硕士研究生, 主要从事液晶材料合成研究工作。

* 通讯联系人, E-mail: zzy6211@126.com

子呈弯曲状,其转动所需的能量较低,整个分子转动相对较快。实验表明,双轴液晶分子的转动黏滞系数比单轴液晶的转动黏滞系数至少小两个数量级,从而使光电响应速度大大提高,外加电压和能耗降低。响应速度的提高及其光学双轴特性所带来的种种新异的光电响应,也将使双轴向列液晶材料不仅可满足发展迅速的平面显示领域的许多需要,还可以拓展到平面显示以外的许多新方向中去,从而为新一代液晶显示器件和光电调制的创立奠定材料基础^[4-5]。

2 弯曲型分子模型及结构特征

近年来已经报道了很多弯曲型向列相液晶化

合物,化学家们利用弯曲核作为中心基元来设计新的分子模型(如图 1 所示):采用 1,3-二取代芳环或 2,7-二取代芳环作为中心基元,两端的刚性侧链采用希夫碱基、酯基、醚基等桥键来连接芳环,末端为各种烷基、烷氧基等柔性基团或氰基、氟基等极性基团,分子中芳环数一般为 5~7 个^[6]。同时,侧链分子的长度、刚性、极性,末端基团的化学性质及分子长径比都有一定的限制。由于这种分子的弯曲核和末端长链烷基(长链烷氧基)之间很容易扭曲,且弯曲形状使得分子之间易于成层状堆积,即易形成片状结构。分子围绕长轴旋转时,会改变层状结构中的极化方向,可见分子的弯曲形状对于长轴旋转有着严格限制。

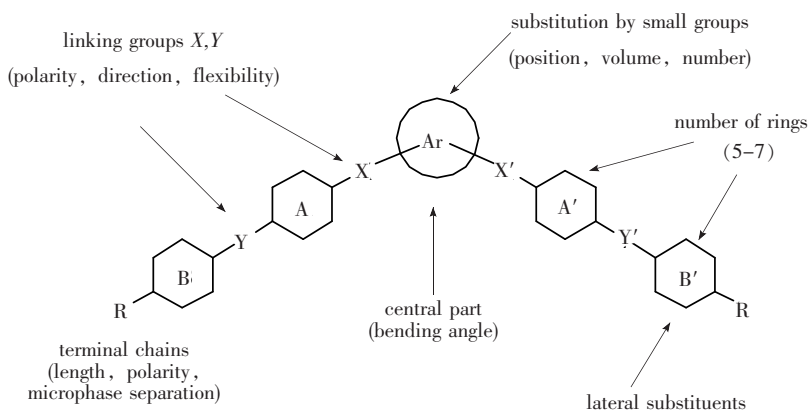


图 1 弯曲型分子结构特征^[7]

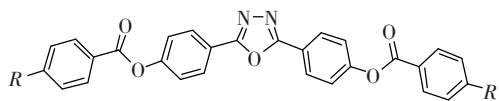
Fig. 1 Molecular design of bent-core molecules^[7]

3 弯曲型向列相液晶研究进展^[7]

Freiser^[8]在 1970 年就从理论上预测出片状分子可以形成双轴向列相,但其后的 20 多年中一直没有得到证实,直到 1999 年发现弯曲型液晶分子^[9]呈现极性排列和双轴向列相。这再次激发了科技界探寻双轴向列相液晶的热情,借助计算机的理论计算和模拟都展示了合成双轴向列相液晶的可能性,并总结出了双轴液晶分子结构设计的一些规则。

Madsen 等^[10-11]在 2004 年合成出一类弯曲型液晶化合物(图 2),虽然其液晶性能与理论预测有较大差距,却是第一个真正意义上的热致双轴向列相液晶。

这些弯曲型液晶化合物所呈现的向列相温度都很高(>200 °C)。2005 年,Prasad 等^[12]报道了以 1,3-二取代苯环为中心环的烯夫碱类向列相



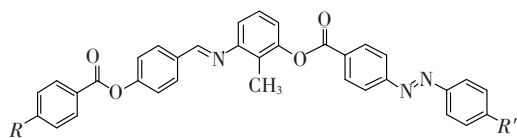
化合物 1 ($R = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$): Cr104 °C SmZ141 °C SmY148 °C SmX184 °C SmC193 °C N204 °C Iso
化合物 2 ($R = \text{C}_7\text{H}_{15}$): Cr148 °C SmY166 °C SmX173 °C N222 °C Iso

图 2 化合物 1 和 2 的分子结构及相变温度

Fig. 2 Molecular structures, phases and transition temperatures for compounds 1 and 2

液晶化合物 3 和 4(如图 3 所示),该类化合物的近晶相相态较多,向列相出现在 140 °C 以上,向列相态温度范围只有 27 °C 左右。2009 年,Lori 等^[13]合成了中心环为噁二唑的烷氧基苯甲酸酯类液晶化合物 5(如图 4 所示),只有向列相态,其向列相出现在 193 °C 以上,也不宜用作信息显示材料。2010 年,黄佩等^[14]合成了烯丁基苯甲酸

酯类五环噁二唑类液晶化合物 6 和戊基环己基苯甲酸酯类液晶化合物 7 (如图 5 所示), 该类化合物在 240 °C 以上出现双轴向列相。



化合物 3 $R=OC_8H_{17}$, $R'=C_{12}H_{25}$:

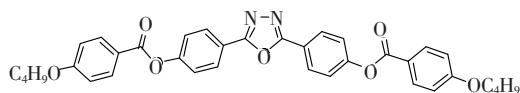
Cr88.6 °C SmY103.1 °C SmX107.5 °C SmC132.5 °C
N_b162.5 °C Nu189.5 °C Iso

化合物 4 $R=C_8H_{17}$ $R'=C_{12}H_{25}$:

Cr82.8 °C SmY93.4 °C SmX104.3 °C SmC118.5 °C
N_b149.0 °C Nu176.5 °C Iso

图 3 化合物 3 和 4 的分子结构及相变温度

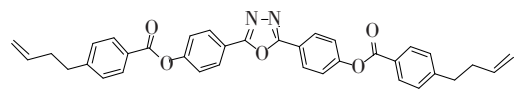
Fig. 3 Molecular structures, phases and transition temperatures for compound 3 and 4



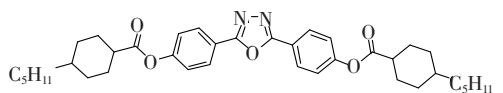
化合物 5 Cr193 °C N280 °C Iso

图 4 化合物 5 的分子结构及相变温度

Fig. 4 Molecular structures, phases and transition temperatures for compound 5



化合物 6 Cr179 °C SmX186 °C N_b240 °C N_u286 °C Iso



化合物 7 Cr82 °C SmX219 °C N_b246 °C N_u248 °C Iso

图 5 化合物 6 和 7 的分子结构及相变温度

Fig. 5 Molecular structures, phases and transition temperatures for compounds 6 and 7

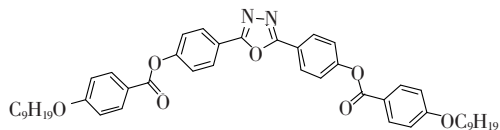
在如此高的温度下, 器件的制作、取向和检测都有难度, 而且存在着光学双轴性较小等问题^[15], 这给弯曲型向列液晶的性能研究带来了不少困难, 使其应用研究遇到阻碍。近年来, 科学家们通过对弯曲型液晶分子进行特殊设计和修饰, 使其熔点下降、向列相温度范围变宽。

3.1 改变分子极性

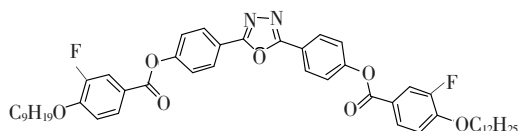
3.1.1 五元环作为中心基元

除了上述化合物 5、6、7 外, 近几年还有很多以五元环作为中心基元的弯曲型液晶分子的报

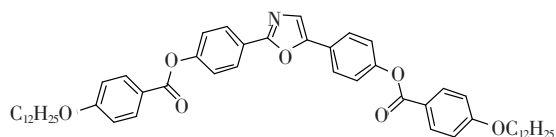
道^[16-17]。Samulsk 等^[15]采用 2,5-二取代-1,3,4-噁二唑作为中心基元合成了一系列弯曲型分子, 如图 5 所示的化合物 8 和 9。与化合物 8 比较而言, 化合物 9 的末端苯环上引入了一个侧位氟原子取代基, 分子极性增加, 向列相温度范围变宽。化合物 10^[17]的中心基元为 2,5-二苯基-1,3-噁唑, 极性较噁二唑环小很多, 分子的熔点和向列相温度都明显降低。



化合物 8 SmX182 °C N210 °C Iso



化合物 9 SmX168 °C N205 °C Iso



化合物 10 Cr134 °C SmC141 °C N157 °C Iso

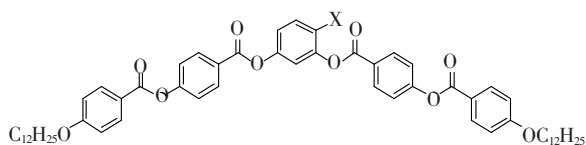
图 6 五元环中心基元的弯曲型化合物及相变温度

Fig. 6 Transition temperatures of different bent-core molecules based on 5-membered rings as bent units

3.1.2 取代间苯二酚作为中心基元

以取代间苯二酚作为中心基元的弯曲型液晶化合物近几年发展较快。这类分子中心结构分子容易改造, 分子的极性较小, 弯曲度也较小, 而且其熔点和清亮点相对噁二唑类分子结构要低。如图 7 所示, 在中心基元苯环的 4 位引入极性取代基(F, Cl^[18-19], Br^[18], CN^[18, 20-21]等)可以使分子的弯曲角从 120°增大到 145°。例如化合物 15, 引入空间位阻较大的一CH₃基时, 其熔点和清亮点降低了很多, 并产生了 B₁相^[22], 这可能与甲基的空间效应、分子扭曲效应以及分子排列作用有关。实验表明, 间苯二酚作为弯曲型液晶的中心基元时, 侧向取代基对液晶相态影响较大。取代基的极性越大(化合物 14), 熔点和清亮点就越高, 向列相温度范围就越宽; 取代基的体积(空间位阻)越大, 分子宽度越大, 液晶相态温度范围越窄(化

合物 15),直至最终消失。



化合物 11($X=H$):SmCP_A 115 °C Iso

化合物 12($X=F$):SmCP_A 91 °C N94 °C Iso

化合物 13($X=Cl$):Cr98 °C (SmCP_A 80 °C N95 °C) Iso

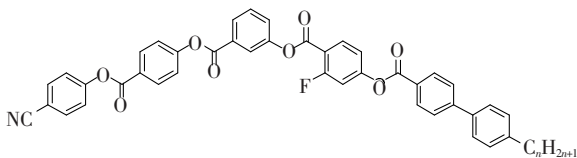
化合物 14($X=CN$):Cr103 °C (SmCP_A 94 °C)SmC 109 °C
N129 °C Iso

化合物 15($X=CH_3$):Cr88 °C (B₁ 59 °C) Iso

图 7 间苯二酚结构的侧向取代基对向列相产生的影响
Fig. 7 Influence of the kind of substituent X at the 4-position at the Resorcine on the appearance of nematic phase

3.1.3 末端氨基取代

Sadashiva 等^[23]报道了一系列末端链氨基的弯曲型分子(如图 8 所示),它们形成 SmA 相的双层片状结构(SmAd)。在较低温度下,这种 SmAd 相分子具有双轴性,并且被极化(SmAd-PA)。当 $n \geq 9$,其化合物(16b)还可以观察到从 SmAd 相到向列相的转变。



化合物 16a($n=8$): Cr154 °C N188 °C Iso

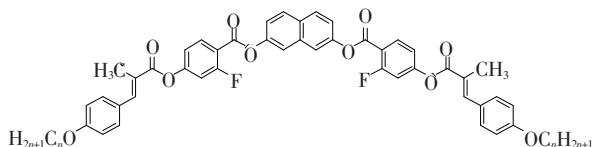
化合物 16b($n=9$):Smd142 °C N160 °C Iso

图 8 末端为 CN 取代的弯曲型化合物 16 的相变温度
Fig. 8 Molecular structures depending on the length of the terminal hydrocarbon chain and transition temperatures of compounds 16

3.2 改变分子结构

如图 9 所示,化合物 17a^[24]是以萘环为中心基元的肉桂酸酯类化合物,呈现出一定温度范围的向列相;其同系物 17b 的末端链较长,分子长径比增加,刚性减小,向列相消失。这进一步说明向列相的产生要求分子必须具有一定的长径比。化合物 18^[25]的中心结构是硝基苯的衍生物^[26-28],即大共轭体系的三联苯,极性和取代基体积较大,使得分子刚性较强,分子宽度增加,侧向引力减小,

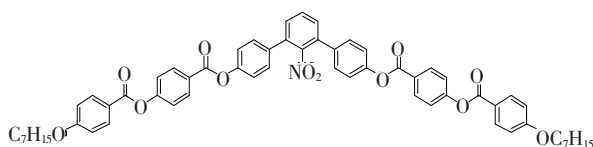
有利于获得向列相。这说明较大的共轭体系增加了分子刚性,因侧向取代基增加了空间位阻,分子长径比减小而压缩了近晶相,增加了向列相的范围。但由于分子量大,使得分子的熔点和清亮点以及向列相温度较高。



化合物 17a($n=12$):Cr119.5 °C B₁ 116.0 °C

N127.01 °C Iso

化合物 17b($n=16$):Cr108.0 °C B₂ 128.01 °C Iso



化合物 18 Cr149 °C B₁ 197 °C N217 °C Iso

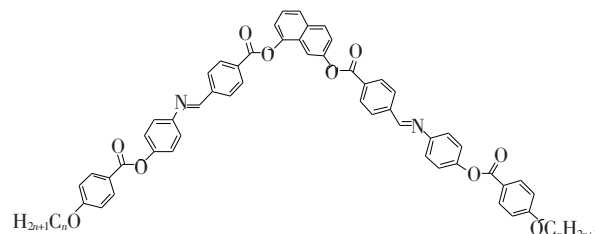
图 9 肉桂酸酯类化合物和取代苯的衍生物及其相变温度

Fig. 9 Transition temperatures of bent-core molecules with extended aromatic cores and 2, 7-substituted naphthalene derivatives

3.3 改变分子弯曲度

弯曲型分子的弯曲角越小,分子的相对宽度越大,越容易产生向列相。图 10 中的 1,7-二取代萘环类化合物的弯曲角只有 60°。虽然分子没有双轴性,但在同系物中却有 SmAPA-N 的相变过程^[29]。

理论上,弯曲型分子的中心结构单元通过一些特定基团(如—CH₂—,SO—,—SO₂基)可以获



化合物 19a($n=10$):SmAP_A 212 °C SmA 230 °C

N243 °C Iso

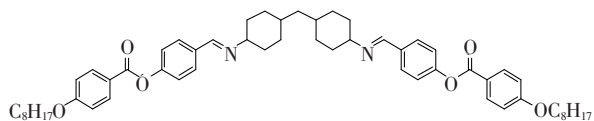
化合物 19b($n=12$):SmAP_A 210 °C SmA 233 °C

N252 °C Iso

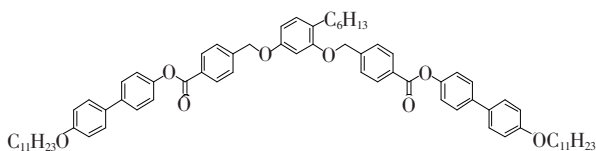
图 10 弯曲型分子 19 的相态图

Fig. 10 Phases diagram of the bent-core molecules 19

得 C—C 单键的弯曲角为 109° , 也可用某些原子团来获得更小 (—O—) 或更大 (—S—, —C=O—) 的弯曲角, 但报道的实例不多, 多数化合物呈现的向列相温度范围较高。据报道, 只有化合物 20^[30] 在 196°C 才出现向列相, 它的实际弯曲角在 $116^\circ\sim 139^\circ$ 。化合物 21(图 11) 的弯曲角更小, 分子模型和结晶数据表明其弯曲角只有 115° ^[31]。



化合物 20 Cr196 °C N_{coi} 201 °C N218 °C Iso



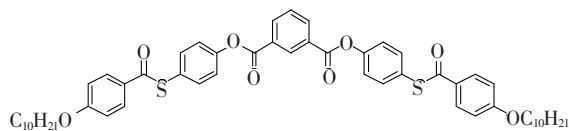
化合物 21 Cr125 °C SmA147 °C N165 °C Iso

图 11 弯曲角接近 109° 的能呈现向列相的弯曲型分子

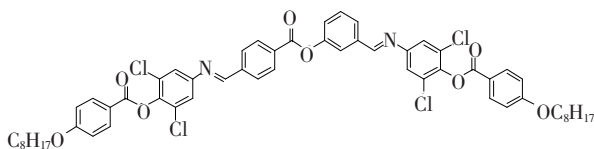
Fig. 11 Examples of bent-core molecules with the bending angle closed to 109° forming nematic phases

3.4 改变桥键结构

改变弯曲型分子的桥键结构可以获得向列相。图 12 中所示的化合物 22^[32] 通过改变两个酯键方向, 使得分子形成单一向列相。Niori 等^[30] 报道了化合物 23, 这是通过桥键希夫碱结构来获得较宽的向列相范围。



化合物 22: Cr147 °C N173 °C Iso



化合物 23: Cr71 °C N143 °C Iso

图 12 桥键结构对向列相产生的影响

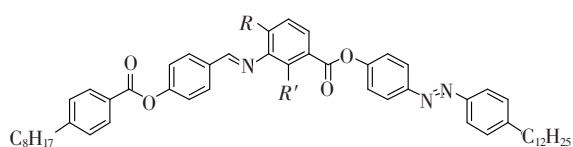
Fig. 12 Influence of the structure of the central ester linkage on the appearance of nematic phase

3.5 侧位取代

除了取代基的性质, 极性和分子长径比大小, 取代基的位置也会影响到液晶的性质。

3.5.1 中心环上的侧位取代

Mathews 等^[33] 报道了化合物 24(图 13 所示)。化合物 24a 中, 中心环苯环的 4 位取代基 —CH₃ 增加了分子宽度, 导致长径比较小, 液晶相态消失; 化合物 24b 中, —CH₃ 为 2 位取代, 分子的长宽比和弯曲角都有所增加, 弯曲度减小, 出现近晶相态和向列相态。



化合物 24a ($R = \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$): Cr121.0 °C Iso

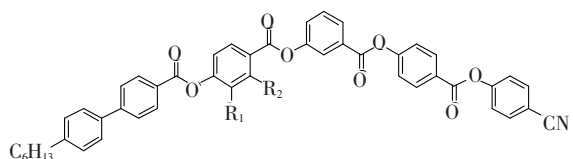
化合物 24b ($R = \text{H}$, $R' = \text{CH}_3$): Cr82.2 °C SmY91.4 °C SmX105.2 °C SmC119.8 °C N178.2 °C Iso

图 13 中心环上取代基的位置对向列相的影响

Fig. 13 Influence of the position of substituent X at the central unit on the nematic phase

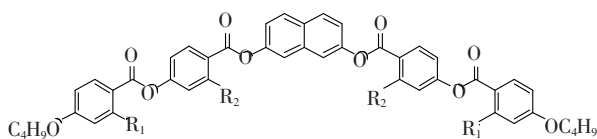
3.5.2 刚性臂上的侧位取代

在分子刚性臂上的芳香环的不同位置上引入侧位取代基时, 分子的熔点、清亮点以及相态宽度都会发生明显变化。化合物 25(图 13 所示)^[22] 为末端氨基取代的间苯二酚类弯曲型液晶, 其刚性臂上一苯环的 3 位进行侧氟取代时(化合物 25b), 其熔点较 2 位取代(化合物 25a)降低了很多, 这可能是因为氟原子的引入使两苯环之间发



化合物 25a ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{F}$): Cr175.5 °C N197.2 °C Iso

化合物 25b ($R_1 = \text{F}$, $R_2 = \text{H}$): Cr159.5 °C N197.5 °C Iso



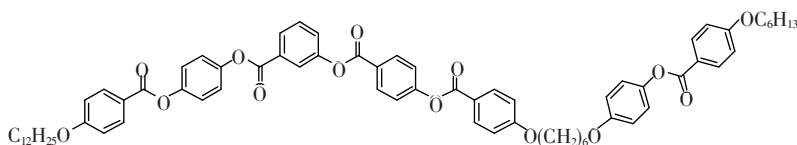
化合物 26a ($R_1 = \text{F}$, $R_2 = \text{H}$): Cr182 °C B_i210.0 °C N194.0 °C Iso

化合物 26b ($R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{F}$): Cr142.0 °C B_i192.0 °C B_s196.5 °C N197.5 °C Iso

图 14 刚性臂上取代基的位置对向列相的影响

Fig. 14 Influence of the position of substituent X at the rigid arm on nematic phase

生平面扭曲,分子的共轭度减小;同时分子的宽度增加,分子间作用力下降,使向列相范围变宽。化合物 26(如图 14 所示)^[34]是在不同苯环上进行侧位氟原子取代,侧位氟原子取代位置不同,造成化合物性质变化很大;化合物 26b 的侧位氟原子位置比 26a 氟原子位置更靠近中心环,对分子之间的排斥力、分子弯曲角、分子弯曲度和分子极性影响更大,从而使 26b 的向列相范围变宽,熔点明显比化合物 26a 要低。



化合物 27 Cr160 °C(SmC149 °C)N168 °C Iso

图 15 棒状-弯曲型结构组合分子的结构及相态关系

Fig. 15 Molecular structures, phase and transition temperature of Rod-bent-core couples.

的液晶相态^[36],但相变温度范围较窄,可能是因为这类化合物分子量比较大,长宽比较小的缘故。

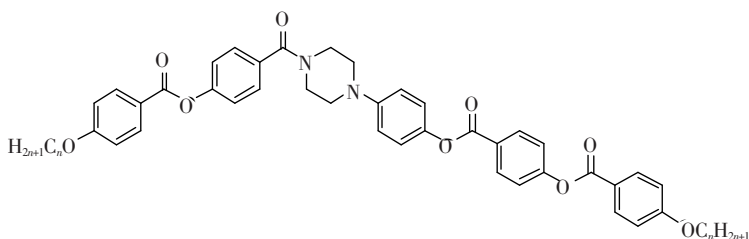
3.7 镰刀型化合物

在镰刀型结构化合物中,一条刚性臂明显比

3.6 棒状结构和弯曲结构结合诱导分子向列相产生

有人将弯曲型结构分子和棒状结构分子组合成 Z 型结构分子,通过不同基元间的混合,诱导向列相的产生^[35],如图 15 所示的化合物 27。然而只有少数分子能达到这种效果,即棒状分子的长度必须与弯曲型分子的侧链相匹配,即当棒状分子的结构越接近弯曲型结构的单轴结构时,分子之间越容易结合。这种结构的分子也具有有一定

另一条短,整个分子形状是介于弯曲状与棒状之间,如图 16 所示的化合物 28^[37-40]。在末端烷氧基链较短的化合物中可以观察到向列相,而当烷氧基链较长时,只能观察到 SmCP 相。



化合物 28a(n=6):Cr176 °C(Col157 °CNx169 °C)N188 °C Iso

化合物 28b(n=12):Cr165 °C SmCP 201 °C Iso

图 16 棒-球状结构化合物 28 及其相态关系

Fig. 16 Molecular structures, phases and transition temperatures of Hockey-Stick molecules 28.

4 结论与展望

尽管目前已经报道了很多以间苯二酚、噁二唑环等为中心环,酯键、碳(氮)氮双键等为桥键的弯曲型向列相液晶化合物,但这些化合物普遍存在熔点高、易出现宽温近晶相的问题,阻碍了弯曲型向列相液晶的性能和应用研究。

任何液晶分子要呈现向列相都必须满足一定的分子长径比、分子刚性和极性条件。根据已有的对双轴向列相液晶结构与性能的研究,温度范围较宽、低温的双轴向列相的产生与非对称的

弯曲核、刚性臂、桥键、末端基团以及侧位取代基等有着密切的联系。综合目前的研究状况,在设计合成弯曲型液晶分子时一般遵循以下路线:

(1)中心基元一般选择噁二唑环和间苯二酚,但噁二唑环的极性较大且容易分解,会影响其使用价值。

(2)改变桥键结构和方向使分子具有一定的弯曲角而产生向列相。目前报道的化合物大多使用酯键和碳氮双键,然而,酯键易与芳香环形成共轭效应使得分子具有高熔点和高黏度,碳氮双键不稳定,所以都不是理想的桥键。在设计弯曲型

分子时,可选择能大幅度降低黏度、缩短液晶响应时间、增加分子稳定性并降低向列相温度的桥键($-\text{CH}_2\text{O}$, $-\text{CF}_2\text{O}$ 等)。

(3)在中心环和刚性臂上进行侧位取代,分散分子极性,使共轭的芳香环之间发生扭曲,压缩近晶相拓宽向列相范围,降低熔点和清亮点。从应用角度考虑,最有应用研究价值的是侧氟取代。但引入侧位取代基将增加液晶材料的黏度,不宜太多。

(4)适当长度的末端链。末端链太长,易形成近晶相,且分子的柔性变强,分子之间容易滑动,会使液晶的黏度变大,不利于提高显示器件的响

应速度。

(5)末端氰基取代。可将棒状、球状结构分子的与弯曲型分子进行组合得到新型分子,只是这样分子的分子量会比较大,分子的熔点和清亮点会较高。

综上所述,以间苯二酚作为中心基元、 $-\text{CH}_2\text{O}$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}$ 等作为桥键、适当长度的末端链、适当数目的侧位氟取代的弯曲型液晶分子将成为双轴向列相液晶研究的方向,双轴向列液晶的合成和性能研究将为新一代液晶显示器件与光电调制的创立奠定材料基础。

参 考 文 献:

- [1] Nori T, Sekine T, Watanabe J, *et al.* Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules [J]. *J. Mater. Chem.*, 1996, 6(7):1231-1233.
- [2] 李建, 安忠维, 杨毅. TFT-LCD用液晶显示材料进展 [J]. *液晶与显示*, 2002, 17(2):104-113.
- [3] 杨傅子. 近期液晶研究中的几个新方向-液晶非显示应用研究的基础 [J]. *物理学进展*, 2008, 28(2):107-128.
- [4] Freemantle M. Liquid crystals align on two axes [J]. *Chem. & Eng. News*, 2004, 82 (16):6-7.
- [5] Tschierske C, Demetri J. Biaxial nematic liquid [J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20(21):4263-4294.
- [6] 沈冬, 蔡良珍, 沈晶伟. 香蕉形非手性铁电(非铁电)液晶[J]. *液晶与显示*, 2003, 18(6):414-416.
- [7] Weissflog W, Nadası H, Dunemann U, *et al.* Influence of lateral substituent on the behavior of banana-shaped mesogens [J]. *J. Mater. Chem.*, 2001, 11(11):2748-275.
- [8] Freiser M J. Ordered states of a nematic liquid [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 24(19):1040-1043.
- [9] Camp P J, Allen M P, Masters A J. Theory and computer simulation of bent-core molecules [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111(21):9871-9881.
- [10] Madsen L A, Dingemans T J, Nakata M, *et al.* Thermotropic biaxial nematic liquid crystals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14):145505(1-4).
- [11] Acharya B, Primak R A, Kumar S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14):145506(1-4).
- [12] Prasad V, Kang S W, Suresh K A, *et al.* Thermotropic uniaxial and biaxial nematic and smectic phases in bent-core mesogens [J]. *J. Am. Chem. Society*, 2005, 127(49):17224-17227.
- [13] Cooper L L, Samulski E T. Towards room temperature biaxial nematics [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2009, 511(1):203-217.
- [14] 黄佩, 胡兰萍, 沈冬. 噁二唑类弯曲液晶分子的合成 [J]. *液晶与显示*, 2010, 25(5):626-634.
- [15] Luckhurst G R. V-shaped molecules; New contenders for the biaxial nematic phase [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44 (19):2834-2836.
- [16] Semmler K J K, Dingemans T J, Samulski E T. Biaxial smectic phases in non-linear optical properties and phase behaviour of an oxadiazole liquid crystal [J]. *Liq. Cryst.*, 1998, 24(6):799-803.
- [17] Olivares J A, Stojadinovic S, Dingemans T, *et al.* Optical studies of the nematic phase of an oxazole-derived bent-core liquid crystal [J]. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2003, 68(4):041704(1-4).
- [18] Weissflog W, Sokolowski S, Dehne H, *et al.* Chiral ordering in the nematic and an optically isotropic mesophase of bent-core mesogens with a halogen substituent at the central core [J]. *Liq. Cryst.*, 2004, 31(7):923-933.
- [19] Pelzl G, Diele S, Grande S, *et al.* Structural and electro-optical investigations of the smectic phase of chlorine-substituted banana-shaped compounds [J]. *Liq. Cryst.*, 1999, 26(3):401-413.
- [20] Dunemann U, Reddy R A, Pelzl G, *et al.* The influence of lateral substituents on the mesophase behaviour of banana-

- shaped mesogens [J]. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15(37):4051-4061.
- [21] Stannarius R, Eremin A, Tamba M G, *et al.* Field-induced texture transitions in a bent-core nematic liquid crystal [J]. *Phys. Rev. E*, 2007, 76(6):061704(1-6).
- [22] Keith C, Lehmann A, Baumeister U, *et al.* Nematic phases of bent-core mesogens [J]. *Soft Matter.*, 2010, 6(8):1704-1721.
- [23] Reddy R A, Sadashiva B K. Direct transition from a nematic phase to a polar biaxial smectic A phase in a homologous series of unsymmetrically substituted bent-core compounds [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(3):310-319.
- [24] Reddy R A, Sadashiva B K, Raghunathan V A. Banana-shaped mesogens derived from 2,7-dihydroxynaphthalene and 1,3-dihydroxybenzene; novel columnar mesophases [J]. *Chem. Mater.*, 2004, 16(21):4050-4062.
- [25] Novikova N S, Gorecka E, Kondratyeva R V, *et al.* New bent-shaped liquid crystalline derivatives of 2,7-dihydroxynaphthalene containing lateral bromine atoms [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(6):743-757.
- [26] Kohout M, Svoboda J, Novotna V, *et al.* A nematic-polar columnar phase sequence in new bent-shaped liquid crystals based on a 7-hydroxynaphthalene-2-carboxylic acid core [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(20):3153-3160.
- [27] Shen D, Diele S, Pelzl G, *et al.* Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units; m-terphenyls, 2,6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives [J]. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9(3):661-672.
- [28] Lee S K, Li X, Kang S, *et al.* Formation of banana phases in bent-shaped molecules with unusual bent angles as low as 60° [J]. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19(26):4517-4522.
- [29] Thisayukta J, Nakayama Y, Watanabe J. Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules [J]. *Liq. Cryst.*, 2000, 27(9):1129-1135.
- [30] Niori T, Yamamoto J, Yokoyama H. Dynamics of the nematic phase formed by achiral banana-shaped materials [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2004, 409(1):475-482.
- [31] Vaupotic N, Szydłowska J, Salamonczyk M, *et al.* Structure studies of the nematic phase formed by bent-core molecules [J]. *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter. Phys.*, 2009, 80(3):030701(1-6).
- [32] Nguyen H T, Rouillon J C, Marcerou J P, *et al.* Mesomorphic and electro-optical properties of new achiral banana-shaped molecules [J]. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1999, 328(1):177-184.
- [33] Mathews M, Kang S W, Kumar S, *et al.* Designing bent-core nematogens towards biaxial nematic liquid crystals [J]. *Liq. Cryst.*, 2011, 38(1):31-40.
- [34] Reddy R A, Sadashiva B K. New phase sequences in banana-shaped mesogens; influence of fluorine substituent in compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene [J]. *J. Mater. Chem.*, 2004, 14(13):1936-1947.
- [35] Prathiba R, Madhusudana N V, Sadashiva B K. An orientational transition of bent-core molecules in an anisotropic matrix [J]. *Science*, 2000, 288(5474):2184-2187.
- [36] Diele S, Pelzl G, Pancenko N, *et al.* Transitions between the B2 phase and more usual smectic phases in binary systems of banana-shaped with calamitic mesogens [J]. *Liq. Cryst.*, 2002, 29(8):1039-1046.
- [37] Diele S, Pelzl G, Dunemann U, *et al.* Different nematic phases and a switchable SmcP phase formed by homologues of a new class of asymmetric bent-core mesogens [J]. *J. Mater. Chem.*, 2003, 13(8):1877-1882.
- [38] Dunemann P U, Weissflog W. Mesophases of hockey stick mesogens [J]. *Liq. Cryst.*, 2004, 31(5):633-637.
- [39] Yu F C, Yu L J. Mesophases of hockey stick mesogens [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(7):799-813.
- [40] Novotna V, Zureka J, Kozmika V, *et al.* Novel hockey-stick mesogens with the nematic, synclinic and anticlinic smectic C phase sequence [J]. *Liq. Cryst.*, 2008, 35(10):1023-1036.