

文章编号:1007-2780(2011)04-0421-06

噻二唑类弯曲型液晶分子的合成和性能研究

李双全,沈 冬*

(华东理工大学 理学院 化学物理研究室,上海 200237)

摘 要:合成了两个系列以 1,3,4-噻二唑为中心基团的弯曲型分子,结合偏光显微熔点仪(POM)观察和差示量热扫描法(DSC)研究了它们的液晶性能。研究发现,这两类弯曲型分子都会出现 N 相。其中,对称型五环酯类噻二唑弯曲型分子的熔点都较高,清亮点均超过 360 ℃;含烯丙基非对称噻二唑类弯曲型分子熔点和清亮点温度大幅度降低,N 相的温区较宽,以庚基为端基链的弯曲型分子出现 N 相的温度区间超过 120 ℃。

关 键 词:1,3,4-噻二唑;弯曲型分子;向列相

中图分类号:O753⁺.2 **文献标识码:**A **DOI:**10.3788/YJYXS20112604.0421

Synthesis and Property of Bent-Core Liquid Crystals with Thiadiazole

LI Shuang-quan, SHEN Dong*

(Laboratory of Chemical Physics, School of Science,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract:Two series of bent-core liquid crystals with 1,3,4- thiadiazole as the center unit were synthesized, their liquid crystalline properties were studied by POM and DSC. It is found that both of these two serie thiadiazole compounds exhibite N phase. Among them, the symmetric five benzene ring thiadiazole ester compounds have rather high melting points, the clearing temperatures are more than 360 ℃. The melting points and clearing temperatures of the asymmetric thiadiazole molecules with allyl terminal chains are significantly reduced, and the bent-core molecule with heptyl as terminal groups shows N phase at a very wide temperature range (>120 ℃).

Key words:1,3,4-thiadiazole;bent-core molecule; N phase

1 引 言

分子的形状对液晶的性质有着重要的影响,起初人们一直认为棒状分子比弯曲型分子更易形成液晶相。1970 年,Freiser M. 等^[1]通过理论计算预测了液晶双轴向列相(Biaxial nematic phase, Nb)的存在,人们为了证明其真实性,展开了大量研究。1986 年,Malthete J^[2]等在小分子

热致液晶体系中观察到了 Nb 相。1996 年,Nio-ri^[3]等首次合成并报道了一类本身没有手性的弯曲型液晶分子,打破了人们一直以来对(反)铁电性是由分子手性引起的认识,极大地提高了科学工作者对弯曲型液晶分子的研究热情。2004 年,Madsen^[4]和 Acharya^[5]在同一物理学评论杂志上发表了首篇关于具有双轴向列相的噻二唑类弯曲型液晶分子的文章,使得以 1,3,4-噻二唑为中心

收稿日期:2011-12-20;修订日期:2011-02-15

基金项目:国家自然科学基金(No. 60878047)

作者简介:李双全(1987—),男,江西上饶人,硕士研究生,主要从事弯曲型液晶分子的合成工作。

* 通讯联系人,E-mail:shen@ecust.edu.cn

基团的弯曲型液晶分子成为众多学者研究和关注的热点^[6-11]。

然而,目前报道的弯曲型液晶分子双轴向列相呈现温度很高,且显示双轴向列相的温度区间都很窄,很难有实际应用。鉴于化合物 1,3,4-噻二唑和 1,3,4-噁二唑结构和性质的类似性,且环上 3 个位置的 C 分别被杂原子所取代,给整个分子带来了一个很大的横向偶极距,故很有必要对 1,3,4-噻二唑在弯曲型液晶分子中所起的作用进行探索研究。本文合成了两个系列以 1,3,4-噻二唑为中心基团的弯曲型分子,对它们的液晶性能进行了研究,发现含烯丙基非对称噻二唑类弯曲型分子的熔点和清亮点温度都较低,N 相的温区较宽,以庚基为端基链的弯曲型分子出现 N 相的温度区间超过了 120 ℃。

2 实 验

2.1 试剂与仪器

实验中使用的试剂有:对羟基苯甲酸乙酯、对甲氧基苯甲酸、1-溴代辛烷(国药集团化学试剂有限公司,分析纯);碳酸钾、碳酸氢钠、二氯亚砷、氢氧化钠(上海凌峰化学试剂有限公司,分析纯);对戊基反式环己基苯甲酸、对 1,2-丁烯基苯甲酸、对庚基苯甲酸(烟台显华化工科技有限公司);

Lawesson’s reagent(百灵威化学技术有限公司,纯度>99%);盐酸联氨(上海试四赫维化工有限公司);4-二甲氨基吡啶(上海化学试剂公司,化学纯);4-羟基苯甲酰肼(阿拉丁试剂(上海)有限公司,纯度>98%);硅胶(青岛海洋化工有限公司);三溴化硼(4N)(国药集团化学试剂有限公司,特级纯)。以上试剂均直接使用,没有经过特别处理。烯丙基溴、吡啶用氢化钙回流数小时蒸馏收集备用。其他所有的反应、柱层析和重结晶所需试剂,如石油醚、丙酮、乙酸乙酯、甲醇、无水乙醇、四氢呋喃等均为市售分析纯试剂。

实验中所用的测试仪器有:¹H NMR,Bruker AVANCE 核磁共振仪(Bruker 公司制造),溶剂 CDCl₃,氘代 DMSO,内标 TMS;MS,Micromass GCTTM (Micromass 公司制造);XP-201 透射偏光熔点测定仪(北京市科仪电光仪器厂);DSC,Universal V2. 6D TA,升温 and 降温速率均为 10 ℃/min。

本文所合成的化合物均由¹H NMR、MS 验证其分子结构,相变温度由 DSC 结合偏光显微镜观察获得。

2.2 合成路线

图 1 所示为对称型五环酯类噻二唑系列化合物的合成路线,图 2 所示为含烯丙基非对称噻二唑系列化合物的合成路线。

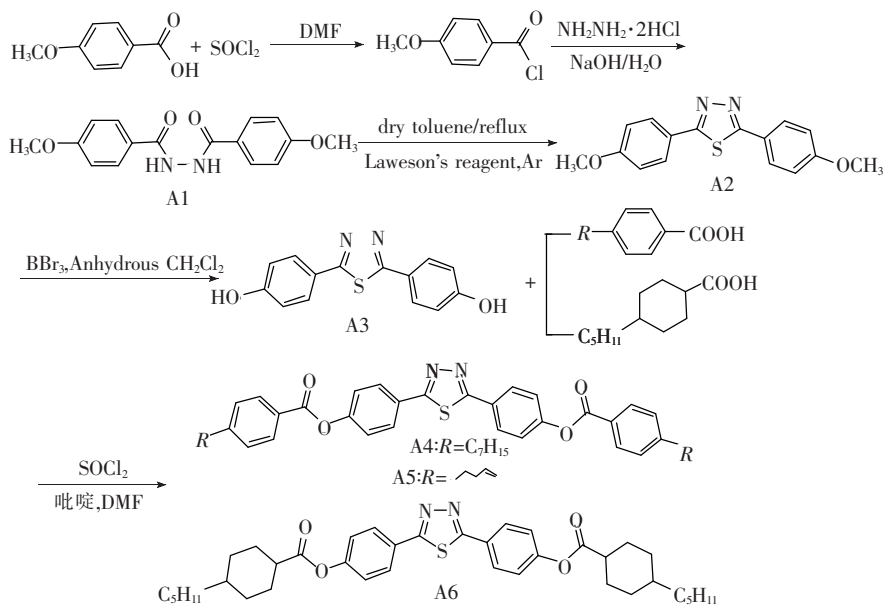


图 1 对称型五环酯类噻二唑系列化合物的合成路线
Fig. 1 Synthetic route of symmetric, five ring thiazole compounds.

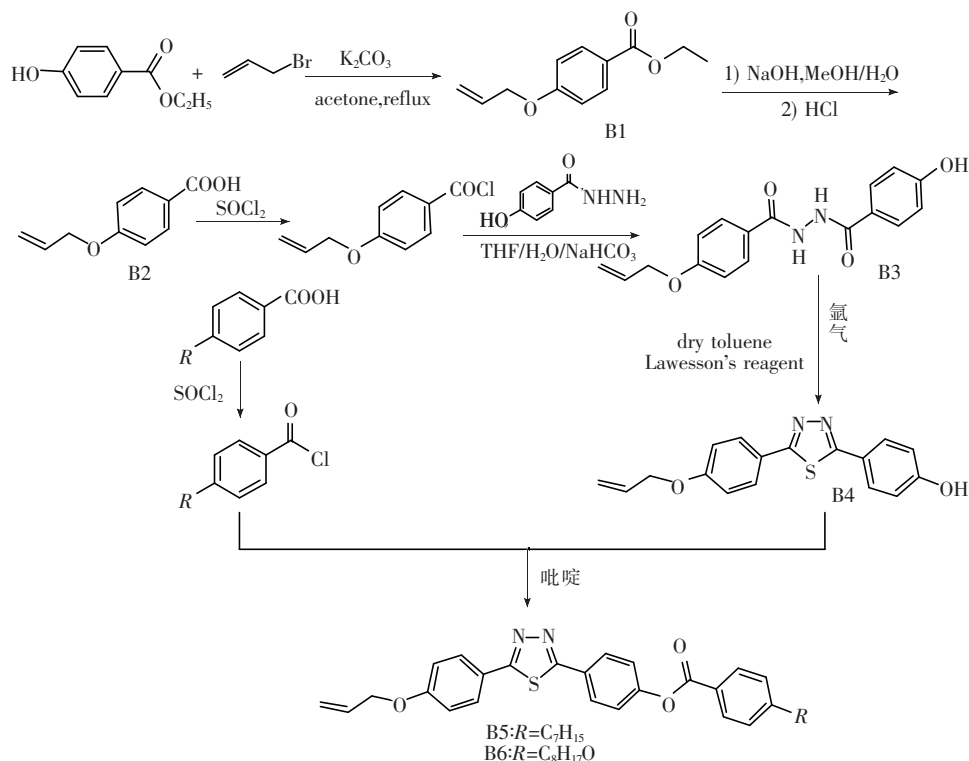


图 2 含烯丙基非对称噻二唑系列化合物的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of asymmetric, allylation, thiadiazole compounds.

2.3 对称型五环酯类噻二唑系列化合物 (A4, A5, A6) 的合成

2.3.1 中间体对甲氧基苯基甲二酰肼 A1 的合成

将 3.04 g (20.0 mmol) 对甲氧基苯甲酸加入到 50 mL 烧瓶中, 向烧瓶中滴入 4 滴无水 DMF, 25 mL $SOCl_2$, 加热回流 4 h 后, 减压蒸馏除去过量的 $SOCl_2$, 再用水泵抽去余下的 $SOCl_2$, 得到的对甲氧基苯甲酰氯不经处理直接用于下一步。

在 50 mL 的干燥烧瓶中加入 1.06 g 盐酸联氨, 8 mL 质量分数为 20% 的氢氧化钠溶液, 搅拌至盐酸联氨完全溶解, 冰浴下缓慢滴加新制的对甲氧基苯甲酰氯, 滴毕, 继续搅拌 0.5 h。反应过程中逐渐有固体析出, 升至室温再搅拌 2 h, 停止反应。过滤, 分别用水、乙酸乙酯洗涤, 得 2.04 g 白色固体 A1。收率 68%。

2.3.2 中间体 2, 5-二(4-甲氧基苯基)-1, 3, 4-噻二唑 A2 的合成

在 250 mL 的双颈瓶中加入 6.00 g (20.0 mmol) A1, 8.89 g (22.0 mmol) Lawesson's reagent, 氩气保护下加入无水甲苯 125 mL, 体系

呈混浊状, 升温至回流, 溶液变澄清, 呈淡黄色。氩气保护回流 3 h, 停止反应, 冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂甲苯, 得黏稠状固体。粗产品用无水乙醇重结晶, 得白色固体 A2 4.61 g。收率 76%。

2.3.3 中间体 2, 5-二(4-羟基苯基)-1, 3, 4-噻二唑 A3 的合成

在装有回流冷凝管(上接无水氯化钙干燥管)和恒压滴液漏斗的 50 mL 双颈烧瓶中, 加入 A2 2.24 g (7.5 mmol)、无水 CH_2Cl_2 25 mL。冰盐浴下, 将 7 mL BBr_3 和 10 mL CH_2Cl_2 加到恒压滴液漏斗中, 温度降至 0 °C 以下, 缓慢滴加 BBr_3 的 CH_2Cl_2 溶液, 滴毕, 升至室温, 搅拌 3 h。反应结束, 冰浴下滴加水除去过量的 BBr_3 , 有白色沉淀生成。过滤, 水洗, 干燥后, 用无水甲醇重结晶两次, 得白色絮状晶体 A3 1.55 g。收率 76%。

2.3.4 对称型五环酯类噻二唑分子 A4 的合成

将 0.33 g (1.5 mmol) 对庚基苯甲酸加入到 50 mL 烧瓶中, 向烧瓶中滴入 2 滴无水 DMF, 4 mL $SOCl_2$, 加热回流 4 h 后, 减压蒸馏除去过量的 $SOCl_2$, 再用水泵抽去余下的 $SOCl_2$, 得到对庚基苯甲酰氯, 不经处理直接用于下一步。

在冰浴下缓慢滴加溶解了 0.20 g (0.75 mmol) A3 的吡啶溶液于酰氯中,升温至 95 ℃,搅拌 5 h,停止反应。冷却至室温,将反应液倾入冰水中,盐酸酸化,析出肉色固体,抽滤,水洗,得白色固体粗产品。粗产品经硅胶柱层析,乙酸乙酯重结晶,得 0.35 g 白色粉末状固体 A4。收率 69%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.89 (t, J = 6.90 Hz, 6H), 1.29~1.34 (m, 16H), 1.63~1.70 (m, 4H), 2.71 (t, J = 7.68 Hz, 4H), 7.34 (d, J = 8.26 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.58 Hz, 4H), 8.09 (d, J = 8.58 Hz, 4H), 8.13 (d, J = 8.26 Hz, 4H)。

HRMS(EI+): Formula $\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, Calc. Mass 674.317 8, Mass 674.317 9。

2.3.5 对称型五环酯类噻二唑分子 A5 的合成

将 0.27 g (1.5 mmol) 对 1,2-丁烯苯甲酸加入到 25 mL 烧瓶中,向烧瓶中滴入两滴无水 DMF, 4 mL SOCl_2 , 加热回流 4 h, 减压蒸馏除去过量的 SOCl_2 , 再用水泵抽去余下的 SOCl_2 。所得到的对 1,2-丁烯苯甲酰氯, 不经处理直接用于下一步。

在冰浴下加入溶解了 0.20 g (0.75 mmol) A3 的吡啶溶液于酰氯中, 升高温度至 95 ℃, 搅拌 5 h, 停止反应。冷却至室温, 将反应液倾入冰水中, 盐酸酸化, 析出肉色固体, 抽滤, 水洗, 得灰色固体粗产品。粗产品经硅胶柱层析, 乙酸乙酯重结晶, 得 0.26 g 白色粉末状固体 A5。收率 59%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 2.42~2.44 (m, 4H), 2.83 (t, J = 7.68 Hz, 4H), 5.00~5.08 (m, 4H), 5.80~5.90 (m, 2H), 7.35 (d, J = 8.20 Hz, 4H), 7.38 (d, J = 8.38 Hz, 4H), 8.10 (d, J = 8.38 Hz, 4H), 8.14 (d, J = 8.20 Hz, 4H)。

HRMS(EI+): Formula $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, Calc. Mass 586.192 6, Mass 586.192 3。

2.3.6 对称型五环酯类噻二唑分子 A6 的合成

将 0.30 g (1.5 mmol) 对戊基反式环己基甲酸加入到 25 mL 烧瓶中, 向烧瓶中滴入两滴无水 DMF, 4 mL SOCl_2 , 加热回流 4 h, 减压蒸馏除去过量的 SOCl_2 , 再用水泵抽去余下的 SOCl_2 。所得到的对戊基反式环己基酰氯, 不经处理直接用于下一步。

在冰浴下加入溶解了 0.20 g (0.75 mmol) A3 的吡啶溶液于酰氯中, 升高温度至 95 ℃, 搅拌 5 h, 停止反应。冷却至室温, 将反应液倾入冰水中, 盐酸酸化, 析出肉色固体, 抽滤, 水洗, 得白色固体粗产品。粗产品经硅胶柱层析, 乙酸乙酯重结晶, 得 0.27 g 白色粉末状固体 A6。收率 57%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 0.90 (t, J = 6.60 Hz, 6H), 0.95~1.04 (m, 4H), 1.27~1.32 (m, 18H), 1.52~1.62 (m, 4H), 1.89 (d, J = 12.96 Hz, 4H), 2.16 (d, J = 12.68 Hz, 4H), 2.51 (t, J = 11.18 Hz, 2H), 7.22 (d, J = 7.48 Hz, 4H), 8.02 (d, J = 7.48 Hz, 4H)。

HRMS(ESI): Formula $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$, Calc. Mass $[\text{M} + \text{H}]^+$ 631.356 9, Mass $[\text{M} + \text{H}]^+$ 631.357 8。

2.4 含烯丙基非对称噻二唑系列化合物 (B5, B6) 的合成

2.4.1 中间体 4-烯丙氧基苯甲酸乙酯 B1 的合成

分别将 2.78 g (16.8 mmol) 对羟基苯甲酸乙酯, 2.88 g (24.0 mmol) 烯丙基溴, 3.41 g (24.0 mmol) 碳酸钾, 60 mL 丙酮加入到 100 mL 的烧瓶中, 搅拌回流 4 h 后, 停止反应。冷却至室温, 过滤, 旋干溶剂以及过量的烯丙基溴, 得淡黄色液体 3.42 g。收率 99%。

2.4.2 中间体 4-烯丙氧基苯甲酸 B2 的合成

在 100 mL 烧瓶中分别加入 1.32 g (33.0 mmol) 氢氧化钠, 19 mL 甲醇/水 (体积比为 6:1) 溶液, 溶有 3.41 g (17 mmol) B1 的甲醇溶液 25 mL, 加热搅拌回流 2 h, 停止反应。冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂甲醇, 残留物用水溶解, 盐酸酸化至 pH = 1~2, 产生大量白色沉淀。抽滤, 水洗, 得白色固体粗产品。粗产品经乙醇重结晶, 得白色片状晶体 B2 2.82 g。收率 93%。

2.4.3 中间体 B3 的制备

将 0.89 g (5.0 mmol) B2 加入到 25 mL 烧瓶中, 向烧瓶中滴入两滴无水 DMF, 5 mL SOCl_2 , 加热回流 4 h 后, 减压蒸馏除去过量的 SOCl_2 , 再用水泵抽去余下的 SOCl_2 。所得到的对 4-烯丙氧基苯甲酰氯, 不经处理直接用于下一步。

分别将 0.76 g (5.0 mmol) 对羟基苯甲酰肼, 0.42 g (5.0 mmol) 碳酸氢钠, 10 mL 无水 THF, 10 mL 水加入到 50 mL 的烧瓶中, 冰浴下

缓慢滴加经无水 THF 稀释过的酰氯, 滴毕, 室温搅拌 4 h, 有大量沉淀析出, 停止反应。过滤, 水洗, 得白色固体粗产品。粗产品经无水乙醇重结晶, 得白色粉末状晶体 B₃ 1.37 g。收率 88%。

2.4.4 中间体 B4 的制备

在 100 mL 的双颈瓶中加入 1.09 g (3.5 mmol) B₃, 1.57 g (3.8 mmol) Lawesson's reagent, 氩气保护下加入无水甲苯 40 mL, 体系呈混浊状, 升温至回流, 溶液变澄清, 成淡黄色。氩气保护回流 3 h。停止反应, 冷却至室温, 减压蒸除溶剂甲苯, 得黏稠状固体。无水乙醇重结晶, 得白色固体 B₄ 0.84 g。收率 77%。

2.4.5 含烯丙基非对称噻二唑分子 B5 的合成

将 0.22 g (1.0 mmol) 对庚基苯甲酸加入到 25 mL 烧瓶中, 向烧瓶中滴入两滴无水 DMF, 2 mL SOCl₂, 加热回流 4 h, 减压蒸除过量的 SOCl₂, 再用水泵抽去余下的 SOCl₂。所得到的对庚基苯甲酰氯, 不经处理直接用于下一步。

在冰浴下加入溶解了 0.31 g (1.0 mmol) B₄ 的吡啶溶液于酰氯中, 升高温度至 95 ℃, 搅拌 5 h, 停止反应。冷却至室温, 将反应液倾入冰水中, 盐酸酸化, 析出肉色固体。抽滤, 水洗, 干燥得白色固体粗产品。粗产品经硅胶柱层析, 得 0.37 g 白色粉末状固体 B₅。收率 72%。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.89 (t, J = 6.88 Hz, 3H), 1.29~1.40 (m, 8H), 1.64~1.68 (m, 2H), 2.71 (t, J = 7.72 Hz, 2H), 4.62 (d, J = 5.24 Hz, 2H), 5.34 (dd, J₁ = 1.22 Hz, J₂ = 10.50 Hz, 1H), 5.45 (dd, J₁ = 1.42 Hz, J₂ = 17.26 Hz, 1H), 6.03~6.11 (m, 1H), 7.02 (d, J = 8.72 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.22 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.62 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 8.72 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 8.62 Hz, 2H), 8.12 (d, J = 8.22 Hz, 2H)。

HRMS(EI⁺): Formula C₃₁H₃₂N₂O₃S, Calc. Mass 512.213 4, Mass 512.213 8。

2.4.6 含烯丙基非对称噻二唑分子 B6 的合成

将 0.25 g (1.0 mmol) 对辛氧基苯甲酸加入到 25 mL 烧瓶中, 向烧瓶中滴入 2 滴无水 DMF, 2 mL SOCl₂, 加热回流 4 h, 减压蒸馏除去过量的 SOCl₂, 再用水泵抽去余下的 SOCl₂。所得到的对辛氧基苯甲酰氯, 不经处理直接用于下一步。

在冰浴下缓慢滴加溶解了 0.31 g (1.0 mmol)

B₄ 的吡啶溶液于酰氯中, 升高温度至 95 ℃, 搅拌 5 h, 停止反应。冷却至室温, 将反应液倾入冰水中, 盐酸酸化, 析出肉色固体 B₆。抽滤, 水洗, 干燥得肉色固体粗产品。粗产品经硅胶柱层析, 得 0.41 g 白色粉末状固体 B₆。收率 76%。

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.90 (t, J = 6.82 Hz, 3H), 1.30~1.50 (m, 10H), 1.80~1.86 (m, 2H), 4.05 (t, J = 6.56 Hz, 2H), 4.62 (d, J = 5.24 Hz, 2H), 5.34 (dd, J₁ = 1.32 Hz, J₂ = 10.52 Hz, 1H), 5.45 (dd, J₁ = 1.46 Hz, J₂ = 17.26 Hz, 1H), 6.03~6.13 (m, 1H), 6.99 (d, J = 8.92 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 8.82 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.70 Hz, 2H), 7.95 (d, J = 8.82 Hz, 2H), 8.06 (d, J = 8.70 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 8.92 Hz, 2H)。

HRMS(ESI): Formula C₃₂H₃₄N₂O₄S, Calc. Mass [M + H]⁺ 543.231 7, Mass [M + H]⁺ 543.231 8。

3 结果与讨论

所合成的 1,3,4-噻二唑类弯曲型分子 (A₄, A₅, A₆, B₅, B₆), 通过 DSC 确定液晶的相变温度 (表 1); 通过偏光显微镜观察确定其液晶相的类型, 其中代表性液晶化合物 A₄ 的偏光显微镜照片见图 2。

表 1 噻二唑类弯曲型分子的相变温度

Table 1 Phase transition temperatures of the thiadiazole compounds

化合物	相变温度/℃
A4	Cr 195 SmC 304 N 380 I
A5	Cr 227 SmC 290 N 370 I
A6	Cr 230 SmC 290 N 360 I
B5	Cr122 SmC 127 N 264 I
B6	Cr 125 SmC 176 N 269 I

由表 1 可知:

(1) 1,3,4-噻二唑类弯曲型液晶分子的相态比较丰富, 在升降温过程中都会出现近晶相和 N 相。我们发现, 引入烷基链为端基时熔点最低, 烯烃链次之, 而代替苯环的反式环己基烷基链最高。三者的清亮点温度都超过 360 ℃, 但该系列液晶分子呈现 N 相的温度区间极宽。

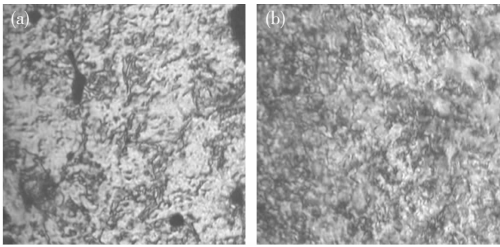


图 2 A4 的偏光显微镜照片. (a) 近晶 C 相(212 ℃); (b) 向列相(330 ℃).

Fig. 2 Polarizing microscope photos of A4. (a) Texture of smectic C (212 ℃); (b) Texture of N phase (330 ℃).

(2) 含烯丙基非对称噻二唑系列液晶分子都会出现 N 相, 相比于对称型五环酯类噻二唑液晶

分子, 其熔点和清亮点温度显著降低, 其中弯曲型分子 B5 呈现 N 相的温度区间超过 130 ℃。

4 结 论

合成了两个系列噻二唑类弯曲型液晶分子, 经核磁氢谱和高分辨质谱测试, 其数据和化学结构符合。结合 DSC 和偏光熔点测定仪观察, 对称型五环酯类噻二唑系列化合物熔点较高, 都会出现温区极宽(>70 ℃)的 N 相, 但清亮点温度太高, 没有实际应用意义。含烯丙基非对称噻二唑系列化合物熔点有所降低, 呈现 N 相温区更宽, 超过 90 ℃。相比噻二唑系列化合物, 1,3,4-噻二唑类化合物有更高的熔点和清亮点温度, 但呈现 N 相的温区更宽。

参 考 文 献:

[1] Freiser M J. Ordered states of a nematic liquid [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 24(19): 1041-1043.

[2] Mathete J, Nguyen H, Tinhlevelut A M. New mesogens with six, four, or three paraffinic chains [J]. *Chem. Commun.*, 1986, (20): 1548-1549.

[3] Niori T, Sekine T, Watanabe J, *et al.* Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules [J]. *J. Mater. Chem.*, 1996, (6): 1231-1233.

[4] 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).

[5] Acharya B R, Primak A, Kumar S. Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 92(14): 145506 (1-4).

[6] Görtz V, Goodby J W. Enantioselective segregation in achiral nematic liquid crystals [J]. *Chem. Commun.*, 2005, 26:3262-3264.

[7] Zafiropoulos N A, Lina W, Picken S J, *et al.* Asymmetric oxadiazole mesogens as candidates for low-temperature biaxial nematics [J]. *Liq. Cryst.*, 2009, 36(6&7):649-656.

[8] Dingemans T J, Samulski E T. Nonlinear Boomerang-shaped liquid crystals derived from 2, 5-l)-1,3,4-oxadiazole [J]. *Liq. Cryst.*, 2000, 27(1): 131-136.

[9] Lehmann M, Köhn C, Kresse H, *et al.* Synthesis and properties of oxadiazole based V-shaped, shape persistent nematogens [J]. *Chem. Commun.*, 2008, (15): 1768-1770.

[10] 黄佩, 胡兰萍, 沈冬. 噻二唑类弯曲形液晶分子的合成[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(5): 626-634.

[11] 朱斌, 黄佩, 胡兰萍, 等. 含希夫碱基团的不对称弯曲型液晶分子的合成和相变研究[J]. *液晶与显示*, 2010, 25(3): 305-311.