



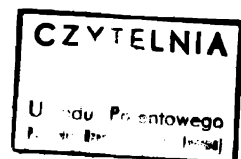
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 05 24 (P. 224455)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 81 11 27

Opis patentowy opublikowano: 1987 03 31



Int.Cl.⁸ C07C 69/773//
C09K 3/34

Twórcy wynalazku: Tomasz Szczeciński, Roman Dąbrowski,
Jerzy Dziaduszek

Uprawniony z patentu: Wojskowa Akademia Techniczna
im. Jarosława Dąbrowskiego, Warszawa (Polska)

Sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych estrów kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych estrów kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych o szerokim zakresie mezofazy.

Znane są estry kwasów alkilobenzoesowych i alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych z 4-cyjanofenolami. Estry te są ciekłokrystaliczne i charakteryzują się dużą anizotropią dielektryczną. Często są one jednak tylko monotropowymi nematykami, lub wykazują niewielki (kilkustopniowy) zakres mezofazy, a ich temperatury klarowania są stosunkowo niskie i mieszczą się w zakresie 40–70°C.

Znane są również ciekłokrystaliczne estry kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych z 4-alkilo- lub z 4-cyjanofenolami, które ze względu na korzystne właściwości elektrooptyczne nadają się jako składniki kompozycji ciekłokrystalicznych (patrz opis patentowy RFN, DOS nr 2800553).

Estry kwasów alkilocykloheksanokarboksylowych i alkilobenzoesowych z cyjanoalkilofenolami o wzorze 1, w którym R i R' oznaczają alkil, nie są ciekłokrystaliczne.

Nieoczekiwanie stwierdzono, że w wyniku estryfikacji kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych za pomocą cyjanoalkilofenoli, a więc dwupodstawionych fenoli, uzyskuje się nowe produkty o właściwościach ciekłokrystalicznych, a przy tym o korzystnych parametrach elektrooptycznych. Stwierdzenie to stało się asumptem do badań nad szeroką grupą nowych estrów wyżej wymienionych kwasów.

Badania te wykazały, że związki ciekłokrystaliczne otrzymuje się i wtedy, gdy do estryfikacji kwasów alkilocyklo-

2

heksylobenzenokarboksylowych oprócz cyjanoalkilofenoli stosuje się także inne dwupodstawione fenole (bez grupy cyjanowej), jak też monopodstawione fenole z odpowiednimi podstawnikami w położeniu 2,3 lub 4, a nawet fenol (niepodstawiony).

Sposobem według wynalazku otrzymuje się estry o wzorze 2, w którym m oznacza liczbę całkowitą 1–10, zaś n oznacza liczbę całkowitą 1–10 lub 0, przy czym gdy $n = 1–10$ wówczas X oznacza grupy cyjanową, alkoksylową, nitrową, fenyłową, atom chlorowca, korzystnie chloru, a gdy $n = 0$, wówczas X oznacza atom wodoru, grupę nitrową, alkoksylową, fenyłową, atom chlorowca lub usytuowane w położeniu 2 lub 3 względem grupy mostkowej -COO-, grupy alkilowej lub cyjanowej. Estry te stanowią 15 związki nowe, nieopisane dotychczas w literaturze. Są one ciekłokrystaliczne i charakteryzują się w większości szerokim zakresem mezofazy.

Sposobem według wynalazku estry o wzorze 2, w którym X, m i n mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się przez 20 estryfikację kwasu alkilocykloheksylobenzenokarboksylowego o wzorze 3, korzystnie w postaci chlorku kwasowego, za pomocą fenolu o wzorze 4, przy czym we wzorach 3 i 4 wszystkie symbole mają wyżej podane znaczenie. Estryfikację prowadzi się znanymi metodami, najkorzystniej 25 w roztworze rozpuszczalnika (np. benzenu, toluenu) w obecności pirydyny.

Stosowane w sposobie według wynalazku kwasy alkilocyklobenzenokarboksylowe można otrzymać, np. przez 30 poddanie reakcji haloformowej odpowiedniego 1-alkilo-4-(4'-acetylofenylo)-cykloheksanu.

Jako fenol o wzorze 4 stosuje się korzystnie 2 cyano-4-n-alkilofenol, 2-nitro-4-n-alkilofenol, 2-fluoro-4-n-alkilofenol, 2-chloro-4-n-alkilofenol, w których alkil zawiera 1–8 atomów węgla, p-nitrofenol, p-chlorofenol, p-jodofenol, p-fluorofenol, p-bromofenol, p-n-alkoksifenol, w którym grupa alkoksylowa zawiera 1–8 atomów węgla.

W zależności od położenia podstawnika X we wzorze 2, w którym X, m i n mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się związki ciekłokrystaliczne o dodatniej lub ujemnej anizotropii.

Jeżeli np. podstawnik X znajduje się w położeniu 2 do grupy mostkowej -COO-, a rodnik alkilowy -C_nH_{2n+1} w położeniu 4, co przedstawiono wzorem 5, wówczas otrzymane związki są przeważnie nematykami o mezofazie położonej między 50 i 130°C i charakteryzują się ujemną anizotropią stałej dielektrycznej (np. gdy X=CN wówczas $\Delta E = E_{II} - E_I \sim -2$, gdzie ΔE oznacza anizotropię stałej dielektrycznej, E_{II} oznacza składową równoległą stałej dielektrycznej do kierunku uporządkowania próbki, a E_I składową prostopadłą stałej dielektrycznej do kierunku uporządkowania próbki). Są to związki bezbarwne, o dużej odporności chemicznej. Te korzystne właściwości wyżej omówionej grupy związków sprawiają, że można je stosować do modyfikacji właściwości kompozycji ciekłokrystalicznych w kierunku polepszenia ich charakterystyk elektro-
20
25
30
35

Otrzymane sposobem według wynalazku związki o wzorze 5, wprowadzają znaczny postęp do stanu techniki. Np. znane dotychczas ciekłokrystaliczne związki o anizotropii ujemnej w postaci α -cyjanostilbenów są mało trwałe chemicznie, zwłaszcza fotochemicznie i łatwo izomerują do formy cis, która nie jest ciekłokrystaliczna.

Jeżeli we wzorze 2, w którym X i m mają wyżej podane znaczenie, n = 0, a podstawnik X znajduje się w położeniu 4 do grupy mostkowej -COO-, co przedstawiono wzorem 6, wówczas otrzymuje się związki o zakresie mezofazy jeszcze szerszym od związków o wzorze 5, bo wynoszącym powyżej 100°C.

Związki te w wielu przypadkach wykazują poza tym dużą dodatnią anizotropię stałej dielektrycznej i z tych względów nadają się szczególnie dobrze jako składniki kompozycji ciekłokrystalicznych wywołujące zmiany parametrów elektro-
40
45

optycznych w efekcie skręconego nematyka lub przejścia fazowego cholesteryk-nema—tyk, ponieważ obniżają napięcie progowe i czasy reakcji.

Zwiększają one także termiczną stabilność tych kompozycji i tym samym zwiększają zakres temperatury pracy.

Niżej przytoczone przykłady objaśniają bliżej istotę wynalazku.

Przykład I. Otrzymywanie estrów o wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, m = 3, a n = 4.

0,05 mola kwasu 4-(4'-n-propylocykloheksylo)-benzenokarboksylowego ogrzewa się z 0,10 mola chlorku tionylu i kroplą dwumetyloformamidu przez dwie godziny pod chłodnicą zwrotną. Następnie oddestylowuje się nadmiar chlorku tionylu pod zmniejszonym ciśnieniem i pozostałość, stanowiącą chlorek kwasu 4-(4'-n-propylocykloheksylo)-benzenokarboksylowego, rozcieńcza 50 cm³ suchego benzenu.

Następnie w kolbie trójszyjnej z mieszałem umieszcza się 0,05 mola 4-n-butylo-2-cyjanofenolu, 150 cm³ suchego benzenu i 10 cm³ suchej pirydyny, po czym wkrapla wyżej otrzymany chlorek kwasowy. Całość ogrzewa się przez 3 godziny w temperaturze 60–70°C. Wylewa do 500 cm³ 5% kwasu solnego, warstwę benzenową oddzie-
50
55
60
65

ła się, przemywa roztworem kwasu solnego, wodą, suszy siarczanem magnezu i filtruje przez kilkucentymetrową warstwę silikażelu. Filtrat zateża się i otrzymany olej krystalizuje się kilkakrotnie z bezwodnego enatolu.

Uzyskuje się 19 g estru (wydajność 80%) o następujących temperaturach przejść fazowych:

T_{K→N} 55°C, T_{N→I} 113,5°C i charakteryzującego się ujemną anizotropią stałej dielektrycznej ΔE , której zależność od temperatury przedstawiono w formie wykresu na rysunku. Na wykresie tym E oznacza stałą dielektryczną, E_{II} i E_I mają uprzednio podane znaczenia, a E_I oznacza stałą dielektryczną w fazie izotropowej.

W analogiczny sposób otrzymuje się inne estry o wzorze 5, w którym X oznacza grupę cyjanową, a n i m oznaczają liczby 1–10.

Temperatury przejść fazowych reprezentantów tej grupy związków przedstawione są w poniższej tabeli 1.

Tabela 1

m	n	Temperatury przejść fazowych (°C)	
		T _{K→N}	T _{N→I}
2	5	66,5	90
3	5	72,5	121
4	5	61	114,5
5	5	69,5	123
6	5	62,5	115
7	5	70,5	115,5
8	5	70,5	109,5
9	5	73	110
10	5	72	106

m	n	Temperatury przejść fazowych (°C)	
		T _{K→N}	T _{N→I}
2	4	37	76,5
3	4	55	113,5
4	4	60	106,5
5	4	50,5	115,5
6	4	52,5	107
7	4	61	107

W przytoczonej tabeli T_{K→N} oznacza temperaturę przejścia z fazy stałej do fazy nematycznej, a T_{N→I} temperaturę przejścia z fazy nematycznej do fazy izotropowej.

Przykład II. Otrzymywanie estrów o wzorze 6, w którym X oznacza grupę NO₂, m = 5 a n = 0.

Roztwór benzenowy chlorku kwasu 4-(4'-n-pentylocykloheksylo)-benzenokarboksylowego otrzymany z 0,05 mola kwasu 4-(4'-n-pentylocykloheksylo)-benzenokarboksylowego jak w przykładzie I, wkrapla się do roztworu 0,05 mola p-nitrofenolu w 150 cm³ benzenu i 10 cm³ pirydyny, intensywnie mieszając. Następnie całość ogrzewa się w temperaturze 60–70°C przez 3 godziny i produkt reakcji poddaje obróbce jak w przykładzie I.

Otrzymuje się 15,8 g estru (wydajność 80%) o temperaturze przejść fazowych T_{K→N} 100,0°C i T_{N→I} 201°C.

W analogiczny sposób otrzymuje się pozostałe estry o wzorze 6, w którym X = NO₂, H, F, Cl, Br, J, n = 0 a m = 1–10. Temperatury przejść fazowych reprezentantów tej grupy związków przedstawione są w poniższej tabeli 2.

Tabela 2

X	m	Temperatury przejść fazowych (°C)		
		$T_{K \rightarrow N}$ lub $T_{K \rightarrow S_A}$	$T_{S_A \rightarrow N}$	$T_{N \rightarrow I}$
NO ₂	2	114,5	—	180,5
NO ₂	3	134,5	—	205
NO ₂	4	98	—	197,5
NO ₂	5	100	—	201
NO ₂	6	99	—	191
NO ₂	7	105	—	193
NO ₂	8	99	145	181
NO ₂	9	96	159	182
NO ₂	10	95	165	174
H	5	88	—	114
F	5	93	—	156
Cl	5	104,5	—	191
Br	5	116	—	193
J	5	127,5	(126)	186

W przedstawionej tabeli $T_{K \rightarrow N}$ i $T_{N \rightarrow I}$ mają takie znaczenia jak w tabeli 1, a $T_{K \rightarrow S_A}$ oznacza temperaturę przejścia z fazy stałej do fazy smektycznej A, zaś $T_{S_A \rightarrow N}$ temperaturę przejścia z fazy smektycznej A do fazy nematycznej.

Za pomocą nawiasów oznaczono w tabeli fazę monotropową.

Przykład III. Otrzymywanie estrów o wzorze 6, w którym X oznacza grupę oktyloksy, $m=5$.

W kolbie trójszyjnej z mieszałdem umieszcza się 0,05 mola 4-n-oktyloksyfenolu, 150 cm³ suchego benzenu i 10 cm³ suchej pirydyny.

Następnie wkrapla się 0,05 mola chlorku kwasu 4-(4'-n-pentylocykloheksylo)-benzenokarboksylowego, rozpusz-

20 tropową. Za pomocą nawiasów zaznaczono w tabeli fazę monotropową.

Przykład IV. Otrzymywanie estrów o wzorze 2, w którym X oznacza grupę nitrową w położeniu 3, $m=5$ a $n=0$.

25 Roztwór benzenowy zawierający 0,05 mola chlorku kwasu 4-(4'-pentylocykloheksylo)benzenokarboksylowego, otrzymany jak w przykładzie I wkrapla się w temperaturze 15—20°C do roztworu złożonego z 250 ml benzenu, 0,1 mola pirydyny i 0,05 mola m-nitrofenolu. Następnie mieszaninę reakcyjną miesza się i ogrzewa dwie godziny w temperaturze 70—75°C, schładza i wylewa do wody zakwaszonej kwasem solnym. Oddzieloną warstwę benzenową od wodnej, przemywa się wodą do obojętnego odczynu, suszy nad MgSO₄ i sący przez kolumnę z żelalem krzemionkowym

Tabela 3

X	m	Temperatury przejść fazowych (°C)			
		$T_{K \rightarrow S_B}$ lub $T_{K \rightarrow N}$	$T_{S_B \rightarrow S_A}$	$T_{S_A \rightarrow N}$	$T_{N \rightarrow I}$
OCH ₃	5	122,5	—	—	212
OC ₈ H ₁₇	5	79	106	158,5	178
C ₆ H ₅	5	154,5	(121)	(142,5)	267

czonego w 50 cm³ suchego benzenu. Całość ogrzewa się 3 godziny w temperaturze 60—70°C, wylewa do 500 cm³ 5% kwasu solnego, warstwę benzenową oddziela się, przemywa roztworem 5% kwasu solnego, potem wodą, a następnie suszy siarczanem magnezu i filtruje przez kilkucentymetrową warstwę silikażelu. Filtrat zateża się do sucha i otrzymany osad krystalizuje z bezwodnego etanolu, następnie z n-heksanu ogrzewając z niewielką ilością silikażelu i ponownie krystalizuje z bezwodnego etanolu.

Otrzymuje się 18 g produktu (wydajność: 76%).

W analogiczny sposób otrzymuje się pozostałe estry o wzorze 6, w którym X oznacza również inną niż wyżej wymienioną grupę alkoksylową, lub grupę fenyłową, albo atom wodoru. Temperatury przejść fazowych reprezentantów tej grupy związków przedstawione są w tabeli 3.

Przytoczone w tabeli przy temperaturze T symbole K, S_B, S_A, N i I oznaczają odpowiednio fazę stałą, fazę smektyczną B, fazę smektyczną A, fazę nematyczną i fazę izo-

50 Następnie oddestylowuje się benzen i stałą pozostałość krystalizuje z heksanu i etanolu. Otrzymuje się 13,5 g estru o temperaturze topnienia 90,5°C. Związek ten jest monotropowym nematykiem o temperaturze przejścia z fazy izotropowej do nematycznej $T_{I \rightarrow N}$ 84°C.

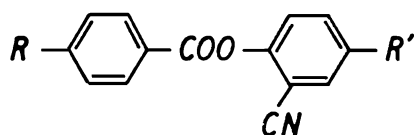
W analogiczny sposób uzyskuje się ester z m-cyjanofenolu, który topi się w temperaturze 114°C i jest również 55 monotropowym nematykiem o temperaturze $T_{I \rightarrow N}$ 58°C.

Zastrzeżenia patentowe

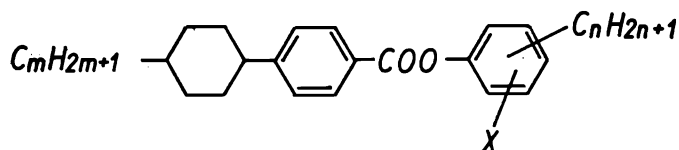
1. Sposób otrzymywania nowych ciekłokrystalicznych estrów kwasów alkilocykloheksylobenzenokarboksylowych o wzorze 2, w którym m oznacza liczbę całkowitą 1—10, zaś n oznacza liczbę 1—10 lub 0, przy czym gdy $n=1—10$, wówczas X oznacza grupy cyjanową, nitrową, alkoksylową, fenyłową lub atom chlorowca, korzystnie chloru, a gdy $n=0$, wówczas X oznacza atom wodoru, grupę nitrową, 65 alkoksylową, fenyłową, atom chlorowca lub usytuowane

w położeniu 2 lub 3 względem grupy mostkowej $-\text{COO}-$, grupy alkilowej lub cyjanowej, znamienny tym, że kwas lub chlorek kwasu alkilocykloheksylobenzenokarboksylowego o wzorze 3, w którym m ma wyżej podane znaczenie, poddaje się reakcji z fenolem o wzorze 4, w którym X i n mają wyżej podane znaczenie.

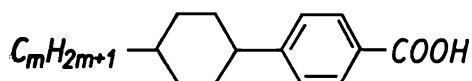
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako fenol stosuje się 2-cyano-4-n-alkilofenol, w którym alkil zawiera korzystnie do 8 atomów węgla, p-nitrofenol, p-fluorofenol, p-bromofenol, p-n-alkoksyfenol, w którym grupa alkoksylowa zawiera korzystnie do 8 atomów węgla.



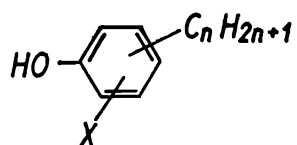
Wzór 1



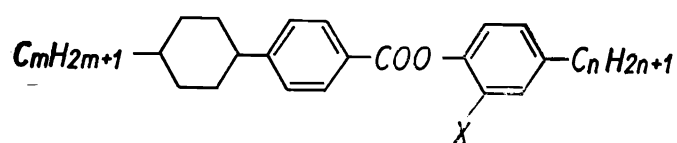
Wzór 2



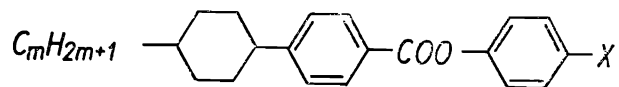
Wzór 3



Wzór 4



Wzór 5



Wzór 6

