



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 07.04.77 (P. 197293)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 23.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.09.1980

Int. Cl.²

C07C 105/00

C07C 107/00

BIURO PATENTOWE
Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Roman Dąbrowski, Józef Żmija, Krystyna Kenig,
Jerzy Zieliński

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

**Sposób otrzymywania nowych, ciekłokrystalicznych azoksy
związków**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nowych, ciekłokrystalicznych azoksybenzenów związków, charakteryzujących się niską temperaturą przejścia z fazy stałej (krystalicznej) do fazy nematycznej.

Znana jest dość liczna grupa p,p' — dwupodstawionych azoksybenzenów o właściwościach związków ciekłokrystalicznych. Do grupy tej należą np. symetryczne i niesymetryczne p,p' — dwualkoksyazoksybenzeny jak p,p' — dwumetoksyazoksybenzen, p,p' — dwuheksyloksyazoksybenzen (patrz J. Org. Chem. 33, 591—597, 1968), p-metoksy-p'-butyloazoksybenzen (patrz opis patentowy RFN nr 2014989), symetryczne p,p'-dwaalkilazoksybenzeny, w których alkil zawiera 3—10 atomów węgla jak np. p,p'-dwo-n-propylo-, p,p'-dwo-n-butylo-, p,p'-dwo-n-heksyloazoksybenzen.

Oprócz wyżej wymienionych związków, znane są również połączenia o innej budowie, które wykazują właściwości związków ciekłokrystalicznych. Jako takie wymienia się np. p-metoksybenzylideno-p'-butyloanilinę (MBBA) (Angew. Chem. 82, 984, 1970), p-pentylo-p'-cyjanodwufenyl (PCB) (opis patentowy RFN nr 2356085) i inne.

W większości dotychczas otrzymanych związków ciekłokrystalicznych dolna granica mezofazy leży znacznie powyżej temperatury 20°C. Wiadomo jednak, że najszerze zastosowanie np. w dysplejach, wskaźnikach, zegarach itp. mogą znaleźć związki ciekłokrystaliczne, które charakteryzują się za-

2

równą niską temperaturą przejścia fazowego od stanu stałego do ciekłokrystalicznego a więc temperaturę położoną co najmniej w zakresie temperatury pokojowej, to jest około 20°C, jak też te, których faza ciekłokrystaliczna jest trwała w możliwie szerokim zakresie temperatur.

Tylko nieliczne z wyżej wymienionych związków odpowiadają tym wymogom. Tak np. p-metoksybenzylideno-p'-butyloanilina jest nematykiem w zakresie temperatur 22—47°C, p,p'-dwubutyloazoksybenzen w zakresie 18—27°C, p-pentylo-p'-cyjanodwufenyl w zakresie 22,5—35°C. Poza tym znanych jest jeszcze kilka związków ciekłokrystalicznych o temperaturach topnienia leżących w zakresie 15—20°C, ale ich faza ciekłokrystaliczna jest mało trwała, bo występuje w zakresie najwyżej kilku stopni. Do tej grupy należy np. p-butylobenzoetan-p'-n-pentylofenolu, który jest ciekłokrystaliczny w temperaturze 18,0—19,3°C (opis patentowy RFN nr 2 352 151).

Stwierdzono, że przez wytworzenie nowych związków z grupy p,p'-dwaalkilazoksybenzenów można otrzymać związki ciekłokrystaliczne, które w porównaniu ze znanymi związkami wykazują niższą temperaturę przejścia fazowego od stanu stałego do ciekłokrystalicznego, przy czym ich faza ciekłokrystaliczna jest trwała w szerokim zakresie temperatur, wynoszącym nawet kilkadziesiąt stopni.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się no-

we związki w postaci asymetrycznych p,p'-dwualkiloazoksybenzenów o wzorze 1, w którym X oznacza grupę azoksy, a R i R' oznaczają grupy alkilowe, z których każda zawiera 2—12 atomów węgla, korzystnie jeden z podstawników R lub R' oznacza grupę etylową, przy czym R nie jest równe R'. Syntezę związków o wzorze 1 prowadzi się przy tym w oparciu o metody znane i stosowane w odniesieniu do innych azoksy związków.

Sposobem według wynalazku p,p'-dwualkiloazobenzen o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie poddaje się utlenieniu nadtlaniem wodoru w środowisku kwasu octowego i bezwodnika octowego, korzystnie w obecności katalizatora w postaci nieorganicznej soli żelazowej np. FeSO₄.

Stosowane w sposobie według wynalazku substraty o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie są również związkami nowymi i nie opisanymi dotychczas w literaturze. Charakteryzują się one stosunkowo niskimi temperaturami topnienia, a niektóre z nich mają własności związków ciekłokrystalicznych. Ich faza ciekłokrystaliczna jest stosunkowo mało trwała i często można ją zaobserwować dopiero po przechłodzeniu cieczy izotropowej poniżej temperatury topnienia. Własności związków odpowiadających wzorowi 2 zestawione są w poniższej tablicy I.

Tablica I

Związek o wzorze 2		Temperatury przejść fazowych (°C)		
R	R'	T _{top}	T _{kryst→N}	T _{N→I}
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	22,5—23	—	—
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	25,5—26	—	—
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	22,5—23	—	—
C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₅	—	18	19,2
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇	25,5—26	—	(18)
C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	37—37,5	—	—

Związki o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, otrzymuje się na drodze kondensacji odpowiedniego p-alkilnitrozobenzenu z odpowiednią p-alkiloaniliną w środowisku alkoholu etylowego i kwasu octowego.

Związki otrzymane sposobem według wynalazku charakteryzują się niską temperaturą przejścia z fazy stałej do fazy nematycznej i to w szerokim zakresie temperatur. W poniższej tablicy II zestawiono własności ciekłokrystaliczne kilku przedstawicieli tych związków.

Niska temperatura przejścia fazowego związków otrzymywanych sposobem według wynalazku pozwala na zastosowanie ich w różnego rodzaju urządzeniach jak dyslejach, wskaźnikach, zegarach elektronicznych, zdolnych do pracy w niskich temperaturach, jak też jako bardzo wygodnych rozpuszczalników ciekłokrystalicznych przy wyznaczaniu widm jądrowego magnetycznego rezonansu oraz jako fazy stacjonarnej w gazowej chromatografii podziałowej.

Tablica II

Związek o wzorze 1		Temperatury przejść fazowych (°C)	
R	R'	T _{kryst→N}	T _{N→I}
C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	• 16,5	(12,0) (monotrop)
C ₂ H ₅	C ₅ H ₁₁	5,0	40,5
C ₂ H ₅	C ₆ H ₁₃	9,5	31,5
C ₂ H ₅	C ₇ H ₁₅	8,0	44,4
C ₂ H ₅	C ₈ H ₁₇	10,5	42,0
C ₂ H ₅	C ₁₀ H ₂₁	24—26,5 *)	47,5

*) w zakresie temperatur 24—26,5 związek występuje w fazie smektycznej.

Przykład. Do kolby trójściennej wprowadzono 71 g p-n-heksyloaniliny w 100 ml kwasu octowego, po czym całość umieszczono na łaźni chłodzącej. Następnie w temperaturze 5°C wkraplano roztwór otrzymany przez rozpuszczenie 51 g p-etylnitrozobenzenu w 150 ml etanolu. Mieszanina reakcyjna zabarwiła się przy tym na kolor pomarańczowo-żółty. Temperaturę utrzymywano w granicach 5—10°C. Po wkropleniu etylnitrozobenzenu mieszaninę jeszcze 2 godziny. Następnie kolbę schłodzono do około 20°C i wypadnięte kryształy odsączono. Pomarańczowe kryształy krystalizowano z mieszaniny metanolu i acetonu. Po trzech krystalizacjach otrzymano 69,8 g (wydajność 62,8%) p-etylo-p'-heksyloazobenzenu o temperaturze topnienia 22,5—23°C.

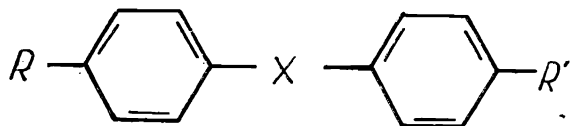
Następnie do kolby kulistej zaopatrzonej w mieszadło, termometr i wkraplacz wprowadzono 49 g p-etylo-p'-heksyloazobenzenu w 100 ml kwasu octowego i 1 g FeSO₄. Po doprowadzeniu mieszaniny do temperatury 80°C wkraplano roztwór sporządzony w 750 ml bezwodnika octowego i 250 ml 30% H₂O₂. Reakcję prowadzono przez 3 godziny, po czym całość ochłodzono, dodano wody destylowanej i wydzielony olej ekstrahowano n-heksanem. Ekstrakt heksanowy przemyto 2% roztworem NaOH i wodą, po czym wysuszono nad MgSO₄ i przesączono przez warstwę żelu krzemionkowego. Roztwór oziębiono do temperatury —30°C i odsączono wydzielone kryształy. Przesącz zateżono i ponownie oziębiono wydzielając dalszą ilość produktu. Obie porcje połączono, przekrystalizowano z suchego n-heksanu i wysuszono w eksykatorze próżniowym. Otrzymano 40,8 g (wydajność: — 78,9%) p-etylo-p'-heksyloazoksybenzeny, wykazującego T_{kryst→N} 9,5°C, T_{N→I} 31,5°C.

Zastrzeżenie patentowe

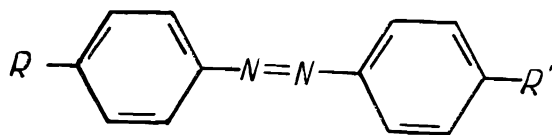
Sposób otrzymywania nowych, ciekłokrystalicznych azoksy związków o wzorze ogólnym 1, w którym X oznacza grupę azoksy, a podstawniki R i R' oznaczają grupy alkilowe, z których każda zawiera 2—12 atomów węgla, korzystnie jeden z podstawników R lub R' oznacza grupę etylową, przy czym R nie jest równe R', znamienny tym,

że p,p'-dualkiloazobenzen o wzorze 2, w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie, utlenia się nadtlaniem wodoru w środowisku kwasu octo-

wego i bezwodnika octowego, korzystnie w obecności katalizatora w postaci nieorganicznej soli żelazawej.



WZÓR 1



WZÓR 2