



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월24일
 (11) 등록번호 10-1891573
 (24) 등록일자 2018년08월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 251/86 (2006.01) C07C 249/16 (2006.01)
 C08F 20/36 (2006.01) C08F 20/38 (2006.01)
 G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7028017
 (22) 출원일자(국제) 2012년04월27일
 심사청구일자 2016년11월16일
 (85) 번역문제출일자 2013년10월24일
 (65) 공개번호 10-2014-0020296
 (43) 공개일자 2014년02월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/061321
 (87) 국제공개번호 WO 2012/147904
 국제공개일자 2012년11월01일

(30) 우선권주장
 JP-P-2011-099525 2011년04월27일 일본(JP)
 JP-P-2011-237993 2011년10월28일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020100014882 A*
 JP2001234154 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제온 코포레이션
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고

(72) 발명자
사카모토 게이
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이
오쿠야마 구미
 일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우찌 1쵸메 6방 2고
제온 코포레이션 나이

(74) 대리인
특허법인우인

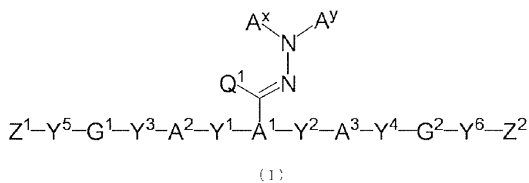
전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **중합성 화합물, 중합성 조성물, 고분자, 및 광학 이방체**

(57) 요약

본 발명은 하기 식 (I) 로 나타내는 중합성 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 의하면, 낮은 용점을 가지며, 용해성이 우수하고, 저비용으로 제조 가능하고, 또한, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 얻을 수 있는, 중합성 화합물, 중합성 조성물, 고분자, 및 광학 이방체가 제공된다.



[식 중, Y¹ ~ Y⁶ 은 단결합, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O- 등을, G¹, G² 는 C 1 ~ 20 의 2 개의 지방족기 등을, Z¹, Z² 는 C 2 ~ 10 의 알케닐기 등을, A^x 는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, C 2 ~ 30 의 유기기 등을, A^y 는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 C 1 ~ 20 의 알킬기, 또는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, C 2 ~ 30 의 유기기 등을, A¹ 은 3 개의 방향족기 등을, A², A³ 은 2 개의 방향족기 등을, Q¹ 은 수소 원자, C 1 ~ 6 의 알킬기 등을 나타낸다.]

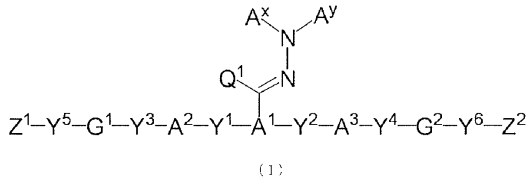
명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (1)

[화학식 1]



[식 중, Y¹ ~ Y⁶은 각각 독립적으로 화학적인 단결합, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-, -C(=O)-NR¹-, -O-C(=O)-NR¹-, -NR¹-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-NR¹-, -O-NR¹-, 또는, -NR¹-O- 를 나타낸다.

여기서, R¹은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기를 나타낸다.

G¹, G²는 각각 독립적으로 할로젠 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20의 2개의 지방족기를 나타낸다 [그 지방족기에는, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR²-C(=O)-, -C(=O)-NR²-, -NR²-, 또는, -C(=O)-가 개재되어 있어도 된다. 단, -O- 또는 -S-가 각각 2이상 인접하여 개재되는 경우를 제외한다. 여기서, R²는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6의 알킬기를 나타낸다.] .

Z¹, Z²는 각각 독립적으로 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10의 알케닐기를 나타낸다.

A^x는 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6의 할로젠 화알킬기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, 또는 -SO₂R⁴로 치환되어 있어도 되는, 방향족 탄화수소 고리기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

A^y는 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기로 치환된 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20의 알케닐기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12의 시클로알킬기, -C(=O)-R³, -SO₂-R⁶, 또는, 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6의 할로젠화알킬기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, 또는 -SO₂R⁴로 치환되어 있어도 되는, 방향족 탄화수소 고리기 또는 방향족 복소 고리기를 나타낸다.

상기 A^x 및 A^y가 갖는 방향 고리는, 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6의 할로젠화알킬기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 중 어느 하나의 치환기를 가지고 있어도 된다.

또, 상기 A^x 와 A^y 는 하나가 되어, 고리를 형성하고 있어도 된다. 여기서, R^3 은 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기로 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^4$, $-C(=O)-OR^4$, $-SO_2R^4$ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^4$, $-C(=O)-OR^4$, $-SO_2R^4$ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^4$, $-C(=O)-OR^4$, $-SO_2R^4$ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기를 나타내고, R^6 은 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 페닐기, 또는, 4-메틸페닐기를 나타낸다. R^4 는 탄소수 1~ 6 의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 14 의 아틸기를 나타낸다.

A^1 은, 3 개의 방향족기를 나타낸다.

A^2 , A^3 은 각각 독립적으로 할로젠 원자, 시아노기, 하이드록실기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, $-C(=O)-OR$ 기 (R 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.) 중 어느 하나를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 2 개의 방향족기를 나타낸다.

Q^1 은 수소 원자, 또는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.]

로 나타내는 중합성 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

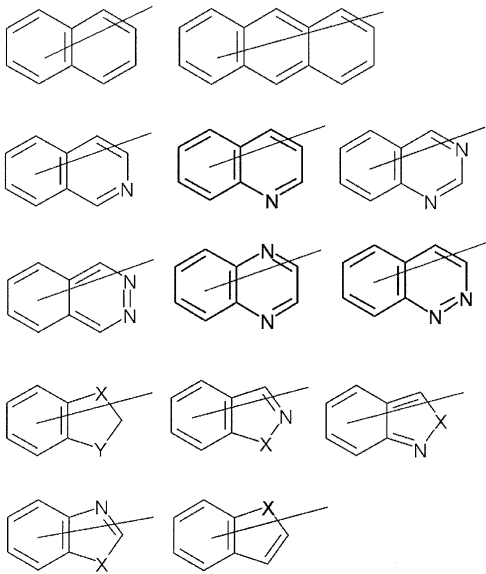
상기 A^x 와 A^y 에 포함되는 π 전자의 총 수가 4 이상 24 이하인 중합성 화합물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 A^x 가 할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기, 탄소수 1 ~ 6 의 할로젠화알킬기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, $-C(=O)-R^4$, $-C(=O)-OR^4$, 또는 $-SO_2R^4$ (R^4 는 탄소수 1~ 6 의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 14 의 아틸기를 나타낸다.) 를 치환기로서 가지고 있어도 되는, 하기 구조식으로 나타내는 어느 기인 중합성 화합물.

[화학식 2]



[식 중 X 는 각각 독립적으로 NR⁵, 산소 원자, 황 원자, -SO- 또는, -SO₂- 를 나타낸다 (단, 산소 원자, 황 원자, -SO-, -SO₂- 가 각각 인접하는 경우를 제외한다.). R⁵ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.]

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 A^y 가 수소 원자, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기로 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, -C(=O)-R³ (여기서, R³ 은 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기로 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 혹은 할로젠 원자, 시아노기, 디메틸아미노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, 아틸기, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 또는 수산기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기를 나타낸다.), 또는, -SO₂-R⁶ (여기서, R⁴ 는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 14 의 아틸기를 나타낸다. R⁶ 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 페닐기, 또는, 4-메틸페닐기를 나타낸다.) 로 나타내는 기인 중합성 화합물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 A^1 이, 3 개의 벤젠 고리기 또는 3 개의 나프탈렌 고리기이며, A^2 , A^3 이 각각 독립적으로 할로겐 원자, 시아노기, 하이드록실기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, $-C(=O)-OR$ 기 (R 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.) 중 어느 하나를 치환기로서 가지고 있어도 되는, 페닐렌기 또는 나프틸렌기인 중합성 화합물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 $Y^1 \sim Y^6$ 이 각각 독립적으로 화학적인 단결합, $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, 또는, $-O-C(=O)-O-$ 인 중합성 화합물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 Z^1 , Z^2 가 각각 독립적으로 $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, 또는, $CH_2=C(Cl)-$ 인 중합성 화합물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 G^1 , G^2 가 각각 독립적으로 할로겐 원자, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 2 개의 지방족기 [그 지방족기에는, $-O-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$ 또는 $-C(=O)-$ 가 개재되어 있어도 된다. 단, $-O-$ 가 2 이상 인접하여 개재되는 경우를 제외한다.] 인 중합성 화합물.

청구항 9

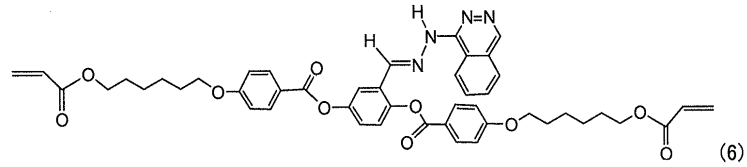
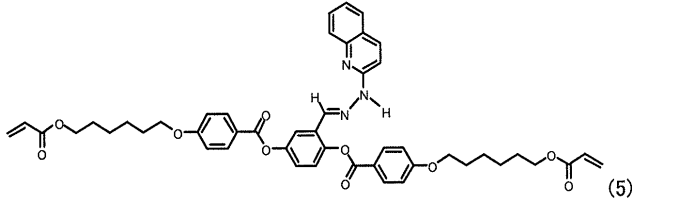
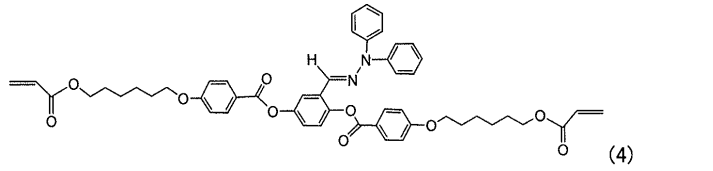
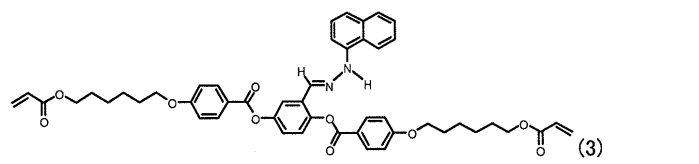
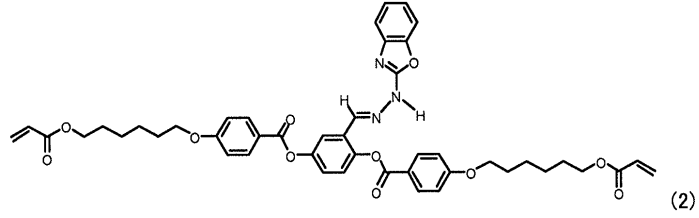
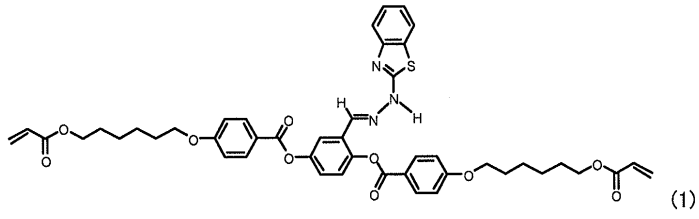
제 1 항에 있어서,

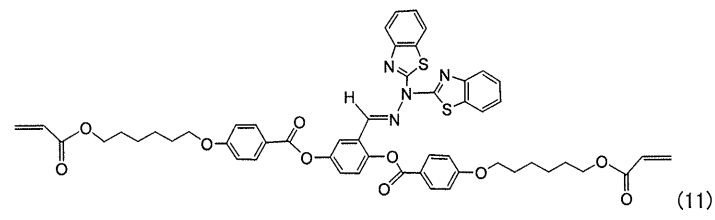
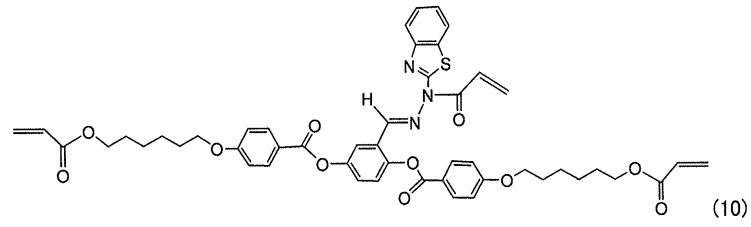
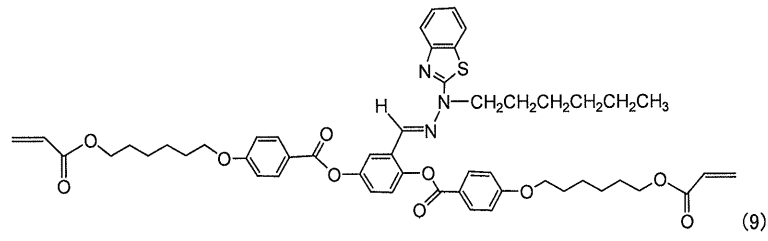
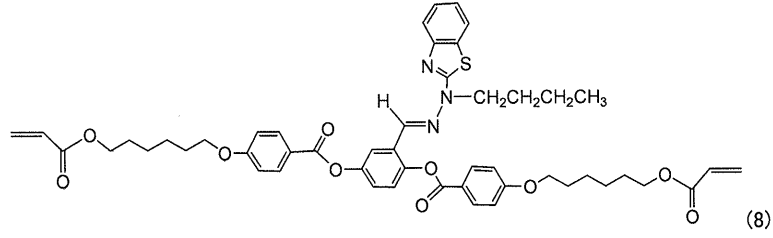
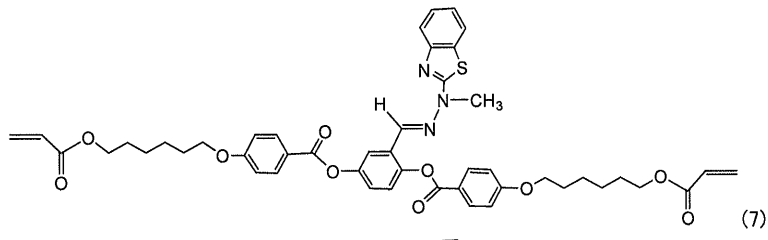
상기 G^1 , G^2 가 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 12 의 2 개의 알킬렌기인 중합성 화합물.

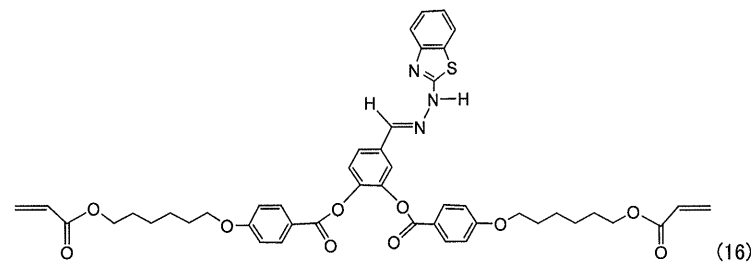
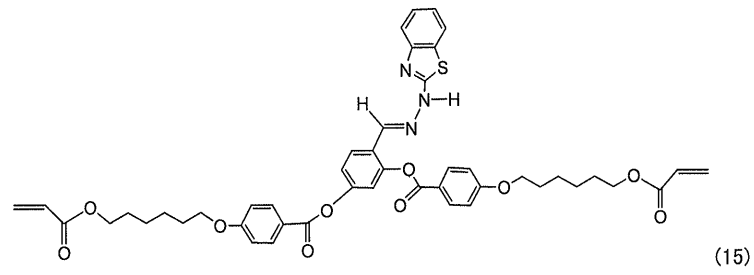
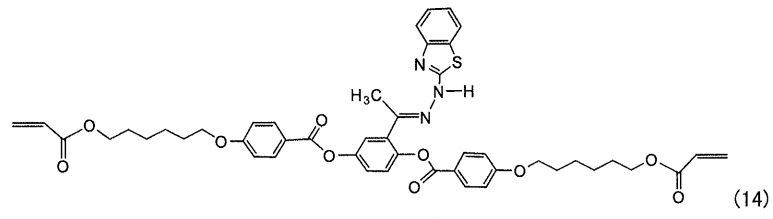
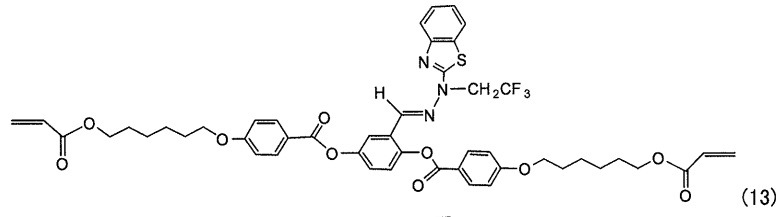
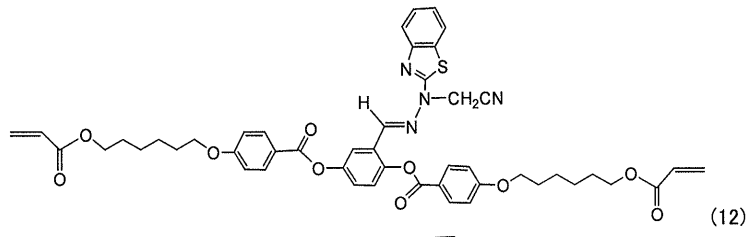
청구항 10

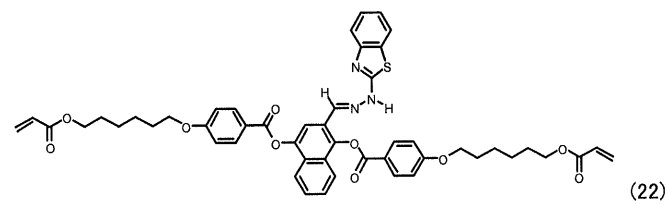
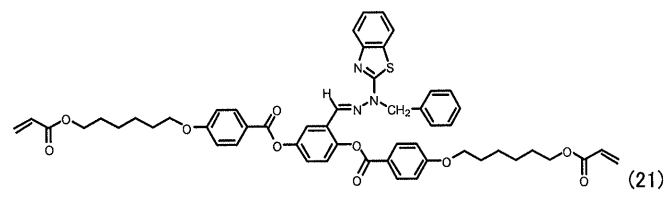
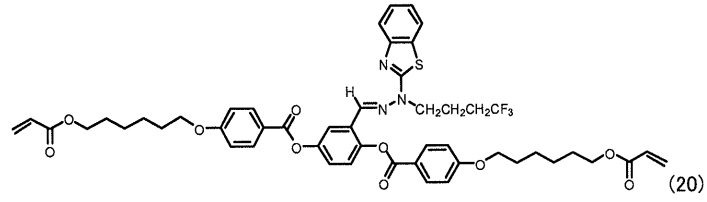
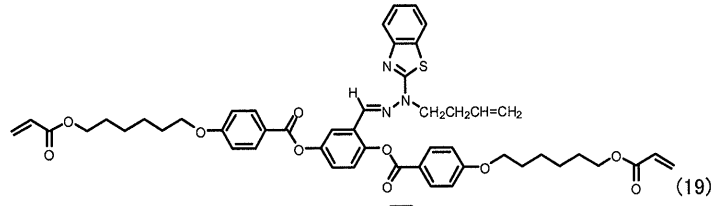
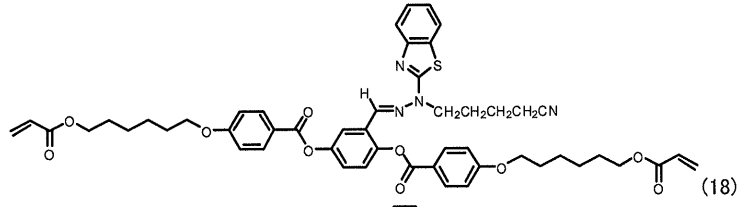
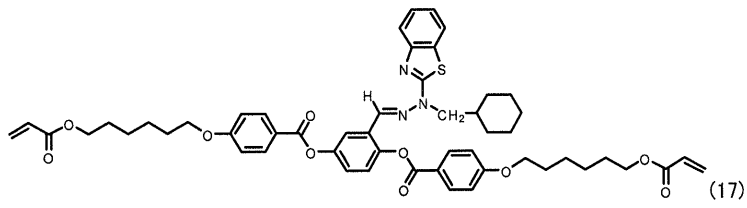
제 1 항에 있어서,

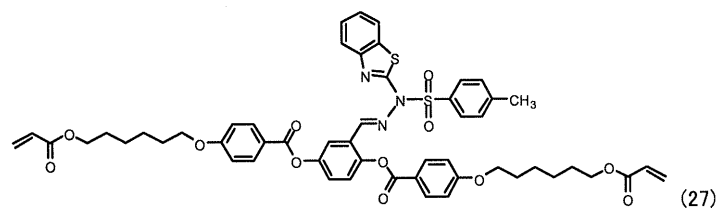
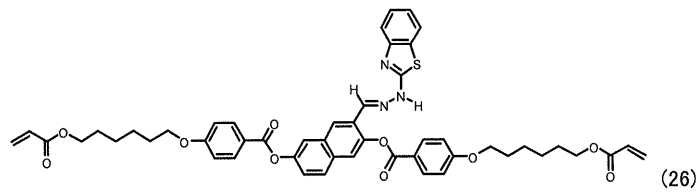
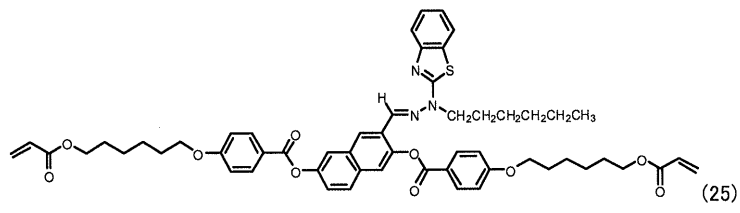
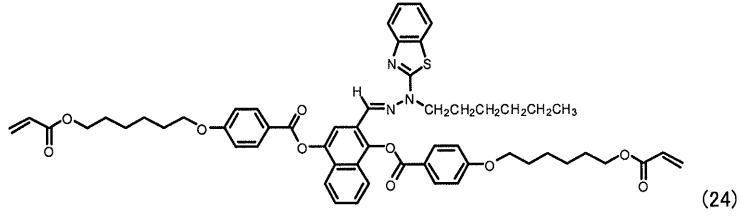
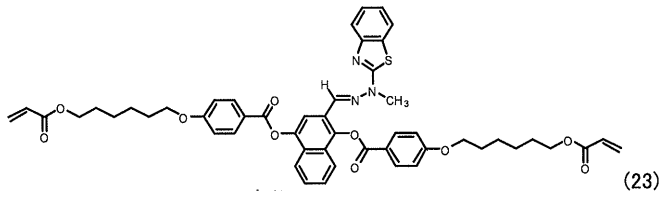
하기 식 (1) ~ (34) 중 하나로 표시되는 중합성 화합물.

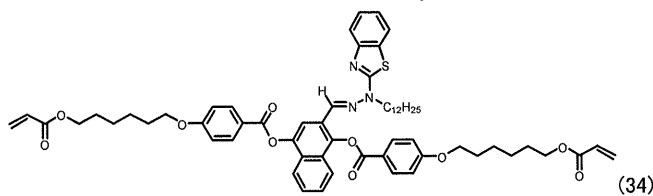
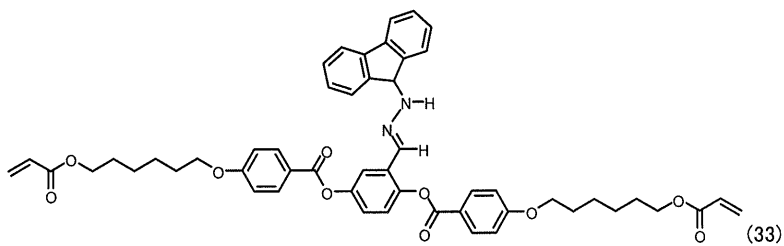
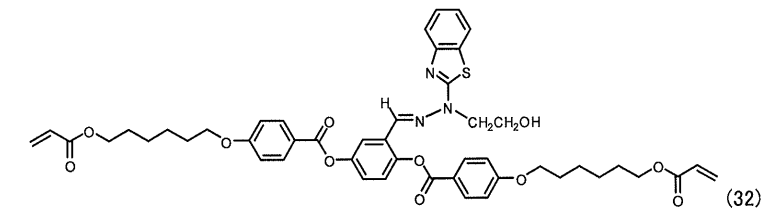
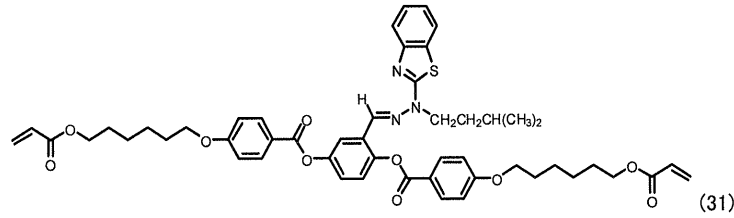
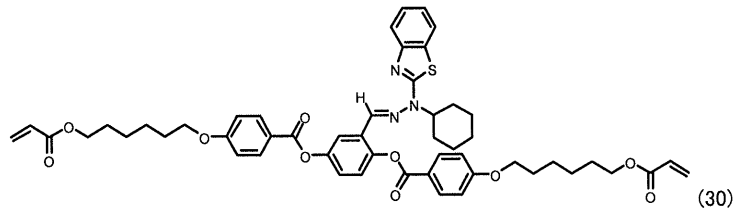
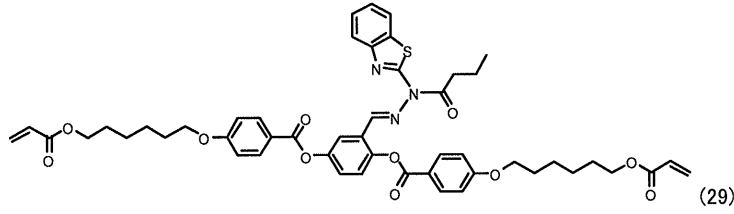
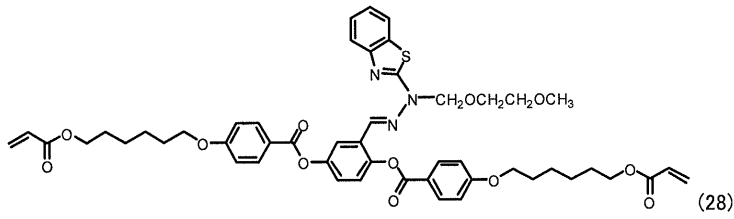












청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물을 적어도 1 종류 함유하는 중합성 조성물.

청구항 12

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물, 및 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물.

청구항 13

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물을 적어도 1 종류 함유하는 중합성 조성물, 또는 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물 및 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 고분자.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
액정성 고분자인 고분자.

청구항 15

제 14 항에 기재된 고분자를 구성 재료로 하는 광학 이방체.

청구항 16

제 13 항에 기재된 고분자를 구성 재료로 하는 광학 필름.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 제조할 수 있는 중합성 화합물, 중합성 조성물 및 고분자, 그리고 광학 이방체에 관한 것이다.
- [0002] 플랫 패널 표시 장치 (FPD) 는, 편광판이나 위상차판 등의 광학 필름을 사용함으로써 고정밀한 표시가 가능한 점에서, 우수한 표시 디바이스로서 텔레비전을 비롯하여 널리 사용되고 있다.
- [0003] 위상차판에는, 직선 편광을 원편광으로 변환하는 1/4 파장판이나 직선 편광의 편광 진동면을 90 도 변환하는 1/2 파장판 등이 있다. 이들 위상차판은, 어느 특정한 단색광에 대해서는 정확하게 광선 파장의 1/4 λ 혹은 1/2 λ 의 위상차로 변환 가능한 것이다.
- [0004] 그러나, 종래의 위상차판에는, 위상차판을 통과하여 출력되는 편광이 유색의 편광으로 변환되어 버린다는 문제가 있었다. 이것은, 위상차판을 구성하는 재료가 위상차에 대해 파장 분산성을 가지며, 가시광영역의 광선이 혼재하는 합성파인 백색광에 대해 각 파장마다의 편광 상태에 분포가 생기는 점에서, 모든 파장 영역에 있어서 정확한 1/4 λ 혹은 1/2 λ 의 위상차로 조정하는 것이 불가능한 것에서 기인한다.
- [0005] 이와 동일한 문제를 해결하기 위해, 넓은 파장역의 광에 대해 균일한 위상차를 부여할 수 있는 광대역 위상차판, 이른바 역파장 분산성을 갖는 위상차판이 여러 가지 검토되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 ~ 6).
- [0006] 한편, 모바일 PC, 휴대 전화 등 휴대형의 정보 단말의 고기능화 및 보급에 수반하여, 플랫 패널 표시 장치의 두께를 최대한 얇게 억제하는 것이 요구되어 오고 있다. 그 결과, 구성 부재인 위상차판의 박층화도 요구되고 있다.
- [0007] 박층화의 방법으로서, 필름 기체에 저분자 중합성 화합물을 함유하는 중합성 조성물을 도포함으로써 위상차판을 제조하는 방법이 최근에는 가장 유효한 방법으로 되어 있다. 우수한 파장 분산성을 갖는 저분자 중합성 화합물 또는 그것을 사용한 중합성 조성물의 개발이 많이 실시되고 있다 (예를 들어, 특허문헌 7 ~ 24).
- [0008] 그러나, 이들 문헌에 기재된 저분자 중합성 화합물 또는 중합성 조성물은 역파장 분산성이 불충분하거나, 공업적 프로세스에 있어서의 가공에는 적합하지 않은 높은 용점을 가지고 있기 때문에, 필름에 도포하는 것이 곤란하거나, 액정성을 나타내는 온도 범위가 극단적으로 좁거나, 공업적 프로세스에 있어서 일반적으로 사용되는 용매에 대한 용해도가 낮거나 하는 등, 성능면에서 많은 과제를 가지고 있다. 또, 이들의 저분자 중합성 화합물 등은 매우 고가의 시약을 사용하는 합성법을 구사하여, 다단계로 합성되는 것인 점에서, 비용면에서도 과제를 가지고 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평10-68816호

- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평10-90521호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 평11-52131호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2000-284126호 (US20020159005A1)
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2001-4837호
- (특허문헌 0006) 국제 공개 제2000/026705호
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허공보 2002-267838호
- (특허문헌 0008) 일본 공개특허공보 2003-160540호 (US20030102458A1)
- (특허문헌 0009) 일본 공개특허공보 2005-208414호
- (특허문헌 0010) 일본 공개특허공보 2005-208415호
- (특허문헌 0011) 일본 공개특허공보 2005-208416호
- (특허문헌 0012) 일본 공개특허공보 2005-289980호 (US20070176145A1)
- (특허문헌 0013) 일본 공개특허공보 2006-330710호 (US20090072194A1)
- (특허문헌 0014) 일본 공개특허공보 2009-179563호 (US20090189120A1)
- (특허문헌 0015) 일본 공개특허공보 2010-31223호
- (특허문헌 0016) 일본 공개특허공보 2011-6360호
- (특허문헌 0017) 일본 공개특허공보 2011-6361호
- (특허문헌 0018) 일본 공개특허공보 2011-42606호
- (특허문헌 0019) 일본 공표특허공보 2010-537954호 (US20100201920A1)
- (특허문헌 0020) 일본 공표특허공보 2010-537955호 (US20100301271A1)
- (특허문헌 0021) 국제 공개 제2006/052001호 (US20070298191A1)
- (특허문헌 0022) 미국 특허 제6,139,771호
- (특허문헌 0023) 미국 특허 제6,203,724호
- (특허문헌 0024) 미국 특허 제5,567,349호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기한 종래 기술을 감안하여 이루어진 것으로, 실용적인 낮은 용점을 가지며, 범용 용매에 대한 용해성이 우수하고, 저비용으로 제조 가능하며, 또한, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한 광학 필름을 얻을 수 있는, 중합성 화합물, 중합성 조성물, 및 고분자, 그리고, 광학 이방체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

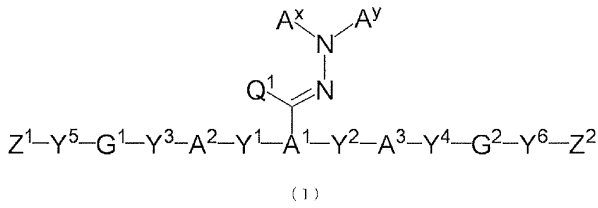
과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 예의 연구했다. 그 결과, 하기 식 (1)로 나타내는 중합성 화합물, 또는 상기 중합성 화합물과 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 고분자를 구성 재료로 하는 광학 이방체를 사용함으로써, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한, 성능면에서 만족스러운 광학 필름을 저비용으로 제조할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 이렇게 하여 본 발명에 의하면, (1) ~ (9)의 중합성 화합물, (10), (11)의 중합성 조성물, (12), (13)의 고분자, 및 (14)의 광학 이방체가 제공된다.

[0013] (1) 하기 식 (I)

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [식 중, $Y^1 \sim Y^6$ 은 각각 독립적으로 화학적인 단결합, $-O-$, $-S-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NR^1-C(=O)-$, $-C(=O)-NR^1-$, $-O-C(=O)-NR^1-$, $-NR^1-C(=O)-O-$, $-NR^1-C(=O)-NR^1-$, $-O-NR^1-$, 또는, $-NR^1-O-$ 를 나타낸다. 여기서, R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0017] G^1 , G^2 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 지방족기를 나타낸다 [그 지방족기에는, $-O-$, $-S-$, $-O-C(=O)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-O-$, $-NR^2-C(=O)-$, $-C(=O)-NR^2-$, $-NR^2-$, 또는, $-C(=O)-$ 가 개재되어 있어도 된다. 단, $-O-$ 또는 $-S-$ 가 각각 2 이상 인접하여 개재되는 경우를 제외한다. 여기서, R^2 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.] .

[0018] Z^1 , Z^2 는 각각 독립적으로 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기를 나타낸다.

[0019] A^x 는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다.

[0020] A^y 는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^3$, $-SO_2-R^6$, 또는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다.

[0021] 상기 A^x 및 A^y 가 갖는 방향 고리는 치환기를 가지고 있어도 된다.

[0022] 또, 상기 A^x 와 A^y 는 하나가 되어, 고리를 형성하고 있어도 된다. 여기서, R^3 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기를 나타내고, R^6 은, 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 페닐기, 또는, 4-메틸페닐기를 나타낸다.

[0023] A^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 3 개의 방향족기를 나타낸다.

[0024] A^2 , A^3 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 2 개의 방향족기를 나타낸다.

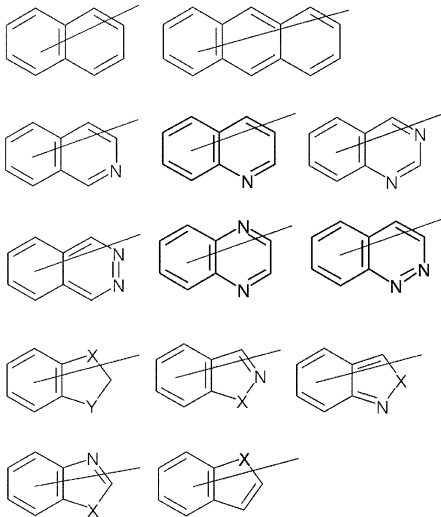
[0025] Q^1 은 수소 원자, 또는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.]

[0026] 로 나타내는 중합성 화합물.

[0027] (2) 상기 A^x 와 A^y 에 포함되는 π 전자의 총 수가 4 이상 24 이하인 (1) 에 기재된 중합성 화합물.

[0028] (3) 상기 A^x 가 치환기를 가지고 있어도 되는, 하기 구조식으로 나타내는 어느 기인 (1) 또는 (2) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] [식 중 X 는 각각 독립적으로 NR⁵, 산소 원자, 황 원자, -SO- 또는, -SO₂- 를 나타낸다 (단, 산소 원자, 황 원자, -SO-, -SO₂- 가 각각 인접하는 경우를 제외한다.). R⁵ 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.]

[0032] (4) 상기 A^v 가 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, -C(=O)-R³ (여기서, R³ 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 혹은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기를 나타낸다.) 로 나타내는 기, 또는, -SO₂-R⁶ (여기서, R⁶ 은 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 페닐기, 또는, 4-메틸페닐기를 나타낸다.) 로 나타내는 기인 (1) ~ (3) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0033] (5) 상기 A¹ 이 치환기를 가지고 있어도 되는, 3 개의 벤젠 고리기 또는 3 개의 나프탈렌 고리기이며, A², A³ 이 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는, 페닐렌기 또는 나프틸렌기인 (1) ~ (4) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0034] (6) 상기 Y¹ ~ Y⁶ 이 각각 독립적으로 화학적인 단결합, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, 또는, -O-C(=O)-O- 인 (1) ~ (5) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0035] (7) 상기 Z¹, Z² 가 각각 독립적으로 CH₂=CH-, CH₂=C(CH₃)-, 또는, CH₂=C(Cl)- 인 (1) ~ (6) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0036] (8) 상기 G¹, G² 가 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 2 개의 지방족기 [그 지방족기에는, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O- 또는 -C(=O)- 가 개재되어 있어도 된다. 단, -O- 가 2 이상 인접하여 개재되는 경우를 제외한다.] 인 (1) ~ (7) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0037] (9) 상기 G¹, G² 가 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 12 의 2 개의 알킬렌기인 (1) ~ (8) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물.

[0038] (10) 상기 (1) ~ (9) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물을 적어도 1 종류 함유하는 중합성 조성물.

[0039] (11) 상기 (1) ~ (9) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물, 및 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물.

[0040] (12) 상기 (1) ~ (9) 중 어느 한 항에 기재된 중합성 화합물, 또는, (10) 혹은 (11) 에 기재된 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 고분자.

[0041] (13) 액정성 고분자인 (12) 에 기재된 고분자.

[0042] (14) 상기 (13) 에 기재된 고분자를 구성 재료로 하는 광학 이방체.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 중합성 화합물, 중합성 조성물, 고분자에 의하면, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한, 성능면에서 만족스러운 광학 이방체를 저비용으로 얻을 수 있다.

[0044] 본 발명의 광학 이방체는 본 발명의 고분자를 구성 재료로 하기 때문에, 저비용으로 얻어지고, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한, 성능면에서 만족스러운 것이다.

[0045] 그 구체적인 실용예로서는, 본 발명의 필름상의 광학 이방체를 편광판과 조합함으로써 반사 방지 필름을 제조할 수 있다. 이것은 산업상 예를 들어 터치 패널이나 유기 전계 발광 소자의 반사 방지에 바람직하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1 은 실시예 26 의 중합성 조성물 6 을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막의 파장 분산을 나타내는 도면이다.

도 2 는 실시예 29 의 중합성 조성물 9 를 중합하여 얻어진 액정성 고분자막의 파장 분산을 나타내는 도면이다.

도 3 은 비교예 2 의 중합성 조성물 2r 을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막의 파장 분산을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명을, 1) 중합성 화합물, 2) 중합성 조성물, 3) 고분자, 및, 4) 광학 이방체로 항목을 분류하여, 상세하게 설명한다.

[0048] 1) 중합성 화합물

[0049] 본 발명의 중합성 화합물은 상기 식 (I) 로 나타내는 화합물이다.

[0050] 식 중, $Y^1 \sim Y^6$ 은 각각 독립적으로 화학적인 단결합, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-, -C(=O)-NR¹-, -O-C(=O)-NR¹-, -NR¹-C(=O)-O-, -NR¹-C(=O)-NR¹-, -O-NR¹-, 또는, -NR¹-O- 를 나타낸다.

[0051] 여기서, R¹ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0052] R¹ 의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, n-헥실기 등을 들 수 있다.

[0053] R¹ 로서는, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기가 바람직하다.

[0054] 이들 중에서도, $Y^1 \sim Y^6$ 은 각각 독립적으로 화학적인 단결합, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, 또는, -O-C(=O)-O- 인 것이 바람직하다.

[0055] G¹, G² 는 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 지방족기를 나타낸다.

[0056] 탄소수 1 ~ 20 의 2 개의 지방족기로서는, 사슬형 구조를 갖는 2 개의 지방족기 ; 포화 고리형 탄화수소 (시클로알칸) 구조, 불포화 고리형 탄화수소 (시클로알켄) 구조 등의 치환식 구조를 갖는 2 개의 지방족기 등을 들 수 있다.

[0057] G¹, G² 의, 상기 2 개의 지방족기의 치환기로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등의 할로겐 원자 ; 메톡시기, 에톡시기, n-프로폭시기, 이소프로폭시기, n-부톡시기, sec-부톡시기, t-부톡시기, n-펜틸옥시기, n-헥실옥시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 불소 원자, 메톡시기, 에톡시기가 바람직하다.

[0058] 또, 상기 지방족기에는, -O-, -S-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-O-, -NR²-C(=O)-, -C(=O)-NR²-, -NR²-, 또는, -C(=O)- 가 개재되어 있어도 된다 (단, -O- 또는 -S- 가 각각 2 이상 인접하여 개재되는 경우를 제외함)

다.). 여기서, R^2 는, 상기 R^1 과 동일한, 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타내고, 수소 원자 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0059] 상기 지방족기에 개재되는 기로서는, -O-, -O-C(=O)-, -C(=O)-O-, -C(=O)- 가 바람직하다.

[0060] 이들 기가 개재하는 지방족기의 구체예로서는, $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-S-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-O-C(=O)-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-C(=O)-O-CH_2-$, $-CH_2-O-C(=O)-O-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-NR^2-C(=O)-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-CH_2-C(=O)-NR^2-CH_2-$, $-CH_2-NR^2-CH_2-CH_2-$, $-CH_2-C(=O)-CH_2-$ 등을 들 수 있다.

[0061] 이들 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 보다 양호하게 발현시키는 관점에서, G^1 , G^2 는 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 20 의 알킬렌기, 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐렌기 등의 사슬형 구조를 갖는 2 개의 지방족기가 바람직하고, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 옥타메틸렌기 등의, 탄소수 1 ~ 12 의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌기 $[-(CH_2)_4-]$, 및, 헥사메틸렌기 $[-(CH_2)_6-]$ 이 특히 바람직하다.

[0062] Z^1 , Z^2 는 각각 독립적으로 할로젠 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기를 나타낸다.

[0063] 그 알케닐기의 탄소수로서는, 2 ~ 6 이 바람직하다. Z^1 및 Z^2 의 알케닐기의 치환기인 할로젠 원자로서는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있고, 염소 원자가 바람직하다.

[0064] Z^1 및 Z^2 의 탄소수 2 ~ 10 의 알케닐기의 구체예로서는, $CH_2=CH-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=CH-CH_2-$, $CH_3-CH=CH-$, $CH_2=CH-CH_2-CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-$, $(CH_3)_2C=CH-CH_2-$, $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_2-$, $CH_2=C(Cl)-$, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$, $CH_3-CH=CH-CH_2-$ 등을 들 수 있다.

[0065] 그 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 보다 양호하게 발현시키는 관점에서, Z^1 및 Z^2 로서는, 각각 독립적으로 $CH_2=CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)-$, $CH_2=C(Cl)-$, $CH_2=CH-CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-$, 또는, $CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_2-$ 인 것이 바람직하고, $CH_2=CH_2-$, $CH_2=C(CH_3)-$, 또는, $CH_2=C(Cl)-$ 인 것이 보다 바람직하고, $CH_2=CH_2-$ 인 것이 특히 바람직하다.

[0066] A^x 는 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타낸다.

[0067] 본 발명에 있어서, 「방향 고리」는 Huckel 칩에 따르는 광의의 방향족성을 갖는 고리형 구조, 즉, π 전자를 $(4n+2)$ 개 갖는 고리형 공액 구조, 및 티오펜, 푸란, 벤조티아졸 등으로 대표되는, 황, 산소, 질소 등의 헤테로 원자의 고립 전자쌍이 π 전자계에 관여하여 방향족성을 나타내는 것을 의미한다.

[0068] A^x 의, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기는 방향 고리를 복수개 갖는 것이어도 되고, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리를 갖는 것이어도 된다.

[0069] 상기 방향족 탄화수소 고리로서는, 벤젠 고리, 나프탈렌 고리, 안트라센 고리 등을 들 수 있다. 상기 방향족 복소 고리로서는, 피롤 고리, 푸란 고리, 티오펜 고리, 피리딘 고리, 피리다진 고리, 피리미딘 고리, 피라진 고리, 피라졸 고리, 이미다졸 고리, 옥사졸 고리, 티아졸 고리 등의 단고리의 방향족 복소 고리 ; 벤조티아졸 고리, 벤조옥사졸 고리, 퀴놀린 고리, 프탈라진 고리, 벤조이미다졸 고리, 벤조피라졸 고리, 벤조푸란 고리, 벤조티오펜 고리 등의 축합 고리의 방향족 복소 고리 등을 들 수 있다.

[0070] A^x 가 갖는 방향 고리는 치환기를 가지고 있어도 된다. 이러한 치환기로서는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자 ; 시아노기 ; 메틸기, 에틸기, 프로필기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기 ; 비닐기, 알릴기 등의 탄소수 2 ~ 6 의 알케닐기 ; 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 할로겐화알킬기 ; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 ; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; $-C(=O)-R^4$; $-C(=O)-OR^4$; $-SO_2R^4$ 등을 들 수 있다. 여기서 R^4 는 탄소수 1

~ 6 의 알킬기, 또는 탄소수 6 ~ 14 의 아릴기를 나타낸다.

[0071] 또, A^x 가 갖는 방향 고리는 동일 또는 상이한 치환기를 복수 가지고 있어도 되고, 서로 인접한 2 개의 치환기가 하나가 되어 결합하여 고리를 형성하고 있어도 된다. 형성되는 고리는 단고리이거나, 축합 다고리이어도 된다.

[0072] 또한, A^x 의 탄소수 2 ~ 30 의 유기기의 「탄소수」는 치환기의 탄소 원자를 포함하지 않는 유기기 전체의 총 탄소수를 의미한다 (후술하는 A^y 에서 동일하다.).

[0073] A^x 의, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기로서는, 방향족 탄화수소 고리기 ; 방향족 복소 고리기 ; 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 3 ~ 30 의 알킬기 ; 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 4 ~ 30 의 알케닐기 ; 방향족 탄화수소 고리기 및 방향족 복소 고리기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 4 ~ 30 의 알키닐기 등을 들 수 있다.

[0074] A^y 는 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^3$, $-SO_2-R^6$, 또는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기를 나타내고, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 12 의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^3$, $-SO_2-R^6$, 또는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기인 것이 바람직하고, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 또는, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30 의 유기기인 것이 더욱 바람직하다.

[0075] A^y 의, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기의 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, n-헥실기, 이소헥실기, n-헵틸기, n-옥틸기, n-노닐기, n-데실기, n-운데실기, n-도데실기, n-트리데실기, n-테트라데실기, n-펜타데실기, n-헥사데실기, n-헵타데실기, n-옥타데실기, n-노나데실기, n-이코실기 등을 들 수 있다. 치환기를 가져도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기의 탄소수는 1 ~ 12 인 것이 바람직하고, 1 ~ 6 인 것이 더욱 바람직하다.

[0076] A^y 의, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기의 치환기로서는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로겐 원자 ; 시아노기 ; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 ; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 ; 메톡시메톡시기, 메톡시에톡시기 등의, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기로 치환된 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기 ; 니트로기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기 ; $-C(=O)-R^4$; $-C(=O)-OR^4$; $-SO_2R^4$; 수산기 등을 들 수 있다. 여기서 R^4 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0077] A^y 의, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기의 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기로서는, 비닐기, 프로페닐기, 이소프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 헵테닐기, 옥테닐기, 데세닐기, 운데세닐기, 도데세닐기, 트리데세닐기, 테트라데세닐기, 펜타데세닐기, 헥사데세닐기, 헵타데세닐기, 옥타데세닐기, 노나데세닐기, 이코세닐기 등을 들 수 있다. 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기의 탄소수는 2 ~ 12 인 것이 바람직하다.

[0078] A^y 의, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기의 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기로서는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로옥틸기 등을 들 수 있다.

[0079] A^y 의, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 및 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~

12의 시클로알킬기의 치환기로서는, 불소 원자, 염소 원자 등의 할로젠 원자 ; 시아노기 ; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 ; 메톡시기, 에톡시기, 이소프로폭시기 등의 탄소수 1 ~ 6의 알콕시기 ; 니트로기 ; 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 ; 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3 ~ 8의 시클로알킬기 ; $-C(=O)-R^4$; $-C(=O)-OR^4$; $-SO_2R^4$; 수산기 등을 들 수 있다. 여기서 R^4 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0080] A^y 의, $-C(=O)-R^3$ 으로 나타내는 기에 있어서, R^3 은 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12의 시클로알킬기를 나타낸다. 이들의 구체예는 상기 A^y 의, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12의 시클로알킬기의 예로서 열기한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0081] A^y 의, $-SO_2-R^6$ 으로 나타내는 기에 있어서, R^6 은 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 2 ~ 20의 알케닐기, 페닐기, 또는, 4-메틸페닐기를 나타낸다.

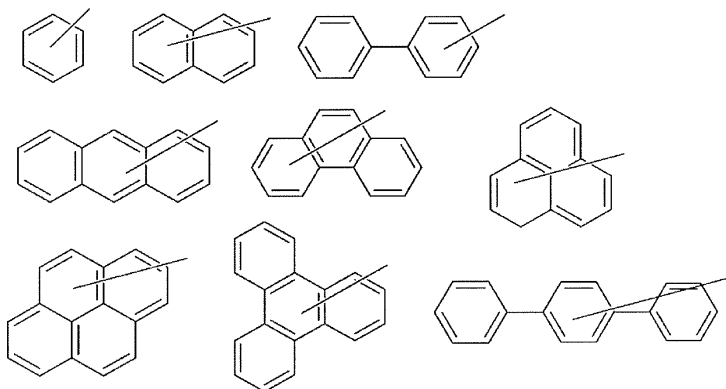
[0082] R^6 의, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 및 탄소수 2 ~ 20의 알케닐기의 구체예는 상기 A^y 의, 탄소수 1 ~ 20의 알킬기, 탄소수 2 ~ 20의 알케닐기의 예로서 열기한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0083] A^y 의, 방향족 탄화수소 고리 및 방향족 복소 고리로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 방향 고리를 갖는, 탄소수 2 ~ 30의 유기기로서는, 상기 A^x 에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0084] 또, A^y 가 갖는 방향 고리는 임의의 위치에 치환기를 가지고 있어도 된다. 이러한 치환기로서는, 상기 A^x 가 갖는 방향 고리의 치환기로서 열기한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

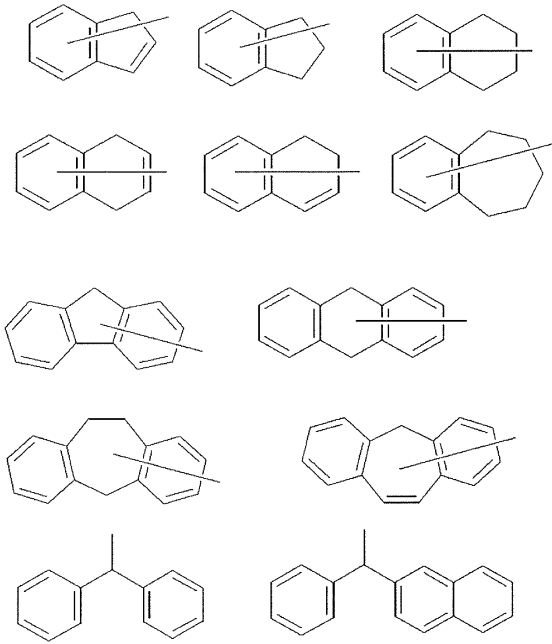
[0085] A^x , A^y 가 갖는 방향 고리의 구체예를 이하에 나타낸다. 단, 본 발명에 있어서는, A^x , A^y 가 갖는 방향 고리는 이하에 나타내는 것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 하기 화합물 중, [-]는 방향 고리의 결합손을 나타낸다 (이하에서 동일하다.).

[0086] [화학식 3]



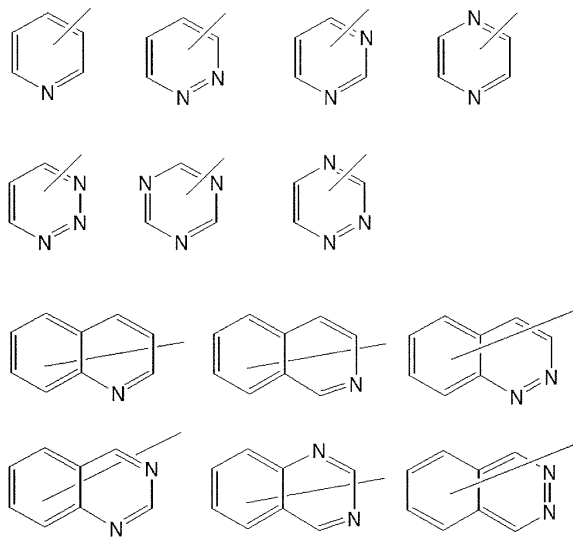
[0087]

[0088] [화학식 4]



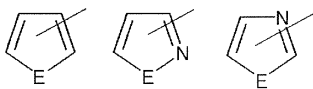
[0089]

[0090] [화학식 5]



[0091]

[0092] [화학식 6]

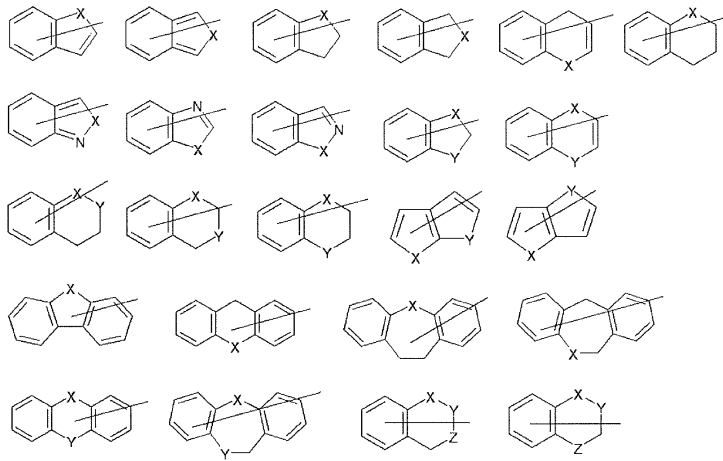


[0093]

[0094] 상기 식 중, E 는 NR⁵, 산소 원자 또는 황 원자를 나타낸다. 여기서, R⁵ 는 수소 원자 또는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

여기서, R⁵ 는 수소 원자 또는, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0095] [화학식 7]

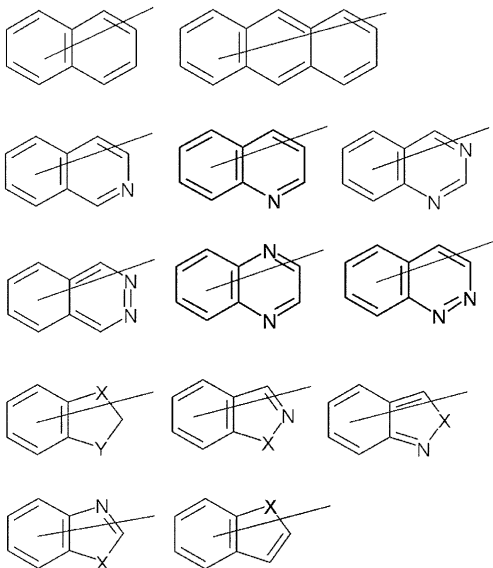


[0096]

[0097] 상기 식 중, X, Y, Z 는 각각 독립적으로 NR^5 , 산소 원자, 황 원자, $-SO-$ 또는, $-SO_2-$ 를 나타낸다 (단, 산소 원자, 황 원자, $-SO-$, $-SO_2-$ 가 각각 인접하는 경우를 제외한다.). R^5 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0098] 본 발명에 있어서는, 상기한 방향 고리 중에서도 하기의 것이 바람직하고,

[0099] [화학식 8]

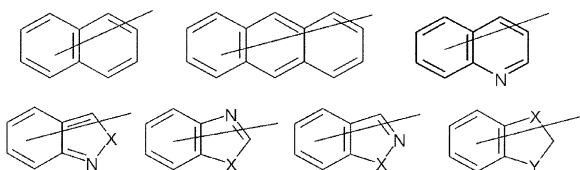


[0100]

[0101] (식 중 X 는 NR^5 , 산소 원자, 황 원자, $-SO-$, 또는, $-SO_2-$ 를 나타낸다. R^5 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.)

[0102] 하기에 나타내는 기가 더욱 바람직하고,

[0103] [화학식 9]

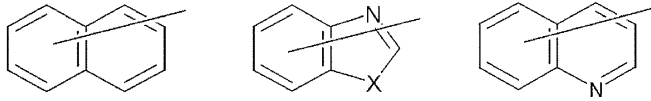


[0104]

[0105] (식 중, X, Y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0106] 하기에 나타내는 기가 특히 바람직하다.

[0107] [화학식 10]



[0108]

[0109] (식 중, X 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

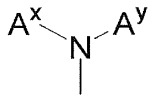
[0110] 이들 기는 임의의 위치에 치환기를 가지고 있어도 된다. 이러한 치환기로서는, 상기 A^x 가 갖는 방향 고리의 치환기로서 열기한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0111] 상기 A^y 로서는, 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 2 ~ 20 의 알케닐기, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, $-C(=O)-R^3$, $-SO_2-R^6$ 으로 나타내는 기가 바람직하다. 여기서, R^3 , R^6 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0112] 또, A^x 와 A^y 는 하나가 되어, 고리를 형성하고 있어도 된다. 이러한 고리로서는, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 4 ~ 30 의 불포화 복소 고리, 탄소수 6 ~ 30 의 불포화 탄소 고리가 바람직하다.

[0113] 상기 탄소수 4 ~ 30 의 불포화 복소 고리, 탄소수 6 ~ 30 의 불포화 탄소 고리로서는, 특별히 제약은 없고, 방향족성을 가지고 있거나 가지지 않아도 된다. 예를 들어, 하기에 나타내는 고리를 들 수 있다. 또한, 하기에 나타내는 고리는 식 (I) 중의

[0114] [화학식 11]

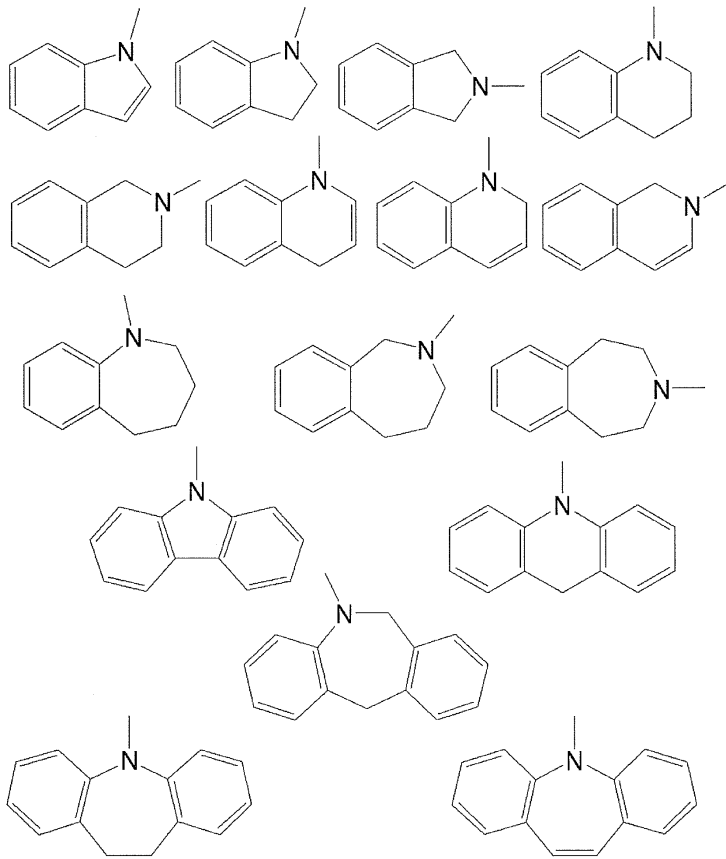


[0115]

[0116] 로서 표시되는 부분을 나타내는 것이다.

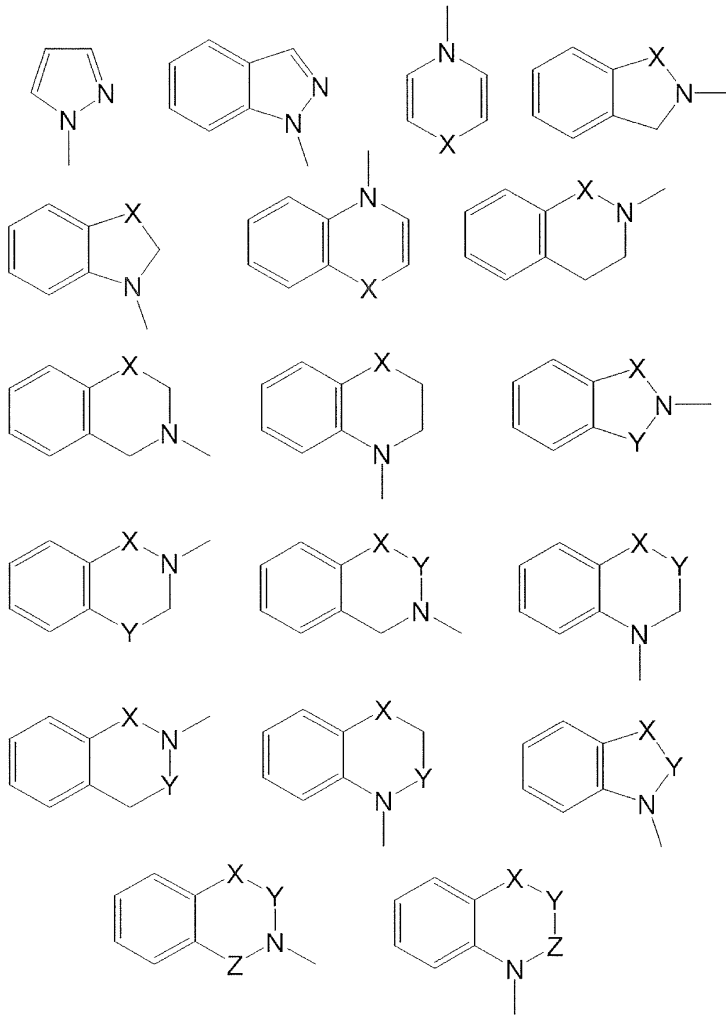
[0117]

[화학식 12]



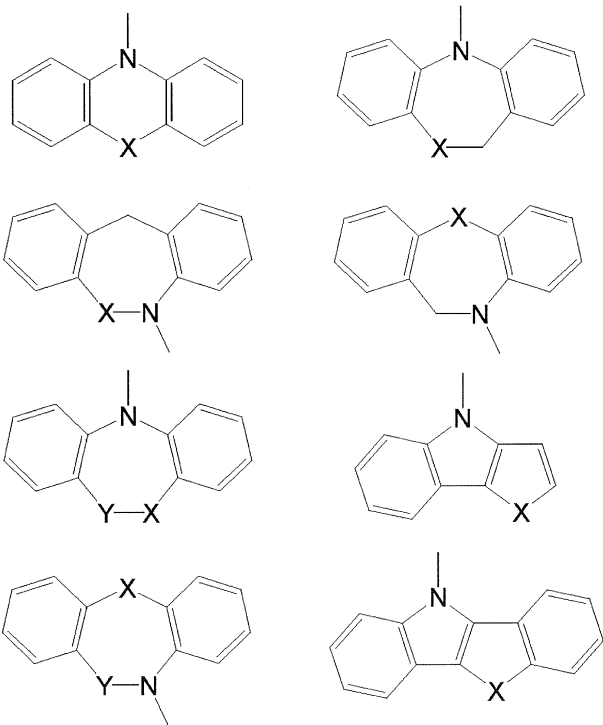
[0118]

[0119] [화학식 13]



[0120]

[0121] [화학식 14]



[0122]

[0123] 식 중, X, Y, Z 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0124] 또, 이들 고리는 치환기를 가지고 있어도 된다.

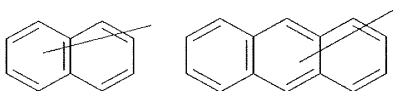
[0125] 이러한 치환기로서는, 할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, -C(=O)-R⁴, -C(=O)-OR⁴, -SO₂R⁴ 등을 들 수 있다. 여기서, R⁴ 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

[0126] A^x 와 A^y 에 포함되는 π 전자의 총 수는, 본 발명의 원하는 효과를 보다 양호하게 발현시키는 관점에서, 4 이상 24 이하인 것이 바람직하고, 6 이상 18 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0127] A^x 와 A^y 의 바람직한 조합으로서는, A^x 가 탄소수 4 ~ 30 의 방향족이이고, A^y 가 수소 원자, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 또는, (할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 혹은 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기) 를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기인 조합, 및, A^x 와 A^y 가 하나가 되어 불포화 복소 고리 또는 불포화 탄소 고리를 형성하고 있는 것을 들 수 있다.

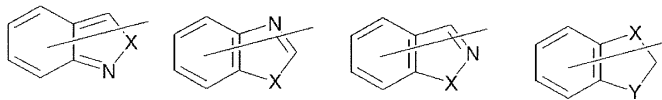
[0128] A^x 와 A^y 의 보다 바람직한 조합으로서는, A^x 가 하기 구조를 갖는 기의 어느 것이며, A^y 가 수소 원자, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 또는, (할로겐 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 혹은 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기) 를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 알킬기인 조합이다.

[0129] [화학식 15]



[0130]

[0131] [화학식 16]

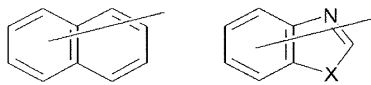


[0132]

[0133] (식 중, X, Y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0134] A^x 와 A^y 의 특히 바람직한 조합으로서는, A^x 가 하기 구조를 갖는 기의 어느 것이며, A^y 가 수소 원자, 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기, 또는, (할로젠 원자, 시아노기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 혹은 탄소수 3 ~ 8 의 시클로알킬기) 를 치환기로서 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 12 의 알킬기인 조합이다.

[0135] [화학식 17]



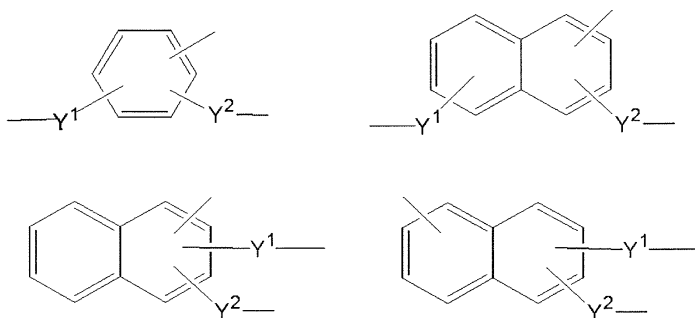
[0136]

[0137] (식 중, X 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0138] A^1 은 치환기를 가지고 있어도 되는 3 개의 방향족기를 나타낸다. 3 개의 방향족기로서는, 3 개의 탄소 고리형 방향족기이거나, 3 개의 복소 고리형 방향족기이어도 된다. 본 발명의 원하는 효과를 보다 양호하게 발현시키는 관점에서, 3 개의 탄소 고리형 방향족기가 바람직하고, 3 개의 벤젠 고리기 또는 3 개의 나프탈렌 고리기가 보다 바람직하고, 하기 식에 나타내는 3 개의 벤젠 고리기 또는 3 개의 나프탈렌 고리기가 더욱 바람직하다.

[0139] 또한, 하기 식에 있어서는, 결합 상태를 보다 명확하게 하기 위해, 치환기 Y^1 , Y^2 를 편의상 기재하고 있다 (Y^1 , Y^2 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. 이하에서 동일하다.).

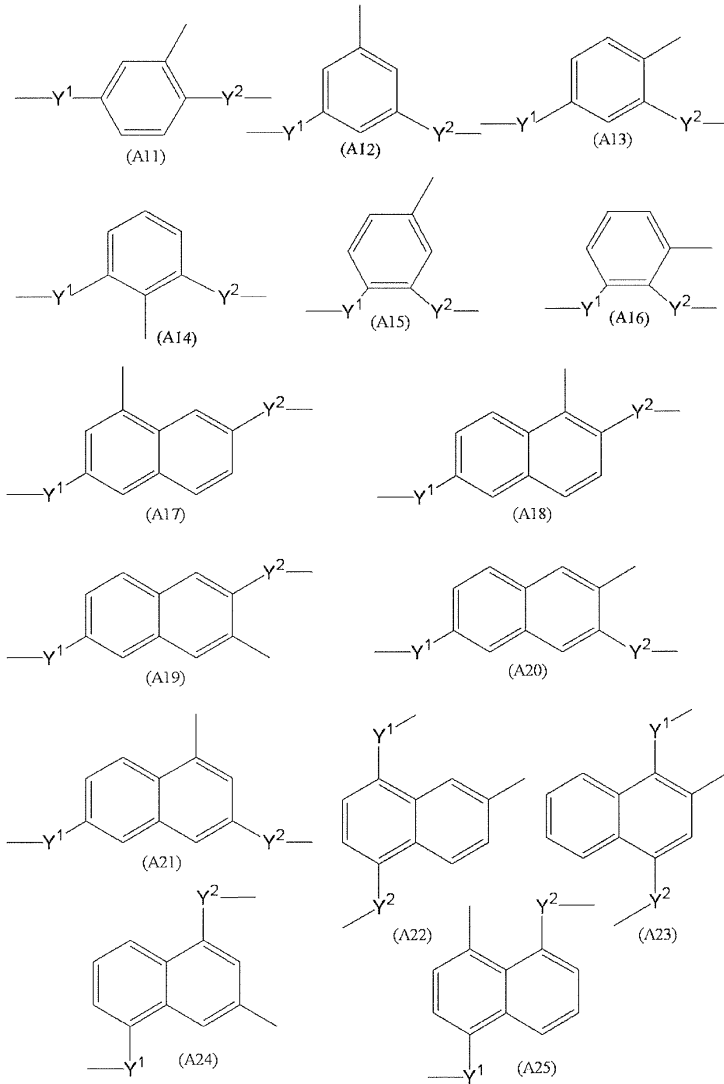
[0140] [화학식 18]



[0141]

[0142] 이들 중에서도, A^1 로서는, 하기에 나타내는 식 (A11) ~ (A25) 로 나타내는 기가 보다 바람직하고, 식 (A11), (A13), (A15), (A19), (A23) 으로 나타내는 기가 더욱 바람직하고, 식 (A11), (A23) 으로 나타내는 기가 특히 바람직하다.

[0143] [화학식 19]



[0144]

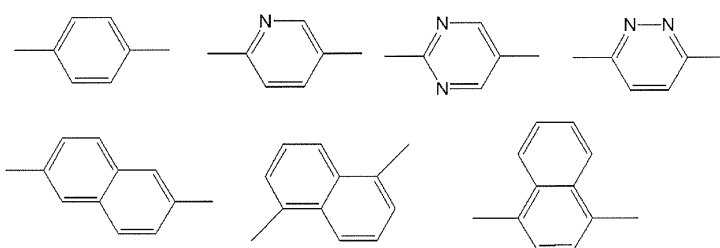
[0145] A^1 의, 3 개의 방향족기가 가지고 있어도 되는 치환기로서는, 상기 A^x 의 방향족기의 치환기로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다. A^1 로서는, 치환기를 갖지 않는 것이 바람직하다.

[0146] A^2, A^3 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 6 ~ 30 의 2 개의 방향족기를 나타낸다.

[0147] A^2, A^3 의 방향족기는 단고리인 것이거나, 다고리인 것이어도 된다.

[0148] A^2, A^3 의 바람직한 구체예로서는, 하기의 것을 들 수 있다.

[0149] [화학식 20]



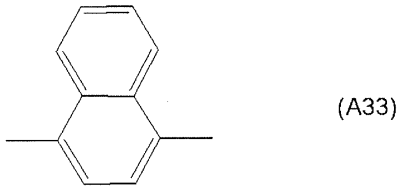
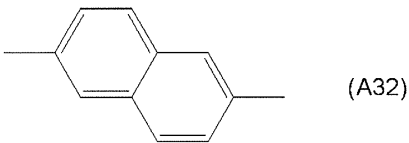
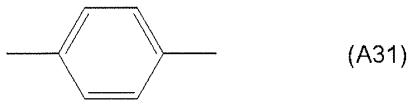
[0150]

[0151] 상기 A^2, A^3 의 구체예로서 든 방향족기는 임의의 위치에 치환기를 가지고 있어도 된다. 당해 치환기로서는,

할로젠 원자, 시아노기, 하이드록실기, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기, 니트로기, -C(=O)-OR 기 등을 들 수 있다. 여기서 R 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기이다. 그 중에서도, 할로젠 원자, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 알콕시기가 바람직하다. 또, 할로젠 원자로서는 불소 원자가, 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기가, 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다.

[0152] 이들 중에서도, 본 발명의 원하는 효과를 보다 양호하게 발현시키는 관점에서, A², A³ 은 각각 독립적으로 치환기를 가지고 있어도 되는 하기 식 (A31), (A32) 및 (A33) 으로 나타내는 기가 보다 바람직하고, 치환기를 가지고 있어도 되는 식 (A31) 로 나타내는 기가 특히 바람직하다.

[0153] [화학식 21]



[0154]

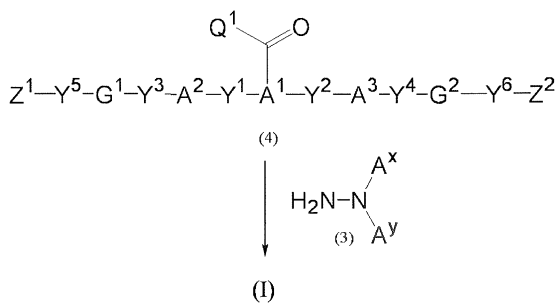
[0155] Q¹ 은 수소 원자, 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.

[0156] 치환기를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기로서는, 상기 A^x 에서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0157] 이들 중에서도, Q¹ 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기가 바람직하고, 수소 원자 및 메틸기가 보다 바람직하다.

[0158] 본 발명의 중합성 화합물은, 예를 들어, 하기에 나타내는 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0159] [화학식 22]



[0160]

[0161] (식 중, Y¹ ~ Y⁶, G¹, G², Z¹, Z², A^x, A^y, A¹ ~ A³, Q¹ 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다.)

[0162] 즉, 식 (3) 으로 나타내는 하이드라진 화합물 (하이드라진 화합물 (3)) 을, 식 (4) 로 나타내는 카르보닐 화합물 (카르보닐 화합물 (4)) 과, [하이드라진 화합물 (3) : 카르보닐 화합물 (4)] 의 몰비로, 1 : 2 ~ 2 : 1, 바람직하게는 1 : 1.5 ~ 1.5 : 1 의 비율로 반응시킴으로써, 고선택적이고 또한 고수율로 목적으로 하는 본 발명의 식 (I) 로 나타내는 중합성 화합물을 제조할 수 있다.

[0163] 이 경우, (±)-10-카파솔폰산, 파라톨루엔술포산 등의 유기산 ; 염산, 황산 등의 무기산 등의 산촉매를 첨가하

여 반응을 실시할 수 있다. 산촉매를 첨가함으로써 반응 시간이 단축되어 수율이 향상되는 경우가 있다.

산촉매의 첨가량은, 카르보닐 화합물 (4) 1 몰에 대해, 통상적으로 0.001 ~ 1 몰이다. 또, 산촉매는 그대로 첨가해도 되고, 적당한 용액에 용해시킨 용액으로서 첨가해도 된다.

[0164] 이 반응에 사용하는 용매로서는, 반응에 불활성인 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, sec-부틸알코올, t-부틸알코올 등의 알코올계 용매 ; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 시클로펜틸메틸에테르 등의 에테르계 용매 ; 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸 등의 에스테르계 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 헥사메틸인산트리아미드 등의 아미드계 용매 ; 디메틸술폰사이드, 술포란 등의 함황계 용매 ; 및 이들의 2 종 이상으로 이루어지는 혼합 용매 등을 들 수 있다.

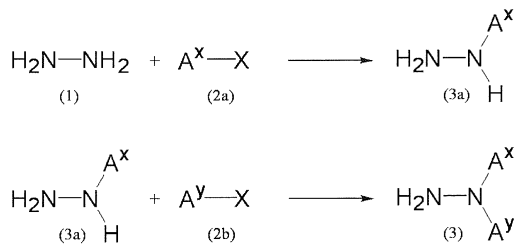
[0165] 이들 중에서도, 알코올계 용매, 에테르계 용매, 및 알코올계 용매와 에테르계 용매의 혼합 용매가 바람직하다.

[0166] 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 화합물의 종류나 반응 규모 등을 고려하여 적절히 결정할 수 있지만, 하이드라진 화합물 (3) 1 g 에 대해, 통상적으로 1 ~ 100 g 이다.

[0167] 반응은 -10 °C 로부터 사용하는 용매의 비점까지의 온도 범위에서 원활히 진행된다. 각 반응의 반응 시간은 반응 규모에 따라 다르기도 하지만, 통상적으로 수 분 내지 수 시간이다.

[0168] 하이드라진 화합물 (3) 은 다음과 같이 하여 제조할 수 있다.

[0169] [화학식 23]



[0170] (식 중, A^x, A^y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. X 는 할로젠 원자, 메탄술포닐옥시기, p-톨루엔술포닐옥시기 등의 탈리기를 나타낸다.)

[0172] 즉, 식 (2a) 로 나타내는 화합물과 하이드라진 (1) 을, 적당한 용매 중, (화합물 (2a) : 하이드라진 (1)) 의 몰비로, 1 : 1 ~ 1 : 20, 바람직하게는 1 : 2 ~ 1 : 10 으로 반응시켜, 대응하는 하이드라진 화합물 (3a) 를 얻을 수 있고, 또한, 하이드라진 화합물 (3a) 와 식 (2b) 로 나타내는 화합물을 반응시킴으로써, 하이드라진 화합물 (3) 을 얻을 수 있다.

[0173] 하이드라진 (1) 로서는, 통상적으로 1 수화물인 것을 사용한다. 하이드라진 (1) 은 시판품을 그대로 사용할 수 있다.

[0174] 이 반응에 사용하는 용매로서는, 반응에 불활성인 것이면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, n-부틸알코올, 이소부틸알코올, sec-부틸알코올, t-부틸알코올 등의 알코올계 용매 ; 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 시클로펜틸메틸에테르 등의 에테르계 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 헥사메틸인산트리아미드 등의 아미드계 용매 ; 디메틸술폰사이드, 술포란 등의 함황계 용매 ; 및 이들의 2 종 이상으로 이루어지는 혼합 용매 등을 들 수 있다.

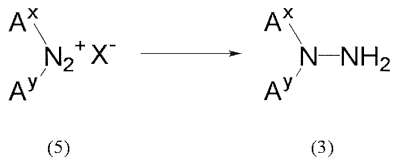
[0175] 이들 중에서도, 알코올계 용매, 에테르계 용매, 및 알코올계 용매와 에테르계 용매의 혼합 용매가 바람직하다.

[0176] 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 화합물의 종류나 반응 규모 등을 고려하여 적절히 결정할 수 있지만, 하이드라진 1 g 에 대해, 통상적으로 1 ~ 100 g 이다.

[0177] 반응은 -10 °C 로부터 사용하는 용매의 비점까지의 온도 범위에서 원활히 진행된다. 각 반응의 반응 시간은 반응 규모에 따라 다르기도 하지만, 통상적으로 수 분 내지 수 시간이다.

[0178] 또, 하이드라진 화합물 (3) 은, 다음과 같이 종래 공지된 방법을 이용하여, 디아조늄염 (5) 를 환원함으로써 제조할 수 있다.

[0179] [화학식 24]



[0180] 식 (5) 중, A^x, A^y 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다. X⁻ 는 디아조늄에 대한 카운터 이온인 음이온을 나타낸다. X⁻ 로서는, 예를 들어, 헥사플루오로인산 이온, 붕불화수소산 이온, 염화물 이온, 황산 이온 등의 무기 음이온 ; 폴리플루오로알킬카르복실산 이온, 폴리플루오로알킬술폰산 이온, 테트라페닐붕산 이온, 방향족 카르복실산 이온, 방향족 술폰산 이온 등의 유기 음이온 등을 들 수 있다.

[0182] 상기 반응에 사용하는 환원제로서는 금속염 환원제를 들 수 있다.

[0183] 금속염 환원제란, 일반적으로 저원자가 금속을 함유하는 화합물, 혹은 금속 이온과 하이드ريد원으로 이루어지는 화합물이다 (「유기 합성 실험법 핸드북」 1990 년 사단법인 유기 합성 화학 협회편 마루젠 주식회사 발행 810 페이지를 참조).

[0184] 금속염 환원제로서는, NaAlH₄, NaAlH_p(Or)_q (p, q 는 각각 독립적으로 1 ~ 3 의 정수를 나타내고, p+q=4 이다. r 은 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기를 나타낸다.), LiAlH₄, iBu₂AlH, LiBH₄, NaBH₄, SnCl₂, CrCl₂, TiCl₃ 등을 들 수 있다.

[0185] 환원 반응에 있어서는 공지된 반응 조건을 채용할 수 있다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 2005-336103호, 신실험 화학 강좌 1978 년 마루젠 주식회사 발행 14 권, 실험 화학 강좌 1992 년 마루젠 주식회사 발행 20 권, 등의 문헌에 기재된 조건으로 반응을 실시할 수 있다.

[0186] 또, 디아조늄염 (5) 는 아닐린 등의 화합물로부터 통상적인 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0187] 카르보닐 화합물 (4) 는, 전형적으로는, 에테르 결합 (-O-), 에스테르 결합 (-C(=O)-O-, -O-C(=O)-), 카보네이트 결합 (-O-C(=O)-O-) 및 아마이드 결합 (-C(=O)NH-, -NHC(=O)-) 의 형성 반응을 임의로 조합하여, 원하는 구조를 갖는 복수의 공지 화합물을 적절히 결합·수식함으로써 제조할 수 있다.

[0188] 에테르 결합의 형성은 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.

[0189] (i) 식 : D1-hal (hal 은 할로젠 원자를 나타낸다. 이하에서 동일하다.) 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OMet (Met 는 알칼리 금속 (주로 나트륨) 을 나타낸다. 이하에서 동일하다.) 로 나타내는 화합물을 혼합하여 축합시킨다 (윌리엄슨 합성). 또한, 식 중, D1 및 D2 는 임의의 유기기를 나타낸다 (이하에서 동일하다.)

[0190] (ii) 식 : D1-hal 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OH 로 나타내는 화합물을 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 염기 존재하, 혼합하여 축합시킨다.

[0191] (iii) 식 : D1-J (J 는 에폭시기를 나타낸다.) 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OH 로 나타내는 화합물을 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 염기 존재하, 혼합하여 축합시킨다.

[0192] (iv) 식 : D1-OFN (OFN 은 불포화 결합을 갖는 기를 나타낸다.) 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OMet 로 나타내는 화합물을, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 염기 존재하, 혼합하여 부가 반응시킨다.

[0193] (v) 식 : D1-hal 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OMet 로 나타내는 화합물을, 구리 혹은 염화 제 1 구리 존재하, 혼합하여 축합시킨다 (울만 축합).

[0194] 에스테르 결합 및 아마이드 결합의 형성은 이하와 같이 하여 실시할 수 있다.

[0195] (vi) 식 : D1-COOH 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OH 또는 D2-NH₂ 로 나타내는 화합물을, 탈수 축합제 (N,N-디시클로헥실카르보디이미드 등) 의 존재하에 탈수 축합시킨다.

[0196] (vii) 식 : D1-COOH 로 나타내는 화합물에 할로젠화제를 작용시킴으로써, 식 : D1-CO-hal 로 나타내는 화합물

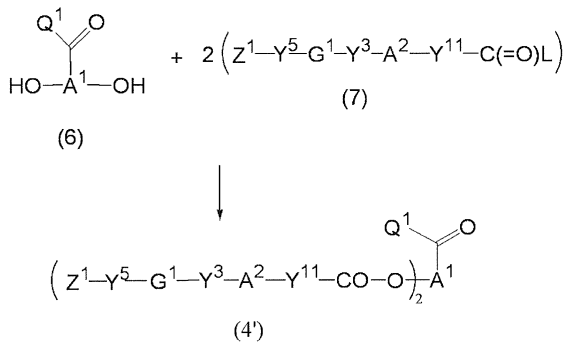
을 얻고, 이것과 식 : D2-OH 또는 D2-NH₂ 로 나타내는 화합물을, 염기의 존재하에 반응시킨다.

[0197] (viii) 식 : D1-COOH 로 나타내는 화합물에 산무수물을 작용시킴으로써, 혼합 산무수물을 얻은 후, 이것에, 식 : D2-OH 또는 D2-NH₂ 로 나타내는 화합물을 반응시킨다.

[0198] (ix) 식 : D1-COOH 로 나타내는 화합물과, 식 : D2-OH 또는 D2-NH₂ 로 나타내는 화합물을, 산촉매 혹은 염기 촉매의 존재하에 탈수 축합시킨다.

[0199] 보다 구체적으로는, 카르보닐 화합물 (4) 중, 상기 식 (4) 중, 식 : Z²-Y⁶-G²-Y⁴-A³-Y²- 로 나타내는 기가 식 : Z¹-Y⁵-G¹-Y³-A²-Y¹- 로 나타내는 기와 동일하고, Y¹ 이 Y¹¹-C(=O)-O- 로 나타내는 기인 화합물 (4') 는 이하에 나타내는 반응에 의해 제조할 수 있다.

[0200] [화학식 25]



[0201] (식 중, Y³, Y⁵, G¹, Z¹, A¹, A², Q¹ 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다. Y¹¹ 은 Y¹¹-C(=O)-O- 가 Y¹ 이 되는 기를 나타낸다. Y¹ 은 상기와 동일한 의미를 나타낸다. L 은 수산기, 할로젠 원자, 메탄술폰닐옥시기, p-톨루엔술폰닐옥시기 등의 탈리기를 나타낸다.)

[0203] 상기 반응에 있어서는, 식 (6) 으로 나타내는 디하이드록시 화합물 (화합물 (6)) 과 식 (7) 로 나타내는 화합물 (화합물 (7)) 을, (화합물 (6) : 화합물 (7)) 의 몰비로, 1 : 2 ~ 1 : 4, 바람직하게는 1 : 2 ~ 1 : 3 의 비율로 반응시킴으로써, 고선택적이고 또한 고수율로 목적으로 하는 화합물 (4') 를 얻을 수 있다.

[0204] 화합물 (7) 이, 식 (7) 중, L 이 수산기의 화합물 (카르복실산) 인 경우에는, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염, 디시클로헥실카르보디이미드 등의 탈수 축합제의 존재하에 반응시킴으로써, 목적물을 얻을 수 있다.

[0205] 탈수 축합제의 사용량은, 화합물 (7) 1 몰에 대해, 통상적으로 1 ~ 3 몰이다.

[0206] 또, 화합물 (7) 이, 식 (7) 중, L 이 할로젠 원자의 화합물 (산할라이드) 인 경우에는, 염기의 존재하에 반응시킴으로써, 목적물을 얻을 수 있다.

[0207] 사용하는 염기로서는, 트리에틸아민, 피리딘 등의 유기 염기 ; 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨 등의 무기 염기를 들 수 있다.

[0208] 염기의 사용량은, 화합물 (7) 1 몰에 대해, 통상적으로 1 ~ 3 몰이다.

[0209] 화합물 (7) 이, 식 (7) 중, L 이 메탄술폰닐옥시기, 또는 p-톨루엔술폰닐옥시기의 화합물 (혼합 산무수물) 인 경우도 할로젠 원자의 경우와 동일하다.

[0210] 상기 반응에 사용하는 용매로서는, 예를 들어, 클로로포름, 염화메틸렌 등의 염소계 용매 ; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 헥사메틸인산트리아미드 등의 아미드계 용매 ; 1,4-디옥산, 시클로펜틸메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,3-디옥소란 등의 에테르류 ; 디메틸술폰사이드, 술포란 등의 함황계 용매 ; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소계 용매 ; n-펜탄, n-헥산, n-옥탄 등의 지방족 탄화수소계 용매 ; 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 지환식 탄화수소계 용매 ; 및 이들 용매의 2 종 이상으로 이루어지는 혼합 용매 등을 들 수 있다.

- [0211] 용매의 사용량은 특별히 한정되지 않고, 사용하는 화합물의 종류나 반응 규모 등을 고려하여 적절히 결정할 수 있지만, 하이드록시 화합물 (6) 1 g 에 대해, 통상적으로 1 ~ 50 g 이다.
- [0212] 화합물 (7) 의 대부분은 공지 화합물이며, 에테르 결합 (-O-), 에스테르 결합 (-C(=O)-O-, -O-C(=O)-), 카보네이트 결합 (-O-C(=O)-O-) 및 아마이드 결합 (-C(=O)NH-, -NHC(=O)-) 의 형성 반응을 임의로 조합하여, 원하는 구조를 갖는 복수의 공지 화합물을 적절히 결합·수식함으로써 제조할 수 있다.
- [0213] 어느 반응에 있어서도, 반응 종료 후에는, 유기 합성 화학에 있어서의 통상적인 후 처리 조작을 실시하고, 원하는 바에 따라, 칼럼 크로마토그래피, 재결정법, 증류법 등의 공지된 분리·정제 수단을 실시함으로써, 목적물을 분리할 수 있다.
- [0214] 목적으로 하는 화합물의 구조는 NMR 스펙트럼, IR 스펙트럼, 매스 스펙트럼 등의 측정, 원소 분석 등에 의해 동정할 수 있다.
- [0215] 2) 중합성 조성물
- [0216] 본 발명의 제 2 는 본 발명의 중합성 화합물, 및 중합 개시제를 함유하는 중합성 조성물이다. 중합 개시제는 본 발명의 중합성 화합물의 중합 반응을 보다 효율적으로 실시하는 관점에서 배합된다.
- [0217] 사용하는 중합 개시제로서는, 중합성 화합물이 갖는 중합성기의 종류에 따라 적절한 것을 선택하여 사용하면 된다. 예를 들어, 중합성기가 라디칼 중합성이면 라디칼 중합 개시제를, 아니온 중합성의 기이면 아니온 중합 개시제를, 카티온 중합성의 기이면 카티온 중합 개시제를 각각 사용하면 된다.
- [0218] 라디칼 중합 개시제로서는 가열함으로써, 중합성 화합물의 중합을 개시할 수 있는 활성종이 발생하는 화합물인 열 라디칼 발생제와, 가시광선, 자외선 (i 선 등), 원자외선, 전자선, X 선 등의 노광 광의 노광에 의해, 중합성 화합물의 중합을 개시할 수 있는 활성종이 발생하는 화합물인 광 라디칼 발생제 중 어느 것이나 사용 가능하지만, 광 라디칼 발생제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0219] 광 라디칼 발생제로서는, 아세토페논계 화합물, 비이미다졸계 화합물, 트리아진계 화합물, 0-아실옥심계 화합물, 오늄염계 화합물, 벤조인계 화합물, 벤조페논계 화합물, α-디케톤계 화합물, 다핵 퀴논계 화합물, 크산톤계 화합물, 디아조계 화합물, 이미드술포네이트계 화합물 등을 들 수 있다. 이들 화합물은 노광에 의해 활성 라디칼 또는 활성 산, 혹은 활성 라디칼과 활성 산의 양방을 발생하는 성분이다. 광 라디칼 발생제는 1 종 단독으로, 혹은 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0220] 아세토페논계 화합물의 구체예로서는, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)부탄-1-온, 1-하이드록시시클로헥실·페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1,2-옥탄디온, 2-벤질-2-디메틸아미노-4'-모르폴리노부티로페논 등을 들 수 있다.
- [0221] 비이미다졸계 화합물의 구체예로서는, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라키스(4-에톡시카르보닐페닐)-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2-브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4-디브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸, 2,2'-비스(2,4,6-트리브로모페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐-1,2'-비이미다졸 등을 들 수 있다.
- [0222] 본 발명에 있어서는, 광 중합 개시제로서 비이미다졸계 화합물을 사용하는 경우, 수소 공여체를 병용하는 것이 감도를 더욱 개량할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0223] 「수소 공여체」란, 노광에 의해 비이미다졸계 화합물로부터 발생한 라디칼에 대해, 수소 원자를 공여할 수 있는 화합물을 의미한다. 수소 공여체로서는, 하기에서 정의하는 메르캅탄계 화합물, 아민계 화합물 등이 바람직하다.
- [0224] 메르캅탄계 화합물로서는, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조옥사졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 2,5-디메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 2-메르캅토-2,5-디메틸아미노피리딘 등을 들 수 있다. 아민계 화합물로서는, 4,4'-비스(디메틸아미노)벤조페논, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 4-디에틸아미노아세토페논, 4-디메틸아미노프로피오페논, 에틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 4-디메틸아미노벤조산, 4-디메틸아미노벤조니트릴 등을 들 수 있다.

- [0225] 트리아진계 화합물로서는, 2,4,6-트리스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-메틸-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2- [2-(5-메틸푸란-2-일)에테닐] -4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2- [2-(푸란-2-일)에테닐] -4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2- [2-(4-디에틸아미노-2-메틸페닐)에테닐] -4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2- [2-(3,4-디메톡시페닐)에테닐] -4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-메톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-에톡시스티릴)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진, 2-(4-n-부톡시페닐)-4,6-비스(트리클로로메틸)-s-트리아진 등의 할로메틸기를 갖는 트리아진계 화합물을 들 수 있다.
- [0226] 0-아실옥심계 화합물의 구체예로서는, 1- [4-(페닐티오)페닐] -헵탄-1,2-디온 2-(0-벤조일옥심), 1- [4-(페닐티오)페닐] -옥탄-1,2-디온 2-(0-벤조일옥심), 1- [4-(벤조일)페닐] -옥탄-1,2-디온 2-(0-벤조일옥심), 1- [9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일] -에타논 1-(0-아세틸옥심), 1- [9-에틸-6-(3-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일] -에타논 1-(0-아세틸옥심), 1-(9-에틸-6-벤조일-9H-카르바졸-3-일)-에타논 1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라하이드로피라닐벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐메톡시벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-4-테트라하이드로피라닐메톡시벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라하이드로피라닐메톡시벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-5-테트라하이드로피라닐메톡시벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심), 에타논-1- [9-에틸-6-(2-메틸-4-(2,2-디메틸-1,3-디옥소라닐)메톡시벤조일)-9.H.-카르바졸-3-일] -1-(0-아세틸옥심) 등을 들 수 있다.
- [0227] 광 라디칼 발생제는 시판품을 그대로 사용할 수도 있다. 구체예로서는, BASF 사 제조의, 상품명 : Irgacure 907, 상품명 : Irgacure 184, 상품명 : Irgacure 369, 품명 : Irgacure 651, 품명 : Irgacure 819, 품명 : Irgacure 907, 및 상품명 : Irgacure OXE02, ADEKA 사 제조의, 상품명 : 아데카옵토마 N1919 등을 들 수 있다.
- [0228] 상기 아니온 중합 개시제로서는, 알킬리튬 화합물 ; 비페닐, 나프탈렌, 피렌 등의, 모노리튬염 또는 모노나트륨염 ; 디리튬염이나 트리리튬염 등의 다관능성 개시제 등을 들 수 있다.
- [0229] 또, 상기 카티온 중합 개시제로서는, 황산, 인산, 과염소산, 트리플루오로메탄술포산 등의 프로톤산 ; 3 불화붕소, 염화알루미늄, 4 염화티탄, 4 염화주석과 같은 루이스산 ; 방향족 오늄염 또는 방향족 오늄염과 환원제의 병용계를 들 수 있다.
- [0230] 이들 중합 개시제는 1 종 단독으로, 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0231] 본 발명의 중합성 조성물에 있어서, 중합 개시제의 배합 비율은, 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 통상적으로 0.1 ~ 30 중량부, 바람직하게는 0.5 ~ 10 중량부이다.
- [0232] 또, 본 발명의 중합성 조성물에는, 표면 장력을 조정하기 위해서, 계면 활성제를 배합하는 것이 바람직하다. 당해 계면 활성제로서는, 특별히 한정은 없지만, 통상적으로, 논이온계 계면 활성제가 바람직하다. 당해 논이온계 계면 활성제로서는, 시판품을 사용하면 되고, 예를 들어, 분자량이 수천 정도의 올리고머인 논이온계 계면 활성제, 예를 들어, 세이미 케미칼 (주) 제조 KH-40 등을 들 수 있다. 본 발명의 중합성 조성물에 있어서, 계면 활성제의 배합 비율은, 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 통상적으로 0.01 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 2 중량부이다.
- [0233] 또, 본 발명의 중합성 조성물에는, 추가로 후술하는 다른 공중합 가능한 단량체, 금속, 금속 착물, 염료, 안료, 형광 재료, 인광 재료, 레벨링제, 텍소제, 겔화제, 다당류, 자외선 흡수제, 적외선 흡수제, 향산화제, 이온 교환 수지, 산화티탄 등의 금속 산화물 등의, 그 밖의 첨가제를 배합해도 된다. 본 발명의 중합성 조성물에 있어서, 그 밖의 첨가제의 배합 비율은, 중합성 화합물 100 중량부에 대해, 통상적으로 각각 0.1 ~ 20 중량부이다.
- [0234] 본 발명의 중합성 조성물은, 통상적으로, 본 발명의 중합성 화합물, 중합 개시제, 및 원하는 바에 따라 그 밖의 첨가제의 소정량을 적당한 유기 용매에 혼합·용해시킴으로써, 조제할 수 있다.

- [0235] 사용하는 유기 용매로서는, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤 등의 케톤류 ; 아세트산부틸, 아세트산 아밀 등의 아세트산에스테르류 ; 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 할로겐화 탄화수소류 ; 1,4-디옥산, 시클로헥틸메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,3-디옥소란 등의 에테르류 등을 들 수 있다.
- [0236] 이상과 같이 하여 얻어지는 중합성 조성물은 후술하는 바와 같이, 본 발명의 고분자나 광학 이방체의 제조 원료로서 유용하다.
- [0237] 3) 고분자
- [0238] 본 발명의 제 3 은 (1) 본 발명의 중합성 화합물을 중합하여 얻어지는 고분자, 또는, (2) 본 발명의 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 고분자이다.
- [0239] 여기서, 「중합」이란, 통상적인 중합 반응 외에, 가교 반응을 포함하는 넓은 의미에서의 화학 반응을 의미하는 것으로 한다.
- [0240] (1) 본 발명의 중합성 화합물을 중합하여 얻어지는 고분자
- [0241] 본 발명의 중합성 화합물을 중합하여 얻어지는 고분자로서는, 본 발명의 중합성 화합물의 단독 중합체, 본 발명의 중합성 화합물의 2 종 이상으로 이루어지는 공중합체, 또는, 본 발명의 중합성 화합물과 다른 공중합 가능한 단량체의 공중합체를 들 수 있다.
- [0242] 상기 다른 공중합 가능한 단량체로서는, 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산-4'-메톡시페닐, 4-(6-메타크릴로일옥시헥실옥시)벤조산비페닐, 4-(2-아크릴로일옥시에틸옥시)벤조산-4'-시아노비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산-4'-시아노비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산-3',4'-디플루오로페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)벤조산나프틸, 4-아크릴로일옥시-4'-데실비페닐, 4-아크릴로일옥시-4'-시아노비페닐, 4-(2-아크릴로일옥시에틸옥시)-4'-시아노비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)-4'-메톡시비페닐, 4-(2-메타크릴로일옥시에틸옥시)-4'-(4"-플루오로벤질옥시)-비페닐, 4-아크릴로일옥시-4'-프로필시클로헥실페닐, 4-메타크릴로일-4'-부틸비시클로헥실, 4-아크릴로일-4'-아밀톨란, 4-아크릴로일-4'-(3,4-디플루오로페닐)비시클로헥실, 4-(2-아크릴로일옥시에틸)벤조산(4-아밀페닐), 4-(2-아크릴로일옥시에틸)벤조산(4-(4'-프로필시클로헥실)페닐) 등을 들 수 있다.
- [0243] 시판품으로서, LC-242 (BASF 사 제조) 등을 사용할 수 있다. 또, 일본 공개특허공보 2007-002208호, 일본 공개특허공보 2009-173893호, 일본 공개특허공보 2009-274984호, 일본 공개특허공보 2010-030979호, 일본 공개특허공보 2010-031223호, 일본 공개특허공보 2011-006360호 등에 개시되어 있는 화합물 등도 사용할 수 있다.
- [0244] 또, 상기에 예시한 단량체 이외에도, 아크릴로일기, 메타크릴로일기, 비닐기, 알릴기 등의 중합성 불포화기를 복수 개 갖는 다관능 단량체를 사용할 수 있다.
- [0245] 이와 같은 다관능 단량체로서는, 1,2-부탄디올디아크릴레이트, 1,3-부탄디올디아크릴레이트, 1,4-부탄디올디아크릴레이트, 네오펜탄디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트 등의 알칸디올디아크릴레이트류 ; 1,2-부탄디올디메타크릴레이트, 1,3-부탄디올디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올디메타크릴레이트, 네오펜탄디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트 등의 알칸디올디메타크릴레이트류 ; 에틸렌글리콜디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트류 ; 프로필렌글리콜디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디아크릴레이트 등의 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트류 ; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디메타크릴레이트 등의 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트류 ; 프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 테트라프로필렌글리콜디메타크릴레이트 등의 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트류 ; 에틸렌글리콜비닐에테르, 디에틸렌글리콜비닐에테르, 트리에틸렌글리콜비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜비닐에테르 등의 폴리에틸렌글리콜비닐에테르류 ; 에틸렌글리콜디알릴에테르, 디에틸렌글리콜디알릴에테르, 트리에틸렌글리콜디알릴에테르, 테트라에틸렌글리콜디알릴에테르 등의 폴리에틸렌글리콜디알릴에테르류 ; 비스페놀 F 에톡시레이트디아크릴레이트 ; 비스페놀 F 에톡시레이트디메타크릴레이트 ; 비스페놀 A 에톡시레이트디아크릴레이트 ; 비스페놀 A 에톡시레이트디메타크릴레이트 ; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 ; 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 ; 트리메틸올프로판에톡시레이트트리아크릴레이트 ; 트리메틸올프로판에톡시레이트트리아크릴레이트 ;

릴레이트 ; 트리메틸올프로판포록시레이트트리메타크릴레이트 ; 이소시아누르산에톡시레이트트리아크릴레이트 ; 글리세롤에톡시레이트트리아크릴레이트 ; 글리세롤프로포록시레이트트리아크릴레이트 ; 펜타에리트리톨에톡시레이트테트라아크릴레이트 ; 디트리메틸올프로판에톡시레이트테트라아크릴레이트 ; 디펜타에리트리톨에톡시레이트헥사아크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0246] 본 발명의 중합성 화합물, 및 필요에 따라 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체 등의 (공) 중합은 적당한 중합 개시제의 존재하에 실시할 수 있다. 중합 개시제의 사용 비율로서는, 상기 중합성 조성물 중의 중합성 화합물에 대한 배합 비율과 동일해도 된다.
- [0247] 본 발명의 고분자가 본 발명의 중합성 화합물과, 그 밖의 공중합 가능한 단량체와의 공중합체인 경우, 본 발명의 중합성 화합물 단위의 함유량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 전체 구성 단위에 대해 50 중량% 이상이 바람직하고, 70 중량% 이상이 보다 바람직하다. 이러한 범위에 있으면, 고분자의 유리 전이 온도 (T_g) 가 높고, 높은 막 경도가 얻어지기 때문에 바람직하다.
- [0248] 상기 (1) 의 고분자는, 보다 구체적으로는, (A) 적당한 중합 개시제의 존재하, 상기 중합성 화합물, 및 필요에 따라 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체 등과의 (공) 중합을 적당한 유기 용매 중에서 중합 반응을 실시한 후, 목적으로 하는 고분자를 단리하고, 얻어지는 고분자를 적당한 유기 용매에 용해하여 용액을 조제하고, 이 용액을 적당한 기관 상에 도포하여 얻어진 도포막을 건조 후, 원하는 바에 따라 가열함으로써 얻는 방법, (B) 상기 중합성 화합물, 및 필요에 따라 사용되는 다른 공중합 가능한 단량체 등을 중합 개시제와 함께 유기 용매에 용해한 용액을, 공지된 도포법에 의해 기관 상에 도포한 후, 탈용매하고, 이어서 가열 또는 활성 에너지선을 조사함으로써 중합 반응을 실시하는 방법 등에 의해 바람직하게 제조할 수 있다.
- [0249] 사용하는 중합 개시제로서는, 상기 중합성 조성물의 성분으로서 예시한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0250] 상기 (A) 의 중합 반응에 사용하는 유기 용매로서는 불활성인 것이면, 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등의 방향족 탄화수소 ; 시클로헥사논, 시클로펜타논, 메틸에틸케톤 등의 케톤류 ; 아세트산부틸, 아세트산아밀 등의 아세트산에스테르류 ; 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 할로젠화 탄화수소류 ; 시클로펜틸메틸에테르, 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란 등의 에테르류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 취급성이 우수한 관점에서, 비점이 60 ~ 250 °C 인 것이 바람직하고, 60 ~ 150 °C 인 것이 보다 바람직하다.
- [0251] (A) 의 방법에 있어서의, 고분자를 용해하기 위한 유기 용매, 및, (B) 의 방법에서 사용하는 유기 용매로서는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제 ; 아세트산부틸, 아세트산아밀 등의 에스테르계 용제 ; 디클로로메탄, 클로로포름, 디클로로에탄 등의 할로젠화 탄화수소계 용제 ; 테트라하이드로푸란, 테트라하이드로피란, 1,2-디메톡시에탄, 1,4-디옥산, 시클로펜틸메틸에테르, 1,3-디옥소란 등의 에테르계 용제 ; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, γ-부티로락톤, N-메틸피롤리돈 등의 비프로톤성 극성 용제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 취급이 용이한 점에서, 용매의 비점이 60 ~ 200 °C 인 것이 바람직하다. 이들 용제는 단독으로도 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0252] 사용하는 기관으로서, 유기, 무기를 불문하고, 공지 관용의 재질인 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 유기 재료로서는 폴리시클로올레핀 [예를 들어, 제오넥스, 제오노아 (등록상표 ; 닛폰 제온사 제조), 아톤 (등록상표 ; JSR 사 제조), 및 아펠 (등록상표 ; 미츠이 화학사 제조)], 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리메타크릴산메틸, 폴리스티렌, 폴리염화비닐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 셀룰로오스, 3 아세트산셀룰로오스, 폴리에테르술폰 등을 들 수 있고, 무기 재료로서는 실리콘, 유리, 방해석 등을 들 수 있고, 그 중에서도 유기 재료가 바람직하다.
- [0253] 또, 사용하는 기관은 단층인 것이거나, 적층체이어도 된다.
- [0254] 기관으로서, 유기 재료가 바람직하고, 이 유기 재료를 필름으로 한 수지 필름이 더욱 바람직하다.
- [0255] (A) 의 방법에 있어서 고분자의 용액을 기관에 도포하는 방법, (B) 의 방법에 있어서 중합 반응용의 용액을 기관에 도포하는 방법으로서, 공지된 방법을 이용할 수 있고, 예를 들어 커튼 코팅법, 압출 코팅법, 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 바 코팅법, 스프레이 코팅법, 슬라이드 코팅법, 인쇄 코팅법 등을 들 수 있다.
- [0256] (2) 본 발명의 중합성 조성물을 중합하여 얻어지는 고분자
- [0257] 본 발명의 중합성 조성물을 중합함으로써, 본 발명의 고분자를 용이하게 얻을 수 있다. 본 발명에

있어서는, 중합 반응을 보다 효율적으로 실시하는 관점에서, 상기한 바와 같은 중합 개시제, 특히 광 중합 개시제를 포함하는 중합성 조성물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0258] 구체적으로는, 상기 (B) 의 방법, 즉, 본 발명의 중합성 조성물을, 기관 상에 도포하여, 중합시킴으로써, 본 발명의 고분자를 얻는 것이 바람직하다. 사용하는 기관으로서, 후술하는 광학 이방체의 제조에 사용되는 기관 등을 들 수 있다.
- [0259] 본 발명의 중합성 조성물을 기관 상에 도포하는 방법으로서, 바 코팅, 스핀 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 다이 코팅, 캡 코팅, 딥핑법 등의 공지 관용의 코팅법을 들 수 있다. 이 때, 도포성을 높이기 위해서, 본 발명의 중합성 조성물에 공지 관용의 유기 용매를 첨가해도 된다. 이 경우에는, 본 발명의 중합성 조성물을 기관 상에 도포 후, 자연 건조, 가열 건조, 감압 건조, 감압 가열 건조 등으로 유기 용매를 제거하는 것이 바람직하다.
- [0260] 본 발명의 중합성 화합물 또는 중합성 조성물을 중합시키는 방법으로서, 활성 에너지선을 조사하는 방법이나 열중합법 등을 들 수 있지만, 가열을 필요로 하지 않고, 실온에서 반응이 진행되는 점에서 활성 에너지선을 조사하는 방법이 바람직하다. 그 중에서도, 조각이 간편한 점에서, 자외선 등의 광을 조사하는 방법이 바람직하다.
- [0261] 조사시의 온도는 30 °C 이하로 하는 것이 바람직하다. 광 조사 강도는, 통상적으로, 1 W/m² ~ 10 kW/m² 의 범위, 바람직하게는 5 W/m² ~ 2 kW/m² 의 범위이다.
- [0262] 본 발명의 중합성 화합물 또는 중합성 조성물을 중합시켜 얻어지는 고분자는 기관으로부터 박리하여 단체로 사용할 수도, 기관으로부터 박리하지 않고 그대로 광학 필름의 유기 재료 등으로서 사용할 수도 있다.
- [0263] 이상과 같이 하여 얻어지는 본 발명의 고분자의 수평균 분자량은 바람직하게는 500 ~ 500,000, 더욱 바람직하게는 5,000 ~ 300,000 이다. 그 수평균 분자량이 이러한 범위에 있으면, 높은 막경도가 얻어지고, 취급성도 우수하기 때문에 바람직하다. 고분자의 수평균 분자량은, 단분산의 폴리스티렌을 표준 시료로 하여, 테트라하이드로푸란을 용리액으로서 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정할 수 있다.
- [0264] 본 발명의 고분자는 가교점이 분자 내에서 균일하게 존재한다고 추정되며, 가교 효율이 높고, 경도가 우수하다.
- [0265] 본 발명의 고분자에 의하면, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한, 성능면에서 만족스러운 광학 필름을 저비용으로 얻을 수 있다.
- [0266] 4) 광학 이방체
- [0267] 본 발명의 광학 이방체는 본 발명의 고분자를 구성 재료로 한다.
- [0268] 본 발명의 광학 이방체는, 예를 들어, 기관 상에 배향막을 형성하고, 그 배향막 상에, 추가로 본 발명의 고분자로 이루어지는 액정층을 형성함으로써, 얻을 수 있다.
- [0269] 배향막은 유기 반도체 화합물을 면 내에서 일방향으로 배향 규제하기 위해서 기관의 표면에 형성된다.
- [0270] 배향막은 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에스테르, 폴리아릴레이트, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드 등의 폴리머를 함유하는 용액 (배향막용 조성물) 을 기관 상에 막형상으로 도포하여, 건조시키고, 그리고 일방향으로 러빙 처리 등함으로써, 얻을 수 있다.
- [0271] 배향막의 두께는 0.001 ~ 5 μm 인 것이 바람직하고, 0.001 ~ 1 μm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0272] 본 발명에 있어서, 배향막 혹은 기관에 러빙 처리를 실시할 수 있다. 러빙 처리의 방법은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 나일론 등의 합성 섬유, 목면 등의 천연 섬유로 이루어지는 천이나 펠트를 휘감은 롤로 일정 방향으로 배향막을 문지르는 방법을 들 수 있다. 러빙 처리했을 때에 발생하는 미분말 (이물질) 을 제거하여 배향막의 표면을 청정한 상태로 하기 위해서, 러빙 처리 후에 배향막을 이소프로필알코올 등에 의해 세정하는 것이 바람직하다.
- [0273] 또, 러빙 처리하는 방법 이외에, 배향막의 표면에 편광 자외선을 조사하는 방법에 의해서도, 배향막에 콜레스테릭 규칙성을 갖는 콜레스테릭 액정층을 면 내에서 일방향으로 배향 규제하는 기능을 갖게 할 수 있다.
- [0274] 본 발명에 있어서, 배향막 상에 본 발명의 고분자로 이루어지는 액정층을 형성하는 방법으로서, 상기 본 발명의 고분자의 항에서 기재한 것과 동일한 방법을 들 수 있다.

[0275] 본 발명의 광학 이방체는 본 발명의 고분자를 구성 재료로 하고 있으므로, 저비용으로 제조 가능하고, 또한, 넓은 파장역에 있어서 균일한 편광 변환이 가능한, 성능면에서도 우수한 것이다.

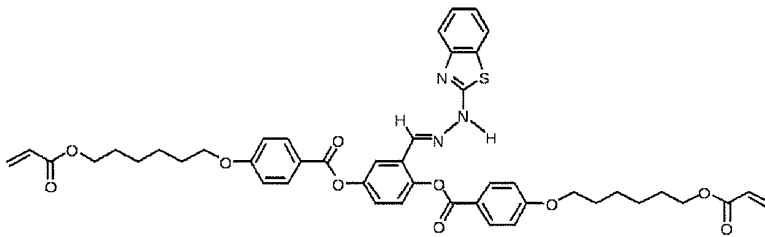
[0276] 본 발명의 광학 이방체로서는, 위상차판, 액정 표시 소자용 배향막, 편광판, 시야각 확대판, 컬러 필터, 로우패스 필터, 광 편광 프리즘, 각종 광 필터 등을 들 수 있다.

[0277] 실시예

[0278] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시예에 의해 전혀 제한되는 것은 아니다.

[0279] (실시예 1) 화합물 1 의 합성

[0280] [화학식 26]

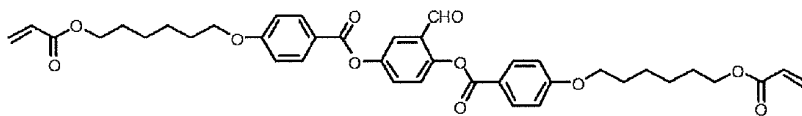


화합물 1

[0281]

[0282] <단계 1 : 중간체 A 의 합성>

[0283] [화학식 27]



중간체 A

[0284]

[0285] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 20 g (144.8 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 105.8 g (362.0 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 5.3 g (43.4 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 200 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드염산염 (이하, 「WSC」라고 약기한다.) 83.3 g (434.4 mmol) 을 첨가하여 25 ℃ 에서 12 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 1.5 리터에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시켜, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하고, 백색 고체로서 중간체 A 를 75 g 얻었다 (수율 : 75.4 %).

[0286] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 10.20 (s, 1H), 8.18-8.12 (m, 4H), 7.78 (d, 1H, $J=2.8\text{ Hz}$), 7.52 (dd, 1H, $J=2.8\text{ Hz}$, 8.7 Hz), 7.38 (d, 1H, $J=8.7\text{ Hz}$), 7.00-6.96 (m, 4H), 6.40 (dd, 2H, $J=1.4\text{ Hz}$, 17.4 Hz), 6.12 (dd, 2H, $J=10.6\text{ Hz}$, 17.4 Hz), 5.82 (dd, 2H, $J=1.4\text{ Hz}$, 10.6 Hz), 4.18 (t, 4H, $J=6.4\text{ Hz}$), 4.08-4.04 (m, 4H), 1.88-1.81 (m, 4H), 1.76-1.69 (m, 4H), 1.58-1.42 (m, 8H)

[0287]

[0288] <단계 2 : 화합물 1 의 합성>

[0289] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 A 10.5 g (15.3 mmol), 2-하이드라지노벤조티아졸 3.0 g (18.3 mmol), 및 테트라하이드로푸란 (THF) 80 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, (\pm)-10-카파술폰산 18 mg (0.08 mmol) 을 첨가하여 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 10 % 탄산수소나트륨 수용액 800 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 100 ml 로 2 회 추출했다.

아세트산에틸층을 모아서, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 1 을 8.0 g 얻었다 (수율 : 62.7 %).

[0290] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$, 매스 스펙트럼으로 동정했다.

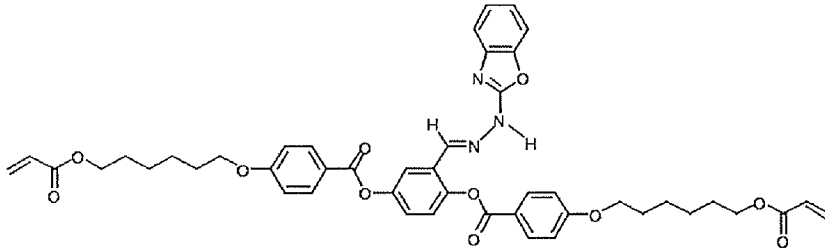
$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 12.30 (br, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.17-8.12 (m, 4H), 7.76 (d, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$), 7.68 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.45-7.39 (m, 3H), 7.28 (t, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.18-7.14 (m, 4H), 7.09 (t, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 6.33 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.18 (dd, 2H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.944 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 5.941 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.14-4.10 (m, 8H), 1.80-1.75 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.53-1.38 (m, 8H)

LCMS (APCI) : calcd for $\text{C}_{46}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_{10}\text{S}$: 833
[M⁺] ; Found : 833

[0291]

[0292] (실시예 2) 화합물 2 의 합성

[0293] [화학식 28]

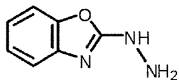


화합물 2

[0294]

[0295] <단계 1 : 중간체 B 의 합성>

[0296] [화학식 29]



중간체 B

[0297]

[0298] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 하이드라진 1 수화물 4.9 g (97.9 mmol), 및 에탄올 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액을 50 °C 까지 가온한 후, 에탄올에 용해시킨 2-클로로벤조옥사졸 3.0 g (19.54 mmol) 을 첨가하여 50 °C 에서 1 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 10 % 탄산수소나트륨 수용액 500 ml 에 투입하여, 클로로포름 200 ml 로 추출했다. 클로로포름층을 10 % 탄산수소나트륨 수용액 500 ml 로 세정하여, 클로로포름층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 클로로포름을 감압 증류 제거하여, 백색 고체로서 중간체 B 를 1.8 g 얻었다. 이것은 정제하지 않고 그대로 다음의 반응에 사용했다.

[0299] <단계 2 : 화합물 2 의 합성>

[0300] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 화합물 1 의 합성에 있어서의 단계 1 에서 합성한 중간체 A 15 g (21.8 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 B 4.89 g (32.8 mmol), 및 THF 100 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, (±)-10-카파술폰산 25.4 mg (0.11 mmol) 을 첨가하여, 25 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 10 % 탄산수소나트륨 수용액 800 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 150 ml 로 2 회 추출했다. 아세트산에틸층을 모아서, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 2 를 9.2 g 얻었다 (수율 : 51.6 %).

[0301] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼으로 동정했다.

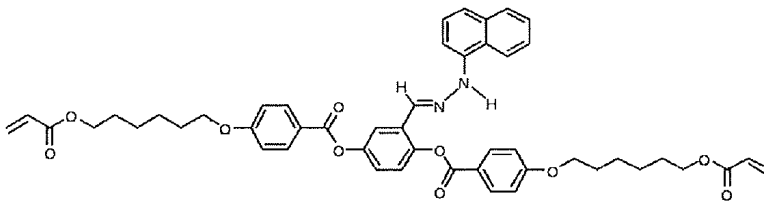
| ¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.20 (br, 1H), 8.28 (s, 1H), 8.17-8.12 (m, 4H), 7.82 (br, 1H), 7.46-7.40 (m, 3H), 7.32 (br, 1H), 7.20-7.14 (m, 5H), 7.08 (t, 1H, J=8.0Hz), 6.33 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.18 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.94 (d, 2H, J=10.5Hz), 4.14-4.10 (m, 8H), 1.80-1.75 (m, 4H), 1.69-1.63 (m, 4H), 1.51-1.38 (m, 8H)

LCMS (APCI) : calcd for C₄₆H₄₇N₃O₁₁ : 817 [M⁺] ; Found : 817

[0302]

[0303] (실시예 3) 화합물 3 의 합성

[0304] [화학식 30]



화합물 3

[0305]

[0306] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 화합물 1 의 합성에 있어서의 단계 1 에서 합성한 중간체 A 2.00 g (2.91 mmol), 1-나프틸하이드라진염산염 850 mg (4.37 mmol), THF 30 ml 및 에탄올 10 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액을 50 °C 로 가온하고, 동일 온도에서 1 시간 교반하여 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응액으로부터 로터리 이베퍼레이터로 용매를 감압 증류 제거하여, 적갈색 고체를 얻었다. 이 적갈색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해 정제하여, 등색 고체로서 화합물 3 을 1.04 g 얻었다 (수율 : 43.0 %).

[0307] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼으로 동정했다.

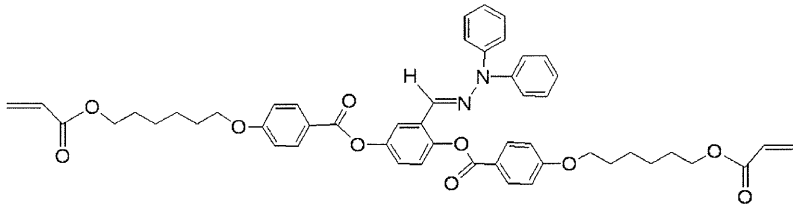
¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.35 (s, 1H), 8.20 (d, 2H, J=7.0Hz), 8.18 (d, 2H, J=7.0Hz), 7.95-7.96 (m, 2H), 7.79 (t, 2H, J=7.3Hz), 7.32-7.53 (m, 5H), 7.17-7.24 (m, 2H), 7.00 (d, 2H, J=7.0Hz), 7.98 (d, 2H, J=7.0Hz), 6.41 (dd, 2H, J=0.9Hz, 17.4Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.4Hz), 5.82 (dd, 2H, J=0.9Hz, 10.5Hz), 4.19 (t, 4H, J=6.6Hz), 4.05-4.08 (m, 4H), 1.79-1.89 (m, 4H), 1.65-1.77 (m, 4H), 1.46-1.59 (m, 8H)

LCMS (APCI) : calcd for C₄₉H₅₀N₂O₁₀ : 826 [M⁺] ; Found : 826

[0308]

[0309] (실시예 4) 화합물 4 의 합성

[0310] [화학식 31]



화합물 4

[0311]

[0312] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 화합물 1 합성의 단계 1 에서 합성한 중간체 A 1.50 g (2.18 mmol), 1,1-디페닐하이드라진 578 mg (2.62 mmol), THF 5 ml, 및 에탄올 10 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 그 후, 50 °C 에서 3.5 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 반응액을 물 50 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 100 ml 로 추출했다. 얻어진 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 4 를 1.43 g 얻었다 (수율 : 76.9 %).

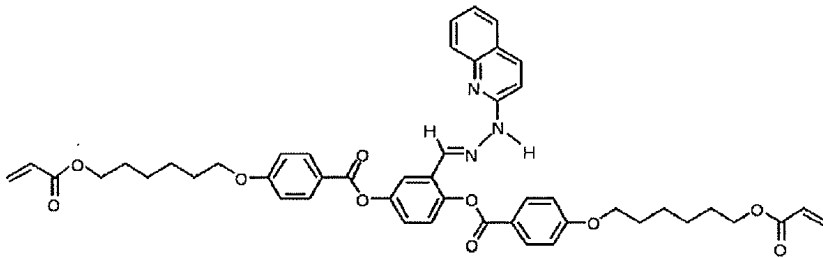
[0313] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

| ¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.18 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.7 Hz), 7.82 (d, 2H, J=8.7 Hz), 7.21-7.29 (m, 6H), 7.10-7.15 (m, 5H), 7.05 (t, 2H, J=7.3 Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.2 Hz), 6.88 (d, 2H, J=9.2 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.8 Hz, 17.4 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz), 5.82 (dd, 2H, J=1.8 Hz, 10.5 Hz), 4.20 (t, 2H, J=6.4 Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.4 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.4 Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.4 Hz), 1.82-1.92 (m, 4H), 1.70-1.79 (m, 4H), 1.44-1.61 (m, 8H)

[0314]

[0315] (실시예 5) 화합물 5 의 합성

[0316] [화학식 32]



화합물 5

[0317]

[0318] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 화합물 1 합성의 단계 1 에서 합성한 중간체 A 1.50 g (2.18 mmol), 2-하이드라지노퀴놀린 417 mg (2.62 mmol), THF 5 ml, 및 에탄올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 50 °C 에서 2.5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 로터리 이배퍼레이터로 용매를 감압 증류 제거하여, 등색 고체를 얻었다. 이 등색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 황색 고체로서 화합물 5 를 1.31 g 얻었다 (수율 : 72.6 %).

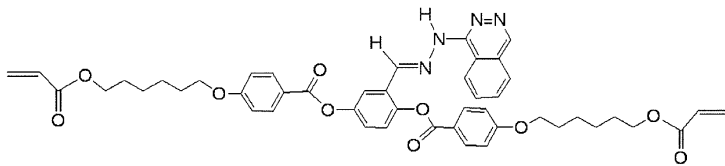
[0319] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 11.5 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 8.16 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.13 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.05 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.91 (d, 1H, J=2.5 Hz), 7.75 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.53-7.59 (m, 3H), 7.40 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.33 (ddd, 1H, J=2.0 Hz, 6.0 Hz, 8.0 Hz), 7.40 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.17 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.14 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.33 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 17.3 Hz), 6.19 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.3 Hz), 5.94 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 10.5 Hz), 4.09-4.14 (m, 8H), 1.75-1.81 (m, 4H), 1.63-1.69 (m, 4H), 1.38-1.51 (m, 8H)

[0320]

[0321] (실시예 6) 화합물 6 의 합성

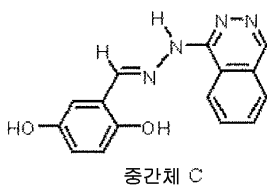
[0322] [화학식 33]



[0323]

[0324] <단계 1 : 중간체 C 의 합성>

[0325] [화학식 34]



[0326]

[0327] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 394 mg (2.85 mmol), 1-하이드라지노프탈라진염산염 562 mg (2.86 mmol), (±)-10-카프사술포산 65 mg (0.28 mmol), 및 에탄올 20 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 에탄올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 C 를 610 mg 얻었다 (수율 : 76.4 %).

[0328] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 14.486 (br, 1H), 14.150 (br, 1H), 9.77 (s, 1H), 9.30 (s, 1H), 9.20 (d, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 9.06 (s, 1H), 8.27-8.14 (m, 3H), 7.76 (d, 1H, $J=2.5\text{ Hz}$), 6.89 (dd, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz), 6.84 (d, 1H, $J=8.5\text{ Hz}$)

[0329]

[0330] <단계 2 : 화합물 6 의 합성>

[0331] 온도를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 C 600 mg (2.14 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.56 g (5.35 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 39 mg (0.32 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 40 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.23 g (6.42 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 15 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 황색 고체로서 중합성 화합물 6 을 1.08 g 얻었다 (수율 : 60.9 %).

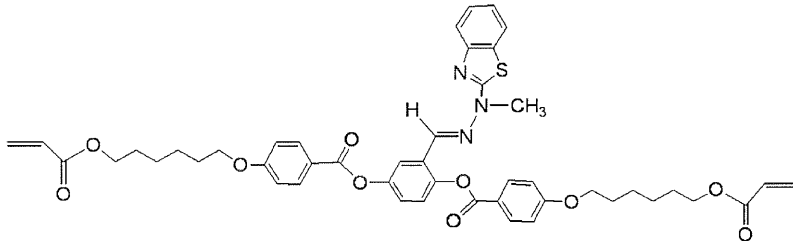
[0332] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 10.56 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.34 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 8.21 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.19 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.01 (d, 1H, $J=2.5\text{ Hz}$), 7.85 (s, 1H), 7.66 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz), 7.62 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz), 7.51 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.32 (dd, 1H, $J=2.5\text{ Hz}$, 8.5 Hz), 7.28 (d, 1H, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.00 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.99 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.41 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.13 (dd, 2H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.20 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.19 (t, 2H, $J=7.0\text{ Hz}$), 4.08 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.07 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 1.83-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.45-1.59 (m, 8H)

[0333]

[0334] (실시예 7) 화합물 7 의 합성

[0335] [화학식 35]

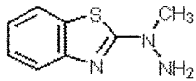


화합물 7

[0336]

[0337] <단계 1 : 중간체 D 의 합성>

[0338] [화학식 36]



중간체 D

[0339]

[0340] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 1.00 g (6.05 mmol) 및 THF 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 헥사메틸디실라잔리튬 (26 % THF 용액) 4.5 ml (7.26 mmol) 를 천천히 적하했다. 전체 내용물을 0 °C 에서 30 분 교반한 후, 이 용액에, 요오드화메틸 0.46 ml (7.26 mmol) 를 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 100 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 70 : 30 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 중간체 D 를 693 mg 얻었다 (수율 : 63.9 %).

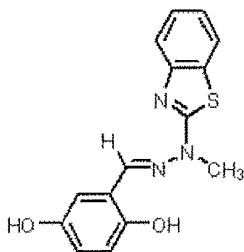
[0341] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.61 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.55 (dd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz), 7.29 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.08 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz), 4.31 (s, 2H), 3.45 (s, 3H)

[0342]

[0343] <단계 2 : 중간체 E 의 합성>

[0344] [화학식 37]



중간체 E

[0345]

[0346] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 380 mg (2.75 mmol), 중간체 D 493 mg (2.75 mmol), 및 1-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 1 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 담황색 고체로서 중간체 E 를 599 mg 얻었다 (수율 : 72.7 %).

[0347] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) : 9.42 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.84 (dd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.60 (dd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.38 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.19 (d, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$), 7.16 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 6.77 (d, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.70 (dd, 1H, $J=9.0\text{ Hz}$), 3.70 (s, 3H)

[0348]

[0349] <단계 3 : 화합물 7 의 합성>

[0350] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 E 500 mg (1.67 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.22 g (4.18 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 102 mg (835 μmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 960 mg (5.01 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 7 을 1.03 g 얻었다 (수율 : 72.4 %).

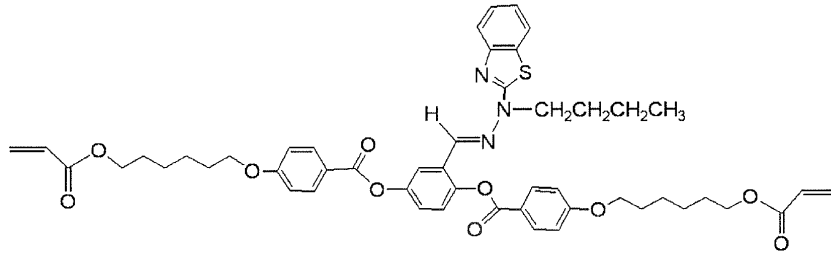
[0351] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 8.201 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.196 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.91 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.32 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.23-7.28 (m, 1H), 7.11-7.18 (m, 2H), 7.02 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.01 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.41 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.194 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.192 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.08 (t, 4H, $J=6.5\text{ Hz}$), 3.63 (s, 3H), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.59 (m, 8H)

[0352]

[0353] (실시예 8) 화합물 8 의 합성

[0354] [화학식 38]

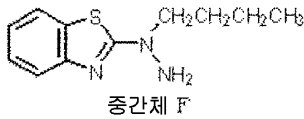


화합물 8

[0355]

[0356] <단계 1 : 중간체 F 의 합성>

[0357] [화학식 39]



중간체 F

[0358]

[0359] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 2.00 g (12.1 mmol), 및 N,N-디메틸 포름아미드 (DMF) 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 8.36 g (60.5 mmol), 및 1-요오도부탄 2.67 g (14.5 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 50 °C 에서 7 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 F 를 2.34 g 얻었다 (수율 : 87.4 %).

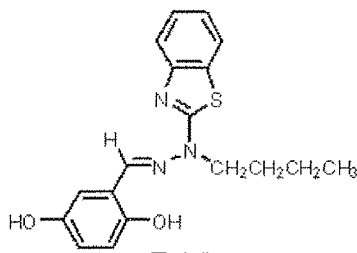
[0360] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.59 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.52 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.27 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 7.05 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 4.21 (s, 2H), 3.75 (t, 2H, J=7.3 Hz), 1.68-1.75 (m, 2H), 1.37-1.46 (m, 2H), 0.97 (t, 3H, J=7.3 Hz)

[0361]

[0362] <단계 2 : 중간체 G 의 합성>

[0363] [화학식 40]



중간체 G

[0364]

[0365] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 763 mg (5.52 mmol), 중간체 F 1.34 g (6.07 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 1.5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조

기로 건조시켜, 담황색 고체로서 중간체 G 를 1.76 g 얻었다 (수율 : 84.9 %).

[0366] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.39 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.83 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.60 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.33 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.18 (d, 1H, J=3.0 Hz), 7.16 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 6.76 (d, 1H, J=8.5 Hz), 6.70 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 8.5 Hz), 4.33 (t, 2H, J=7.5 Hz), 1.66 (tt, 2H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 1.39 (tq, 2H, J=7.5 Hz, 7.0 Hz), 0.95 (t, 3H, J=7.0 Hz)

[0367]

[0368] <단계 3 : 화합물 8 의 합성>

[0369] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 G 1.00 g (2.93 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 2.14 g (7.32 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 179 mg (1.47 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.69 g (8.79 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 18 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 8 을 2.11 g 얻었다 (수율 : 80.9 %).

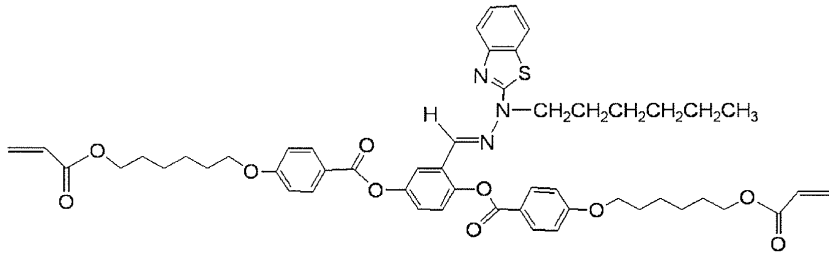
[0370] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.19 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.0 Hz), 7.76 (s, 1H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.25-7.32 (m, 3H), 7.12 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.01 (d, 4H, J=8.5 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.0 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.17-4.21 (m, 6H), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.84-1.91 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.61 (m, 10H), 1.19-1.28 (m, 2H), 0.77 (t, 3H, J=7.5 Hz)

[0371]

[0372] (실시예 9) 화합물 9 의 합성

[0373] [화학식 41]

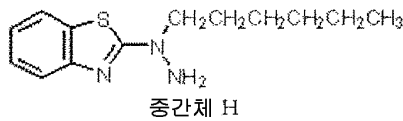


화합물 9

[0374]

[0375] <단계 1 : 중간체 H 의 합성>

[0376] [화학식 42]



중간체 H

[0377]

[0378] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조디아졸 2.00 g (12.1 mmol), 및 DMF 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 8.36 g (60.5 mmol), 및, 1-요오도헥산 3.08 g (14.5 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 50 ℃ 에서 7 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 ℃ 까지 냉각시킨 후, 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 H 를 2.10 g 얻었다 (수율 : 69.6 %).

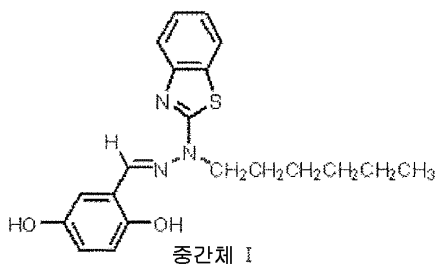
[0379] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.53 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.27 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz), 7.06 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz), 4.22 (s, 2H), 3.74 (t, 2H, J=7.5Hz), 1.69-1.76 (m, 2H), 1.29-1.42 (m, 6H), 0.89 (t, 3H, J=7.0Hz) .

[0380]

[0381] <단계 2 : 중간체 I 의 합성>

[0382] [화학식 43]



중간체 I

[0383]

[0384] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 504 mg (3.65 mmol), 중간체 H 1.00 g (4.01 mmol), 및 1-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 ℃ 에서 3 시간 교반했다. 반응

종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 담황색 고체로서 중간체 I 를 1.20 g 얻었다 (수율 : 88.8 %).

[0385] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.39 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.83 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.33 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.18 (d, 1H, J=3.0Hz), 7.16 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 6.76 (d, 1H, J=8.5Hz), 6.70 (dd, 1H, J=3.0Hz, 8.5Hz), 4.32 (t, 2H, J=7.0Hz), 1.64-1.70 (m, 2H), 1.25-1.39 (m, 6H), 0.86 (t, 3H, J=7.5Hz)

[0386]

[0387] <단계 3 : 화합물 9 의 합성>

[0388] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 I 1.20 g (3.24 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 2.37 g (8.10 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 198 mg (1.62 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.86 g (9.72 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 15 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 9 를 1.13 g 얻었다 (수율 : 37.9 %).

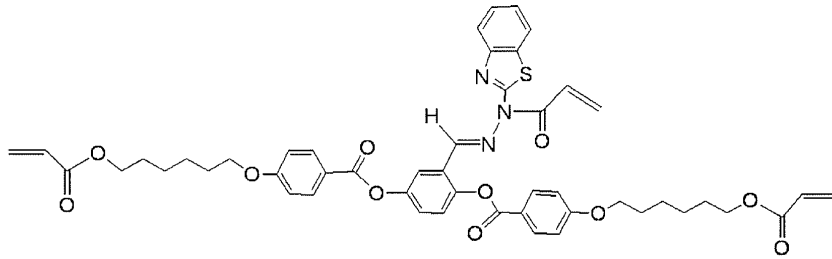
[0389] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.0Hz), 7.76 (s, 1H), 7.63 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.62 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.25-7.34 (m, 3H), 7.12 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.00 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.0Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.0Hz), 6.16-4.21 (m, 6H), 4.08 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.5Hz), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.63 (m, 10H), 1.07-1.21 (m, 6H), 0.79 (t, 3H, J=6.5Hz)

[0390]

[0391] (실시에 10) 화합물 10 의 합성

[0392] [화학식 44]



화합물 10

[0393]

[0394] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 실시예 1 에서 합성한 중합성 화합물 15.0 g (5.98 mmol), 및 THF 100 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 트리에틸아민 10.0 ml (71.7 mmol), 아크릴로일클로라이드 812 mg (8.97 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 2 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 중합성 화합물 10 을 1.21 g 얻었다 (수율 : 22.8 %).

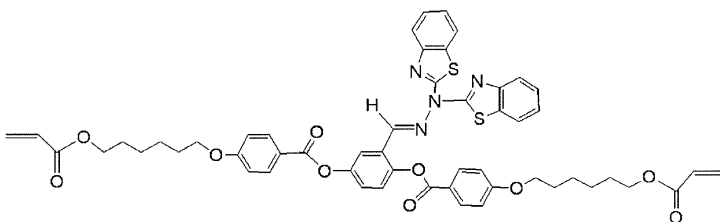
[0395] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 9.64 (s, 1H), 8.18 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.06 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.95 (s, 1H), 7.77-7.81 (m, 1H), 7.44 (dd, 1H, J=10.5, 17.0 Hz), 7.36-7.39 (m, 3H), 7.32 (ddd, 1H, J=1.5 Hz, 7.0 Hz, 7.5 Hz), 7.29 (ddd, 1H, J=1.5 Hz, 7.0 Hz, 7.0 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.0 Hz, 17.5 Hz), 5.95 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 5.82 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.0 Hz), 4.20 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.01 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.83-1.88 (m, 4H), 1.70-1.77 (m, 4H), 1.44-1.59 (m, 8H)

[0396]

[0397] (실시예 11) 화합물 11 의 합성

[0398] [화학식 45]

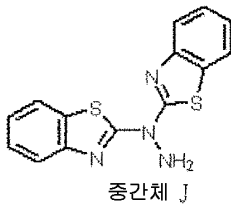


화합물 11

[0399]

[0400] <단계 1 : 중간체 J 의 합성>

[0401] [화학식 46]



[0402]

[0403] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 2.00 g (12.1 mmol), 및 THF 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 헥사메틸디실라잔리튬 (26 % THF 용액) 9.0 ml (14.52 mmol) 를, 0 °C 에서 천천히 적하했다. 전체 내용물을 0 °C 에서 30 분 교반한 후, 이 용액에 2-클로로벤조티아졸 2.46 g (14.52 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 중간체 J 를 1.02 mg 얻었다 (수율 : 28.3 %).

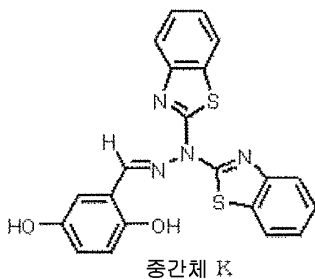
[0404] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 7.97 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.74 (d, 2H, J=8.0 Hz), 7.42 (dd, 2H, J=7.8 Hz, 8.0 Hz), 7.27 (dd, 2H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 6.55 (s, 2H)

[0405]

[0406] <단계 2 : 중간체 K 의 합성>

[0407] [화학식 47]



[0408]

[0409] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 394 mg (2.86 mmol), 중간체 J 1.02 mg (3.42 mmol), (±)-10-카파수폰산 65 mg (0.28 mmol), 및 1-프로판올 20 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 2.5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 담황색 고체로서 중간체 K 를 802 mg 얻었다 (수율 : 66.9 %).

[0410] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, THF- d_6 , TMS, δ ppm) : 8.39 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 6.31 (s, 1H), 6.19 (dd, 2H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 6.12 (dd, 2H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 5.71 (ddd, 2H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 5.59 (ddd, 2H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 5.47 (d, 1H, J=3.0Hz), 5.12 (dd, 1H, J=3.0Hz, 9.0Hz), 5.08 (d, 1H, J=9.0Hz)

[0411]

[0412] <단계 3 : 화합물 11 의 합성>

[0413] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 K 800 mg (1.91 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.4 g (4.78 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 117 mg (14.3 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.1 g (5.74 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 18 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 600 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 9 : 1 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 11 을 12.8 g 얻었다 (수율 : 68.8 %).

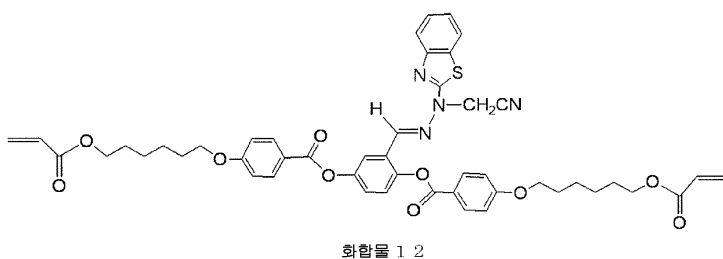
[0414] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, THF- d_6 , TMS, δ ppm) : 10.84 (s, 1H), 8.24 (d, 2H, J=9.2Hz), 8.17 (d, 2H, J=8.7Hz), 8.06 (s, 1H), 7.85 (d, 2H, J=7.9Hz), 7.44 (s, 2H), 7.39 (d, 2H, J=8.2Hz), 7.23-7.31 (m, 4H), 7.07 (d, 2H, J=9.2Hz), 7.06 (d, 2H, J=8.7Hz), 6.32 (d, 2H, J=17.4Hz), 6.10 (dd, 2H, J=10.1Hz, 17.4Hz), 5.77 (d, 2H, J=10.1Hz), 4.08-4.16 (m, 8H), 1.80-1.90 (m, 4H), 1.66-1.75 (m, 4H), 1.43-1.61 (m, 8H)

[0415]

[0416] (실시예 12) 화합물 12 의 합성

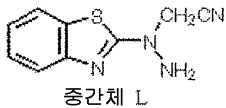
[0417] [화학식 48]



[0418]

[0419] <단계 1 : 중간체 L 의 합성>

[0420] [화학식 49]



[0421]

[0422] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 2.00 g (12.1 mmol), 및 DMF 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 8.36 g (60.5 mmol), 및 클로로아세트니트릴 959 mg (12.7 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 60 °C 에서 6 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 60 : 40 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 L 을 1.20 g 얻었다 (수율 : 48.6 %).

[0423] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼 데이터로 동정했다.

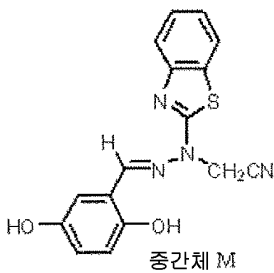
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.67 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.62 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.35 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.18 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 4.76 (s, 2H), 4.43 (s, 2H)
GCMS (EI-MS) calcd for C₉H₈N₄S : 204 [M⁺]
; Found m/z : 204

[0424]

<단계 2 : 중간체 M 의 합성>

[0425]

[0426] [화학식 50]



[0427]

[0428] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 395 mg (2.86 mmol), 중간체 L 700 mg (3.43 mmol), (±)-10-캄파솔론산 67.4 mg (0.29 mmol), 및 1-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 1 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 M 을 788 mg 얻었다 (수율 : 85.0 %).

[0429] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼 데이터로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.45 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.66 (d, 1H, J=8.2 Hz), 7.37 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 8.2 Hz), 7.21 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 7.17 (d, 1H, J=2.8 Hz), 6.76 (d, 1H, J=8.7 Hz), 6.71 (dd, 1H, J=2.8 Hz, 8.7 Hz), 5.55 (s, 2H)

LCMS (APCI) calcd for C₁₆H₁₂N₄O₂S : 324 [M⁺]; Found m/z : 324

[0430]

[0431] <단계 3 : 화합물 12 의 합성>

[0432]

온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 M 650 mg (2.00 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.46 g (5.00 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 122 mg (1.00 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.15 g (6.00 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 18 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 12 를 907 mg 얻었다 (수율 : 51.8 %).

[0433]

목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼 데이터로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.22 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.98 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, J=3.0 Hz), 7.64-7.68 (m, 2H), 7.35-7.38 (m, 2H), 7.33 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 9.0 Hz), 7.20 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.02 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.38 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 5.22 (s, 2H), 4.194 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.191 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.81-1.87 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.47-1.58 (m, 8H)

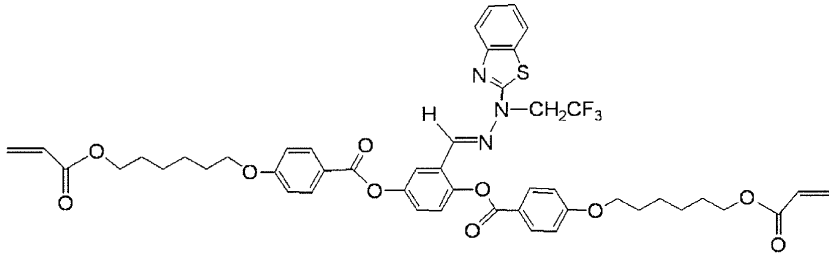
LCMS (APCI) calcd for C₄₈H₄₈N₄O₁₀S : 872 [M⁺]; Found m/z : 872

[0434]

[0435]

(실시예 13) 화합물 13 의 합성

[0436] [화학식 51]

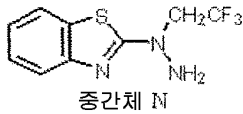


화합물 13

[0437]

[0438] <단계 1 : 중간체 N 의 합성>

[0439] [화학식 52]



중간체 N

[0440]

[0441] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 2.00 g (12.1 mmol), 및 DMF 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 8.36 g (60.5 mmol), 1,1,1-트리플루오로-2-요오도에탄 3.05 g (14.5 mmol) 을 첨가하여 50 °C 에서 6 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 N 을 1.83 g 얻었다 (수율 : 61.1 %).

[0442] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼 데이터로 동정했다.

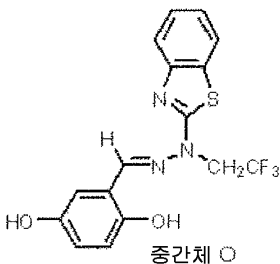
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.62 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.58 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.31 (dd, 1H, J=8.0Hz, 8.5Hz), 7.11 (dd, 1H, J=8.0Hz, 8.5Hz), 4.52 (s, 2H), 4.43 (d, 1H, J=8.5Hz), 4.40 (d, 1H, J=8.5Hz)

GCMS (EI-MS) calcd for C₁₆H₁₂F₃N₃O₂S : 367 [M⁺]; Found m/z : 367

[0443]

[0444] <단계 2 : 중간체 O 의 합성>

[0445] [화학식 53]



중간체 O

[0446]

[0447] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.02 g (7.40 mmol), 중간체 N 1.83 g (7.40 mmol), 및 1-프로판올 20 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응

종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 0 를 1.96 g 얻었다 (수율 : 71.9 %).

[0448] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼 데이터로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.43 (s, 1H), 9.00 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.90 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.67 (dd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz), 7.38 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.23 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz, 8.0Hz), 7.19 (d, 1H, J=3.0Hz), 6.77 (d, 1H, J=8.8Hz), 6.73 (dd, 1H, J=3.0Hz, 8.8Hz), 5.33 (d, 1H, J=9.0Hz), 5.29 (d, 1H, J=9.0Hz)

[0449]

[0450] <단계 3 : 화합물 13 의 합성>

[0451] 온도를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 0 1.85 g (4.85 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.54 g (12.1 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 296 mg (2.43 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 40 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.80 g (14.6 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 12 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 13 을 3.31 g 얻었다 (수율 : 74.5 %).

[0452] 목적물의 구조는 ¹H-NMR, 매스 스펙트럼 데이터로 동정했다.

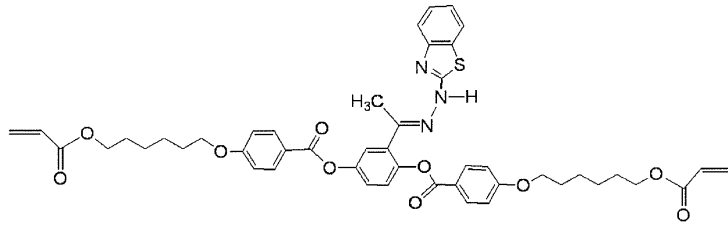
¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.17 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.01 (s, 1H), 7.89 (d, 1H, J=2.5Hz), 7.65-7.70 (m, 2H), 7.33-7.36 (m, 2H), 7.31 (dd, 1H, J=2.5Hz, 6.5Hz), 7.18 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.3Hz, 8.0Hz), 7.01 (d, 4H, J=9.0Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.0Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.0Hz, 10.5Hz), 4.92 (d, 1H, J=8.0Hz), 4.88 (d, 1H, J=8.0Hz), 4.19 (t, 4H, J=7.0Hz), 4.08 (t, 4H, J=6.5Hz), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.46-1.56 (m, 8H)

LCMS (APCI) calcd for C₄₈H₄₈F₃N₃O₁₀S : 915
[M⁺] ; Found m/z : 915

[0453]

[0454] (실시예 14) 화합물 14 의 합성

[0455] [화학식 54]

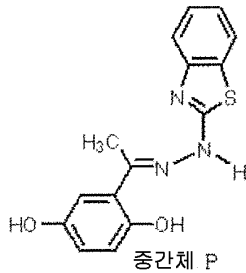


화합물 14

[0456]

[0457] <단계 1 : 중간체 P 의 합성>

[0458] [화학식 55]



중간체 P

[0459]

[0460] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시아세토펜 3.0 g (19.7 mmol), 2-하이드라지노벤조티아졸 3.91 g (23.7 mmol), 및 1-프로판올 50 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 9 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물/메탄올 = 2/1 (체적비) 의 혼합 용매에 투입하여, 석출된 고체를 여과 채취했다. 얻어진 고체를 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 P 를 2.33 g 얻었다 (수율 : 39.5 %).

[0461] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

] ¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 12.40-11.40 (br, 2H), 9.20-8.70 (br, 1H), 7.67 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.28 (dd, 1H, J=8.0 Hz, 8.0 Hz), 7.21-7.14 (br, 1H), 7.07 (dd, 1H, J=8.0 Hz, 8.0 Hz), 6.98 (s, 1H), 6.74 (s, 2H), 2.46 (s, 3H)

[0462]

[0463] <단계 2 : 화합물 14 의 합성>

[0464] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 중간체 P 1.50 g (5.01 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.66 g (12.5 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 184 mg (1.50 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.88 g (15.0 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 20 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 80 : 20 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 14 를 2.56 g 얻었다 (수율 : 60.3 %).

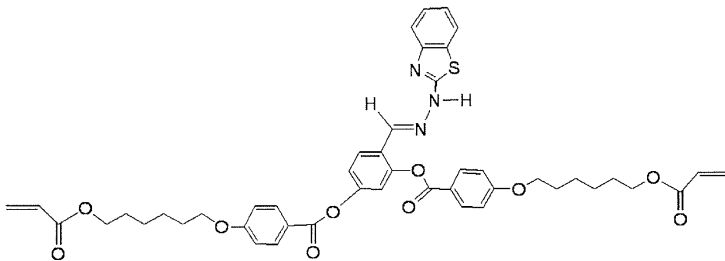
[0465] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.17 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.13 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.61 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.53 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.49 (dd, 1H, J=0.5Hz, 2.5Hz), 7.31-7.27 (m, 4H), 7.13 (t, 1H, J=8.0Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.93 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.410 (dd, 1H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.405 (dd, 1H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.10 (dd, 1H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 6.13 (dd, 1H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 1H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 5.82 (dd, 1H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.18 (t, 2H, J=6.5Hz), 6.04 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.00 (t, 2H, J=6.5Hz), 2.25 (s, 3H), 1.88-1.79 (m, 4H), 1.76-1.69 (m, 4H), 1.58-1.42 (m, 8H)

[0466]

[0467] (실시예 15) 화합물 15 의 합성

[0468] [화학식 56]

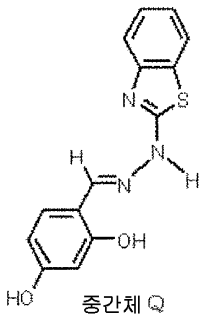


화합물 15

[0469]

[0470] <단계 1 : 중간체 Q 의 합성>

[0471] [화학식 57]



중간체 Q

[0472]

[0473] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,4-디하이드록시벤즈알데히드 10.0 g (72.4 mol), 및 에탄올 150 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 2-하이드라지노벤조티아졸 13.0 g (79.6 mol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 ℃ 에서 2 시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 흡인 여과에 의해 여과 채취했다. 여과물인 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기로 건조시켜, 담황색 고체로서 중간체 Q 를

13.0 g 얻었다 (수율 : 63.9 %).

[0474] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 12.00 (brs, 1H), 9.39 (s, 1H), 9.24 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.41 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.28 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz), 7.20 (d, 1H, $J=2.0\text{ Hz}$), 7.09 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz), 6.92 (dd, 1H, $J=2.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 6.79 (d, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$)

[0475]

[0476] <단계 2 : 화합물 15 의 합성>

[0477] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 Q 947 mg (3.32 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 2.42 g (8.29 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 203 mg (1.66 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 50 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.91 g (9.96 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 얻어진 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 15 를 1.6 g 얻었다 (수율 : 58.2 %).

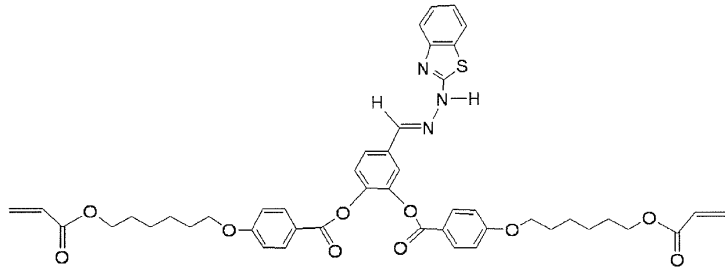
[0478] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 12.38 (brs, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.89 (d, 2H, $J=8.7\text{ Hz}$), 7.87 (d, 2H, $J=8.7\text{ Hz}$), 7.67-7.74 (m, 3H), 7.51 (d, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.41 (brs, 1H), 7.26 (dd, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$, 7.8 Hz), 7.07 (dd, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$, 7.8 Hz), 6.95 (d, 2H, $J=8.2\text{ Hz}$), 6.94 (d, 2H, $J=8.2\text{ Hz}$), 6.27 (dd, 2H, $J=1.4\text{ Hz}$, 17.4 Hz), 6.12 (dd, 2H, $J=10.1\text{ Hz}$, 17.4 Hz), 5.87 (dd, 2H, $J=1.4\text{ Hz}$, 10.1 Hz), 4.06 (t, 4H, $J=6.6\text{ Hz}$), 3.96-4.00 (m, 4H), 1.64-1.69 (m, 4H), 1.55-1.62 (m, 4H), 1.33-1.42 (m, 8H)

[0479]

[0480] (실시예 16) 화합물 16 의 합성

[0481] [화학식 58]

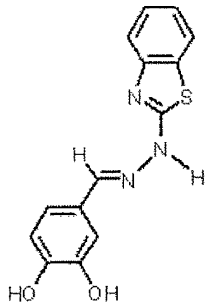


화합물 16

[0482]

[0483] <단계 1 : 중간체 R 의 합성>

[0484] [화학식 59]



중간체 R

[0485]

[0486] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 3,4-디하이드록시벤즈알데히드 10.0 g (72.4 mol), 및 에탄올 150 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 2-하이드라지노벤조티아졸 13.0 g (79.6 mol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 석출된 고체를 흡인 여과에 의해 여과 채취했다. 여과물인 고체를 에탄올로 세정한 후, 진공 건조기로 건조시켜, 담황색 고체로서 중간체 R 을 17.0 g 얻었다 (수율 : 81.2 %).

[0487] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 11.95 (brs, 1H), 10.58 (brs, 1H), 9.90 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 7.71 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.39 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.26-7.33 (m, 2H), 7.07 (dd, 1H, J=8.0Hz, 8.0Hz), 6.37 (dd, 1H, J=2.5Hz, 8.3Hz), 6.35 (d, 1H, J=2.5Hz)

[0488]

[0489] <단계 2 : 화합물 16 의 합성>

[0490] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 R 1.41 g (4.97 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.63 g (12.4 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 304 mg (2.49 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 60 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.56 g (14.9 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 15 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 얻어진 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중합성 화합물 16 을 3.21 g 얻었다 (수율 : 77.5 %).

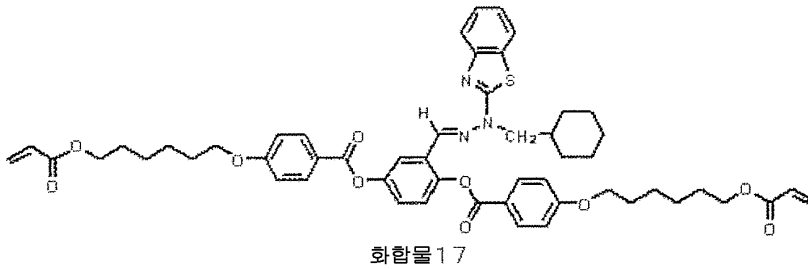
[0491] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) : 12.23 (brs, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.10 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 8.04 (d, 2H, $J=8.7$ Hz), 7.97 (d, 1H, $J=8.7$ Hz), 7.67 (d, 1H, $J=7.8$ Hz), 7.31-7.40 (m, 3H), 7.25 (dd, 1H, $J=7.8$ Hz, 7.8 Hz), 7.05-7.14 (m, 5H), 6.29 (dd, 2H, $J=1.4$ Hz, 17.4 Hz), 6.14 (dd, 2H, $J=10.6$ Hz, 17.4 Hz), 5.90 (dd, 2H, $J=1.4$ Hz, 10.6 Hz), 4.09-4.10 (m, 8H), 1.68-1.78 (m, 4H), 1.57-1.65 (m, 4H), 1.35-1.47 (m, 8H)

[0492]

[0493] (실시예 17) 화합물 17 의 합성

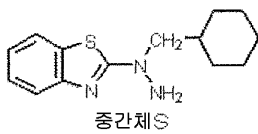
[0494] [화학식 60]



[0495]

[0496] <단계 1 : 중간체 S 의 합성>

[0497] [화학식 61]



[0498]

[0499] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol), 및 DMF 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 7.55 g (54.6 mmol), (브로모메틸)시클로헥산 3.86 g (21.8 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 9 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 S 를 2.36 g 얻었다 (수율 : 49.7 %).

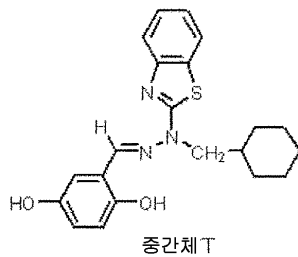
[0500] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.58 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.51 (d, 1H, J=8.1Hz), 7.26 (dd, 1H, J=7.0Hz, 8.1Hz), 7.04 (dd, 1H, J=7.0Hz, 8.0Hz), 4.24 (s, 2H), 3.59 (d, 2H, J=7.4Hz), 1.84-1.92 (m, 1H), 1.67-1.77 (m, 5H), 1.16-1.29 (m, 3H), 1.02-1.13 (m, 2H)

[0501]

[0502] <단계 2 : 중간체 T 의 합성>

[0503] [화학식 62]



[0504]

[0505] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.06 g (7.65 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 S 2.00 g (7.65 mmol), 및 1-프로판올 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액을 80 °C 에서 5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 T 를 2.00 g 얻었다 (수율 : 70.8 %).

[0506] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.33 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.79 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.55 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.28 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 7.15 (s, 1H), 7.11 (dd, 1H, J=7.5Hz, 7.8Hz), 6.72 (d, 1H, J=8.7Hz), 6.66 (d, 1H, J=8.7Hz), 4.17 (d, 2H, J=7.3Hz), 1.82-1.92 (m, 1H), 1.56-1.63 (m, 5H), 1.01-1.19 (m, 5H)

[0507]

[0508] <단계 3 : 화합물 17 의 합성>

[0509] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 T 2.00 g (5.42 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.83 g (13.1 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 320 mg (2.62 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 3.01 g (15.7 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 17 을 2.68 g 얻었다 (수율 : 55.0 %).

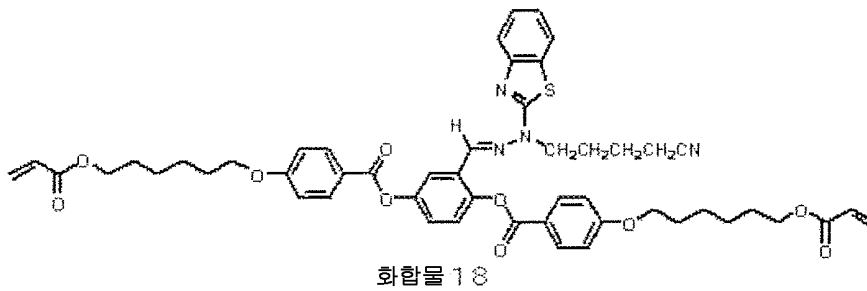
[0510] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=8.7 Hz)、8.18 (d, 2H, J=8.7 Hz)、7.89 (d, 1H, J=2.9 Hz)、7.76 (s, 1H)、7.61 (d, 2H, J=8.2 Hz)、7.24-7.30 (m, 3H)、7.11 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz)、7.00 (d, 4H, J=8.7 Hz)、6.41 (d, 2H, J=17.4 Hz)、6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.4 Hz)、5.82 (d, 2H, J=10.5 Hz)、4.19 (t, 4H, J=6.4 Hz)、4.04-4.08 (m, 6H)、1.82-1.89 (m, 4H)、1.70-1.77 (m, 5H)、1.48-1.59 (m, 13H)、0.96-1.03 (m, 5H)

[0511]

[0512] (실시예 18) 화합물 18 의 합성

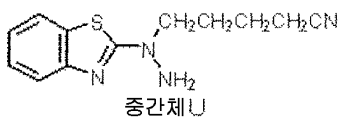
[0513] [화학식 63]



[0514]

[0515] <단계 1 : 중간체 U 의 합성>

[0516] [화학식 64]



[0517]

[0518] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 5.00 g (30.3 mmol), 및 DMF 100 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에 탄산칼륨 20.9 g (152 mmol), 5-브로모발레로니트릴 5.17 g (30.3 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 60 °C 에서 8 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 60 : 40 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 U 를 3.41 g 얻었다 (수율 : 45.7 %).

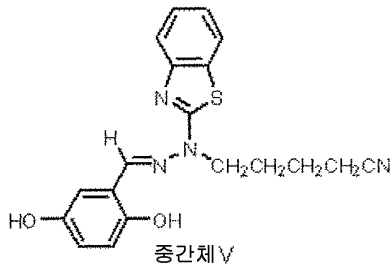
[0519] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.51 (d, 1H, J=8.1 Hz), 7.28 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 8.1 Hz), 7.07 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 7.8 Hz), 4.23 (s, 2H), 3.81 (t, 2H, J=6.9 Hz), 2.46 (t, 2H, J=7.1 Hz), 1.88-1.95 (m, 2H), 1.71-1.79 (m, 2H)

[0520]

[0521] <단계 2 : 중간체 V 의 합성>

[0522] [화학식 65]



[0523]

[0524] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.62 g (11.7 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 U 2.89 g (11.7 mmol), 및 1-프로판올 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액을 80 °C 에서 7 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 V 를 2.92 g 얻었다 (수율 : 68.2 %).

[0525] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.36 (s, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.81 (d, 1H, J=7.3 Hz), 7.57 (d, 1H, J=7.6 Hz), 7.30 (dd, 1H, J=7.6 Hz, 8.0 Hz), 7.14 (d, 1H, J=3.2 Hz), 7.13 (dd, 1H, J=7.3 Hz, 8.0 Hz), 6.73 (d, 1H, J=8.7 Hz), 6.67 (dd, 1H, J=3.2 Hz, 8.7 Hz), 4.34 (t, 2H, J=7.1 Hz), 2.57 (t, 2H, J=7.2 Hz), 1.72-1.79 (m, 2H), 1.59-1.66 (m, 2H)

[0526]

[0527] <단계 3 : 화합물 18 의 합성>

[0528] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 V 1.90 g (5.19 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.79 g (13.0 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 318 mg (2.60 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.98 g (15.6 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하

여, 백색 고체로서 화합물 18 을 1.92 g 얻었다 (수율 : 40.4 %).

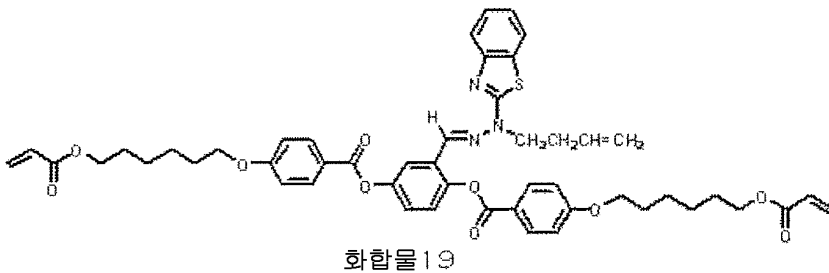
[0529] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.19 (d, 4H, J=8.2Hz), 7.88 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.61 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.60 (d, 1H, J=6.9Hz), 7.27-7.33 (m, 3H), 7.13 (dd, 1H, J=7.3Hz, 7.8Hz), 7.03 (d, 2H, J=8.7Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.2Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.4Hz, 17.4Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.4Hz), 5.82 (dd, 2H, J=1.4Hz, 10.5Hz), 4.27 (t, 2H, J=6.9Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.6Hz), 4.18 (t, 2H, J=6.6Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.0Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.4Hz), 2.30 (t, 2H, J=7.1Hz), 1.82-1.89 (m, 4H), 1.70-1.78 (m, 6H), 1.45-1.60 (m, 10H)

[0530]

[0531] (실시예 19) 화합물 19 의 합성

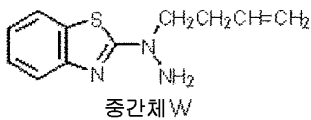
[0532] [화학식 66]



[0533]

[0534] <단계 1 : 중간체 W 의 합성>

[0535] [화학식 67]



[0536]

[0537] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol), 및 DMF 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 7.55 g (54.6 mmol), 4-브로모-1-부텐 2.94 g (21.8 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 4 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 W 를 1.44 g 얻었다 (수율 : 36.1 %).

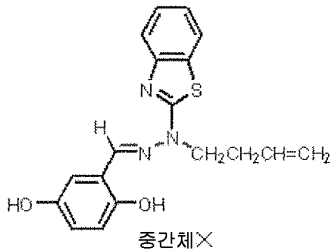
[0538] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.54 (d, 1H, J=7.5 Hz), 7.30 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 7.8 Hz), 7.07 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 5.89 (ddt, 1H, J=10.3 Hz, 17.0 Hz, 7.0 Hz), 5.18 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 5.09 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 10.3 Hz), 4.27 (s, 2H), 3.86 (t, 2H, J=7.0 Hz), 2.53 (dt, 2H, J=7.0 Hz, 7.0 Hz)

[0539]

[0540] <단계 2 : 중간체 X 의 합성>

[0541] [화학식 68]



[0542]

[0543] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 630 mg (4.56 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 W 1.00 g (4.56 mmol), 및 1-프로판올 15 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 6 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 X 를 760 mg 얻었다 (수율 : 49.1 %).

[0544] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 9.77 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.693 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.687 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.37 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 7.19 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.8 Hz), 6.94 (d, 1H, J=9.0 Hz), 6.83 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 9.0 Hz), 6.78 (d, 1H, J=3.0 Hz), 5.90 (ddt, 1H, J=10.3 Hz, 17.0 Hz, 7.5 Hz), 5.19 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 5.13 (dd, 1H, J=1.5 Hz, 10.3 Hz), 4.71 (s, 1H), 4.45 (t, 2H, J=7.5 Hz), 2.56 (dt, 2H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz)

[0545]

[0546] <단계 3 : 화합물 19 의 합성>

[0547] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 X 560 mg (1.65 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.21 g (4.13 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 100.8 mg (0.825 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 948 mg (4.95

mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 250 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 19 를 1.09 g 얻었다 (수율 : 74.4 %).

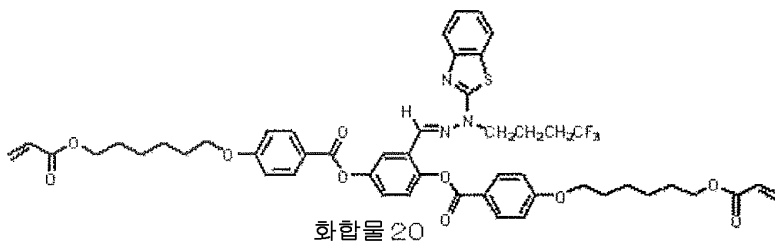
[0548] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.21 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.0Hz), 7.80 (s, 1H), 7.64 (d, 1H, J=7.3Hz), 7.63 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.28-7.33 (m, 3H), 7.13 (dd, 1H, J=7.3Hz, 7.8Hz), 7.01 (d, 4H, J=9.0Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 5.62-5.70 (m, 1H), 4.86-4.90 (m, 2H), 4.26 (t, 2H, J=7.0Hz), 4.20 (t, 4H, J=6.5Hz), 4.080 (t, 2H, J=6.0Hz), 4.076 (t, 2H, J=6.0Hz), 2.39 (dt, 2H, J=7.5Hz, 7.5Hz), 1.84-1.90 (m, 4H), 1.72-1.77 (m, 4H), 1.46-1.59 (m, 8H)

[0549]

[0550] (실시예 20) 화합물 20 의 합성

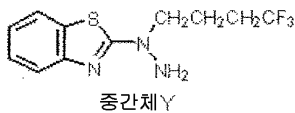
[0551] [화학식 69]



[0552]

[0553] <단계 1 : 중간체 Y 의 합성>

[0554] [화학식 70]



[0555]

[0556] 온도계를 구비한 4 구 반응기에 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 1.45 g (8.75 mmol), 및 DMF 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산칼륨 3.63 g (26.3 mmol), 1,1,1-트리플루오로-4-요오도부탄 2.50 g (10.5 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 8 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥

산 : 아세트산에틸 = 85 : 15 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 Y 를 961 mg 얻었다 (수율 : 39.9 %).

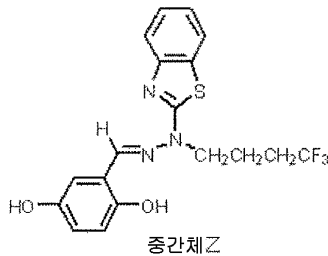
[0557] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.61 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.54 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.30 (dd, 1H, J=7.8Hz, 7.8Hz), 7.09 (dd, 1H, J=7.8Hz, 8.0Hz), 4.24 (s, 2H), 3.81 (t, 2H, J=7.0Hz), 2.16-2.26 (m, 2H), 1.99-2.05 (m, 2H)

[0558]

[0559] <단계 2 : 중간체 Z 의 합성>

[0560] [화학식 71]



[0561]

[0562] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 372 mg (2.69 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 Y 740 mg (2.69 mmol), 및 1-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 6 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 Z 를 916 mg 얻었다 (수율 : 86.1 %).

[0563] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.39 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 8.18 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, J=7.8Hz), 7.61 (d, 1H, J=8.1Hz), 7.35 (dd, 1H, J=7.3Hz, 8.1Hz), 7.16-7.19 (m, 2H), 6.76 (d, 1H, J=9.0Hz), 6.71 (dd, 1H, J=3.0Hz, 9.0Hz), 4.42 (t, 2H, J=7.5Hz), 2.40-2.50 (m, 2H), 1.88-1.97 (m, 2H)

[0564]

[0565] <단계 3 : 화합물 20 의 합성>

[0566] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 Z 575 mg (1.45 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.06 g (3.64 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 88.6 mg (0.73 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 10 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 834 mg (4.35 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 150 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 20 을 1.13 g 얻었다 (수율 : 82.6 %).

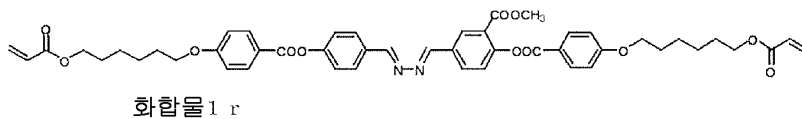
[0567] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DCI₃, TMS, δ ppm) : 8.20 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.18 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.90 (d, 1H, J=2.9 Hz), 7.75 (s, 1H), 7.62-7.66 (m, 2H), 7.27-7.34 (m, 3H), 7.15 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.01 (d, 4H, J=8.5 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.83 (d, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.28 (t, 2H, J=7.0 Hz), 4.194 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.191 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 2.01-2.12 (m, 2H), 1.83 (t, 6H), 1.71-1.77 (m, 4H) 1.45-1.59 (m, 8H)

[0568]

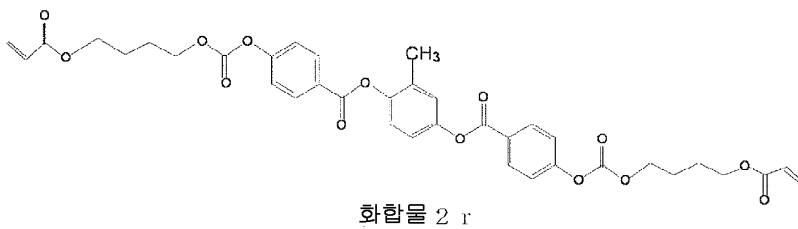
[0569] 실시예 1 ~ 20 에서 얻어진 화합물 1 ~ 20, 및, 하기에 나타내는 비교예 1 에서 사용하는 참고예 1 의 화합물 1r (닛폰 제온사 제조, K35), 비교예 2 에서 사용하는 참고예 2 의 화합물 2r (BASF 사 제조, LC242) 에 대해, 이하에 나타내는 방법으로 상전이 온도를 측정했다.

[0570] [화학식 72]



[0571]

[0572] [화학식 73]



[0573]

[0574] <상전이 온도의 측정 1>

[0575] 화합물 1 ~ 20, 화합물 1r 및 2r 을 각각 10 mg 계량하고, 고체 상태인 채로, 러빙 처리를 실시한 폴리이미드 배향막이 형성된 유리 기판 2 매에 끼웠다. 이 기판을 핫 플레이트 상에 올려놓고, 50 °C 에서 200 °C 까지 승온한 후, 다시 50 °C 까지 강온했다. 승온, 강온할 때의 조직 구조의 변화를 편향 광학 현미경 (니콘사 제조, ECLIPSE LV100POL 형) 으로 관찰했다.

[0576] 측정된 상전이 온도를 하기 표 1 에 나타낸다.

[0577] 표 1 중, 「C」는 Crystal, 「N」은 Nematic, 「I」는 Isotropic 를 각각 나타낸다. 여기서, Crystal 이란, 시험 화합물이 고상으로 있는 것을, Nematic 이란, 시험 화합물이 네마틱 액정상으로 있는 것을, Isotropic 이란, 시험 화합물이 등방성 액체상으로 있는 것을 각각 나타낸다.

[0578] 측정을 실시한 화합물 중, 화합물 12 와 화합물 15 는 승온 중에 열중합을 일으켜, 상전이 온도를 측정할 수 없었다. 또, 화합물 14 는 50 °C 까지 냉각시켜도, 네마틱 액정상 및 고상을 관찰할 수 없었다.

표 1

표 1

	중합성 화합물	상전이 온도		중합성 화합물	상전이 온도
실시예 1	화합물 1	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{102^{\circ}\text{C} \rightarrow 165^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[140^{\circ}\text{C}]{165^{\circ}\text{C}} I$	실시예 12	화합물 12	$C \xrightleftharpoons[열중합에 의해 불분명]{103^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[140^{\circ}\text{C}]{103^{\circ}\text{C}} I$
실시예 2	화합물 2	$C \xrightleftharpoons[113^{\circ}\text{C}]{150^{\circ}\text{C} \rightarrow 155^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[150^{\circ}\text{C}]{155^{\circ}\text{C}} I$	실시예 13	화합물 13	$C \xrightleftharpoons[146^{\circ}\text{C}]{170^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[146^{\circ}\text{C}]{170^{\circ}\text{C}} I$
실시예 3	화합물 3	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{119^{\circ}\text{C} \rightarrow 70^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[70^{\circ}\text{C}]{70^{\circ}\text{C}} I$	실시예 14	화합물 14	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하에 의해 불분명}]{70^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[70^{\circ}\text{C}]{70^{\circ}\text{C}} I$
실시예 4	화합물 4	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{85^{\circ}\text{C} \rightarrow 75^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[75^{\circ}\text{C}]{75^{\circ}\text{C}} I$	실시예 15	화합물 15	$C \xrightleftharpoons[열중합에 의해 불분명]{128^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[128^{\circ}\text{C}]{128^{\circ}\text{C}} I$
실시예 5	화합물 5	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{90^{\circ}\text{C} \rightarrow 112^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[111^{\circ}\text{C}]{112^{\circ}\text{C}} I$	실시예 16	화합물 16	$C \xrightleftharpoons[91^{\circ}\text{C}]{125^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[91^{\circ}\text{C}]{125^{\circ}\text{C}} I$
실시예 6	화합물 6	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{116^{\circ}\text{C} \rightarrow 127^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[120^{\circ}\text{C}]{127^{\circ}\text{C}} I$	실시예 17	화합물 17	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{120^{\circ}\text{C} \rightarrow 66^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[66^{\circ}\text{C}]{66^{\circ}\text{C}} I$
실시예 7	화합물 7	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{107^{\circ}\text{C} \rightarrow 94^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[94^{\circ}\text{C}]{94^{\circ}\text{C}} I$	실시예 18	화합물 18	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{115^{\circ}\text{C} \rightarrow 79^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[79^{\circ}\text{C}]{79^{\circ}\text{C}} I$
실시예 8	화합물 8	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{97^{\circ}\text{C} \rightarrow 77^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[77^{\circ}\text{C}]{77^{\circ}\text{C}} I$	실시예 19	화합물 19	$C \xrightleftharpoons[80^{\circ}\text{C}]{112^{\circ}\text{C} \rightarrow 87^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[87^{\circ}\text{C}]{87^{\circ}\text{C}} I$
실시예 9	화합물 9	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{83^{\circ}\text{C} \rightarrow 85^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[82^{\circ}\text{C}]{85^{\circ}\text{C}} I$	실시예 20	화합물 20	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{111^{\circ}\text{C} \rightarrow 58^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[58^{\circ}\text{C}]{58^{\circ}\text{C}} I$
실시예 10	화합물 10	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{138^{\circ}\text{C} \rightarrow 151^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[140^{\circ}\text{C}]{151^{\circ}\text{C}} I$	참고예 1	화합물 1r	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{80^{\circ}\text{C} \rightarrow 200^{\circ}\text{C 이상}} N \xrightleftharpoons[200^{\circ}\text{C 이상}]{200^{\circ}\text{C 이상}} I$
실시예 11	화합물 11	$C \xrightleftharpoons[112^{\circ}\text{C}]{160^{\circ}\text{C} \rightarrow 168^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[163^{\circ}\text{C}]{168^{\circ}\text{C}} I$	참고예 2	화합물 2r	$C \xrightleftharpoons[50^{\circ}\text{C이하}]{60^{\circ}\text{C} \rightarrow 123^{\circ}\text{C}} N \xrightleftharpoons[122^{\circ}\text{C}]{123^{\circ}\text{C}} I$

[0579]

[0580] (실시예 21 ~ 25)

[0581] 실시예 1 ~ 5 에서 얻어진 화합물 1 ~ 5 의 각각을 1 g, 광 중합 개시제로서, 이르가큐어 907 (BASF 사 제조) 을 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 (AGC 세이미 케미칼사 제조, 이하에서 동일하다.) 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을, 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 1 ~ 5 를 각각 얻었다.

[0582] (실시예 26 ~ 35, 실시예 43 ~ 44, 실시예 47, 비교예 1, 2)

[0583] 실시예 1 ~ 10 에서 얻어진 화합물 1 ~ 10, 실시예 17 ~ 18 에서 얻어진 화합물 17 ~ 18, 실시예 20 에서 얻어진 화합물 20, 참고예 1 의 화합물 1r, 및 참고예 2 의 화합물 2r 의 각각을 1 g, 광 중합 개시제로서, 아 데카오토마 N-1919 (ADEKA 사 제조, 이하에서 동일하다.) 를 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을, 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스 포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 6 ~ 15, 23 ~ 24, 27, 1r, 및 2r 을 각각 얻었다.

[0584] (실시예 36 ~ 41, 실시예 45)

[0585] 실시예 1 에서 얻어진 화합물 1 0.8 g 에, 실시예 11 ~ 16 에서 얻어진 화합물 11 ~ 16, 및 실시예 19 에서 얻어진 화합물 19 의 각각을 0.2 g 첨가하고, 광 중합 개시제로서 아 데카오토마 N-1919 를 30 mg, 계면 활성제 로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을, 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 16 ~ 21 및 25 를 각각 얻었다.

[0586] (실시예 42)

[0587] 실시예 13 에서 얻어진 화합물 13 0.33 g 에, 중합성 액정 화합물 LC242 (BASF 사 제조, 화합물 2r) 를 0.67 g 첨가하고, 광 중합 개시제로서 아 데카오토마 N-1919 를 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용 액 100 mg 을, 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저

블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 22 를 얻었다.

- [0588] (실시에 46)
- [0589] 실시예 19 에서 얻어진 화합물 19 0.5 g 에, 중합성 액정 화합물 LC242 (BASF 사 제조, 화합물 2r) 를 0.5 g 첨가하고, 광 중합 개시제로서 아데카옵토마 N-1919 를 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을, 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저 블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 26 을 얻었다.
- [0590] 얻어진 중합성 조성물 1 ~ 27, 및, 1r, 2r 에 대해, 하기의 방법으로 중합하여 고분자로 하고, 그 고분자에 대해, 위상차의 측정과 파장 분산의 평가를 실시했다.
- [0591] <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1>
- [0592] (i) 배향막을 갖는 투명 수지 기재의 제조
- [0593] 두께 100 μm 의, 지환식 올레핀 폴리머로 이루어지는 필름 (닛폰 세온사 제조, 상품명 : 제오노아 필름 ZF16-100) 의 양면을 코로나 방전 처리했다. 5 % 의 폴리비닐알코올의 수용액을 당해 필름의 편면에 #2 의 와이어 바를 사용하여 도포하고, 도포막을 건조시켜, 막두께 0.1 μm 의 배향막을 형성했다. 이어서, 당해 배향막을 러빙 처리하여, 배향막을 갖는 투명 수지 기재를 제조했다.
- [0594] (ii) 중합성 조성물에 의한 액정층의 형성
- [0595] 실시예 21 ~ 47, 비교예 1, 2 에 대해, 이하와 같이 하여 파장 분산 측정용의 시료를 제조했다.
- [0596] 얻어진 배향막을 갖는 투명 수지 기재의, 배향막을 갖는 면에, 중합성 조성물 6 ~ 27, 및, 1r, 2r 을, #4 의 와이어 바를 사용하여 도포했다. 도포막을, 하기 표 2, 표 3 에 나타내는 온도에서 30 초간 건조시킨 후, 표 2, 표 3 에 나타내는 온도에서 1 분간 배향 처리하여, 막두께 약 1.5 μm 의 액정층을 형성했다. 그 후, 액정층의 도포면측으로부터 2000 mJ/cm^2 의 자외선을 조사하여 중합시키고, 파장 분산 측정용의 시료로 했다. 여기서, 실시예 27 은 125 $^{\circ}\text{C}$ 에서 노광하고, 그 이외의 실시예는 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 노광했다.
- [0597] (iii) 위상차의 측정
- [0598] 얻어진 시료에 대해, 400 nm 내지 800 nm 간의 위상차를, 엘립소미터 (J. A. Woollam 사 제조 XLS-100 형) 를 사용하여 측정했다.
- [0599] (iv) 파장 분산의 평가
- [0600] 측정한 위상차를 사용하여 이하와 같이 산출되는 α , β 값으로부터 파장 분산을 평가했다.
- [0601] [수학식 1]
- [0602] $\alpha = (449.9 \text{ nm 에 있어서의 위상차}) / (548.5 \text{ nm 에 있어서의 위상차})$
- [0603] [수학식 2]
- [0604] $\beta = (650.2 \text{ nm 에 있어서의 위상차}) / (548.5 \text{ nm 에 있어서의 위상차})$
- [0605] 광대역성을 나타내는 이상적인 파장 분산성, 즉 역파장 분산성을 나타내는 경우, α 는 1 보다 작고, β 는 1 보다 크다. 플랫한 파장 분산을 가지고 있는 경우, α 와 β 는 동일한 정도의 값이 된다. 일반적인 통상 분산을 가지고 있는 경우, α 는 1 보다 크고, β 는 1 보다 작다.
- [0606] 즉, α 와 β 가 동일한 정도의 값이 되는 플랫한 파장 분산성이 바람직하고, α 가 1 보다 작고, β 가 1 보다 큰 역파장 분산성이 특히 바람직하다.
- [0607] 실시예 21 ~ 47, 비교예 1, 2 에서 사용한 중합성 조성물 1 ~ 27, 1r, 및 2r 중의, 중합성 화합물 1 의 종류 및 사용 비율 (%), 중합성 화합물 2 의 종류 및 사용 비율 (%), 중합성 조성물 1 ~ 27, 1r 및 2r 의 도포막의 건조 온도, 배향 처리 온도, 중합성 조성물 1 ~ 27, 1r 및 2r 을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막의 막두께 (μm), 파장 548.5 nm 에 있어서의 위상차 (Re), α , β 의 값을, 하기 표 2 및 표 3 에 정리하여 나타낸다.
- [0608] 또, 실시예 26, 실시예 29 및 비교예 2 의 중합성 조성물을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막 (액정층) 의 파장 분산을 도 1 ~ 3 에 나타낸다.

[0609] 도 1 ~ 3 중, 가로축은 측정 파장 (nm), 세로축은 위상차 (Re) 이다.

[0610] 또한, 중합성 조성물의 α , β 값은 계산 (시뮬레이션) 에 의해 구할 수 있다. 예를 들어, 비교예 1 의 경우, α 가 1.298, β 가 0.995 이며, 비교예 2 의 경우, α 가 1.260, β 가 0.943 이다.

표 2

	중합성 조성물	배향성 화합물	건조 온도 (°C)	배향 처리 온도 (°C)	α Re(450) / Re(550)	β Re(650) / Re(550)
실시예 21	1	화합물 1	110	23	0.902	1.012
실시예 22	2	화합물 2	158	125	1.011	0.999
실시예 23	3	화합물 3	125	65	0.905	0.976
실시예 24	4	화합물 4	90	65	1.005	0.985
실시예 25	5	화합물 5	100	23	0.914	1.026

[0611]

표 3

실시예	중합성 조성물	중합성 화합물 1		중합성 화합물 2		건조 온도 (°C)	배향 처리 온도 (°C)	Re (548.5nm)	α	β	막 두께 (μm)
		시용 화합물 비율 (%)	시용 화합물 비율 (%)	시용 화합물 비율 (%)	시용 화합물 비율 (%)						
실시예 26	6	화합물 1	100	—	—	110	23	129.59	0.902	1.012	1.350
실시예 27	7	화합물 2	100	—	—	158	125	126.04	1.011	0.999	1.478
실시예 28	8	화합물 3	100	—	—	125	65	149.70	0.905	0.976	1.421
실시예 29	9	화합물 4	100	—	—	90	65	131.02	1.005	0.985	1.565
실시예 30	10	화합물 5	100	—	—	100	23	163.78	0.914	1.026	1.574
실시예 31	11	화합물 6	100	—	—	135	23	127.53	0.047	1.075	1.588
실시예 32	12	화합물 7	100	—	—	110	23	164.16	0.949	0.982	1.588
실시예 33	13	화합물 8	100	—	—	110	23	146.90	0.946	1.002	1.577
실시예 34	14	화합물 9	100	—	—	100	23	151.10	0.932	1.004	1.434
실시예 35	15	화합물 10	100	—	—	145	50	147.13	1.011	0.988	1.481
실시예 36	16	화합물 1	80	화합물 11	20	110	23	137.07	0.947	0.986	1.373
실시예 37	17	화합물 1	80	화합물 12	20	110	23	139.14	0.923	0.997	1.577
실시예 38	18	화합물 1	80	화합물 13	20	110	23	163.04	0.931	1.018	1.485
실시예 39	19	화합물 1	80	화합물 14	20	110	23	150.59	0.928	0.983	1.580
실시예 40	20	화합물 1	80	화합물 15	20	110	23	139.15	0.979	0.981	1.493
실시예 41	21	화합물 1	80	화합물 16	20	110	23	139.29	0.974	0.985	1.526
실시예 42	22	화합물 13	33	화합물 2r	67	120	23	104.81	0.964	1.000	1.191
실시예 43	23	화합물 17	100	—	—	125	60	132.10	0.941	1.001	1.575
실시예 44	24	화합물 18	100	—	—	125	60	144.16	0.946	1.013	1.558
실시예 45	25	화합물 1	80	화합물 19	20	110	23	146.46	0.921	1.029	1.514
실시예 46	26	화합물 19	50	화합물 2r	50	100	23	181.45	1.029	0.999	1.436
실시예 47	27	화합물 20	100	—	—	120	50	109.51	0.947	0.972	1.470
비교예 1	1r	화합물 1r	100	—	—	90	23	355.97	1.193	0.918	1.509
비교예 2	2r	화합물 2r	100	—	—	80	23	222.90	1.086	0.970	1.479

[0612]

[0613] 표 2, 표 3 으로부터, 실시예 21 ~ 47 에서는, 얻어진 고분자는 광학 이방체인 것을 알 수 있다. 또, 실시예 21 ~ 30, 32 ~ 47 에서는, 얻어진 광학 이방체의 α 와 β 는 동일한 정도였다. 실시예 21, 25, 26,

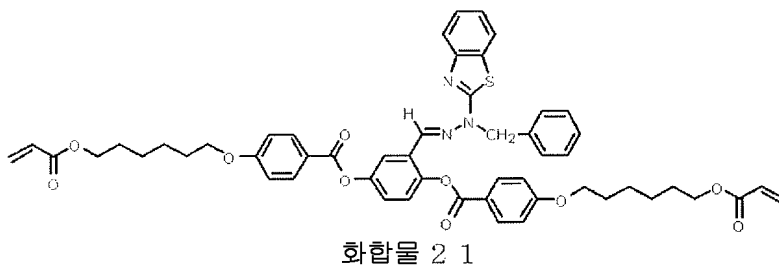
30, 33, 34, 38 및 43 ~ 45 의 광학 이방체에서는, α 가 1 보다 작고, 또한 β 가 1 보다 커서 특히 바람직한 것인 것을 알 수 있다.

[0614] 이에 대해, 비교예 1 및 비교예 2 에서는, 광학 이방체의 α 는 1 보다 상당히 크고, β 는 1 보다 작은 것이었다.

[0615] 또, 도 1 로부터, 실시예 26 의 중합성 조성물을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막은, 단과장측에 있어서의 위상차보다, 장과장측에 있어서의 위상차가 큰, 이른바 역과장 분산 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 또, 도 2 로부터, 실시예 29 의 중합성 조성물을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막은 역과장 분산에 가까운, 플랫한 과장 분산 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 한편, 도 3 으로부터, 비교예 2 의 중합성 조성물을 중합하여 얻어진 액정성 고분자막은, 단과장측에 있어서의 위상차가, 장과장측에 있어서의 위상차보다 큰, 통상적인 과장 분산 특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

[0616] (실시예 48) 화합물 21 의 합성

[0617] [화학식 74]



[0618]

[0619] <단계 1 : 중간체 a 의 합성>

[0620] [화학식 75]



[0621]

[0622] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 벤질하이드라진 2 염산염 2.0 g (10.3 mmol), 및 트리에틸아민 10 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 2-클로로벤조티아졸 3.48 g (20.5 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 30 분 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시킨 후, 포화 탄산수소나트륨 수용액 100 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 a 를 1.76 g 얻었다 (수율 : 66.9 %).

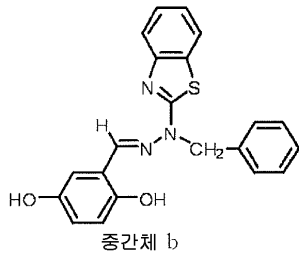
[0623] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.62 (dd, 1H, J=0.8 Hz, 7.7 Hz), 7.57 (d, 1H, J=8.1 Hz), 7.28-7.39 (m, 6H), 7.09 (ddd, 1H, J=1.1 Hz, 7.5 Hz, 7.7 Hz), 5.00 (s, 2H), 4.07 (s, 2H)

[0624]

[0625] <단계 2 : 중간체 b 의 합성>

[0626] [화학식 76]



[0627]

[0628] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 952 mg (6.89 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 a 1.76 g (6.89 mmol), 및 2-프로판올 15 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 80 ℃ 에서 1.5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 ℃ 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 2-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 b 를 1.60 g 얻었다 (수율 : 61.9 %).

[0629] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.20 (s, 1H)、8.90 (s, 1H)、7.99 (s, 1H)、7.85 (dd, 1H, J=0.9 Hz, 7.8 Hz)、7.56 (d, 1H, J=7.8 Hz)、7.29-7.34 (m, 3H)、7.22-7.26 (m, 3H)、7.15 (ddd, 1H, J=0.9 Hz, 7.3 Hz, 7.8 Hz) 7.12 (d, 1H, J=1.8 Hz)、6.63 (d, 2H, J=2.2 Hz)、5.59 (s, 2H)。

[0630]

[0631] <단계 3 : 화합물 21 의 합성>

[0632] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 b 1.60 g (4.26 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.11 g (10.7 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 260 mg (2.13 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 25 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.45 g (12.8 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 ℃ 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 21 을 1.78 g 얻었다 (수율 : 45.2 %).

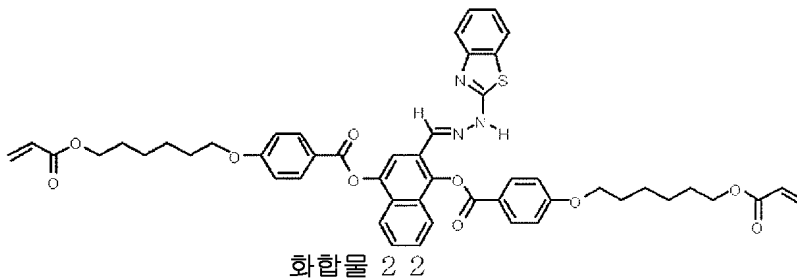
[0633] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.19 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.99 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.88 (d, 1H, J=2.5Hz), 7.71 (s, 1H), 7.67 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.64 (d, 1H, J=8.0Hz), 7.32 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.12-7.22 (m, 4H), 7.04-7.09 (m, 4H), 7.01 (d, 2H, J=9.0Hz), 7.00 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 5.49 (s, 2H), 4.20 (t, 2H, J=7.0Hz), 4.19 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.11 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5Hz), 1.81-1.94 (m, 4H), 1.70-1.78 (m, 4H), 1.45-1.62 (m, 8H)

[0634]

[0635] (실시예 49) 화합물 22 의 합성

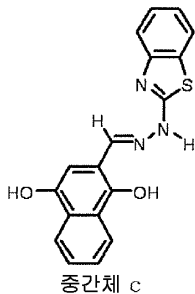
[0636] [화학식 77]



[0637]

[0638] <단계 1 : 중간체 c 의 합성>

[0639] [화학식 78]



[0640]

[0641] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 1,4-디하이드록시나프탈렌-2-카르보알데히드 1.00 g (5.31 mmol), 2-하이드라지노벤조티아졸 878 mg (5.31 mmol), 및 1-프로판올 20 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 6.5 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 c 를 1.63 g 얻었다 (수율 : 91.5 %).

[0642] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, THF- d_8 , TMS, δ ppm) :
 11.35 (s, 1H), 10.89 (brs, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.27-8.30 (m, 1H), 8.09-8.12 (m, 1H), 7.54 (d, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.42-7.45 (m, 2H), 7.15-7.22 (m, 2H), 7.01 (ddd, 1H, $J=1.4\text{ Hz}$, 7.1 Hz, 8.0 Hz) 6.64 (s, 1H)

[0643]

[0644] <단계 2 : 화합물 22 의 합성>

[0645] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 1 에서 합성한 중간체 c 1.50 g (4.47 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.27 g (11.2 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 273 mg (2.24 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.57 g (13.4 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 6 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 황색 고체로서 화합물 22 를 1.48 g 얻었다 (수율 : 37.5 %).

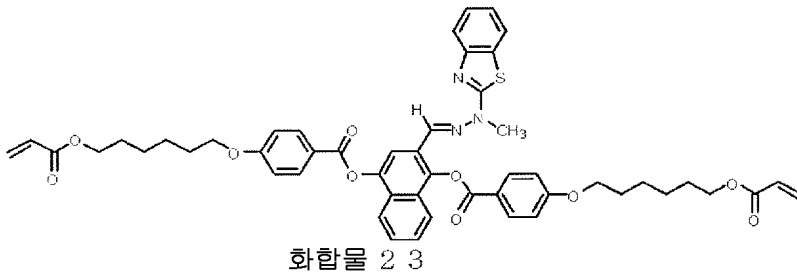
[0646] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) : 12.42 (brs, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.26 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.24 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.88-7.94 (m, 2H), 7.84-7.87 (m, 1H), 7.73 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.64-7.66 (m, 2H), 7.47 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.30 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.19 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.16 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.11 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 6.34 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.19 (dd, 1H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.18 (dd, 1H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.944 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 5.938 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.08-4.15 (m, 8H), 1.75-1.80 (m, 4H), 1.62-1.69 (m, 4H), 1.38-1.50 (m, 8H)

[0647]

[0648] (실시예 50) 화합물 23 의 합성

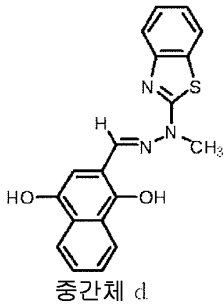
[0649] [화학식 79]



[0650]

[0651] <단계 1 : 중간체 d 의 합성>

[0652] [화학식 80]



[0653]

[0654] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 1,4-디하이드록시나프탈렌-2-카르보알데히드 931 mg (4.95 mmol), 앞의 실시예 7 에서 합성한 중간체 D 887 mg (4.95 mmol), 및 1-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 3 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 d 를 1.55 g 얻었다 (수율 : 89.7 %).

[0655] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.90 (s, 1H), 9.77 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.23 (d, 1H, J=9.5 Hz), 8.10 (d, 1H, J=9.5 Hz), 7.88 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 9.5 Hz), 7.62 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz), 7.51-7.56 (m, 2H), 7.36 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.21 (s, 1H), 7.18 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 7.5 Hz), 3.79 (s, 3H)

[0656]

[0657] <단계 2 : 화합물 23 의 합성>

[0658] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 1 에서 합성한 중간체 d 1.55 g (4.44 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 3.24 g (11.1 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 271 mg (2.22 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.55 g (13.3 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (클로로포름 : 메탄올 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 23 을 1.61 g 얻었다 (수율 : 40.4 %).

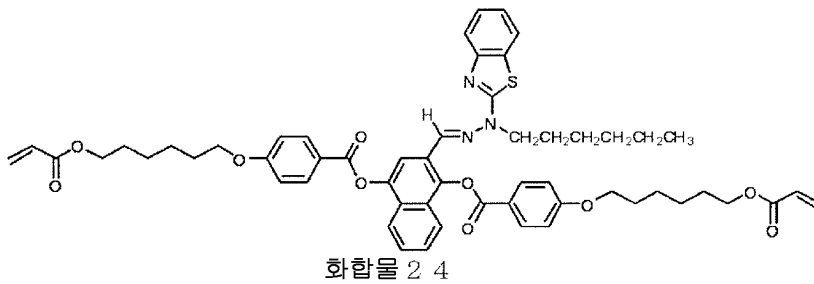
[0659] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.34 (d, 4H, J=8.5 Hz), 8.06 (s, 1H), 7.92 (d, 1H, J=8.5 Hz), 7.87 (d, 1H, J=8.5 Hz), 7.85 (s, 1H), 7.64 (d, 2H, J=7.5 Hz), 7.51-7.53 (m, 2H), 7.32 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.14 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 7.5 Hz), 7.08 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.07 (d, 2H, J=8.5 Hz), 6.42 (d, 2H, J=17.5 Hz), 7.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.84 (d, 2H, J=10.5 Hz), 4.21 (t, 4H, J=6.5 Hz), 4.11 (t, 4H, J=6.5 Hz), 3.65 (s, 3H), 1.86-1.91 (m, 4H), 1.73-1.78 (m, 4H), 1.47-1.61 (m, 8H)

[0660]

[0661] (실시예 51) 화합물 24 의 합성

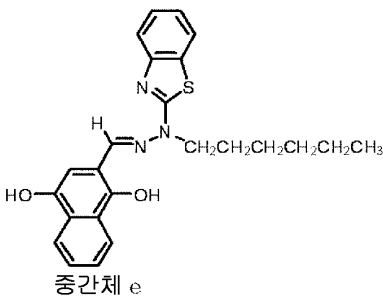
[0662] [화학식 81]



[0663]

[0664] <단계 1 : 중간체 e 의 합성>

[0665] [화학식 82]



[0666]

[0667] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 1,4-디하이드록시나프탈렌-2-카르보알데히드 808 mg (4.29 mmol), 앞의 실시예 9 에서 합성한 중간체 H 1.53 g (6.13 mmol), 및 2-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 3 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 e 를 1.31 g 얻었다 (수율 : 72.6 %).

[0668] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) :
 9.83 (s, 1H), 9.71 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.17-8.20 (m, 1H), 8.04-8.07 (m, 1H), 7.83 (d, 1H, J=8.3 Hz), 7.58 (d, 1H, J=8.3 Hz), 7.47-7.52 (m, 2H), 7.31 (dd, 1H, J=7.4 Hz, 8.3 Hz), 7.19 (s, 1H), 7.14 (dd, 1H, J=7.4 Hz, 8.3 Hz), 4.36 (t, 2H, J=7.3 Hz), 1.66-1.73 (m, 2H), 1.21-1.41 (m, 6H), 0.83 (t, 3H, J=7.1 Hz)

[0669]

[0670] <단계 2 : 화합물 24 의 합성>

[0671] 온도를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 1 에서 합성한 중간체 e 1.00 g (2.38 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.74 g (5.96 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 145 mg (1.19 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.37 g (7.14 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 15 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 24 를 1.79 g 얻었다 (수율 : 77.7 %).

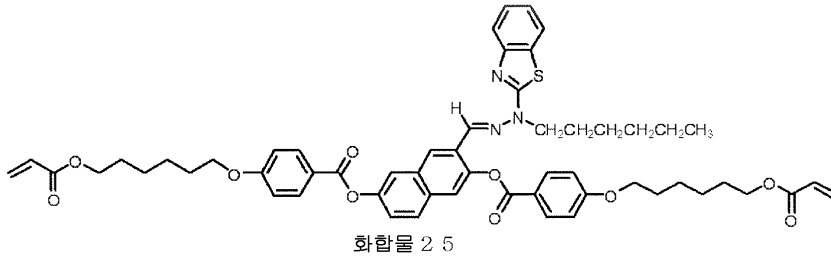
[0672] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.333 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.326 (d, 2H, J=8.5 Hz), 8.05 (s, 1H), 7.88-7.94 (m, 3H), 7.63 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 8.5 Hz), 7.51-7.54 (m, 2H), 7.31 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.5 Hz), 7.12 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.5 Hz), 7.07 (d, 4H, J=8.5 Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.84 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.19-4.22 (m, 6H), 4.11 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.10 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.83-1.91 (m, 4H), 1.73-1.78 (m, 4H), 1.47-1.64 (m, 10H), 1.08-1.19 (m, 6H), 0.79 (t, 3H, J=7.0 Hz)

[0673]

[0674] (실시예 52) 화합물 25 의 합성

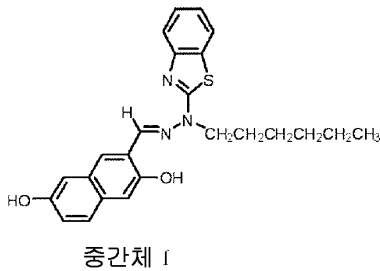
[0675] [화학식 83]



[0676]

[0677] <단계 1 : 중간체 f 의 합성>

[0678] [화학식 84]



[0679]

[0680] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,6-디하이드록시나프탈렌-1-카르보알데히드 744 mg (3.96 mmol), 앞의 실시예 9 에서 합성한 중간체 H 2.84 g (7.89 mmol), 및 2-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 4 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 1-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 f 를 672 mg 얻었다 (수율 : 40.4 %).

[0681] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 10.42 (s, 1H), 9.51 (s, 1H), 8.77 (d, 1H, J=9.6 Hz), 8.68 (s, 1H), 7.85 (d, 1H, J=9.6 Hz), 7.65 (d, 1H, J=9.2 Hz), 7.58 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.31 (dd, 1H, J=7.6 Hz, 7.8 Hz), 7.11-7.16 (m, 3H), 7.08 (d, 1H, J=7.3 Hz), 4.44 (t, 2H, J=7.3 Hz), 1.68-1.76 (m, 2H), 1.21-1.42 (m, 6H), 0.82 (t, 3H, J=7.4 Hz)

[0682]

[0683] <단계 2 : 화합물 25 의 합성>

[0684] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 1 에서 합성한 중간체 f 672 mg (1.60 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.17 g (4.01 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 97.8 mg (0.801 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 921 mg (4.80 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 16 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 25 를 1.16 g 얻었다 (수율 : 40.0 %).

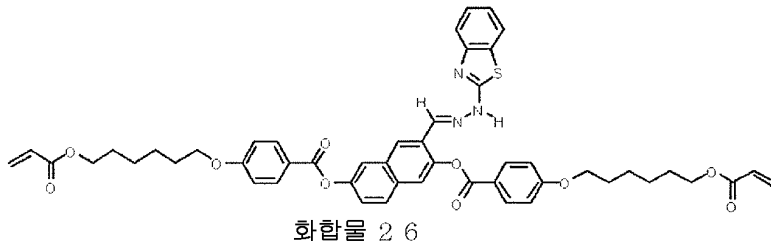
[0685] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 9.39 (d, 1H, J=9.5 Hz), 8.20-8.24 (m, 5H), 7.89 (d, 1H, J=9.0 Hz), 7.77 (d, 1H, J=2.0 Hz), 7.67 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz), 7.65 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz), 7.62 (dd, 1H, J=2.0 Hz, 9.0 Hz), 7.37 (d, 1H, J=8.5 Hz), 7.32 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.15 (ddd, 1H, J=1.0 Hz, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.01 (d, 4H, J=9.0 Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 17.0 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.0 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 10.5 Hz), 4.26 (t, 2H, J=7.5 Hz), 4.19 (t, 4H, J=7.0 Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.83-1.89 (m, 4H), 1.71-1.77 (m, 4H), 1.61-1.67 (m, 2H), 1.45-1.57 (m, 8H), 1.02-1.20 (m, 6H), 0.79 (t, 3H, J=7.0 Hz)

[0686]

[0687] (실시예 53) 화합물 26 의 합성

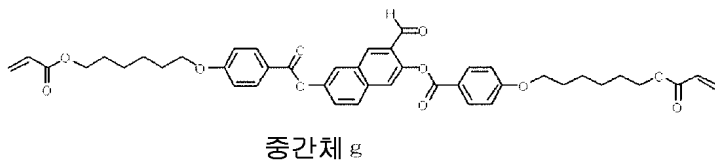
[0688] [화학식 85]



[0689]

[0690] <단계 1 : 중간체 g 의 합성>

[0691] [화학식 86]



[0692]

[0693] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2,6-디하이드록시나프탈렌-1-카르보알데히드 1.20 g (6.36 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 4.66 g (15.9 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 388 mg (3.18 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 3.66 g (19.1 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 8 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 500 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해

정제하여, 황색 고체로서 중간체 g 를 3.00 g 얻었다 (수율 : 64.2 %).

[0694] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) : 10.74 (s, 1H), 9.34 (d, 1H, J=9.0Hz), 8.20 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0Hz), 8.09 (d, 1H, J=9.0Hz), 7.76 (d, 1H, J=2.5Hz), 7.55 (dd, 1H, J=2.5Hz, 9.0Hz), 7.42 (d, 1H, J=9.0Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.99 (d, 2H, J=9.0Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.0Hz, 17.5Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.82 (dd, 2H, J=1.0Hz, 10.5Hz), 4.19 (t, 4H, J=6.5Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.5Hz), 6.05 (t, 2H, J=6.5Hz), 1.78-1.87 (m, 4H), 1.69-1.76 (m, 4H), 1.44-1.57 (m, 8H)

[0695]

[0696] <단계 2 : 화합물 26 의 합성>

[0697] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 1 에서 합성한 중간체 g 3.00 g (4.08 mmol), 2-하이드라지노벤조티아졸 672 mg (4.08 mmol), THF 10 ml 및 에탄올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 50 °C 에서 7 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 황색 고체로서 화합물 26 을 1.94 g 얻었다 (수율 : 66.6 %).

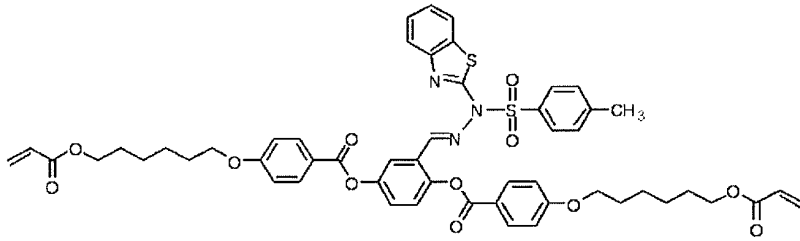
[0698] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) : 12.52 (brs, 1H), 9.24 (d, 1H, J=9.0Hz), 8.69 (s, 1H), 8.18 (d, 2H, J=8.5Hz), 8.15 (d, 2H, J=8.5Hz), 8.09 (d, 1H, J=9.0Hz), 7.99 (d, 1H, J=2.5Hz), 7.76 (d, 1H, J=6.0Hz), 7.68 (dd, 1H, J=2.5Hz, 9.0Hz), 7.56 (d, 1H, J=9.0Hz), 7.45 (brs, 1H), 7.30 (dd, 1H, J=7.0Hz, 7.5Hz), 7.10-7.19 (m, 5H), 6.33 (dd, 2H, J=1.0Hz, 17.5Hz), 6.18 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.94 (dd, 2H, J=1.0Hz, 10.5Hz), 4.10-4.14 (m, 8H), 1.75-1.79 (m, 4H), 1.63-1.68 (m, 4H), 1.38-1.49 (m, 8H)

[0699]

[0700] (실시예 54) 화합물 27 의 합성

[0701] [화학식 87]



화합물 27

[0702]

[0703] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 앞의 실시예 1 에서 합성한 화합물 12.0 g (2.40 mmol), 파라톨루엔술폰닐클로라이드 0.5 g (2.62 mmol), 및 THF 40 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, THF 10 ml 에 용해시킨 N,N-디이소프로필에틸아민 620 mg (4.80 mmol) 을, 빙욕하에서 천천히 적하한 후, 추가로 4-(디메틸아미노)피리딘 586 mg (4.80 mmol) 을 첨가했다. 그 후, 전체 내용물을 50 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 0.05 N 의 염산 수용액 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 2 회 추출했다. 아세트산에틸층을 모아서 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 내지 90 : 10 으로 구배 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 27 을 1.48 g 얻었다 (수율 : 62.4 %).

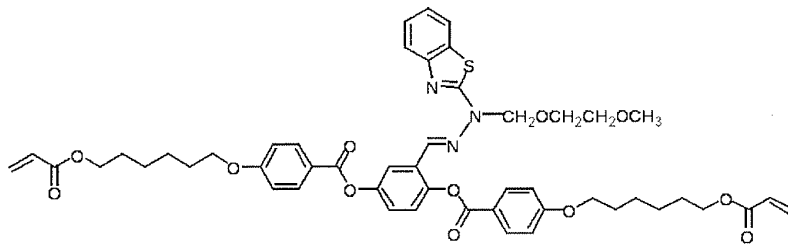
[0704] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.72 (s, 1H), 8.19 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.00 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.89 (d, 1H, J=2.5 Hz), 7.85 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.74 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.69 (dd, 1H, J=0.5 Hz, 8.0 Hz), 7.41-7.38 (m, 3H), 7.31 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 8.0 Hz), 7.22 (d, 2H, J=8.5 Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.82 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.0 Hz, 17.5 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.831 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 10.5 Hz), 5.829 (dd, 1H, J=1.0 Hz, 10.5 Hz), 4.198 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.194 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.08 (t, 2H, 6.5 Hz), 4.02 (t, 2H, J=6.5 Hz), 2.36 (s, 3H), 1.89-1.83 (m, 4H), 1.77-1.71 (m, 4H), 1.59-1.45 (m, 8H)

[0705]

[0706] (실시예 55) 화합물 28 의 합성

[0707] [화학식 88]



화합물 28

[0708]

[0709] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 앞의 실시예 1 에서 합성한 화합물 1 을 2.0 g (2.40 mmol), 2-테톡시테톡시메틸클로라이드 448 mg (3.60 mmol), 및 THF 40 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, THF 10 ml 에 용해시킨 N,N-디이소프로필에틸아민 620 mg (4.80 mmol) 을, 23 °C 에서 천천히 적하했다. 그 후, 전체 내용물을 23 °C 에서 2 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 2 회 추출을 실시했다. 아세트산에틸층을 모아서, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 내지 85 : 15 로 구배 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 28 을 1.1 g 얻었다 (수율 : 49.7 %).

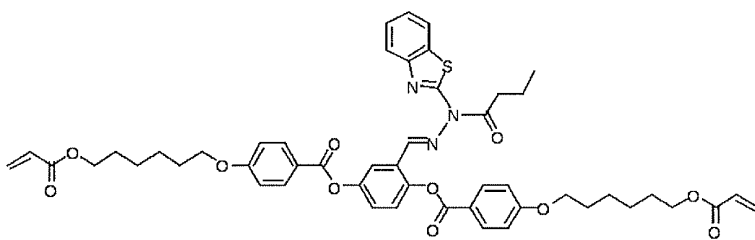
[0710] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.44 (s, 1H), 8.205 (d, 2H, J=7.0Hz), 8.187 (d, 2H, J=7.0Hz), 7.98 (d, 1H, J=3.0Hz), 7.35 (d, 1H, J=7.5Hz), 7.29-7.22 (m, 4H), 7.08-7.05 (m, 1H), 7.013 (d, 2H, J=7.0Hz), 6.995 (d, 2H, J=7.0Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5Hz, 17.5Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5Hz, 17.5Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5Hz, 10.5Hz), 5.59 (s, 2H), 4.19 (t, 4H, J=6.5Hz), 4.08 (t, 2H, J=6.5Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5Hz), 3.75-3.73 (m, 2H), 3.50-3.48 (m, 2H), 3.32 (s, 3H), 1.89-1.84 (m, 4H), 1.78-1.71 (m, 4H), 1.59-1.46 (m, 8H)

[0711]

[0712] (실시예 56) 화합물 29 의 합성

[0713] [화학식 89]



화합물 29

[0714]

[0715] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 앞의 실시예 1 에서 합성한 화합물 1 을 4.0 g (4.80 mmol), 부티릴클로라이드 767 mg (7.20 mmol) 을 THF 50 ml 에 용해시켰다. 이 용액에, THF 20 ml 에 용해시킨 N,N-디이소프로필에틸아민 1.24 g (9.60 mmol) 을, 23 ℃ 에서 천천히 적하했다. 그 후, 전체 내용물을 23 ℃ 에서 2 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 0.05 N 의 염산 수용액 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 2 회 추출했다. 아세트산에틸층을 모아서, 무수 황산나트륨으로 건조시키고, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 담황색 고체로서 화합물 29 를 1.0 g 얻었다 (수율 : 23.0 %).

[0716] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 8.53 (s, 1H), 8.27 (d, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 8.21-8.18 (m, 4H), 7.99 (d, 1H, $J=3.0\text{ Hz}$), 7.35-7.21 (m, 4H), 7.15 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz), 7.01-6.99 (m, 4H), 6.412 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.409 (dd, 1H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.133 (dd, 1H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.131 (dd, 1H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.189 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.188 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.066 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.062 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 3.22 (t, 2H, $J=7.0\text{ Hz}$), 1.88-1.71 (m, 10H), 1.58-1.45 (m, 8H), 0.94 (t, 3H, $J=7.5\text{ Hz}$)

[0717]

[0718] <상전이 온도의 측정 2>

[0719] 화합물 21 ~ 29 에 대해, 상기 <상전이 온도의 측정 1> 에 있어서, 「50 ℃ 에서 200 ℃ 까지 승온한 후, 다시 50 ℃ 까지 강온하는」 조작 대신에, 「40 ℃ 에서 200 ℃ 까지 승온한 후, 다시 40 ℃ 까지 강온하는」 조작을 실시한 것 이외에는, <상전이 온도의 측정 1> 과 동일하게 하여, 상전이 온도를 측정했다.

[0720] 측정된 상전이 온도를 하기 표 4 에 나타낸다.

표 4

표 4

	중합성 화합물	상전이 온도
실시에 48	화합물 21	C $\xrightleftharpoons[95^{\circ}\text{C}]{134^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 49	화합물 22	C $\xrightleftharpoons[105^{\circ}\text{C}]{184^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 50	화합물 23	C $\xrightleftharpoons[120^{\circ}\text{C}]{160^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 51	화합물 24	C $\xrightleftharpoons[53^{\circ}\text{C}]{112^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 52	화합물 25	C $\xrightleftharpoons[40^{\circ}\text{C 이하}]{112^{\circ}\text{C}}$ N $\xrightleftharpoons[113^{\circ}\text{C}]{117^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 53	화합물 26	C $\xrightleftharpoons[40^{\circ}\text{C 이하}]{152^{\circ}\text{C}}$ N $\xrightleftharpoons[168^{\circ}\text{C}]{186^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 54	화합물 27	C $\xrightleftharpoons[58^{\circ}\text{C}]{93^{\circ}\text{C}}$ I
실시에 55	화합물 28	C $\xrightleftharpoons[40^{\circ}\text{C 이하}]{73^{\circ}\text{C}}$ N $\xrightleftharpoons[43^{\circ}\text{C}]{}$ I
실시에 56	화합물 29	C $\xrightleftharpoons[75^{\circ}\text{C}]{93^{\circ}\text{C}}$ N $\xrightleftharpoons[95^{\circ}\text{C}]{}$ I

[0721]

[0722] (실시에 57)

[0723] 실시예 48 에서 얻어진 화합물 21 0.2 g 에, 실시예 1 에서 얻어진 화합물 1 을 0.8 g 첨가하고, 광 중합 개시제로서 아테카옵토마 N-1919 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 28 을 얻었다.

[0724] (실시에 58 ~ 61)

[0725] 실시예 49 ~ 51, 54 에서 얻어진 화합물 22 ~ 24, 27 의 각각 0.5 g 에, 실시예 1 에서 얻어진 화합물 1 을 0.5 g 첨가하고, 광 중합 개시제로서 아테카옵토마 N-1919 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 29 ~ 32 를 얻었다.

[0726] (실시에 62 ~ 67)

[0727] 실시예 52, 55, 53, 56, 19, 11 에서 얻어진 화합물 25, 28, 26, 29, 19, 11 의 각각 1.0 g 에, 광 중합 개시제로서 아테카옵토마 N-1919 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 33 ~ 38 을 얻었다.

[0728] <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 2>

[0729] 중합성 조성물 28 ~ 34 에 대해, 상기 <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1> 과 동일하게 하여, 위상차의 측정과 파장 분산의 평가를 실시했다. 건조 온도, 배향 온도, 막두께, 및, 위상차 (Re), α, β 의 값을 하기 표 5 에 정리하여 나타낸다.

[0730] <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 3>

[0731] 중합성 조성물 35 에 대해, 상기 <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1> 에 있어서, 「배향막을 갖는 투명 수지 기재」 대신에, 「러빙 처리된 폴리이미드 배향막이 부여된 투명 유리 기관 (상품명 : 배향 처리 유리 기관 ; E. H. C. Co., Ltd. 제조)」를 사용하는 것 이외에는, <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1> 과 동일하게 하여, 위상차의 측정과 파장 분산의 평가를 실시했다. 건조 온도, 배향 온도, 막두께, 및, 위상차 (Re), α , β 의 값을 하기 표 5 에 정리하여 나타낸다.

[0732] <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 4>

[0733] 중합성 조성물 36 ~ 38 에 대해, 상기 <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1> 에 있어서, 「1 분간의 배향 처리」를 하기 표 5 에 나타내는 온도에서 실시하고, 그 후, 「그 온도를 유지한 상태에서」, 액정층의 도포면측 으로부터 2000 mJ/cm² 의 자외선을 조사하여 중합시킨 것 이외에는, <위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1> 과 동일하게 하여, 위상차의 측정과 파장 분산의 평가를 실시했다. 건조 온도, 배향 온도, 막두께, 및, 위상차 (Re), α , β 의 값을 하기 표 5 에 정리하여 나타낸다.

표 5

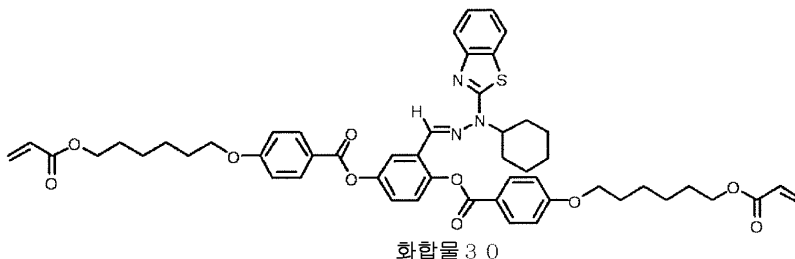
	중합성 조성물	중합성 화합물1		중합성 화합물2		건조온도 (°C)	배향처리 온도(°C)	막두께 (μ m)	Re (548.5nm)	α	β
		사용화합물	비율(%)	사용화합물	비율(%)						
실시예57	28	화합물21	20	화합물1	80	100	23	1.605	140.74	0.901	1.000
실시예58	29	화합물22	50	화합물1	50	120	23	1.750	125.05	0.775	1.051
실시예59	30	화합물23	50	화합물1	50	100	23	1.528	128.50	0.842	1.028
실시예60	31	화합물24	50	화합물1	50	120	23	1.550	115.55	0.828	1.042
실시예61	32	화합물27	50	화합물1	50	100	23	1.600	163.44	1.023	0.998
실시예62	33	화합물25	100	-	-	120	23	1.656	166.90	0.808	0.988
실시예63	34	화합물28	100	-	-	100	35	1.492	125.21	0.913	1.007
실시예64	35	화합물26	100	-	-	195	23	1.386	151.10	0.840	0.999
실시예65	36	화합물29	100	-	-	110	85	1.520	92.55	1.013	0.993
실시예66	37	화합물19	100	-	-	120	83	1.514	142.65	0.915	1.011
실시예67	38	화합물11	100	-	-	170	125	1.353	142.53	0.986	0.988

[0734]

[0735] 표 5 로부터, 본 발명에 관련된 실시예 57 ~ 67 에서는, 얻어진 고분자는 광학 이방체인 것을 알 수 있다. 또, 얻어진 광학 이방체의 α 와 β 의 값은 동일한 정도였다. 실시예 57 ~ 60, 63, 66 의 광학 이방체에 서는, α 가 1 보다 작고, 또한 β 가 1 보다 커서, 특히 바람직한 것인 것을 알 수 있다.

[0736] (실시예 68) 화합물 30 의 합성

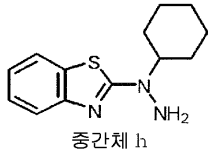
[0737] [화학식 90]



[0738]

[0739] 단계 1 : 중간체 h 의 합성

[0740] [화학식 91]



[0741]

[0742] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중, 시클로헥실하이드라진염산 염 2.50 g (16.6 mmol), 및 트리에틸아민 8 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 2-클로로벤조티아졸 5.63 g (33.2 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 80 °C 에서 5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 포화 탄산수소나트륨 수용액 150 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 h 를 1.02 g 얻었다 (수율 : 22.3 %).

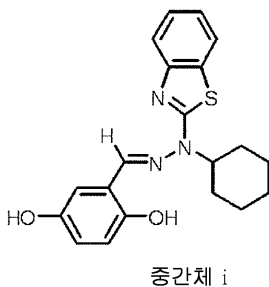
[0743] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.58 (d, 1H, J=7.8 Hz), 7.52 (d, 1H, J=8.2 Hz), 7.26 (dd, 1H, J=7.4 Hz, 8.2 Hz), 7.05 (dd, 1H, J=7.4 Hz, 7.8 Hz), 4.25-4.32 (m, 1H), 4.04 (s, 2H), 1.84-1.88 (m, 4H), 1.68-1.73 (m, 1H), 1.43-1.59 (m, 4H), 1.08-1.19 (m, 1H)

[0744]

[0745] 단계 2 : 중간체 i 의 합성

[0746] [화학식 92]



[0747]

[0748] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 510 mg (3.69 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 h 1.02 g (3.69 mmol), 및 2-프로판올 10 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 한, 이 용액을 80 °C 에서 3 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 2-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 i 를 685 mg 얻었다 (수율 : 46.9 %).

[0749] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6 , TMS, δ ppm) : 9.38 (s, 1H), 8.93 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.77 (d, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$), 7.56 (d, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$), 7.28 (dd, 1H, $J=7.8\text{ Hz}$, 7.8 Hz), 7.15 (d, 1H, $J=2.8\text{ Hz}$), 7.11 (dd, 1H, $J=7.3\text{ Hz}$, 7.8 Hz), 6.72 (d, 1H, $J=8.7\text{ Hz}$), 6.67 (dd, 1H, $J=2.8\text{ Hz}$, 8.7 Hz), 4.58 (tt, 1H, $J=3.7\text{ Hz}$, 11.9 Hz), 2.36-2.45 (m, 2H), 1.76-1.86 (m, 4H), 1.65-1.68 (m, 1H), 1.38-1.48 (m, 2H), 1.16-1.25 (m, 1H)

[0750]

[0751] 단계 3 : 화합물 30 의 합성

[0752] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 i 85 mg (1.73 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.27 g (4.33 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 106 mg (0.865 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 10 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 995 mg (5.19 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 18 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 200 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 30 을 1.17 g 얻었다 (수율 : 73.8 %).

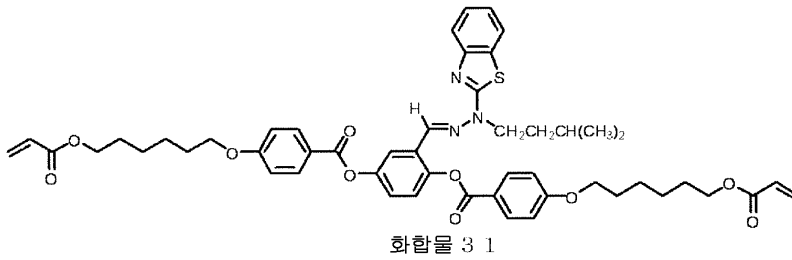
[0753] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 8.28 (s, 1H), 8.21 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.20 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.87 (d, 1H, $J=2.5\text{ Hz}$), 7.62 (d, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$), 7.56 (d, 1H, $J=8.0\text{ Hz}$), 7.31 (d, 1H, $J=8.5\text{ Hz}$), 7.25-7.29 (m, 2H), 7.11 (dd, 1H, $J=7.5\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.012 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 7.008 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.41 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.13 (dd, 2H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.74 (tt, 1H, $J=4.0\text{ Hz}$, 12.5 Hz), 4.19 (t, 4H, $J=7.0\text{ Hz}$), 4.08 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.07 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 2.14-2.22 (m, 2H), 1.84-1.89 (m, 6H), 1.71-1.77 (m, 6H), 1.44-1.59 (m, 9H), 1.26-1.34 (m, 2H), 0.72-0.80 (m, 1H)

[0754]

[0755] (실시예 69) 화합물 31 의 합성

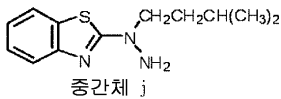
[0756] [화학식 93]



[0757]

[0758] 단계 1 : 중간체 j 의 합성

[0759] [화학식 94]



[0760]

[0761] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol), 및 THF 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 헥사메틸디실라잔리튬 (26 % THF 용액) 11.4 ml (18.2 mmol) 를 0 °C 에서 천천히 적하하고, 적하 종료 후, 다시 0 °C 에서 30 분 교반했다. 이 용액에, 1-요오도-3-메틸부탄 2.9 ml (21.8 mmol) 를 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 6 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 150 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (n-헥산 : 아세트산에틸 = 75 : 25 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 j 를 2.07 g 얻었다 (수율 : 48.2 %).

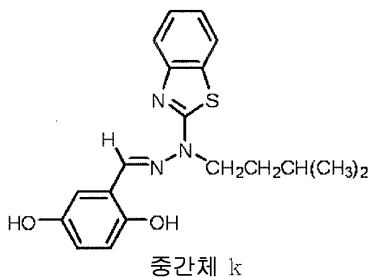
[0762] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.59 (d, 1H, J=8.5 Hz) , 7.53 (d, 1H, J=8.0 Hz) , 7.27 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 8.0 Hz) , 7.06 (dd, 1H, J=7.8 Hz, 8.5 Hz) , 4.21 (s, 2H) , 3.75 (t, 2H, J=7.5 Hz) , 1.63-1.70 (m, 1H) , 1.60 (dt, 2H, J=7.0 Hz, 7.5 Hz) , 0.97 (d, 6H, J=6.5 Hz)

[0763]

[0764] 단계 2 : 중간체 k 의 합성

[0765] [화학식 95]



[0766]

[0767] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중, 2,5-디하이드록시벤즈알데히드 1.21 g (8.78 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 j 2.07 g (8.78 mmol), 및 2-프로판올 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다.

이 용액을 80 °C 에서 1.5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 2-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 백색 고체로서 중간체 k 를 1.36 g 얻었다 (수율 : 43.6 %).

[0768] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 9.38 (s, 1H), 8.97 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.83 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.59 (d, 1H, J=8.0 Hz), 7.33 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.18 (d, 1H, J=3.0 Hz), 7.16 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 8.0 Hz), 6.75 (d, 1H, J=9.0 Hz), 6.70 (dd, 1H, J=3.0 Hz, 9.0 Hz), 4.34 (t, 2H, J=7.5 Hz), 1.63-1.74 (m, 1H), 1.55 (dt, 2H, J=7.0 Hz, 7.5 Hz), 0.99 (d, 6H, J=6.5 Hz)

[0769]

[0770] 단계 3 : 화합물 31 의 합성

[0771] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류하 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 k 1.36 g (3.83 mmol), 4-(6-아크릴로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 2.80 g (9.58 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 234 mg (1.92 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 20 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 2.20 g (11.5 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 5 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 이 백색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 90 : 10 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 31 을 1.61 g 얻었다 (수율 : 46.5 %).

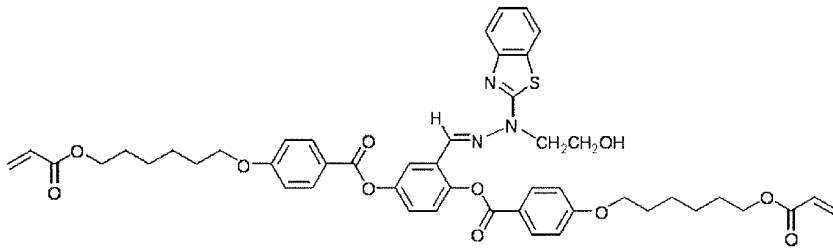
[0772] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.21 (d, 2H, J=9.0 Hz), 8.19 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.90 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.61-7.64 (m, 2H), 7.30 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.24-7.27 (m, 2H), 7.12 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.01 (d, 2H, J=9.0 Hz), 7.00 (d, 2H, J=9.0 Hz), 6.42 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.5 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.18-4.22 (m, 6H), 4.08 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 1.84-1.89 (m, 4H), 1.70-1.77 (m, 4H), 1.48-1.59 (m, 11H), 0.78 (d, 6H, J=6.0 Hz)

[0773]

[0774] (실시예 70) 화합물 32 의 합성

[0775] [화학식 96]

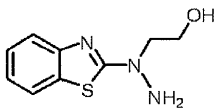


화합물 32

[0776]

[0777] 단계 1 : 중간체 1 의 합성

[0778] [화학식 97]



중간체 1

[0779]

[0780] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노에탄올 8.00 g (0.11 mol), 및 메탄올 30 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 2-클로로벤조티아졸 2.0 g (26.28 mmol) 을 메탄올 30 ml 에 용해한 용액을 25 °C 에서 천천히 첨가했다. 그 후, 전체 내용물을 3 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시키고, 물 500 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 백색 고체를 얻었다. 얻어진 백색 고체를 아세트산에틸로 재결정을 실시하여 중간체 1 을 0.6 g (수율 : 10.9 %) 얻었다.

[0781] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆, TMS, δ ppm) : 7.66 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.34 (dd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz), 7.20 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 6.98 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 7.5Hz), 5.37 (s, 2H), 4.86 (t, 1H, J=5.5Hz), 3.78 (t, 2H, J=6.5Hz), 3.72 (dt, 2H, J=6.5Hz, 5.5Hz)。

[0782]

[0783] 단계 2 : 화합물 32 의 합성

[0784] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 실시예 1 의 화합물 1 의 합성에 있어서의 단계 1 에서 합성한 중간체 A 1.2 g (1.75 mmol), THF 20 ml, 및, 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 1 0.55 g (2.63 mmol) 을 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, (±)-10-캄파술폰산 41 mg (0.175 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 20 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 10 % 의 탄산수소나트륨 300 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 100 ml 로 2 회 추출했다. 아세트산에틸층을 모아서, 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 담황색 고체를 얻었다. 이 담황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (플루엔 : 아세트산에틸 = 8 : 2 (체적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 화합물 32 를 1.0 g 얻었다 (수율 : 65.1 %)。

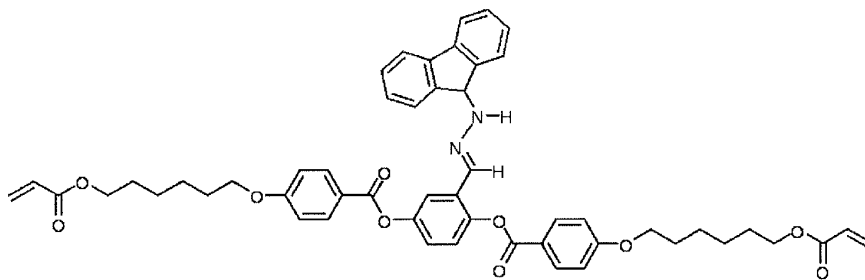
[0785] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.20-8.17 (m, 4H), 8.07 (s, 1H), 7.88 (d, 1H, J=2.5 Hz), 7.62-7.59 (m, 2H), 7.31-7.26 (m, 3H), 7.15-7.12 (m, 1H), 7.02 (dd, 4H, J=3.0 Hz, 9.0 Hz), 6.41 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 17.0 Hz), 6.13 (dd, 2H, J=10.5 Hz, 17.0 Hz), 5.83 (dd, 2H, J=1.5 Hz, 10.5 Hz), 4.35 (t, 2H, J=5.0 Hz), 4.191 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.187 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.07 (t, 2H, J=6.5 Hz), 4.06 (t, 2H, J=6.5 Hz), 3.91 (t, 2H, J=5.0 Hz), 3.05 (s, 1H), 1.89-1.83 (m, 4H), 1.77-1.71 (m, 4H), 1.58-1.48 (m, 8H)

[0786]

[0787] (실시예 71) 화합물 33 의 합성

[0788] [화학식 98]

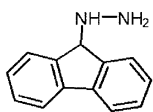


화합물 33

[0789]

[0790] 단계 1 : 중간체 m 의 합성

[0791] [화학식 99]



중간체 m

[0792]

[0793] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 하이dra진 1 수화물 8.2 g (0.163 mol), 및 에탄올 80 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 9-브로모플루오렌 8.00 g (32.6 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 2 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 포화 탄산수소나트륨 수용액 800 ml 에 투입하여, 클로로포름 300 ml 로 추출했다. 얻어진 클로로포름층을 포화 탄산수소나트륨 수용액 300 ml 로 2 회 세정하고, 클로로포름층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 클로로포름을 감압 증류 제거하여, 중간체 m 을 함유하는 황색 오일 7.5 g 을 얻었다.

[0794] 이 황색 오일은 정제하지 않고, 그대로 다음의 반응에 사용했다.

[0795] 단계 2 : 화합물 33 의 합성

[0796] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 실시예 1 의 화합물 1 합성에 있어서의 단계 1 에서 합성한 중

간체 A 4.0 g (5.82 mmol), 및 THF 80 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 상기 단계 1 에서 합성한 중간체 m 을 함유하는 황색 오일 4.6 g 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 2 시간 교반했다.

반응 종료 후, 로터리 이배퍼레이터로 THF 를 감압 증류 제거하여, 황색 오일을 얻었다. 이 황색 오일을 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제했다. 또한, 클로로포름을 이동상으로 하는 리사이클 분취 겔 침투 크로마토그래피 (리사이클 분취 GPC) 에 의한 정제를 실시 하여, 황색 고체로서 화합물 33 을 1.35 g 얻었다 (수율 : 26.8 %).

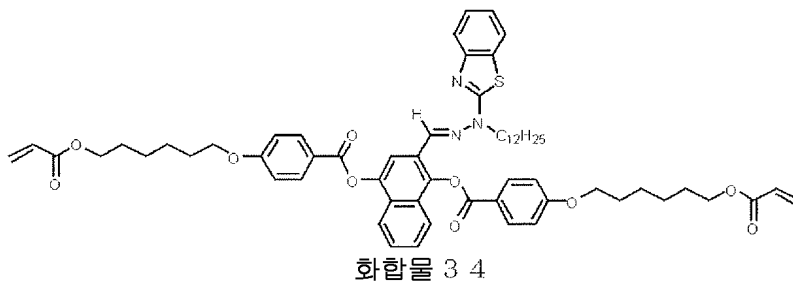
[0797] 화합물 33 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 8.17 (d, 2H, J=9.0 Hz) , 8.08 (d, 2H, J=9.0 Hz) , 7.883-7.877 (m, 1H) , 7.66 (s, 1H) , 7.62-7.60 (m, 4H) , 7.35 (d, 1H, J=7.5 Hz) , 7.33 (d, 1H, J=7.5 Hz) , 7.26 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 1.0 Hz) , 7.25 (dd, 1H, J=7.5 Hz, 1.0 Hz) , 7.21-7.20 (m, 2H) , 6.97 (d, 2H, J=9.0 Hz) , 6.89 (d, 2H, J=9.0 Hz) , 6.39 (dd, 1H, J=17.5 Hz, 1.5 Hz) , 6.37 (dd, 1H, J=17.5 Hz, 1.5 Hz) , 6.11 (dd, 1H, J=17.5 Hz, 10.5 Hz) , 6.09 (dd, 1H, J=17.5 Hz, 10.5 Hz) , 5.80 (dd, 1H, J=10.5 Hz, 1.5 Hz) , 5.79 (dd, 1H, J=10.5 Hz, 1.5 Hz) , 5.62 (d, 1H, J=9.5 Hz) , 5.52 (d, 1H, J=9.5 Hz) , 4.17 (t, 2H, J=6.5 Hz) , 4.14 (t, 2H, J=6.5 Hz) , 4.03 (t, 2H, J=6.5 Hz) , 3.96 (t, 2H, J=6.5 Hz) , 1.86-1.65 (m, 8H) , 1.56-1.40 (m, 8H)

[0798]

[0799] (실시예 72) 화합물 34 의 합성

[0800] [화학식 100]



[0801]

[0802] 단계 1 : 중간체 n 의 합성

[0803] [화학식 101]



[0804]

[0805] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 2-하이드라지노벤조티아졸 3.00 g (18.2 mmol), 및 DMF 45 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, 탄산세슘 11.9 g (36.4 mmol), 및, 1-요오도데칸 6.45 g (21.8 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 20 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 200 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산 나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이배퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체 적비)) 에 의해 정제하여, 백색 고체로서 중간체 n 을 2.93 g 얻었다 (수율 : 48.3 %).

[0806] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

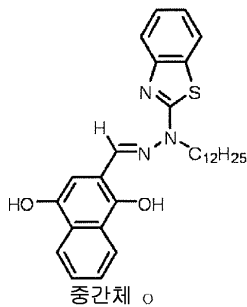
[0807] 중간체 n 의 ¹H-NMR 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃, TMS, δ ppm) : 7.60 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.53 (dd, 1H, J=1.0Hz, 8.0Hz), 7.27 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 7.06 (ddd, 1H, J=1.0Hz, 7.5Hz, 8.0Hz), 4.22 (s, 2H), 3.74 (t, 2H, J=7.5Hz), 1.73 (tt, 2H, J=7.5Hz, 7.5Hz), 1.41-1.25 (m, 18H), 0.88 (t, 3H, J=7.0Hz)

[0808]

[0809] 단계 2 : 중간체 o 의 합성

[0810] [화학식 102]



[0811]

[0812] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 1,4-디하이드록시나프탈렌-2-카르보알데히드 564 mg (3.00 mmol), 앞의 단계 1 에서 합성한 중간체 n 1.00 g (3.00 mmol), 및 2-프로판올 10 ml 를 첨가하여 전체 내용물을 1.5 시간 환류했다. 반응 종료 후, 반응액을 20 °C 까지 냉각시켜, 석출된 고체를 여과 채취했다. 여과 채취한 고체를 2-프로판올로 세정 후, 진공 건조기로 건조시켜, 황색 고체로서 중간체 o 를 975 mg 얻었다 (수율 : 64.5 %).

[0813] 목적물의 구조는 ¹H-NMR 로 동정했다.

[0814] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO-d_6 , TMS, δ ppm) : 9.87 (s, 1H), 9.75 (s, 1H), 8.43 (s, 1H), 8.20-8.24 (m, 1H), 8.08-8.11 (m, 1H), 7.87 (dd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.61 (dd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz), 7.51-7.56 (m, 2H), 7.35 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 7.22 (s, 1H), 7.18 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 7.5 Hz, 8.0 Hz), 4.40 (t, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$), 1.73 (tt, 2H, $J=7.5\text{ Hz}$, 7.5 Hz), 1.33-1.43 (m, 4H), 1.16-1.27 (m, 14H), 0.83 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$)

[0815]

[0816] 단계 3 : 화합물 34 의 합성

[0817] 온도계를 구비한 4 구 반응기에, 질소 기류 중, 상기 단계 2 에서 합성한 중간체 o 975 mg (1.94 mmol), 4-(6-아크틸로일-헥스-1-일옥시)벤조산 (DKSH 사 제조) 1.42 g (4.85 mmol), 4-(디메틸아미노)피리딘 119 mg (0.97 mmol), 및 N-메틸피롤리돈 15 ml 를 첨가하여 균일한 용액으로 했다. 이 용액에, WSC 1.12 g (5.82 mmol) 을 첨가하여 전체 내용물을 25 °C 에서 4 시간 교반했다. 반응 종료 후, 반응액을 물 100 ml 에 투입하여, 아세트산에틸 300 ml 로 추출했다. 아세트산에틸층을 무수 황산나트륨으로 건조시킨 후, 황산나트륨을 여과 분리했다. 로터리 이베퍼레이터로, 여과액으로부터 아세트산에틸을 감압 증류 제거하여, 황색 고체를 얻었다. 이 황색 고체를 실리카겔 칼럼 크로마토그래피 (톨루엔 : 아세트산에틸 = 95 : 5 (체적비)) 에 의해 정제하여, 황색 고체로서 화합물 34 를 1.21 g 얻었다 (수율 : 59.3 %).

[0818] 목적물의 구조는 $^1\text{H-NMR}$ 로 동정했다.

[0819] $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 데이터를 하기에 나타낸다.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3 , TMS, δ ppm) : 8.33 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.32 (d, 2H, $J=9.0\text{ Hz}$), 8.05 (s, 1H), 7.88-7.93 (m, 3H), 7.63 (dd, 2H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.5 Hz), 7.51-7.54 (m, 2H), 7.30 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz, 8.5 Hz), 7.12 (ddd, 1H, $J=1.0\text{ Hz}$, 8.0 Hz, 8.5 Hz), 7.06 (d, 4H, $J=9.0\text{ Hz}$), 6.42 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 6.14 (dd, 2H, $J=10.5\text{ Hz}$, 17.5 Hz), 5.84 (dd, 2H, $J=1.5\text{ Hz}$, 10.5 Hz), 4.17-4.22 (m, 6H), 4.11 (t, 2H, $J=6.5\text{ Hz}$), 4.10 (t, 2H, $J=7.0\text{ Hz}$), 1.85-1.89 (m, 4H), 1.73-1.78 (m, 4H), 1.47-1.63 (m, 10H), 1.19-1.33 (m, 18H), 0.88 (t, 3H, $J=7.0\text{ Hz}$)

[0820]

[0821] <상전이 온도의 측정>

[0822] 화합물 30 ~ 34 를 각각 10 mg 계량하여, 고체 상태인 채로, 러빙 처리를 실시한 폴리이미드 배향막이 형성된 유리 기판 2 매에 끼웠다. 이 기판을 핫 플레이트 상에 올려놓고, 30 °C 에서 200 °C 까지 승온한 후, 다시

30 ℃ 까지 강운했다. 승온, 강운할 때의 조직 구조의 변화를 편향 광학 현미경 (니콘사 제조, ECLIPSE LV100POL 형) 으로 관찰했다. 측정된 상전이 온도를 하기 제 6 표에 나타낸다. 제 6 표 중, 「C」, 「N」, 「I」 는 상기와 동일한 의미를 나타낸다.

표 6

	중합성 화합물	상전이 온도
실시에 68	화합물 30	$ \begin{array}{ccc} & 94^{\circ}\text{C} & 105^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 30^{\circ}\text{C이하} & & & 100^{\circ}\text{C} \end{array} $
실시에 69	화합물 31	$ \begin{array}{ccc} & 98^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 30^{\circ}\text{C이하} & & & 72^{\circ}\text{C} \end{array} $
실시에 70	화합물 32	$ \begin{array}{ccc} & 115^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 30^{\circ}\text{C이하} & & & 88^{\circ}\text{C} \end{array} $
실시에 71	화합물 33	$ \begin{array}{ccc} & 67^{\circ}\text{C} & 70^{\circ}\text{C} \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{N} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 30^{\circ}\text{C이하} & & & 34^{\circ}\text{C} \end{array} $
실시에 72	화합물 34	$ \begin{array}{ccc} & 123^{\circ}\text{C} & \\ \text{C} & \rightleftharpoons & \text{I} \\ & 67^{\circ}\text{C} & \end{array} $

[0823]

[0824]

(실시에 73 ~ 76)

[0825]

실시에 68 ~ 71 에서 얻어진 화합물 30 ~ 33 의 각각 1.0 g 에, 광 중합 개시제로서 아데카옵토마 N-1919 를 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 39 ~ 42 를 얻었다.

[0826]

(실시에 77)

[0827]

실시에 72 에서 얻어진 화합물 34 0.5 g 에 실시에 1 에서 얻어진 화합물 1 을 0.5 g 첨가하고, 광 중합 개시제로서 아데카옵토마 N-1919 를 30 mg, 계면 활성제로서 KH-40 의 1 % 시클로펜타논 용액 100 mg 을 시클로펜타논 2.3 g 에 용해시켰다. 이 용액을 0.45 μm 의 미세 구멍 지름을 갖는 디스포저블 필터로 여과하여, 중합성 조성물 43 을 얻었다.

[0828]

〈위상차의 측정과 파장 분산의 평가 5〉

[0829]

중합성 조성물 39 ~ 43 에 대해, 상기 〈위상차의 측정과 파장 분산의 평가 1〉 과 동일하게 하여, 위상차의 측정과 파장 분산의 평가를 실시했다. 건조 온도, 배향 온도, 막두께, 및 위상차 (Re), α, β 의 값을 하기 표 7 에 정리하여 나타낸다.

표 7

표 7

	중합성 조성물	중합성화합물 1		중합성화합물 2		건조 온도 (°C)	배향 처리 온도 (°C)	막두께 (μm)	Re (548.5nm)	α	β
		사용 화합물	비율 (%)	사용 화합물	비율 (%)						
실시예 73	39	화합물 30	100	—	—	110	23	1.583	146.46	0.934	0.981
실시예 74	40	화합물 31	100	—	—	100	23	1.573	137.60	0.900	0.993
실시예 75	41	화합물 32	100	—	—	120	23	1.867	171.92	0.954	0.985
실시예 76	42	화합물 33	100	—	—	110	23	1.446	93.01	1.011	0.989
실시예 77	43	화합물 34	50	화합물 1	50	110	23	1.720	110.88	0.809	1.004

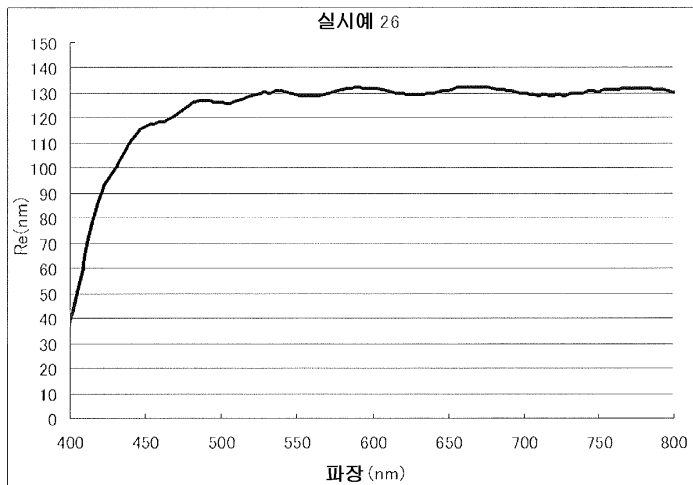
[0830]

[0831]

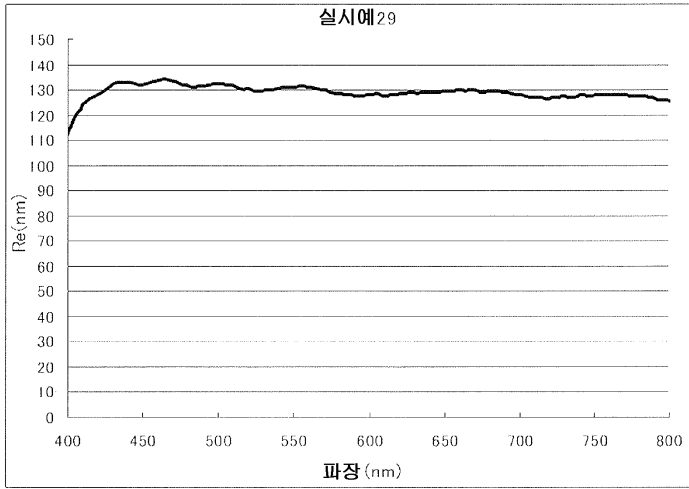
표 7로부터, 본 발명에 관련된 실시예 73 ~ 77에서 얻어진 고분자는 광학 이방체인 것을 알 수 있다. 또, 얻어진 광학 이방체의 α와 β의 값은 동일한 정도였다.

도면

도면1



도면2



도면3

