(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월04일
(11) 등록번호 10-1618179
(24) 등록일자 2016년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 2/10 (2006.01) *C08G 2/18* (2006.01)
C08G 2/24 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0090030
(22) 출원일자 2014년07월16일
심사청구일자 2014년07월16일
(65) 공개번호 10-2015-0009482
(43) 공개일자 2015년01월26일
(30) 우선권주장
13/943,169 2013년07월16일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003140351 A
JP2010113142 A
JP2013133359 A
US7524923 A

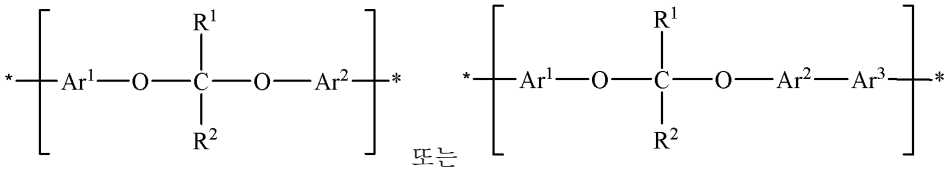
(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시간주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
오버 마티아스 에스.
미국 48642 미시간주 미들랜드 휘스퍼링 오크 써클 5007
로머 듀안 알.
미국 47692 미시간주 미들랜드 로웰 써클 4025
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
최규팔

전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 **방향족 폴리아세탈 및 이를 포함하는 제품**

(57) 요 약

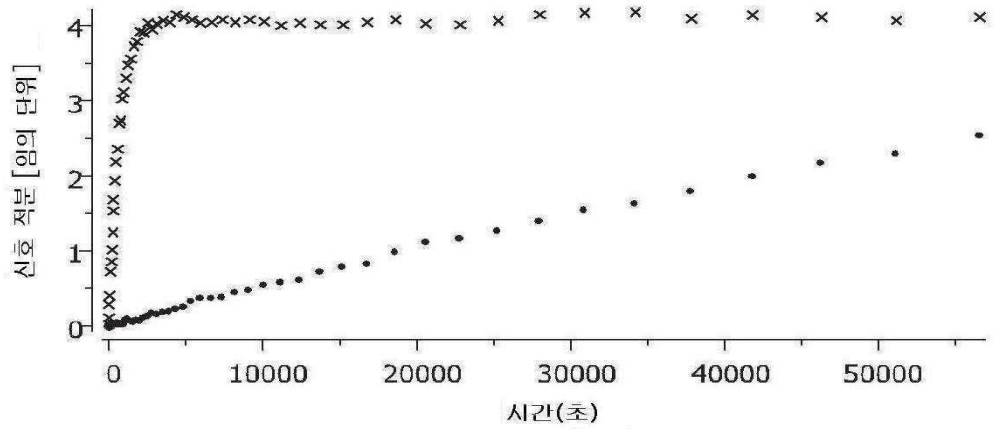
본 발명은 하기 구조를 나타내는 반복 단위를 포함하는 중합체에 관한 것이다:



또는

상기 식에서 R^1, R^2, Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3는 명세서에 정의된 바와 같다. 중합체는 스즈키 중축합에 의해 제조할 수 있다. 중합체 골격 중의 아세탈 및/또는 케탈 작용기는 산에서 골격-분해성을 만든다. 중합체는 리소그래피 포토레지스트를 포함하는 응용에 유용하다.

대 표 도



(72) 발명자

에미엔느 존 비.

미국 48858 미시간주 마운트 플레젠트 이. 게이로드 스트리트 1030

토마스 플리코틸 제이.

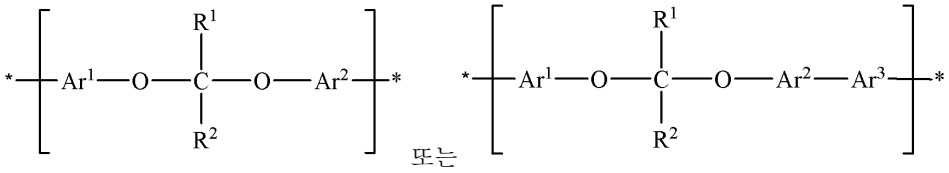
미국 48692 미시간주 미들랜드 안드레 스트리트 4310

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 구조를 나타내는 복수의 반복 단위를 포함하는 중합체:



또는

상기 식에서

R^1 및 R^2는 각 경우에 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴을 나타내고; R^1 및 R^2는 공유적으로 연결되지 않거나, 또는 상호간에 공유적으로 연결되어 $-R^1-C-R^2-$ 를 포함하는 환을 형성하며; 각 경우에 Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3는 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴렌, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴렌을 나타내고; 단, Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3의 적어도 한 경우는 하이드록실, 아세탈, 케탈, 에스테르 및 락톤 중에서 선택된 적어도 하나의 작용기에 의해 치환된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 하나의 반복 단위에서, 적어도 하나의 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3가 적어도 하나의 하이드록실에 의해 치환되는 중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 각 경우에 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3가 독립적으로 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌인 중합체.

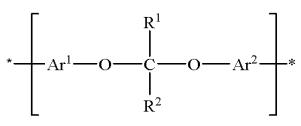
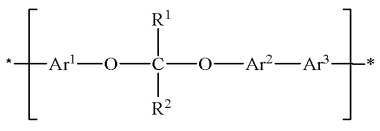
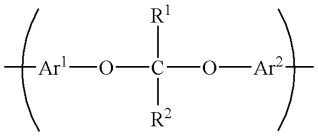
청구항 4

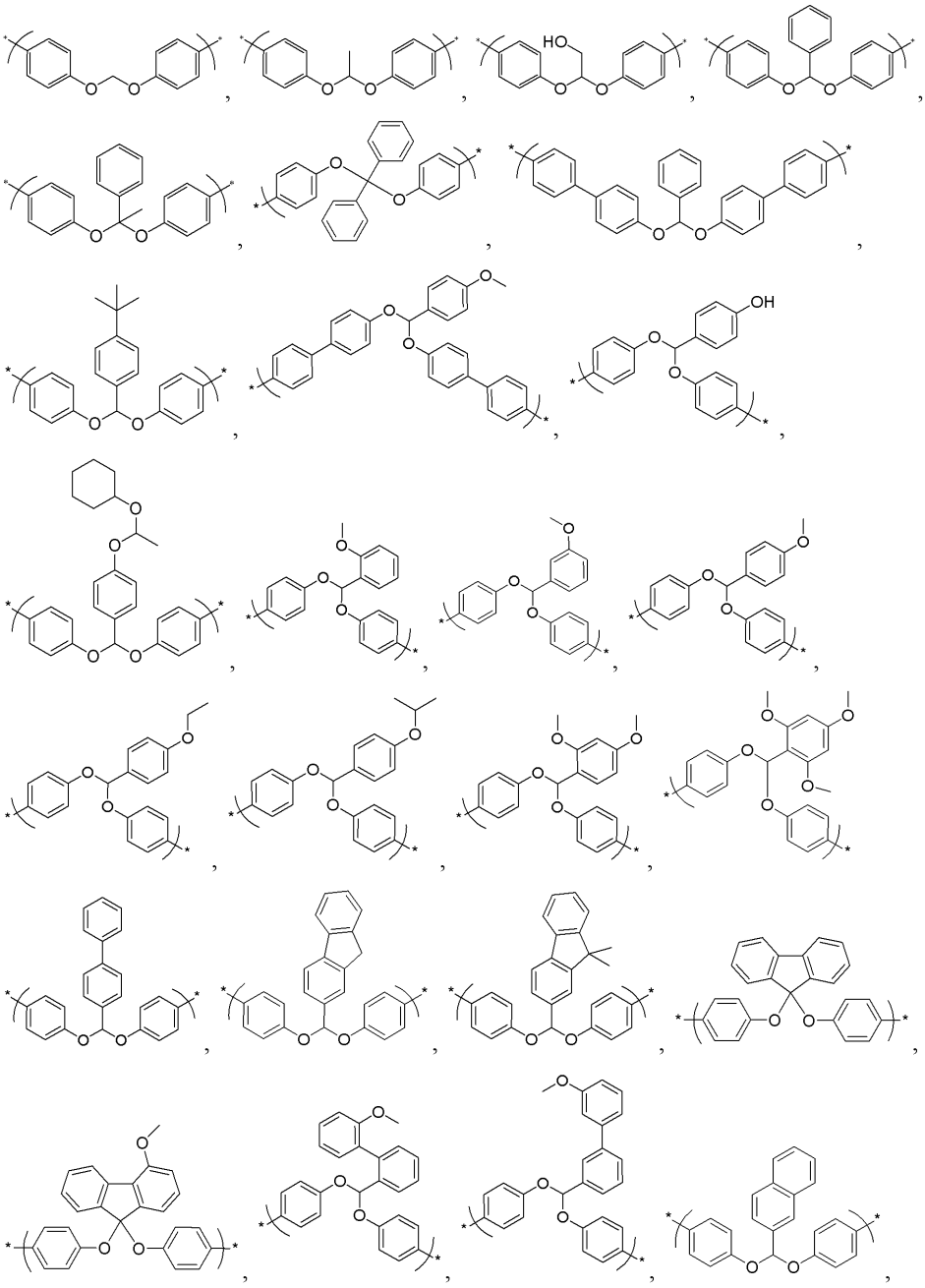
제1항에 있어서, Ar^1 및 Ar^2가 상호간에 추가로 공유적으로 연결되지 않는 중합체.

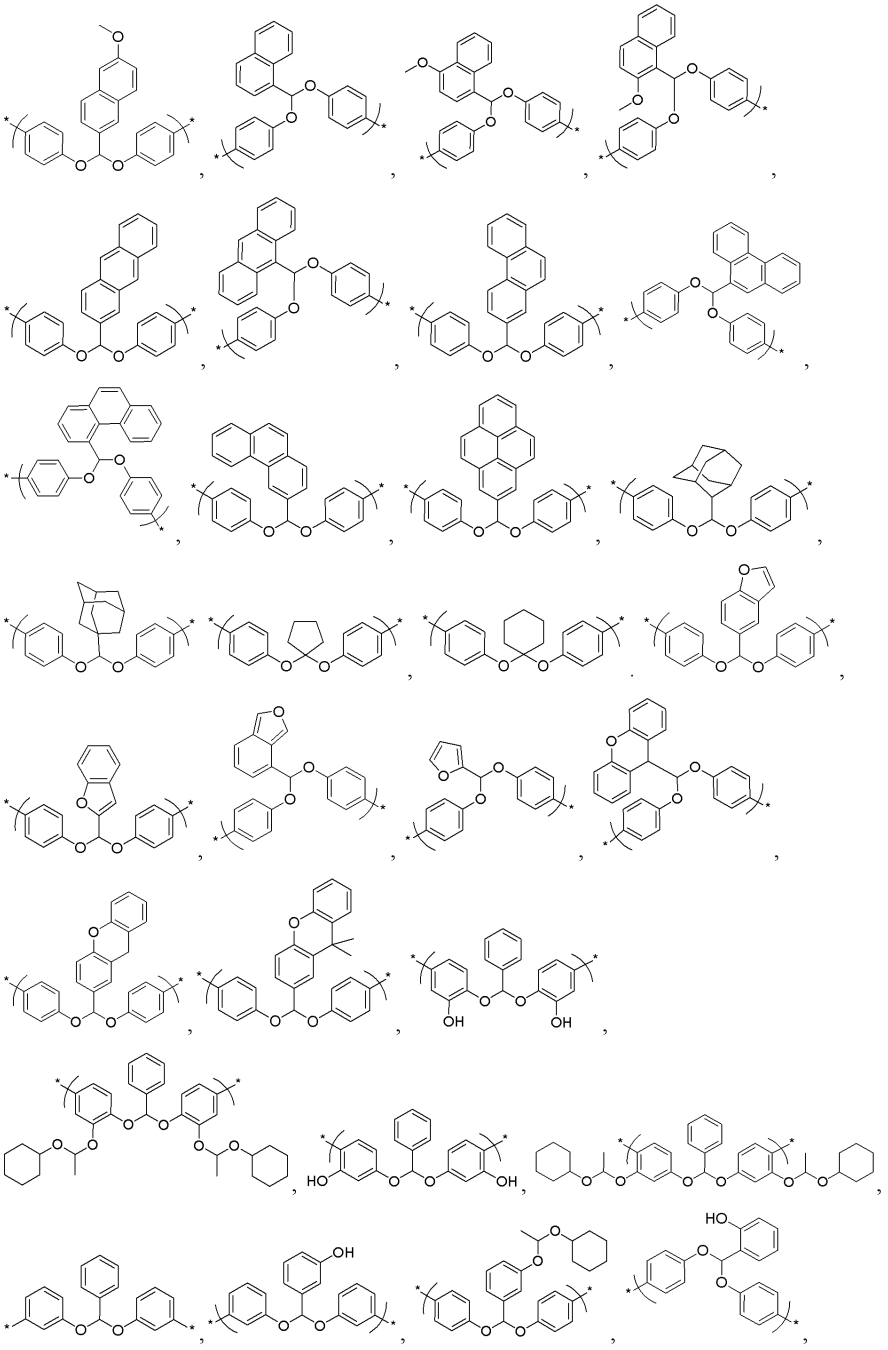
청구항 5

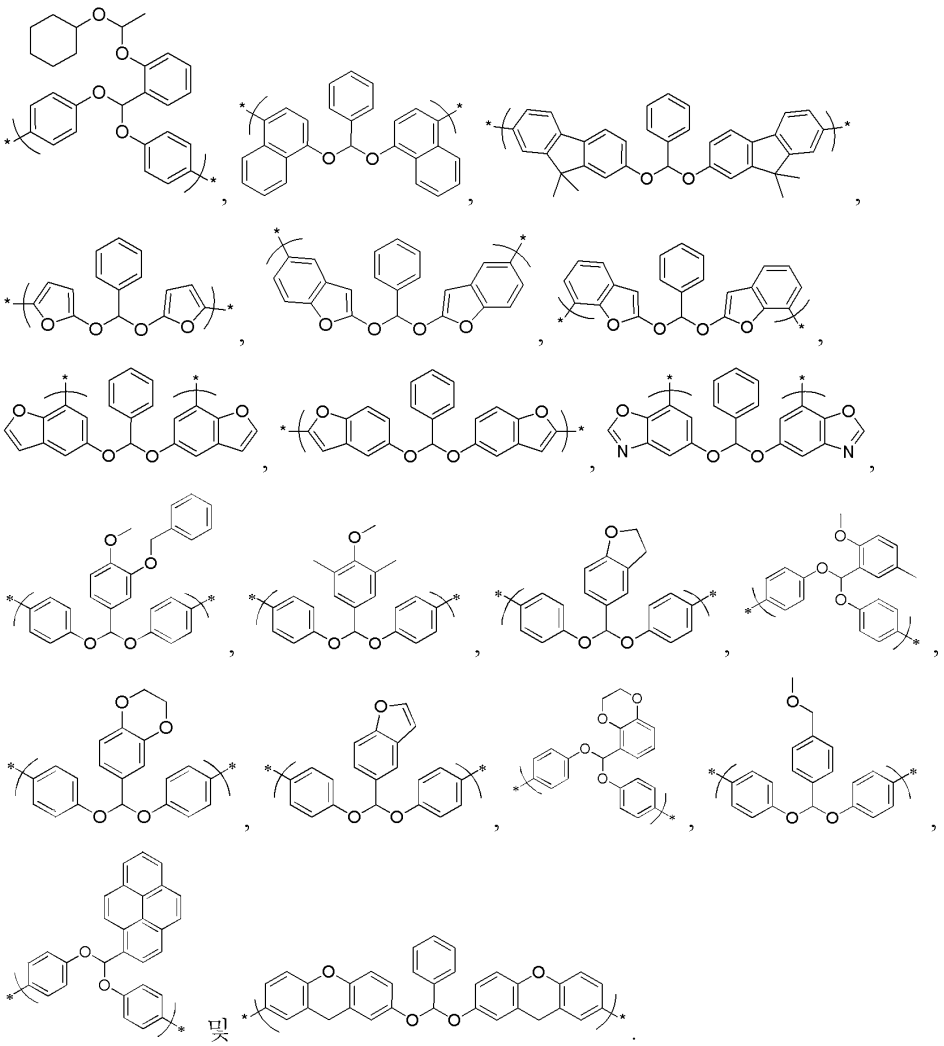
제1항에 있어서, 각 경우에 R^1이 수소이고; 각 경우에 R^2가 비치환되거나 치환된 페닐인 중합체.

청구항 6

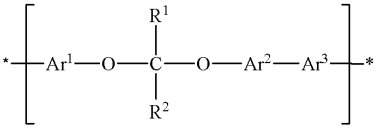
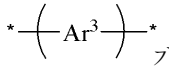
제1항에 있어서, 반복 단위  또는  내에서 서브구조  가 하기로 구성된 그룹 중에서 선택되는 중합체:

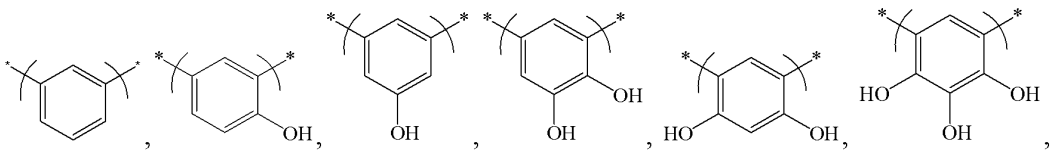


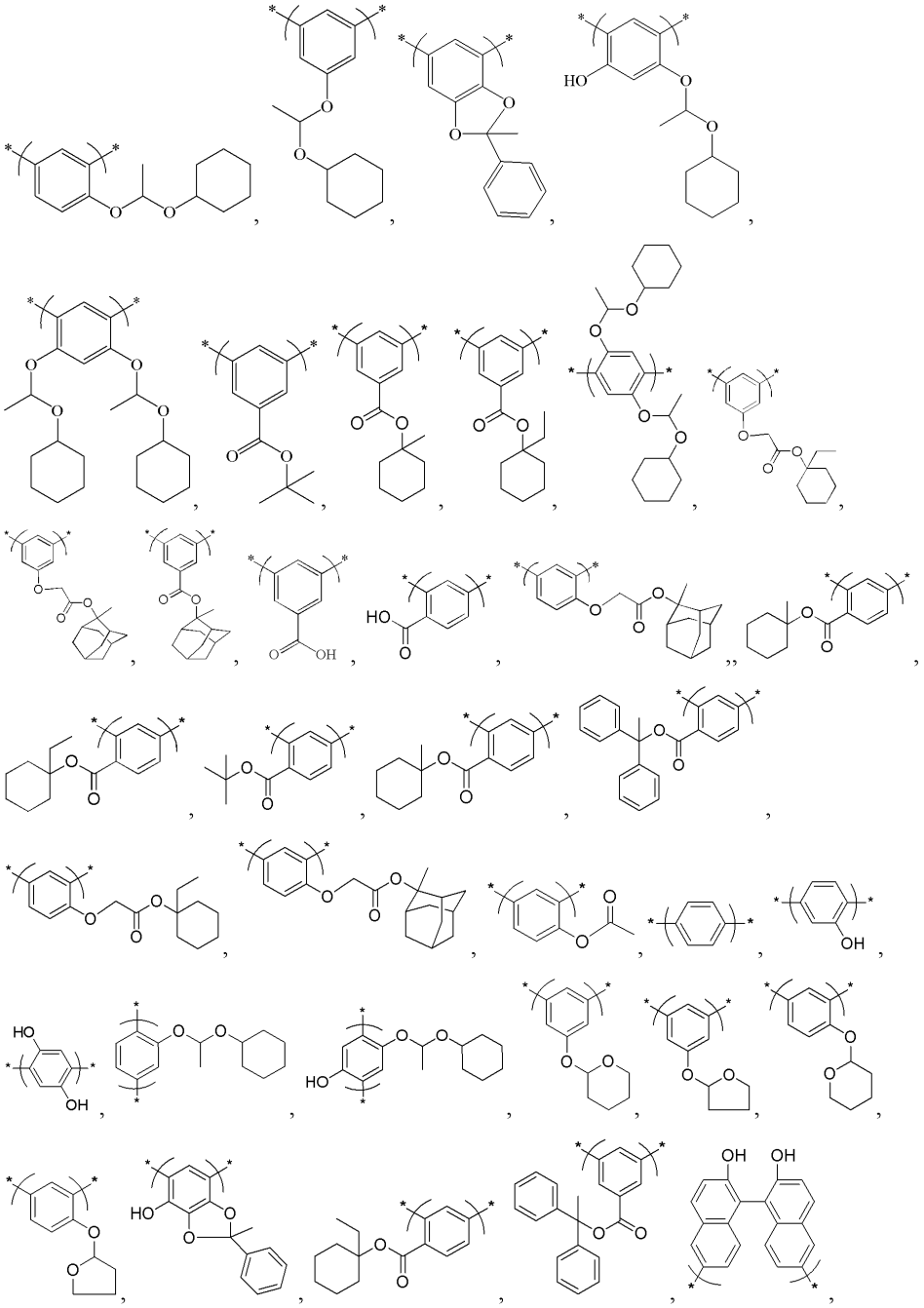


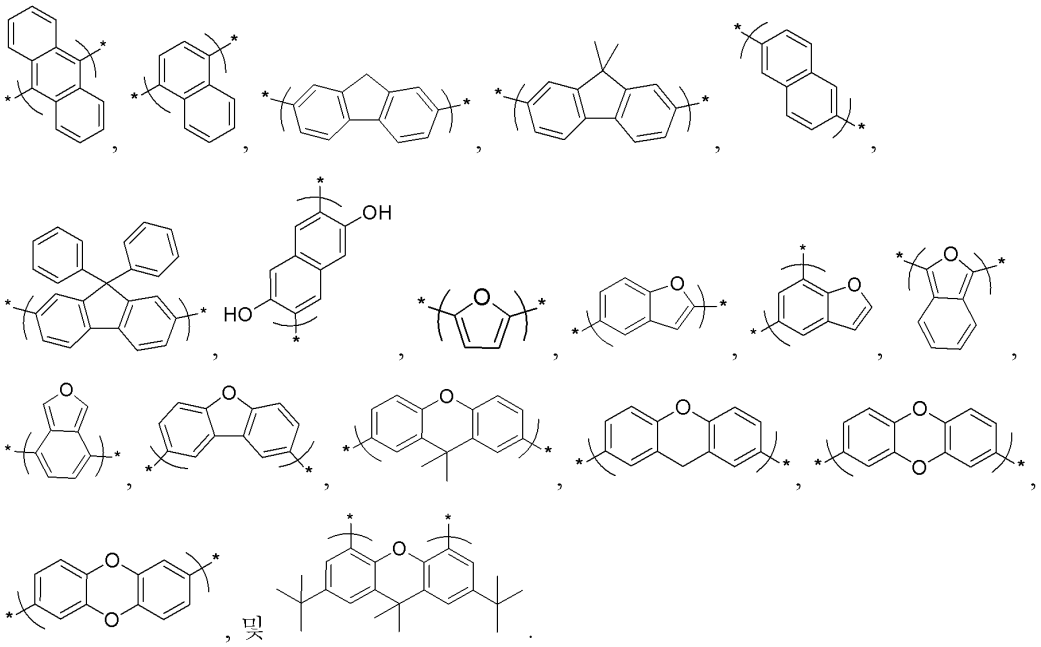


청구항 7

제1항에 있어서, 반복 단위  내에서 서브구조  가 하기로 구성된 그룹 중에서 선택되는 중합체:

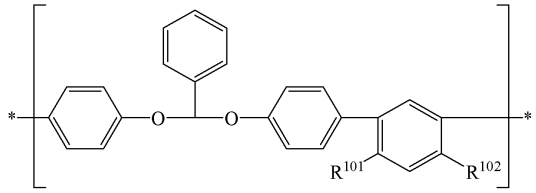




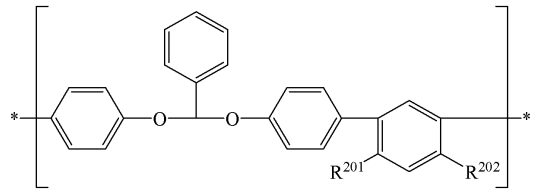


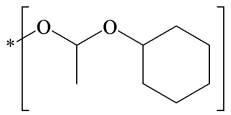
청구항 8

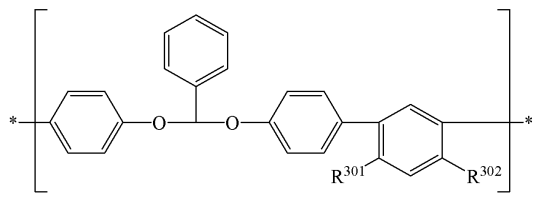
제1항에 있어서, 하기 중에서 선택된 복수의 반복 단위를 포함하는 중합체:



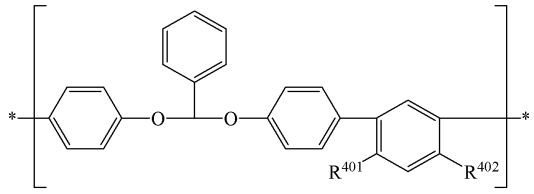
(여기에서 R^{101}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{102}는 R^{101}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{102}는 R^{101}이 하이드록실일 때 수소이다);



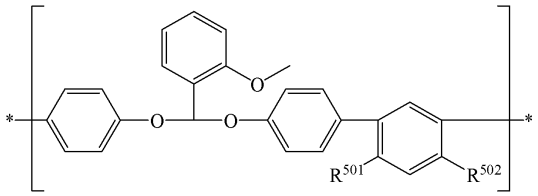
(여기에서 R^{201}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{202}는 R^{201}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{201}이 -OCHVE일 때 수소이며, 여기에서 -OCHVE는  이다);



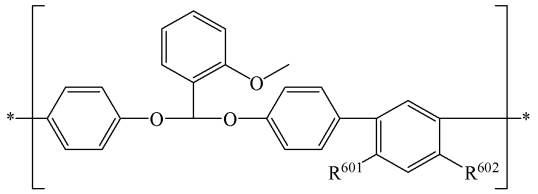
(여기에서 R^{301}은 $-O-C(=O)-CH_3$ 또는 -OCHVE이고, R^{302}는 R^{301}이 $-OC(=O)-CH_3$ 일 때 -OCHVE이거나, R^{301}이 -OCHVE일 때 $-OC(=O)-CH_3$ 이다);



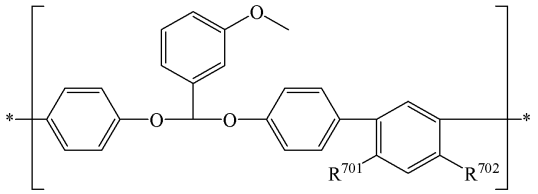
(여기에서 R^{401}은 하이드록실 또는 -OCHVE이고, R^{402}는 R^{401}이 하이드록실일 때 -OCHVE이거나, R^{401}이 -OCHVE일 때 하이드록실이다);



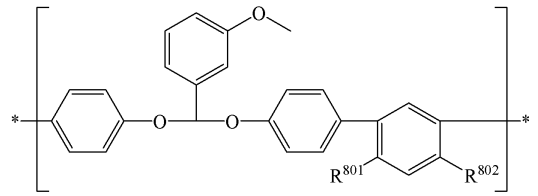
(여기에서 R^{501}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{502}는 R^{501}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{502}는 R^{501}이 하이드록실일 때 수소이다);



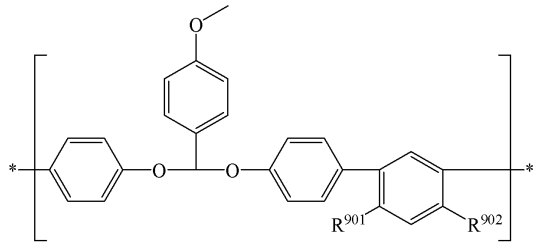
(여기에서 R^{601}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{602}는 R^{601}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{601}이 -OCHVE일 때 수소이다);



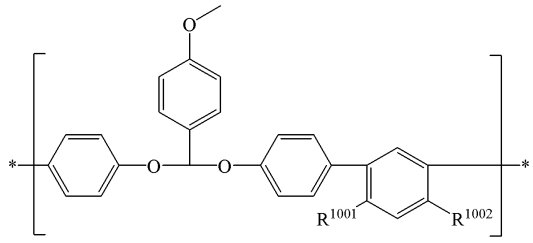
(여기에서 R^{701}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{702}는 R^{701}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{702}는 R^{701}이 하이드록실일 때 수소이다);



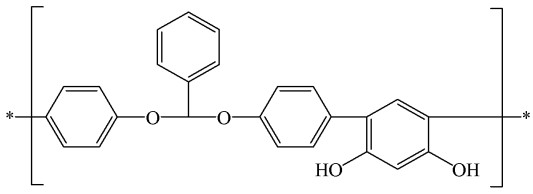
(여기에서 R^{801}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{802}는 R^{801}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{801}이 -OCHVE일 때 수소이다);



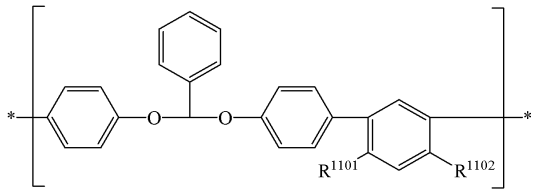
(여기에서 R^{901}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{902}는 R^{901}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{902}는 R^{901}이 하이드록실일 때 수소이다);



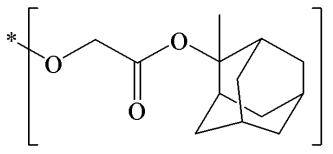
(여기에서 R^{1001}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{1002}는 R^{1001}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{1001}이 -OCHVE일 때 수소이다);



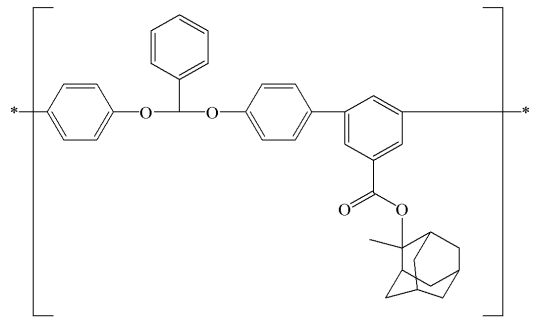
;



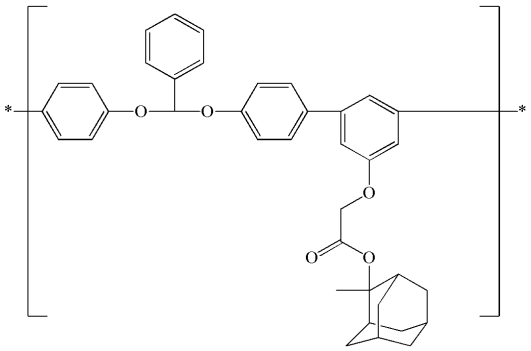
(여기에서 R^{1101}은 수소 또는 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$이고, R^{1102}는 R^{1101}이 수소일 때 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$이거나, R^{1101}이 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$일 때 수소이며, 여기에서 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$는

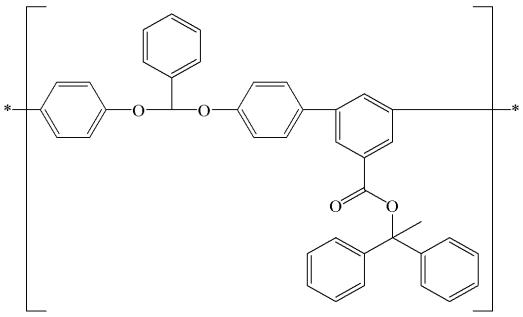


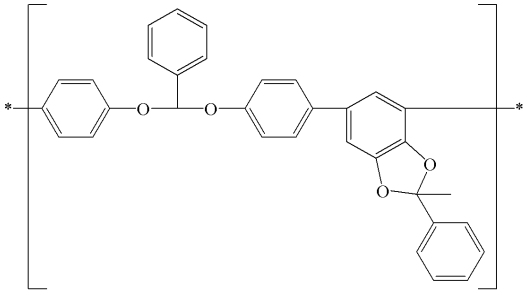
;

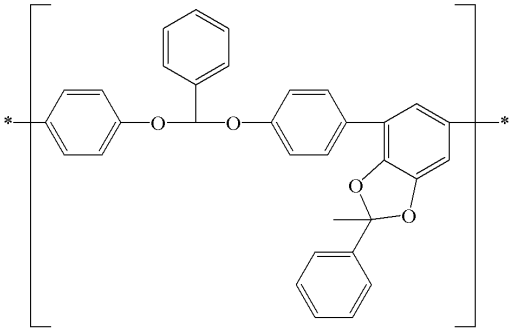


;


;


;


;


;

및 그의 조합이다).

청구항 9

제1항에 있어서, 각 경우에 Ar^1 및 Ar^2가 1,4-페닐렌이고; 각 경우에 Ar^3는 비치환되거나 치환된 1,3-페닐렌이며, 여기에서 복수의 반복 단위의 적어도 40 몰퍼센트에서 Ar^3는 적어도 하나의 하이드록실에 의해 치환되고; 각 경우에 R^1은 수소이며; 각 경우에 R^2는 페닐인 중합체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 중합체를 포함하는 제품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중합체, 특히 방향족 폴리아세탈 및 폴리케탈에 관한 것이다.

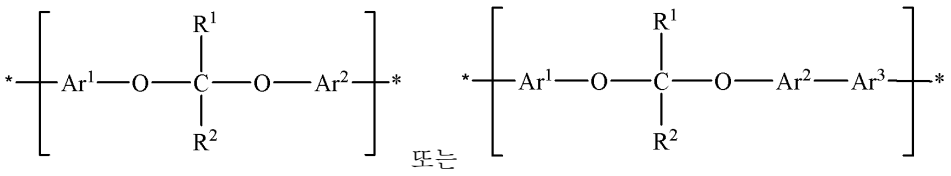
배 경 기 술

[0002] 폴리(메타크릴레이트)계 및 폴리(하이드록시스티렌)계 화학적으로 증폭된 포토레지스트는 해상도의 트레이드-오프 트라이앵글(trade-off triangle), 라인 모서리 거칠음 및 민감도에 의해 정의되는 성능 한계에 도달하였다. 이는 소위 RLS 트레이드-오프이다. 포뮬레이션 연구를 이용하여 중요 특성 중의 하나를 증가시키고자 하는 시도가 트라이앵글의 나머지 특성들을 해친다는 실험적 증거가 있다. 이러한 효과는 극자외선(EUV) 및 전자빔을 포함하여, 고해상도 포토리소그래피에서 달성가능한 특징의 크기를 제한한다. 폴리(메타크릴레이트)계 및 폴리(하이드록시스티렌)계 화학적으로 증폭된 포토레지스트의 RLS 트레이드-오프 트라이앵글을 탈출하는 한 가지 방법은 개선된 광자 흡수, 개선된 양자 효율 및 촉매적 체인 반응의 개선된 효율 중의 하나 이상을 제공하는 상이한 중합체를 기본으로 하는 새로운 포토레지스트 조성물을 생성하는 것일 것이다. 폴리(메타크릴레이트)계 및 폴리(하이드록시스티렌)계 화학적으로 증폭된 포토레지스트의 RLS 트레이드-오프 트라이앵글을 탈출하는 추가의 방법은 포토리소그래피 중에 일정하지 않은 확산 거동(즉, 노출 면적에서의 산의 확산 상수가 비노출 면적에서의 것보다 높음)을 나타내는 상이한 중합체를 기본으로 하는 새로운 포토레지스트 조성물을 생성하는 것일 것이다(Kozawa, T, Tagawa, S., Santillan, JJ, Itani, T, Journal of Photopolymer Science and Technology, 2008, volume 21, pages 421-427). 이러한 거동은 골격-분해성 중합체의 도움을 받아 달성될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 구체예는 하기 구조를 나타내는 복수의 반복 단위를 포함하는 중합체이다:

[0004] 

[0005] 상기 식에서

[0006] R^1 및 R^2는 각 경우에 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴을 나타내고; R^1 및 R^2는 임의로 상호간에 공유적으로 연결되어 $-R^1-C-R^2-$ 를 포함하는 환을 형성하며, 여기에서 중앙 탄소는 아세탈 탄소이고; 각 경우에 Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3는 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴렌, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴렌을 나타내며; 단, Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3의 적어도 한 경우는 하이드록실, 아세탈, 케탈, 에스테르 및 락톤 중에서 선택된 적어도 하나의 작용기에 의해 치환된다.

[0007] 다른 구체예는 중합체를 포함하는 제품이다.

[0008] 이들 및 다른 구체예는 하기에서 구체적으로 기재된다.

과제의 해결 수단

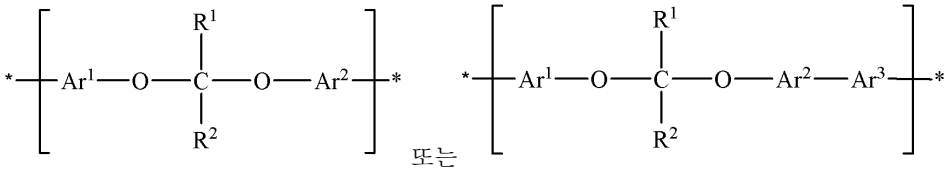
[0009] 본 발명자들은 중합체 골격 내에 불안정한 아세탈기, 및 임의로 중합체에 대해 펜던트로서 추가의 불안정한 작용기를 함유하는 중합체를 제조하였다. 산성 조건 하에, 임의의 산-민감성 보호기의 해중합(depolymerization) 및 탈보호가 동시에 달성된다. 따라서, 중합체는 폴리(메타크릴레이트) 및 폴리(하이드록시스티렌)에 대해 촉매적 체인 반응의 개선된 효율을 제공한다. 동시에, 중합체는 리소그래피에 있어서 이들을 특히 유용하게 만드는 기타 특성을 나타낼 수 있다. 이들 특성은 고 유리전이온도, 고 환 파라미터, 저 오니쉬(Ohnishi) 파라미터(개선된 에칭 저항성), 포토레지스트 제제에 통상적인 용매에서의 용해도, 중합체 골격의 열 안정성, 해중합 및

탈보호 후 수성 염기성 현상액에서의 용해도 중의 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0010] 본 출원은 중합체를 기술한다. 동시-출원된 미국 출원 연속 번호 __ [변호사 문서 번호 DOW0009US]는 중합체를 제조하기 위한 단량체를 기술한다. 동시-출원된 미국 출원 연속 번호 __ [변호사 문서 번호 DOW0008US]는 중합체의 제조방법을 기술한다. 그리고 동시-출원된 미국 출원 연속 번호 __ [변호사 문서 번호 DOW0008US]는 중합체를 포함하는 포토레지스트 조성물을 기술한다.

[0011] 달리 언급되지 않는 한, 간결성을 목적으로 본 명세서에서 사용된 용어 "아세탈"은 "아세탈" 및 "케탈"을 총칭하는 것으로 이해되어야 하며, 용어 "올리고아세탈"은 "올리고아세탈" 및 "올리고케탈"을 총칭하는 것으로 이해되어야 하고, 용어 "폴리아세탈"은 "폴리아세탈" 및 "폴리케탈"을 총칭하는 것으로 이해되어야 한다. 본 명세서에서 사용된 용어 "복수"는 적어도 3개를 의미한다. 또한, 용어 "중합체"는 3개 만큼 적은 반복 단위를 포함하는 올리고머를 포괄하는 것으로 이해될 것이다. 반복 단위의 목적하는 개수는 중합체의 의도된 용도에 따라 좌우될 것이다. 예를 들어, 중합체가 포토레지스트 조성물에 사용되는 경우, 중합체가 적어도 5개 반복 단위, 구체적으로 5 내지 200개 반복 단위를 포함하는 것이 바람직할 수 있다. 본 명세서에서 사용된 "치환된"은 적어도 하나의 치환체, 예컨대 할로겐 (즉, F, Cl, Br, I), 하이드록실, 아미노, 티올, 카복실, 카복실레이트, 아미드, 니트릴, 설파이드, 디설파이드, 니트로, C_{1-18} 알킬, C_{1-18} 알콕실, C_{6-18} 아릴, C_{6-18} 아릴옥실, C_{7-18} 알킬아릴, 또는 C_{7-18} 알킬아릴옥실을 포함함을 의미한다. 달리 특정되거나 이러한 치환이 얻어진 구조의 목적하는 특성에 유의적으로 유해한 영향을미치는 경우가 아닌 한, 본 명세서의 화학식과 관련하여 개시된 임의의 기 또는 구조가 그렇게 치환될 수 있는 것으로 이해될 것이다. 또한, "불소화된"은 기에 도입된 하나 이상의 불소 원자를 포함함을 의미한다. 예를 들어, C_{1-18} 플루오로알킬기가 표시되는 경우, 플루오로알킬기는 하나 이상의 불소 원자, 예를 들어, 단일의 불소 원자, 2개의 불소 원자(예: 1,1-디플루오로에틸기로서), 3개의 불소 원자(예: 2,2,2-트리플루오로에틸기로서), 또는 탄소의 각 자유 원자가에서의 불소 원자(예: 과불소화기, 예컨대 $-CF_3$, $-C_2F_5-$, $-C_3F_7$ 또는 $-C_4F_9$)를 포함할 수 있다.

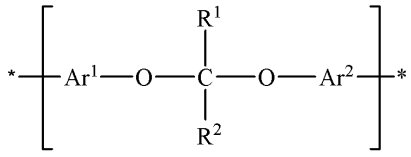
[0012] 일 구체예는 하기 구조를 나타내는 복수의 반복 단위를 포함하는 중합체이다:

[0013]  또는

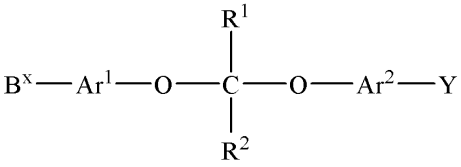
[0014] 상기 식에서

[0015] R^1 및 R^2는 각 경우에 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴을 나타내고; R^1 및 R^2는 임의로 상호간에 공유적으로 연결되어 $-R^1-C-R^2-$ 를 포함하는 환을 형성하며, 여기에서 중앙 탄소는 아세탈 탄소이고; 각 경우에 Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3는 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴렌, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴렌을 나타내며; 단, Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3의 적어도 하나는 하이드록실, 아세탈, 케탈, 에스테르 및 락톤 중에서 선택된 적어도 하나의 작용기에 의해 치환된다.

[0016] 중합체가 하기 구조를 나타내는 복수의 반복 단위를 포함하는 경우

[0017] 

[0018] 상기 반복 단위는 하기 구조를 나타내는 하나 이상의 비스(아릴)아세탈 화합물의 스즈키(Suzuki) 중축합에 의해 형성될 수 있다:



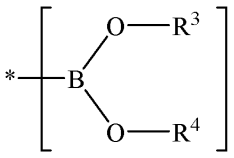
[0019]

[0020] 상기 식에서

[0021] B^x는 붕소 원자를 통해 Ar^1에 결합된 붕소-함유 작용기를 나타내고;

[0022] Y는 클로로, 브로모, 요오도, 트리플레이트, 메실레이트 또는 토실레이트를 나타내며;

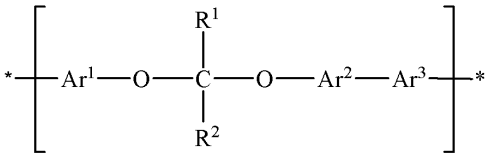
[0023] R^1, R^2, Ar^1 및 Ar^2는 앞에서 정의된 바와 같다. B^x 기의 예로는 $-BF_3^-M^+$를 들 수 있으며, 여기에서 각 경우에 M^+



는 독립적으로 알칼리 금속 양이온, 또는 비치환되거나 치환된 암모늄 이온; $-B(OH)_2$; 및

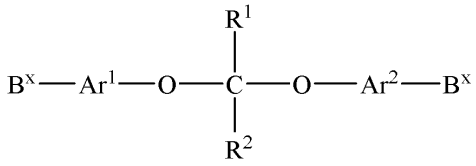
이고, 여기에서 R^3 및 R^4는 각각 독립적으로 C_{1-18} 알킬, C_{3-18} 사이클로알킬 또는 C_{6-18} 아릴이며; R^3 및 R^4는 임의로 상호간에 공유적으로 연결되어 $-R^3-O-B-O-R^4-$ 를 포함하는 환을 형성한다.

[0024] 하기 구조를 나타내는 복수의 반복 단위를 포함하는 중합체를 형성하는 적어도 2가지 방법이 있다:



[0025]

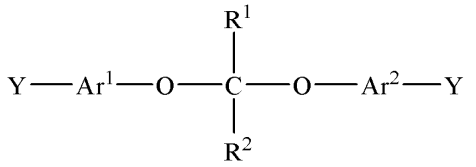
[0026] 첫 번째 방법은 하기 구조를 나타내는 비스(아릴)아세탈 화합물과 구조 $Y-Ar^3-Y$(여기에서 Y 및 Ar^3는 앞에서 정의된 바와 같으며, 각 경우에 Y는 독립적으로 정의된다)를 나타내는 비스(이탈기)아릴렌의 스즈키 중축합을 포함한다:



[0027]

[0028] 상기 식에서 B^x, R^1, R^2, Ar^1 및 Ar^2는 앞에서 정의된 바와 같고, 각 경우에 B^x는 독립적으로 정의된다.

[0029] 두 번째 방법은 하기 구조를 나타내는 비스(아릴)아세탈 화합물과 구조 $B^x-Ar^3-B^x$(여기에서 B^x 및 Ar^3는 앞에서 정의된 바와 같으며, 각 경우에 B^x는 독립적으로 정의된다)를 나타내는 비스(이탈기)아릴렌의 스즈키 중축합을 포함한다:

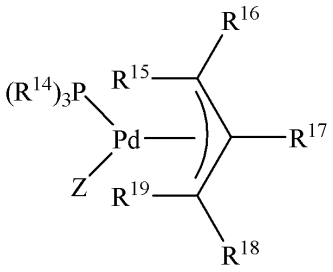


[0030]

[0031] 상기 식에서 Y, R^1, R^2, Ar^1 및 Ar^2는 앞에서 정의된 바와 같고, 각 경우에 Y는 독립적으로 정의된다.

[0032] 스즈키 중축합 및 얻어진 중합체에 대한 개관이 문헌(Schlueter et al. in *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, volume 30, pages 653-687 and *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer*

Chemistry, 2001, volume 39, pages 1533-1556)에 공지되었다. 본 발명자들은 중합에 특별히 활성인 촉매가 하기 구조를 갖는 것들을 포함함을 확인하였다:



[0033]

[0034] 상기 식에서

[0035] 각 경우에 R^{14}는 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환되거나 치환된 페로세닐을 나타내고; R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}는 독립적으로 수소, C_{1-6} 선형 또는 분지형 알킬, C_{3-6} 사이클로알킬, 또는 페닐을 나타내며; Z는 불소, 염소, 브롬, 요오드, 시아노(-CN), 시아네이트(-OCN), 이소시아네이트(-NCO), 티오시아네이트(-SCN), 이소티오시아네이트(-NCS), 니트로($-NO_2$), 니트라이트(-ON=O), 아지드($-N=N^+=N^-$), 및 하이드록실로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 이러한 촉매를 제조하는 방법이 문헌(C. C. C. Johansson Seechurn, S. L. Parisel, and T. J. Calacot, *J. Org. Chem.* 2011, *76*, 7918-7932)에 기재되어 있으며, 여기에서 촉매는 2분자 커플링(중축합 아님)을 위해 사용된다.

[0036] 본 발명에 따른 중합체의 한가지 이점은 이들의 제조에 사용되는 스즈키 중축합이 아세탈-함유 골격이 마지막 단계에 형성되는 폴리아세탈 합성과 비상용성인 작용기를 용인한다는 것이다. 구체적으로 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3(존재하는 경우)의 적어도 하나가 하이드록실, 아세탈, 케탈, 에스테르 및 락톤 중에서 선택된 적어도 하나의 작용기에 의해 치환된다.

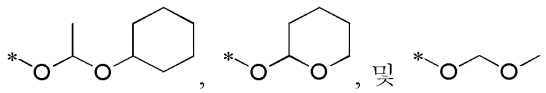
[0037] 아세탈은 하기 구조를 나타내는 일가 아세탈일 수 있다:

[0038] $-O-C(H)(R^5)-OR^6$

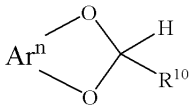
[0039] 상기 식에서 R^5 및 R^6는 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 및 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴로 구성된 그룹 중에서 독립적으로 선택되고; 임의로 R^5 또는 R^6가 중합체 골격에 공유적으로 연결된다(예: R^1 또는 R^2, 또는 아세탈의 산소 말단이 이미 결합되어 있지 않은 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3 중의 하나에 결합함을 통해). 이들 구체예에서, 아세탈은 환 구조의 일부이다. 환 구조는 하기 구조를 포함하거나 포함하지 않을 수 있다:

[0040] $Ar^1-O-C-O-Ar^2$.

[0041] 일부 구체예에서, R^5 및 R^6는 상호간에 공유적으로 연결되어 환 구조를 형성한다. 구조 $-O-C(H)(R^5)-OR^6$를 나타내는 일가 아세탈의 구체적인 예는 다음과 같다:

[0042] 

[0043] 아세탈은 하기 구조에 나타낸 바와 같이 산소 원자를 통해 Ar^1, Ar^2 또는 Ar^3에 결합된 이가 사이클릭 아세탈일 수도 있다:

[0044] 

[0045] 상기 식에서 Ar^n은 Ar^1, Ar^2 또는 Ar^3(존재하는 경우), 또는 Ar^1 및 Ar^2의 조합(예를 들어, 하나의 아세탈 산소가 Ar^1에 직접 결합하고 다른 하나가 Ar^2에 직접 결합하는 경우) 또는 Ar^2 및 Ar^3의 조합이고; R^{10}은 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 및 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 일부 구체예에서, 사이클릭 아세탈은 하기 구조를 포함하는 환 구조의 일부이다:

[0046] Ar^1-O-C(R^1)(R^2)-O-Ar^2.

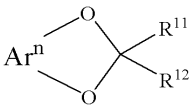
[0047] 다른 구체예에서, 사이클릭 아세탈은 이러한 환 구조의 일부가 아니다.

[0048] 케탈은 하기 구조를 나타내는 일가 케탈일 수 있다:

[0049] -O-C(R^7)(R^8)-OR^9,

[0050] 상기 식에서 R^7, R^8 및 R^9는 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 및 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴로 구성된 그룹 중에서 독립적으로 선택된다. 임의로 R^7, R^8 또는 R^9는 아세탈이 환 구조의 일부가 되도록 중합체 골격에 공유적으로 연결된다.

[0051] 케탈은 하기 구조에 나타낸 바와 같이 산소 원자를 통해 Ar^1 또는 Ar^2에 결합된 사이클릭 케탈일 수도 있다:

[0052] 

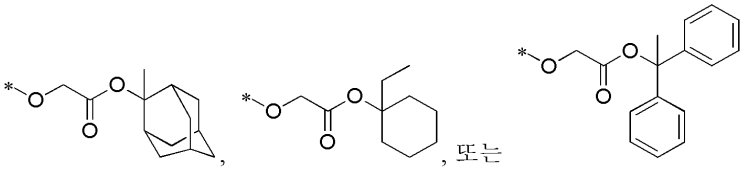
[0053] 상기 식에서 Ar^n은 Ar^1 또는 Ar^2, 또는 Ar^1 및 Ar^2의 조합(예를 들어, 하나의 케탈 산소가 Ar^1에 직접 결합하고 다른 하나가 Ar^2에 직접 결합하는 경우) 이고; R^{11} 및 R^{12}는 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 및 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴로 구성된 그룹 중에서 독립적으로 선택된다. 일부 구체예에서, 사이클릭 케탈은 하기 구조를 포함하는 환 구조의 일부이다:

[0054] Ar^1-O-C(R^1)(R^2)-O-Ar^2

[0055] 다른 구체예에서, 사이클릭 케탈은 이러한 환 구조의 일부가 아니다.

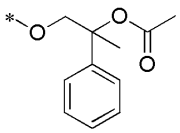
[0056] 에스테르는 구조 -$(O)_a$-$(L^1)_b$-C(=O)-OR^{13}를 나타낼 수 있으며, 여기에서 a는 0 또는 1이고 b는 0 또는 1이며, 단, a가 1이면 b는 1이고; R^{13}은 비치환되거나 치환된 C_{1-20} 선형 또는 분지형 알킬(예: 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 디페닐메틸, 2-페닐프로판-2-일, 1,1-디페닐에탄-1-일, 트리페닐메틸), 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 메틸사이클로헥산-1-일, 에틸사이클로헥산-1-일, 1-노보닐, 1-아다만틀릴, 2-메틸비사이클로[2.2.1]헵탄-2-일, 1-아다만틀릴, 2-메틸아다만탄-2-일), 비치환되거나 치환된 C_{6-20} 아릴(예: 페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸), 및 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 헤테로아릴(예: 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜 및 4-피리딜)로 구성된 그룹 중에서 선택되며; 여기에서 L^1은 비치환되거나 치환된 C_{1-20} 선형 또는 분지형 알킬렌(예: 메탄-1,1-디일(-CH_2-), 에탄-1,2-디일(-CH_2CH_2-), 에탄-1,1-디일(-CH(CH_3)-), 프로판-2,2-디일(-C(CH_3)$_2$-)), 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬렌(예: 1,1-사이클로펜탄디일, 1,2-사이클로펜탄디일, 1,1-사이클로헥산디일, 1,4-사이클로헥산디일), 비치환되거나 치환된 C_{6-20}

아릴렌(예: 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,5-나프틸렌, 2,6-나프틸렌), 및 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 헤테로아릴렌(예: 이미다조-2,4-일렌, 2,4-피리딜렌, 2,5-피리딜렌)으로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 일부 구체예에서, R^{13} 및 L^1은 상호간에 공유적으로 연결되어 락톤을 형성한다. 일부 구체예에서, R^{13}은, 예를 들어, 하기 구조와 같이 3급 탄소 원자를 통해 인접한 에스테르 산소 원자에 결합된다:



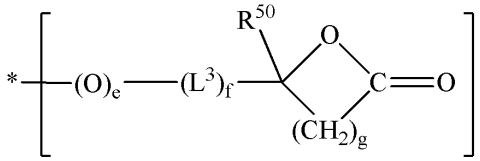
[0057]

[0058] 대안적으로, 에스테르는 구조 $-(O)_c-(L^2)_d-O-C(=O)-R^{14}$를 나타낼 수 있으며, 여기에서 c는 0 또는 1이고 d는 0 또는 1이며, 단, c가 1이면 d는 1이고; R^{14}는 비치환되거나 치환된 C_{1-20} 선형 또는 분지형 알킬(예: 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, t-부틸, 디페닐메틸, 2-페닐프로판-2-일, 1,1-디페닐에탄-1-일 및 트리페닐메틸), 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-노보닐, 1-아다만틀릴, 2-메틸비사이클로[2.2.1]헵탄-2-일, 2-메틸아다만탄-2-일), 비치환되거나 치환된 C_{6-20} 아릴(예: 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸), 및 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 헤테로아릴(예: 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜)로 구성된 그룹 중에서 선택되며; 여기에서 L^2는 비치환되거나 치환된 C_{1-20} 선형 또는 분지형 알킬렌(예: 메탄-1,1-디일($-CH_2-$), 에탄-1,2-디일($-CH_2CH_2-$), 에탄-1,1-디일($-CH(CH_3)-$), 프로판-2,2-디일($-C(CH_3)_2-$), 2-메틸프로판-1,2-디일($-CH_2C(CH_3)_2-$), 디페닐메틸렌($-C(C_6H_5)_2-$), 1-페닐메탄-1,1-디일($-CH(C_6H_5)-$), 2-페닐프로판-1,2-디일($-CH_2C(CH_3)(C_6H_5)-$), 1,1-디페닐에탄-1,2-디일($-CH_2C(C_6H_5)_2-$), 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬렌(예: 1,1-사이클로펜탄디일, 1,2-사이클로펜탄디일, 1,1-사이클로헥산디일, 1,4-사이클로헥산디일, 에틸사이클로헥산-1,4-디일, 4-메틸아다만탄-1,4-디일), 비치환되거나 치환된 C_{6-20} 아릴렌(예: 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 1,4-나프틸렌, 1,5-나프틸렌, 2,6-나프틸렌), 및 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 헤테로아릴렌(예: 이미다조-2,4-일렌, 2,4-피리딜렌, 2,5-피리딜렌)으로 구성된 그룹 중에서 선택된다. 일부 구체예에서, R^{14} 및 L^2는 상호간에 공유적으로 연결되어 락톤을 형성한다. 구조 $-(O)_c-(L^2)_d-O-C(=O)-R^{14}$를 나타내는 에스테르의 구체적인 예는 다음과 같다:



[0059]

[0060] 락톤은 하기 구조를 나타낼 수 있다:



[0061]

[0062] 상기 식에서 e는 0 또는 1이고; f는 0 또는 1이며; g는 1, 2, 3 또는 4(구체적으로 2)이고; R^{50}는 수소, 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬, 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 사이클로알킬, 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴이며; L^3는 비치환되거나 치환된 C_{1-20} 선형 또는 분지형 알킬렌(예: 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬렌(예: 1,1-사이클로펜탄디일, 1,2-사이클로펜탄디일, 1,1-사이클로헥산디일, 1,4-사이클로헥산디일), 비치환되거나 치환된 C_{6-20} 아릴렌(예: 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 1,4-나프

틸렌, 1,5-나프틸렌, 2,6-나프틸렌), 및 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 헤테로아릴렌(예: 이미다조-2,4-일렌, 2,4-피리딜렌, 2,5-피리딜렌)으로 구성된 그룹 중에서 선택된다.

[0063] 일부 구체예에서, 복수의 반복 단위의 적어도 40 몰퍼센트에서, 적어도 하나의 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3는 적어도 하나의 하이드록실에 의해 치환된다. 이 범위 내에서, 적어도 하나의 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3가 적어도 하나의 하이드록실에 의해 치환된 반복 단위의 몰퍼센트는 적어도 70 몰퍼센트, 적어도 90 몰퍼센트, 적어도 95 몰퍼센트, 적어도 98 몰퍼센트, 또는 적어도 99 몰퍼센트일 수 있다.

[0064] 일부 구체예에서, 중합체의 적어도 하나의 반복 단위에서, 적어도 하나의 R^1, R^2, Ar^1, Ar^2 및 Ar^3(존재하는 경우)는 하이드록실에 의해 치환된다. 일부 구체예에서, 적어도 하나의 R^1, R^2, Ar^1, Ar^2, 및 Ar^3(존재하는 경우)는 복수의 반복 단위의 적어도 40 몰퍼센트에서 하이드록실에 의해 치환된다. 일부 구체예에서, 복수의 반복 단위의 40 내지 99 몰퍼센트에서 적어도 하나의 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3(존재하는 경우)는 하이드록실에 의해 치환되며, 복수의 반복 단위의 1 내지 60 몰퍼센트에서 적어도 하나의 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3는 아세탈 또는 케탈에 의해 치환된다. 바람직한 아세탈은 $-O-C(H)(R^5)-OR^6$이고, 여기에서 R^5는 메틸이며 R^6는 사이클로헥실이다. 일부 구체예에서, 각 경우에 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3는 독립적으로 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이다.

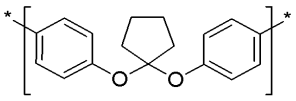
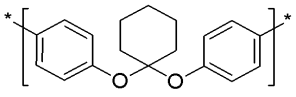
[0065] 파쇄(fragmentation)를 증진하기 위하여 중합체를 산에 노출시키는 경우의 응용에 사용되는 경우, 중합체의 Ar^1 및 Ar^2 환 사이의 산에 강한 결합을 제외시키는 것이 바람직할 수 있다. 따라서, 일부 구체예에서, Ar^1 및 Ar^2는 $-Ar^1-O-C-O-Ar^2-$ 를 포함하는 환 구조를 형성하기 위하여 산에 강한 결합을 통해 상호간에 공유적으로 연결되지 않는다.

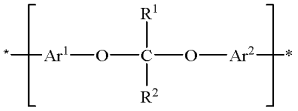
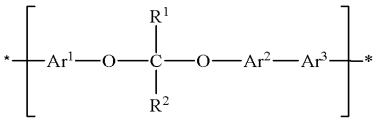
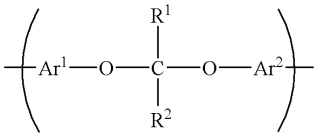
[0066] Ar^1, Ar^2 및 Ar^3의 구체적인 예로는 비치환되거나 치환된 1,2-페닐렌, 비치환되거나 치환된 1,3-페닐렌, 비치환되거나 치환된 1,4-페닐렌, 비치환되거나 치환된 4,4'-비페닐렌, 비치환되거나 치환된 4,4"-*p*-테르페닐렌, 비치환되거나 치환된 3,3"-*p*-테르페닐렌, 비치환되거나 치환된 4,4"-*m*-테르페닐렌, 비치환되거나 치환된 4,4"-*p*-테르페닐렌, 비치환되거나 치환된 4,4"-*o*-테르페닐렌, 비치환되거나 치환된 2,2"-*o*-테르페닐렌, 비치환되거나 치환된 1,4-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 2,7-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 2,6-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 1,5-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 2,3-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 1,7-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 1,8-나프틸렌, 비치환되거나 치환된 이미다조-2,4-일렌, 2,4-피리딜렌, 2,5-피리딜렌, 비치환되거나 치환된 1,8-안트라세닐렌, 비치환되거나 치환된 9,10-안트라세닐렌, 비치환되거나 치환된 2,7-페난트레닐렌, 비치환되거나 치환된 9,10-페난트레닐렌, 비치환되거나 치환된 3,6-페난트레닐렌, 비치환되거나 치환된 2,7-피레닐렌, 비치환되거나 치환된 1,6-피레닐렌, 비치환되거나 치환된 1,8-피레닐렌, 비치환되거나 치환된 2,5-푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 3,4-푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 2,3-푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 2,5-티오푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 3,4-티오푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 2,3-티오푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 2,5-옥사졸릴렌, 비치환되거나 치환된 2,7-플루오레닐렌, 비치환되거나 치환된 2,5-벤조푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 2,7-벤조푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 5,7-벤조푸라닐렌, 비치환되거나 치환된 5,7-[1,3-벤족사졸], 비치환되거나 치환된 디티에노[3,2-b:2',3'-d]티오펜, 및 비치환되거나 치환된 2,7-크산테닐렌을 들 수 있다. 일부 구체예에서, 각 경우에 Ar^1, Ar^2 및 Ar^3(존재하는 경우)는 독립적으로 1,3-페닐렌 또는 1,4-페닐렌이다.

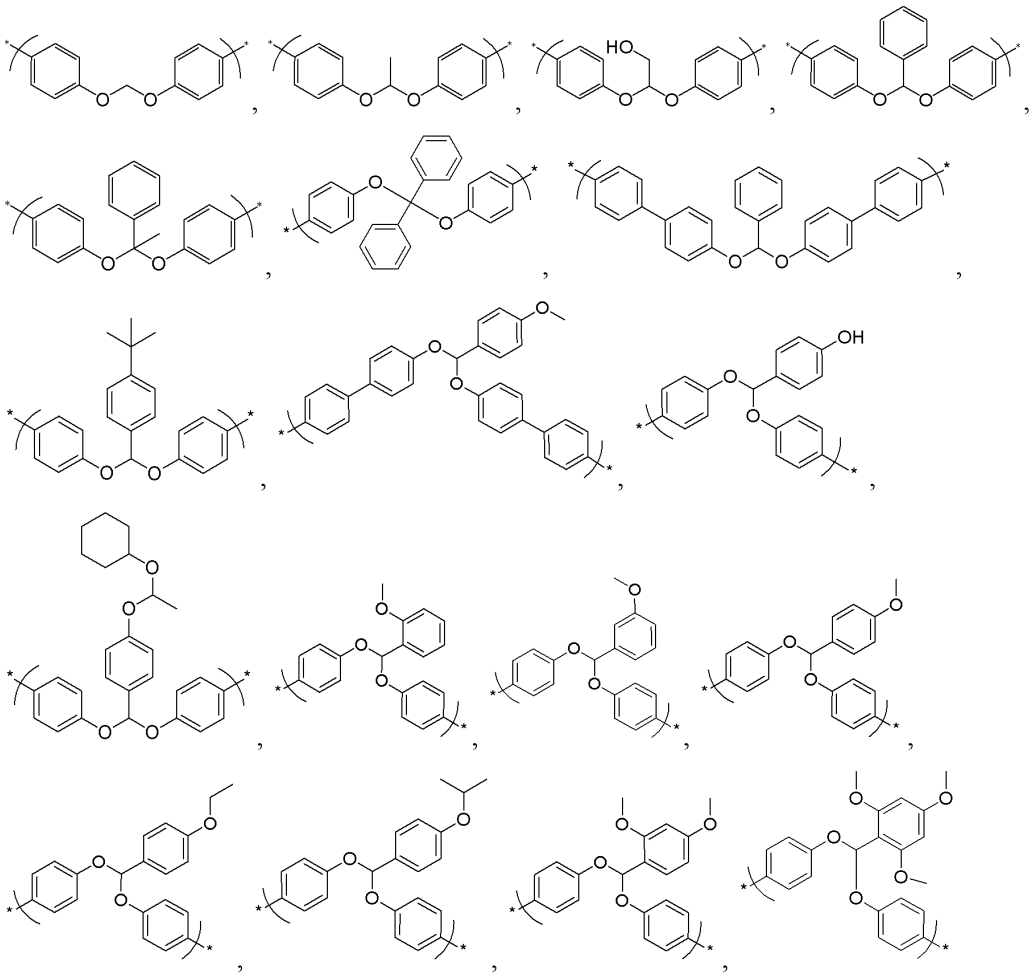
[0067] Ar^1 및 Ar^2는 아세탈의 -O-C-O- 결합을 통해 상호간에 공유적으로 연결된다. 일부 구체예에서, Ar^1 및 Ar^2는 $-Ar^1-O-C-O-Ar^2-$ 을 포함하는 환 구조를 형성하기 위하여 상호간에 공유적으로 연결된다. 일부 구체예에서, Ar^1 및 Ar^2는 $-Ar^1-O-C-O-Ar^2-$ 을 포함하는 환 구조를 형성하기 위하여 상호간에 추가로 공유적으로 연결되지 않는다. 즉, Ar^1 및 Ar^2는 아세탈의 -O-C-O- 결합을 통해서만 공유적으로 연결된다.

[0068] 중합체 반복 단위에서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 수소, 비치환되거나 치환된 C_{1-18} 선형 또는 분지형 알킬(예: 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸, 1-메틸-2-프로필, 디페닐메틸, 2-페닐프로판-2-일, 1,1-디페닐에탄-1-일 및 트리페닐메틸), 비치환되거나 치환된 C_{3-20} 사이클로알킬(예: 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-노

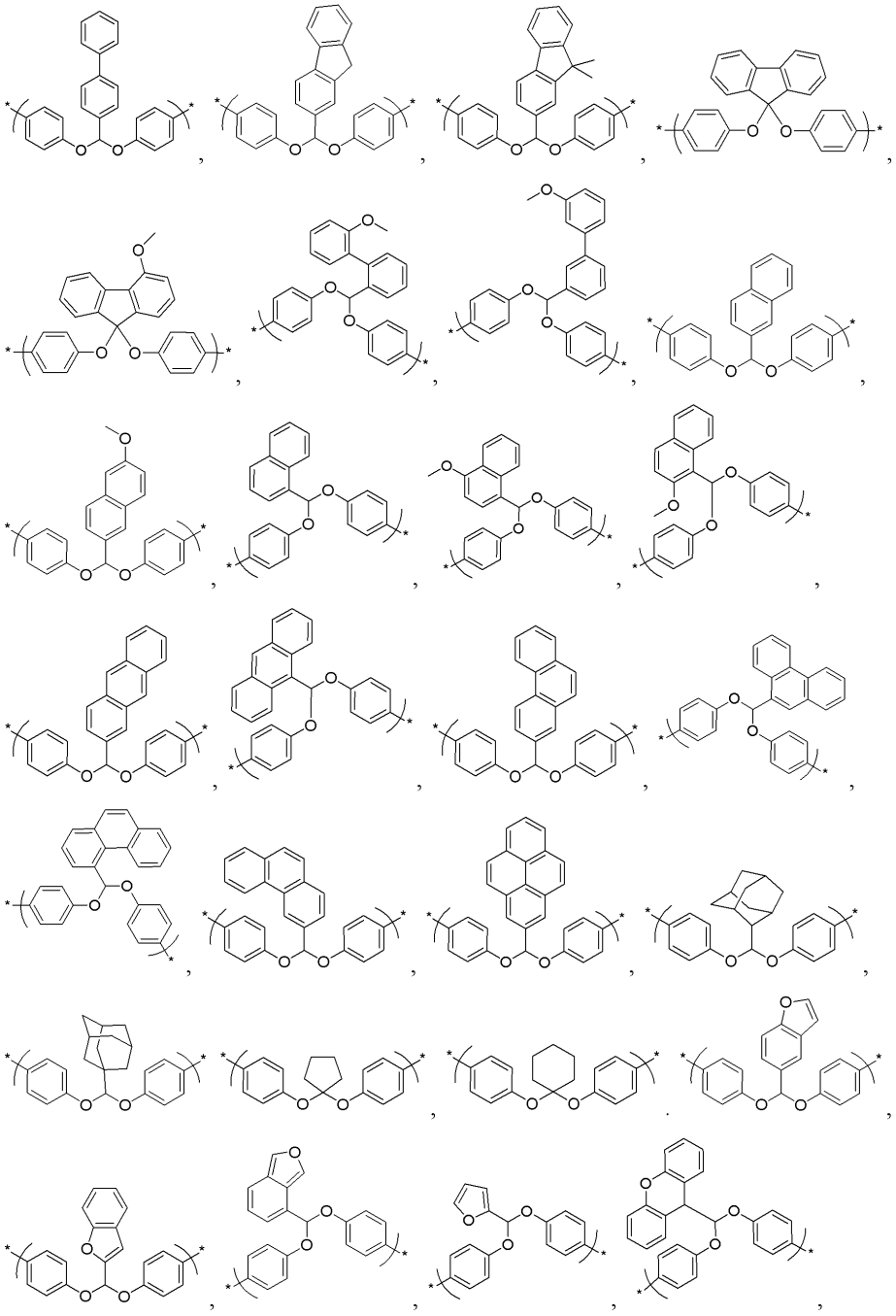
보닐, 1-아다만틀릴, 2-메틸비사이클로[2.2.1]헵탄-2-일, 2-메틸아다만탄-2-일); 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴(예: 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 안트라세닐), 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴(예: 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜)이고; R^1 및 R^2는 임의로 상호간에 공유적으로 연결되어 $-R^1-C-R^2-$을 포함하는 환을 형성한다.

[0069] 일부 구체예에서, 적어도 하나의 R^1 및 R^2는 수소 또는 메틸이다. 일부 구체예에서, R^1은 수소이고, R^2는 페닐, 오르토-메톡시페닐, 메타-메톡시페닐 및 파라-메톡시페닐 중에서 선택된다. 일부 구체예에서, R^1은 수소이고 R^2는 비치환되거나 치환된 페닐이다. R^2가 치환된 페닐인 경우, 이는 하이드록실기, 아세탈기, 에스테르기(락톤 포함), 또는 아세탈-생성 중축합을 통한 폴리아세탈 형성과 양립하지 않거나 목적하지 않는 중합체 가교를 유발할 수 있는 기타 이러한 기에 의해 치환될 수 있다. 동시-제출된 출원에 기재되어 있는 바와 같이, 본 발명자들은 이러한 기가 비스(아릴)아세탈로부터 폴리아세탈이 합성되는 스즈키 중축합 반응에 견디는 것을 확인하였다. R^1 및 R^2가 상호간에 공유적으로 연결되어 구조 $-R^1-C-R^2-$ 를 포함하는 환을 형성하는 중합체 반복 단위의 구체적인 두 가지 예로는  및  를 들 수 있다.

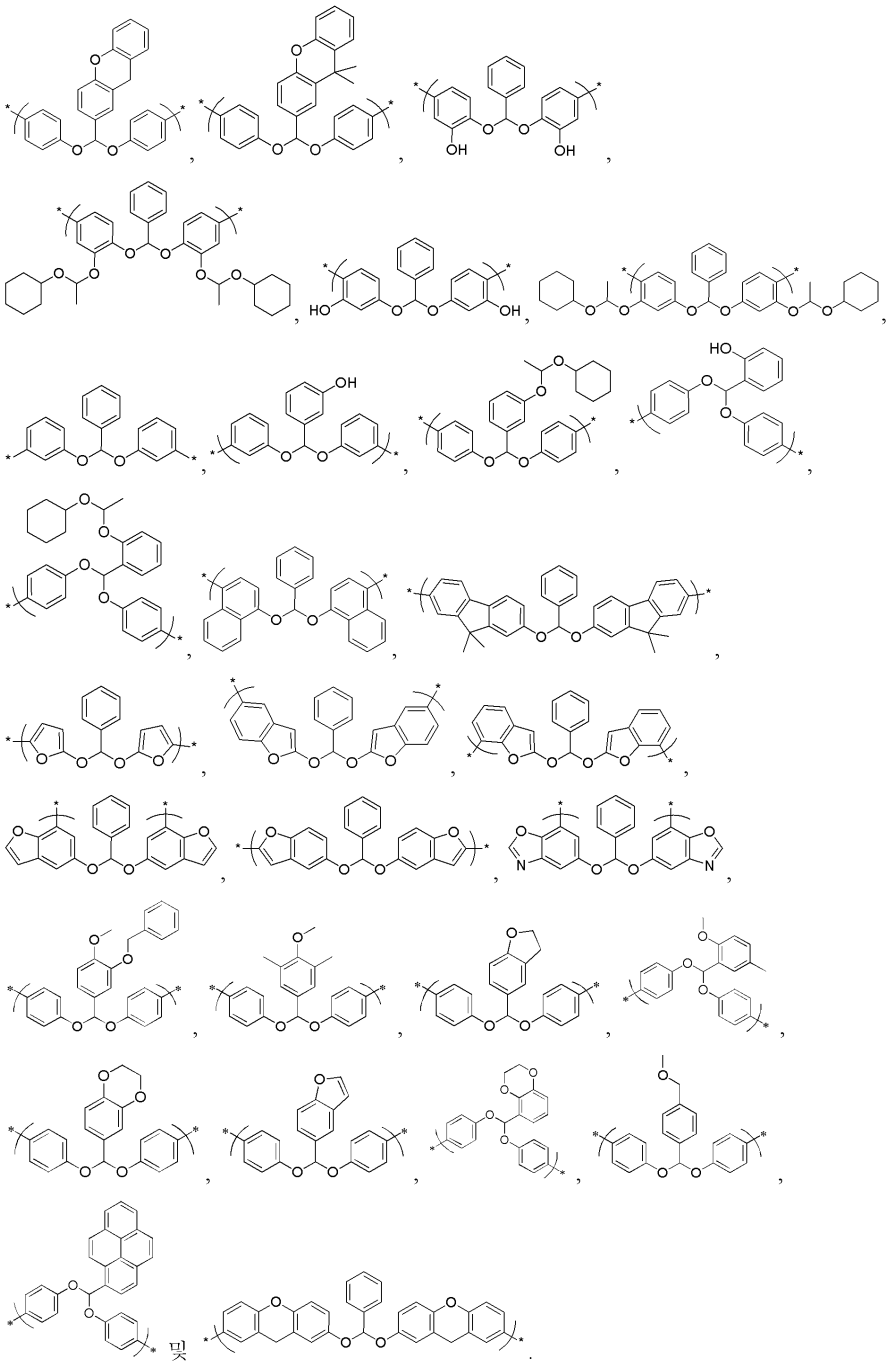
[0070] 일부 구체예에서, 임의의 반복 단위  또는  내에서 서브구조  는 하기로 구성된 그룹 중에서 선택된다:



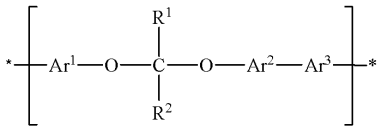
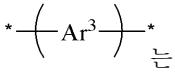
[0071]

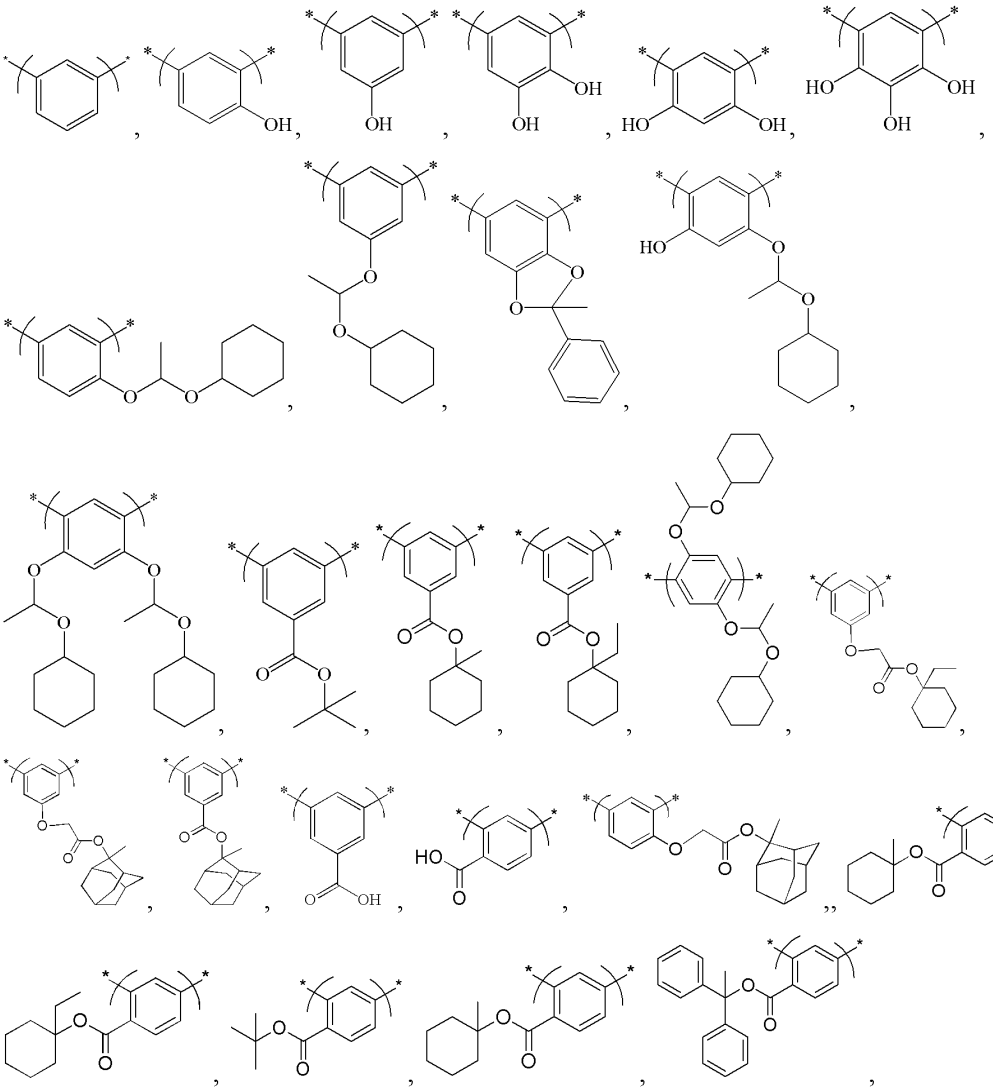


[0072]

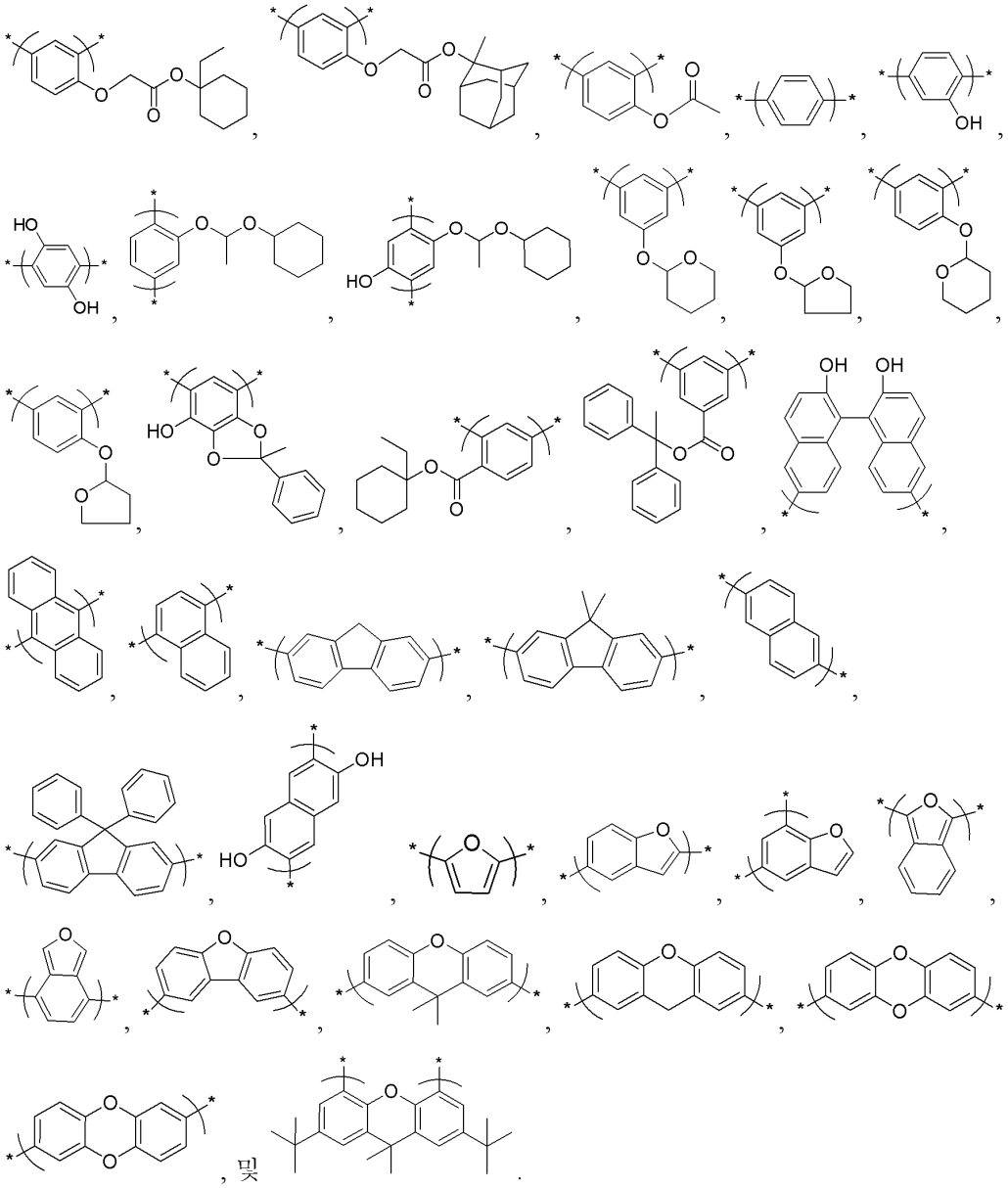


[0073]

[0074] 일부 구체예에서, 임의의 반복 단위  내에서 서브구조  는 하기로 구성된 그룹 중에서 선택된다:

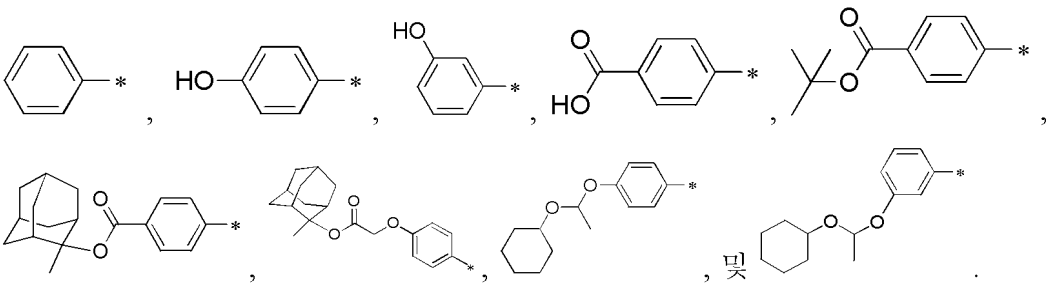


[0075]



[0076]

[0077] 일부 구체예에서, 중합체는 말단기 -Ar^4에 의해 엔드-캐핑(end-capped)되며, 여기에서 각각의 Ar^4는 독립적으로 비치환되거나 치환된 C_{6-18} 아릴렌, 또는 비치환되거나 치환된 C_{3-18} 헤테로아릴렌이다. Ar^4의 구체적인 예는 하기를 포함한다:

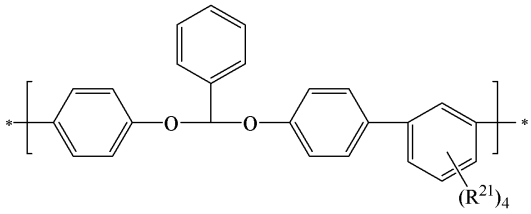


[0078]

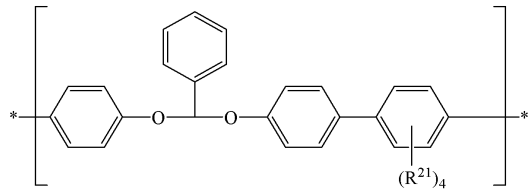
[0079] 일부 구체예에서, Ar^4-X 또는 Ar^4-B^x(여기에서 X 및 B^x는 상기 정의된 바와 같다) 형태의 적어도 하나의 엔드캐핑제가 (1) 중합체의 할로겐 및/또는 붕소 함량을 줄이고/줄이거나 (2) 용해도 및 기질 접착성을 포함하는 중합체 특성을 조절하기 위한 방법으로서 중합 반응의 완결 후 첨가된다. 일부 구체예에서, 적합한 양의 엔드캐핑제는 초기 단량체 농도에 대해 0.01 내지 5 당량, 구체적으로 초기 단량체 농도에 대해 0.1 내지 0.3 당량이다.

[0080] 일부 구체예에서, Ar^4-X 또는 Ar^4-B^x(여기에서 X 및 B^x는 상기 정의된 바와 같다) 형태의 적어도 하나의 엔드캐핑제가 (1) 분자량을 제한하고/하거나, (2) 최종 중합체의 할로겐 및/또는 붕소 함량을 줄이고/줄이거나 (3) 용해도 및 기질 접착성을 포함하는 구체적인 중합체 특성을 조절하기 위한 방법으로서 중합 과정의 시작 또는 도중에 첨가된다. 엔드캐핑제의 적합한 양은 목적하는 분자량 및/또는 단량체 반응성과 비교한 엔드캐핑제의 상대적인 반응성에 좌우되며 초기 단량체 농도에 대해 0.0001 내지 1 당량의 범위이다.

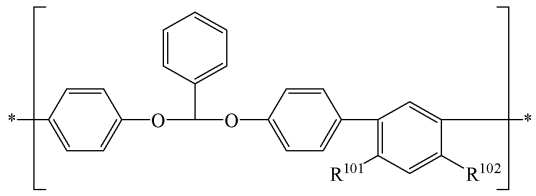
[0081] 일부 구체예에서, 중합체는 하기 구조를 나타내는 복수의 반복 단위를 포함하고:

[0082] 

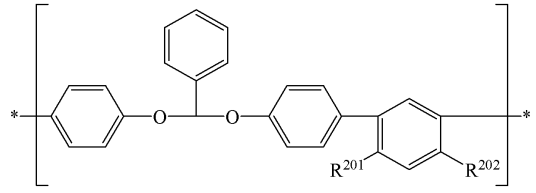
[0083] 상기 식에서 1개의 R^{21}은 하이드록실이고 나머지 3개의 R^{21}은 수소이거나; 2개의 R^{21}은 하이드록실이고 나머지 2개의 R^{21}은 수소이거나; 3개의 R^{21}은 하이드록실이고 나머지 1개의 R^{21}은 수소이거나; 4개의 모든 R^{21}이 하이드록실이거나; 하이드록실인 임의의 상기 R^{21}은 그 대신에 아세탈 또는 에스테르일 수 있으며;

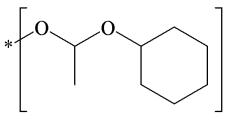
[0084] 

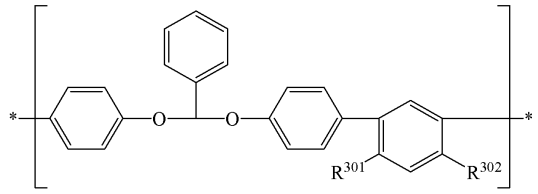
[0085] 상기 식에서 1개의 R^{21}은 하이드록실이고 나머지 3개의 R^{21}은 수소이거나; 2개의 R^{21}은 하이드록실이고 나머지 2개의 R^{21}은 수소이거나; 3개의 R^{21}은 하이드록실이고 나머지 1개의 R^{21}은 수소이거나; 4개의 모든 R^{21}이 하이드록실이거나; 하이드록실인 임의의 상기 R^{21}은 그 대신에 아세탈 또는 에스테르일 수 있으며; 일부 구체예에서 중합체는 하기 중에서 선택된 복수의 반복 단위를 포함한다:

[0086] 

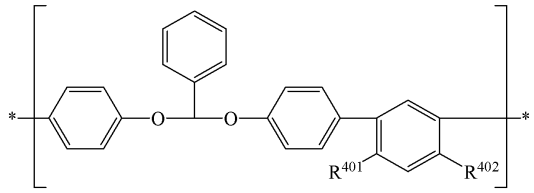
[0087] (여기에서 R^{101}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{102}는 R^{101}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{102}는 R^{101}이 하이드록실일 때 수소이다);

[0088] 

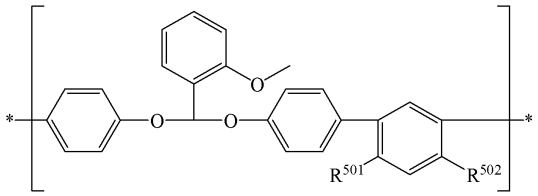
[0089] (여기에서 R^{201}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{202}는 R^{201}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{201}이 -OCHVE일 때 수소이며, 여기에서 -OCHVE는  이다);

[0090] 

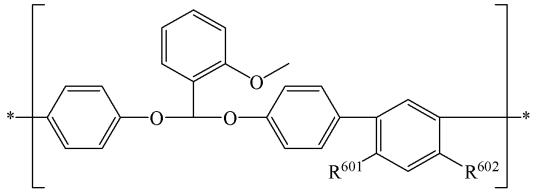
[0091] (여기에서 R^{301}은 -O-C(=O)-CH_3(아세테이트) 또는 -OCHVE이고, R^{302}는 R^{301}이 -OC(=O)-CH_3(아세테이트)일 때 -OCHVE이거나, R^{301}이 -OCHVE일 때 -OC(=O)-CH_3(아세테이트)이다);

[0092] 

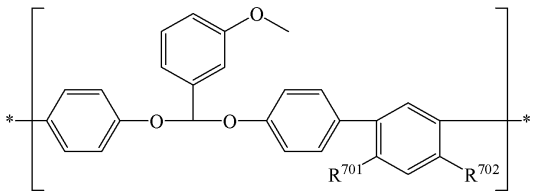
[0093] (여기에서 R^{401} 및 R^{402}는 각각 독립적으로 하이드록실 또는 -OCHVE이다);

[0094] 

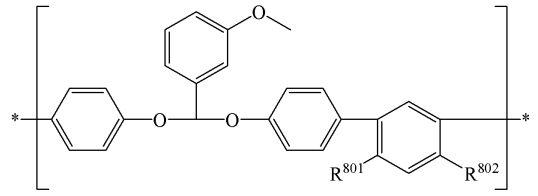
[0095] (여기에서 R^{501}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{502}는 R^{501}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{502}는 R^{501}이 하이드록실일 때 수소이다);

[0096] 

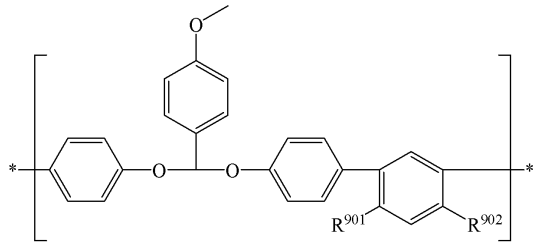
[0097] (여기에서 R^{601}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{602}는 R^{601}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{601}이 -OCHVE일 때 수소이다);

[0098] 

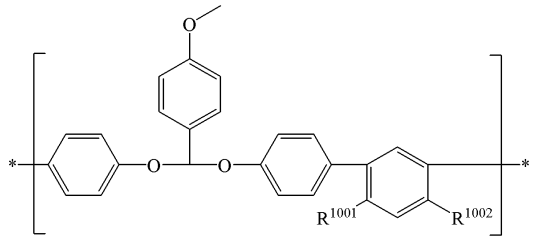
[0099] (여기에서 R^{701}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{702}는 R^{701}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{702}는 R^{701}이 하이드록실일 때 수소이다);

[0100] 

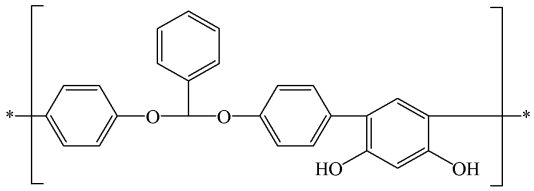
[0101] (여기에서 R^{801}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{802}는 R^{801}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{801}이 -OCHVE일 때 수소이다);

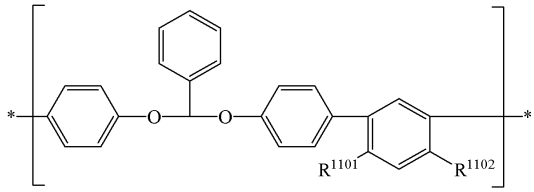
[0102] 

[0103] (여기에서 R^{901}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{902}는 R^{901}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{902}는 R^{901}이 하이드록실일 때 수소이다);

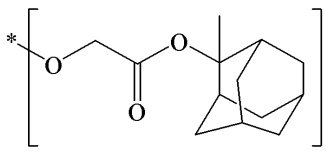
[0104] 

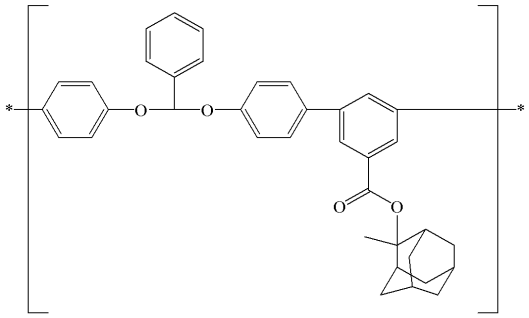
[0105] (여기에서 R^{1001}은 수소 또는 -OCHVE이고, R^{1002}는 R^{1001}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{1001}이 -OCHVE일 때 수소이다);

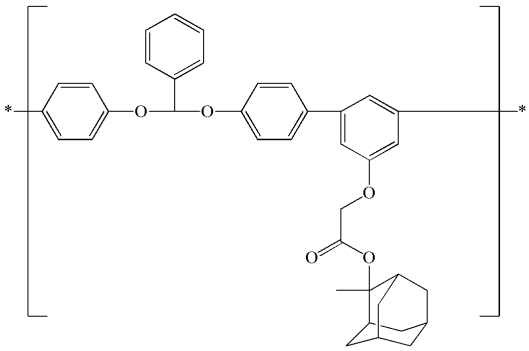
[0106]  ;

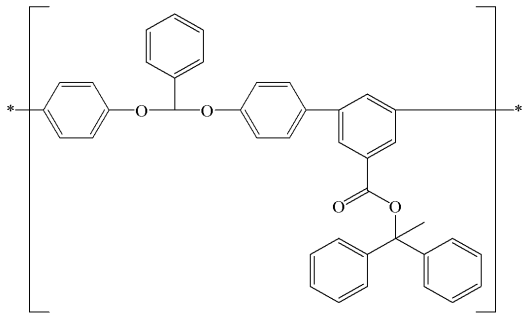
[0107] 

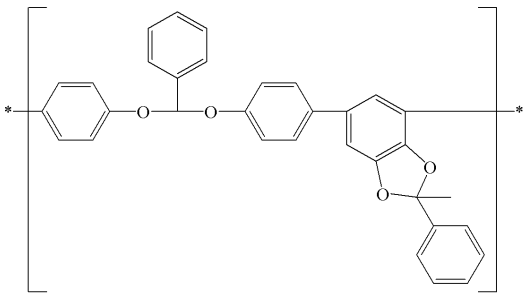
[0108] (여기에서 R^{1101}은 수소 또는 -O-CH_2-C(=O)-O-Ad이고, R^{1102}는 R^{1101}이 수소일 때 -O-CH_2-C(=O)-O-Ad이거나, R^{1101}이 -O-CH_2-C(=O)-O-Ad일 때 수소이며, 여기에서 -CH_2-C(=O)-O-Ad는

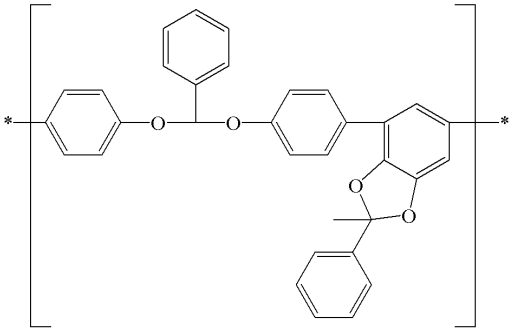
[0109]  ;

[0110]  ;

[0111]  ;

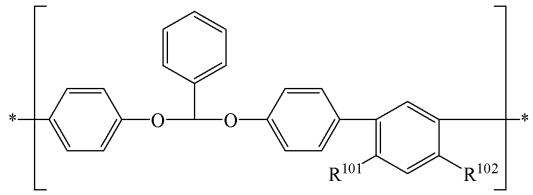
[0112]  ;

[0113]  ;

[0114]  ;

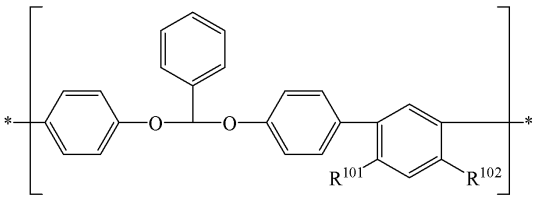
[0115] 및 그의 조합이다).

[0116] 중합체의 구체적인 예로는 하기 구조

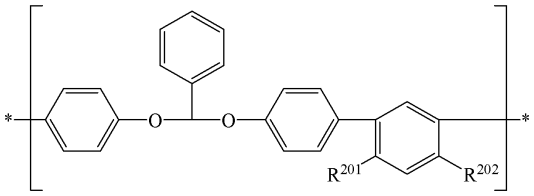
[0117] 

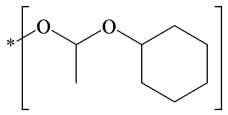
[0118] (여기에서 R^{101}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{102}는 R^{101}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{102}는 R^{101}이 하이드록실일 때 수소이다)의 반복 단위를 포함하는 중합체;

[0119] 하기 구조

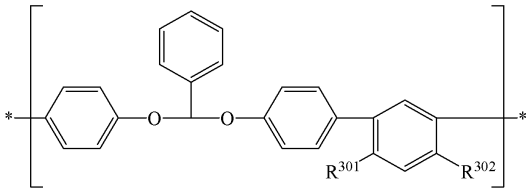
[0120] 

[0121] (여기에서 R^{101}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{102}는 R^{101}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{102}는 R^{101}이 하이드록실일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 60 내지 99 몰퍼센트의 양으로), 및 하기 구조

[0122] 

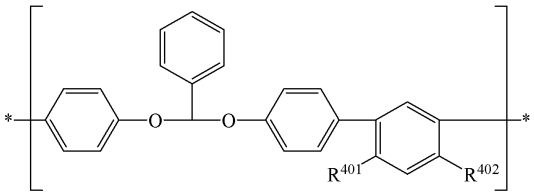
[0123] (R^{201}은 수소 또는 -OCHVE이며, R^{202}는 R^{201}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{201}이 -OCHVE일 때 수소이며, 여기에서 -OCHVE는  이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 1 내지 40 몰퍼센트의 양으로)를 포함하는 중합체;

[0124] 하기 구조

[0125] 

[0126] (여기에서 R^{301}은 -O-C(=O)-CH_3(아세테이트) 또는 -OCHVE이고, R^{302}는 R^{301}이 -OC(=O)-CH_3(아세테이트)일 때 -OCHVE이거나, R^{301}이 -OCHVE일 때 -OC(=O)-CH_3(아세테이트)이다)의 반복 단위를 포함하는 중합체;

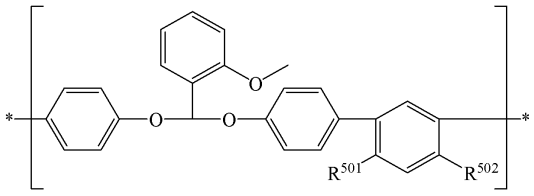
[0127] 하기 구조



[0128]

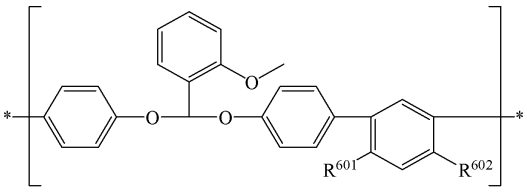
[0129] (여기에서 R^{401} 및 R^{402}는 각각 독립적으로 하이드록실 또는 -OCHVE이며, 바람직하게 R^{401} 및 R^{402}의 총 몰수의 약 1 내지 약 70 몰퍼센트가 -OCHVE이고, R^{401} 및 R^{402}의 총 몰수의 60 내지 99 몰퍼센트가 하이드록실이다)의 반복 단위를 포함하는 중합체;

[0130] 하기 구조



[0131]

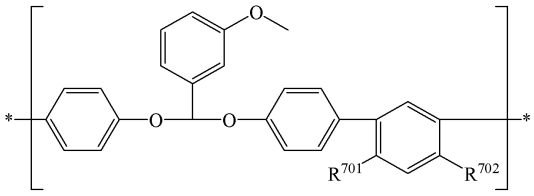
[0132] (여기에서 R^{501}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{502}는 R^{501}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{502}는 R^{501}이 하이드록실일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 60 내지 99 몰퍼센트의 양으로), 및 하기 구조



[0133]

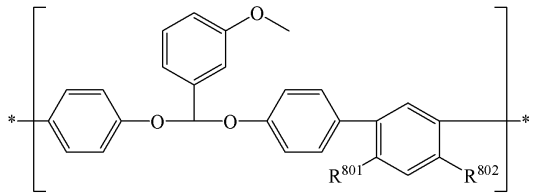
[0134] (R^{601}은 수소 또는 -OCHVE이며, R^{602}는 R^{601}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{601}이 -OCHVE일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 1 내지 40 몰퍼센트의 양으로)를 포함하는 중합체;

[0135] 하기 구조



[0136]

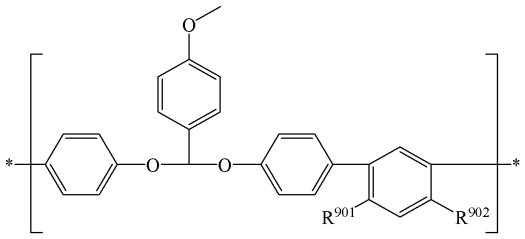
[0137] (여기에서 R^{701}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{702}는 R^{701}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{702}는 R^{701}이 하이드록실일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 60 내지 99 몰퍼센트의 양으로), 및 하기 구조



[0138]

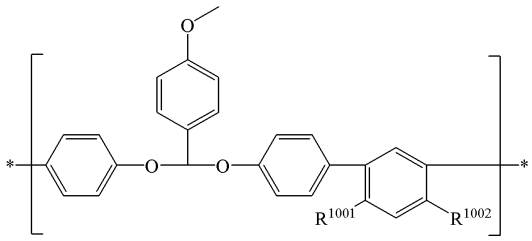
[0139] (R^{801}은 수소 또는 -OCHVE이며, R^{802}는 R^{801}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{801}이 -OCHVE일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 1 내지 40 몰퍼센트의 양으로)를 포함하는 중합체;

[0140] 하기 구조



[0141]

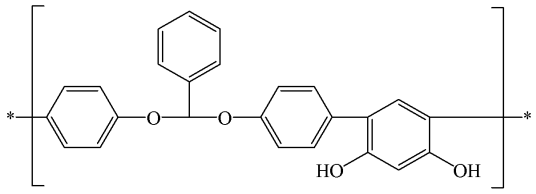
[0142] (R^{901}은 수소 또는 하이드록실이고, R^{902}는 R^{901}이 수소일 때 하이드록실이거나, R^{902}는 R^{901}이 하이드록실일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 60 내지 99 몰퍼센트의 양으로), 및 하기 구조



[0143]

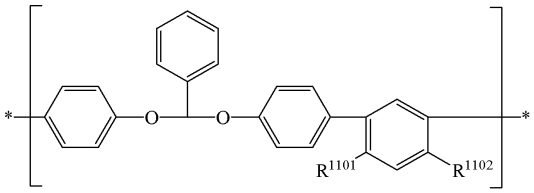
[0144] (R^{1001}은 수소 또는 -OCHVE이며, R^{1002}는 R^{1001}이 수소일 때 -OCHVE이거나, R^{1001}이 -OCHVE일 때 수소이다)의 반복 단위(바람직하게 총 반복 단위의 1 내지 40 몰퍼센트의 양으로)를 포함하는 중합체;

[0145] 하기 구조

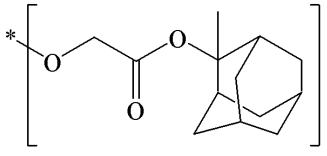


[0146]

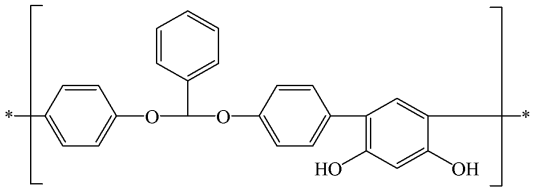
[0147] 의 반복 단위 및 하기 구조



[0148]

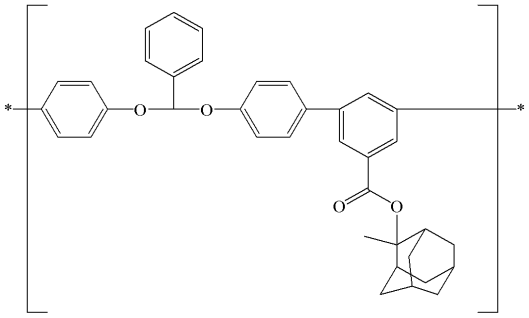
[0149] (R^{1101}은 수소 또는 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$이고, R^{1102}는 R^{1101}이 수소일 때 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$이거나, R^{1101}이 $-O-CH_2-C(=O)-O-Ad$일 때 수소이며, 여기에서 $-CH_2-C(=O)-O-Ad$는 구조  를 나타난다)의 반복 단위를 포함하는 중합체;

[0150] 하기 구조



[0151]

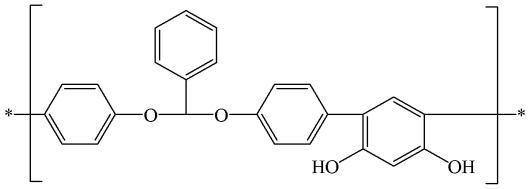
[0152] 의 반복 단위 및 하기 구조



[0153]

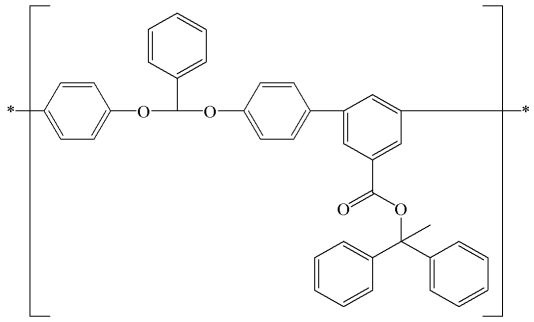
[0154] 의 반복 단위를 포함하는 중합체;

[0155] 하기 구조



[0156]

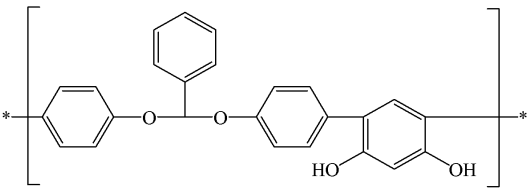
[0157] 의 반복 단위 및 하기 구조



[0158]

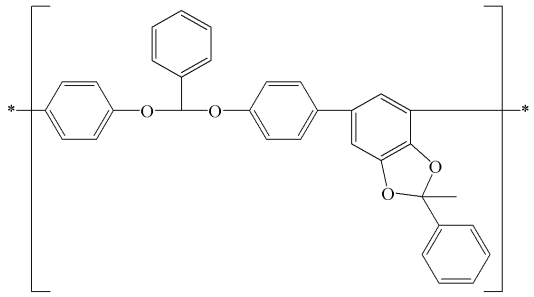
[0159] 의 반복 단위를 포함하는 중합체;

[0160] 하기 구조



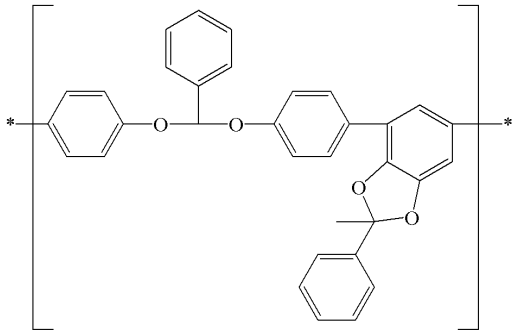
[0161]

[0162] 의 반복 단위 및 하기 구조



[0163]

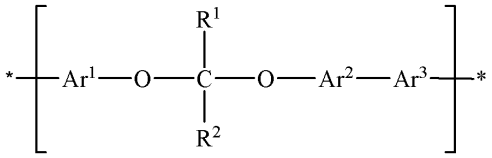
[0164] 의 반복 단위 및 하기 구조



[0165]

[0166] 의 반복 단위를 포함하는 중합체를 들 수 있다.

[0167] 매우 특이적인 구체예에서, 중합체는 복수의 하기 구조를 갖는 반복 단위를 포함하며



[0168]

[0169] 여기에서 각 경우에 Ar^1 및 Ar^2는 1,4-페닐렌이고; 각 경우에 Ar^3는 비치환되거나 치환된 1,3-페닐렌이며, 여기에서 복수의 반복 단위의 적어도 40 몰퍼센트에서 Ar^3는 적어도 하나의 하이드록실에 의해 치환되고; 각 경우에 R^1은 수소이며; 각 경우에 R^2는 페닐이다.

발명의 효과

[0170] 중합체는 생물학적 응용(예: 약제를 포함하는 활성 제제의 pH-의존성 전달), 전구약물 및 증폭된 약물 방출, 마이크로캡슐화 및 연장된 방출 응용(예: 약제학적 또는 농약적 응용의 경우 활성 제제의 캡슐화); 진단적 응용; 신호 증폭; 리소그래피, 예컨대 자외선(UV) 파장, 극 자외선 파장(EUV) 및 전자빔, 포토레지스트 탑코트 및 언더레이어를 사용한 리소그래피용 포토레지스트; 전자 디바이스, 예컨대 패턴성 발광 디바이스(OLED/PLED), 광전지 디바이스, 유기 박막 트랜지스터(TFTs), 및 분자 수준의 로직 게이트(molecular logic gates); 포토그래픽 응용, 예컨대 방사능 화합물 또는 UV 방사의 검출 또는 영상화; 및 pH 표지자를 포함하는 다양한 제품과 응용에 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0171] 도 1은 희석된 수성 트리플산으로 처리한 후 실시예 8의 중합체 pBEBA-2,4-DBP-CHVE의 중합체 골격 및 측쇄 분해를 보여준다.

도 2는 중합체의 산처리가 그의 용해도 특성에 유의적으로 영향을 미침을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0172] 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명된다.

[0173] 모든 용매와 시약은 상업적으로 구입가능한 품질, 푸룸(purum), 퓨리스(puriss) 또는 피.에이.(p.a.)으로 얻었다. 건조 용매는 내부 정제/분주 시스템으로부터 얻거나(헥산, 톨루엔, 테트라하이드로푸란 및 디에틸 에테르), 회사(Sigma-Aldrich, Disher Scientific, or Acros)로부터 구입하였다. 물 민감성 화합물이 관여된 모든 실험은 오븐에서 건조된 유리기구에서 질소 대기하에 또는 글러브 박스에서 실행하였다. 예비코팅된 알루미늄 플레이트 상의 분석용 박층 크로마토그래피(TLC)(VWR 60 F254)에 의해 반응을 감시하였고, UV 광선 및/또는 과망간산칼륨 염색에 의해 가시화하였다. 플래쉬 크로마토그래피는 GRACERESOLV™ 카트리지를 사용하여 Isco COMBIFLASH™ 시스템 상에서 실행하였다.

[0174] 달리 언급되지 않는 한, 양성자 핵 자기 공명(^{1}H-NMR) 스펙트럼(500 메가헤르츠(MHz) 또는 400 MHz)을 30 ℃의 Varian VNMRS-500 또는 VNMRS-400 분광기 상에서 얻었다. 화학적 이동은 $CDCl_3$ 중의 테트라메틸실란(TMS)(δ = 0.00), 벤젠-d_6 중의 벤젠-d_5(7.15) 또는 THF-d_8 중의 테트라하이드로푸란-d_7(THF-d_7; δ 3.58(used) 및 1.73)을 기준으로 하였다. 필요한 경우, 피크 지정은 COSY, HSQC 또는 NOESY 실험의 도움을 받아 수행되었다. ^{13}C-NMR 스펙트럼(125 MHz 또는 100 MHz)을 Varian VNMRS-500 또는 VNRMS-400 분광기 상에서 얻었고, 화학적 이동은 용매 또는 표준 신호(0.0 - $CDCl_3$ 중의 TMS, 128.02 - 벤젠-d_6, 67.57(53.37) - THF-d_8)를 기준으로 하였다. NMR을 정량적 목적으로 사용하는 경우, 단일 스캔 실험 또는 ≥ 30 초의 이완 지연시간을 사용하였다.

[0175] 달리 언급된 경우를 제외하고는, 고해상도 질량분석법을 다음과 같이 수행하였다. 전기분무 이온화 질량분석법(ESI/MS) 및 전기분무 이온화 탠덤 질량분석법과 커플링된 액체 크로마토그래피(ESI/LC/MS/MS) 연구의 경우, 메탄올 중의 1 밀리그램/밀리리터 용액으로서 시료의 3개 마이크로리터 알리코트를 PI 모드로 작동하는 이중분무 전기분무(ESI) 인터페이스를 통해 Agilent 6520 QToF, 4중극자-비행시간 MS 시스템(quadrupole-time of flight MS system)과 커플링된 Agilent 1200SL 이원 구배 액체 크로마토그래피에 주입하였다. 하기 분석 조건을 사용하였다: 칼럼: 비-흐름 주입; 칼럼 온도: 40 ℃; 이동상: 메탄올 중의 0.3 M 암모늄 아세테이트; 유속: 0.25 밀리리터/분; UV 검출: 다이오드 어레이 210 내지 600 나노미터; ESI 조건: 기체 온도 - 350 ℃, 기체 유속 - 8 밀리리터/분, 모세관 - 3.5 kV, 분무기 - 평방인치당 45 파운드, 파쇄기(fragmentor) - 145 V; 오토MSMS 조건: 모드 - ±/TOFMS 및 ±TOFMSMS; 중심 해상도(Centroid Resolution) 12000(+) 2 기가헤르츠 연장된 다이나믹 범위, 스캔 - 100 내지 1700 원자 질량 단위(±MS), 속도 - 4 스캔/초, 스캔 - 50 내지 1700 원자 질량 단위(±MS/MS), 속도 - 4 스캔/초, 충돌 에너지: 5V + 5V/100 원자 질량 단위, 충돌 기체: 질소, 분리 폭 ~4 원자 질량 단위, 기준 이온: 121.050873: 922.009798 (+); 112.985587, 1033.988109. 고 해상도 기체 크로마토그래피/질량분석법(GC/MS) 연구의 경우, 메틸렌 클로라이드 중의 3 밀리그램/밀리리터 용액으로서 시료 1 마이크로리터를 음성 화학적 이온화(반응물 기체로 암모니아 사용) (NCI-NH_3) 모드에서 Agilent 7200 QToF, 4중극자-비행시간 MS 시스템과 커플링된 Agilent 7890A 기체 크로마토그래피에 주입하였다. 하기 분석 조건을 사용하였다: 칼럼: 30 미터 × 0.25 밀리미터(0.25 마이크로미터 필름) HP-5MS, 온도: 칼럼 - 120 ℃(2 분) 내지 320 ℃ @ 10 ℃/분(10 분 유지); 주입기 - 300 ℃; 인터페이스 - 300 ℃; 공급원 - 165 ℃(CI); 유속: 선속도 - 1.2 밀리리터/분의 일정 유속; 스플리트 - 130:1; 검출기: 모드 - +TOFMS, CENT; 해상도 - 10000; 2Ghz 연장된 다이나믹 범위; 전자 에너지 - 150eV(CI); 스캔 - 165 내지 900 원자 질량 단위(-CI); 속도 - 5 스캔/초; CI 기체: 암모니아 유속 40.

[0176] 4 센티미터$^{-1}$ 및 16 스캔의 공칭 해상도에서 퍼킨 엘머 스펙트럼 원 FT-IR 및 유니버설 ATR 샘플링 액세서리를 사용하여 적외선 스펙트럼을 획득하였다(대략적인 획득 시간은 90 초). 유니버설 ATR 샘플링 액세서리에는 단일 바운스 다이아몬드/ZnSe 결정이 장착되었다.

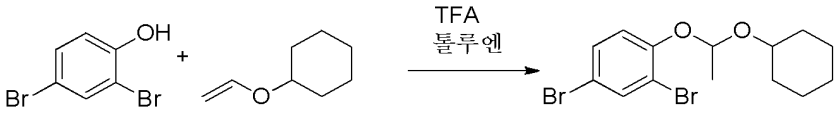
[0177] 융점(T_m) 및 유리 전이 온도(T_g)를 T4 보정을 사용하는 TA 인스트루먼트 Q2000 DSC를 사용하여 시차 주사 열량분석기(DSC)에 의해 측정하였다(인듐, 사파이어). 약 5 밀리그램의 각 시료를 뚜껑달린 TZero 알루미늄 DSC 팬에 칭량하여 넣었다. 질소 퍼지 하에 10 ℃/분의 램프 속도에서 가열:냉각:가열 온도 프로파일을 사용하였다. 시료를 실온에서부터 150 ℃로 가열하고, -90 ℃로 냉각시키고, 다시 150 ℃로 가열하였다. TA 유니버설 분석 소프트웨어를 사용하여 데이터 분석을 실행하였다.

[0178] 중합체의 수평균 분자량(M_n) 및 중량평균 분자량(M_w) 및 다분산도($D = M_w/M_n$)를 겔 투과 크로마토그래피로 측정하였다. 2 밀리그램의 중합체 시료를 1.0 밀리리터의 저해되지 않은 THF에 용해시킨 다음, 0.22 마이크로미터

막 여과를 수행하고, 얻어진 시료의 50 마이크로리터를 굴절률 검출기와 커플링된 Agilent 1100 계열 GPC 시스템으로 주입하였다. 하기 분석 조건을 사용하였다: 칼럼: 300 × 7.5 mm Agilent PLgel 5 ㎛ MIXED-C, 칼럼 온도: 35 ℃, 이동상: THF, 유속 1 밀리리터/분, 검출기 온도: 35 ℃.

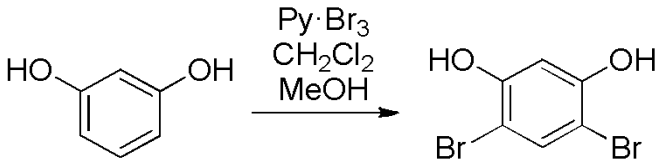
[0179] 열 분해 온도(T_d)를 적외선 악세서리 및 오토샘플러가 포함된 TA 인스트루먼트 Q5000IR 상에서 열중량분석(TGA)에 의해 측정하였다. 약 5 밀리그램의 각 시료를 TA 고온 백금 팬에 칭량하여 넣었다. 시료를 실온에서 로딩하고(오토샘플러 사용) 일정한 건조 공기 퍼지 하에 10 ℃/분으로 600 ℃까지 승온하였다. TA 유니버설 분석 소프트웨어를 사용하여 데이터 분석을 실행하였다.

[0180] 제조 실시예 1

[0181] 

[0182] **[1-(사이클로헥실옥시)에톡시]-2,5 디브로모페놀.** 질소 하에, 톨루엔(50 밀리리터) 중의 2,4-디브로모페놀(10.0 그램, 39.6 밀리몰, 1.2 당량) 및 사이클로헥실 비닐 에테르(4.69 밀리리터, 33.0 밀리몰, 1.0 당량) 용액에 0.25 밀리리터(3.30 밀리몰, 0.10 당량)의 트리플루오로아세트산을 가하였다. 반응액을 밤새 실온에서 교반하였다(18-24 시간). 트리에틸아민(1.38 밀리리터, 9.92 밀리몰, 0.3 당량)을 가한 다음, 5분간 교반하고 농축하여 반응액을 후처리하였다. 얻어진 오일을 50 밀리리터의 헥산에 취하여 염기성 알루미나 플러그를 통해 여과하였다. 플러그를 1.4 리터의 헥산과 디에틸 에테르 1:1 용액으로 세척하였다. 회전 증발기에서 용매를 제거하고 얻어진 오일을 고 진공하에 적어도 24 시간 동안 추가 건조시켰다. 무색 오일 형태의 라세미체로 75 %의 수율(9.35 그램, 24.7 밀리몰)로 생성물을 얻었다. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.33 (dd, J = 8.8, 2.4 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 5.47 (q, J = 5.3 Hz, 1H), 3.68 (tt, J = 9.3, 3.9 Hz, 1H), 1.97 - 1.63 (m, 4H), 1.55 - 1.48 (m, 1 H), 1.51 (d, J = 5.3 Hz, 3H), 1.43 - 1.33 (m, 1H), 1.33 - 1.12 (m, 4H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 152.63, 135.50, 131.04, 119.73, 115.19, 114.34, 99.76, 74.94, 33.41, 32.28, 25.52, 24.19, 24.02, 20.72. FTIR(박막): 595, 641, 670, 689, 719, 782, 796, 817, 867, 891, 906, 959, 979, 1022, 1038, 1069, 1141, 1232, 1242, 1261, 1280, 1344, 1376, 1450, 1469, 1578, 2856, 2932, 2991 cm^{-1}; UV/Vis: 225(숄더), 238, 286 nm; HRMS(GC/MS/NCI-NH3): 374.95735, $C_{14}H_{17}Br_2O_2$[M-H]에 대한 계산치 374.9601, 실측치 374.9591.

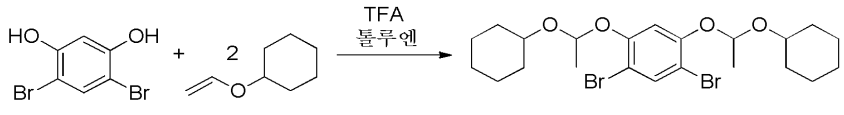
[0183] 제조 실시예 2

[0184] 

[0185] **4,6-디브로모-1,3-벤젠디올.** 본 합성은 문헌(Shoji Kajigaeshi, Takaaki Kakinami, Tsuyoshi Okamoto, Hiroko Nakamura, Masahiro Fujikawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1987, volume 60, pages 4187-4189)의 방법을 각색하였다. 100 밀리리터의 디클로로메탄과 40 밀리리터의 메탄올에 용해된 레소르시놀(5.00 그램, 45.4 밀리몰, 1.0 당량)의 용액에, 피리디늄 트리브로마이드(29.0 그램, 90.8 밀리몰, 2.0 당량)를 60-70 분의 과정에 걸쳐 소량씩 가하였다. 반응액을 밤새 실온에서 교반하였다. 회전 증발기에서 용매를 제거하고, 잔류물을 클로로포름에 취하여(1 × 50 밀리리터) 재농축하였다. 에틸 아세테이트를 첨가하여 부산물을 침전시켰다. 에틸 아세테이트상을 경사 분리하고, 침전을 여러번 추가로 세척하였다(4 × 150 밀리리터 1:1 에테르/에틸 아세테이트, 1 × 150 밀리리터 에틸 아세테이트, 경사 분리된 용매). 경사 분리된 용매를 합하여 농축한 다음, 자동화 플래쉬 크로마토그래피(클로로포름 중의 메탄올, 0-15%)로 정제하였다. 생성물을 황백색 고체의

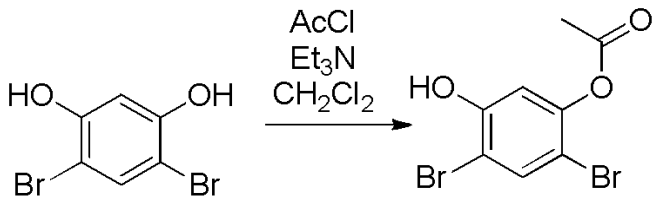
형태로 얻었다(10.9 그램, 40.7 밀리몰, 90%). 융점: 66.4 ℃; ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.53 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 5.46 (s, 2H); ^{13}C NMR (101 MHz, THF-d8) δ 155.60, 136.10, 105.13, 100.74, 67.57; FTIR: 569, 594, 659, 742, 837, 868, 993, 1053, 1138, 1193, 1282, 1326, 1440, 1462, 1494, 1577, 1598, 1711, 2918, 3089, 3379, 3451, 3504 cm^{-1}; UV/Vis: 223, 236, 296 nm; ESI/MS/MS의 m/z = 267: 267 $[M_{79Br/81Br}-H]^-$, 188 $[M_{81Br}-HBr)]^-$, 186$[M_{79Br}-HBr)]^-$, 160 $[M_{81Br}-HBr-CO)]^-$, 158$[M_{79Br}-HBr-CO)]^-$, 81 $[^{81}Br]^-$, 79 $[^{79}Br]^-$; HRMS (ESI$^-$): 374.95735, $C_6H_3Br_2O_2^-$ $[M-H]^-$에 대한 계산치 264.8505, 실측치 264.8510.

[0186] 제조 실시예 3

[0187] 

[0188] **[1,3-비스(사이클로헥실옥시)에톡시]-2,5-디브로모레소르시놀.** 질소 하에, 2,4-디브로모-레소르시놀(10.5 그램, 39.1 밀리몰, 1.0 당량) 및 사이클로헥실 비닐 에테르(11.3 밀리리터, 80.1 밀리몰, 2.05 당량)을 톨루엔(100 밀리리터)에 용해시키고, 트리플루오로아세트산(0.30 밀리리터, 3.91 밀리몰, 0.10 당량)을 가하였다. 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다(18-24 시간). 트리에틸아민(1.63 밀리리터, 11.7 밀리몰, 0.3 당량)을 첨가하여 반응을 켄칭시키고 농축하였다. 얻어진 오일을 헥산(50 밀리리터)에 취하여 염기성 알루미나의 플러그를 통해 여과하고, 추가의 헥산(~1 리터)을 사용하여 생성물을 완전히 용출시켰다. 회전 증발기에서 용매를 제거하고 얻어진 생성물을 고 진공하에 적어도 24 시간 동안 추가 건조시켰다. 표제 화합물을 약간 황색을 띤 오일 형태로 부분입체이성체의 라세믹 혼합물로 얻었다(16.1 그램, 30.9 밀리몰, 79 %). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.67 (s, 0.47H (diast. a)), 7.67 (s, 0.53H (diast. b)), 7.12 (s, 1H (diast. a,b)), 5.46 (q, J = 5.3 Hz, 2H, (diast. a,b)), 3.75 - 3.65 (m, 2H (diast. a,b)), 1.95 - 1.63 (m, 8H (diast. a,b)), 1.55 - 1.48 (m, 2H), 1.51 (d, J = 5.3 Hz, 2.82H (diast. a)), 1.51 (d, J = 5.3 Hz, 3.13H (diast. b)), 1.45 - 1.12 (m, 10H); ^{13}C NMR (101 MHz, THF-d8) δ 155.09 (diast. b), 155.05 (diast. a), 137.22 (diast. a?), 137.20 (diast. b?), 110.60 (diast. b), 110.40 (diast. a), 107.64 (diast. b), 107.54 (diast. a), 101.35 (diast a?), 101.31 (diast. b?), 76.00 (diast. b), 75.91 (diast. a), 35.19 (diast. b?), 35.17 (diast. a?), 33.99 (diast. b?), 33.97 (diast. a?), 27.38 (diast. a,b), 21.72 (diast b.), 21.65 (diast. a).

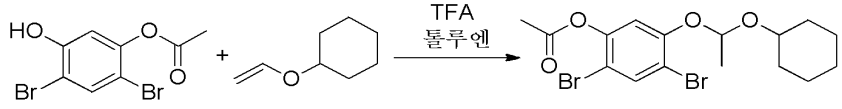
[0189] 제조 실시예 4

[0190] 

[0191] **2,4-디브로모-5-하이드록시페닐 아세테이트.** 질소 하에, 디클로로메탄(80 밀리리터)에 용해된 4,6-디브로모-1,3-벤젠디올(10.58 그램, 39.5 밀리몰, 1.0 당량) 및 트리에틸아민(11.0 밀리리터, 7.99 그램, 79.0 밀리몰, 2.0 당량)을 0 ℃로 냉각시켰다. 아세틸 클로라이드(3.09 밀리리터, 43.4 밀리몰, 1.1 당량)를 17 분의 과정에 걸쳐 첨가하였다. 반응액을 실온으로 가온시키고 밤새 교반하였다. 회전 증발에 의해 휘발성 물질을 제거하여 반응액을 후처리하였다. 고체 잔류물을 100 밀리리터의 에틸 아세테이트에 취하였다. 혼합물을 5 분간 교반하고, 여과하여 침전을 제거하였다. 구배 플래쉬 칼럼 크로마토그래피(헥산 중의 에틸 아세테이트, 0 내지 40 %)에 의해 생성물을 정제하였다. 무색 고체 형태로 생성물을 얻었다(6.73 그램, 21.7 밀리몰, 55%). 융점: 121.3 ℃; ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.69 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 5.59 (s, 1H), 2.34 (s, 3H); ^{13}C NMR

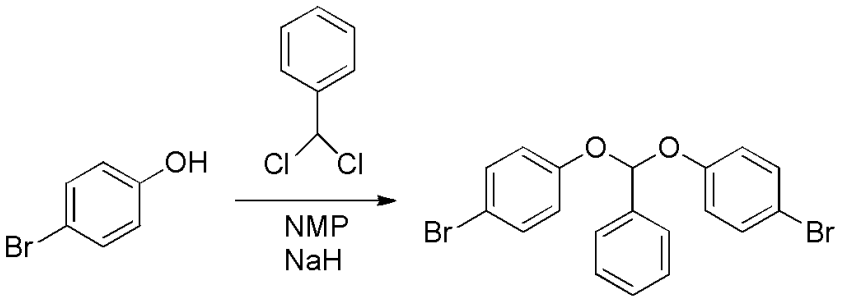
(101 MHz, THF) δ 168.12, 155.60, 149.52, 136.49, 112.77, 108.40, 106.30, 20.59; FTIR 570, 647, 690, 707, 768, 842, 872, 920, 1025, 1060, 1168, 1206, 1240, 1367, 1394, 1489, 1580, 1599, 1718, 2936, 2993, 3082, 3296 cm^{-1}; UV/Vis: 221, 229 (중첩), 292 nm; ESI/MS/MS의 m/z = 309: 309 $[M_{79Br/81Br}-H]^-$, 267$[M_{79Br/81Br}-(CH_2C=O,H)]^-$, 81 $[^{81}Br]^-$, 79 $[^{79}Br]^-$; HRMS (ESI^-): $C_8H_5Br_2O_3^-$ $[M-H]^-$에 대한 계산치 306.8605, 실측치 306.8622.

[0192] 제조 실시예 5

[0193] 

[0194] **2,4-디브로모-5-(1-(사이클로헥실옥시)에톡시)페닐 아세테이트.** 질소 하에, 2,4-디브로모-5-하이드록시페닐 아세테이트(4.00 그램, 12.9 밀리몰, 1.0 당량) 및 사이클로헥실 비닐 에테르(2.74 밀리리터, 19.3 밀리몰, 1.5 당량)를 톨루엔(50 밀리리터)에 용해시켰다. 트리플루오로아세트산(0.10 밀리리터, 1.29 밀리몰, 0.10 당량)을 가하고, 혼합물을 실온에서 밤새 교반하였다(18-24 시간). 트리에틸아민(0.53 밀리리터, 3.87 밀리몰, 0.3 당량)을 가하여 반응을 켄칭시키고, 휘발성분을 회전 증발기에서 제거하였다. 얻어진 오일을 디에틸 에테르(30 밀리리터)에 취하고 염기성 알루미나의 플러그를 통해 여과하였다. 생성물을 추가 에테르(500 밀리리터)를 사용하여 헹구었다. 용매를 회전 증발기에서 제거하고 얻어진 오일을 24 시간에 걸쳐 펌핑하였다. 약간 황색을 띤 오일 형태로 라세미체로서 생성물을 얻었다(3.77 그램, 8.64 밀리몰, 67%). ^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.76 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 5.48 (q, *J* = 5.4 Hz, 1H), 3.69 (tt, *J* = 9.1, 3.9 Hz, 1H), 2.34 (s, 3H), 1.94 - 1.63 (m, 4H), 1.55 - 1.48 (m, 1H), 1.52 (d, *J* = 5.3 Hz, 3H), 1.44 - 1.02 (m, 5H); ^{13}C NMR (101 MHz, THF-*d8*) δ 168.19, 154.65, 149.40, 136.68, 114.35, 111.79, 108.79, 100.94, 75.66, 34.45, 33.33, 26.69, 24.97, 24.85, 20.94, 20.55; FTIR(필름): 647, 703, 725, 840, 891, 979, 1018, 1059, 1170, 1190, 1248, 1279, 1368, 1393, 1466, 1584, 1779, 2856, 2932 cm^{-1}; UV/Vis 223, 232(중첩), 290 nm; ESI/MS/MS의 m/z = 459: 459 $[M_{79Br/81Br}+Na]^+$, 341, 281, 207, 151, 109 83 $[C_6H_{11}]^+$; HRMS (ESI^+): $C_{16}H_{20}Br_2NaO_4^+$ $[M+Na]^+$에 대한 계산치 456.9621, 실측치 456.9628.

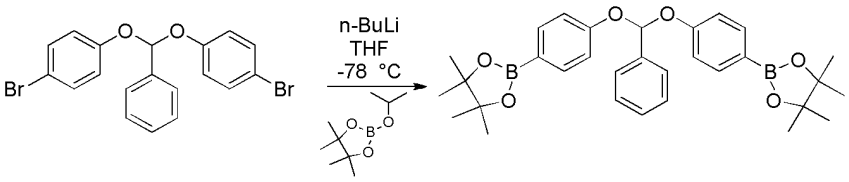
[0195] 제조 실시예 6

[0196] 

[0197] **4,4'-((페닐메틸렌)비스(옥시))비스(브로모벤젠).** 질소 퍼지된 글러브 박스 내부에서, 무수 1-메틸-2-피롤리디논(100 밀리리터)에 용해된 4-브로모페놀(12.0 그램, 69.4 밀리몰, 2.5 당량) 용액에 95% 수소화나트륨(1.82 그램, 72.1 밀리몰, 2.6 당량)을 30분의 시간에 걸쳐 소량씩 가하였다. 실온에서 추가의 90 분간 반응액을 교반하였다. α,α-디클로로톨루엔(4.13 밀리리터, 27.7 밀리몰, 1.0 당량)을 가하고 반응액을 밤새 70 ℃로 가열하였다. 물(200 밀리리터)에 가하여 반응을 켄칭하였다. 수상을 디에틸 에테르 및 에틸 아세테이트의 1:1 혼합물로 추출하였다(3 × 120 mL). 유기상을 합한 다음 탈이온수(5 × 100 밀리리터), 브린(1 × 100 밀리리터)으로 세척하고 황산마그네슘 상에서 건조시켰다. 여과하고 회전 증발기 상에서 농축시킨 후, 잔류물을 디에틸 에테르(60 밀리리터)에 취하여 염기성 알루미나의 플러그를 통해 여과하였다. 추가의 디에틸 에테르(700 밀

리리터)를 사용하여 생성물을 완전히 용출시키고 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 수일간 고 진공 하에 추가로 건조시켜 황색 오일 형태의 생성물을 정량적으로 얻었고, 이를 시간 경과에 따라 결정화하여 황백색 고체를 얻었다(12.0 그램, 27.7 밀리몰, 100%). 융점: 50.8; ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.59 - 7.51 (m, 2H), 7.44 - 7.37 (m, 3H), 7.37 - 7.29 (m, 4H), 6.93 - 6.82 (m, 4H), 6.59 (s, 1H); ^{13}C-NMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 155.07, 136.58, 132.59, 129.65, 128.86, 126.78, 119.60, 115.42, 100.77; FTIR: 605, 658, 674, 694, 741, 792, 816, 848, 886, 928, 984, 1031, 1060, 1100, 1115, 1167, 1178, 1210, 1242, 1280, 1304, 1363, 1449, 1483, 1584, 1689, 3033, 3065 cm^{-1}; UV/Vis 223(숄더), 237, 278 nm; GC/MS/EI^{+}: 432, 434, 436 [M^{+}] (2 × Br 동위원소 패턴); 261, 263 [Br-C_6H_4-O-CHPh]$^{+}$ (1 × Br 동위원소 패턴); 182 [C_6H_4-O-CHPh]$^{+}$; HRMS (ESI^{-}): $C_{19}H_{13}Br_2O_2^{-}$ [M+Na]$^{+}$에 대한 계산치 430.9288, 실측치 430.9287.

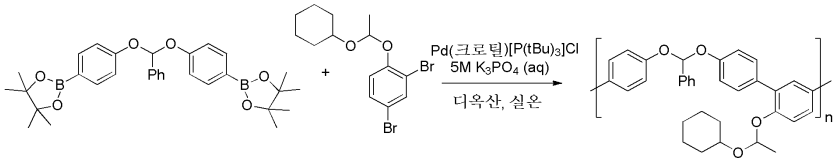
[0198] 제조 실시예 7



[0199]

[0200] **2,2'-(((페닐메틸렌)비스(옥시))비스(4,1-페닐렌))-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란).** 질소 하에 무수 THF(120 밀리리터) 중의 4,4'-((페닐메틸렌)비스(옥시))비스(브로모벤젠)(12.0 그램, 27.6 밀리몰, 1.0 당량)를 아세톤/드라이아이스 배스를 사용하여 -78 ℃로 냉각시켰다. n-부틸리튬 (헥산 중의 1.6 M, 42 밀리리터, 65.5 밀리몰, 2.4 당량)을 60 분에 걸쳐 가하였다. 반응액을 -78 ℃에서 90 분 동안 교반하였다. 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란(17 밀리리터, 83.1 밀리몰, 3.00 당량)을 30 분의 과정에 걸쳐 반응액에 적가하였다. 반응액을 밤새 실온으로 가온하였다. 물(2 밀리리터)를 적가하여 반응을 조심스럽게 켄칭한 다음, 10분간 교반하였다. 디클로로메탄(200 밀리리터)를 가하고 반응 혼합물을 황산마그네슘 상에서 건조하였다. 고체를 여과하고 유기상을 농축하였다. 잔류물을 디클로로메탄(100 밀리리터)에 용해시키고, CELITE™ 규조토 층으로 덮인 실리카 플러그를 통해 여과하였다. 추가의 디클로로메탄(400 밀리리터)을 사용하여 생성물을 완전히 용출시키고 유기상을 합하여 농축하였다. 실리카 플러그 여과 공정을 2회 추가로 반복하였다. 최종 농축 후, 잔류물을 끓는 아세토니트릴의 최소량으로 재결정하고, 이를 밤새 점진적으로 5 ℃까지 냉각시켰다. 여과에 의해 무색 결정을 분리하고, 차가운 아세토니트릴의 소량 알리코트를 사용하여 세척하고 진공하에 65 ℃에서 밤새 건조하였다. 최종 생성물이 70 % 수율로 얻어졌다(10.2 그램, 19.3 밀리몰). ^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.72 - 7.66 (m, 4H), 7.63 - 7.58 (m, 2H), 7.43 - 7.35 (m, 3H), 7.00 - 6.92 (m, 4H), 6.76 (s, 1H), 1.31 (s, 24H); ^{13}C NMR (101 MHz, $cdcl_3$) δ 158.67, 137.10, 136.46, 129.27, 128.62, 126.69, 116.53, 99.72, 83.63, 24.86, 24.85(하나의 중첩 피크); FTIR: 578, 632, 651, 697, 733, 756, 832, 855, 884, 919, 964, 996, 1065, 1084, 1096, 1141, 1173, 1210, 1247, 1272, 1322, 1359, 1400, 1458, 1573, 1604, 2927, 2977 cm^{-1}; UV/Vis: 242 nm; ESI^{+}: 549, 550, 551, 552, 553 [M+Na]$^{+}$ (2 × B 및 31 × C와 일치하는 동위원소 패턴), 308, 309 (bp), 310 [pinB-C_6H_4-O-CHPh]$^{+}$ (B 및 19 × C와 일치하는 동위원소 패턴); HRMS (ESI^{+}): $C_{31}H_{38}B_2NaO_6^{+}$ [M+Na]$^{+}$ 에 대한 계산치 551.2752, 실측치 551.2762.

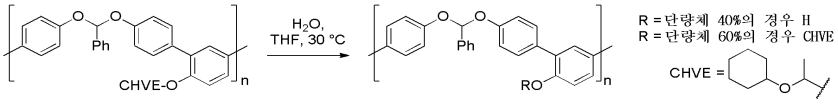
[0201] 제조 실시예 8



[0202]

[0203] **pBEBA-2,4-DBP-CHVE (100%).** 질소 하에, 500 밀리리터 둥근 바닥 플라스크에서, 디보론산 에스테르(7.0 그램, 13.25 밀리몰, 1.00 당량) 및 [1-(사이클로헥실옥시)에톡시]-2,5 디브로모페놀(4.81 그램, 12.72 밀리몰, 0.96 당량)을 합하여 산소가 결여된 1,4-디옥산(60 밀리리터)에 용해시켰다. (지침으로서 카로테르 수학식(Carothers equation)을 사용하여 보론산 에스테르 대 디할라이드 비를 조절함으로써 상이한 분자량을 합성할 수 있다.) 질소 하에, 별개의 바이알에, Pd(크로틸)(*t*Bu$_3$P)Cl(5.2 밀리그램, 13.3 마이크로몰, 0.001 당량)을 1 밀리리터의 산소가 결여된 1,4-디옥산에 용해시켰다. 다른 별개의 바이알에, 질소 하에, 인산칼륨(8.80 그램, 41.5 밀리몰, 3.13 당량)을 12.8 밀리리터의 탈기된 물에 용해시켰다. 인산칼륨 용액을 단량체 용액에 가하고 격렬하게 교반하였다. 혼합물이 균질한 에멀젼으로 변환된 후, 촉매 용액을 가하고 반응액을 밤새 실온에서 교반하였다. 페닐보론산(242 밀리그램, 1.99 밀리몰, 0.15 당량)을 가하고 혼합물을 8 시간 동안 교반하였다. 브로모벤젠(417 밀리리터, 624 밀리그램, 3.98 밀리몰, 0.30 당량)을 가하고 반응액을 추가로 밤새 교반하였다. 반응액을 분리하고 수상을 버림으로써 후처리하였다. 유기상을 회전 증발기에서 농축하고, 에틸 아세테이트에 취하였다(~100 밀리리터, 일부 불용성 물질은 경사 분리하였다). 소듐 디에틸디티오디카바메이트의 포화 수용액(~10 밀리리터)을 환류응축기가 장착된 플라스크에 가하고, 혼합물을 환류하에 60 분 동안 격렬하게 교반하였다. 그 후, 유기상을 분리하고 염기성 알루미나로 덮인 실리카 플러그를 통해 여과하였다. 추가의 에틸 아세테이트를 사용하여 중합체를 충분히 용출시키고(TLC 스폿팅으로 측정), 약 50 밀리리터까지 농축하고 메탄올로부터 3회 침전시켰다. 중합체를 여과로 분리하고, 추가의 메탄올로 세척하고 고진공하에 60 ℃에서 수일간 건조시켰다. 중합체 생성물을 무색의 미세 분말 형태로 얻었다(3.3 그램, 51% 중합 수율). DSC: 104.1 ℃의 T_g; TGA: 208.0 ℃의 T_d(5% 중량 손실); GPC (PMMA 표준에 대해): M_n = 4.73 킬로달톤(kDa), M_w = 8.60 kDa, D = 1.82; ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8) δ 7.71 - 7.61 (6.7%), 7.54 - 7.45 (14.1%), 7.44 - 7.32 (12.6%), 7.21 - 7.15 (3.2%), 7.10 - 6.97 (12.2%), 6.95 - 6.82 (3.5%), 5.67 - 5.07 (2.5%), 3.50 - 3.38 (2.7%), 2.47 - 2.45 (1.4%), 1.70 - 1.52 (12.4%), 1.45 - 1.02 (28.6%); ^{13}C NMR (101 MHz, THF-d_8) δ 156.73, 156.63, 154.45, 139.11, 137.35, 135.96, 135.41, 134.05, 133.32, 131.73, 129.99, 129.84, 129.37, 128.56, 127.89, 127.86, 127.01, 118.82, 118.54, 117.53, 117.23, 101.18, 100.27, 84.38, 75.08, 34.40, 33.25, 26.77, 25.02, 24.87, 21.72.

[0204] 제조 실시예 9

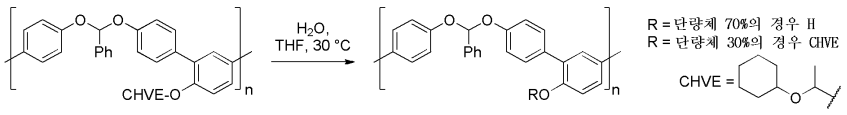


[0205]

[0206] **pBEBA-2,4-DBP-CHVE (60%).** 질소 하에, 2.0 g의 중합체 pBEBA-2,4-DBR-CHVE (100%, M_n =3.94 kDa, M_w = 6.17 kDa, D = 1.56 kDa)를 THF(15 밀리리터) 및 중수소벤젠(5 밀리리터)에 용해시켰다. 트리플루오로아세트산(398 마이크로리터, 267 밀리그램, 2.34 밀리몰)을 물(2.81 밀리리터)과 THF(6.42 밀리리터)에 가하여 0.54 M의 트리플루오로아세트산 수용액을 제조하였다. 주사기를 이용하여 64.0 마이크로리터의 TFA/물/THF 혼합물을 반응액에 가하였다. 반응액을 30 ℃로 유지하였다. 반응 중에 단일-스캔 NMR 시료를 취하고 아세탈 양성자 ($\approx \delta$ 5.3) 및 페놀 양성자($\approx \delta$ 8.2)의 적분비를 감시하여 탈보호화 진행을 산정하였다. 일단 아세탈 대 페놀의 적분비가 60:40으로 되면, 트리에틸아민(30 마이크로리터)을 가하여 반응을 켄칭하였다. 용매를 회전증발로 제거하였다. 얻어진 잔류물을 소량의 에틸 아세테이트에 취하고 메탄올(150 mL)로 침전시켰다. 침전을 여과로 회수하고 소량의 알리코트의 메탄올로 세척하고 수일간 고 진공하에 50 ℃에서 건조하였다. 최종 생성물을 무색의 분말 형태로 1.36 그램(75%)의 수율로 얻었다. DSC: 109.9 ℃의 T_g; TGA: 197.4 ℃의 T_d(5% 중량 손실);

GPC(PMMA 표준에 대해): M_n = 3.82 kDa, M_w = 6.02 kDa, D = 1.57; ^{1}H-NMR (400 MHz, THF-d_8) δ 8.25 - 8.09 (1.4%), 7.69 - 7.62 (8.5%), 7.57 - 7.25 (32.4%), 7.22 - 7.15 (2.3%), 7.12 - 6.98 (14.9%), 6.95 - 6.81 (6.0%), 5.41 - 5.28 (1.8%), 3.51 - 3.40 (1.8%), 1.70 - 1.01 (30.9%) [적분비 δ8.20/5.36 42:58]; ^{13}C-NMR (101 MHz, THF-d_8)) δ 156.75, 156.64, 156.46, 156.43, 154.81, 154.45, 139.18, 139.11, 137.34, 136.43, 135.94, 135.42, 134.05, 134.03, 133.39, 133.37, 133.33, 133.32, 131.73, 131.43, 129.97, 129.84, 129.71, 129.37, 128.56, 128.32, 127.89, 127.86, 127.13, 127.00, 118.81, 118.53, 118.48, 118.45, 117.57, 117.54, 117.49, 117.39, 117.23, 101.23, 101.22, 101.18, 101.10, 100.27, 84.37, 75.08, 67.57, 34.40, 33.25, 26.77, 25.01, 24.87, 21.72.

[0207] 제조 실시예 10

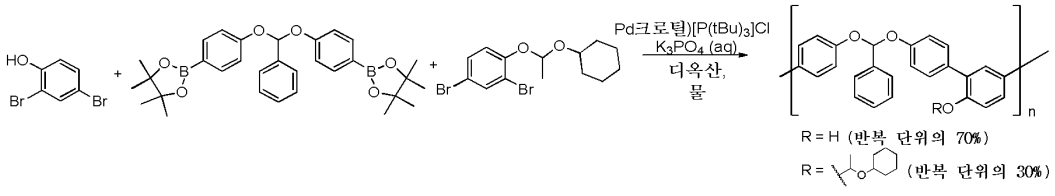
[0208] 

[0209] **pBEBA-2,4-DBP-CHVE(30%).** 아세탈과 페놀 양성자의 NMR 적분비에 의해 측정하여 70 % 변환까지 반응을 실행하는 것을 제외하고는 전기 실시예의 절차에 따라 30 % CHVE-보호된 중합체를 얻었다. 수일간의 교반 후에도 30% 탈보호가 달성되지 않으면, 추가의 탈보호를 촉진하기 위해 0.05 당량 단계에서 물을 첨가하였다.

[0210] 1.00 그램 중합체 pBEBA-2,4-DBR-CHVE로부터 시작된 제1 대표 배치(100%, M_n =3.94 kDa, M_w = 6.17 kDa, D = 1.56): 수율: 602 mg(73%)의 무색 분말. DSC: 117.5 ℃의 T_g; TGA: 198.2 ℃의 T_d(5% 중량 손실); GPC(PMMA 표준에 대해): M_n = 3.86 kDa, M_w = 6.03 kDa, D = 1.63; ^{1}H-NMR (400 MHz, THF-d_8) δ 8.22 - 8.12 (2.2%), 7.73 - 7.59 (8.9%), 7.57 - 7.14 (37.6%), 7.12 - 6.76 (23.7%), 5.43 - 5.29 (1.1%), 3.51 - 3.39 (1.2%), 1.70 - 1.03 (25.4%), [적분비 δ 8.20/5.36 67:33].

[0211] 3.30 g 중합체 pBEBA-2,4-DBR-CHVE로부터 시작된 제2 대표 배치(100%, M_n =3.94 kDa, Mw = 6.17 kDa, D = 1.56): 수율: 2.21 g (82%)의 무색 분말. DSC: 135.6 ℃의 T_g; TGA: 233.3 ℃에서의 5% 중량 손실; GPC(PMMA 표준에 대해): M_n = 4.53 kDa, M_w = 8.35 kDa, D = 1.84; ^{1}H-NMR (400 MHz, THF-d_8) δ 8.23 - 8.15 (2.6%), 7.72 - 7.58 (9.0%), 7.57 - 7.12 (39.6%), 7.12 - 6.77 (24.6 %), 5.46 - 5.21 (1.1%), 3.49 - 3.37 (1.3%), 1.70 - 0.79 (22.04%), [적분비 δ8.20/5.36 70:30]; ^{13}C NMR (101 MHz, THF-d8) δ 156.46, 156.43, 154.81, 154.44, 139.20, 137.34, 136.42, 135.92, 135.42, 134.05, 133.39, 133.32, 131.73, 131.43, 129.96, 129.84, 129.71, 129.62, 129.39, 129.36, 128.88, 128.55, 128.32, 127.89, 127.52, 127.12, 127.00, 118.80, 118.53, 118.48, 118.44, 117.57, 117.54, 117.49, 117.39, 117.22, 111.20, 101.27, 101.21, 101.15, 100.27, 84.38, 75.08, 67.57, 34.40, 33.25, 26.76, 25.01, 24.87, 21.72.

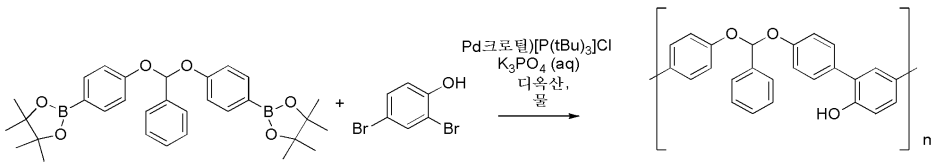
[0212] 제조 실시예 11

[0213] 

[0214] **pBEBA-2,4-DBP-CHVE(30%).** 본 실시예는 페놀-용인성 스즈키 커플링 촉매를 사용하는 혼합 중합을 이용하여 부분적으로 보호된 폴리(아릴아세탈) 중합체 합성을 설명한다. 질소 하에, 2,2'-(((페닐메틸렌)비스(옥시))비스(4,1-페닐렌))-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란)(8.000 그램, 15.14 밀리몰, 1.000 당량) 및 2,4-디브로모-1-(1-(사이클로헥실옥시)에톡시)벤젠(1.632 그램, 4.316 밀리몰, 0.285 당량)을 둥근 바닥 플라스크에

서 합하였다. 질소 하에, 별개의 바이알에서, 인산칼륨(10.06 그램, 47.4 밀리몰, 3.13 당량)을 산소 제거된 물(13 밀리리터)에 용해시켰다. 질소 하에, 별개의 바이알에서, Pd(크로틸)(P-tBu_3)Cl(6.0 밀리그램, 15 마이크로몰, 0.001 당량)을 탈기된 1,4-디옥산(200 마이크로리터)에 용해시켰다. 1,4-디옥산(50 밀리리터)을 주 반응 용기에 가한 다음 인산칼륨 용액을 가하였다. 에멀젼이 형성될 때까지 혼합물을 격렬하게 교반하였다. 그 후, 캐눌라를 통해 촉매 용액을 가하였다. 5 시간 동안 반응액을 교반한 다음, 2,4-디브로모페놀(2.537 그램, 10.07 밀리몰, 0.665 당량)을 가하였다. 반응액을 밤새 격렬하게 교반하였다. 20-22 시간 후, 페닐보론산 엔드캡(end cap)(0.277 그램, 2.27 밀리몰, 0.15 당량)을 가하였다. 반응액을 밤새 격렬하게 교반하였다. 20-24 시간 후, 브로모벤젠 엔드캡(477 마이크로리터, 4.54 밀리몰, 0.30 당량)을 가하였다. 반응액을 밤새 격렬하게 교반하였다. 50 밀리리터의 희석된 브린 및 100 밀리리터의 에틸 아세테이트를 가한 다음 추출 깔때기에서 진탕하여 반응액을 후처리하였다. 수층을 제거하고 남아있는 유기상을 브린으로 추가 세척하였다(1 × 50 밀리리터). 유기상을 환류 응축기가 장착된 둥근 바닥 플라스크로 옮기고, 소듐 디에틸디티오디카바메이트의 포화 수용액(~10 밀리리터)을 가하고, 혼합물을 60분간 환류 하에 격렬하게 교반하였다. 유기상을 분리하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키고, CELITE™ 규조토(상단 ~0.25 인치), FLORISIL™ 활성화 마그네슘 실리케이트(중간 0.15 인치) 및 실리카 겔(하단 0.15 인치)의 3 개층 플러그를 통해 여과하였다. 조 생성물을 200 밀리리터의 에틸 아세테이트를 사용하여 충분히 용출하고 유기상을 합하여 탈이온수로 세척하고(5 × 50 밀리리터) 회전 증발기 상에서 농축하였다. 톨루엔(5-10 밀리리터)을 사용하여 잔류물을 에틸 아세테이트(~50 밀리리터)에 취하였다. 중합체를 교반된 메탄올(700 밀리리터)에 적가하여 침전시켰다. 일단 첨가가 완료되면, 현탁액을 30 분간 교반한 다음 가라앉혔다. 예비-세척된 일회용 필터 카트리지를 통해 침전을 여과하여 회수하고 공기 건조시켰다. 톨루엔(5-10 밀리리터)를 사용하여 잔류물을 다시 에틸 아세테이트(~50 밀리리터)에 취하고, 침전 과정을 2회 반복하였다. 최종 침전 후, 여과 케이크를 고 진공 오븐하에 ~65 ℃에서 밤새 건조시켰다. 무색 분말 형태로 생성물을 얻었다(5.55 그램, 91% 중합 수율). DSC: 136.1 ℃의 T_g; TGA: 270.9 ℃의 T_d(5% 중량 손실); GPC(PS 표준에 대해): M_n = 6.44 kDa, M_w = 13.4 kDa, D = 2.08; ^{1}H NMR (500 MHz, THF-d_8) δ 8.28 - 8.16 (2.8%), 7.75 - 7.62 (9.4%), 7.60 - 7.16 (40.0%), 7.13 - 6.80 (24.7%), 5.43 - 5.31 (1.1%), 3.53 - 3.37 (1.2%), 1.71 - 1.06 (23.0%); [적분비 δ8.20/5.36 71:29]; ^{13}C NMR (101 MHz, THF-d8) δ 156.74, 156.44, 156.40, 154.83, 154.42, 139.16, 137.33, 136.41, 135.90, 135.40, 134.07, 134.04, 133.99, 133.36, 133.34, 133.32, 131.72, 131.42, 129.95, 129.82, 129.68, 129.61, 129.38, 129.36, 129.33, 128.54, 128.31, 127.88, 127.51, 127.10, 126.99, 118.79, 118.52, 118.49, 118.47, 118.44, 117.55, 117.52, 117.48, 117.38, 117.21, 109.32, 101.30, 101.25, 101.20, 101.15, 101.03, 100.26, 84.37, 75.08, 67.57, 34.38, 33.23, 26.75, 24.85, 21.71.

[0215] 제조 실시예 12

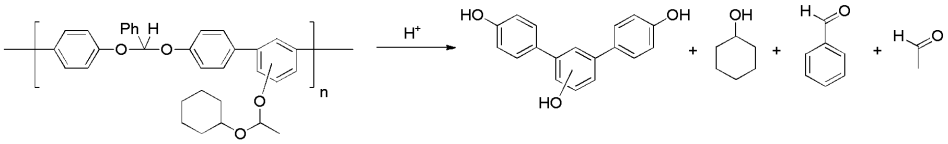


[0216]

[0217] **pBEBA-2,4-DBP(0%).** 질소 하에, 2,2'-(((페닐메틸렌)비스(옥시))비스(4,1-페닐렌))-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란)(6.000 그램, 11.36 밀리몰, 1.000 당량) 및 2,4-디브로모페놀(2.718 그램, 10.79 밀리몰, 0.950 당량)을 둥근 바닥 플라스크에서 합하였다. 질소 하에, 별개의 바이알에서, 인산칼륨(7.54 그램, 35.5 밀리몰, 3.13 당량)을 산소 제거된 물(10 밀리리터)에 용해시켰다. 질소 하에, 별개의 바이알에서, Pd(크로틸)(P-tBu_3)Cl(4.5 밀리그램, 11.4 마이크로몰, 0.001 당량)을 탈기된 1,4-디옥산(200 마이크로리터)에 용해시켰다. 1,4-디옥산(45 밀리리터)을 주 반응 용기에 가한 다음 인산칼륨 용액을 가하였다. 균질한 에멀젼이 형성될 때까지 혼합물을 격렬하게 교반하였다. 그 후, 캐눌라를 통해 촉매 용액을 가하였다. 반응액을 밤새 격렬하게 교반하였다. 20-22 시간 후, 페닐보론산 엔드캡(208 밀리그램, 1.70 밀리몰, 0.15 당량)을 가하였다. 반응액을 7-8 시간 동안 교반한 다음, 브로모벤젠 엔드캡(358 마이크로리터, 3.41 밀리몰, 0.30 당량)을 가하였다. 반응액을 밤새 격렬하게 교반하였다. 50 mL의 희석된 브린 및 100 ml의 에틸 아세테이트를 가한 다음 추출 깔때기에서 진탕하여 반응액을 후처리하였다. 수층을 제거하고 남아있는 유기상을 브린으로 추가 세척하였

다(1 × 50 밀리리터). 유기상을 환류 응축기가 장착된 둥근 바닥 플라스크로 옮기고, 소듐 디에틸디티오디카바메이트의 포화 수용액(~10 밀리리터)을 가하고, 혼합물을 60분간 환류 하에 격렬하게 교반하였다. 브린(30 밀리리터)을 가하고, 유기상을 분리하고, 황산마그네슘 상에서 건조시키고, CELITE™ 규조토(상단 ~0.25 인치), FLORISIL™ 활성화 마그네슘 실리케이트(중간 0.15 인치) 및 실리카 겔(하단 0.15 인치)의 3 개층 플러그를 통해 여과하였다. 조 생성물을 에틸 아세테이트(200 밀리리터)를 사용하여 충분히 용출하고 유기상을 합하여 회전 증발기 상에서 농축하였다. 톨루엔(5-10 밀리리터)을 사용하여 잔류물을 에틸 아세테이트(~50 밀리리터)에 취하였다. 중합체를 교반된 메탄올(700 밀리리터)에 적가하여 침전시켰다. 일단 첨가가 완료되면, 현탁액을 30 분간 교반한 다음 가라앉혔다. 예비-세척된 일회용 필터 카트리지를 통해 침전을 여과하여 회수하고 공기 건조시켰다. 톨루엔(5-10 밀리리터)를 사용하여 잔류물을 다시 에틸 아세테이트(~50 밀리리터)에 취하고, 침전 과정을 2회 반복하였다. 최종 침전 후, 여과 케이크를 고 진공 오븐하에 ~65 ℃에서 밤새 건조시켰다. 무색 분말 형태로 생성물을 얻었다(3.68 g, 88% 중합 수율). DSC: 147.7 ℃의 T_g; TGA: 291.0 ℃의 T_d(5% 중량 손실); GPC(PS 표준에 대해): M_n = 5.98 kDa, M_w = 13.5 kDa, D = 2.26; ^{1}H NMR (400 MHz, THF-d_8) δ 8.23 - 8.16 (4.8%), 7.73 - 7.17 (61.7%), 7.09 - 6.98 (22.7%), 6.93 - 6.75 (11.3%); ^{13}C NMR (101 MHz, THF-d_8) δ 156.46, 154.81, 139.19, 136.41, 134.06, 134.04, 133.41, 133.38, 131.43, 130.32, 129.95, 129.70, 129.62, 129.39, 129.37, 129.34, 128.88, 128.32, 127.88, 127.52, 127.13, 118.48, 118.44, 118.27, 117.57, 117.54, 117.40, 101.27, 101.15, 101.08, 101.03, 67.57.

[0218] 중합체 파쇄 및 탈보호



[0219]

[0220] 중합체 분해 실험을 위해, 그의 합성이 제조 실시예 8에 기재된 pBEBA-2,4-DBP-CHVE의 4.5 kDa 시료(20 밀리그램)를 827 마이크로리터의 중수소-THF에 용해시켰다. NMR 분광기를 30 ℃로 평형화하고 단일 펄스 NMR 스펙트럼을 취하여 수신 이득(receiver gain)을 조절하였다. 27 마이크로리터의 0.11 M 트리플산 수용액을 가하여 반응을 개시하였다. 처음 2.5분 동안 매 30초마다 반복되는 단일 펄스 NMR 스펙트럼을 취한 다음, 적어도 8 시간 동안 시간 간격을 증가시켰다. 상 조정 및 기준선 보정 후 MestReNova(버전 8.0.2-11021, 2012 Mestrelab research SLC)를 사용하여 배열(arrayed) 적분을 수행하였다.

[0221] 도 1은 희석된 수성 트리플산을 사용하여 처리한 후 제조 실시예 8에서 얻은 중합체 pBEBA-2,4-DBP-CHVE의 중합체 골격 및 측쇄 분해를 보여준다. 1 당량의 에틸 비닐 에테르의 탈보호에 의해, 1 당량의 아세트알데히드가 형성되며 이는 ^{1}H-NMR(상부 곡선)을 통해 진단적 알데히드 양성자의 적분으로 감시될 수 있다. 골격 분해는 분해된 아세탈 단위당 1 당량의 벤즈알데히드 형성을 초래하며 이는 ^{1}H-NMR(하부 곡선)을 통해 진단적 벤즈알데히드 양성자의 적분으로 감시될 수 있다. 골격 및 측쇄 분해는 상이한 속도로 일어나는 2개의 독립적인 과정이다. 골격 아세탈 및 측쇄 아세탈의 산 민감성은 각각의 아세탈 상의 적합한 치환체 패턴을 선택함으로써 독립적으로 조절될 수 있다.

[0222] 도 2는 pBEBA-2,4-DBP-CHVE(제조 실시예 8)를 실시예 기재로 사용한 경우, 산처리가 본 명세서에 개시된 중합체 시스템의 용해도 특성에 유의적으로 영향을 미침을 보여준다.

[0223] 바이알 (1)에서, 5 밀리그램의 미처리 pBEBA-2,4-DBP-CHVE(4.8 kDa)를 200 마이크로리터의 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트(PGMEA)에 용해시켰다. 몇분 후, PGMEA 중의 pBEBA-2,4-DBP-CHVE의 맑은 용액이 형성되었는데, 이는 포토레지스트 응용에 보통 사용되는 용매 중의 용해도를 입증한다.

[0224] 바이알 (2)에서, 2.5 밀리그램의 미처리 pBEBA-2,4-DBP-CHVE(4.8 kDa)을 100 마이크로리터의 테트라하이드로푸란(THF)에 용해시켰다.

[0225] 바이알 (3)에서, 2.5 밀리그램의 pBEBA-2,4-DBP-CHVE(4.8 kDa)을 100 마이크로리터의 THF에 용해시켰다. 바이알을 약 50 마이크로리터의 농축된 트리플루오로아세트산으로 추가 처리하면, 바이알의 내용물이 적색으로 변하

였다.

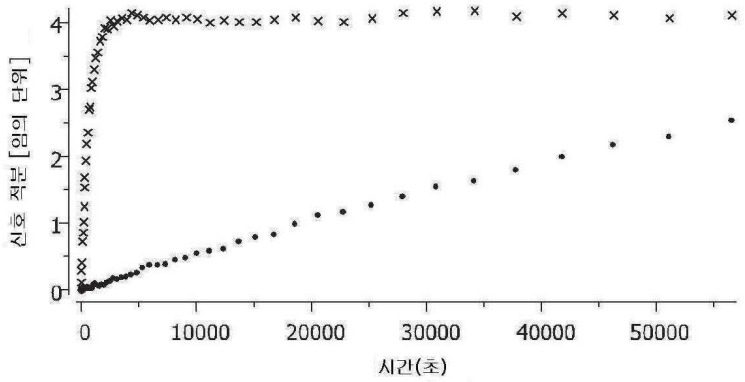
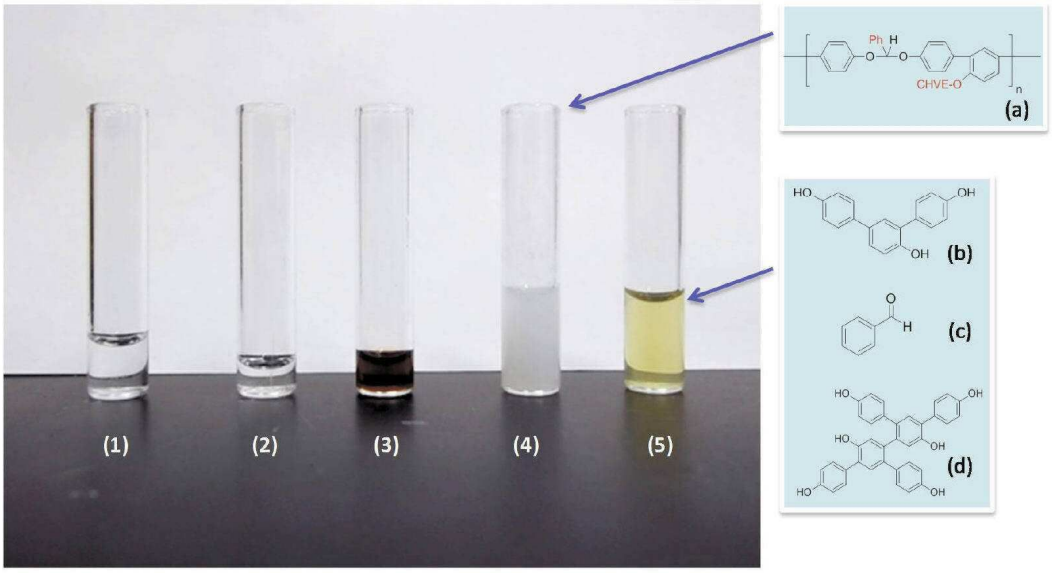
[0226] 바이알 (4)에서, 바이알 (2)로부터의 미처리 저장 용액 50 마이크로리터를 300 마이크로리터의 0.26 N TMAH 수용액에 가하면 불용성 중합체의 굵은 침전이 형성되었다. 이는 미처리 pBEBA-2,4-DBP-CHVE가 테트라메틸암모늄 하이드록시드(이하 TMAH) 수용액(THF는 0.26 N TMAH 수용액과 혼화성이다)에 불용성임을 보여준다.

[0227] 바이알 (5)에서, 바이알 (3)으로부터의 산-처리된 중합체 용액 50 마이크로리터를 0.26 N TMAH 수용액에 가하면 맑은 오렌지색을 띠는 용액이 얻어지는데, 이는 산-처리된(및 파쇄된) pBEBA-2,4-DBP-CHVE가 TMAH 수용액에 가용성임을 입증한다.

[0228] 바이알 (4)의 침전을 여과하여 분리하고 NMR로 분석하면, 침전이 온전한 pBEBA-2,4-DBP-CHVE 중합체(a)임을 보여주었다. 바이알 (5)의 내용물을 액체 크로마토그래피-질량분석법(LC-MS)으로 분석하면, 적분에 의한 3가지 주 화합물이 [1,1':3',1"-테르페닐]-4,4',4"-트리올(a), 벤즈알데히드(b)(질량분석에서는 보이지 않지만 NMR에 의해 동정됨), 및 [1,1':3',1"-테르페닐]-4,4',4"-트리올의 산화 생성물들인 4",5'-비스(4-하이드록시페닐)-[1,1':2',1":2",1"'-쿼터페닐]-4,4',4"',5"-테트라올(c)의 여러가지 이성체들임을 알 수 있다. 화합물 (a), (b) 및 (c)를 함께 250 nm에서의 LC 곡선(trace)에서 적분하면 LC 곡선의 총 적분의 >96%인 것으로 측정되었다.

도면

도면1



도면2