



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월07일

(11) 등록번호 10-1583382

(24) 등록일자 2015년12월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 31/0256* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7013965

(22) 출원일자(국제) 2006년11월06일
심사청구일자 2011년11월07일

(85) 번역문제출일자 2008년06월10일

(65) 공개번호 10-2008-0075864

(43) 공개일자 2008년08월19일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/068102

(87) 국제공개번호 WO 2007/054470
국제공개일자 2007년05월18일

(30) 우선권주장
102005053995.5 2005년11월10일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문현
JP2000243463 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드비히sha펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
막스-플랑크-게젤샤프트 츄어 뢰르더롱 테어 비센
샤프텐 에.파우.
독일 뮌헨 테-80539 호프가르텐슈트라쎄 8

(72) 발명자
뉘러 닐 그레고리
독일 마인츠 55116 하일리히그람가쎄 5
아이케마이어 웨릭스
독일 만하임 68159 1 하2
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
김진희

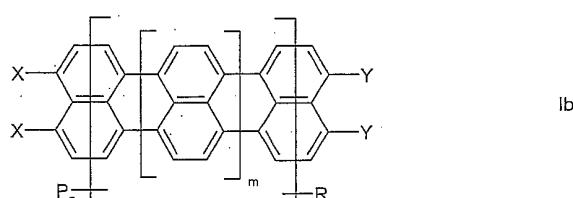
전체 천구학 습 · 총 4 학

식사관 · 길지으

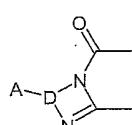
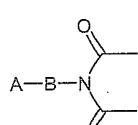
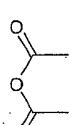
(54) 밤명의 면치 태양 전지 중 각광제로선의 릴레이 유통체의 유통

(57) 8 약

본 발명은 하기의 변수 정의를 갖는 릴렌 유도체 (I) 또는 상기 릴렌 유도체의 혼합물의, 태양 전지 중 감광체로 선의 유통에 관한 것이다:



V는 학제



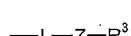
(351)

(x2)

(x3)

이것이 삼기 X 둘 모두가 $-COOMgI$ 고:

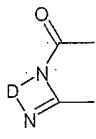
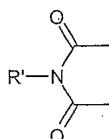
V는 한 란더카이



아직도 디를 키디케이 쓰쓰이면:

(퇴면술 제속)

함께



이거나, 상기 Y 둘 모두가 수소이고;

R은 임의로 치환된 (헤트)아릴옥시, (헤트)아릴티오이며;

P는 $-NR^1R^2$ 이고;

B는 알킬렌; 임의로 치환된 페닐렌; 이들의 조합이며;

A는 $-COOM$; $-SO_3M$; $-PO_3M_2O$ 고;

D는 임의로 치환된 페닐렌, 나프틸렌, 피리딜렌이며;

M은 수소; 알칼리 금속 양이온; $[NR^5]_4^+$ 고;

L은 화학 결합; 임의로 간접 결합되고, 임의로 치환되는 (헤트)아릴렌 라디칼이며;

 R^1, R^2 는 임의로 치환된 (시클로)알킬, (헤트)아릴; 함께 질소 원자를 포함하는 임의로 치환된 고리이고;Z는 $-O-$; $-S-$ 이며; R^3 는 임의로 치환된 알킬, (헤트)아릴이고;

R'은 수소; 임의로 치환된 (시클로)알킬, (헤트)아릴이며;

 R^5 는 수소; 임의로 치환된 알킬 (헤트)아릴이고;

m은 0, 1, 2이며;

n, p은 m이 0이고 n + p가 2, 4, 필요한 경우 0인 경우에 0, 2, 4이고;

m이 1이고 n + p가 0, 2, 4인 경우에 0, 2, 4이며;

m이 2이고 n + p가 0, 4, 6인 경우에 0, 4, 6이다.

(72) 발명자

쉐네봄 얀

독일 만하임 68199 칼-막스-슈트라쎄 18

취 씨엔치앙

독일 루드비크스하펜 67061 판-라이덴-슈트라쎄 24

퀘네만 마르틴

독일 만하임 68163 율리우스-레버-슈트라쎄 5

뮐렌 클라우스

독일 뮐른 50939 가이스베르크슈트라쎄 139

리 천

독일 마인츠 55128 야콥-벨더-벡 38

헤르만 안드레아스

독일 비스바덴 65199 카른벡 90a

에르크 폐터

독일 프랑켄탈 67227 칼-슈피츠벡-슈트라쎄 50a

노르트만 게로

독일 하이델베르크 69120 슈뢰더슈트라쎄 20a

쿤 알프레드

독일 단슈타트-샤우언하임 67125 알버트-슈바이처-슈트라쎄 28

하그펠트 안더스

스웨덴 에스-74030 브조르클링エン 스쿠통에 카트그린드

에드빈손 토마스

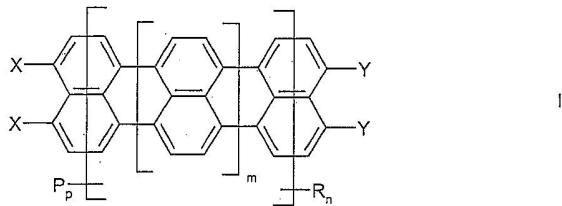
스웨덴 에스-75337 옵살라 필로트가탄

명세서

청구범위

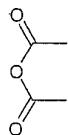
청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 릴렌 유도체 또는 상기 릴렌 유도체의 혼합물의, 태양 전지 중 감광제로서의 사용 방법:



상기 식 중, 변수들은 각각 하기와 같이 정의된다:

X는 서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (x1)로 표시되는 라디칼을 생성하고;



(x1)

Y는 두개의 Y 라디칼 중 하나는 하기 화학식 (y1)로 표시되는 라디칼이고, 다른 하나의 라디칼은 수소이거나:



또는 상기 Y 둘 모두가 수소이며;

R은 각각 하기 (i) 라디칼 중 1 이상에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 폐녹시 또는 티오페녹시이고:

(i) $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$ 및 $-SO_2-$ 부분 중 1 이상이 개재될 수 있는 탄소 사슬을 갖고, C_1-C_{12} -알콕시, 헤드록실, 할로겐, 시아노, 및 아릴[C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_6 -알콕시로 일치환 또는 다치환될 수 있음] 중 1 이상으로 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬;

P는 아미노 라디칼 $-NR^1R^2$ 이며;

L은 화학 결합 또는 폐닐렌이고;

R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 폐닐 라디칼이며, 이를 각각은 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-NR^5R^6$, 폐녹시 및 폐닐티오[각각 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 일치환 또는 다치환될 수 있음] 중 1 이상에 의하여 일치환 또는 다치환될 수 있고; 또는

R^1 , R^2 는 서로 결합하여 질소 원자와 함께 피페리딜, 피롤리디닐, 디벤조피릴, 디벤조-1,4-옥시라닐, 디벤조-1,4-티아지닐, 디벤조-1,4-피라질 또는 디벤조피페리딜 고리계[이들 각각은 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 치환될 수 있는 C_1-C_{24} -알킬; C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상에 의하여 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C_1-C_{18} -알콕시; C_1-C_{18} -알킬티오; 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 치환될 수 있음]를 형성하며;

R^4 는 수소 또는 C_1-C_{18} -알킬이며, 여기서 R^4 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

R^5 , R^6 는 각각 독립적으로

수소;

$-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및 $-SO_2-$ 부분 중 1 이상이 개재될 수 있는 탄소 사슬을 갖고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및 $-COOR^8$ 중 1 이상에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬; 또는

$-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및 $-SO_2-$ 부분 중 1 이상이 개재될 수 있는 탄소 골격을 갖는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음].

여기서, R^5 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

R^8 은 C_1-C_{18} -알킬이며;

m 은 1이고;

n 은 4이며;

p 는 0이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식 (I)의 변수는 각각 하기와 같이 정의되는 것인 사용 방법:

R^4 는 수소 또는 C_1-C_6 -알킬이며;

R^5 , R^6 은 각각 독립적으로

수소;

C_1-C_6 -알콕시, 히드록실, 할로겐 및 시아노 중 1 이상으로 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬; 또는

각각 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 일치환 또는 다치환될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴로서,

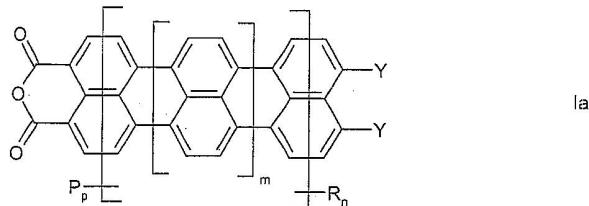
여기서 R^5 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있다.

청구항 3

감광제로서 제1항 또는 제2항의 화학식 (I)로 표시되는 릴렌 유도체를 1 이상 포함하는 염료-감응성 태양 전지.

청구항 4

하기 화학식 (Ia)로 표시되는 릴렌 유도체:



식 중, 변수들은 각각 하기와 같이 정의된다:

Y는 두 개의 Y 라디칼 중 하나는 하기 화학식 (y1)로 표시되는 라디칼이고, 하나의 라디칼은 수소이며:



R은 각각 하기 (i) 라디칼 중 1 이상에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 페녹시 또는 티오페녹시이고:

(i) $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$ 및 $-SO_2-$ 부분 중 1 이상이 개재될 수 있는 탄소 사슬을 갖고, $C_1-C_{12}-알콕시$, 히드록실, 할로겐, 시아노, 및 아릴[$C_1-C_{18}-알킬$ 또는 $C_1-C_6-알콕시$ 로 일치환 또는 다치환될 수 있음] 중 1 이상으로 일치환 또는 다치환될 수 있는 $C_1-C_{30}-알킬$;

P는 아미노 라디칼 $-NR^1R^2$ 이며;

L은 화학 결합 또는 페닐렌이고;

R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 페닐 라디칼이며, 이를 각각은 $C_1-C_{18}-알킬$, $C_1-C_{12}-알콕시$, $C_1-C_6-알킬티오$, $-NR^5R^6$, 페녹시 및 페닐티오[각각 $C_1-C_{18}-알킬$, $C_1-C_{12}-알콕시$, $C_1-C_6-알킬티오$ 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 일치환 또는 다치환될 수 있음] 중 1 이상에 의하여 일치환 또는 다치환될 수 있고; 또는

R^1 , R^2 는 서로 결합하여 질소 원자와 함께 피페리딜, 피롤리디닐, 디벤조피릴, 디벤조-1,4-옥시라닐, 디벤조-1,4-티아지닐, 디벤조-1,4-페라질 또는 디벤조피페리딜 고리계[이들 각각은 $C_1-C_{18}-알콕시$, $C_1-C_{18}-알킬티오$ 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 치환될 수 있는 $C_1-C_{24}-알킬$; $C_1-C_{18}-알킬$, $C_1-C_{12}-알콕시$, $C_1-C_6-알킬티오$ 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상에 의하여 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; $C_1-C_{18}-알콕시$; $C_1-C_{18}-알킬티오$; 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상으로 치환될 수 있음]를 형성하며;

R^4 는 수소 또는 $C_1-C_{18}-알킬$ 이며, 여기서 R^4 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

R^5 , R^6 는 각각 독립적으로

수소;

$-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및 $-SO_2-$ 부분 중 1 이상이 개재될 수 있는 탄소 사슬을 갖고, $C_1-C_{12}-알콕시$, $C_1-C_6-알킬티오$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및 $-COOR^8$ 중 1 이상에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 $C_1-C_{18}-알킬$; 또는

$-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및 $-SO_2-$ 부분 중 1 이상이 개재될 수 있는 탄소 골격을 갖는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 $C_1-C_{18}-알킬$, $C_1-C_{12}-알콕시$, $C_1-C_6-알킬티오$ 및 $-NR^5R^6$ 중 1 이상에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음].

여기서, R^5 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

R^8 은 $C_1-C_{18}-알킬$ 이며;

m은 1이고;

n은 4이며;

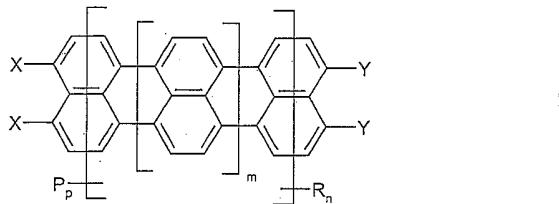
p는 0이다.

청구항 5

삭제

발명의 설명**발명의 상세한 설명**

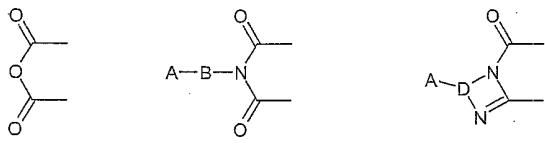
[0001] 본 발명은 하기 화학식 (I)의 릴렌 유도체 또는 상기 릴렌 유도체의 혼합물의, 태양 전지 중 감광제로서의 용도에 관한 것이다:



[0002]

[0003] 상기 식 중, 변수들은 각각 하기와 같이 정의된다:

[0004] X는 서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (x1), (x2) 또는 (x3)의 라디칼을 생성하거나:



[0005]

[0006] 또는 상기 X 둘 모두가 -COOM 라디칼이며;

[0007]

상기 두개의 Y 라디칼 중 하나는 하기 화학식 (y1)의 라디칼 또는 하기 화학식 (y2)의 라디칼이고, 각 경우에 또 다른 라디칼은 수소이며:

[0008]



[0009]



[0010]

서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (y3) 또는 (y4)의 라디칼을 제공하거나:



[0011]

[0012] 또는 상기 Y 둘 모두가 수소이며;

[0013]

R은 동일하거나 상이한 라디칼:

[0014]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴옥시, 아릴티오, 헤트아릴옥시 또는 헤트아릴티오이고 [여기서, 전체 고리계는 하기 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음:]

[0015]

(i) 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노,

니트로, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^5\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^5\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{COOR}^7$, $-\text{SO}_3\text{R}^7$, $-\text{PR}_2^7$, $-\text{POR}^7\text{R}^7$, (헤트)아릴 및/또는 포화 또는 불포화 $\text{C}_4\text{-C}_7$ -시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{N=CR}^4-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ 및/또는 $-\text{SO}_2-$ 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ -알킬[상기 (헤트)아릴 및 시클로알킬 라디칼은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음]:

[0016] (ii) 탄소 골격에 1 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{N=CR}^4-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ 및/또는 $-\text{SO}_2-$ 부분이 개재할 수 있고, 탄소 골격에 1 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{N=CR}^4-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ 및/또는 $-\text{SO}_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 $\text{C}_3\text{-C}_8$ -시클로알킬[여기서, 전체 고리계는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬티오, $-\text{C}\equiv\text{CR}^4$, $-\text{CR}^4=\text{CR}_2^4$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^5\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^5\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{COOR}^7$, $-\text{SO}_3\text{R}^7$, $-\text{PR}_2^7$ 및/또는 $-\text{POR}^7\text{R}^7$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0017] (iii) 탄소 골격에 1 이상의 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{N=CR}^4-$, $-\text{CR}^4=\text{CR}^4-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ 및/또는 $-\text{SO}_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬티오, $-\text{C}\equiv\text{CR}^4$, $-\text{CR}^4=\text{CR}_2^4$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^5\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^5\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{COOR}^7$, $-\text{SO}_3\text{R}^7$, $-\text{PR}_2^7$, $-\text{POR}^7\text{R}^7$, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^5\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^5\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{COOR}^7$, $-\text{SO}_3\text{R}^7$, $-\text{PR}_2^7$, $-\text{POR}^7\text{R}^7$ 에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0018] (iv) 아릴 라디칼 (iii)에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, U가 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NR}^4-$, $-\text{CO}-$, $-\text{SO}-$ 또는 $-\text{SO}_2-$ 부분인 $-\text{U-아릴}$ 라디칼;

[0019] (v) $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시, $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬티오, $-\text{C}\equiv\text{CR}^4$, $-\text{CR}^4=\text{CR}_2^4$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-\text{NR}^9\text{R}^{10}$, $-\text{NR}^5\text{COR}^6$, $-\text{CONR}^5\text{R}^6$, $-\text{SO}_2\text{NR}^5\text{R}^6$, $-\text{COOR}^7$, $-\text{SO}_3\text{R}^7$, $-\text{PR}_2^7$ 및/또는 $-\text{POR}^7\text{R}^7$];

[0020] P는 아미노 라디칼 $-\text{N}^1\text{R}^2$ 이며;

[0021] B는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬렌, 폐닐렌 또는 이들 가교결합원들의 조합이고, 상기 폐닐렌 라디칼은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, 니트로, 시아노 및/또는 할로겐에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으며;

[0022] A는 $-\text{COOM}$, $-\text{SO}_3\text{M}$ 또는 $-\text{PO}_3\text{M}^\ominus$ 이고;

[0023] D는 폐닐렌, 나프틸렌 또는 피리딜렌이며, 이들 각각은 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알킬, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ -알콕시, 히드록실, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고;

[0024] M은 수소, 1가 또는 2가 금속 양이온, 특히 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 양이온, 시클릭 아민의 암모늄 염, 구아니디늄 염 또는 $[\text{NR}^5]_4^+$ 이며;

[0025] L은 화학 결합, 또는 릴렐 골격에 직접 또는 에테닐렌 또는 에티닐렌을 통해 결합된 하기 화학식의 아릴렌 또는 헤트아릴렌 라디칼이고:

$-\text{Ar}-$ $-\text{Ar-E-Ar-}$

[상기 식 중, (헤트)아릴렌 라디칼 Ar은 동일하거나 상이할 수 있고, 고리 원자로서 헤테로원자를 포함할 수 있고, 및/또는 마찬가지로 헤테로원자를 포함할 수 있는 융합된 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 가질 수 있으며,

여기서, 전체 고리계는 폐닐, C_1-C_{12} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_{12} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0028] E는 화학 결합이거나 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$ 또는 C_1-C_6 -알킬렌 부분이고;

[0029] R^1 , R^2 는 각각 독립적으로 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 알킬 라디칼 (i), 시클로알킬 라디칼 (ii) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이며;

[0030] 함께 결합하여, 질소 원자를 포함하고, 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있으며, 마찬가지로 탄소 사슬에 상기 부분 및/또는 $-N=N$ 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 형성하고[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{24} -알킬; C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 전술된 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C_1-C_{18} -알콕시; C_1-C_{18} -알킬티오; 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0031] Z는 $-O-$ 또는 $-S-$ 이며;

[0032] R^3 는 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 알킬 라디칼 (i) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이고;

[0033] R' 은 수소;

[0034] 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 상기 (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬;

[0035] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 C_3-C_8 -시클로알킬[여기서, 전체 고리계는 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0036] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴 및/또는 각각 C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_6 -알콕시 및/또는 시아노에 의해 치환될 수 있는 아릴- 및/또는 헤트아릴아조이며[여기서, 전체 고리계는 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음] ;

[0037] R^4 는 수소 또는 C_1-C_{18} -알킬이며, 여기서 R^4 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0038] R^5 , R^6 는 각각 독립적으로

수소;

[0040] 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^8$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;

[0041] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{12} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음],

[0042] 여기서, R^5 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0043] R^7 은 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고 C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^8$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;

[0044] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{12} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음],

[0045] 여기서, R^7 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0046] R^8 은 C_1-C_{18} -알킬이며;

[0047] R^9 , R^{10} 는 각각 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$, (헤트)아릴 및/또는 포화 또는 불포화 C_4-C_7 -시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$ 및/또는 $-CR^4=CR^4$ 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬[상기 (헤트)아릴 및 시클로알킬 라디칼은 C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0048] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 각 경우에서 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, 히드록실, $-NR^5R^6$ 및/또는 $-NR^5COR^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음]이고;

[0049] 질소 원자에 결합하여 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있고, 마찬가지로 탄소 사슬에 상기 부분 및/또는 $-N=$ 이 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 형성하며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{24} -알킬; C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C_1-C_{18} -알콕시; C_1-C_{18} -알킬티오; 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0050] m 은 0, 1 또는 2이고;

[0051] n 은 m 이 0 또는 1인 경우에 0, 2 또는 4이며;

[0052] m 이 2인 경우에 0, 4 또는 6이고;

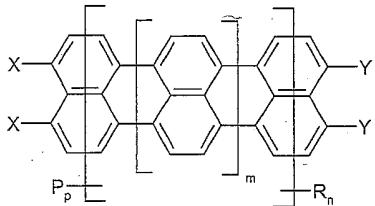
[0053] P 는 m 이 0이고 $n+p$ 가 2 또는 4인 경우에 0, 2 또는 4이거나, 상기 2개의 X 라디칼이 서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 화학식 (x1) 또는 (x2)의 라디칼을 생성하거나 상기 둘 모두가 -COOM 라디칼이고, 상기 2개의 Y 라디칼 중 하나가 화학식 (y1) 또는 (y2)의 라디칼이고, 다른 하나의 라디칼이 수소이며, 상기 (y1) 라디칼에서 2개의 R^1 또는 R^2 라디칼 중 1 이상이 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이고, L이 화학 결합인 경우에 0일 수 있으며,

[0054] m 이 1이고 $n+p$ 가 0, 2 또는 4인 경우에 0, 2 또는 4이며;

- [0055] $m=2$ 이고 $n+p$ 가 0, 4 또는 6인 경우에 0, 4 또는 6이다.
- [0056] 본 발명은 렐렌 유도체 (I)를 포함하는 신규한 염료감응 태양 전지, 및 신규한 렐렌 유도체 (Ia) 및 (Ib)에 관한 것이다.
- [0057] 태양 전지에서 태양 에너지를 전기 에너지로 직접 전환하는 것은 반도체 재료의 내부 광효과, 즉 광자의 흡수에 의한 전자-정공쌍의 발생 및 p-n 전이에서의 음전하 및 양전하 운반체의 분리 또는 쇼트키 접합을 기반으로 한다. 이와 같이 생성되는 광기전력은 태양 전기가 그 전력을 전달하는 외부 회로에 광전류를 발생시킬 수 있다.
- [0058] 상기 반도체는 이의 밴드 갭(band gap)보다 큰 에너지를 갖는 광자만을 흡수할 수 있다. 따라서, 반도체 밴드 갭의 크기는 전기 에너지로 전환될 수 있는 태양 광선의 부분을 결정한다.
- [0059] 금속 산화물의 박층 또는 박막이 저렴한 고체 반도체 재료(n-반도체)를 구성하는 것으로 알려져 있으나, 이의 흡수는 큰 밴드 갭으로 인해 전형적으로 전자기 스펙트럼의 가시 영역 내에 있지 않다. 따라서, 태양 전기에서 사용하기 위해, 금속 산화물은 일광의 파장 범위, 즉 300~2000 nm에서 흡수하고, 전자 여기 상태에서 반도체의 전도대에 전자를 주입하는 감광제와 배합해야 한다. 전지에서 추가로 사용되고 반대전극에서 환원되는 산화 환원 시스템에 의해, 전자는 이와 같이 재생되는 감광제로 순환된다.
- [0060] 태양 전지에 사용하는 데에는, 나노결정질 다공층의 형태로 사용되는 반도체 산화아연, 이산화주석, 특히 이산화티탄이 특히 주목된다. 상기 층은 감광제로 코팅된 큰 표면적을 가지며, 따라서 일광 흡수가 높다.
- [0061] 반도체 재료로서 이산화티탄을 기반으로 하는 염료 감응성 태양 전지는, 예를 들어 문헌[US-A-4 927 721, Nature 353, p. 737-740 (1991) 및 US-A-5 350 644, 및 Nature 395, p. 583-585 (1998) 및 EP-A-1 176 646]에 기술되어 있다. 상기 태양 전지는 감광제로서 산 기를 통해 이산화티탄층에 결합되는 전이 금속 착물, 특히 루테늄 착물의 단분자 필름, 및 용해된 형태로 존재하는 요오드/요오드화물 산화 환원 시스템 또는 스피로비플루오렌계 비결정질 유기 p-전도체를 포함한다.
- [0062] 또한, 특히 비용 문제로 인해 무금속 유기 염료가 감광제로서 반복적으로 제안되어 왔다.
- [0063] 예를 들어, 이러한 목적으로 US-A-6 359 211에는 이산화티탄 반도체에 고정되도록 알킬렌 라디칼을 통해 결합되는 카르복실기를 갖는 시아닌, 옥사진, 티아진 및 아크리딘 염료가 기술되어 있다.
- [0064] JP-A-10-189065, 2000-243463, 2001-093589, 2000-100484 및 10-334954에는 반도체 태양 전지에서 사용하기 위한, 페릴렌 골격에서 비치환되는 다양한 페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 유도체가 기술되어 있다. 이들은 구체적으로 이미드 질소 원자 상에 카르복시알킬, 카르복시아릴, 카르복시아릴알킬 또는 카르복시알킬-아릴 라디칼을 갖고, 및/또는 아미노기의 질소 원자가 p-위치에서 2개의 추가 페닐 라디칼에 의해 치환되거나 헤테로방향족 트리시클릭 시스템의 구성 성분인 p-디아미노벤젠 유도체에 의해 이미드화되는 페릴렌테트라-카르복스이미드; 이미드 질소 원자 상에서 추가의 작용화 없이 전술한 라디칼 또는 알킬 또는 아릴 라디칼을 갖는 페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 일무수물 모노이미드, 또는 1차 아민과의 추가 반응에 의해 상응하는 디이미드로 전환되는, 1,2-디아미노벤젠 또는 1,8-디아미노나프탈렌과 페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수물의 반축합물 또는 이중 축합물; 카르복실 또는 아미노 라디칼에 의해 작용화된 1,2-디아미노벤젠과 페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수물의 축합물; 및 지방족 또는 방향족 디아민에 의해 이미드화된 페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복스이미드이다.
- [0065] 문헌[New J. Chem. 26, p. 1155-1160 (2002)]에서는 페릴렌 골격(베이 위치)에서 비치환되는 페릴렌 유도체에 의한 이산화티탄의 감응이 검토된다. 9-디알킬아미노페릴렌-3,4-디카르복실산 무수물; 디알킬아미노 또는 카르복시메틸아미노에 의해 9-위치에서 치환되고 이미드 질소 원자 상에 카르복시메틸 또는 2,5-디(tert-부틸)페닐 라디칼을 갖는 페릴렌-3,4-디카르복스이미드; 및 N-도데실아미노페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 일무수물 모노이미드가 특히 언급된다. 그러나, 상기 페릴렌 유도체를 기반으로 하는 액상 전해질 태양 전지는 비교를 위해 루테늄 착물로 감응되는 태양 전지보다 실질적으로 낮은 효율을 나타낸다.
- [0066] 본 발명의 페릴렌 유도체 (I)는 말단기 및/또는 페릴렌 골격 내 치환체의 유형에서 문헌에 기술되어 있는 페릴렌 유도체와 다르다.
- [0067] 최종적으로, 문헌[Adv. Mater. 17, p. 813-815 (2005)]에는 비결정질 유기 p-전도체로서 스피로비플루오렌을 갖는 태양 전지를 위한 인돌린 염료가 제안된다.
- [0068] 이로운 성능 특성, 특히 강한 광 흡수 및 높은 안정성을 특징으로 하고 우수한 효율을 갖는 태양 전지를 발생시

키는 유기 염료를 제공하는 것이 본 발명의 목적이었다. 특히, 흡수 스펙트럼은 가능한 넓어야 하며, 특히 NIR 영역을 포함해야 한다.

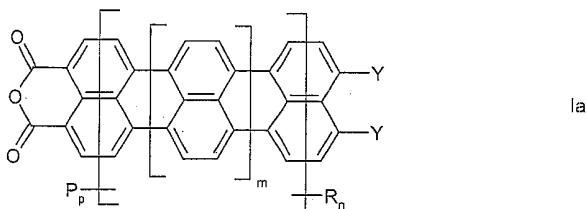
[0069] 따라서, 본 발명자는 광전지 내의 감광체로서 서두에 정의된 하기 화학식 (I)의 릴렌 유도체 및 이의 혼합물을 발견하였다:



[0070]

[0071] 우리는 또한 감광체로서 릴렌 유도체 (I)를 포함하는 염료-감응성 태양 전지를 발견하였다.

[0072] 본 발명자는 하기 화학식 (Ia)의 릴렌 유도체를 보유한다:



[0073]

[0074] 상기 식 중, 상기 디카르복실산 무수물 라디칼은 또한 2개의 카르복실 라디칼 -COOM을 나타낼 수 있으며, 변수들은 각각 하기와 같이 정의된다:

[0075]

상기 두개의 Y 라디칼 중 하나는 하기 화학식 (y1)의 라디칼 또는 하기 화학식 (y2)의 라디칼이고, 각 경우에 또다른 라디칼은 수소이며:

[0076]

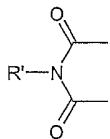


[0077]

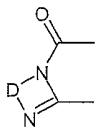


[0078]

서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (y3) 또는 (y4)의 라디칼을 제공하고:



(y3)



(y4)

[0079]

[0080] R은 동일하거나 상이한 라디칼:

[0081]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴옥시, 아릴티오, 헤트아릴옥시 또는 헤트아릴티오이고 [여기서, 전체 고리계는 하기 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음:

[0082]

(i) 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^9R^{10}$, $-NR^5COR^6$, $-CONR^5R^6$, $-SO_2NR^5R^6$, $-COOR^7$, $-SO_3R^7$, $-PR^7_2$, $-POR^7R^7$, (헤트)아릴 및/또는 포화 또는

불포화 C₄–C₇–시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 –O–, –S–, –NR⁴–, –N=CR⁴–, –CR⁴=CR⁴–, –CO–, –SO– 및/또는 –SO₂– 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C₁–C₃₀–알킬[상기 (헤트)아릴 및 시클로알킬 라디칼은 C₁–C₁₈–알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0083] (ii) 탄소 골격에 1 이상의 –O–, –S–, –NR⁴–, –N=CR⁴–, –CR⁴=CR⁴–, –CO–, –SO– 및/또는 –SO₂– 부분이 개재할 수 있고, 탄소 골격에 1 이상의 –O–, –S–, –NR⁴–, –N=CR⁴–, –CR⁴=CR⁴–, –CO–, –SO– 및/또는 –SO₂– 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 C₃–C₈–시클로알킬[여기서, 전체 고리계는 C₁–C₁₈–알킬, C₁–C₁₂–알콕시, C₁–C₆–알킬티오, –C≡CR⁴, –CR⁴=CR⁴₂, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, –NR⁹R¹⁰, –NR⁵COR⁶, –CONR⁵R⁶, –SO₂NR⁵R⁶, –COOR⁷, –SO₃R⁷, –PR⁷₂ 및/또는 –POR⁷R⁷에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0084] (iii) 탄소 골격에 1 이상의 –O–, –S–, –NR⁴–, –N=CR⁴–, –CR⁴=CR⁴–, –CO–, –SO– 및/또는 –SO₂– 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 C₁–C₁₈–알킬, C₁–C₁₂–알콕시, C₁–C₆–알킬티오, –C≡CR⁴, –CR⁴=CR⁴₂, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, –NR⁹R¹⁰, –NR⁵COR⁶, –CONR⁵R⁶, –SO₂NR⁵R⁶, –COOR⁷, –SO₃R⁷, –PR⁷₂, –POR⁷R⁷, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 C₁–C₁₈–알킬, C₁–C₁₂–알콕시, C₁–C₆–알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, –NR⁹R¹⁰, –NR⁵COR⁶, –CONR⁵R⁶, –SO₂NR⁵R⁶, –COOR⁷, –SO₃R⁷, –PR⁷₂, –POR⁷R⁷에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음];

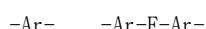
[0085] (iv) 아릴 라디칼 (iii)에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, U가 –O–, –S–, –NR³–, –CO–, –SO– 또는 –SO₂– 부분인 –U–아릴 라디칼;

[0086] (v) C₁–C₁₂–알콕시, C₁–C₆–알킬티오, –C≡CR⁴, –CR⁴=CR⁴₂, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, –NR⁹R¹⁰, –NR⁵COR⁶, –CONR⁵R⁶, –SO₂NR⁵R⁶, –COOR⁷, –SO₃R⁷, –PR⁷₂ 및/또는 –POR⁷R⁷];

[0087] P는 아미노 라디칼 –NR¹R²이며;

[0088] M은 수소, 1가 또는 2가 금속 양이온, 특히 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 양이온, 시클릭 아민의 암모늄 염, 구아니디늄 염 또는 [NR⁵]₄⁺이며;

[0089] L은 화학 결합, 또는 릴렐 골격에 직접 또는 에테닐렌 또는 에티닐렌을 통해 결합된 하기 화학식의 아릴렌 또는 헤트아릴렌 라디칼이고:



[0091] [상기 식 중, (헤트)아릴렌 라디칼 Ar은 동일하거나 상이할 수 있고, 고리 원자로서 헤테로원자를 포함할 수 있고, 및/또는 마찬가지로 헤테로원자를 포함할 수 있는 융합된 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 가질 수 있으며, 여기서, 전체 고리계는 페닐, C₁–C₁₂–알킬, C₁–C₁₂–알콕시, C₁–C₁₂–알킬티오 및/또는 –NR⁵R⁶에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0092] E는 화학 결합이거나 –O–, –S–, –NR⁴–, –C≡C–, –CR⁴=CR⁴– 또는 C₁–C₆–알킬렌 부분이고;

[0093] R¹, R²는 각각 독립적으로 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 알킬 라디칼 (i), 시클로알킬 라디칼 (ii) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이며;

[0094] 함께 결합하여, 질소 원자를 포함하고, 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있으며, 마찬가지로 탄소 사슬에 상기 부분 및/또는 $-N=O$ 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 형성하고[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{24} -알킬; C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 전술된 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C_1-C_{18} -알콕시; C_1-C_{18} -알킬티오; 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0095] Z는 $-O-$ 또는 $-S-$ 이며;

[0096] R^3 은 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 알킬 라디칼 (i) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이고;

[0097] R' 은 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-NR^9R^{10}$, (헤트)아릴 및/또는 C_4-C_7 -시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬[상기 시클로알킬 및 (헤트)아릴 라디칼은 C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0098] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서 전체 고리계는 $-NR^9R^{10}$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음]이며;

[0099] R^4 는 수소 또는 C_1-C_{18} -알킬이며, 여기서 R^4 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0100] R^5 , R^6 는 각각 독립적으로

[0101] 수소;

[0102] 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^8$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;

[0103] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{12} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음],

[0104] 여기서, R^5 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0105] R^7 은 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고 C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^8$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;

[0106] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{12} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음],

[0107] 여기서, R^7 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0108] R^8 은 C_1-C_{18} -알킬이며;

[0109] R^9, R^{10} 는 각각 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$, (헤트)아릴, 및/또는 포화 또는 불포화 C_4-C_7 -시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$ 및/또는 $-CR^4=CR^4$ 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬[상기 (헤트)아릴 및 시클로알킬 라디칼은 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0110] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 각 경우에서 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, 히드록실, $-NR^5R^6$ 및/또는 $-NR^5COR^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0111] 질소 원자에 결합하여 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있고, 마찬가지로 탄소 사슬에 상기 부분 및/또는 $-N=$ 이 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 형성하며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{24} -알킬; C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C_1-C_{18} -알콕시; C_1-C_{18} -알킬티오; 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0112] m 은 0, 1 또는 2이고;

[0113] n 은 m 이 0 또는 1인 경우에 0, 2 또는 4이며;

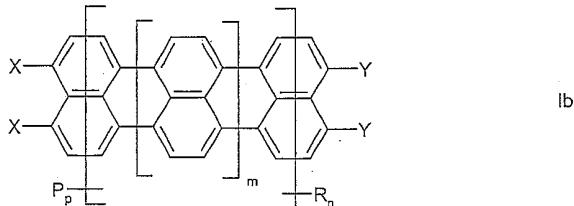
[0114] m 이 2인 경우에 0, 4 또는 6이고;

[0115] P 는 m 이 0이고 $n + p$ 가 2 또는 4인 경우에 0, 2 또는 4이고;

[0116] m 이 1이고 $n + p$ 가 0, 2 또는 4이며, $n + p$ 가 0이면서 상기 2개의 Y 라디칼 중 하나가 화학식 (y1)의 라디칼이고, 다른 하나의 라디칼이 수소이며, 2개의 R^1 또는 R^2 라디칼 중 1 이상이 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이고, L 이 화학 결합인 경우에 0, 2 또는 4일 수 있으며,

[0117] m 이 2이고 $n + p$ 가 0, 4 또는 6인 경우에 0, 4 또는 6이다.

[0118] 본 발명자는 또한 하기 화학식 (Ib)의 릴렌 유도체를 보유한다:

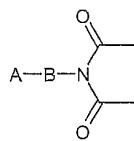


[0119]

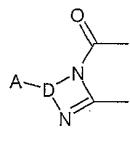
[0120] 상기 식 중, 변수들은 각각 하기와 같이 정의된다:

[0121]

X는 서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (x2) 또는 (x3)의 라디칼을 생성하고:



(x2)



(x3)

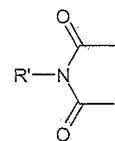
[0122]

상기 두개의 Y 라디칼 중 하나는 하기 화학식 (y1)의 라디칼 또는 하기 화학식 (y2)의 라디칼이고, 각 경우에 또다른 라디칼은 수소이며:

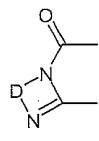


[0126]

서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (y3) 또는 (y4)의 라디칼을 제공하고:



(y3)



(y4)

[0127]

또는 상기 Y 둘 모두가 수소이며;

[0129]

R은 동일하거나 상이한 라디칼:

[0130]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴옥시, 아릴티오, 헤트아릴옥시 또는 헤트아릴티오이고 [여기서, 전체 고리계는 하기 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음]:

[0131]

(i) 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^9R^{10}$, $-NR^5COR^6$, $-CONR^5R^6$, $-SO_2NR^5R^6$, $-COOR^7$, $-SO_3R^7$, $-PR^7_2$, $-POR^7R^7$, (헤트)아릴 및/또는 포화 또는 불포화 C_4-C_7 -시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬[상기 (헤트)아릴 및 시클로알킬 라디칼은 C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0132]

(ii) 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 C_3-C_8 -시클로알킬[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^9R^{10}$, $-NR^5COR^6$, $-CONR^5R^6$, $-SO_2NR^5R^6$, $-COOR^7$, $-SO_3R^7$, $-PR^7_2$ 및/또는 $-POR^7R^7$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0133]

(iii) 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수

있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, -C≡CR⁴, -CR⁴=CR₂⁴, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, -NR⁹R¹⁰, -NR⁵COR⁶, -CONR⁵R⁶, -SO₂NR⁵R⁶, -COOR⁷, -SO₃R⁷, -PR₂⁷, -POR⁷R⁷, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, -NR⁹R¹⁰, -NR⁵COR⁶, -CONR⁵R⁶, -SO₂NR⁵R⁶, -COOR⁷, -SO₃R⁷, -PR₂⁷, -POR⁷R⁷에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0134] (iv) 아릴 라디칼 (iii)에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, U가 -O-, -S-, -NR⁴-, -CO-, -SO- 또는 -SO₂- 부분인 -U-아릴 라디칼;

[0135] (v) C₁-C₁₂-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, -C≡CR⁴, -CR⁴=CR₂⁴, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, -NR⁹R¹⁰, -NR⁵COR⁶, -CONR⁵R⁶, -SO₂NR⁵R⁶, -COOR⁷, -SO₃R⁷, -PR₂⁷ 및/또는 -POR⁷R⁷];

[0136] P는 아미노 라디칼 -N¹R²이며;

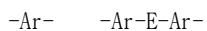
[0137] B는 C₁-C₆-알킬렌, 폐닐렌 또는 이들 가교결합원들의 조합이고, 상기 폐닐렌 라디칼은 C₁-C₁₂-알킬, 니트로, 시아노 및/또는 할로겐에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으며;

[0138] A는 -COOM, -SO₃M 또는 -PO₃M이고;

[0139] D는 폐닐렌, 나프틸렌 또는 피리딜렌이며, 이들 각각은 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, 히드록실, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고;

[0140] M은 수소, 1가 또는 2가 금속 양이온, 특히 알칼리 토금속 또는 알칼리 금속 양이온, 시클릭 아민의 암모늄 염, 구아니디늄 염 또는 [NR⁵]₄⁺이며;

[0141] L은 화학 결합, 또는 텔렐 골격에 직접 또는 에테닐렌 또는 에티닐렌을 통해 결합된 하기 화학식의 아릴렌 또는 헤트아릴렌 라디칼이고:



[0143] [상기 식 중, (헤트)아릴렌 라디칼 Ar은 동일하거나 상이할 수 있고, 고리 원자로서 헤테로원자를 포함할 수 있고, 및/또는 마찬가지로 헤테로원자를 포함할 수 있는 융합된 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 가질 수 있으며, 여기서, 전체 고리계는 폐닐, C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, C₁-C₁₂-알킬티오 및/또는 -NR⁵R⁶에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0144] E는 화학 결합이거나 -O-, -S-, -NR⁴-, -C≡C-, -CR⁴=CR₂⁴ 또는 C₁-C₆-알킬렌 부분이고;

[0145] R¹, R²는 각각 독립적으로 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 알킬 라디칼 (i), 시클로알킬 라디칼 (ii) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이며;

[0146] 함께 결합하여, 질소 원자를 포함하고, 탄소 사슬에 1 이상의 -O-, -S- 및/또는 -NR⁴- 부분이 개재할 수 있으며, 마찬가지로 탄소 사슬에 상기 부분 및/또는 -N=이 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 형성하고[여기서, 전체 고리계는 C₁-C₁₈-알콕시, C₁-C₁₈-알킬티오 및/또는 -NR⁵R⁶에 의해 치환될 수 있는 C₁-C₂₄-알킬; C₁-C₁₈-알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 전술된 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C₁-C₁₈-알콕시; C₁-C₁₈-알킬티오; 및/또는 -NR⁵R⁶에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0147]

Z 는 $-O-$ 또는 $-S-$ 이며;

[0148]

R^3 는 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 알킬 라디칼 (i) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이고;

[0149]

R' 은 수소;

[0150]

탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 상기 (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬;

[0151]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 C_3-C_8 -시클로알킬[여기서, 전체 고리계는 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0152]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴 및/또는 각각 C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_6 -알콕시 및/또는 시아노에 의해 치환될 수 있는 아릴- 및/또는 헤트아릴아조이며[여기서, 전체 고리계는 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음] ;

[0153]

R^4 는 수소 또는 C_1-C_{18} -알킬이며, 여기서 R^4 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0154]

R^5 , R^6 는 각각 독립적으로

[0155]

수소;

[0156]

탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^8$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;

[0157]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{12} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음],

[0158]

여기서, R^5 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0159]

R^7 은 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고 C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^8$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;

[0160]

탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 각각 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이며[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{12} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음],

[0161]

여기서, R^7 라디칼은 복수개일 경우 동일하거나 상이할 수 있고;

[0162]

R^8 은 C_1-C_{18} -알킬이며;

[0163]

R^7 , R^8 은 각각 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$, (헤

트)아릴 및/또는 포화 또는 불포화 C₄-C₇-시클로알킬[탄소 골격에 1 이상의 -O-, -S-, -NR⁴⁻, -N=CR⁴⁻ 및/또는 -CR⁴=CR⁴ 부분이 개재할 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C₁-C₃₀-알킬[상기 (헤트)아릴 및 시클로알킬 라디칼은 C₁-C₁₈-알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0164] 탄소 골격에 1 이상의 -O-, -S-, -NR⁴⁻, -N=CR⁴⁻, -CR⁴=CR⁴, -CO-, -SO- 및/또는 -SO₂- 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, C₁-C₆-알킬티오, -C≡CR⁴, -CR⁴=CR⁴₂, 히드록실, -NR⁵R⁶, -NR⁵COR⁶, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 각 경우에서 C₁-C₁₈-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, 히드록실, -NR⁵R⁶ 및/또는 -NR⁵COR⁶에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0165] 질소 원자에 결합하여 탄소 사슬에 1 이상의 -O-, -S- 및/또는 -NR⁴⁻ 부분이 개재할 수 있고, 마찬가지로 탄소 사슬에 상기 부분 및/또는 -N=이 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 형성하며[여기서, 전체 고리계는 C₁-C₁₈-알콕시, C₁-C₁₈-알킬티오 및/또는 -NR⁵R⁶에 의해 치환될 수 있는 C₁-C₂₄-알킬; C₁-C₁₈-알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C₁-C₁₈-알콕시; C₁-C₁₈-알킬티오; 및/또는 -NR⁵R⁶에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0166] m은 0, 1 또는 2이고;

[0167] n은 m이 0 또는 1인 경우에 0, 2 또는 4이며;

[0168] m이 2인 경우에 0, 4 또는 6이고;

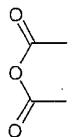
[0169] P는 m이 0이고 n + p가 2 또는 4인 경우에 0, 2 또는 4이거나, 상기 2개의 Y 라디칼 중 하나가 화학식 (y1) 또는 (y2)의 라디칼이고, 다른 하나의 라디칼이 수소이며, 상기 (y1) 라디칼에서 2개의 R¹ 또는 R² 라디칼 중 1 이상이 R 라디칼에 대한 치환체로서 명시된 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나이고, L이 화학 결합인 경우에 0일 수 있으며,

[0170] m이 1이고 n + p가 0, 2 또는 4인 경우에 0, 2 또는 4이며;

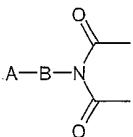
[0171] m이 2이고 n + p가 0, 4 또는 6인 경우에 0, 4 또는 6이다.

[0172] 릴렌 유도체 (I)는 비대칭 페릴렌-, 터릴렌- 및 쿼터릴렌테트라- 및 -디카르복실산 유도체이다. 페릴렌 및 터릴렌 유도체가 특히 바람직하다.

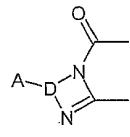
[0173] 릴렌 유도체 (I)는 상기 분자의 한 말단(3,4-위치)에서 산-작용화된다. X-라디칼은 서로 결합하여 6원 고리를 형성하면서 하기 화학식 (x1), (x2) 또는 (x3)의 라디칼을 생성한다:



(x1)



(x2)



(x3)

[0174] [0175] 릴렌 유도체 (I)는 무수물 형태(x1)뿐만 아니라 유리 산 또는 염(X 라디칼 둘 모두가 -COOM 라디칼임)으로 존재 할 수 있다. 적합한 염으로는 1가 또는 2가 금속 이온으로부터 유도된 염 및 이의 착물뿐만 아니라, 특히 구아니디늄 염, 헤테로시클릭 암모늄 염, 암모늄 염(둘 모두가 동일하거나 상이한 R⁵ 라디칼을 갖는 NH₄⁺ 및 테트라

알킬/아릴암모늄 $[NR^5]_4^+$ 임), 특히 알칼리 금속 염 및 알칼리 토금속 염이 있다.

[0176] 이미드 라디칼 (x2)에서, 산 기 A는 가교결합원 B를 통해 이미드 질소 원자에 결합된다.

[0177] 적합한 가교결합원 B로는 C₁-C₆-알킬렌 라디칼 및 폐닐렌 라디칼 및 이들 라디칼의 조합, 예컨대 알킬렌페닐렌, 폐닐렌알킬렌 및 알킬렌페닐렌알킬렌 라디칼이 있다. 상기 폐닐렌 라디칼은 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₆-알콕시, 히드록실, 니트로, 시아노 및/또는 할로겐에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으나, 이들은 비치환되는 것이 바람직하다.

[0178] 산 기 A는 마찬가지로 유리 산으로 또는 염의 형태로 존재할 수 있는 카르복실, 설포 또는 인산 기이다.

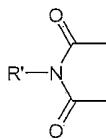
[0179] 디카르복실산 무수물과 산 함유 o-페닐렌디아민, 1,8-디아미노나프탈렌 또는 3,4-디아미노페리딘의 축합에 의해 형성되는 축합물 라디칼 (x3)에서, 재차 염의 형태로 존재할 수 있는 산 기 A는 방향족 고리계 D에 결합된다. 상기 고리계 D는 다른 경우에 바람직하게는 비치환되나, 또한 치환체로서 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₆-알콕시, 히드록실, 니트로 및/또는 할로겐을 가질 수 있다.

[0180] 특히 바람직한 릴렌 유도체 (I)는 3,4-위치에서 무수물 라디칼 (x1) 또는 상응하는 디카르복실산 염을 가진다.

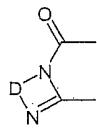
[0181] 릴렌 유도체 (I)는 분자의 또 다른 말단에서 비치환되거나(Y 라디칼 둘 모두가 수소임), 폐리-위치에서 하기 아미노 라디칼 (y1) 또는 하기 (티오)에테르 라디칼 (y2)에 의해 치환되거나, 하기 이미드 (y3) 또는 축합물 (y 4)로서 존재할 수 있다:



[0184] (제2 Y 라디칼은 따라서 수소임)



(y3)



(y4)

[0185]

[0186] (여기서, 라디칼은 서로 결합하여 6원 고리를 형성함).

[0187] 라디칼 아미노 라디칼 (y1) 및 (티오)에테르 라디칼 (y2)에서, 아민 작용기 또는 (티오)에테르 작용기는 가교결합원 L을 통해 릴렌 골격으로 결합된다.

[0188] 상기 가교결합원 L은 화학 결합, 즉, 아미노기는 릴렌 골격에 직접 결합되거나, 릴렌 골격에 직접 또는 에테닐렌 또는 에티닐렌을 통해 결합된 하기 화학식의 (헤트)아릴렌 라디칼이다:



[0190] (헤트)아릴렌 라디칼 Ar은 고리 원자로서 헤테로원자 및/또는 마찬가지로 헤테로원자를 포함할 수 있는 융합된 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 포함할 수 있다. 이들이 융합된 고리계 Ar인 경우, 릴렌 골격 및 작용기로의 결합은 둘 다 동일한 고리 또는 상이한 고리로부터 출발할 수 있다.

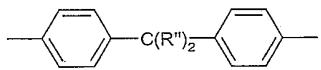
[0191] 전체 고리계는 폐닐, C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시, C₁-C₁₂-알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 추가로 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 치환체로서 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₁₂-알콕시 및/또는 $-NR^5R^6$ 이 바람직하다.

[0192] 가교결합원 L이 2개의 (헤트)아릴렌 라디칼 Ar을 포함하는 경우, 이들은 동일한 것이 바람직하지만, 또한 상이 할 수 있다. 상기 2개의 Ar 라디칼은 서로 직접 결합하거나, $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$ 또는 C₁-C₆-알킬렌 부분을 통해 서로 결합할 수 있다. 결합원 E는 화학 결합 또는 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$ 또는 $-C\equiv C-$ 부분인 것이

바람직하다.

[0193] **삭제**

적합한 가교결합원 L의 예로는 1,4-, 1,3- 및 1,2-페닐렌, 1,4- 및 1,8-나프틸렌, 1,4- 및 2,3-피릴렌, 2,5-, 2,4- 및 2,3-티에닐렌, 2,5-, 2,4- 및 2,3-푸라닐렌, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- 및 3,5-페리디닐렌, 2,3-, 2,5-, 2,6-, 3,7-, 4,8-, 5,8- 및 6,7-퀴놀리닐렌, 2,7-, 3,6-, 4,5-, 2,6-, 3,7-, 4,7- 및 4,8-이소퀴놀리닐렌, 4,4'-, 3,3'- 및 2,2'-비페닐렌, 3,3'- 및 2,2'-비티에닐렌, 1,4-[2,5-디(tert-부틸)]페닐렌, 1,4-(2,5-디헥실)페닐렌, 1,4-[2,5-디(tert-옥틸)]페닐렌, 1,4-(2,5-디도데실)페닐렌, 1,4-[2,5-디(2-도데실)]-페닐렌, 4,4'-디(2,2',6,6'-테트라메틸)페닐렌, 4,4'-디(2,2',6,6'-테트라에틸)페닐렌, 4,4'-디(2,2',6,6'-테트라이소프로필)페닐렌, 4,4'-디(2,2',6,6'-테트라헥실)페닐렌, 4,4'-디[2,2',6,6'-테트라(2-헥실)]페닐렌, 4,4'-디[2,2',6,6'-테트라(tert-옥틸)]페닐렌, 4,4'-디(2,2',6,6'-테트라도데실)페닐렌 및 4,4'-디[2,2',6,6'-테트라(2-도데실)]페닐렌, 및



[0195]

[상기 식 중, R''은 수소, 메틸, 에틸 또는 페닐임]

[0197] **을 들 수 있다.**

[0198] 가교결합원 L로는 화학 결합, 1,4-페닐렌, 2,3-티에닐렌 및 4,4'-디(2,2',6,6'-테트라메틸)페닐렌이 매우 특히 바람직하다.

[0199] 아미노 라디칼 (y1) 중 R^1 및 R^2 라디칼은 각각 독립적으로 변수 R의 정의에서 치환체로서 서두에 언급된 알킬 라디칼 (i), 시클로알킬 라디칼 (ii) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나일 수 있다. R^1 및 R^2 라디칼은 특히 치환체로서 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-NR^5R^6$, 및/또는 폐녹시 및/또는 폐닐티오를 가질 수 있는 동일한 폐닐 라디칼인 것이 바람직하며, 이를 각각은 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있다. 이들은 바람직하게는 C_4-C_{18} -알킬, 특히 분지쇄형 C_4-C_{18} -알킬, 예컨대 tert-옥틸, C_1-C_{18} -알콕시, 예컨대 폐녹시, 또는 디(C_1-C_{18} -알킬)아미노, 예컨대 디메틸아미노에 의해 파라-위치에서 치환되거나, 비치환된다.

[0200] R^1 및 R^2 라디칼은 서로 결합하여, 아미노 라디칼 (y1)의 질소 원자를 포함하고 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분 (R^4 : H 또는 C_1-C_{18} -알킬, 바람직하게는 H 또는 C_1-C_6 -알킬)이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리를 생성할 수 있으며, 이에 마찬가지로 상기 부분 및/또는 $-N=O-$ 개재할 수 있는 1개 또는 2개의 불포화 또는 포화 4~8원 고리가 융합될 수 있다[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 치환될 수 있는 C_1-C_{24} -알킬; C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 전술된 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴; C_1-C_{18} -알콕시; C_1-C_{18} -알킬티오; 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있으며, 치환체로서 C_4-C_{18} -알킬, C_1-C_{18} -알콕시 및 $-NR^5R^6$ 가 바람직함].

[0201] 비치환된 시클릭 아미노 라디칼의 예로는 피페리딜, 피롤리딜, 피페라질, 모르폴리닐, 티오모르폴리닐, 피릴, 디벤조피릴 (카르바질), 디벤조-1,4-옥시라닐 (폐녹사지닐), 디벤조-1,4-티아지닐 (폐노티아지닐), 디벤조-1,4-피라질 (폐나자닐) 및 디벤조피페리딜을 들 수 있으며, 피페리딜, 피롤리디닐, 디벤조피릴, 디벤조-1,4-옥시라닐, 디벤조-1,4-티아지닐, 디벤조-1,4-피라질 및 디벤조피페리딜이 특히 바람직하고, 폐노티아지닐, 폐페리딜 및 피롤리딜이 매우 특히 바람직하다.

[0202] 상기 시클릭 아미노 라디칼에 사용되는 반응물로는 상응하는 시클릭 아민 또는 이의 염이 있다. 적합한 치환 및 비치환 아민의 예로는

[0203] 피페리딘, 2- 또는 3-메틸피페리딘, 6-에틸피페리딘, 2,6- 또는 3,5-디메틸피페리딘, 4-벤질피페리딘, 4-페닐피페리딘, 피페리딘-4-올, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일아민, 테카히드로퀴놀린 및 테카히드로이소퀴놀린;

[0204] 피롤리딘, 2-메틸피롤리딘, 2,5-디메틸피롤리딘, 2,5-디에틸피롤리딘, 트로판올, 피롤리딘-3-일아민, (2,6-디메틸페닐)피롤리딘-2-일메틸아민, (2,6-디이소프로필-페닐)피롤리딘-2-일메틸아민 및 도데카히드로카르바졸;

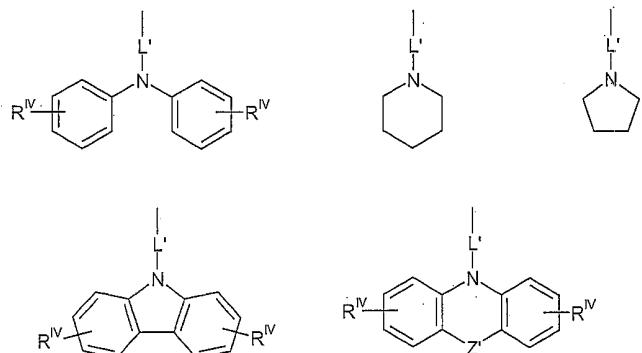
[0205] 피페라진, 디케토피페라진, 1-벤질피페라진, 1-펜에틸피페라진, 1-시클로헥실-피페라진, 1-페닐피페라진, 1-(2,4-디메틸페닐)피페라진, 1-(2-, 3- 또는 4-메톡시페닐)피페라진, 1-(2-, 3- 또는 4-에톡시페닐)피페라진, 1-(2-, 3- 또는 4-플루오로페닐)피페라진, 1-(2-, 3- 또는 4-클로로페닐)피페라진, 1-(2-, 3- 또는 4-브로모페닐)피페라진, 1-, 2- 또는 3-피리딘-2-일피페라진 및 1-벤조[1,3]디옥솔-4-일메틸피페라진;

[0206] 모르폴린, 2,6-디메틸모르폴린, 3,3,5,5-테트라메틸모르폴린, 모르폴린-2- 또는 -3-일메탄올, 3-벤질모르폴린, 3-메틸-2-페닐모르폴린, 2- 또는 3-페닐-모르폴린, 2-(4-메톡시페닐)모르폴린, 2-(4-트리플루오로메틸페닐)모르폴린, 2-(4-클로로페닐)모르폴린, 2-(3,5-디클로로페닐)모르폴린, 3-피리딘-3-일-모르폴린, 5-페닐모르폴린-2-온, 2-모르폴린-2-일메틸아민 및 페녹사진;

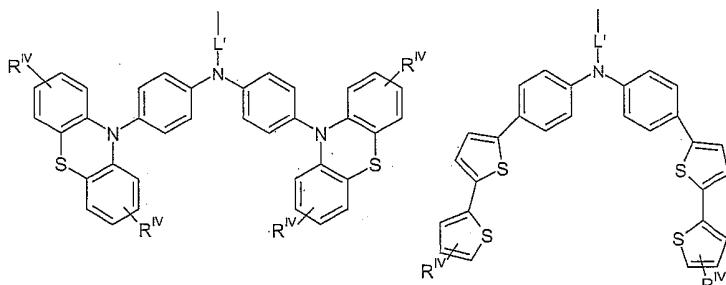
[0207] 티오모르폴린, 2- 또는 3-페닐티오모르폴린, 2- 또는 3-(4-메톡시페닐)티오-모르폴린, 2- 또는 3-(4-플루오로페닐)티오모르폴린, 2- 또는 3-(4-트리플루오로메틸-페닐)티오모르폴린, 2- 또는 3-(2-클로로페닐)티오모르폴린, 4-(2-아미노에틸)티오-모르폴린, 3-피리딘-3-일티오모르폴린, 3-티오모르폴리논 및 2-페닐티오-모르폴린-3-온, 및 티오모르폴린 옥시드 및 디옥시드

[0208] 를 들 수 있다.

[0209] 특히 바람직한 (y1) 라디칼의 예로는 하기 라디칼을 수 있다:



[0210]



[0211]

상기 식 중, 변수는 하기와 같이 정의된다:

[0212] L'은 화학 결합 또는 1,4-페닐렌이고;

[0213] Z'은 $-O-$, $-S-$, $-NR^{8'}-$ 또는 $-CH_2-$ 이며, 여기서 $R^{8'}$ 은 C_1-C_{18} -알킬이며;

[0214] R^{1V} 은 C_4-C_{18} -알킬, C_1-C_{18} -알콕시, (헵테로)아릴 또는 $-NR^5R^6$ 이다.

- [0216] 바람직한 아미노 라디칼 (y1)로는 디페닐아미노페닐렌 및 특히 상기 기술된 디페닐아미노 라디칼이 매우 특히 바람직하다.
- [0217] (티오)에테르 라디칼 (y2)에 대해서, 가교결합원 L로는 화학 결합, 1,4-페닐렌 및 2,5-티에닐렌이 특히 바람직하다. 가교결합원 L로는 화학 결합이 매우 특히 바람직하다.
- [0218] (티오)에테르 라디칼 (y2) 중 R^3 라디칼은 변수 R의 정의에서 치환체로서 서두에 언급된 알킬 라디칼 (i) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii) 중 하나일 수 있다.
- [0219] R^3 은
- [0220] 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_6 -알콕시에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 아릴, C_1-C_{12} -알콕시 및/또는 히드록실에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬;
- [0221] C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-NR^5R^6$, 및/또는 폐녹시 및/또는 폐닐티오[각각 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있는 아릴, C_1-C_{12} -알콕시 및/또는 히드록실에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬];
- [0222] 인 것이 바람직하다.
- [0223] 특히 바람직한 (y2) 라디칼의 예로는 폐녹시, 폐닐티오, 나프틸옥시 및/또는 나프틸티오를 들 수 있으며, 이들 각각은 C_4-C_{18} -알킬, C_1-C_{18} -알콕시 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0224] 이미드 라디칼 (y3)에서, R' 은 수소 이외에 서두에 정의한 알킬 라디칼 (i), 시클로알킬 라디칼 (ii) 또는 (헤트)아릴 라디칼 (iii)일 수 있다.
- [0225] R' 은 하기와 같이 정의되는 것이 바람직하다:
- [0226] 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$ 및/또는 $-NR^4-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_6 -알콕시에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 아릴, C_1-C_6 -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오 및/또는 $-NR^9R^{10}$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_6-C_{30} -알킬, 특히 바람직하게는 ω -위치에서 $-NR^9R^{10}$ 에 의해 치환되는 C_6-C_{30} -알킬;
- [0227] C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_6 -알콕시 및/또는 시아노에 의해 각각 치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_6 -알콕시, 할로겐, 시아노, 닉트로, $-NR^9R^{10}$, $-CONR^5R^6$, $-SO_2NR^5R^6$ 및/또는 폐녹시, 폐닐티오, 폐닐아조 및/또는 나프틸아조에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있는 (헤트)아릴, 특히 폐닐, 나프틸, 피리딜 또는 피리미딜, 특히 폐닐.
- [0228] R' 은 C_1-C_{18} -알킬 또는 $-NR^9R^{10}$ 에 의해 일치환 또는 다치환되는 폐닐 라디칼인 것이 가장 바람직하다.
- [0229] R^5 및 R^5 라디칼은 서두에 각각 정의된 바와 같다. 이들은 각각 독립적으로
- [0230] 수소;
- [0231] C_1-C_6 -알콕시, 히드록실, 할로겐 및/또는 시아노에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬;
- [0232] C_1-C_6 -알킬, 및/또는 일킬에 대한 치환체로서 언급된 상기 라디칼에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴
- [0233] 인 것이 바람직하다.
- [0234] 치환체로는 알킬 라디칼, 특히 아미노기 $-NR^9R^{10}$ 이 특히 적합하다.

[0235] 상기 R^9 및 R^{10} 라디칼의 정의는 마찬가지로 서두에 제시된다. 이들은 각각 독립적으로

[0236] 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-C\equiv C-$ 및/또는 $-CR^4=CR^4-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{18} -알킬, 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 언급된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$ 및/또는 (헤트)아릴에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬;

[0237] 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, $-NR^5R^6$, $-NR^5COR^6$, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오[상기 (헤트)아릴 라디칼은 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, 히드록실, $-NR^5R^6$ 및/또는 $-NR^5COR^6$ 에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음]

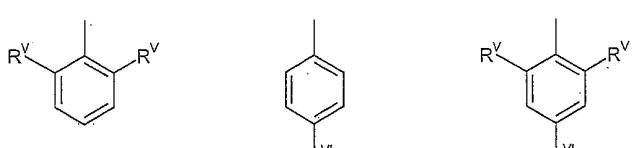
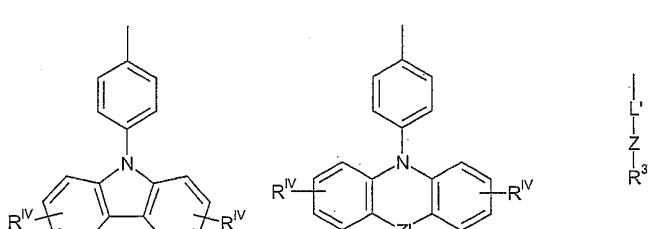
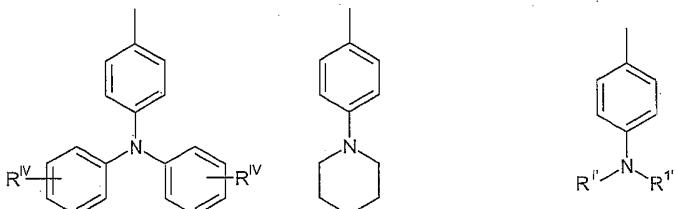
[0238] 인 것이 바람직하며;

[0239] 질소 원자에 결합하여, 피페리딜, 피롤리디닐, 디벤조피릴, 디벤조-1,4-옥시라닐, 디벤조-1,4-티아지닐, 디벤조-1,4-피라질 또는 디벤조피페리딜 고리계를 생성하며, 이들 각각은 C_1-C_{18} -알콕시, C_1-C_{18} -알킬티오 및/또는 $-NR^5R^6$ 에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있다.

[0240] 상기 아미노기 $-NR^9R^{10}$ 는 디(헤트)아릴아미노기 또는 시클릭 아미노기인 것이 바람직하다. 페닐 라디칼이 비치환될 수 있거나 상기 치환체, 특히 알킬 라디칼을, 바람직하게는 p-위치에서 가질 수 있는 디페닐아미노기가 특히 바람직하다.

[0241] 페닐 라디칼 R' 에 대한 바람직한 치환 패턴은 오르토,오르토'-이치환(예컨대, 1번 위치에서 2차 탄소 원자를 갖는 알킬 라디칼) 및 파라-치환(예컨대, 1번 위치에서 3차 탄소 원자를 가지고, 5 이상의 탄소 원자 또는 아미노기 $-NR^9R^{10}$ 를 갖는 알킬 라디칼)이다.

[0242] 특히 바람직한 R' 라디칼의 예로는 하기 라디칼이 있다:



[0243]

[0244]

[0245] 상기 식 중, 변수는 각각 하기와 같이 정의된다:

[0246] R^{IV} 는 C_4-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_{18} -알콕시이고;

[0247] R^V 는 1번 위치에서 2차 탄소 원자를 갖는 C_3-C_8 -알킬이며;

[0248] R^{VI} 는 $-NR^9R^{10}$ 또는 1번 위치에서 3차 탄소 원자를 갖는 C_4-C_{18} -알킬이고;

[0249] R^1 은 C_1-C_{18} -알킬이며;

[0250] R^3 은 L' 이 화학 결합인 경우에 페닐이고;

[0251] L' 이 1,4-페닐렌인 경우에 C_4-C_{18} -알킬이며;

[0252] L' 은 화학 결합, 1,4-페닐렌 또는 2,5-티에닐렌이고;

[0253] Z' 은 $-O-$, $-S-$, $-NR^8-$ 또는 $-CH_2-$ 이며, 여기서 R^8 은 C_1-C_{18} -알킬이고;

[0254] Z 는 $-O-$ 또는 $-S-$ 이다.

[0255] R' 라디칼로는 디페닐아미노페닐렌 라디칼이 매우 특히 바람직하다.

[0256] 축합물 라디칼 (y4)은 방향족 디아민과 무수물의 축합에 의해 형성되며, 필요한 경우, 특히 o-페닐렌디아민 또는 1,8-디아미노나프탈렌 또는 3,4-디아미노페리딘에 의해 치환된다.

[0257] 상기 두개의 Y 라디칼 중 하나가 (y1) 또는 (y2) 라디칼이고, 다른 하나의 라디칼이 수소이거나, Y 라디칼 모두가 이미드 라디칼 (y3)인 릴렌 유도체 (I)가 바람직하며, 전술된 것이 더 바람직하다.

[0258] 상기 두개의 Y 라디칼 중 하나가 (y1) 또는 (y2) 라디칼이고, 다른 하나의 라디칼이 수소인 릴렌 유도체 (I)가 특히 바람직하다.

[0259] 릴렌 유도체 (I)는 릴렌 골격에서 추가로 치환되는 것이 바람직하다. 페릴렌 유도체 중 1,6,7,12번 위치, 터릴렌 유도체 중 1,6,9,14번 위치 및 퀼터릴렌 유도체 중 1,6,11,16번 위치에서의 사치환이 바람직하다. 퀼터릴렌 유도체 중 1,6,8,11,16,18,19번 위치에서의 육치환과 같이, 페릴렌 및 터릴렌 유도체에서는 각각 1,6번 및/또는 1,7번 위치 및 1,6번 또는 9,14번 위치에서의 이치환이 또한 가능하다. 여기서, 카운팅은 X 라디칼을 갖는 분자의 말단에서 항상 시작한다.

[0260] 일반적으로, 릴렌 유도체 (I)는 치환의 정도가 상이한 생성물의 혼합물의 형태로 존재하며, 여기서 사치환, 또는 이- 또는 육치환된 생성물이 주성분을 구성한다. 상기 치환체는 할로겐화된, 특히 브롬화된 릴렌 유도체 (I) 또는 상응하는 할로겐화 전구체의 친핵성 치환에 의해 릴렌 골격에 도입되는 것이 전형적이기 때문에, 릴렌 유도체 (I)는 필요한 경우에 전이 금속 촉매된 환원 또는 염기 유도된 탈할로겐화에 의해 제거될 수 있는 미량의 할로겐을 여전히 포함할 수 있다.

[0261] 치환체로는 특히 서두에 정의된 (헤트)아릴옥시 및 (헤트)아릴티오 라디칼 R이 적합하다. 페녹시, 티오페녹시, 피리딜옥시, 프리미델티오, 피리딜티오 및 피리미딜티오 라디칼이 특히 적합한 치환체이다. R 라디칼은 화학식 (y2)의 라디칼에 해당할 수 있다.

[0262] 바람직한 R 라디칼로는 페녹시 또는 티오페녹시 라디칼이 있으며, 이를 각각은 동일하거나 상이한 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있다:

[0263] (i) 탄소 사슬에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-C\equiv C-$, $-CR^4=CR^4-$ 및/또는 $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-C_{12} -알콕시, 히드록실, 할로겐, 시아노, 및/또는 아릴 [C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_6 -알콕시에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있음]에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬;

[0264] (ii) 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$ 및/또는 $-CO-$ 부분이 개재할 수 있고, C_1-

C_{18} -알킬, $C_1\text{-}C_{12}$ -알콕시 및/또는 $C_1\text{-}C_6$ -알킬티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있는 $C_3\text{-}C_8$ -시클로알킬;

[0265] (iii) 탄소 골격에 1 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-N=CR^4-$, $-CR^4=CR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분이 개재할 수 있는 포화 또는 불포화 5~7원 고리가 추가로 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴[여기서, 전체 고리계는 $C_1\text{-}C_{18}$ -알킬, $C_1\text{-}C_{12}$ -알콕시, $-C=CR^4_2$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, 할로겐, 시아노, $-NR^9R^{10}$, $-NR^5COR^6$, $-CONR^5R^6$, $-SO_2NR^5R^6$, $-COOR^7$ 및/또는 $-SO_3R^7$, (헤트)아릴, (헤트)아릴옥시 및/또는 (헤트)아릴티오에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, 상기 (헤트)아릴 라디칼은 $C_1\text{-}C_{18}$ -알킬, $C_1\text{-}C_{18}$ -알콕시 및/또는 시아노에 의해 각각 일치환 또는 다치환될 수 있음];

[0266] (iv) 아릴 라디칼 (iii)에 대한 치환체로서 명시된 상기 라디칼에 의해 일치환 또는 다치환될 수 있고, U가 $-O-$, $-S-$, $-NR^4-$, $-CO-$, $-SO-$ 또는 $-SO_2-$ 부분인 $-U\text{-}아릴$ 라디칼;

[0267] (v) $C_1\text{-}C_{12}$ -알콕시, $C_1\text{-}C_6$ -알킬티오, $-C\equiv CR^4$, $-CR^4=CR^4_2$, 히드록실, 메르캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^9R^{10}$, $-NR^5COR^6$, $-CONR^5R^6$, $-SO_2NR^5R^6$, $-COOR^7$ 또는 $-SO_3R^7$.

[0268] (티오)페녹시 라디칼 R은 비치환되거나 오르토-, 메타- 또는, 바람직하게는 파라-위치에서 치환될 수 있다. 이들은 또한 이-, 삼-, 사- 또는 오치환될 수 있으며, 모든 치환 패턴이 고려될 수 있다.

[0269] 또한, 릴렌 유도체 (I)의 릴렌 골격은 P 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 이들은 아미노 라디칼 $-NR^1R^2$ 이다. 따라서, P 라디칼은 L이 화학 결합인 (y1) 라디칼에 해당한다.

[0270] 릴렌 유도체 (I)는 (헤트)아릴옥시 또는 -티오 라디칼 R 및 시클릭 아미노 기 P에 의해 동시에 치환되거나, R 라디칼 또는 P 라디칼에 의해 치환될 수 있다. 그러나, 이들은 R 라디칼에 의해서만 치환되는 것이 바람직하다.

[0271] 화학식 (I)에서 발생하는 변수에 대해 전술한 바람직한 정의는 신규한 릴렌 유도체 (Ia) 및 (Ib)에 동일하게 적용된다.

[0272] 본 발명의 화학식에서 발생하는 R, $R' \sim R^{VI}$ 및 $R^1 \sim R^{10}$ 라디칼 및 이들의 치환체의 구체적인 예로는 하기를 들 수 있다:

[0273] 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, tert-부틸, 웬틸, 이소웬틸, 네오웬틸, tert-웬틸, 헥실, 2-메틸웬틸, 헵틸, 1-에틸웬틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 이소옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 이소트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 에이코실(상기 용어 이소옥틸, 이소노닐, 이소데실 및 이소트리데실은 통상의 용어이며, 옥소 공정으로 얻은 알콜로부터 유래함);

[0274] 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 2-프로폭시에틸, 2-이소프로폭시에틸, 2-부톡시에틸, 2- 및 3-메톡시프로필, 2- 및 3-에톡시프로필, 2- 및 3-프로폭시프로필, 2- 및 3-부톡시프로필, 2- 및 4-메톡시부틸, 2- 및 4-에톡시부틸, 2- 및 4-프로폭시부틸, 3,6-디옥사헵틸, 3,6-디옥사옥틸, 4,8-디옥사노닐, 3,7-디옥사옥틸, 3,7-디옥사노닐, 4,7-디옥사옥틸, 4,7-디옥사노닐, 2- 및 4-부톡시부틸, 4,8-디옥사데실, 3,6,9-트리옥사데실, 3,6,9-트리옥사운데실, 3,6,9-트리옥사도데실, 3,6,9,12-테트라옥사트리데실 및 3,6,9,12-테트라-옥사테트라데실;

[0275] 2-메틸티오에틸, 2-에틸티오에틸, 2-프로필티오에틸, 2-이소프로필티오에틸, 2-부틸티오에틸, 2- 및 3-메틸티오프로필, 2- 및 3-에틸티오프로필, 2- 및 3-프로필티오프로필, 2- 및 3-부틸티오프로필, 2- 및 4-메틸티오부틸, 2- 및 4-에틸-티오부틸, 2- 및 4-프로필티오부틸, 3,6-디티아헵틸, 3,6-디티아옥틸, 4,8-디티아노닐, 3,7-디티아옥틸, 3,7-디티아노닐, 2- 및 4-부틸티오부틸, 4,8-디티아데실, 3,6,9-트리티아데실, 3,6,9-트리티아운데실, 3,6,9-트리티아도데실, 3,6,9,12-테트라티아트리데실 및 3,6,9,12-테트라티아테트라데실;

[0276] 2-모노메틸- 및 2-모노에틸아미노에틸, 2-디메틸아미노에틸, 2- 및 3-디메틸-아미노프로필, 3-모노이소프로필아미노프로필, 2- 및 4-모노프로필아미노부틸, 2- 및 4-디메틸아미노부틸, 6-메틸-3,6-디아자헵틸, 3,6-디메틸-3,6-디아자헵틸, 3,6-디-아자옥틸, 3,6-디메틸-3,6-디아자옥틸, 3,6-디-아자옥틸, 3,6-디메틸-3,6-디아자옥틸, 9-메틸-3,6,9-트리아자데실, 3,6,9-트리메틸-

3,6,9-트리아자데실, 3,6,9-트리아자운데실, 3,6,9-트리메틸-3,6,9-트리아자운데실, 12-메틸-3,6,9,12-테트라아자트리데실 및 3,6,9,12-테트라메틸-3,6,9,12-테트라아자트리데실;

[0277] (1-에틸에틸리덴)아미노에틸렌, (1-에틸에틸리덴)아미노프로필렌, (1-에틸에틸리덴)아미노부틸렌, (1-에틸에틸리덴)아미노데실렌 및 (1-에틸에틸리덴)아미노도데실렌;

[0278] 프로판-2-온-1-일, 부탄-3-온-1-일, 부탄-3-온-2-일 및 2-에틸펜탄-3-온-1-일;

[0279] 2-메틸설폭시도에틸, 2-에틸설폭시도에틸, 2-프로필설폭시도에틸, 2-이소프로필설폭시도에틸, 2-부틸설폭시도에틸, 2- 및 3-메틸설폭시도프로필, 2- 및 3-에틸설폭시도프로필, 2- 및 3-프로필설폭시도프로필, 2- 및 3-부틸설폭시도프로필, 2- 및 4-메틸설폭시도부틸, 2- 및 4-에틸설폭시도부틸, 2- 및 4-프로필설폭시도부틸 및 4-부틸설폭시도부틸;

[0280] 2-메틸설포닐에틸, 2-에틸설포닐에틸, 2-프로필설포닐에틸, 2-이소프로필설포닐-에틸, 2-부틸설포닐에틸, 2- 및 3-메틸설포닐프로필, 2- 및 3-에틸설포닐프로필, 2- 및 3-프로필설포닐프로필, 2- 및 3-부틸설포닐프로필, 2- 및 4-메틸설포닐-부틸, 2- 및 4-에틸설포닐부틸, 2- 및 4-프로필설포닐부틸 및 4-부틸설포닐부틸;

[0281] 카르복시메틸, 2-카르복시에틸, 3-카르복시프로필, 4-카르복시부틸, 5-카르복시펜틸, 6-카르복시헥실, 8-카르복시옥틸, 10-카르복시데실, 12-카르복시도데실 및 14-카르복시-테트라데실;

[0282] 설포메틸, 2-설포에틸, 3-설포프로필, 4-설포부틸, 5-설포펜틸, 6-설포헥실, 8-설포옥틸, 10-설포데실, 12-설포도데실 및 14-설포테트라데실;

[0283] 2-히드록시에틸, 2- 및 3-히드록시프로필, 1-히드록시프로프-2-일, 3- 및 4-히드록시부틸, 1-히드록시부트-2-일 및 8-히드록시-4-옥사옥틸;

[0284] 2-시아노에틸, 3-시아노프로필, 3- 및 4-시아노부틸, 2-메틸-3-에틸-3-시아노프로필, 7-시아노-7-에틸헵틸 및 4,7-디메틸-7-시아노헵틸;

[0285] 2-클로로에틸, 2- 및 3-클로로프로필, 2-, 3- 및 4-클로로부틸, 2-브로모에틸, 2- 및 3-브로모프로필 및 2-, 3- 및 4-브로모부틸;

[0286] 2-니트로에틸, 2- 및 3-니트로프로필 및 2-, 3- 및 4-니트로부틸;

[0287] 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 네오펜톡시, tert-펜톡시 및 헥속시;

[0288] 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, 부틸티오, 이소부틸티오, sec-부틸티오, tert-부틸티오, 펜틸티오, 이소펜틸티오, 네오펜틸티오, tert-펜틸티오 및 헥실티오;

[0289] 에티닐, 1- 및 2-프로피닐, 1-, 2- 및 3-부티닐, 1-, 2-, 3- 및 4-펜ти닐, 1-, 2-, 3-, 4- 및 5-헥시닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 및 9-데시닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- 및 11-도데시닐 및 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- 및 17-옥타데시닐;

[0290] 에테닐, 1- 및 2-프로페닐, 1-, 2- 및 3-부테닐, 1-, 2-, 3- 및 4-펜테닐, 1-, 2-, 3-, 4- 및 5-헥세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 및 9-데세닐, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- 및 11-도데세닐 및 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- 및 17-옥타데세닐;

[0291] 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노, 이소프로필아미노, 부틸아미노, 이소부틸아미노, 펜틸아미노, 헥실아미노, 디메틸아미노, 메틸에틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필-아미노, 디이소프로필아미노, 디부틸아미노, 디이소부틸아미노, 디펜틸아미노, 디헥실아미노, 디시클로펜틸아미노, 디시클로헥실아미노, 디시클로헵틸아미노, 디페닐아미노 및 디벤질아미노;

[0292] 포르밀아미노, 아세틸아미노, 프로피오닐아미노 및 벤조일아미노;

[0293] 카르바모일, 메틸아미노카르보닐, 에틸아미노카르보닐, 프로필아미노카르보닐, 부틸아미노카르보닐, 펜틸아미노카르보닐, 헥실아미노카르보닐, 햅틸아미노카르보닐, 옥틸아미노카르보닐, 노닐아미노카르보닐, 데실아미노카르보닐 및 페닐아미노카르보닐;

[0294] 아미노설포닐, N,N-디메틸아미노설포닐, N,N-디에틸아미노설포닐, N-메틸-N-에틸아미노설포닐, N-메틸-N-도데실아미노설포닐, N-도데실아미노설포닐, (N,N-디메틸아미노)에틸아미노설포닐, N,N-(프로폭시에틸)도데실아미노설포닐

포닐, N,N-디페닐아미노설포닐, N,N-(4-tert-부틸페닐)옥타데실아미노설포닐 및 N,N-비스(4-클로로페닐)아미노설포닐;

[0295] 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐, 프로폭시카르보닐, 이소프로폭시카르보닐, 헥속시카르보닐, 도데실옥시카르보닐, 옥타데실옥시카르보닐, 폐녹시카르보닐, (4-tert-부틸-페녹시)카르보닐 및 (4-클로로페녹시)카르보닐;

[0296] 메톡시설포닐, 에톡시설포닐, 프로폭시설포닐, 이소프로폭시설포닐, 부톡시설포닐, 이소부톡시설포닐, tert-부톡시설포닐, 헥속시설포닐, 도데실옥시설포닐, 옥타데실옥시설포닐, 폐녹시설포닐, 1- 및 2-나프탈옥시설포닐, (4-tert-부틸페녹시)설포닐 및 (4-클로로페녹시)설포닐;

[0297] 디페닐포스피노, 디-(o-톨릴)포스피노 및 디페닐포스피녹시도;

[0298] 염소, 브롬 및 요오드;

[0299] 폐닐아조, 2-나프탈아조, 2-피리딜아조 및 2-피리미딜아조;

[0300] 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 2- 및 3-메틸시클로펜틸, 2- 및 3-에틸시클로펜틸, 시클로헥실, 2-, 3- 및 4-메틸시클로헥실, 2-, 3- 및 4-에틸시클로헥실, 3- 및 4-프로필시클로헥실, 3- 및 4-이소프로필시클로헥실, 3- 및 4-부틸시클로헥실, 3- 및 4-sec-부틸시클로헥실, 3- 및 4-tert-부틸시클로헥실, 시클로헵틸, 2-, 3- 및 4-메틸-시클로헵틸, 2-, 3- 및 4-에틸시클로헵틸, 3- 및 4-프로필시클로헵틸, 3- 및 4-이소프로필시클로헵틸, 3- 및 4-부틸시클로헵틸, 3- 및 4-sec-부틸시클로헵틸, 3- 및 4-tert-부틸시클로헵틸, 시클로옥틸, 2-, 3-, 4- 및 5-메틸시클로옥틸, 2-, 3-, 4- 및 5-에틸시클로옥틸 및 3-, 4- 및 5-프로필시클로옥틸; 3- 및 4-히드록시시클로헥실, 3- 및 4-니트로시클로헥실 및 3- 및 4-클로로시클로헥실;

[0301] 1-, 2- 및 3-시클로펜테닐, 1-, 2-, 3- 및 4-시클로헥세닐, 1-, 2- 및 3-시클로헵테닐 및 1-, 2-, 3- 및 4-시클로옥테닐;

[0302] 2-디옥사닐, 1-모르폴리닐, 1-티오모르폴리닐, 2- 및 3-테트라하이드로푸릴, 1-, 2- 및 3-피롤리디닐, 1-피페라질, 1-디케토피페라질 및 1-, 2-, 3- 및 4-피페리딜;

[0303] 폐닐, 2-나프틸, 2- 및 3-피릴, 2-, 3- 및 4-피리딜, 2-, 4- 및 5-피리미딜, 3-, 4- 및 5-피라졸릴, 2-, 4- 및 5-이미다졸릴, 2-, 4- 및 5-티아졸릴, 3-(1,2,4-트리아질), 2-(1,3,5-트리아질), 6-퀴날딜, 3-, 5-, 6- 및 8-퀴놀리닐, 2-벤족사졸릴, 2-벤조티아-졸릴, 5-벤조티아디아졸릴, 2- 및 5-벤즈이미다졸릴 및 1- 및 5-이소퀴놀릴;

[0304] 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 및 7-인돌릴, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 및 7-이소인돌릴, 5-(4-메틸이소-인돌릴), 5-(4-페닐이소인돌릴), 1-, 2-, 4-, 6-, 7- 및 8-(1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐), 3-(5-페닐)-(1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐), 5-(3-도데실-(1,2,3,4-테트라하이드로이소퀴놀리닐), 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 및 8-(1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀리닐) 및 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 및 8-크로마닐, 2-, 4- 및 7-퀴놀리닐, 2-(4-페닐퀴놀리닐) 및 2-(5-에틸퀴놀리닐);

[0305] 2-, 3- 및 4-메틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸-페닐, 2-, 3- 및 4-에틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디에틸페닐, 2,4,6-트리-에틸페닐, 2-, 3- 및 4-프로필페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디프로필페닐, 2,4,6-트리프로필페닐, 2-, 3- 및 4-이소프로필페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디이소-프로필페닐, 2,4,6-트리이소프로필페닐, 2-, 3- 및 4-부틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디부틸페닐, 2,4,6-트리부틸페닐, 2-, 3- 및 4-이소부틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디이소부틸페닐, 2,4,6-트리이소부틸페닐, 2-, 3- 및 4-sec-부틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디-sec-부틸페닐 및 2,4,6-트리-sec-부틸페닐; 2-, 3- 및 4-메톡시페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디메톡시페닐, 2,4,6-트리메톡시페닐, 2-, 3- 및 4-프로폭시페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디프로폭시페닐, 2-, 3- 및 4-이소프로폭시페닐, 2,4- 및 2,6-디이소프로폭시페닐 및 2-, 3- 및 4-부톡시페닐; 2-, 3- 및 4-클로로페닐 및 2,4-, 3,5- 및 2,6-디클로로페닐; 2-, 3- 및 4-히드록시페닐 및 2,4-, 3,5- 및 2,6-디히드록시페닐; 2-, 3- 및 4-시아노페닐; 3- 및 4-카르복시페닐; 3- 및 4-카르복스아미노페닐, 3- 및 4-N-메틸카르복스아미노페닐 및 3- 및 4-N-에틸카르복스아미노페닐; 3- 및 4-아세틸아미노페닐, 3- 및 4-프로파이노닐아미노페닐 및 3- 및 4-부티릴아미노페닐; 3- 및 4-N-페닐아미노페닐, 3- 및 4-N-(o-톨릴)-아미노페닐, 3- 및 4-N-(m-톨릴)아미노페닐 및 3- 및 4-N-(p-톨릴)아미노페닐; 3- 및 4-(2-피리딜)아미노페닐, 3- 및 4-(3-피리딜)아미노페닐, 3- 및 4-(4-피리딜)-아미노페닐, 3- 및 4-(2-피리미딜)아미노페닐 및 4-(4-피리미딜)아미노페닐;

[0306] 4-페닐아조페닐, 4-(1-나프틸아조)페닐, 4-(2-나프틸아조)페닐, 4-(4-나프틸-아조)페닐, 4-(2-피리딜아조)페닐,

4-(3-페리딜아조)페닐, 4-(4-페리딜아조)페닐, 4-(2-페리미딜아조)페닐, 4-(4-페리미딜아조)페닐 및 4-(5-페리미딜아조)페닐;

[0307] 페녹시, 페닐티오, 2-나프록시, 2-나프틸티오, 2-, 3- 및 4-페리딜옥시, 2-, 3- 및 4-페리딜티오, 2-, 4- 및 5-페리미딜옥시 및 2-, 4- 및 5-페리미딜티오.

[0308] 한 무수물 라디칼 (x_1) 및 한 이미드 라디칼 (y_3) 또는 한 축합물 라디칼 (y_4)을 갖는 본 발명의 릴렌 유도체 (I)의 일부는 문헌(WO-A-02/66438, Chem. Eur. J. 11, p. 1-9 (2005) 앞선 독일 특허 출원 10 2005 021 362.6 및 10 2005 032 583.1)에 공지되어 있다.

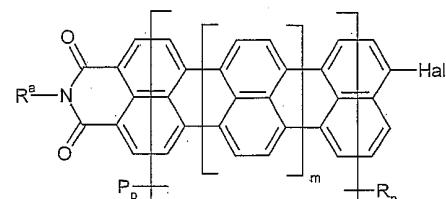
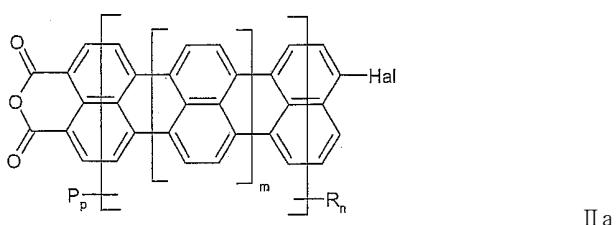
[0309] 신규한 릴렌 유도체 (Ia) 및 (Ib)의 제조는 하기 기술되는 방법으로 실시할 수 있는 것이 이롭다.

[0310] 또한, 사용되는 보조제, 예컨대 용매, 염기, 촉매 등은 물론 이에 대한 명시가 없어도 혼합물의 형태로도 사용될 수 있다.

[0311] 각 경우에서 얻은 미정제 생성물은 필요한 경우 비극성 유기 용매, 예컨대 헥산 또는 펜탄, 또는 극성 유기 용매, 특히 할로겐화 탄화수소, 예컨대 염화메틸렌 및 클로로포름, 또는 비극성 및 극성 용매의 혼합물로 실리카겔 상의 칼럼 크로마토그래피 또는 칼럼 여과에 의해 추가 정제할 수 있다.

[0312] A. 릴렌 유도체 (Ia)의 제조

[0313] 하나의 Y 라디칼이 아미노 라디칼 (y_1) 또는 (티오)에테르 라디칼 (y_2)이고 또 다른 Y 라디칼이 수소인 릴렌 유도체 (Ia)를 제조하기 위해, 하기 화학식 (IIa)의 페리-할로릴렌디카르복실산 무수물 또는 하기 화학식 (IIb)의 페리-할로릴렌디카르복스이미드를 특정 (y_1) 또는 (y_2) 라디칼을 포함하는 반응물 (III)과 반응시키는 것이 가능하다:



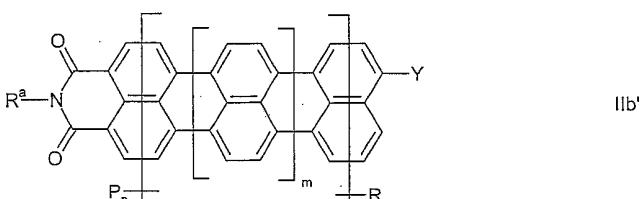
IIb

[0314]

[0316] 상기 식 중, R^a 는 R 라디칼에 대한 치환체로서 서두에 언급된 알킬 라디칼 (i) 또는 시클로알킬 라디칼 (ii) 중 하나이고, Hal은 요오드, 바람직하게는 염소, 더욱 바람직하게는 브롬이다.

[0317] 반응 조건은 (y_1) 및 (y_2) 라디칼에 각 경우 존재하는 가교결합원 L에 따라 다르며, 개별적으로 하기 기술된다.

[0318] 우수한 용해도로 인해 반응을 용이하게 할 수 있는 반응물 (III)과의 반응에 페리-할로릴렌디카르복스이미드가 사용되는 경우, 각 경우에 얻어지는 하기 화학식 (IIb')의 페리-치환된 리렐-디카르복스이미드는 릴렌디카르복실산 무수물 (Ia)로 여전히 가수분해되어야 한다:



[0319]

[0320] 상기 알칼리 가수분해는 모든 릴렌디카르복스이미드 (IIb')와 유사한 조건 하에서 극성 유기 용매에서 실시할 수 있다.

[0321] 적합한 반응 매질은 특히 양성자성 극성 유기 용매이다. 특히 적합한 용매는 3~8개의 탄소원자를 갖고 비분자 쇄형, 바람직하게는 분자쇄형일 수 있는 지방족 알콜이다. 이의 예로는 n-프로판올 및 n-부탄올, 특히 이소프로판올 이외에, sec- 및 tert-부탄올 및 2-메틸-2-부탄올을 들 수 있다.

[0322] 일반적으로, (IIb') 1 g당 용매 5~500 ml, 바람직하게는 20~100 ml이 사용된다.

[0323] 적합한 염기로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염기, 바람직하게는 알칼리 금속 염기, 특히 바람직하게는 나트륨 및 칼륨 염기가 있다. 적합한 염기로는 무기 염기, 특히 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 및 유기 염기, 특히 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드, 칼륨 이소프로포록시드 및 칼륨 tert-부톡시드 둘 모두가 있으며, 이들은 무수 형태로 사용되는 것이 전형적이다. 수산화칼륨이 매우 특히 바람직하다.

[0324] 일반적으로, (IIb') 1 g당 염기 10~200 mol, 바람직하게는 30~70 mol이 필요하다.

[0325] 특히 터릴렌디카르복스이미드 (IIb')의 가수분해에서, 보조제로서, 금속 불화물, 특히 알칼리 금속 불화물, 예컨대 불화칼륨, 불화나트륨 또는 불화리튬을 추가로 사용하는 것이 이롭다는 것이 발견되었다.

[0326] 보조제의 적합한 양은 염기 1 mol당 0.1~2 mol, 특히 0.7~1.3 mol인 것이 일반적이다.

[0327] 반응 온도는 50~120°C, 바람직하게는 60~100°C인 것이 일반적이다.

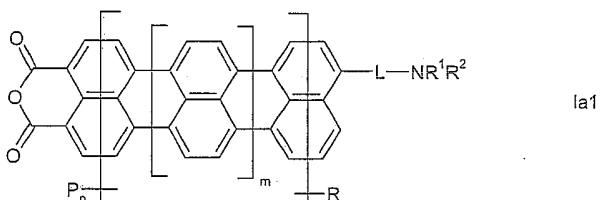
[0328] 전형적인 반응 시간은 0.5~24 시간, 특히 2~10 시간이다.

[0329] 공정 기술의 관점에서, 절차는 하기와 같은 것이 적절하다:

[0330] 염기, 필요한 경우 보조제 및 용매의 혼합물을 격렬하게 교반하면서 반응 온도로 가열한 후, 릴렌디카르복스이미드 (IIb')을 첨가한다. 소정의 반응 시간 후, 산, 예를 들어 무기 산, 예컨대 염산, 바람직하게는 유기 산, 예컨대 아세트산을 약 1~4의 pH에 도달할 때까지 적가하고, 상기 혼합물을 상기 반응 온도에서 추가 1~4 시간 동안 교반한다. 실온으로 냉각한 후 물에 의해 희석하여 침전된 반응 생성물을 여과하고, 고온의 물로 세척하며, 감압 하에서 약 100°C에서 건조시킨다.

[0331] 특정 무수물 대신에, 상응하는 카르복실산 염이 단리되게 되는 경우, 상기 절차는 가수분해 후에 반응 혼합물을 산성화하기보다는 실온으로 냉각시키고, 침전된 생성물을 여과시키며, 저급 지방족 알콜, 예컨대 이소프로판올로 세척하고, 감압 하에서 약 100°C에서 건조시키는 것이 적절하다.

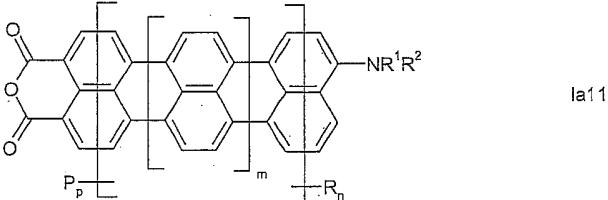
A.1. 하기 화학식 (Ia1)의 릴렌 유도체의 제조



[0333]

[0334] 상기 릴렌 유도체 (Ia1)의 제조는 특정 가교결합원 L에 따라 하기 부분에서 기술된다.

A.1.1. 화학식 (Ia11)(L = 화학 결합)의 릴렌 유도체의 제조



[0336]

[0337] 릴렌 유도체 (Ia11)를 제조하기 위해, 비양성자성 유기 용매, 및 필요한 경우 염기, 전이 금속 촉매 및 염기의 조합의 존재 하에 하기 화학식 (IIIa)의 아민과 (a) 폐리-할로릴렌-디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 폐리-할

로릴렌디카르복스아미드 (IIb)를 반응시킬 수 있다:



[0339] 이후, (b)의 경우의 전술한 가수분해가 실시되어야 한다. 상기 가수분해 및 친핵성 치환은 또한 원-팟 반응으로 실시할 수 있다.

[0340] 상기 반응을 금속 촉매의 존재 하에 실시하는 경우, 소량의 아민 반응물 (IIIa)로 낮은 반응 온도에서 작업할 수 있는 것이 일반적이다.

[0341] 적합한 유기 용매는 실질적으로, 반응 조건 하에서 안정할 수 있고 선정된 반응 온도 이상의 비점을 갖는 모든 비양성자성 용매이고, 여기서 상기 릴렌 반응물 (IIa) 또는 (IIb) 및 아민 (IIIa)은 완전히 용해하고, 필요한 경우에 사용되는 상기 촉매 및 염기는 적어도 부분적으로 용해하여 실질적으로 균일한 반응 조건이 존재한다. 극성 또는 비극성 비양성자성 용매를 사용할 수 있으며, 특히 전이 금속을 사용하지 않는 경우에는 극성 용매가 바람직하다. 사용된 아민 (IIIa)이 반응 온도에서 액체인 경우, 이는 그 자체로 반응 매질로서 작용할 수 있고, 용매를 사용하지 않을 수 있다.

[0342] 적합한 극성 비양성자성 용매의 예로는 특히 N,N-이치환된 지방족 카르복스아미드(특히 N,N-디-C₁-C₄-알킬-C₁-C₄-카르복스아미드), NH 작용기가 없는 질소 복소환, 디메틸 살포시드 및 비양성자성 에테르(특히 6개 이하의 알킬렌 옥시드 단위를 함유할 수 있는 단량체 및 올리고머 C₂-C₃-알킬렌 글리콜의 시클릭 에테르, 디아릴 에테르 및 디-C₁-C₆-알킬 에테르, 특히 디에틸렌 글리콜 디-C₁-C₄-알킬 에테르)이 있다.

[0343] 특히 적합한 용매의 특정 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디메틸부티르아미드; N-메틸-2-파롤리돈, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴날린, 퍼리미딘, N-메틸페리미딘 및 퍼리딘; 디메틸 살포시드; 테트라하이드로푸란, 디- 및 테트라메틸테트라하이드로푸란, 디옥산, 디페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜의 디메틸, 디에틸, 디프로필, 디이소프로필, 디-n-부틸, 디-sec-부틸 및 디-tert-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜의 디메틸 및 디에틸 에테르, 및 트리에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르를 들 수 있으며, 디메틸포름아미드 및 테트라하이드로푸란이 바람직하다.

[0344] 적합한 비극성 비양성자성 용매의 예로는 지방족(특히, C₈-C₁₈-알칸), 비치환, 알킬-치환 및 융합 시클로지방족(특히, 비치환 C₇-C₁₀-시클로알칸, 1~3개의 C₁-C₆-알킬기, 10~18개의 탄소 원자를 갖는 폴리시클릭 포화 탄화수소에 의해 치환되는 C₆-C₈-시클로알칸), 알킬- 및 시클로알킬-치환 방향족(특히, 1~3개의 C₁-C₆-알킬기 또는 C₅-C₈-시클로알킬 라디칼로 치환되는 벤젠) 및 알킬-치환 및/또는 부분-수소화될 수 있는 융합 방향족(특히, 1~4개의 C₁-C₆-알킬기로 치환되는 나프탈렌) 중 비점이 > 100°C인 용매, 및 또한 이를 용매들의 혼합물이 있다.

[0345] 특히 바람직한 용매의 특정 예로는 옥탄, 이소옥탄, 노난, 이소노난, 데칸, 이소데칸, 운데칸, 도데칸, 헥사데칸 및 옥타데칸; 시클로헵탄, 시클로옥탄, 메틸시클로헥산, 디메틸시클로헥산, 트리메틸시클로-헥산, 에틸시클로헥산, 디에틸시클로헥산, 프로필시클로헥산, 이소프로필시클로-헥산, 디프로필시클로헥산, 부틸시클로헥산, tert-부틸시클로헥산, 메틸시클로-헵탄 및 메틸시클로옥탄; 톨루엔, o-, m- 및 p-크실렌, 1,3,5-트리메틸벤젠(메시틸렌), 1,2,4- 및 1,2,3-트리메틸벤젠, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, tert-부틸벤젠 및 시클로헥실벤젠; 나프탈렌, 데카하드로나프탈렌(데칼린), 1- 및 2-메틸-나프탈렌 및 1- 및 2-에틸나프탈렌; 전술한 용매의 조합을 들 수 있으며, 이는 미정제 오일 또는 나프타 공정에서 열 분해 및 접촉 분해 방법의 고비등의 일부 또는 전부 수소화된 분획, 예컨대 Exxsol® 유형의 혼합물 및 Solvesso® 유형의 알킬벤젠 혼합물로부터 얻을 수 있다.

[0346] 용매로는 크실렌(모든 이성질체), 메시틸렌, 특히 톨루엔이 매우 특히 바람직하다.

[0347] 일반적으로, 릴렌 반응물 (IIa) 또는 (IIb) 1 g당 용매 10~1000 ml, 바람직하게는 10~500 ml를 사용한다.

[0348] 적합한 염기로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염기, 바람직하게는 알칼리 금속 염기, 특히 바람직하게는 나트륨 및 칼륨 염기가 있다. 적합한 염기로는 무기 염기, 특히 수화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 및 약한 무기 산의 염, 특히 탄산염 및 탄산수소염, 및 유기 염기, 특히 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 나트륨 tert-부톡시드, 칼륨 메톡시드, 칼륨 이소프로록시드 및 칼륨 tert-부톡시드, 및 약한 유기 산의 염, 특히 아세트산염 둘 모두가 있으며, 상기 염기는 무수물 형태로 사용하는 것이 전형적이다.

[0349] 전이 금속 촉매가 존재하는 반응의 경우에는 강염기, 특히 알콕시드, 예컨대 나트륨 tert-부톡시드 및 칼륨 tert-부톡시드가 바람직한 반면, 촉매가 없는 경우에는 약한 비친핵성 염기, 특히 약산의 염, 바람직하게는 탄산염, 예컨대 탄산나트륨이 특히 적합하다.

[0350] 일반적으로, 릴렌 반응물 (IIa) 또는 (IIb) 1 mol당 염기 0.1~10 mol, 바람직하게는 0.5~3 mol을 사용한다.

[0351] 적합한 전이 금속 촉매는 특히 유리 리간드 분자와 병용할 수 있는 팔라듐 착물, 예컨대 테트라카이스(트리페닐포스핀)-팔라듐(0), 테트라카이스(트리스-o-톨릴포스핀)팔라듐(0), [1,2'-비스(디페닐포스피노)-에탄]팔라듐(II) 클로라이드, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 클로라이드, 비스(트리에틸포스핀)팔라듐(II) 클로라이드, 비스(트리시클로헥실포스핀)-팔라듐(II) 아세테이트, (2,2'-디페리딜)팔라듐(II) 클로라이드, 비스(트리페닐포스핀)-팔라듐(II) 클로라이드, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0), 1,5-시클로옥타디엔-팔라듐(II) 클로라이드, 비스(아세토니트릴)팔라듐(II) 클로라이드 및 비스(벤조니트릴)-팔라듐(II) 클로라이드가 있으며, [1,1'-비스(디페닐포스피노)-페로센]팔라듐(II) 클로라이드, 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)가 바람직하다.

[0352] 전형적으로, 전이 금속 촉매는 (IIa) 또는 (IIb)을 기준으로 1~20 mol%, 특히 2~10 mol%의 양으로 사용한다.

[0353] 일반적으로, 예를 들어, 트리(tert-부틸)포스핀, 트리페닐포스핀 및 트리스(o-톨릴)포스핀 및 1,1'-(2,2'-디페닐포스피노)비나프탈렌 (BINAP) 중에 유리 리간드 분자가 동시에 존재하는 것이 바람직하다. 전형적인 양은 전이 금속 촉매를 기준으로 80~500 mol%, 바람직하게는 100~300 mol%이다.

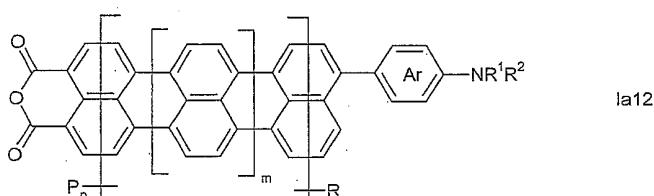
[0354] 릴렌 반응물 (IIa) 또는 (IIb)에 대한 아민 반응물 (IIIa)의 몰비는, 전이 금속 촉매의 존재 하에는 일반적으로 5:1~1:1, 특히 3:1~2:1이며, 이의 부재 하에는 일반적으로 200:1~1:1, 특히 50:1~20:1이다. 상기 아민 반응물이 동시에 반응 매질로서도 작용하는 경우, 상기 양의 제한은 적용되지 않는다.

[0355] 반응 온도는, 촉매의 존재 하에는 전형적으로 25~100°C, 바람직하게는 70~90°C, 이의 부재 하에는 25~200°C, 바람직하게는 70~170°C이다.

[0356] 특히, 전이 촉매를 사용하는 경우, 보호 기체 하에서 반응을 실시하는 것이 추천된다.

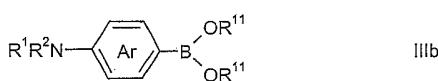
[0357] 반응 시간은, 촉매의 존재 하에는 전형적으로 1~48 시간, 특히 10~20 시간, 상기 촉매의 부재 하에는 일반적으로 0.5~24 시간, 특히 1~3 시간이다.

[0358] A.1.2. 화학식 (Ia12)(L = -Ar- 또는 -Ar-E-Ar-)의 릴렌 유도체의 제조



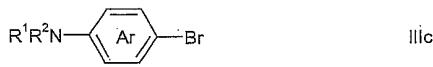
[0359] 상기 구조에서, 페닐렌 고리 Ar은 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 및 -Ar-E-Ar-에 대한 위치홀더를 의미한다.

[0360] 릴렌 유도체 (Ia12)의 제조를 위해, 필요한 경우 물과 혼합된 유기 용매, 및 전이 금속 촉매 및 염기의 존재 하에 (a) 폐리-할로릴렌디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 폐리-할로릴렌디카르복스이미드 (IIb)를 하기 화학식 (IIIb)의 디옥사보롤라닐-치환된 아민과 스스키 커플링 반응으로 반응시킬 수 있으며, 이후 (b)의 경우 전술한 가수 분해를 실시하여야 한다:

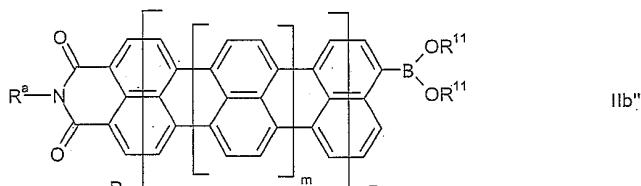


[0361] 상기 식 중, R¹¹ 라디칼은 동일하거나 상이하고, 독립적으로 각각 수소, C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₈-시클로알킬 또는 (헤트)아릴이며, 여기서 R¹¹ 라디칼은 각 경우에 서로 결합하여 2개의 산소 원자 및 봉소 원자를 포함하는 5~6원 고리를 형성하며, 4개 이하의 C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₈-시클로알킬 또는 (헤트)아릴 기에 의해 탄소 원자 상에서 치환될 수 있다.

[0364] 아민 반응물로서 본 발명에서 사용되는 디옥사보롤라닐-치환된 아민 (IIIb)은 비양성자성 유기 용매, 전이 금속 촉매 및 염기의 존재 하에 상응하는 하기 브롬화 아민(IIIc)을 하기 화학식 (IV)의 디보란과 반응시켜 얻을 수 있다:



[0365] 그러나, 또한 상기 디보란 (IV)과의 유사한 반응으로 상기 페리-할로릴렌디카르복스이미드 (IIb)를 하기 페리-디옥사보롤라닐 유도체 (IIb'')로 전환시킨 후, 후자를 브롬화 아민 (IIIc)과 스즈키 커플링 처리할 수 있다:



[0366] [0367] 디옥사보라닐 유도체 (IIIb) 또는 (IIb')의 제조에서, 적합한 디보란 (IV)으로는 특히 비스(1,2- 및 1,3-디오라토)디보란, 테트라알콕시디보란, 테트라시클로알콕시-디보란 및 테트라(헤트)아릴옥시디보란, 및 이들의 혼합형이 있다. 이들 화합물의 예로는 비스(피나콜라토)디보란, 비스(1,2-벤젠디오라토)디보란, 비스(2,2-디메틸-1,3-프로판디오라토)디보란, 비스(1,1,3,3-테트라메틸-1,3-프로판-디오라토)디보란, 비스(4,5-피난디오라토)디보란, 비스(테트라메톡시)디보란, 비스(테트라-시클로펜톡시)디보란, 비스(테트라페녹시)디보란 및 비스(4-페리디일옥시)디보란을 들 수 있다.

[0368] [0369] 한 봉소 원자 상에 존재하는 2개의 R^{11} 라디칼이 서로 결합하여 2개의 산소 및 봉소 원자를 포함하는 5~6원 고리를 형성하는 디보란 (IV)이 바람직하다. 5~7개의 탄소 원자를 갖는 방향족 또는 포화, 심지어 비시클릭 고리를 형성된 5~6원 고리에 융합시킬 수 있다. 모든 고리 및 고리계는 4개 이하의 C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_8 -시클로알킬, 아릴 및/또는 헤트아릴 라디칼에 의해 치환될 수 있으며; 이들은 4개 이하의 C_1-C_4 -알킬 라디칼에 의해 치환되는 것이 바람직하다. 상기 디보란의 예로는 이미 상기 언급한 비스(1,2- 및 1,3-디오라토)디보란이 바람직하며, 비스(피나콜라토)디보란이 특히 바람직하다.

[0370] 반응물 ((IIIc)) 또는 (IIb)에 대한 디보란 (IV)의 몰비는 일반적으로 0.8:1~3:1, 특히 1.5:1~2:1이다.

[0371] [0372] 용매는 원칙적으로 반응 조건 하에서 염기에 대해 안정하고 선정된 반응 온도 이상의 비점을 가지며, 실질적으로 균일한 반응 조건이 존재하도록 상기 반응 온도에서 반응물을 완전히 용해시키고 사용되는 촉매 및 염기를 적어도 부분적으로 용해시키는 모든 비양성자성 용매이다. 비극성 비양성자성 또는 극성 비양성자성 용매를 사용할 수 있으며, 비극성 비양성자성 용매, 특히 톨루엔이 바람직하다.

[0373] 비극성 및 극성 비양성자성 용매의 예로는 A.1.1 부분에 기재된 용매가 더욱 특히 적합하다.

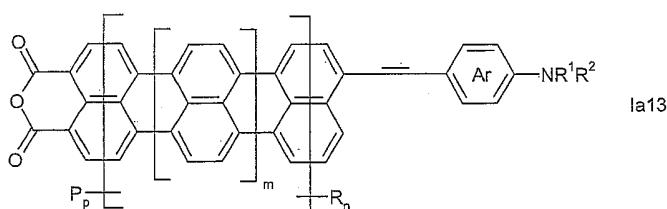
[0374] 용매의 양은 (IIIc) 또는 (IIb) 1 g당 일반적으로 10~1000 ml, 바람직하게는 20~300 ml이다.

[0375] 적합한 전이 금속 촉매로는 특히 A.1.1 부분에서 언급한 팔라듐 착물이 있으며, 결과적으로 (IIIc) 또는 (IIb)을 기준으로 일반적으로 1~20 mol%, 특히 2~10 mol%의 양으로 사용한다. 유리 리간드 분자가 추가로 존재하는 것이 일반적으로 필요하지 않다.

[0376] 사용되는 염기는 약한 유기 및 무기 산의 알칼리 금속 염, 특히 나트륨, 특히 칼륨 염, 예컨대 아세트산나트륨, 아세트산칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨 및 탄산수소칼륨인 것이 바람직하다. 염기로는 아세트산 염, 특히 아세트산칼륨이 바람직하다.

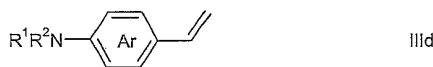
[0377] 일반적으로, (IIIc) 또는 (IIb)의 1 mol당 염기 1~5 mol, 바람직하게는 2~4 mol을 사용한다.

- [0378] 반응 온도는 전형적으로 20~180°C, 특히 60~120°C이다.
- [0379] 반응 시간은 일반적으로 0.5~30 시간, 특히 1~20 시간이다.
- [0380] 공정 기술 용어에서, 디옥사보라닐 유도체의 제조 절차는 하기와 같은 것이 적절하다:
- [0381] 반응물 (IIIc) 또는 (IIb) 및 용매를 먼저 투입하고, 디보란 (IV), 전이 금속 촉매 및 염기를 연속 투입하며, 상기 혼합물을 보호 기체 하의 소정의 반응 온도에서 0.5~30 시간 동안 가열한다. 상온으로 냉각시킨 후, 고체 성분을 반응 혼합물로부터 여과시키고, 용매를 감압 하에서 증류시킨다.
- [0382] 페리-할로릴렌디카르복실산 유도체 (IIa) 또는 (IIb) 및 디옥사보롤라닐-치환된 아민 (IIIb) 간의 스즈키 커플링, 또는 디옥사보롤라닐 릴렌 유도체 (IIb') 및 p-브로모페닐아민 (IIIc) 간의 스즈키 커플링은 필요한 경우 물과 혼합되는 유기 용매, 전이 금속 촉매 및 염기의 존재 하에서 실시한다.
- [0383] (IIa) 또는 (IIb)에 대한 (IIIb)의 몰비는 일반적으로 0.8:1~3:1, 바람직하게는 0.9:1~2:1이다. (IIIc)에 대한 (IIb')의 몰비는 일반적으로 0.8:1~3:1, 바람직하게는 1.5:1~2.5:1이다.
- [0384] 스즈키 커플링에 적합한 용매는 반응 온도에서 충분히 용해하고 사용되는 촉매 및 염기가 적어도 부분적으로 용해하여 실질적으로 균일한 반응 조건이 존재하는 모든 용매이다. 디옥사보롤라닐 유도체의 제조에 대해 상기 언급한 용매가 특히 적합하며, 본 발명에서 알킬-치환된 벤젠이 또한 바람직하다. 용매의 양은 릴렌 유도체 1 g당 전형적으로 10~1000 ml, 바람직하게는 20~100 ml이다.
- [0385] 추가 용매로서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우, 유기 용매 1 g당 물을 일반적으로 10~1000 ml, 특히 250~500 ml 사용한다.
- [0386] 결과적으로, 사용되는 전이 금속 촉매는 팔라듐 치약인 것이 바람직하고, 이 경우 동일한 선호 내용을 적용한다. 촉매의 사용량은 릴렌 유도체를 기준으로 전형적으로 1~20 mol%, 특히 1.5~5 mol%이다.
- [0387] 결과적으로, 염기로서 약산의 알칼리 금속 염이 바람직하고, 탄산염, 예컨대 탄산나트륨, 특히 탄산칼륨이 특히 바람직하다. 일반적으로, 염기의 양은 릴렌 유도체 1 mol당 0.1~10 mol, 특히 0.2~5 mol이다.
- [0388] 반응 온도는 일반적으로 20~180°C, 바람직하게는 60~120°C이다. 경우 (b)에서 물을 사용하는 경우, 100°C 이상의 온도에서 반응을 수행하지 않는 것이 권장되는데, 다른 경우에는 가압 하에서 작업해야 할 필요성이 있기 때문이다.
- [0389] 상기 반응은 0.5~48 시간, 특히 5~20 시간 내에 종결하는 것이 전형적이다.
- [0390] 공정 기술의 관점에서, 스즈키 커플링의 절차는 하기와 같은 것이 적절하다:
- [0391] 반응물 및 용매를 먼저 투입하고, 바람직하게는 물 또는 물/알콜 혼합물에 용해된 전이 금속 촉매 및 염기를 보호 기체 하에 소정의 반응 온도에서 0.5~48 시간 동안 가열한다. 상온으로 냉각시킨 후, 유기상을 반응 혼합물로부터 제거하고, 용매를 감압 하에서 증발시킨다.
- [0392] A.1.3. 화학식 (Ia13)(L = 에테닐렌을 통해 결합된 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 또는 -Ar-E-Ar-)의 릴렌 유도체의 제조



- [0393]
- [0394] 상기 구조에서, 폐닐렌 고리 Ar은 또한 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 및 -Ar-E-Ar-에 대한 위치홀더를 의미한다.
- [0395] 릴렌 유도체 (Ia13)를 제조하기 위해, 비양성자성 유기 용매, 전이 금속 촉매, 염기, 필요한 경우 조촉매의 존재 하에 a) 페리-할로릴렌-디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 b) 페리-할로릴렌디카르복스아미드 (IIb)를 하기 화학식 (IIId)의 비닐아민과 Heck 반응(Heck reaction)으로 반응시킬 수 있으며, 이후, (b)의 경우 전술한 가수분

해를 실시하여야 한다:



[0396]

[0397] 상기 반응에 적합한 용매는 특히 극성일 뿐만 아니라, 비극성 비양성자성 유기 용매일 수 있다. A.1.1 부분에 기재된 용매 이외에, 예를 들어 할로겐화 탄화수소 및 지방족 아민이 또한 용매로서 적합하다. 특히 적합한 용매의 특정 예로는 디에틸아민, 피페리딘, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 염화메틸렌, 디메틸 셀록시드 및 톨루엔을 들 수 있다.

[0398]

[0398] 전이 금속 촉매로는 마찬가지로 A.1.1 부분에 기재된 팔라듐 화합물이 적합하며, 또한 팔라듐 염, 예컨대 아세트산팔라듐(II) 및 리간드 분자로부터 계 내에서 제조할 수 있다. 일반적으로, 팔라듐 착물을 직접 사용하는 경우에는 유기 리간드 분자가 동시에 존재하는 것이 또한 바람직하다. 전이 촉매계의 예로는 테트라카스(트리페닐포스핀)팔라듐(0), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 및 팔라듐(II) 아세테이트, 및 또한 트리페닐포스핀 및 트리스(o-톨릴)포스핀이 특히 바람직하다.

[0399]

[0399] 사용되는 조촉매는 알칼리 금속 할라이드 및 4차 암모늄 염일 수 있다. 이의 예로는 리튬 클로라이드, 테트라부틸암모늄 클로라이드, 테트라부틸암모늄 브로마이드 및 테트라부틸암모늄 황산수소염을 들 수 있다.

[0400]

[0400] 약한 무기 및 유기 산의 알칼리 금속 염, 특히 나트륨 및 칼륨 염 이외에 적합한 염기로는 또한 3차 아민이 있다. 염기의 예로는 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨 및 트리(C₂-C₄-알킬)아민, 예컨대 트리에틸아민인 것이 특히 적합하다.

[0401]

[0401] 반응 온도는 전형적으로 150°C, 바람직하게는 25~80°C이다.

[0402]

[0402] 보호 기체 하에서 작업하는 것이 권장된다.

[0403]

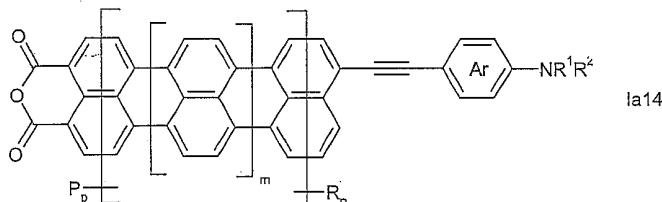
[0403] 반응은 1~24 시간 내에 완료하는 것이 일반적이다.

[0404]

[0404] 상기 반응의 추가적인 세부 내용은 문헌[Chem. Rev. 100, p. 3009-3066 (2000)]으로부터 확인할 수 있다.

[0405]

[0405] A.1.4. 화학식 (Ia14)(L = 에티닐렌을 통해 결합된 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 또는 -Ar-E-Ar-)의 릴렌 유도체 제조

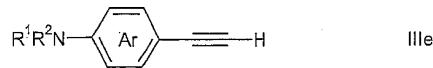


[0406]

[0407] 상기 구조에서, 페닐렌 고리는 재차 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 및 -Ar-E-Ar-에 대한 위치홀더를 의미한다.

[0408]

[0408] 릴렌 유도체 (Ia14)의 제조를 위해, 비양성자성 유기 용매, 전이 금속 촉매, 염기, 필요한 경우 구리 조촉매의 존재 하에 (a) 페리-할로릴렌-디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 페리-할로릴렌디카르복스아미드 (IIb)를 하기 화학식 (IIIe)의 에티닐아민과 반응시킬 수 있으며, 이후, (b)의 경우 전술한 가수분해를 실시하여야 한다:



[0409]

[0410] 상기 반응에 적합한 용매는 특히 극성일 뿐만 아니라, 비극성 유기 용매일 수 있다. A.1.1 부분에 기재된 용매 이외에, 예를 들어 할로겐화 탄화수소 및 아민이 또한 용매로서 적합하다. 특히 적합한 용매의 특정 예로는 디에틸아민, 피페리딘, 테트라하이드로푸란, 디메틸포름아미드, 염화메틸렌 및 톨루엔을 들 수 있다.

[0411]

[0411] 적합한 전이 금속 촉매로는 마찬가지로 A.1.1 부분에 기재된 팔라듐 착물이 있으며, 테트라카스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 및 비스(트리페닐-포스핀)팔라듐(II) 클로라이드가 바람직하다.

[0412]

[0412] 사용되는 조촉매는 구리(I) 및 구리(II) 화합물일 수 있다. 산화물 이외에, 조촉매는 유기, 및 특히 무기 산,

특히 요오드화구리(I)가 적합하다.

[0413] 적합한 염기로는, 약한 무기 및 유기 산의 알칼리 금속 염, 특히 세슘 염 이외에 또한 2차 및 3차 아민이 있다. 염기의 예로는 탄산세슘, 디(C_2-C_4 -알킬)아민, 예컨대 디에틸아민 및 디이소프로필아민, 트리(C_2-C_4 -알킬)아민, 예컨대 트리에틸아민, 및 시클리 아민, 예컨대 피페리딘이 특히 적합하다.

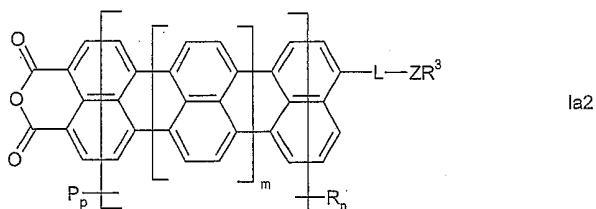
[0414] 반응 온도는 전형적으로 0~150°C, 바람직하게는 25~80°C이다.

[0415] 보호 기체 하에서 작업하는 것이 바람직하다.

[0416] 반응은 1~24 시간 내에 종결하는 것이 일반적이다.

[0417] 상기 반응의 추가 세부 내용은 문헌[Chem. Rev. 103, p. 1979-2017 (2003)]에서 참조할 수 있다.

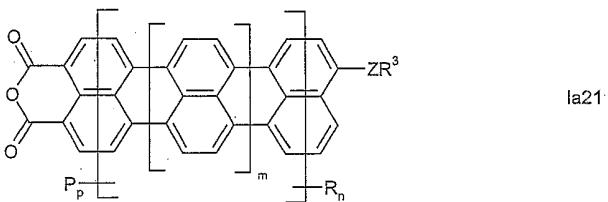
[0418] A.2. 화학식 (Ia2)의 릴렌 유도체의 제조



[0419]

[0420] 릴렌 유도체 (Ia2)의 제조는 특정 가교결합원 L에 따라 하기 부분에 기술되게 된다.

[0421] A.2.1. 화학식 (Ia21)(L = 화학 결합)의 릴렌 유도체 제조



[0422]

[0423] 릴렌 유도체 (Ia21)의 제조를 위해, 비친핵성 용매, 염기의 존재 하에 (a) 폐리-할로릴렌-디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 폐리-할로릴렌디카르복스아미드 (IIb)를 하기 화학식 (Va)의 (티오)알콜과 반응시킬 수 있으며, 이후, (b)의 경우 전술한 가수분해를 실시하여야 한다:



[0425] 상기 반응에 적합한 비친핵성 용매로는 특히 극성 비양성자성 용매, 특히 지방족 카르복스아미드(바람직하게는 N,N -디- C_1-C_4 -알킬- C_1-C_4 -카르복스아미드) 및 락탐, 예컨대 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸부티르아미드 및 N -메틸피롤리돈이 있다.

[0426] 사용되는 비친핵성 용매는 또한 비극성 비양성자성 용매일 수 있으나, 이러한 용매는 바람직하지 않다. 이의 예로는 방향족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 들 수 있다.

[0427] 용매의 양은 할로겐화 릴렌 유도체의 용해도에 따라 다르다. 일반적으로, 릴렌 반응물 (IIa) 또는 (IIb) 1 g당 용매 2~200 ml, 특히 3~150 ml가 필요하다.

[0428] 염기로는 특히 무기 및 유기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염기가 적합하며, 알칼리 금속 염기가 특히 적합하다. 무기 염기의 예로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 탄산염 및 탄산수소염, 수산화물, 수소화물 및 아미드가 있으며; 유기 염기의 예로는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 알콕시드(특히 C_1-C_{10} -알콕시드, 특히 tert- C_4-C_6 -알콕시드), (페닐)알킬아미드(특히 비스(C_1-C_4 -알킬)아미드) 및 트리페닐메틸 메탈레이트가 있다. 염기로는 탄산염 및 수소-탄산염이 바람직하고, 탄산염이 특히 바람직하다. 알칼리 금속으로는 리튬, 나트륨, 칼륨 및 세슘가 바람직하고; 알칼리 토금속으로는 마그네슘 및 칼슘이 특히 적합하다.

[0429] 금속 염기의 특정 예로는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산세슘; 탄산수소나트륨 및 탄산수소칼륨; 수산

화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화세슘; 수소화리튬, 수소화나트륨 및 수소화칼륨; 리튬 아미드, 나트륨 아미드 및 칼륨 아미드; 리튬 메톡시드, 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드, 리튬 에톡시드, 나트륨 에톡시드, 칼륨 에톡시드, 나트륨 이소프로록시드, 칼륨 이소프로록시드, 나트륨 tert-부톡시드, 칼륨 tert-부톡시드, 리튬 (1,1-디메틸)옥톡시드, 나트륨 (1,1-디메틸)옥톡시드 및 칼륨 (1,1-디메틸)옥톡시드; 리튬 디메틸아미드, 리튬 디에틸아미드, 리튬 디이소프로필아미드, 나트륨 디이소프로필아미드, 리튬 헥사메틸디실라지드, 나트륨 헥사메틸디실라지드, 칼륨 헥사메틸디실라지드, 트리페닐메틸리튬, 트리페닐메틸나트륨 및 트리페닐메틸칼륨을 들 수 있다.

[0430] 상기 금속 염기 이외에, 순수한 유기 질소 염기가 또한 적합하다.

[0431] 이들의 적합한 예로는 알킬아민, 특히 트리(C_2-C_6 -알킬)아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리프로필아민 및 트리부틸아민, 알콜아민, 특히 모노-, 디- 및 트리(C_2-C_4 -알콜)아민, 예컨대 모노-, 디- 및 트리에탄올아민, 및 헤테로시클릭 염기, 예컨대 피리딘, 4-(N,N -디메틸아미노)피리딘, (4-피롤리디노)피리딘, N -메틸피페리딘, N -메틸피페리돈, N -메틸모르폴린, N -메틸-2-피롤리돈, 피리미딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴날린, 디아자비시클로옥坦 (DABCO), 디아자비시클로노넨 (DBN) 및 디아자비시클로운데센 (DBU)가 있다.

[0432] 염기로는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨 및 탄산세슘이 매우 특히 바람직하다.

[0433] 일반적으로, (티오)알콜 (Va) 1 mol당 염기 0.4 당량 이상이 필요하다. 금속 염기의 사용량은 (Va) 1 mol당 0.4 ~ 3 당량, 특히 0.4~1.2 당량인 것이 특히 적합하다. 순수한 유기 염기의 경우, 상기 사용량은 (Va) 1 mol당 바람직하게는 0.4~10 당량, 더욱 바람직하게는 0.4~3 당량이다. 유기 염기를 용매와 동시에 사용하는 경우, 상기 염기가 특히 헤테로시클릭 염기일 수 있는 경우, 정량적 제한은 물론 불필요하다.

[0434] 상기 반응은 상 이동 촉매의 존재 하에 실시할 수 있다.

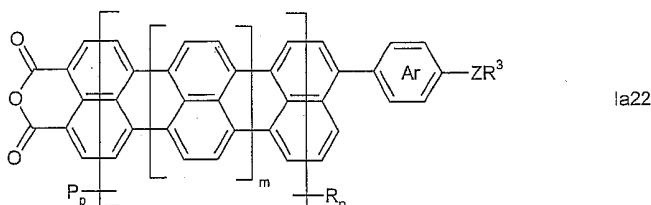
[0435] 적합한 상 이동 촉매로는 특히 4차 암모늄 염 및 포스포늄 염, 예컨대 테트라(C_1-C_{18} -알킬)암모늄 할라이드 및 테트라플루오로-보레이트, 벤질 트리(C_1-C_{18} -알킬)암모늄 할라이드 및 테트라플루오로보레이트, 및 테트라(C_1-C_{18} -알킬)- 및 테트라페닐포스포늄 할라이드, 및 크라운 에테르가 있다. 상기 할라이드는 일반적으로 불화물, 염화물, 브롬화물 및 요오드화물이며, 염화물 및 브롬화물이 바람직하다. 특히 적합한 특정 예로는 테트라에틸-암모늄 염화물, 테트라부틸암모늄 브롬화물, 테트라부틸암모늄 요오드화물, 테트라-부틸암모늄 테트라플루오로보레이트 및 벤질트리에틸암모늄 염화물; 테트라부틸-포스포늄 브롬화물 및 테트라페닐포스포늄 염화물 및 브롬화물; 18-크라운-6, 12-크라운-4 및 15-크라운-5가 있다.

[0436] 상 이동 촉매를 사용하는 경우, 이의 사용량은 (티오)알콜 (Va) 1 mol당 전형적으로 0.4~10 당량, 특히 0.4~3 당량이다. 일반적으로, 릴렌 반응물 (IIa) 또는 (IIb) 1 mol당 (티오)알콜 (Va) 1~10 mol, 바람직하게는 1~5 mol을 사용한다.

[0437] 반응 온도는 기재의 반응성에 따라 다르며, 30~150°C 범위에 있는 것이 일반적이다.

[0438] 반응 시간은 전형적으로 0.5~96 시간, 특히 2~72 시간이다.

[0439] A.2.2. 화학식 (Ia22)(L = -Ar- 또는 -Ar-E-Ar-)의 릴렌 유도체 제조



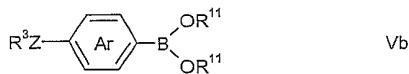
[0440]

[0441] 상기 페닐렌 고리 Ar은 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 및 -Ar-E-Ar-에 대한 위치홀더를 의미한다.

[0442] 상기 릴렌 유도체 (Ia22)의 제조는 A.1.2 부분에 기술된 릴렌 유도체 (Ia12)의 제조와 동일하게 실시할 수 있다.

[0443] 따라서, 필요한 경우 물과 혼합하는 유기 용매, 전이 금속 촉매의 존재 하에 (a) 페리-할로릴렌디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 페리-할로릴렌-디카르복스이미드 (IIb)를 하기 화학식 (Vb)의 디옥사보롤라닐-치환된 (티

오) 알콜과의 스즈키 커플링 반응으로 반응시킬 수 있으며, 이후, (b)의 경우 전술한 가수분해를 실시하여야 한다:

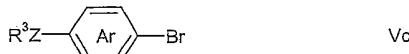


[0444]

[0445] 상기 식 중, R¹¹ 라디칼은 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₈-시클로알킬 또는 (헤트)아릴이고, 각 경우에 한 봉소 원자 상에 존재하는 R¹¹ 라디칼은 서로 결합하여 2개의 산소 원자 및 봉소 원자를 포함하고, 4개 이하의 C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₈-시클로-알킬 또는 (헤트)아릴 기로 탄소 원자 상에서 치환될 수 있는 5~6원 고리를 형성할 수 있다.

[0446]

아민 반응물로서 본 원에서 사용되는 디옥사보롤라닐-치환된 (티오)알콜 (Vb)은 비양성자성 유기 용매, 전이 금 속 촉매 및 염기의 존재 하에 상응하는 하기 화학식 브롬화 (티오)알콜 (Vc)을 하기 화학식 (IV)의 디보란과 반응시켜 디옥사보롤라닐-치환된 아민 (IIIc)과 동일하게 수득할 수 있다:

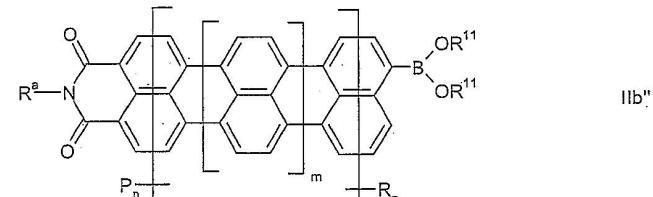


[0447]



[0448]

[0449] 그러나, 또한 상기 디보란 (IV)과의 동일한 반응으로 상기 페리-할로릴렌디카르복스이미드 (IIb)를 하기 페리-디옥사보롤라닐 유도체 (IIb")로 전환시킨 후, 후자를 브롬화 (티오)알콜 (Vc)과 스즈키 커플링 처리할 수 있다:

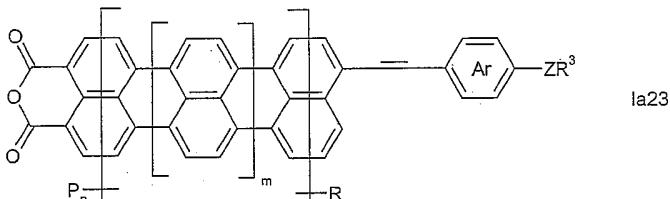


[0450]

[0451] 상기 반응의 추가 세부 내용은 A.1.2 부분에서의 동일 반응 설명으로부터 취할 수 있다.

[0452]

A.2.3. 화학식 (Ia23)(L = 에테닐렌을 통해 결합된 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 또는 -Ar-E-Ar-)의 릴렌 유도체 제조



[0453]

[0454] 본 원에서 상기 페닐렌 고리 Ar는 재차 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 및 -Ar-E-Ar-에 대한 위치홀더를 의미한다.

[0455]

[0455] 릴렌 유도체 (Ia23)의 제조는 A.1.3 부분에서 기술된 릴렌 유도체 (Ia13)의 제조와 동일하게 실시할 수 있다.

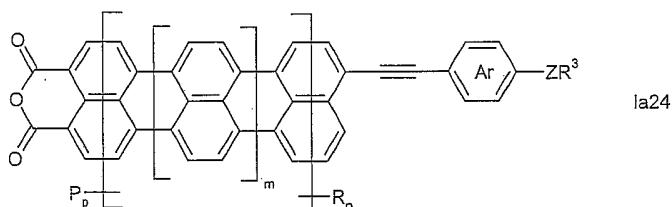
[0456]

따라서, 비양성자성 유기 용매, 전이 금속 촉매, 염기 및 필요한 경우 조촉매의 존재 하에 (a) 페리-할로릴렌디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 페리-할로릴렌-디카르복스이미드 (IIb)를 하기 화학식 (Vd)의 비닐 (티오)알콜과의 Heck 반응으로 반응시킬 수 있으며, 이후, (b)의 경우 전술한 가수분해를 실시해야 한다:



[0458] 상기 반응의 추가 세부 내용은 A.1.3 부분에서 확인할 수 있다.

[0459] A.2.4. 릴렌 유도체 (Ia24)(L = 에티닐렌을 통해 결합된 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 또는 -Ar-E-Ar-)의 제조

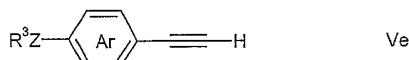


[0460]

[0461] 본 원에서 상기 페닐렌 고리 Ar는 재차 (헤트)아릴렌 라디칼 -Ar- 및 -Ar-E-Ar-에 대한 위치홀더를 의미한다.

[0462] 상기 릴렌 유도체 (Ia24)의 제조는 재차 A.1.4 부분에 기술된 릴렌 유도체 (Ia14)의 제조와 동일하게 실시할 수 있다.

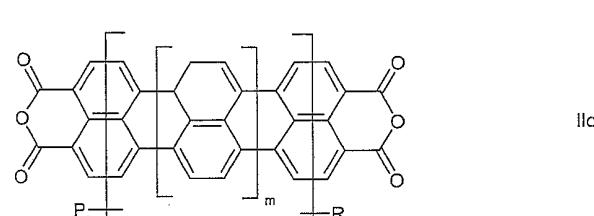
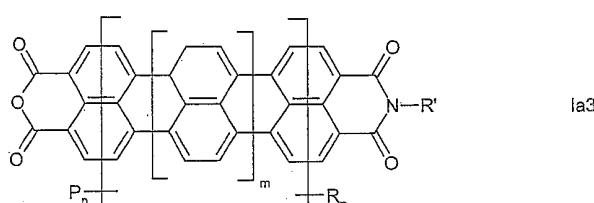
[0463] 따라서, 비양성자성 유기 용매, 전이 금속 촉매, 염기 및 필요한 경우 구리 조촉매의 존재 하에 (a) 폐리-할로릴렌디카르복실산 무수물 (IIa) 또는 (b) 폐리-할로릴렌-디카르복스이미드 (IIb)를 하기 화학식 (Ve)의 에티닐(티오)알콜과 반응시킬 수 있으며, 이후 (b)의 경우 전술한 가수분해를 실시해야 한다:



[0464] 상기 반응의 추가 세부 내용은 A.1.4 부분에서 확인할 수 있다.

[0465] A.3. 화학식 (Ia3)의 릴렌 유도체 제조

[0466] 하기 릴렌테트라카르복실산 모노이미드 일무수물 (Ia3)을 제조하기 위해, 하기 화학식 (IIc)의 릴렌테트라카르복실산 이무수물을 극성 비양성자성 용매 및 이미드화 촉매의 존재 하에 하기 화학식 (VI)의 1차 아민과 반응시킬 수 있다:



[0468]

[0469] VI

[0470] 극성 비양성자성 용매로는 특히 비양성자성 질소 복소환, 예컨대 피리딘, 피리미딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴날дин, N-메틸피페리딘, N-메틸피페리돈 및 N-메틸피롤리돈, 카르복스아미드, 예컨대 디메틸-포름아미드 및 디메틸아세트아미드, 및 테트라알킬우레아, 예컨대 테트라메틸우레아가 적합하며, N-메틸피롤리돈이 특히 바람직하다.

[0472] 일반적으로, (IIc) 1 g당 용매 2~500 ml, 바람직하게는 2~50 ml를 사용한다.

[0473] 이미드화 촉매로는 특히 유기 및 무기 산의 금속, 예컨대 아연, 철, 구리 및 마그네슘과의 루이스산 염, 및 또한 상기 금속의 산화물, 예를 들어 아세트산아연, 프로피온산아연, 산화아연, 아세트산철(II), 염화철(II), 황산철(II), 아세트산구리(II), 산화구리(II) 및 아세트산마그네슘이 적합하며, 아세트산아연이 특히 바람직하다. 상기 염은 무수 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

[0474] 전형적으로, (IIc)를 기준으로 촉매 20~500 mol%, 특히 80~120 mol%를 사용한다.

[0475] 이미드화 촉매로서 상기 산을 그 자체로, 즉, 예를 들어 유기 산, 특히 C₁-C₃-카르복실산, 예컨대 포름산, 아세트산 및 프로피온산, 및 무기 산, 예컨대 인산을 각 경우에 바람직하게는 고농축 형태로 사용하는 것이 또한 가능하다. 이러한 경우, 상기 산은 용매 또는 공용매로서 동시에 작용하며, 따라서 과량으로 사용하는 것이 전형적이다.

[0476] 틸렌테트라카르복실산 이무수물 (IIc)에 대한 1차 아민 (VI)의 몰비는 약 0.1:1.5~0.5:1.2, 특히 0.8:1.5~0.8:1.2인 것이 전형적이다.

[0477] 반응 온도는 일반적으로 60~250°C, 바람직하게는 100~230°C, 더욱 바람직하게는 90~170°C이다.

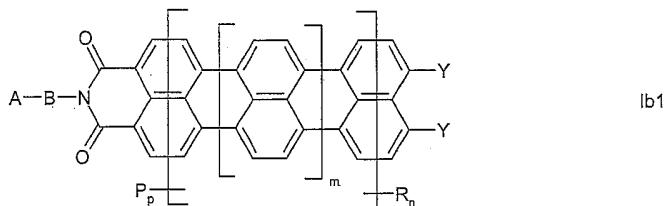
[0478] 상기 반응은 보호 기체 하에서 실시하는 것을 권장한다.

[0479] 상기 반응은 1~4 시간 내에 종결하는 것이 전형적이다.

B. 틸렌 유도체 (Ib)의 제조

[0481] 2개의 X 라디칼이 결합하여 산 함유 이미드 라디칼 (x2) 또는 축합물 라디칼 (x3)을 형성하는 틸렌 유도체 (Ib)의 제조에서, 각 경우 반응물로서 요망되는 Y 라디칼을 갖는 틸렌 유도체 (Ia)를 사용하는 것이 이롭게도 가능하다.

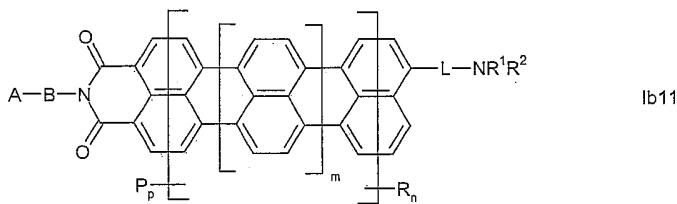
B.1. 화학식 (Ib1)의 틸렌 유도체 제조



[0483]

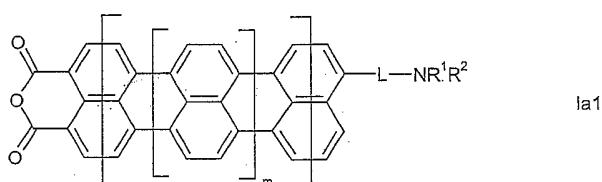
[0484] 틸렌 유도체 (Ib1)의 제조는 치환체 Y에 따라 하기 부분에서 기술된다.

B.1.1. 틸렌 유도체 (Ib11)의 제조



[0486]

[0487] 상기 틸렌 유도체 (Ib11)의 제조는 상응하는 하기 틸렌 유도체 (Ia1)를 극성 비양성자성 용매 및 이미드화 촉매의 존재 하에 하기 화학식 (VII)의 1차 아민과 반응시켜 실시할 수 있다:



[0488]

[0489]

A-B-NH₂

VII

[0490]

상기 이미드화 반응은 A.3 부분에서 기술된 이미드화 반응과 동일하게 실시하여 릴렌테트라카르복실산 모노이미드 일부수몰 (Ia3)을 제조할 수 있다.

[0491]

대안적으로, 상기 이미드화는 또한 극성 비양성자성 용매 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염기의 존재 하에 다량의 1차 아민 (VI)(일반적으로, (Ia1) 1 mol당 1~10 mol, 바람직하게는 2~6 mol)에 의해 실시할 수 있다.

[0492]

본 원에서는 알칼리 금속 염기, 특히 나트륨 및 칼륨 염기가 바람직하다. 염기로는 무기 염기, 특히 수화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 및 유기 염기, 특히 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 칼륨 메톡시드, 칼륨 이소프로포록시드 및 칼륨 tert-부톡시드 둘 모두가 적합하며, 이는 무수몰 형태로 사용하는 것이 전형적이다. 수산화칼륨이 매우 특히 바람직하다.

[0493]

일반적으로, (Ia1) 1 mol당 염기 1~10 mol, 바람직하게는 2~4 mol이 필요하다.

[0494]

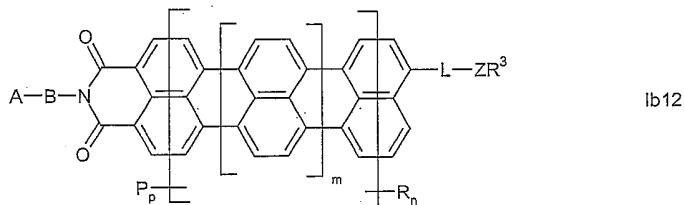
반응 온도는 일반적으로 50~200°C, 바람직하게는 60~150°C이다.

[0495]

전형적인 반응 시간은 0.5~24 시간, 특히 2~10 시간이다.

[0496]

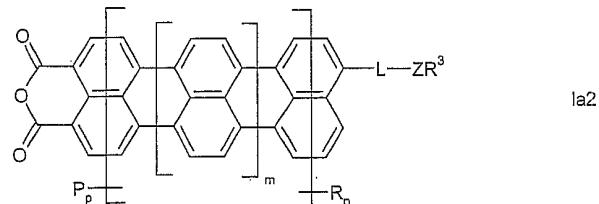
B.1.2. 화학식 (Ib12)의 릴렌 유도체 제조



[0497]

[0498]

릴렌 유도체 (Ib12)의 제조는 상응하는 하기 릴렌 유도체 (Ia2)를 극성 비양성자성 용매 및 이미드화 촉매의 존재 하에 하기 화학식 (VII)의 1차 아민과 반응시켜 동일하게 실시할 수 있다.



[0499]

[0500]

A-B-NH₂

VII

[0501]

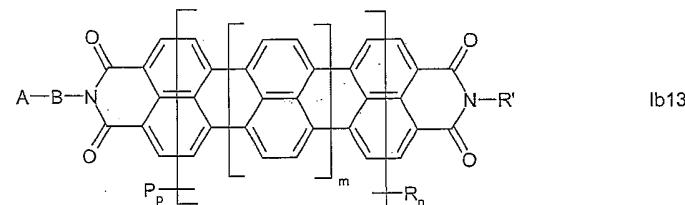
상기 이미드화 반응 실시의 추가 세부 내용은 A.3 부분에서 재차 확인할 수 있다.

[0502]

대안적으로, 상기 이미드화는 B.1.1 부분에서 기술한 바와 같이 극성 비양성자성 용매 및 알칼리 금속/알칼리 토금속 염기의 존재 하에 다량의 아민 (VII)에 의해 실시할 수 있다.

[0503]

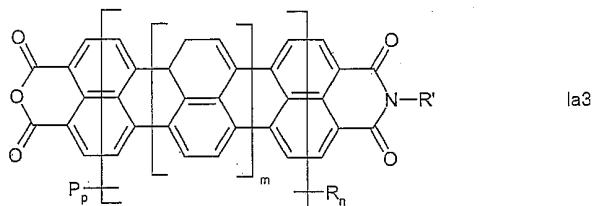
B.1.3. 화학식 (Ib13)의 릴렌 유도체 제조



[0504]

[0505]

상기 유도체 (Ib13)은 또한 상응하는 하기 릴렌 유도체 (Ia3)를 극성 비양성자성 용매 및 이미드화 촉매의 존재 하에 하기 화학식 (VII)의 1차 아민과 반응시켜 동일하게 얻을 수 있다:



[0506]

[0507]

A-B-NH₂ VII

[0508]

상기 이미드화 반응 실시의 추가 세부 내용은 A.3 부분에서 재차 확인할 수 있다.

[0509]

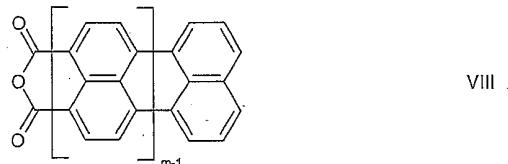
상기 이미드화는 또한 B.1.1 부분에서 기술한 바와 같이 극성 비양성자성 용매 및 알칼리 금속/알칼리 토금속 염기의 존재 하에 다양한 아민 (VII)에 의해 실시할 수 있다.

[0510]

대안적으로, 터릴렌 및 쿼터릴렌 유도체 Ib13 ($m =$ 각각 1 및 2)는

[0511]

(a) 하기 나프탈렌- 또는 폐릴렌디카르복실산 무수물 (VIII)을 우선 극성 비양성자성 용매 및 이미드화 촉매의 존재 하에 하기 화학식 (VII)의 1차 아민과 반응시키는 단계:



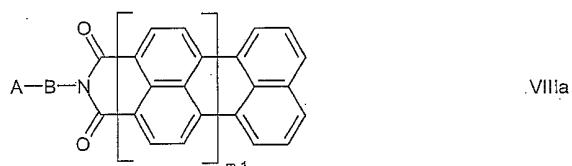
[0512]

[0513]

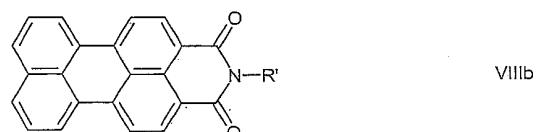
A-B-NH₂ VII

[0514]

(b) 이어서, 상기 반응에서 얻은 하기 화학식 (VIIIa)의 나프탈렌- 또는 폐릴렌디카르복스이미드를 염기 안정성 고비등 유기 염기 및 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염기 및 질소 함유 보조 염기의 존재 하에 하기 화학식 (VIIIb)의 폐릴렌디카르복스이미드와 반응시키는 단계:



[0515]



[0516]

및

[0517]

(c) 필요한 경우, 릴렌 골격에서 비치환된 생성된 터릴렌- 또는 쿼터릴렌테트라카르복실산 모노이미드 일부수물 (Ib13)(n = p = 0)을,

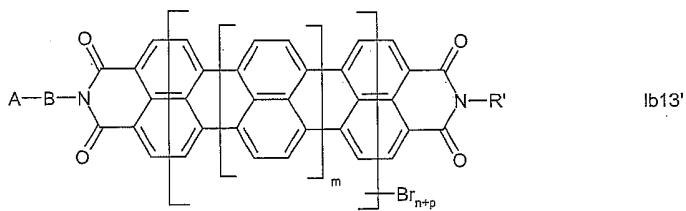
[0519]

(c1) 비활성 희석제의 존재 하에 원소 브롬과 반응시키고,

[0520]

(c2) 이후, 브롬화 터릴렌 또는 쿼터릴렌 유도체 (Ib13')를 비친핵성 용매 및 염기의 존재 하에 하기 화학식 (IX)의 (티오)알콜 및/또는 하기 화학식 (IIIa)의 아민과 반응시켜 치환된 릴렌 유도체 (Ib13)(n 및/또는 p ≠ 0)를 생성하는 단계

[0521] 에 의해 제조할 수 있다.



[0522]

[0523]



[0524]



[0525] 상기 이미드화 단계 (a)에서, A.3 부분에 기술된 이미드화와 동일하게 재차 진행할 수 있다.

[0526] 단계 (b)에서, 산-작용화된 나프탈렌- 또는 페릴렌디카르복스이미드 (VIIa)와 페릴렌디카르복스이미드 (VIIb)의 반응은 텔렌 골격에서 비치환된 터릴렌 또는 쿼터릴렌 유도체 (Ib13)를 형성한다.

[0527]

단계 (b)에 적합한 용매로는, 특히 반응 조건 하의 염기에 대해 안정하고 반응 온도에서 반응물 (VIIa) 및 (VIIb)이 완전히 용해하고 사용된 염기가 적어도 부분적으로 용해하여 실질적으로 균일한 반응 조건이 존재하는 실질적으로 모든 고비등(비점 > 100°C 및 반응 온도 이상) 용매가 있다.

[0528]

용매로는 비극성 또는 극성인, 하지만 바람직하게는 극성일 수 있는 비양성자성 용매가 특히 적합하다.

[0529]

상기 용매의 예는 A.1.1 부분에 언급된 용매가 있으며, 사용되는 극성 비양성자성 용매는 또한 추가로 트리알킬아민, 특히 트리(C₃-C₆-알킬)아민, 예컨대 트리프로필- 및 트리부틸아민일 수 있다.

[0530]

용매로는 디페닐 에테르, 및 특히 디에틸렌 글리콜의 디알킬 에테르, 특히 디에틸렌 글리콜 디메틸 및 디에틸에테르가 특히 바람직하다.

[0531]

추가로, 양성자성 용매, 특히 아미노 및 히드록실 작용기, 예를 들어 알콜아민, 특히 모노-, 디- 및 트리-C₂-C₄-알콜아민, 예컨대 모노-, 디- 및 트리에탄올아민을 갖는 것을 또한 사용할 수 있다.

[0532]

일반적으로, 페릴렌계 반응물 1 g당 극성 비양성자성 용매 10~50 ml, 비극성 비양성자성 용매 50~250 ml 또는 양성자성 용매 3~50 ml를 사용한다.

[0533]

염기로는 강한 무기 또는 유기 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염기가 적합하고, 알칼리 금속 염기가 특히 적합하다.

[0534]

상기 염기의 예는 A.2.1 부분에 언급된 것들이다. 리튬 프로필아미드, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 나트륨 메톡시드, 나트륨 tert-부톡시드, 칼륨 메톡시드 및 칼륨 tert-부톡시드가 특히 바람직하고, tert-부톡시드가 매우 특히 바람직하다.

[0535]

상기 반응을 촉진하기 위해, 낮은 친핵성 작용을 갖는 질소 함유 보조 염기를 첨가하는 것이 바람직하다. 염기로는 반응 온도에서 액체인 알킬아민, 특히 트리-C₃-C₆-알킬아민, 예컨대 트리프로필아민 및 트리부틸-아민, 알콜아민, 특히 모노-, 디- 및 트리-C₂-C₄-알콜아민, 예컨대 모노-, 디- 및 트리에탄올아민, 및 특히 헤테로시클릭 염기, 예컨대 피리딘, N-메틸피페리딘, N-메틸피페리돈, N-메틸모르폴린, N-메틸-2-피롤리돈, 피리미딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴날린 및 특히 디아자비시클로노넨 (DBN) 및 디아자비시클로운데센 (DBU)이 적합하다.

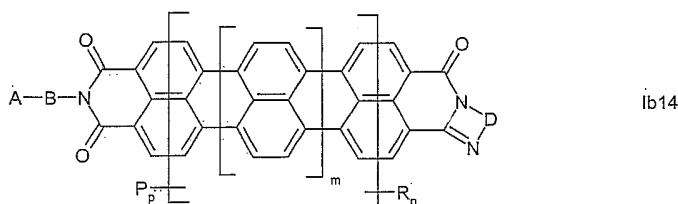
[0536]

금속 염기에 대한 적합한 사용량은 페릴렌 반응물 1 mol당 2~20 mol, 바람직하게는 8~20 mol, 보조 염기에 대해서는 페릴렌 반응물 1 g당 1~60 g, 바람직하게는 5~30 g이다.

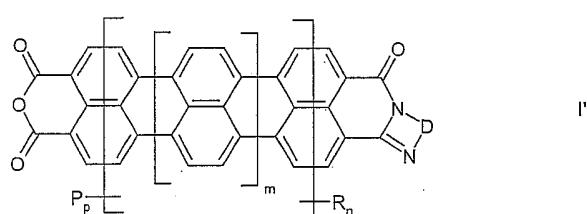
[0537]

금속 염기를 고체로 또는 용해된 형태로 사용할 수 있다. 충분히 용해할 수 없는 비극성 비양성자성 반응 용매와 금속 염기를 배합하여 사용하는 경우, 상기 금속 염기는 알칼리 금속 염기보다 높은 염기 농도는 갖는 알콜에 용해될 수 있다. 알콜로는 특히 아릴 치환체를 포함하고 총 4~12개의 탄소 원자를 가질 수 있는 3차 지방족 알콜, 예를 들어 tert-부탄올, 2-메틸-2-부탄올 (tert-아밀 알콜), 3-메틸-3-펜탄올, 3-에틸-3-펜탄올, 2-페닐-2-펜탄올, 2,3-디메틸-3-펜탄올, 2,4,4-트리메틸-2-펜탄올 및 2,2,3,4,4-펜타메틸-3-펜탄올이 적합하다.

- [0538] 반응 온도는 전형적으로 50~210°C, 바람직하게는 70~180°C이다.
- [0539] 상기 반응은 2~12 시간 내에 종결하는 것이 일반적이다.
- [0540] 또한, 반응물 (VIIIa) 또는 (VIIIb) 중 하나의 폐리-할로 유도체, 특히 폐리-클로로 유도체 및 특히 폐리-브로모 유도체를 사용할 수 있고, 따라서 반응이 용이할 수 있다.
- [0541] 상기 경우에, 예를 들어 터릴렌 유도체 (Ib3)의 제조에서 폐릴렌 반응물 (VIIIb)에 대한 할로겐화 나프탈렌 반응물 (VIIIa)의 몰비는 4:1~1:1, 특히 2:1~1:1로 적용할 수 있는 반면, 비할로겐화 나프탈렌 반응물 (VIIIa)의 경우의 몰비는 일반적으로 8:1~1:1, 특히 6:1~2:1이다.
- [0542] 할로겐화 반응물을 사용하는 경우, 반응 매질로는 에테르계 극성 비양성자성 용매뿐만 아니라, 비극성 비양성자성 용매, 바람직하게는 크실렌, 메시틸렌 및 특히 톨루엔 및 테칼린이 특히 적합하다.
- [0543] 염기의 양은 마찬가지로 감소할 수 있고, 질소 함유 보조 염기는 특히 알콕시드 및 수산화물을 사용하는 경우에만 바람직하다. 따라서, 금속 염기의 사용량은 폐릴렌 반응물 1 mol당 일반적으로 5~20 mol, 특히 5~10 mol이고, 보조 염기의 사용량은 폐릴렌 반응물 1 g당 1~15 g, 특히 1~5 g이다.
- [0544] 반응 시간은 또한 할로겐화 반응물을 사용하는 경우에 전형적으로는 1~3 시간으로 낮아진다.
- [0545] 임의의 단계 (c2)에서의 브롬화는 일반적으로 알려진 방식으로 실시할 수 있다.
- [0546] 불활성 희석제로는 할로겐화 방향족, 예컨대 클로로벤젠 및 디- 및 트리클로로벤젠뿐만 아니라, 특히 지방족 할로탄화수소, 특히 메탄 및 에탄, 예컨대 트리브로모-, 테트라클로로- 및 테트라브로모메탄, 1,2-디클로로-, 1,1-디브로모- 및 1,2-디브로모에탄, 1,1,1-트리클로로-, 1,1,2-트리클로로-, 1,1,1-트리브로모- 및 1,1,2-트리브로모에탄, 및 1,1,1,2-테트라클로로-, 1,1,2,2-테트라클로로-, 1,1,1,2-테트라브로모- 및 1,1,2,2-테트라브로모에탄이 적합하며, 디클로로메탄 (염화메틸렌) 및 트리클로로메탄 (클로로포름)이 바람직하다.
- [0547] 일반적으로, 릴렌 반응물 1 g당 용매 30~200 g, 바람직하게는 100~150 g을 사용한다.
- [0548] 릴렌 반응물에 대한 브롬의 몰비는 일반적으로 10:1~100:1, 특히 40:1~60:1이다.
- [0549] 반응 온도는 전형적으로 40~140°C, 특히 40~90°C이다.
- [0550] 반응 온도가 사용하는 용매의 비점 이상인 경우, 감압 하에서 브롬화를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0551] 임의의 단계 (c2)에서 (헤트)아릴옥시 또는 -티오 라디칼 -ZR 또는 아미노 라디칼 -NR¹R²에 의한 브롬 원자의 후속 친핵성 치환은 최종적으로 릴렌 유도체 (Ia21)의 A.2.1 부분에 기술된 제조와 동일하게 실시할 수 있다.
- [0552] B.1.4. 화학식 (Ib14)의 릴렌 유도체 제조
- [0553] 하기 릴렌 유도체 (Ib14) 제조에 사용되는 반응물은 결과적으로 극성 비양성자성 용매 및 이미드화 촉매의 존재 하에 하기 화학식 (VII)의 1차 아민과 반응할 수 있는 상응하는 하기 릴렌 유도체 (I')일 수 있다:



[0554]



[0555]

[0556]

A-B-NH₂

VII

[0557]

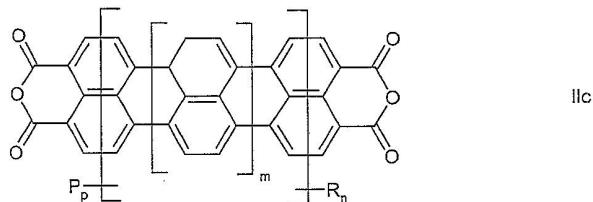
본 원에서 상기 이미드화 작용의 추가 상세 내용은 또한 A.3 부분에서 확인할 수 있다.

[0558]

대안적으로, B.1.1 부분에서 기술되는 바와 같이 본 원에서의 이미드화도 극성 비양성자성 용매 및 알칼리 금속 /알칼리 토금속 염기의 존재 하에 다량의 아민 (VII)에 의해 실시할 수 있다.

[0559]

반응물로서 작용하는 반축합물 (I')의 제조는 용매로서 질소계 화합물 또는 폐놀, 촉매로서 루이스산 또는 피페리딘의 존재 하에 하기 릴렌테트라카르복실산 이무수물 (IIc)를 하기 화학식 (X)의 방향족 디아민과 반응시켜 통상의 방법으로 실시할 수 있다.

H₂N—D—NH₂

X

[0560]

릴렌테트라카르복실산 이무수물 (IIc)에 대한 방향족 디아민 (X)의 몰비는 전형적으로 1.5:1~1:1, 특히 1.2:1~1.05:1이다.

[0561]

질소-염기성 화합물로는 바람직하게는 특히 추가 작용기화를 갖지 않는 질소 복소환, 예컨대 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴날린, 피리미딘, N-메틸피페리딘, 피리딘, 피롤, 피라졸, 트리아졸, 테트라졸, 이미다졸 및 메틸이미다졸이 적합하다. 3차 질소계 화합물, 특히 퀴놀린이 바람직하다.

[0562]

일반적으로, 릴렌 반응물 (IIc) 1 g당 용매 5~200 ml, 바람직하게는 10~50 ml를 사용한다.

[0563]

촉매로는 루이스산, 예를 들어 아연 화합물, 특히 아연 염, 예컨대 아세트산아연 및 염화아연, 및 산화아연, 무기 및 유기 산, 예컨대 염산, 아세트산 및 p-톨루엔설폰산이 적합하며, 아세트산아연이 바람직하다.

[0564]

마찬가지로, 바람직하게는 용매로서 폐놀과 배합하여 사용하는 피페라진이 촉매로서 적합하다.

[0565]

전형적으로, (IIc) 1 mol당 촉매 0.25~5.0 mol, 특히 1.0~2.0 mol을 사용한다.

[0566]

반응 온도는 일반적으로 100~240°C, 바람직하게는 160~240°C이다.

[0567]

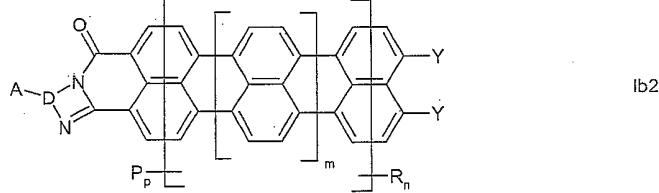
보호 기체, 예를 들어 질소 또는 아르곤 하에서 작업하는 것이 바람직하다.

[0568]

일반적으로, 축합은 0.5~24 시간, 특히 2~6 시간 내에 종결한다.

[0569]

B.2. 화학식 (Ib2)의 릴렌 유도체 제조

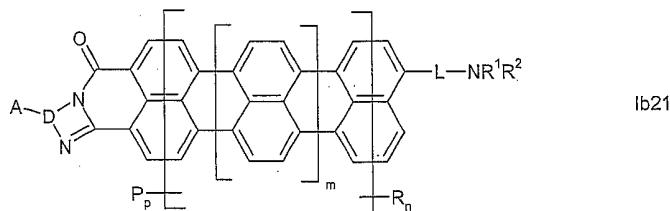


[0570]

상기 릴렌 유도체 (Ib2)의 제조는 마찬가지로 치환체 Y에 따라 하기 부분에서 기술된다.

[0572]

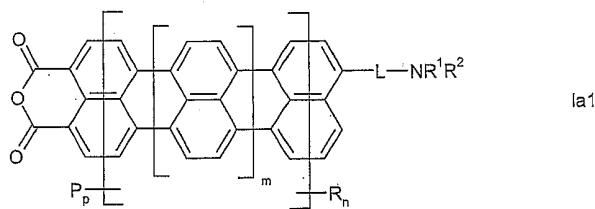
B.2.1. 릴렌 유도체 (Ib21)의 제조



[0573]

[0574]

상기 릴렌 유도체 (Ib21)의 제조는 용매로서 질소계 화합물 또는 폐놀, 및 촉매로서 루이스산 또는 피페리딘의 존재 하에 상응하는 하기 릴렌 유도체 (Ia1)를 화학식 (XI)의 방향족 디아민과 반응시켜 실시할 수 있다:



[0575]

[0576]

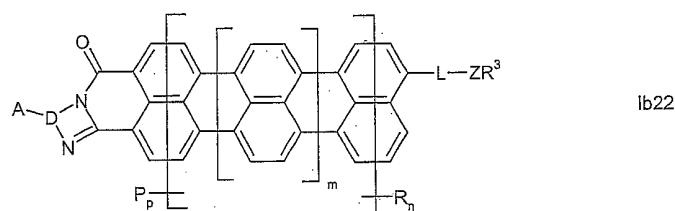


[0577]

상기 축합 반응은 릴렌 반응물 (I') 제조에 대해 B.1.4 부분에서 기술된 축합 반응과 동일하게 실시할 수 있다.

[0578]

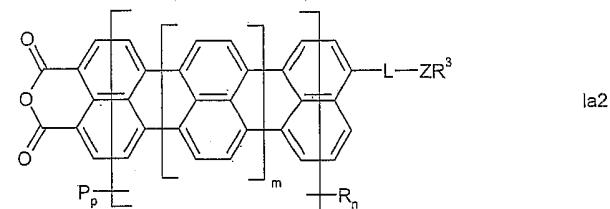
B.2.2. 화학식 (Ib22)의 릴렌 유도체 제조



[0579]

[0580]

상기 릴렌 유도체 (Ib22)의 제조는 용매로서 질소계 화합물 또는 폐놀, 및 촉매로서 루이스산 또는 피페리딘의 존재 하에 상응하는 하기 릴렌 유도체 (Ia2)를 화학식 (XI)의 방향족 디아민과 반응시켜 동일하게 실시할 수 있다:



[0581]

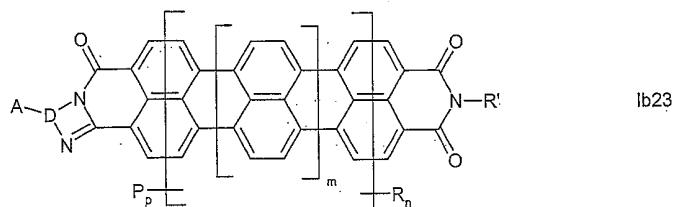
[0582]



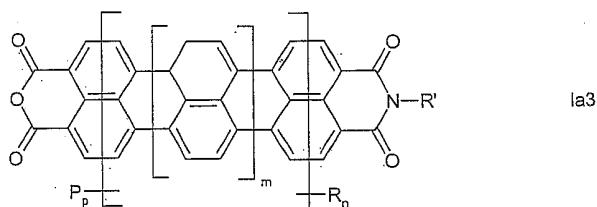
[0583]

축합 반응 실시의 추가 세부 내용은 B.1.4 부분에서 재차 확인할 수 있다.

[0584] B.2.3. 화학식 (Ib23)의 릴렌 유도체 제조



[0585] [0586] 상기 릴렌 유도체 (Ib23)는 용매로서 질소계 화합물 또는 폐놀, 및 촉매로서 루이스산 또는 피페리딘의 존재 하에 상응하는 하기 릴렌 유도체 (Ia3)를 하기 화학식 (XI)의 방향족 디아민과 반응시켜 동일하게 얻을 수 있다:



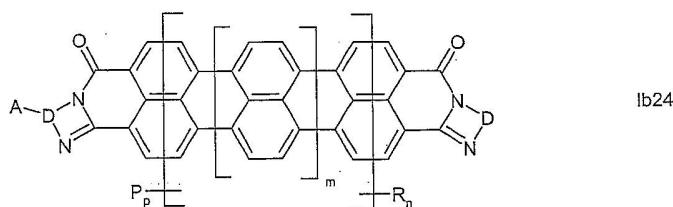
[0587]



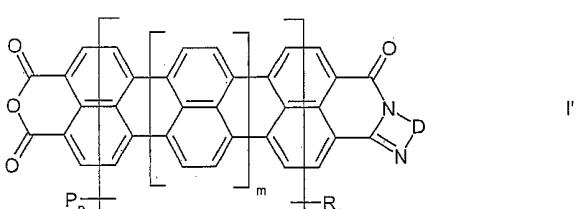
[0588] [0589] 또한 본 원에서의 상기 축합 반응의 실시에 대한 추가 세부 내용은 B.1.4 부분에서 확인할 수 있다.

[0590] B.2.4. 화학식 (Ib24)의 릴렌 유도체 제조

[0591] 하기 릴렌 유도체 (Ib24)의 제조에 사용되는 반응물은 용매로서 질소계 화합물 또는 폐놀, 및 촉매로서 루이스산 또는 피페리딘의 존재 하에 하기 화학식 (XI)의 방향족 디아민과의 추가 축합 반응을 거칠 수 있는, B.1.4 부분에서 이미 기술한 상응하는 하기 릴렌 유도체 (I')일 수 있다:



[0592]



[0593]



[0594] [0595] 상기 축합 반응은 상기 릴렌 유도체 (I')의 제조와 동일하게 재차 실시할 수 있다.

[0596] 본 발명의 릴렌 유도체 (I)는 염료 감응 태양 전지에 현저하게 적합하다.

[0597] 이들은 일광의 파장 범위에서 강한 흡광을 나타내며, 콘쥬케이션 계(conjugated system)의 파장에 따라서 약 400 nm(페릴렌 유도체 (I))에서 약 900 nm(쿼터릴렌 유도체 (I)) 이하의 범위를 포함할 수 있다. 이들의 조성

에 따라서, 이산화티탄 상에 흡착된 고체 상태의 티릴렌계 릴렌 유도체 (I)는 약 400~800 nm 범위에서 흡수한다. 가시 영역에서부터 근적외 영역 이내까지의 입사 일광을 매우 실질적으로 이용하기 위해서, 상이한 릴렌 유도체 (I)의 혼합물을 사용하는 것이 이롭다. 때때로, 상이한 릴렌 동족체를 사용하는 것이 또한 허용 가능할 수 있다.

[0598] 전형적으로 상기 태양 전지에 사용할 수 있는 모든 n-반도체와 상기 릴렌 유도체를 배합하는 것이 또한 이롭게 가능하다. 이의 바람직한 예로는 세라믹에 사용되는 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄, 산화아연, 산화주석(IV), 산화텅스텐(VI), 산화탄탈(V), 산화니오븀(V), 산화세슘, 티탄산스트론튬, 주석산아연, 폐로브스카이트 유형의 착물 산화물, 예를 들어 티탄산바륨, 및 나노결정질 또는 비결정질 형태로 존재할 수 있는 2성분 및 3성분 철 산화물을 들 수 있다.

[0599] 특히 바람직한 반도체로는 아나타제 개질된 산화아연 및 이산화티탄이 있으며, 이는 나노결정질 형태로 사용하는 것이 바람직하다.

[0600] 금속 산화물 반도체는 단독으로 사용하거나 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 금속 산화물은 1 이상의 다른 금속 산화물로 코팅하는 것이 또한 가능하다. 하지만, 상기 금속 산화물은 또한 또 다른 반도체, 예를 들어 GaP, ZnP 또는 ZnS 상의 코팅으로서 적용할 수 있다.

[0601] 나노미립자 이산화티탄은 큰 표면적을 갖는 얇은 다공질 필름으로서 소성 공정에 의해 전도성 기재에 가압되거나 도포되는 것이 전형적이다. 기재로는 금속 호일뿐만 아니라, 특히 플라스틱 판 또는 호일, 특히 유리 판으로서, 전도성 물질, 예컨대 투명 전도성 산화물(TCO), 예컨대 불소 또는 인듐 도핑된 산화주석(ITO 또는 FTO) 및 알루미늄 도핑된 산화아연(AZO), 카본 나노튜브 또는 금속 필름으로 커버링된 것이 적합하다.

[0602] 릴렌 유도체 (I)는 금속 산화물 필름 상에 쉽고 오래도록 고정될 수 있다. 결합은 계 내에 형성된 무수물 작용기 (x1) 또는 카르복실기 -COOH 또는 -COO-에 의해, 또는 이미드 또는 축합 라디칼((x2) 또는 (x3))에 존재하는 산 기에 의해 실시한다.

[0603] 릴렌 유도체 (I)의 디카르복실산 염은 무수물 형태(x1)로부터 상기 무수물을 테트라히드로푸란에 용해시키고, 테트라알킬암모늄 수산화물 또는 알칼리 금속 탄산염 수용액으로 알칼리화시키며, 환류 하에서 약 1 시간 동안 비등시키고, 염화메틸렌 및 물의 혼합물에서 수취하며, 수성 상에서 유기 상을 제거하고, 감압 하에서 염화메틸렌을 제거함으로써 용이하게 수득할 수 있다.

[0604] 릴렌 유도체 (I)의 강한 흡수성 때문에, 얇은 금속 산화물 필름일지라도 필요한 양의 릴렌 유도체를 흡수하기에 충분하다. 얇은 금속 산화물 필름은 원치 않는 재조합 공정 및 전지 내 내부 저항의 가능성이 감소한다는 장점을 보유한다. 따라서, 이들은 고체 염료 태양 전지의 생성에 특히 적합하다.

[0605] 상기 릴렌 유도체 (I)는 단순한 방식, 세롭게 소성된(여전히 따뜻한) 상태의 금속 산화물 필름을 적합한 유기 용매 중 특정 릴렌 유도체 (I)의 용액과 충분한 시간(약 0.5~24 시간)에 걸쳐 접촉시켜 금속 산화물 필름 상에 고정시킬 수 있다. 이는, 예를 들어 금속 산화물로 코팅된 기재를 릴렌 유도체의 용액에 침지시켜 실시할 수 있다. 상기 방법은 특히 (헤트)아릴옥시 또는 -티오 라디칼 R에 의해 치환된 릴렌 유도체 (I)의 대한 우수한 가용성 때문에 적합하다. 상이한 릴렌 유도체 (I)의 조합을 사용하는 경우, 모든 유도체를 포함하는 한 용액으로부터, 또는 연속하여 상이한 용액으로부터 적용할 수 있다. 가장 적합한 방법은 각 경우에서 용이하게 결정할 수 있다.

[0606] 전술한 바와 같이, 릴렌 유도체 (I)는 n-반도체 필름 상에 이의 고정을 확실하게 하는 작용기를 보유한다. 분자의 다른 한 말단에서는, 이들이, 전자가 n-반도체로 방출된 후 릴렌 유도체의 재생을 용이하게 하며, 또한 상기 반도체에 이미 방출된 전자와 재생하는 것을 방지하는 전자 공여체 Y를 포함하는 것이 바람직하다.

[0607] 전자 공여 기 Y로는 (티오)에테르 라디칼 (y2)뿐만 아니라, 특히 치환체로서 (티오)에테르기 또는 아미노기를 갖는 아미노 라디칼 (y1) 또는 이미드 또는 축합 라디칼 (y3) 또는 (y4)이 바람직하다. 아미노기 $-NR^7R^8$ 로 치환된 이미드 라디칼 (y3)이 바람직하고, 아미노 라디칼 (y1)이 특히 바람직하다.

[0608] 상기 치환체는 흡수의 장파장 이동을 추가로 발생시키며, 따라서 릴렌 유도체에 의해 사용할 수 있는 스펙트럼 영역을 확장시킨다.

[0609] 최종적으로, 릴렌 유도체 (I)는 액체 전해액 또는 고체 p-전극에 의해 재생시킬 수 있다.

[0610] 액체 전해액의 예로는 산화 환원 시스템, 예컨대 요오드/요오드화물, 브롬/브롬화물 및 히드로퀴논/퀴논, 및 금

속 유기 용매에 용해되거나 이온성 액체 또는 젤 매트릭스로 존재할 수 있는 전이 금속 쟈물을 들 수 있다.

[0611] 액체 또는 액정 p-전도체, 예컨대 트리페닐아민 유도체를 또한 p-전도체로서 사용할 수 있다.

[0612] 고체 p-반도체의 예로는 무기 고체, 예컨대 요오드화구리(I) 및 티오시안산구리(I), 특히 폴리티오펜 또는 폴리아릴아민과 같은 중합체를 기반으로 하는 유기 p-반도체, 또는 비결정질이고 산화 가역성인 비중합체성 유기 화합물, 예컨대 서두에 언급한 스피로비플루오렌 또는 다른 p-전도성 분자가 있다.

[0613] 고체 p-전도체는 또한 전기 저항을 증가시키지 않고 본 발명의 염료 감응성 태양 전지에 사용할 수 있는데, 이는 상기 릴렌 유도체 (I)가 강하게 흡수하고, 따라서 단지 얇은 n-반도체 층이 필요하기 때문이다.

[0614] 모든 화합물 (I)은 상이한 전자 특성을 보유하며, 따라서 상기 염료 태양 전지의 다른 성분(n- 및 p-전도체, 첨가제 등)을 개개의 화합물에 적용해야 한다.

[0615] 다른 경우에, 본 발명의 염료 감응성 태양 전지는 통상적인 구조를 갖기 때문에 본 원에서 추가 설명이 필요하지 않다.

[0616] 본 발명의 염료 감응성 태양 전지는 일련의 적용을 위한 에너지 공급원으로서 용이하게 사용할 수 있다. 특히 주목되는 가능한 용도의 한 예로는 물을 전해질 분해하여 수소 및 산소를 수득하는 것이 있다.

[0617] 상이한 흡수 특성을 갖는 본 발명의 화합물의 조합을 이용하여 텐덤 셀(tandem cell)을 제조할 수 있다.

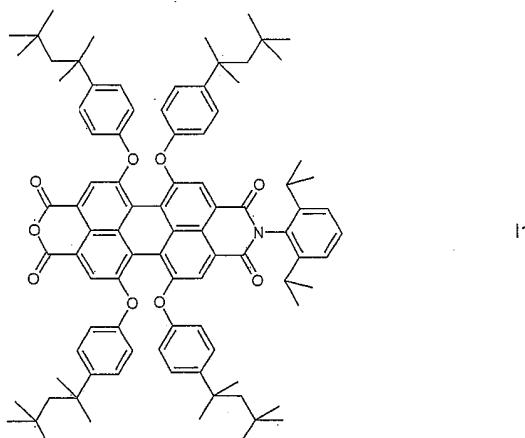
[0618] 다른 경우에, 본 발명의 염료 감응성 태양 전기는 통상적으로 구성되기 때문에, 본 원에서 추가 설명이 필요하지 않다.

[0619] 본 발명의 염료 감응성 태양 전기는 일련의 적용을 위한 에너지 공급원으로서 용이하게 사용할 수 있다. 특히 주목되는 가능한 용도의 한 예로는 물을 전해질 분해하여 수소 및 산소를 생성하는 것이 있다.

실시예

I. 릴렌 유도체 (I)의 제조

실시예 1



[0622]

[0623] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,7,12-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복스아미드 50.0 g(0.033 mol) 및 2-메틸-2-부탄올 800 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 55.2 g(0.98 mol) 및 불화칼륨 56.9 g(0.98 mol)을 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 온건한 환류(약 80°C)로 가열하고, 상기 온도에서 72 시간 동안 교반하였다. 톨루엔에 의한 샘플의 박층 크로마토그래피 분석은 미량의 반응물만을 나타내었다.

[0624] 50°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산화시키며 80°C에서의 2 시간 동안 추가 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키며, 여과시키고, 고온의 물로 세척하며, 감압 하 70°C에서 건조시킨 후, 용리액으로서 염화메틸렌/헥산 혼합물(1:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0625] 적색 고체 형태로 (I1) 19.4 g을 수득하였으며, 이는 수율 49%에 해당한다.

[0626] (I1)의 분석 데이터:

[0627] ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 8.21 (d, 4H); 7.48–7.41 (m, 1H); 7.39–7.27 (m, 10H); 6.90 (d, 8H); 2.70–2.61 (m, 2H); 1.76 (s, 4H); 1.74 (s, 4H); 1.40 (s, 12H); 1.38 (s, 12H); 1.10 (d, 12H); 0.77 (s, 18H); 0.70 (s, 18H) ppm;

[0628] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ε) = 584 (47 200), 544 (27 800), 450 (18 600) ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0629] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1367.7 (100%) [M^+].

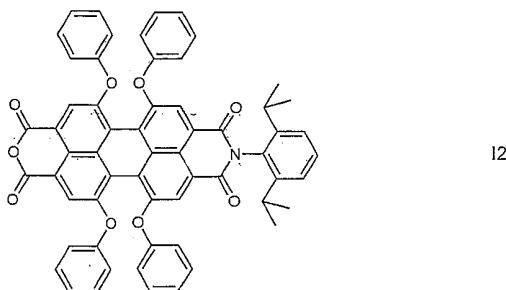
[0630] 하기 분석 데이터를 갖는 유사하게 치환된 폐릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수를 12.2 g(27%)을 또한 수득하였다:

[0631] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.11 (s, 4H); 7.62 (d, 8H); 6.77 (d, 8H); 1.75 (s, 8H); 1.38 (s, 24H); 0.78 (s, 36H) ppm;

[0632] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ε) = 584 (42 500), 542 (25 000), 450 (19 000) ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0633] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1208.5 (100%) [M^+].

[0634] 실시예 2



[0635]

[0636] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,7,12-테트라페녹시페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복스이미드 50.0 g(0.046 mol) 및 2-메틸-2-부탄을 800 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 55.2 g(0.98 mol) 및 불화칼륨 56.9 g(0.98 mol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 온건한 환류(약 80°C)로 가열하고, 상기 온도에서 72 시간 동안 교반하였다. 톨루엔에 의한 샘플의 박막 크로마토그래피 분석은 미량의 반응물만을 나타내었다.

[0637] 50°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산화시키며, 80°C에서의 2 시간 동안 추가 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키며, 여과시키고, 고온의 물로 세척하며, 감압 하 70°C에서 건조시킨 후, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0638] 적색 고체 형태로 (I2) 16.0 g을 수득하였으며, 이는 수율 38%에 해당한다.

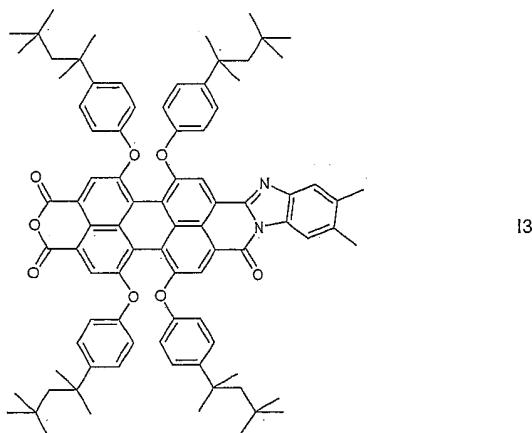
[0639] (I2)의 분석 데이터:

[0640] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 8.17 (s, 2H); 8.16 (s, 2H); 7.46 (t, 1H); 7.35 (d, 2H); 7.33–7.28 (m, 8H); 7.21–7.13 (m, 4H); 7.03–6.97 (m, 8H); 2.73–2.62 (sept, 2H); 1.08 (d, 12H) ppm;

[0641] UV-Vis (CHCl_3): = 611 nm;

[0642] MS (FD): m/z (상대 강도) = 920 (100%) [M^+].

[0643] 실시예 3



[0644]

[0645]

250 ml 슬랭크 관에 질소 하에서 먼저 퀴놀린 75 ml 중 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,7,12-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수물 0.72 g(0.60 mmol)의 용액을 투입한 후, 마찬 가지로 질소 하에서 4,5-디메틸페닐렌-1,2-디아민 0.074 g(0.54 mmol) 및 무수 아세트산아연 0.28 g(1.5 mmol)을 연속으로 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 215°C로 가열하고, 상기 온도에서 형성된 물을 제거하면서 40 분 동안 방지하였다. 반응 중에 짙은 적색에서 암녹색으로의 색 변화를 관찰하였다.

[0646]

실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 10 종량% 염산 300 ml에 투입하고 대략 12 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 먼저 고온의 물로 세척한 후, 물/메탄올 혼합물(1:1)로 세척하며, 최종적으로 흐르는 액이 맑아질 때까지 메탄올로 세척하고, 이어서 용리액으로서 클로로포름, 이후 에탄올로 실리카겔 상에서 칼럼 여과 처리하였다.

[0647]

청색 고체 형태로 (I3) 0.295 g을 수득하였으며, 이는 수율 38%에 해당한다.

[0648]

(I3)의 분석 데이터:

[0649]

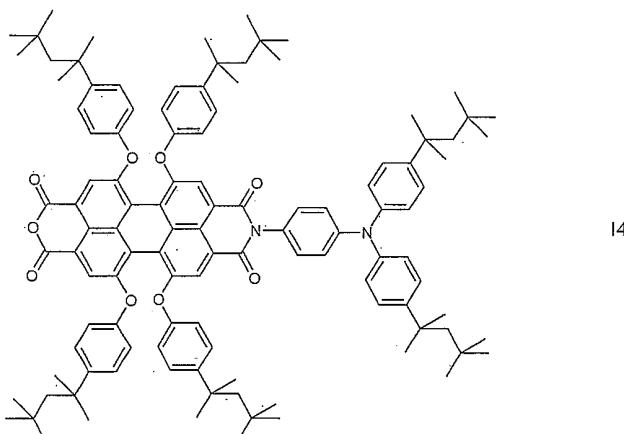
UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ε) = 614 (49 700) nm ($M^{-1} cm^{-1}$);

[0650]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 1308.6 (100%) [M⁺].

[0651]

실시예 4



[0652]

상기 릴렌 유도체 (I4)의 제조에 사용되는 4-[비스(4'-tert-옥틸페닐)아미노]아닐린은 하기와 같이 비스(4-tert-옥틸페닐)아민으로부터 출발하는 2 단계 반응으로 제조된다:

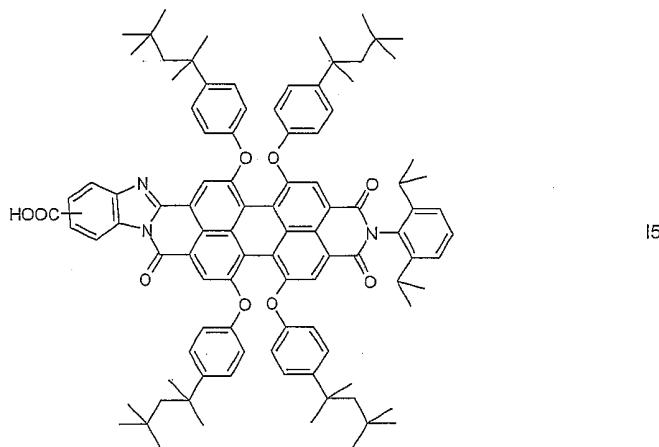
[0654]

(1) 비스(4-tert-옥틸페닐)(4-나트로페닐)아민:

- [0655] 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.70 g(1.0 mol), 비스(디페닐포스피노)페로센 0.70 g(0.8 mmol) 및 나트륨 tert-부톡시드 7.0 g(70 mmol)의 혼합물을 실온에서 교반하였다. 15 분 후에, 4-브로모-나트로벤젠 41.0 g(0.2 mol)을 첨가하고, 추가 15 분 후에, 비스(4-tert-옥틸페닐)아민 20 g(50 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 90°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.
- [0656] 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 물 500 ml에 첨가하였다. 툴루엔에 의한 추출로 제거된 유기상을 물로 세척한 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/헥산 혼합물(3:1)로 실리카겔상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다. 수득한 생성물을 메탄올에서 재결정시켰다.
- [0657] 황색 고체 형태로 비스(4-tert-옥틸디페닐)(4-나트로페닐)아민 11.7 g을 수득하였으며, 이는 수율 45%에 해당한다.
- [0658] 분석 데이터:
- [0659] ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 7.97 (d, 2H); 7.19 (d, 4H); 7.10 (d, 4H); 6.82 (d, 2H); 1.75 (s, 4H); 1.38 (s, 12 H); 0.76 (s, 18 H) ppm;
- [0660] MS (FD): m/z (상대 강도) = 515 (100%) [M^+].
- [0661] (2) 4-[비스(4'-tert-옥틸페닐)아미노]아닐린:
- [0662] 비스(4-tert-옥틸디페닐)(4-나트로페닐)아민 5 g(10 mmol), 아연 분말 10 g(0.15 mol) 및 에탄올 50 ml의 혼합물을 얼음조에서 5°C로 냉각시켰다. 이어서, 빙초산 15 g을 천천히 첨가하면서 5°C의 온도를 유지하였다. 이후, 상기 혼합물을 실온에서 5 시간 동안 교반하였다.
- [0663] 아연 분말을 여과시키고, 에탄올로 세척하였다. 에탄올을 감압 하에서 제거한 후, 생성물을 염화메틸렌으로 수취하고, 상기 염화메틸렌 상을 물로 반복하여 세척하였다. 염화메틸렌을 감압 하에서 제거한 후, 생성물을 용리액으로서 툴루엔/헥산 혼합물(1:1)로 실리카겔상에서 칼럼 여과 처리하였다.
- [0664] 황갈색 오일 형태로 4-[비스(4'-tert-옥틸페닐)아미노]아닐린 3.6 g을 수득하였으며, 이는 수율 75%에 해당한다.
- [0665] 분석 데이터:
- [0666] ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 7.21 (d, 4H); 6.89 (m, 6H); 6.62 (d, 2H); 6.82 (d, 2H), 1.72 (s, 4H); 1.38 (s, 12 H); 0.76 (s, 18 H) ppm;
- [0667] MS (FD): m/z (상대 강도) = 484.5 (100%) [M^+].
- [0668] 250 ml 슬랭크 관에 질소 하에서 먼저 무수 N-메틸파롤리돈 75 ml 중 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,7,12-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 이무수물(실시예 1에 따라 수득됨) 0.70 g(0.56 mmol)의 용액을 투입한 후, 마찬가지로 질소 하에서 4-[비스(4'-tert-옥틸페닐)아미노]아닐린 0.816 g(1.35 mol) 및 무수 아세트산아연 0.103 g(0.56 mmol)을 연속 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 130°C로 가열하고, 상기 온도에서 24 시간 동안 방치하였다.
- [0669] 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 10 중량% 염산으로 반응 혼합물을 약하게 산성화시켜 침전시켰다. 혼합물을 환류 하에서 0.5 시간 동안 가열하였다. 미정제 생성물을 여과시키고, 고온의 물로 세척한 후, 용리액으로서 염화메틸렌/헥산 혼합물(1:1)로 실리카겔상에서 칼럼 여과 처리하였다.
- [0670] 적색 고체 형태로 (I4) 0.250 g을 수득하였으며, 이는 수율 27%에 해당한다.
- [0671] (I4)의 분석 데이터:
- [0672] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 8.20 (s, 2H); 8.09 (s, 2H); 7.30-7.25 (m, 8H); 7.23-7.20 (d, 4H); 7.10-7.00 (m, 8H); 6.91 (d, 4H); 6.84 (d, 4H); 1.71-1.67 (m, 12H); 1.33-1.30 (m, 36H); 0.76 (d, 54H) ppm;
- [0673] UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 577, 537, 444 \text{ nm}$;

[0674] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1674.2 (100%) [M⁺].

[0675] 실시예 5



[0676]

[0677] 상기 릴렌 유도체 (I5)는 폐닐렌 고리 상의 3번 및 4번 위치에서 카르복실기를 갖는 2개의 이성질체들의 혼합물이다.

[0678]

50 ml 슬랭크 관에 질소 하에서 먼저 퀴놀린 25 ml 중 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,7,12-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4:9,10-테트라카르복실산 모노이미드 일무수물(실시예 1에 따라 수득됨) 0.50 g(0.37 mmol)의 용액을 투입한 후, 마찬가지로 질소 하에서 3,4-디아미노벤조산 0.172 g(1.10 mmol) 및 무수 아세트 산아연 0.20 g(1.10 mmol)을 연속 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 형성된 물을 제거하면서 질소 하에서 215°C로 가열하고, 상기 온도에서 3 시간 동안 방치하였다. 상기 반응 중에 짙은 적색에서 암청색으로의 색 변화를 관찰하였다.

[0679]

실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 10 중량% 염산 300 ml 및 에탄올 25 ml의 혼합물에 투입하고, 대략 12 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 먼저 고온의 물로 세척한 후, 물/메탄올 혼합물(95:5)로 세탁하며, 감압 하의 70°C에서 건조시키고, 용리액으로서 클로로포름, 이후 에탄올로 실리카 젤 상에서 칼럼 여과 처리하였다.

[0680]

청색 고체 형태로 (I5) 0.080 g을 수득하였으며, 이는 수율 15%에 해당한다.

[0681]

상기 이성질체 혼합물(I5)의 분석 데이터:

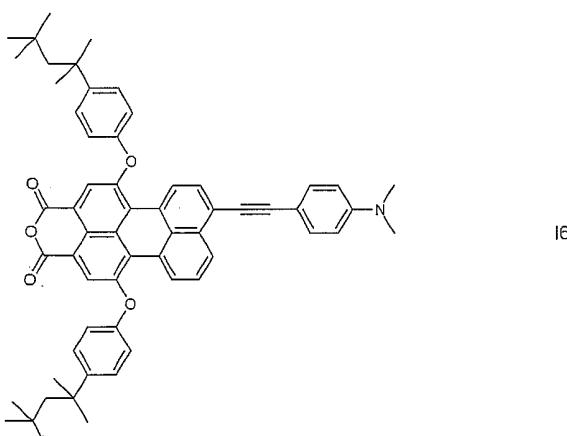
[0682]

UV-Vis (CHCl₃): λ_{\max} (ε) = 612 (52 000) nm ($M^{-1} cm^{-1}$);

[0683]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 1483.7 (100%) [M⁺].

[0684] 실시예 6



[0685]

[0686] 상기 릴렌 유도체 (I6)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 (4-에티닐페닐)디메틸아민과의 브롬 교환으로 먼저 반응시켜 아미노-치환된 디카르복스이미드를 생성하고(단계 a), 이후 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물(I6)로 가수분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0687]

단계 (a):

[0688] 아르곤 하에서 교반되는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.3 g(0.31 mmol), 트리에틸아민 25 ml 및 건조 테트라히드로푸란 25 ml의 혼합물에 먼저 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 34.7 mg(0.03 mmol) 및 요오드화구리(I) 14.6 mg(0.024 mmol)을 첨가한 후, (4-에티닐페닐)디메틸아민 0.09 g(0.62 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 60°C로 가열하고, 상기 온도에서 12 시간 동안 교반하였다.

[0689]

실온으로 냉각된 반응 혼합물을 물 100 ml에 첨가하였다. 유기 상을 염화메틸렌으로 추출하여 제거한 후, 유기 용매를 증발시켜 제거한다. 미정제 생성물은 용리액으로서 염화메틸렌/펜坦 혼합물(2:3)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0690]

보라색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(4-디메틸아미노페닐)에티닐-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4-디카르복스이미드 100 mg을 수득하였으며, 이는 수율 31%에 해당한다.

[0691]

분석 데이터:

[0692] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.35 (d, J = 8 Hz, 1H); 9.26 (d, J = 7 Hz, 1H); 8.53 (d, J = 8 Hz, 1H); 8.13 (s, 2H); 7.71 (m, 2H); 7.47 (d, J = 8 Hz, 2H); 7.36 (m, 5H); 7.23 (d, J = 7 Hz, 2H); 7.02 (d, J = 8 Hz, 4H); 6.66 (d, J = 8 Hz, 2H); 2.94 (m, 6H); 2.60 (m, 2H); 1.65 (s, 4H); 1.30 (s, 12H); 1.02 (d, J = 6 Hz, 12H); 0.65 (s, 18H) ppm;

[0693]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 1033.2 (100%) [M^+].

[0694]

단계 (b):

[0695]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(4-디메틸아미노-페닐)에티닐-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]페릴렌-3,4-디카르복스이미드 250 mg(0.25 mmol), 수산화칼륨 2 g(0.036 mmol) 및 이소프로판을 500 ml의 혼합물을 환류 온도(약 82°C)로 약 2 일 동안 가열하였다.

[0696]

실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물 1 l에 첨가하고, 25 중량% 염산으로 중화시키며, 100°C로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물에 의해 중성으로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌/펜坦 혼합물(1:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0697]

보라색 고체 형태로 (I6) 100 mg을 수득하였으며, 이는 수율 50%에 해당한다.

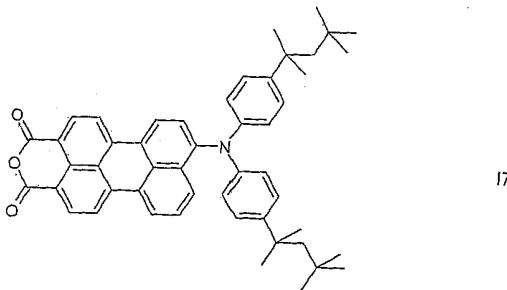
[0698] (I6)의 분석 테이타:

[0699] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.29 (d, J = 8 Hz, 1H); 9.14 (d, J = 8 Hz, 1H); 8.39 (d, J = 8 Hz, 1H); 8.00 (s, 1H); 7.98 (s, 1H); 7.54 (m, 2H); 7.40 (d, J = 9 Hz, 2H); 7.35 (d, J = 9 Hz, 2H); 7.02 (d, J = 9 Hz, 4H); 6.60 (d, J = 9 Hz, 4H); 2.94 (s, 6H); 2.60 (m, 2H); 1.69 (s, 4H); 1.32 (s, 12H); 0.69 (s, 18H) ppm;

[0700] UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 570 (35 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0701] MS (FD): m/z (상대 강도) = 874.5 (100%) [M^+].

[0702] 실시예 7



[0703]

[0704] 상기 릴렌 유도체 (I7)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 먼저 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 브롬 교환으로 반응시켜 아미노-치환된 디카르복스이미드를 생성하고(단계 a), 이후 알칼리 조건 하에서 가수분해하여 디카르복실산 무수물 (I7)을 생성함(단계 b)으로써 제조하였다.

[0705] 단계 (a):

[0706] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.5 g(0.89 mmol), 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민 0.39 g(0.99 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 40 mg(0.043 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 32 mg(0.15 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(0.13 mmol) 및 건조 톨루エン 100 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 1 일 동안 교반하였다.

[0707] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:2)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0708] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.59 g을 수득하였으며, 이는 수율 77%에 해당한다.

[0709] 분석 테이타:

[0710] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 8.55 (m, 2H); 8.42 (m, 4H); 7.97 (d, J = 8 Hz, 1H); 7.45(m, 2H); 7.28 (d, J = 7 Hz, 3H); 7.20 (d, J = 8 Hz, 4H); 6.92 (d, J = 8 Hz, 2H); 2.70 (m, 2H); 1.63 (s, 4H); 1.27 (s, 12H); 1.06 (d, J = 6 Hz, 12H); 0.67 (s, 18H) ppm;

[0711] MS (FD): m/z (상대 강도) = 873.8 (100%) [M^+].

[0712] 단계 (b):

[0713] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 250 mg(0.29 mmol), 수산화칼륨 2 g(0.036 mol) 및 이소프로판을 500 ml의 혼합물을 환류 온도(약 82°C)로 2 일 동안 가열하였다.

[0714] 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물 1 l에 첨가하고, 25 중량% 염산으로 중화시키며, 100°C로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물에 의해 중성으로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리

하였다.

[0715] 청색 고체 형태로 (I7) 40 mg을 수득하였으며, 이는 수율 18%에 해당한다.

[0716] (I7)의 분석 데이타:

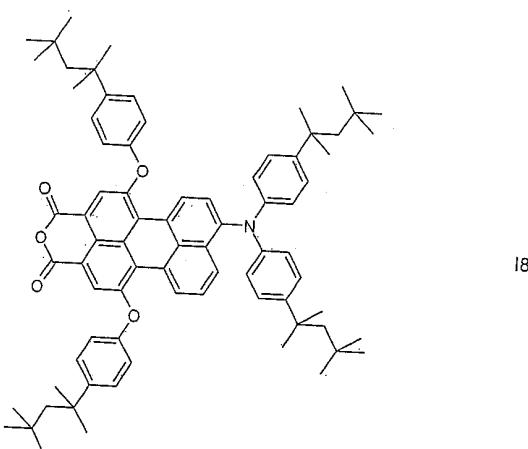
[0717] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 8.50 (m, 2H); 8.37 (m, 4H); 7.99 (d, J = 9 Hz, 1H); 7.34 (m, 2H);

7.21(d, J = 9 Hz, 4H); 6.91 (d, J = 9 Hz, 4H); 1.63 (s, 4H); 1.27 (s, 12H); 0.67 (s, 18H) ppm;

[0718] UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 605 (21 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0719] MS (FD): m/z (상대 강도) = 714.0 (100%) [M^+].

[0720] 실시예 8



[0721]

[0722] 상기 릴렌 유도체 (I8)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 먼저 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 브롬 교환으로 반응시켜 아미노-치환된 디카르복스이미드를 생성하고(단계 a), 이후 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I8)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0723] 단계 (a):

[0724] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)-페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.86 g(0.89 mmol), 비스(4-tert-옥틸페닐)아민 0.39 g(0.99 mmol), 트리스(디엔질리덴아세톤)디팔라듐(0) 130 mg(0.13 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 32 mg(0.15 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(0.13 mmol) 및 건조 틀루엔 100 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 1 일 동안 교반하였다.

[0725] 용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/펜坦 혼합물(1:2)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0726] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 1 g을 수득하였으며, 이는 수율 88%에 해당한다.

[0727] 분석 데이타:

[0728] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.34 (m, 2H); 8.21 (s, 2H); 8.09 (d, J = 8 Hz, 1H); 7.44 (m, 5H);

7.33 (m, 8H); 7.08 (m, 4H); 6.97 (d, J = 8 Hz, 4H); 2.72 (m, 2H); 1.75 (d, J = 9 Hz, 8H); 1.39 (d, J = 10 Hz, 24H); 1.13 (d, J = 7 Hz, 12H); 0.74 (s, 36H) ppm;

[0729] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1291.3 (100%) [M^+].

[0730] 단계 (b):

[0731] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르

복스이미드 250 mg(0.20 mmol), 수산화칼륨 2 g(0.036 mol) 및 이소프로판올 500 ml의 혼합물을 환류 온도(약 82°C)로 2 일 동안 가열하였다.

[0732] 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물 1 l에 첨가하고, 25 중량% 염산으로 중화시키며, 100°C로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물에 의해 중성으로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0733] 청색 고체 형태로 (I8) 100 mg을 수득하였으며, 이는 수율 40%에 해당한다.

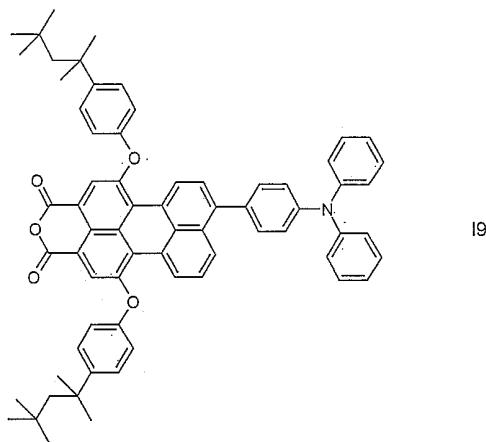
[0734] (I8)의 테이타 분석:

[0735] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.33 (m, 2H); 8.14 (s, 2H); 8.09 (d, J = 8 Hz, 1H); 7.44 (m, 4H); 7.22 (m, 6H); 7.08 (m, 4H); 6.95 (d, J = 8 Hz, 4H); 1.76 (d, J = 16 Hz, 8H); 1.39 (d, J = 16 Hz, 24H); 0.73 (m, 36H) ppm;

[0736] UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 600 (32 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0737] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1122.4 (100%) [M^+].

[0738] 실시예 9



[0739]

[0740] 상기 텔렌 유도체 (I9)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)-페녹시]-9-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)-페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 먼저 N,N-디페닐-4-브로모아닐린과 스스키 커플링 처리하여 아미노페닐-치환된 디카르복스이미드를 생성한 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I9)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0741] 단계 (a):

[0742] 250 ml 슬랭크 관에 아르곤 하에서 먼저 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)-페녹시]-9-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)-페릴렌-3,4-디카르복스이미드 400 mg(0.4 mmol), N,N-디페닐-4-브로모아닐린 193 mg(0.6 mmol) 및 건조 톨루엔 70 ml의 혼합물을 투입한 후, 마찬가지로 아르곤 하에서 1 M 탄산칼륨 수용액 15 ml 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 80 mg(0.07 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 아르곤 하에서 90°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 방치하였다.

[0743] 실온으로 냉각시킨 후, 유기 상을 제거하고, 이어서 용매를 감압 하에서 제거하였다. 생성된 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0744] 보라색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)-페녹시]-9-[(4-디페닐-아미노)페닐]-페릴렌-3,4-디카르복스이미드 200 mg을 수득하였으며, 이는 수율 45%에 해당한다.

[0745] 분석 테이타:

[0746] ^1H NMR (250 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.37 (m, 2H); 8.23 (s, 2H); 8.14 (d, J = 8 Hz, 1H); 7.59 (m, 2H); 7.44 (m, 7H); 7.34 (m, 6H); 7.20 (d, J = 8 Hz, 6H); 7.08 (m, 6H); 2.70 (m, 2H); 1.73 (s, 4H); 1.37 (s, 12H); 1.11 (d, J = 7 Hz, 12H); 0.72 (s, 18H) ppm;

[0747] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1133.1 (100%) [M^+].

[0748] 단계 (b):

[0749] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[(4-디페닐아미노)페닐]페릴렌-3,4-디카르복스이미드 200 mg(0.18 mmol), 수산화칼륨 2 g(0.036 mol), 불화칼륨 1 g(0.017 mol) 및 이소프로판을 500 ml의 혼합물을 환류 온도(약 82°C)로 1 일 동안 가열하였다.

[0750] 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물 1 l에 첨가하고, 25 중량% 염산으로 중화시키며, 100°C로 가열하고, 상기 온도에서 0.5 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물에 의해 중성으로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:1)로 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0751] 청색 고체 형태로 (I9) 100 mg을 수득하였으며, 이는 수율 61%에 해당한다.

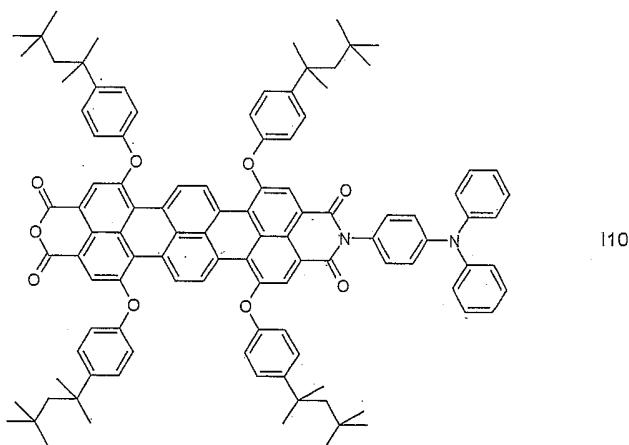
[0752] (I9)의 분석 데이터:

[0753] ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.36 (m, 2H); 8.15 (d, J = 8 Hz, 1H); 8.08 (s, 2H); 7.60 (m, 2H); 7.42 (m, 6H); 7.31 (m, 4H); 7.20 (d, J = 8 Hz, 6H); 7.04 (m, 6H); 1.76 (s, 4H); 1.40 (s, 12H); 0.77 (s, 18H) ppm;

[0754] UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} (ε) = 541 (35 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0755] MS (FD): m/z (상대 강도) = 974.8 (100%) [M^+].

[0756] 실시예 10



[0757]

[0758] 무수 아세트산아연 0.028 g(0.15 mmol) 및 4-디페닐-아미노아닐린 0.039 g(0.15 mmol)을 질소 하에서 1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-터릴렌-3,4:11,12-테트라카르복실산 이무수를 0.250 g(0.19 mmol) 및 무수 N-메틸페롤리돈 25 ml의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 130°C로 가열하고, 상기 온도에서 24 시간 동안 교반하였다.

[0759] 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 10 중량% 염산을 첨가하여 침전시키며, 먼저 10 중량% 염산으로 세척한 후, 고온의 물로 세척하고, 이어서 용리액으로서 툴루엔으로 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0760] 청녹색 고체 형태의 (I10) 0.03 g을 수득하였으며, 이는 수율 10%에 해당한다.

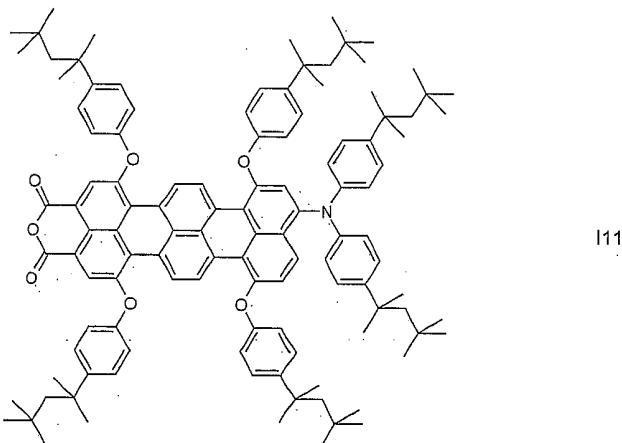
[0761] (I10)의 분석 데이터:

[0762] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 9.51 (s, 4H); 8.27 (s, 2H); 8.15 (s, 2H); 7.49–7.40 (m, 8H); 7.29–7.21 (m, 6H); 2.70 (m, 2H); 1.79 (d, 8H, J = 15.0 Hz); 1.40 (d, 24H, J = 11.0 Hz); 1.02 (d, 12 H, J = 6.8 Hz); 0.75 (d, 36H, J = 24.0 Hz) ppm;

[0763] UV-Vis (톨루엔): λ_{\max} = 670, 616 nm;

[0764] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1575.7 (100%) [M^+].

[0765] 실시예 11



[0766]

[0767] 상기 릴렌 유도체 (I11)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 먼저 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 브롬 교환으로 반응시켜 아미노-치환된 디카르복스이미드를 생성한 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I11)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0768] 단계 (a):

[0769] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.39 g(0.26 mmol), 비스(4-tert-옥틸페닐)아민 0.119 g(0.28 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.01 g(0.012 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 0.1 g(0.11 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 0.01 g(0.05 mmol) 및 건조 톨루エン 20 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0770] 용매를 중류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트 혼합물(10:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0771] 청색 고체 형태로
N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.29 g을 수득하였으며, 이는 수율 61%에 해당한다.

[0772] 분석 데이터:

[0773] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1653.9 (100%) [M^+].

[0774] 단계 (b):

[0775] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.30 g(0.17 mmol) 및 2-메틸-2-부탄올 30 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.28 g(5 mmol) 및 불화칼륨 0.29 g(5 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 온건한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0776] 50°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산성화시키켜, 80°C에서 2 시간 동안 추가 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 고온의 물로 세척하고, 감압 하의 70°C에서 건조시킨 후, 용리액으로서 에틸 아세테이트/헥산 혼합물(1:19)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0777] 청녹색 고체 형태로 (I11) 0.16 g을 수득하였으며, 이는 수율 59%에 해당한다.

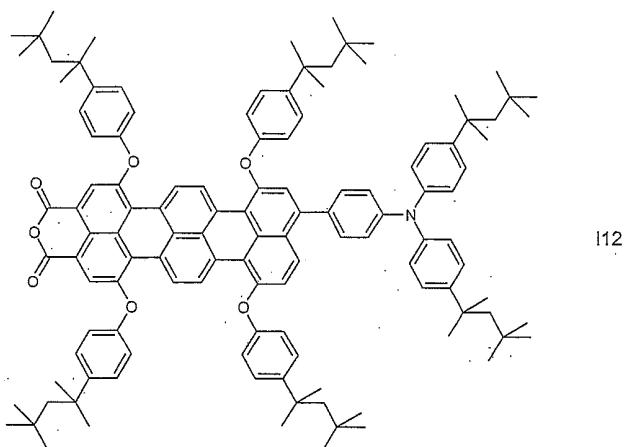
[0778] (I11)의 분석 데이터:

[0779] ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.41–9.38 (m, 4H); 9.09 (dd, 2H); 8.10 (s, 2H); 7.83 (d, 1H); 7.42 (d, 4H); 7.38 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 7.20 (d, 4H); 7.06 (d, 4H); 7.00–6.97 (m, 3H); 6.95–6.87 (m, 7H); 1.75–1.69 (m, 12H); 1.40–1.30 (m, 36H); 0.75–0.65 (m, 54H) ppm;

[0780] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 692 \text{ nm}$;

[0781] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1653.9 (100%) [M^+].

[0782] 실시예 12



[0783]

[0784] 상기 릴렌 유도체 (I12)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 먼저 N,N-비스[(4-tert-옥틸)페닐]-4-(4,4,5,5-테트라-메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)아닐린과 스스키 커플링 처리하여 아미노페닐-치환된 디카르복스이미드를 생성하고(단계 a), 이후 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I12)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0785] 단계 (a)에서 반응물로서 사용되는 N,N-비스[(4-tert-옥틸)페닐]-4-(4,4,5,5-테트라-메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)아닐린을 하기와 같이 비스(4-tert-옥틸페닐)아민로부터 출발하는 2 단계 반응으로 제조하였다:

[0786] (1) 비스(4-tert-옥틸페닐)(4-브로모페닐)아민:

[0787] 비스(4-tert-옥틸페닐)아민 12 g(30 mmol), 1,4-디브로모벤젠 9.4 g(0.04 mmol) 및 무수 톨루엔 20 ml의 혼합물을 실온에서 교반하였다. 10 분 후, 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.14 g(0.16 mmol), BINAP 0.15 g(0.24 mmol) 및 나트륨 tert-부톡시드 1.2 g(12 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 90°C로 가열하고, 상기 온도에서 72 시간 동안 교반하였다.

[0788] 실온으로 냉각된 반응 혼합물을 물 100 ml에 첨가하였다. 톨루엔으로 추출 제거된 유기 상을 물로 세척한 후, 상기 용매를 감압 하에서 제거하였다. 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0789] 백색 고체 5.9 g을 수득하였으며, 이는 수율 36%에 해당한다.

[0790] 분석 데이터:

[0791] ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ = 7.29–7.27 (m, 6H); 6.95 (d, 4H); 6.85 (d, 2H); 6.82 (d, 2H); 1.75

(s, 4H); 1.38 (s, 12 H); 0.76 (s, 18 H) ppm;

[0792] MS (FD): m/z (상대 강도) = 322 (100%) [M⁺].

[0793] (2) N,N-비스[(4-tert-옥틸)페닐]-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)아닐린:

[0794] 비스(4-tert-옥틸페닐)(4-브로모페닐)아민 3 g(5 mmol), 아세트산칼륨 1.3 g(14 mmol), 비스(피나콜라토)디보란 3.7 g(15 mmol) 및 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 클로라이드 0.2 g(0.3 mmol) 및 디옥산 45 mL의 혼합물을 질소 하에서 70°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0795] 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/헥산 혼합물(1:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0796] 백색 고체 형태로 N,N-비스[(4-tert-옥틸)페닐]-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)아닐린 1.6 g을 수득하였으며, 이는 수율 54%에 해당한다.

[0797] 분석 데이터:

[0798] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 7.57 (d, 2H); 7.28 (d, 4H); 7.00 (d, 4H); 6.92 (d, 2H); 1.74 (s, 4H); 1.38 (s, 12 H); 0.76 (s, 18 H) ppm;

[0799] MS (FD): m/z (상대 강도) = 596.4 (100%) [M⁺].

[0800] 단계 (a):

[0801] 물/에탄올 혼합물(10:1) 1 mL에 용해된 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) 0.021 g(0.01 mmol) 및 탄산칼륨 0.1 g(0.072 mol)을 질소 하에서 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.3 g(0.20 mmol), N,N-비스[(4-tert-옥틸)페닐]-4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)아닐린 0.525 g(0.88 mmol) 및 건조 톨루엔 25 mL의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 방치하였다.

[0802] 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 생성된 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/헥산 혼합물(1:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0803] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-[4-(N,N-비스(4-tert-옥틸페닐)아미노)페닐]터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.22 g을 수득하였으며, 이는 수율 58%에 해당한다.

[0804] 분석 데이터:

[0805] ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃, 25°C): δ = 9.42–9.38 (m, 2H); 9.18–9.12 (m, 2H); 8.27 (s, 2H); 7.95–7.91 (m, 1H); 7.43–7.40 (m, 1H); 7.40–7.32 (m, 8H); 7.30–7.32 (m, 9H); 7.10–7.00 (m, 15H); 2.72–2.68 (m, 2H); 1.75–1.69 (m, 12H); 1.40–1.25 (m, 36H); 0.80–0.70 (m, 54H) ppm;

[0806] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1889.2 (100%) [M⁺].

[0807] 단계 (b):

[0808] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-[4-(N,N-비스(4-tert-옥틸페닐)아미노)페닐]터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.10 g(0.053 mmol) 및 2-메틸-2-부탄올 18 mL의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.089 g(1.59 mmol) 및 불화칼륨 0.093 g(1.59 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 온건한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 21 시간 동안 교반하였다.

[0809] 50°C로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 50 중량% 아세트산으로 약간 산성화시키고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물 250 mL에서 침전시키고, 물에 의해 중성으로 세척하며, 가압 하의 70°C에서 건조시킨 후, 용리액으로서 클로로포름/에탄올 혼합물(19:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

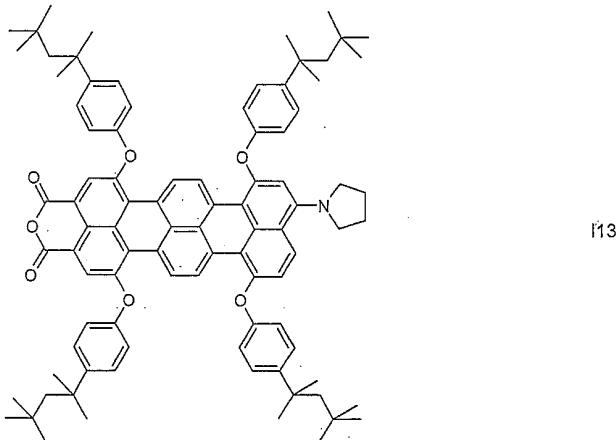
[0810] 청녹색 고체 형태로 (I12) 0.8 g을 수득하였으며, 이는 수율 87%에 해당한다.

[0811] (I12)의 분석 데이터:

[0812] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 676 \text{ nm}$;

[0813] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1730.0 (100%) [M^+].

[0814] 실시예 13



[0815]

[0816] 상기 릴렌 유도체 (I13)는 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 출발하여 먼저 피롤리딘과의 브롬 교환으로 반응하여 피롤리딜-치환된 디카르복스이미드를 생성한 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I13)을 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0817] 단계 (a):

[0818] 피롤리딘 0.51 ml(6 mmol)을 질소 하에서 디메틸포름아미드 10 ml 중 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.10 g(0.07 mmol)의 용액에 첨가한 후, 상기 혼합물을 질소 하에서 90°C로 가열하였다. 3 시간 후, 청색에서 녹색으로의 색 변화를 관찰하였다.

[0819]

실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압 하에서 증류시켰다. 미정제 생성물을 용리액으로서 클로로포름으로 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0820]

청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-피롤리딜터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.065 g을 수득하였으며, 이는 수율 65%에 해당한다.

[0821] 분석 데이터:

[0822] UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\max} (\epsilon) = 706 (83\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[0823] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1490.7 (100%) [M^+].

[0824] 단계 (b):

[0825] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.30 g(0.17 mmol) 및 2-메틸-2-부탄올 30 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.28 g(5 mmol) 및 불화칼륨 0.29 g(5 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 온건한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0826]

50°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산성화시키며, 80°C에서 2 시간 동안 추가 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 고온의 물로 세척하고, 감압 하의 70°C에서 건조시킨 후, 용리액으로서 에틸 아세테이트/헥산 혼합물(1:19)로 실리카겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0827]

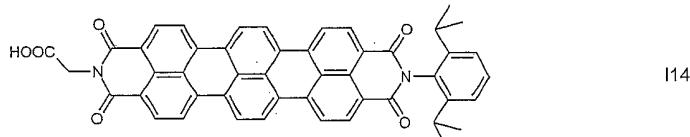
청녹색 고체 형태로 (I13) 0.16 g을 수득하였으며, 이는 수율 59%에 해당한다.

[0828] (I13)의 분석 데이터:

[0829] ^1H NMR (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25°C): δ = 9.41–9.38 (m, 4H); 9.09 (dd, 2H); 8.10 (s, 2H); 7.83 (d, 1H); 7.42 (d, 4H); 7.38 (d, 2H); 7.27 (d, 2H); 7.20 (d, 4H); 7.06 (d, 4H); 7.00–6.97 (m, 3H); 6.95–6.87 (m, 7H); 1.75–1.69 (m, 12H); 1.40–1.30 (m, 36H); 0.75–0.65 (m, 54H) ppm;

[0830] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1653.9 (100%) [M^+].

[0831] 실시예 14



[0832]

[0833] 슬랭크 관에서 나트륨 tert-부톡시드 69.9 g(0.71 mol), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 68.4 ml 및 DBU 126.5 ml(0.85 mol)의 혼합물을 질소 하에서 교반하면서 60°C로 가열하였다. 질소 하에서, 20 분 후에 N-(2,6-디이소프로필페닐)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 17.6 g(0.035 mol)을 첨가하고, 추가 5 분 후에 N-(2-카르복시에틸)나프탈렌-1,8-디카르복스이미드 18.0 g(0.071 mol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 120°C로 가열하고, 상기 온도에서 6 시간 동안 교반하였다.

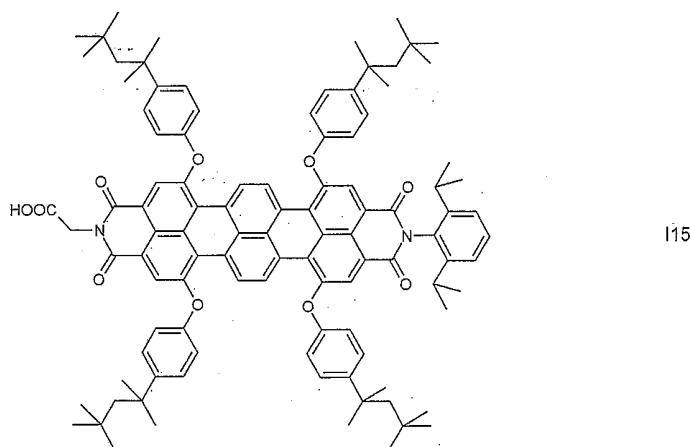
[0834] 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 공기 하에 약 12 시간 동안 방치한 후, 물 3 l에 첨가하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시킨 후, 13 중량% 염산으로 산성화시키고, 물로 재차 세척하며, 건조시키고, 최종적으로 먼저 메탄올, 이후 에탄올에서 비등시키며, 여과시키고, 고온의 물로 세척하며, 건조시켰다.

[0835] 청색 고체 형태로 (I14) 4.34 g을 수득하였으며, 이는 수율 13%에 해당한다.

[0836] (I14)의 분석 데이터:

[0837] MS (FD): m/z (상대 강도) = 733.2 (100%) [M^+].

[0838] 실시예 15



[0839]

[0840] 상기 릴렌 유도체 (I15)의 제조를 위해, 릴렌 골격에서 비치환된 릴렌 유도체 (I13)를 먼저 브롬과의 반응으로 테트라브로모 유도체로 전환시킨 후(단계 a), 4-(tert-옥틸)페놀과 반응시켜 릴렌 유도체 (I15)를 생성하였다 (단계 b).

[0841] 단계 (a):

[0842] 클로로포름 40 ml 중 (I13) 0.3 g(4 mmol)의 혼합물을 60°C로 가열하고, 상기 온도에서 10 분 동안 교반하였다. 40°C로 냉각시킨 후, 먼저 물 80 ml, 이후 브롬 16.0 g(0.10 mol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 40°C에서 10 시간 동안 교반하였다. 반응 과정을 막막 크로마토그래피(용리액: 3:1 염화메틸렌/아세톤)로 모니터링

하였다.

[0843] 실온으로 냉각시키고, 과량의 브롬을 질소로 제거한 후, 나트륨 디설파이트 및 염화메틸렌의 수용액을 첨가하고 나서 반응 혼합물을 추가 교반하였다. 제거된 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다.

[0844] 1,6,9,14-테트라브롬화된 릴렌 유도체 (I13) 3.5 g을 수득하였으며, 이는 수율 83%에 해당한다.

[0845] 분석 데이터:

[0846] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1048.6 (100%) [M⁺].

[0847] 단계 (b):

[0848] 1,6,9,14-테트라브롬화된 릴렌 유도체 (I13) 3.0 g(2.9 mmol) 및 무수 N-메틸피롤리돈 200 ml의 혼합물을 질소로 퍼지 처리한 후, tert-옥틸페놀 4.4 g(21.8 mmol) 및 탄산칼륨 2.2 g(16.0 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 80°C로 가열한 후, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0849] 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 묽은 염산 100 ml를 첨가하여 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시켰다.

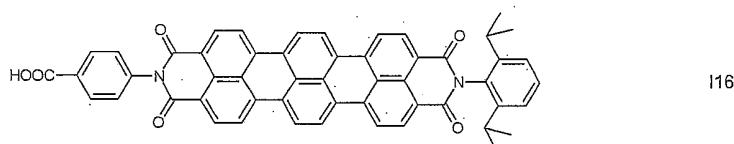
[0850] 청색 고체 형태로 (I15) 2.0 g을 수득하였으며, 이는 수율 43%에 해당한다.

[0851] (I15)의 분석 데이터:

[0852] UV-Vis (에탄올): $\lambda_{\text{max}} = 665, 623 \text{ nm}$;

[0853] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1550.3 (100%) [M⁺].

[0854] 실시예 16



[0855]

[0856] 상기 릴렌 유도체 (I16) 제조에 사용되는 N-(4-카르복시페닐)나프탈렌-1,8-디카르복스이미드는 하기와 같이 제조하였다.

[0857] 무수 아세트산아연 7.34 g(0.04 mmol) 및 4-아미노벤조산 21.94 g(0.16 mmol)을 질소 하에서, 먼저 질소 하에서 충전된 나프탈렌-1,8-디카르복실산 무수물 8.24 g(0.04 mmol) 및 무수 N-메틸피롤리돈 40 ml의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 160°C로 가열하고, 상기 온도에서 15 시간 동안 교반하였다.

[0858] 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 5 중량% 염산을 첨가하여 침전시키고, 여과시키며, 먼저 5 중량% 염산, 이후 고온의 물로 세척하고, 건조시켰다.

[0859] 백색 고체 형태로 N-(4-카르복시페닐)나프탈렌-1,8-디카르복스이미드 12.7 g을 수득하였으며, 이는 수율 100%에 해당한다.

[0860] 분석 데이터:

[0861] UV-Vis (CH₂Cl₂): $\lambda_{\text{max}} = 640, 595 \text{ nm}$;

[0862] ¹H NMR (400 MHz, THF, 25°C): δ = 8.58 (d, 2H); 8.39 (d, 2H); 8.17 (d, 2H); 7.91 (t, 2H); 7.07 (d, 2H) ppm.

[0863] 슐랭크 관에서 나트륨 tert-부톡시드 49.9 g(0.50 mol), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 47.4 ml 및 DBU 90.3 ml(0.61 mol)의 혼합물을 교반하면서 질소 하에서 60°C로 가열하였다. 질소 하에서, 20 분 후에 N-(2,6-디이소프로필페닐)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 12.6 g(0.023 mol)을 첨가하고, 추가 5분 후에 N-(4-카르복시페닐)나프탈렌-1,8-디카르복스이미드 16.0 g(0.050 mol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하

에서 120°C로 가열하고, 상기 온도에서 6 시간 동안 교반하였다.

[0864] 60°C로 냉각시키고, 물 150 ml를 첨가한 후, 반응 혼합물을 공기 하에서 약 12 시간 동안 방치한 후, 물 1 l에 첨가하였다. 상기 방식으로 침전된 생성물을 여과시키고, 먼저 물, 이후 클로로포름으로 세척하며, 건조시킨 후, 13 중량% 염산으로 산성화시키며, 물로 재차 세척하고, 건조시키며, 최종적으로 메탄올로 속슬랫 추출 (Soxhlett extraction)에 의해 정제하였다.

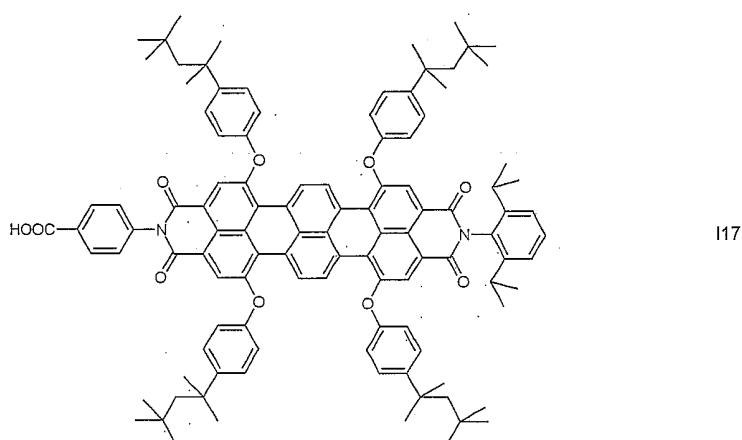
[0865] 청색 고체 형태로 (I16) 5.1 g을 수득하였으며, 이는 수율 25%에 해당한다.

[0866] (I16)의 분석 데이터:

[0867] UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 658 (89 000), 600 (45 000) nm ($M^{-1} cm^{-1}$);

[0868] MS (FD): m/z (상대 강도) = 795.2 (100%) [M⁺].

[0869] 실시예 17



[0870]

[0871] 상기 릴렌 유도체 (I17)를 제조하기 위해, 릴렌 골격에서 비치환된 릴렌 유도체 (I15)를 먼저 브롬과의 반응에 의해 테트라브로모 유도체로 전환시킨 후(단계 a), 4-(tert-옥틸)페놀과 반응시켜 릴렌 유도체 (I17)를 생성시켰다(단계 b).

[0872] 단계 (a):

[0873] 클로로포름 26 ml 중 (I15) 2.0 g(2.5 mmol)의 혼합물을 60°C로 가열시키고, 상기 온도에서 10 분 동안 교반하였다. 40°C로 냉각시킨 후, 먼저 물 52 ml, 이후 브롬 12.8 g(80.0 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 40°C에서 10 시간 동안 교반하였다. 반응 과정을 박막 크로마토그래피(용리액: 3:1 염화메틸렌/아세톤)로 모니터링하였다.

[0874] 실온으로 냉각시키고 과량의 브롬을 질소로 제거한 후, 반응 혼합물을 나트륨 디실파이트 및 염화메틸렌의 수용액을 첨가하고나서 추가 교반하였다. 제거된 유기 상을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다.

[0875] 1,6,9,14-테트라브로몰화된 릴렌 유도체 (I15) 2.4 g을 수득하였으며, 이는 수율 88%에 해당한다.

[0876] 분석 데이터:

[0877] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1110.7 (100%) [M⁺].

[0878] 단계 (b):

[0879] 1,6,9,14-테트라브로몰화된 릴렌 유도체 (I15) 3.0 g(2.7 mmol) 및 무수 N-메틸피롤리돈 200 ml의 혼합물을 질소로 퍼지 처리한 후, tert-옥틸페놀 4.7 g(23.0 mmol) 및 탄산칼륨 2.3 g(17.0 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0880] 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 묽은 염산 100 ml를 첨가하여 침전시키고, 물에 의해 중성으로 세

척하고, 건조시켰다.

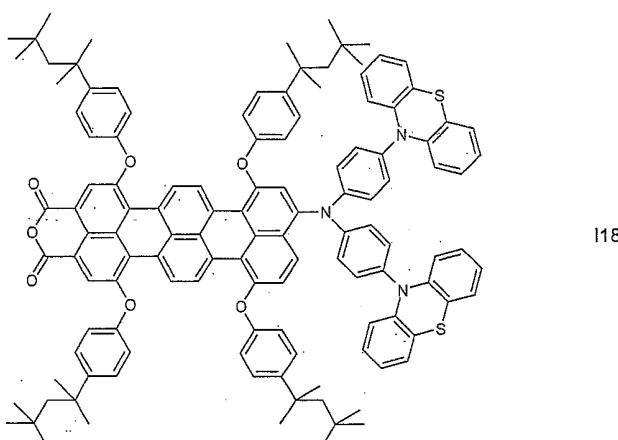
[0881] 청색 고체 형태로 (I17) 2.0 g을 수득하였으며, 이는 수율 46%에 해당한다.

[0882] (I17)의 분석 데이터:

[0883] UV-Vis (C_2H_5OH): $\lambda_{max} = 670$ nm;

[0884] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1612.3 (100%) [M^+].

[0885] 실시예 18



[0886]

[0887] 상기 릴렌 유도체 (I18)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 비스(4-(페노티아지닐)페닐)아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I18)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0888] 단계 (a):

[0889] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.20 g(0.13 mmol), 비스(4-(페노티아지닐)페닐)아민 0.147 g(0.26 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.007 g(0.007 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀(10% 용액/톨루엔) 0.132 g(0.065 mmol), 칼륨 tert-부톡시드 0.016 g(0.13 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 질소 하에서 75°C로 가열하고, 상기 온도에서 19 시간 동안 교반하였다.

[0890] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트 혼합물(10:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0891] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-(페노티아지닐)페닐)아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.04 g을 수득하였으며, 이는 수율 16%에 해당한다(가장 맑은 분획만을 수취).

[0892] 분석 데이터:

[0893] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{max} = 654$ nm;

[0894] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1982.9 (100%) [M^+].

[0895] 단계 (b):

[0896] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-(페노티아지닐)페닐)아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.04 g(0.02 mmol) 및 2-메틸-2-부탄올 8 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.034 g(0.6 mmol) 및 불화칼륨 0.035 g(0.60 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 온건한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 17 시간 동안 교반하였다.

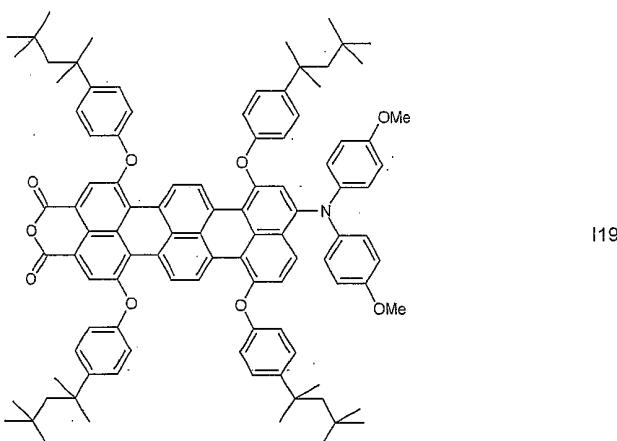
[0897] 40°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산성화시키며, 40°C에서 추가 1 시간 동안 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 고온의 물로 세척하고, 잔류물을 고온의 물에 재현탁시키고, 50% 아세트산으로 산성화시키며, 환류에서 2 시간 동안 비등시키고, 여과시키며, 고온의 물로 세척하고, 건조시켰다. 이후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0898] 청녹색 고체 형태로 (I18) 0.033 g을 수득하였으며, 이는 수율 90%에 해당한다.

[0899] (I18)의 분석 데이터:

[0900] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1823.7 (100%) [M⁺].

[0901] 실시예 19



[0902]

[0903] 상기 릴렌 유도체 (I19)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 비스[(4-메톡시)페닐]아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I19)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0904] 단계 (a):

[0905] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.090 g(0.06 mmol), 비스(4-메톡시)페닐아민 0.028 g(0.12 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.003 g(0.003 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀(10% 용액/톨루엔) 0.06 g(0.03 mmol), 나이트륨 tert-부톡시드 0.006 g(0.6 mmol) 및 건조 톨루엔 5 mL의 혼합물을 질소 하에서 70°C로 가열하고, 상기 온도에서 20 시간 동안 교반하였다.

[0906] 용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔/헥산 혼합물(2:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0907] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-(메톡시)페닐)아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.115 g을 수득하였으며, 이는 수율 16%에 해당한다.

[0908] 분석 데이터:

[0909] UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 678 nm;

[0910] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1649.1 (100%) [M⁺].

[0911] 단계 (b):

[0912] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-(메톡시)페닐)아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.105 g(0.064 mmol) 및 2-메틸-2-부탄을 20 mL의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.108 g(1.92 mmol) 및 불화칼륨 0.112 g(1.92 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 온건한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 17 시간 동안 교반하였다.

[0913] 40°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산성화시키며, 40°C에서 1 시간 동안 추가 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 고온의 물/메탄올로 세척하고, 잔류물을 물에 재현탁시키고, 50% 아세트산으로 세척하며, 환류에서 2 시간 동안 비등시키고, 여과시키며, 고온의 물로 세척하고, 건조시켰다. 이후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔/빙초산 혼합물(97:3)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다. 이어서, 생성물을 중화시켰다.

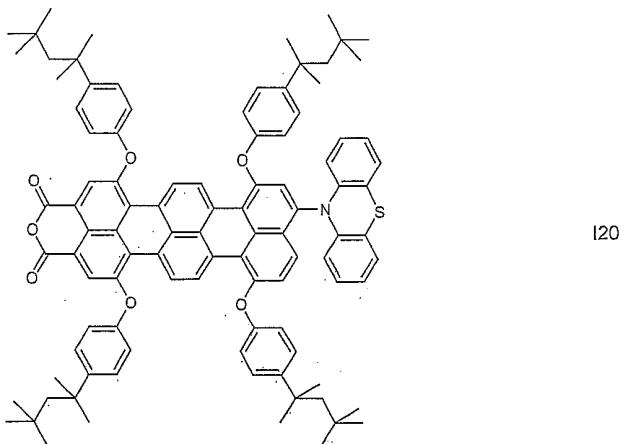
[0914] 청녹색 고체 형태로 (I19) 0.050 g을 수득하였으며, 이는 수율 90%에 해당한다.

[0915] (I19)의 분석 데이터:

[0916] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 684 \text{ nm}$;

[0917] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1489.9 (100%) [M^+].

[0918] 실시예 20



[0919]

[0920] 상기 릴렌 유도체 (I20)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 폐노티아진과의 브롬 교환으로 폐노티아지닐-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I20)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0921] 단계 (a):

[0922] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.20 g(0.13 mmol), 폐노티아진 0.053 g(0.26 mmol), 트리스(디벤질리멘아세톤)디팔라듐(0) 0.007 g(0.007 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀(10% 용액/톨루엔) 0.132 g(0.065 mmol), 칼륨 tert-부톡시드 0.016 g(0.13 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 90°C로 가열하고, 상기 온도에서 22 시간 동안 교반하였다.

[0923] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 헥산/에틸 아세테이트 혼합물(15:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0924] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-폐노티아지닐터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.125 g을 수득하였으며, 이는 수율 59%에 해당한다.

[0925] 분석 데이터:

[0926] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1618.8 (100%) [M^+].

[0927] 단계 (b):

[0928] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-(메톡시)페닐)아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.070 g(0.043 mmol) 및 2-메틸-2-부탄올 13 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.075 g(1.29 mmol) 및 불화칼륨 0.073 g(1.29 mmol)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 온건

한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[0929] 40°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산성화시키며, 40°C에서 추가 시간 동안 교반한 후, 반응 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물/메탄올로 세척하고, 잔류물을 물에 재현탁시키며, 50% 아세트산으로 산성화시키고, 환류에서 2 시간 동안 비등시키며, 여과시키고, 고온의 물로 세척하며, 건조시켰다. 이후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄/헥산/빙초산 혼합물(47.5:47.5:5)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다. 이어서, 생성물을 중화시켰다.

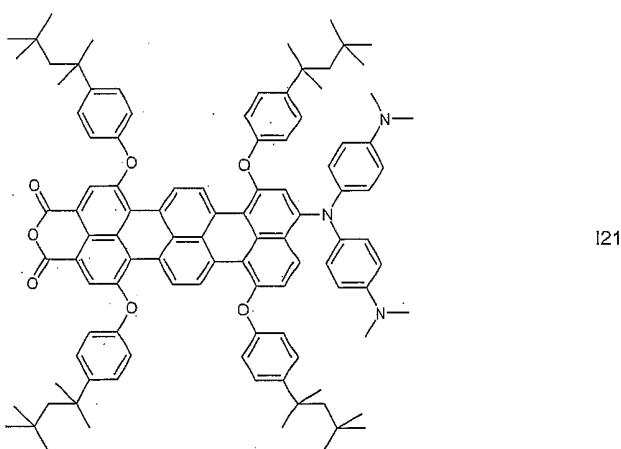
[0930] 청색 고체 형태로 (I20) 0.040 g을 수득하였으며, 이는 수율 60%에 해당한다.

[0931] (I20)의 분석 데이터:

[0932] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 646 \text{ nm}$;

[0933] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1459.5 (100%) [M^+].

[0934] 실시예 21



[0935] 상기 릴렌 유도체 (I21)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 비스[(4-디메틸아미노)페닐]아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I21)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0937] 단계 (a):

[0938] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.400 g(0.27 mmol), 1,4-벤젠디아민 0.141 g(0.54 mmol), N'-(4-(디메틸아미노)페닐)-N,N-디메틸, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 0.013 g(0.014 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀(10% 용액/톨루엔) 0.273 g(0.135 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 0.026 g(0.27 mmol) 및 건조 톨루엔 20 ml의 혼합물을 질소 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 13 시간 동안 교반하였다.

[0939] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0940] 청녹색 고체 0.280 g을 수득하였으며, 이는 수율 62%에 해당한다.

[0941] 분석 데이터:

[0942] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1675.0 (100%) [M^+].

[0943] 단계 (b):

[0944] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-[비스(4-(메톡시)페닐)아미노터릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.195 g(0.12 mmol) 및 2-메틸-2-부탄을 36 ml의 혼합물을 60°C로 가열하였다. 0.5 시간 후, 수산화칼륨 0.213 g(3.60 mmol) 및 불화칼륨 0.209 g(3.60 mmol)의 혼합물을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을

온건한 환류(약 118°C)로 가열하고, 상기 온도에서 13 시간 동안 교반하였다.

[0945] 40°C로 냉각시키고, 50 중량% 아세트산으로 산성화시키며, 40°C에서 한 시간 동안 추가 교반한 후, 반응 혼합물을 물에 침전시키고, 여과시키며, 물/메탄올로 세척하고, 잔류물을 물에 재현탁시키며, 50% 아세트산으로 산성화시키고, 환류에서 2 시간 동안 비등시키며, 여과시키고, 고온의 물로 세척하며, 건조시켰다. 이후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄/아세트산 혼합물(95:5)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다. 이어서, 생성물을 중화시켰다.

[0946] 녹청색 고체 형태로 (I21) 0.018 g을 수득하였으며, 이는 수율 10%에 해당한다.

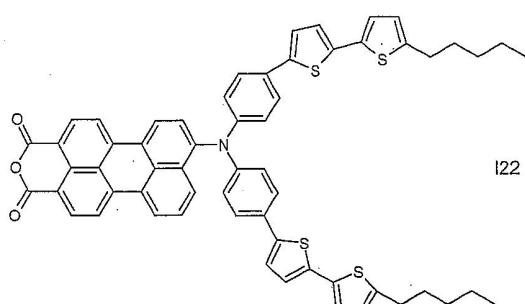
[0947] (I21)의 분석 데이터:

[0948] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 682 \text{ nm}$;

[0949] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1515.7 (100%) [M^+].

[0950] (I11)의 분석 데이터:

[0951] 실시예 22



[0952]

[0953] 상기 릴렌 유도체 (I22)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 비스-[4-(5'-헥실-[2,2']비티오페닐-5-일)페닐]아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I11)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0954] 단계 (a):

[0955] 베크왈드 반응(Buchwald reaction)(일반)

[0956] 건조 톨루엔 중 9-브로모페릴렌 유도체(1 eq.), 아민(1.1~1.5 eq.), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0)(2 mol%), 트리스(tert-부틸)포스핀(3 mol%) 및 나트륨 tert-부톡시드(1.5 eq.)의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 1 일 동안 교반하였다.

[0957] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0958] 녹색 고체 형태로 페릴렌아민 유도체 450 mg을 수득하였으며, 이는 수율 55%에 해당한다.

[0959] 단계 (b):

[0960] 가수 분해(일반)

[0961] 페릴렌모노이미드(단계 (a)의 생성물), 수산화칼륨(300~500 eq.) 및 이소프로판올의 혼합물을 환류 온도(약 82°C)로 16 시간 동안 가열하였다.

[0962] 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 아세트산에 첨가하고, 40°C로 가열하며, 상기 온도에서 4 시간 동안 교반하였다. 아세트산을 중류시키고, 생성물을 물에 의해 중성으로 세척하며, 건조시키고, 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0963] (I22)은 칼럼 크로마토그래피 처리하지 않았으며, 생성물을 대신 THF에 용해시키고, 에탄올에서 2회 침전시켰다.

[0964] 청색 고체 형태로 (I22) 150 mg을 수득하였으며, 이는 수율 45%에 해당한다.

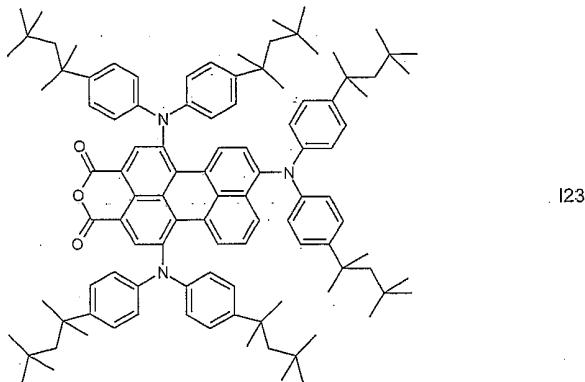
[0965] 분석 테이타:

[0966] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 398$ (40 400), 602 (14 900) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0967] MS (FD): m/z (상대 강도) = 985.2 (100%) [M^+].

[0968] 단계 (b):

[0969] 실시예 23



[0970]

[0971] 상기 릴렌 유도체 (I23)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행 시켜 먼저 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 브롬 교환으로 트리스아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I23)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[0972] 단계 (a):

[0973] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.8 g(1.1 mmol), 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민 2.6 g(6.6 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 160 mg(0.14 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 40 mg(0.16 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 160 mg(0.18 mmol) 및 건조 톨루엔 100 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 2 일 동안 교반하였다.

[0974] 용매를 중류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0975] 청색 고체 형태로 페릴렌이미드 0.20 mg을 수득하였으며, 이는 수율 10%에 해당한다.

[0976] 분석 테이타:

[0977] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 681$ (19 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0978] 단계 (b):

[0979] 실시예 22(단계 b)와 동일한 가수 분해.

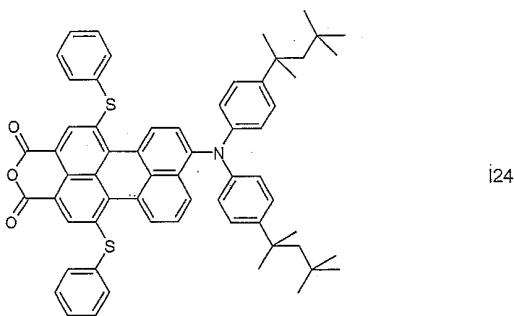
[0980] 보라색 고체 형태로 (I23) 20 mg을 수득하였으며, 이는 수율 10%에 해당한다.

[0981] (I23)의 분석 테이타:

[0982] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 698$ (13 000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0983] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1494.1 (100%) [M^+].

[0984] 실시예 24



[0985]

[0986] 상기 릴렌 유도체 (I24)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행 시켜 먼저 티오페놀과의 브롬 교환으로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-티오페닐]-9-브로모-페릴렌-3,4-디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 추가 브롬 교환 처리하여 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-t-옥틸페닐)아미노-1,6-디티오페닐페릴렌-3,4-디카르복스이미드를 생성하고(단계 b), 이후 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I24)로 가수 분해시킴(단계 c)으로써 제조하였다.

단계 (a):

[0988] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 1.0 g(1.99 mmol), 티오페놀 0.229 g(1.39 mmol) 및 수산화칼륨 0.256 g(2.78 mmol) 및 NMP 80 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 3 시간 동안 교반하였다.

[0989] 냉각 후, 생성물을 25 중량% 염산에 첨가하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시키고, 염화메틸렌 용리액으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0990] 적색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-티오페닐]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 600 mg을 수득하였으며, 이는 수율 56%에 해당한다.

단계 (b):

[0992] 실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크왈드

[0993] 용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[0994] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-t-옥틸페닐)아미노-1,6-디티오페닐-페릴렌-3,4-디카르복스이미드 350 mg을 수득하였으며, 이는 수율 84%에 해당한다.

분석 데이터:

[0996] UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 606 (13 898), 462 (7690) ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0997] MS (FD): m/z (상대 강도) = 929.5

단계 (c):

[0999] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1000] 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상의 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

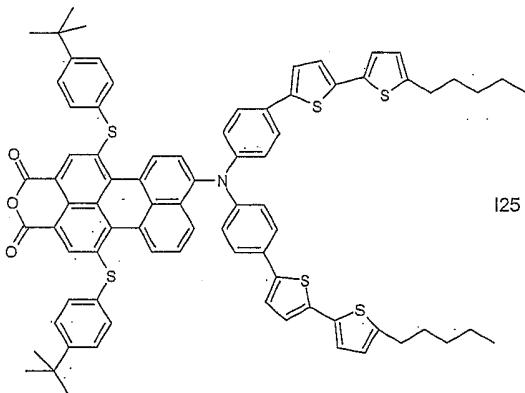
[1001] 청색 고체 형태로 (I24) 150 mg을 수득하였으며, 이는 수율 59%에 해당한다.

분석 데이터:

[1003] UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{\max} (ϵ) = 620 (22 800), 462 (13 700) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[1004] MS (FD): m/z (상대 강도) = 929.5 (100%) [M^+].

[1005] 실시예 25



[1006]

[1007]

상기 릴렌 유도체 (I25)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행 시켜 먼저 tert-부틸티오페놀과의 브롬 교환으로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-p-tert-부틸-티오페닐]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 비스[4-(5'-헥실-[2,2']비티오페닐-5-일)페닐]아민 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-디-p-tert-부틸티오페닐-9-비스[4-(5'-헥실-[2,2']비티오페닐-5-일)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드와의 추가 브롬 교환 처리하고(단계 b), 이후 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I25)로 가수 분해시킴(단계 c)으로써 제조하였다.

[1008]

단계 (a):

[1009]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 5.0 g(6.96 mmol), tert-부틸티오페놀 1.16 g(6.96 mmol) 및 수산화칼륨 0.96 g(6.99 mmol) 및 NMP 80 ml의 혼합물을 50°C로 가열하고, 상기 온도에서 1.5 시간 동안 교반하였다. 이후, 추가로 tert-부틸티오페놀 0.58 g(3.48 mmol) 및 수산화칼륨 0.48 g(3.48 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 상기 온도에서 추가 1.5 시간 동안 교반하였다.

[1010]

냉각시킨 후, 생성물을 25 중량% 염산에 첨가하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다. 적색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-p-tert-부틸티오페닐]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 3.0 g을 수득하였으며, 이는 수율 48%에 해당한다.

[1011]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 888.6 (100%) [M⁺].

[1012]

단계 (b):

[1013]

실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크왈드

[1014]

용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1015]

녹색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-디-p-tert-부틸티오페닐-9-비스[4-(5'-헥실-[2,2']비티오페닐-5-일)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 500 mg을 수득하였으며, 이는 수율 75%에 해당한다.

[1016]

단계 (c):

[1017]

실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1018]

용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1019]

청색 고체 형태로 (I25) 200 mg을 수득하였으며, 이는 수율 57%에 해당한다.

[1020]

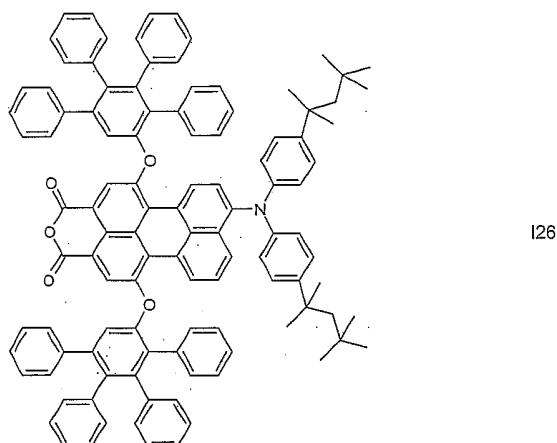
분석 데이터:

[1021]

UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{\max} (ϵ) = 602 (19 200) nm ($M^{-1} cm^{-1}$);

[1022] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1316.3 (100%) [M⁺].

[1023] 실시예 26



[1024]

[1025] 상기 릴렌 유도체 (I26)를 (I25)에서와 유사한 조건 하에서 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 제조하였다. 테트라페닐페닐-치환된 페릴렌 유도체의 제조 방법에 대한 설명은 문현[Qu et al, Chem.Eur.J. 2004, 10, 528-537]에서 확인할 수 있다.

[1026] 단계 (a):

[1027] 실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크월드

[1028] 용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

청색	고체	형태로
N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-tert-옥틸페닐)아미노-1,6-디(2,3,4,5-테트라페닐페녹시)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 500 mg을 수들하였으며, 이는 수율 80%에 해당한다.		

[1029] 분석 데이터:

[1031] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1656.5 (100%) [M⁺].

[1032] 단계 (b):

[1033] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

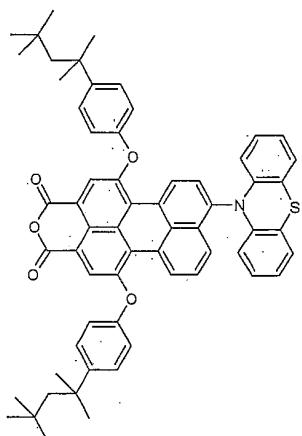
[1034] 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1035] 청색 고체 형태로 (I26) 120 mg을 수득하였으며, 이는 수율 66%에 해당한다.

[1036] (I26)의 분석 데이터:

[1037] UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} = 603, 486 nm.

[1038] 실시예 27



[1039]

127

상기 릴렌 유도체 (I27)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 페노티아진과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I27)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1041]

단계 (a):

실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크 월드

용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

갈색 고체 형태로 (2,6-디이소프로필페닐)-9-페노티아진-1,6-디(p-tert-옥틸페녹시)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 330 mg을 수득하였으며, 이는 수율 95%에 해당한다.

[1045]

분석 데이터:

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 516 (24\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1047]

단계 (b):

실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1050]

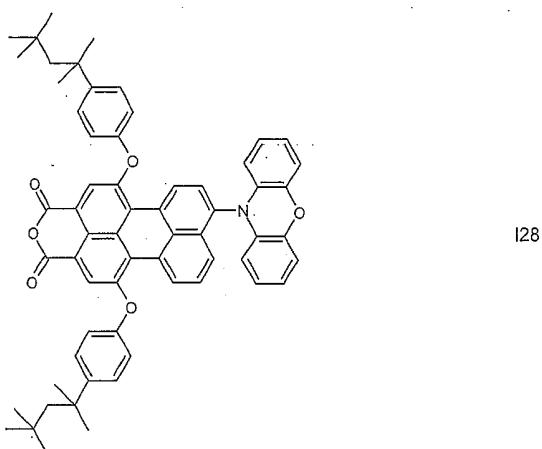
갈색 고체 형태로 (I27) 40 mg을 수득하였으며, 이는 수율 15%에 해당한다.

[1051]

분석 데이터:

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 518 (22\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1053] 실시예 28



[1054]

[1055]

상기 릴렌 유도체 (I28)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 페녹사진과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I28)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1056]

단계 (a):

[1057]

실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크왈드

[1058]

용매를 증류시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1059]

갈색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-페녹사진-1,6-디(p-tert-옥틸페녹시)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 300 mg을 수득하였으며, 이는 수율 90%에 해당한다.

[1060]

분석 데이터:

[1061]

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 513 (24\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$;

[1062]

단계 (b):

[1063]

실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1064]

용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1065]

갈색 고체 형태로 (I28) 50 mg을 수득하였으며, 이는 수율 20%에 해당한다.

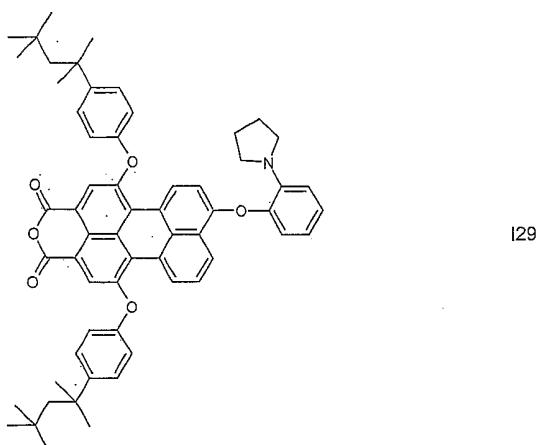
[1066]

분석 데이터:

[1067]

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 514 (14\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$;

[1068] 실시예 29



[1069]

[1070]

상기 릴렌 유도체 (I29)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 o-페롤리도노페놀과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I29)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1071]

단계 (a):

[1072]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.3 g(0.31 mmol), o-페롤리디노페놀 0.076 g(0.46 mmol) 및 수산화칼륨 0.043 g(0.31 mmol) 및 NMP 80 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 12 시간 동안 교반하였다.

[1073]

냉각시킨 후, 생성물을 25 중량% 염산에 첨가하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:2)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1074]

적색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-9-(p-페롤리디노)페녹시페릴렌-3,4-디카르복스이미드 150 mg을 수득하였으며, 이는 수율 92%에 해당한다.

[1075]

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 541 \text{ nm}$.

단계 (b):

[1077] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

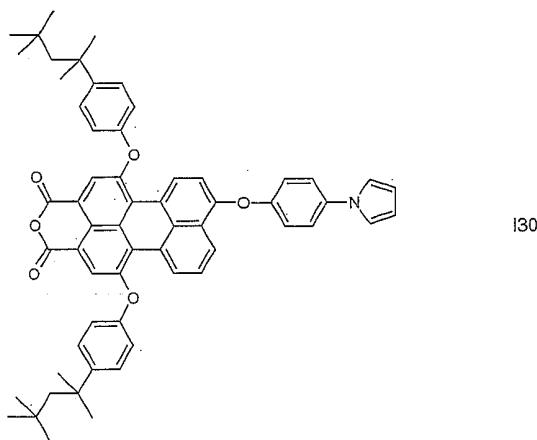
[1078] 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:2)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1079] 보라색 고체 형태로 (I29) 35 mg을 수득하였으며, 이는 수율 20%에 해당한다.

[1080] 분석 데이터:

[1081] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 548 \text{ nm}$;[1082] MS (FD): m/z (상대 강도) = 892.4 (100%) [M^+].

[1083] 실시예 30



[1084]

[1085] 상기 릴렌 유도체 (I30)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 p-페롤릴페놀과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I30)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1086] 단계 (a):

[1087] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.3 g(0.31 mmol), o-페롤리디노페놀 0.074 g(0.46 mmol) 및 수산화칼륨 0.070 g(0.46 mmol) 및 NMP 80 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 12 시간 동안 교반하였다.

[1088] 냉각시킨 후, 생성물을 25 중량% 염산에 첨가하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:2)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1089] 적색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-9-(p-페롤릴)페녹시페릴렌-3,4-디카르복스이미드 300 mg을 수득하였으며, 이는 수율 92%에 해당한다.

[1090] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 536, 415 \text{ nm}$.

[1091] 단계 (b):

[1092] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1093] 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:2)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

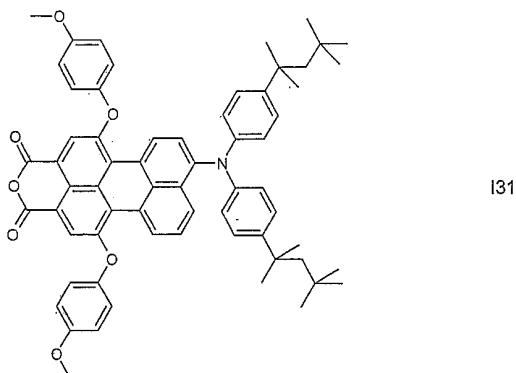
[1094] 보라색 고체 형태로 (I30) 50 mg을 수득하였으며, 이는 수율 15%에 해당한다.

[1095] 분석 데이터:

[1096] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 536$;

[1097] MS (FD): m/z (상대 강도) = 866.6 (100%) [M^+].

[1098] 실시예 31



[1099]

[1100] 상기 릴렌 유도체 (I31)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행 시켜 먼저 4-메톡시페놀과의 브롬 교환으로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 추가 브롬 교환으로 아민 유도체로 전환시키고(단계 b), 이어서 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I31)로 가수 분해시킴(단계 c)으로써 제조하였다.

[1101] 단계 (a):

[1102] 페녹시화 반응(일반)

[1103] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 (1 eq.), 페놀 유도체 (1 eq.), 수산화칼륨 (1 eq.)의 혼합물을 NMP에 용해시키고, 80°C로 가열하며, 상기 온도에서 1.5 시간 동안 교반하였다. 이 후, 추가 페놀 유도체 (1 eq.) 및 수산화칼륨 (1 eq.)을 첨가하고, 상기 혼합물을 상기 온도에서 추가 2 시간 동안 교반하였다.

[1104] 냉각시킨 후, 생성물을 25 중량% 염산에 첨가하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시키고, 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1105] 적색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-디페녹시-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 640 mg을 수득하였으며, 이는 수율 55%에 해당한다.

[1106] 단계 (b):

[1107] 실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크왈드

[1108] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1109] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-tert-옥틸페닐)아미노-1,6-디페녹시-페릴렌-3,4-디카르복스이미드 400 mg을 수득하였으며, 이는 수율 80%에 해당한다.

[1110] 단계 (c):

[1111] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1112] 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

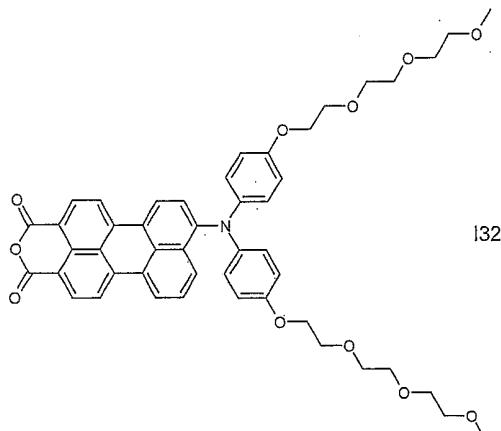
[1113] 청색 고체 형태로 (I31) 200 mg을 수득하였으며, 이는 수율 60%에 해당한다.

[1114] 분석 데이터:

[1115] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 602, 487 \text{ nm}$;

[1116] MS (FD): m/z (상대 강도) = 957.4 (100%) [M^+].

[1117] 실시예 32



[1118]

[1119]

상기 릴렌 유도체 (I32)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-메틸옥시페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 (실시예 49)로부터 진행시켜 먼저 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-히드록시페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), TEG-tosy와 반응시키고(단계 b), 이후 알칼리 조건 하에서 가수분해시켜 디카르복실산 무수물 (I32)를 생성함(단계 c)으로써 제조하였다.

[1120]

단계 (a):

[1121]

BBr_3 0.4 ml(4.2 mmol)를 0°C에서 디클로로메탄 50 ml 중 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-메틸옥시페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드의 용액에 첨가하였다. 3 시간 후, 물 50 ml를 첨가하고, 상을 분리하였다.

[1122]

용매를 증류시킨 후, 청색 고체(48 mg, 99%)로서 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-히드록시페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드를 단리시켰다.

[1123]

단계 (b):

[1124]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-히드록시페닐)-아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 480 mg(0.70 mmol), TEG-tosy 890 mg(2.8 mmol), 탄산칼륨 400 mg(2.8 mmol) 및 무수 툴루엔 0.45 100 ml의 혼합물을 90°C로 가열하고, 상기 온도에서 1 일 동안 방치하였다.

[1125]

수산화칼륨 및 tert-부탄을 500 ml를 환류 온도로 16 시간 동안 가열하였다.

[1126]

용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/아세톤 혼합물(10:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1127]

청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-트리에틸렌글리콜페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 440 mg을 수득하였고, 이는 수율 65%에 해당한다.

[1128]

분석 데이터:

[1129]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 974.4

[1130]

단계 (c):

[1131]

실시예 22 (단계 c)와 동일한 가수 분해

[1132]

용리액으로서 염화메틸렌/아세톤 혼합물(10:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1133]

청색 고체 형태로 (I32) 170 mg을 수득하였으며, 이는 수율 54%에 해당한다.

[1134]

분석 데이터:

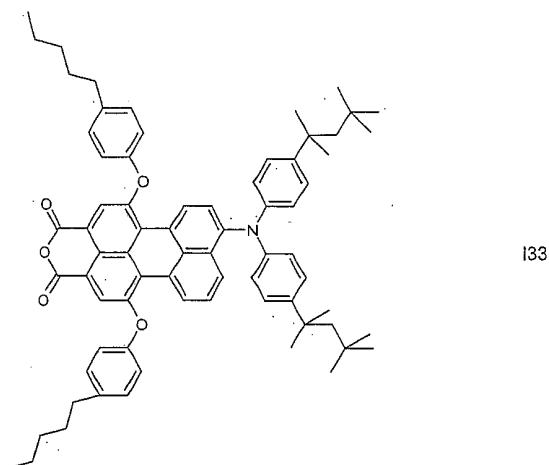
[1135]

UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 612, 466 nm;

[1136]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 813.3 (100%) [M^+].

[1137] 실시예 33



[1138]

상기 릴렌 유도체 (I33)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9-트리브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행 시켜 먼저 4-(n-펜틸)페놀과의 브롬 교환으로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 추가 브롬 교환으로 아민 유도체로 전환시키고(단계 b), 이후 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I33)로 가수 분해시킴(단계 c)으로써 제조하였다.

[1140] 단계 (a):

[1141] 실시예 31과 동일한 폐녹시화

[1142] 용리액으로서 염화메틸렌/펜탄 혼합물(1:2)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1143] 적색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[4-(n-펜틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 800 mg을 수득하였으며, 이는 수율 45%에 해당한다.

[1144] 단계 (b):

[1145] 실시예 22 (단계 a)와 동일한 베크왈드

[1146] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1147] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(비스-p-tert-옥틸페닐)아미노-1,6-디(p-n-펜틸페녹시)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 500 mg을 수득하였으며, 이는 수율 70%에 해당한다.

[1148] 단계 (c):

[1149] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

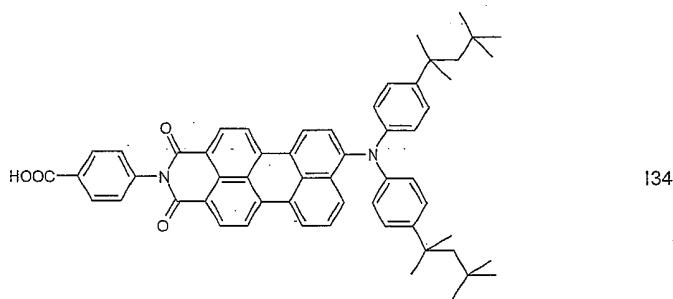
[1150] 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1151] 청색 고체 형태로 (I33) 150 mg을 수득하였으며, 이는 수율 50%에 해당한다.

[1152] 분석 데이터:

[1153] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 603, 486 \text{ nm}$;[1154] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1040.5 (100%) [M^+].

[1155] 실시예 34



[1156]

[1157] 무수 아세트산아연 0.05 g(0.28 mmol) 및 4-아미노벤조산 0.16 g(1.1 mmol)을 질소 하에서, 먼저 질소 충전된 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드(실시예 7) 0.20 g(0.28 mmol) 및 무수 N-메틸파롤리돈 10 ml의 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 160°C로 가열하고, 상기 온도에서 48 시간 동안 교반하였다.

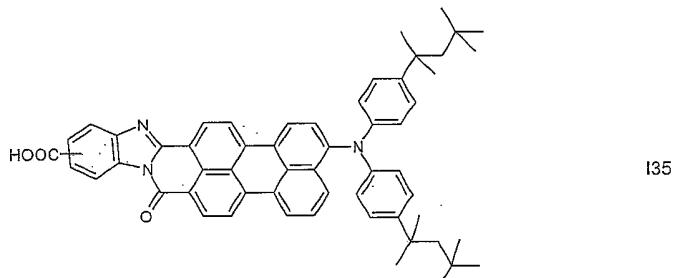
[1158] 실온으로 냉각시킨 후, 생성물을 물에 첨가하고, 여과시키고, 물로 세척하며, 건조시켰다. 이를 용액으로서 아세톤/메탄올 혼합물(1:1), 이후 순수 메탄올로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1159] 청색 고체 0.038 g을 수득하였으며, 이는 수율 16%에 해당한다.

[1160] (I34)의 분석 데이터:

[1161] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 640, 595 \text{ nm}$.

[1162] 실시예 35



[1163]

[1164] 상기 릴렌 유도체 (I35)는 각각 페닐렌 고리 상의 3번 및 4번 위치에서 카르복실기를 갖는 2개의 이성질체들의 혼합물이다.

[1165] 슬랭크 판에 질소 하에서 먼저 퀴놀린 6 ml 중 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드(실시예 7) 0.10 g(0.14 mmol)의 용액을 투입한 후, 마찬가지로 질소 하에서 3,4-디아미노벤조산 0.060 g(0.42 mmol) 및 무수 아세트산아연 0.02 g을 연속 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 질소 하에서 220°C로 가열하고, 상기 온도에서 형성된 물을 제거하면서 4 시간 동안 방치하였다.

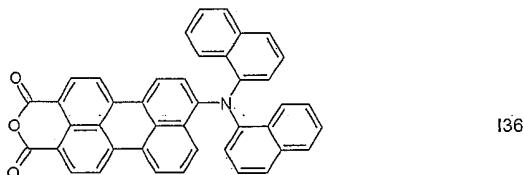
[1166] 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 6 중량% 염산 100 ml의 혼합물에 첨가하고, 약 12 시간 동안 교반하였다. 상기 방법으로 침전된 생성물을 여과시키고, 고온의 물로 세척하며, 감압 하의 70°C에서 건조시켰다.

[1167] 청색 고체 형태로 (I35) 0.11 g을 수득하였으며, 이는 수율 95%에 해당한다.

[1168] 이성질체 혼합물 (I35)의 분석 데이터:

[1169] UV-Vis (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 606 (12\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1170] 실시예 36



[1171]

[1172] 상기 릴렌 유도체 (I36)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 N,N-디(나프트-1-일)아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I36)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1173]

단계 (a):

[1174] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), N,N-디(나프트-1-일)아민 0.38 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80 °C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1175]

용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/헥산 혼합물(10:1)로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1176]

보라색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-N,N-디(나프트-1-일)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.21 g을 수득하였으며, 이는 수율 32%에 해당한다.

[1177]

분석 데이터:

[1178] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$;

[1179] MS (FD): m/z (상대 강도) = 784.3 (100%) [M^+].

[1180]

단계 (b):

[1181] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-N,N-디(나프트-1-일)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 200 mg(0.27 mmol), 수산화칼륨 0.45 g(8.0 mmol) 및 tert-부탄을 15 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1182]

40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1183]

보라색 고체 형태로 (I36) 30 mg을 수득하였으며, 이는 수율 19%에 해당한다.

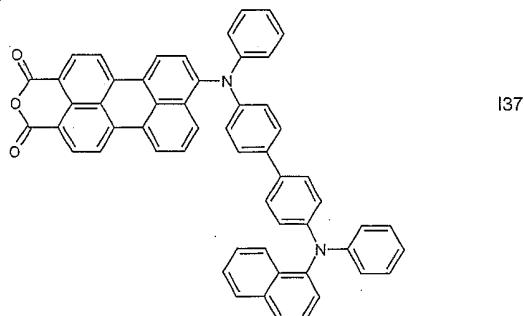
[1184]

(I36)의 분석 데이터:

[1185] UV-Vis (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ) = 447 (21 000) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$);

[1186] MS (FD): m/z (상대 강도) = 589.1 (100%) [M^+].

[1187] 실시예 37



[1188]

[1189]

상기 릴렌 유도체 (I37)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 N,N-디페닐-N'-나프트-1-일벤지딘과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I37)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1190] 단계 (a):

[1191]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), N,N,N'-트리페닐-p-페닐렌디아민 0.62 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 질소 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1192]

용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1193]

청색 고체 형태로 아민-치환된 페릴렌 0.650 g을 수득하였으며, 이는 수율 79%에 해당한다.

[1194] 분석 데이터:

[1195]

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 573 \text{ nm}$;

[1196]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 941.3 (100%) [M^+].

[1197] 단계 (b):

[1198]

페릴렌아민 유도체(단계 (a)) 650 mg, 수산화칼륨 1.2 g(21.0 mmol) 및 tert-부탄을 15 ml를 환류 온도로 16 시간 동안 가열하였다.

[1199]

40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 디클로로메탄과 혼들어 추출하고, 회전 증발시켜 농축하며, 건조시키고, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1200]

청색 고체 형태로 (I37) 310 mg을 수득하였으며, 이는 수율 54%에 해당한다.

[1201] (I37)의 분석 데이터:

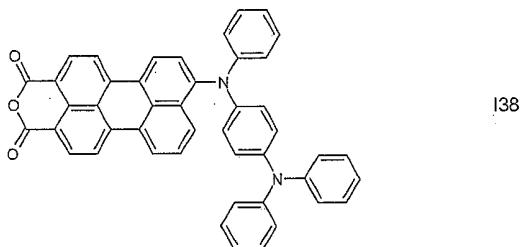
[1202]

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 593 (24\,000) \text{ nm}$;

[1203]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 782.0 (100%) [M^+].

[1204] 실시예 38



[1205]

[1206] 상기 틸렌 유도체 (I38)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 N,N,N'-트리페닐-p-페닐렌디아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I38)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1207] 단계 (a):

[1208] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), N,N,N'-트리페닐-p-페닐렌디아민 0.46 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 질소 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1209] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 클로로포름으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1210] 보라색 고체 형태로 아민-치환된 페릴렌 0.285 g을 수득하였으며, 이는 수율 39%에 해당한다.

[1211] 분석 데이터:

[1212] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 598 \text{ nm}$;

[1213] MS (FD): m/z (상대 강도) = 815.3 (100%) [M^+].

[1214] 단계 (b):

[1215] 페릴렌아민 유도체(단계 (a)) 450 mg(0.55 mmol), 수산화칼륨 0.93 g(17.0 mol) 및 tert-부탄올 15 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1216] 40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

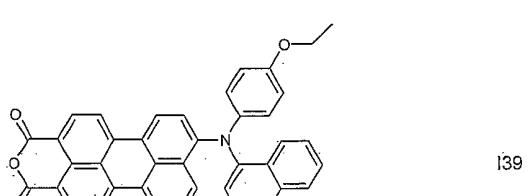
[1217] 청색 고체 형태로 (I38) 72 mg을 수득하였으며, 이는 수율 20%에 해당한다.

[1218] (I38)의 분석 데이터:

[1219] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 568 \text{ nm} (25\,000)$

[1220] MS (FD): m/z (상대 강도) = 656.1 (100%) [M^+].

[1221] 실시예 39



[1222]

[1223] 상기 릴렌 유도체 (I39)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로 부터 진행시켜 먼저 N-(4-에톡시페닐)-1-나프틸아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I39)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1224] 단계 (a):

[1225] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), N-(4-에톡시페닐)-1-나프틸아민 0.40 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 5 시간 동안 교반하였다.

[1226] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1227] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-N-(4-에톡시페닐)-1-나프틸아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.13 g을 수득하였으며, 이는 수율 20%에 해당한다.

[1228] 분석 데이터:

[1229] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$;

[1230] MS (FD): m/z (상대 강도) = 742.3 (100%) [M^+].

[1231] 단계 (b):

[1232] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(N-(4-에톡시페닐)-1-나프틸아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 120 mg(0.16 mmol), 수산화칼륨 0.27 g(4.9 mmol) 및 tert-부탄을 10 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1233] 40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

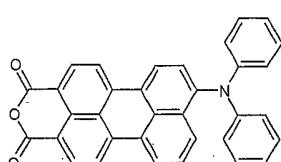
[1234] 청색 고체 형태로 (I39) 20 mg을 수득하였으며, 이는 수율 22%에 해당한다.

[1235] (I39)의 분석 데이터:

[1236] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 457 (21\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1237] MS (FD): m/z (상대 강도) = 583.3 (100%) [M^+].

[1238] 실시예 40



I40

[1239]

[1240] 상기 릴렌 유도체 (I40)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 디페닐아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I40)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1241] 단계 (a):

[1242] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), 디페닐아민 0.20 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루エン 10 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1243] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1244] 보라색 고체 형태로 아민-치환된 페릴렌 0.48 g을 수득하였으며, 이는 수율 83%에 해당한다.

[1245] 분석 데이터:

[1246] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 557 \text{ nm}$;

[1247] MS (FD): m/z (상대 강도) = 648.2 (100%) [M^+].

[1248] 단계 (b):

[1249] 페릴렌아민(단계 (a)) 450 mg(0.70 mmol), 수산화칼륨 1.2 g(21.0 mmol) 및 tert-부탄올 10 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1250] 40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

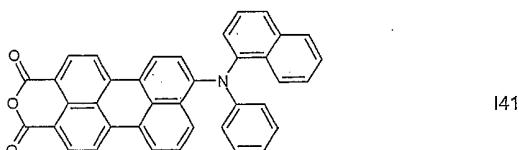
[1251] 청색 고체 형태로 (I40) 60 mg을 수득하였으며, 이는 수율 18%에 해당한다.

[1252] (I40)의 분석 데이터:

[1253] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 445 (21\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1254] MS (FD): m/z (상대 강도) = 489.0 (100%) [M^+].

[1255] 실시예 41



[1256]

[1257] 상기 틸렌 유도체 (I41)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 N-페닐-1-나프틸아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I41)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1258] 단계 (a):

[1259] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), N-페닐-1-나프틸아민 0.30 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80 °C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1260] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1261] 보라색 고체 형태로 아민-치환된 페릴렌 0.39 g을 수득하였으며, 이는 수율 62%에 해당한다.

[1262] 분석 데이터:

[1263] MS (FD): m/z (상대 강도) = 698.2 (100%) [M^+].

[1264] 단계 (b):

[1265] 페릴렌아민 유도체(단계 (a)) 350 mg(0.50 mmol), 수산화칼륨 0.84 g(15.0 mol) 및 tert-부탄올 20 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1266] 40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

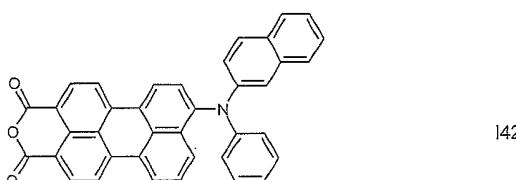
[1267] 청보라색 고체 형태로 (I41) 79 mg을 수득하였으며, 이는 수율 30%에 해당한다.

[1268] (I41)의 분석 데이터:

[1269] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 569 \text{ (21 000) nm (M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1270] MS (FD): m/z (상대 강도) = 539.0 (100%) [M^+].

[1271] 실시예 42



[1272]

[1273] 상기 틸렌 유도체 (I42)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 N-페닐-2-나프틸아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I42)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1274] 단계 (a):

[1275] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), N-페닐-2-나프틸아민 0.30 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 20 mg(0.018 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 90 mg(0.045 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 130 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 10 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80 °C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1276]

용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 클로로포름으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1277]

청보라색 고체 형태로 아민-치환된 페릴렌 0.41 g을 수득하였으며, 이는 수율 65%에 해당한다.

[1278] 분석 데이터:

[1279] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 561 \text{ nm}$;

[1280] MS (FD): m/z (상대 강도) = 698.2 (100%) [M^+].

[1281] 단계 (b):

[1282]

페릴렌아민 유도체(단계 (a)) 350 mg(0.50 mmol), 수산화칼륨 0.84 g(15.0 mol) 및 tert-부탄올 20 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1283]

40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1284]

청보라색 고체 형태로 (I42) 120 mg을 수득하였으며, 이는 수율 44%에 해당한다.

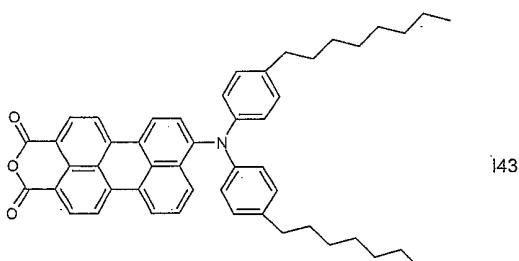
[1285] (I42)의 분석 데이터:

[1286] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 576 \text{ (21 000) nm (M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1287]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 539.1 (100%) [M^+].

[1288] 실시예 43



[1289]

상기 릴렌 유도체 (I43)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 비스[(4-tert-옥틸)페닐]아민과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I43)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1291]

단계 (a):

[1292] 실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크왈드

용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1294]

보라색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-비스(4-옥틸페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 700 mg을 수득하였으며, 이는 수율 90%에 해당한다.

[1295]

분석 데이터:

[1296] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 582$ (33 200) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$);

[1297] MS (FD): m/z (상대 강도) = 873.9 (100%) [M^+].

[1298]

단계 (b):

[1299] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1300] 용리액으로서 톨루엔으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1301]

보라색 고체 형태로 (I43) 350 mg을 수득하였으며, 이는 수율 72%에 해당한다.

[1302]

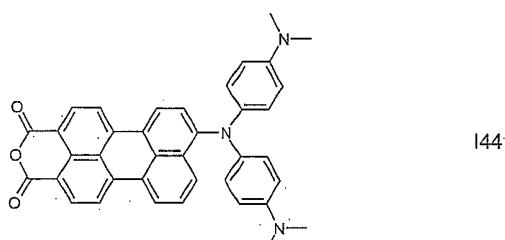
분석 데이터:

[1303] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 596$ (16 000) nm ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$);

[1304] MS (FD): m/z (상대 강도) = 713.4 (100%) [M^+].

[1305]

실시예 44



[1306]

상기 릴렌 유도체 (I44)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 빈드쉐들러의 그린(Bindschedler's Green)과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I44)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1308]

단계 (a):

[1309]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), 빈드쉐들러의 그린 0.34 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) 40 mg(0.045 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 0.45 ml(0.45 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 120 mg(1.3 mmol) 및 건조 톨루엔 30 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1310]

용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/에탄올 혼합물(50:1)으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1311]

녹색 고체 형태로 페릴렌아민 유도체 0.35 g을 수득하였으며, 이는 수율 53%에 해당한다.

[1312]

분석 데이터:

[1313]

UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 667 \text{ nm}$;

[1314]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 734.2 (100%) [M^+].

[1315]

단계 (b):

[1316]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-tert-옥틸)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드

[1317]

N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-비스메틸아미노)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 330 mg(0.45 mmol), 수산화칼륨 0.76 g(13.5 mmol) 및 tert-부탄올 50 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1318]

70°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 혼합물을 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 상기 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 50:1 염화메틸렌/에탄올로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1319]

청색 고체 형태로 (I44) 30 mg을 수득하였으며, 이는 수율 11%에 해당한다.

[1320]

(I44)의 분석 데이터:

[1321]

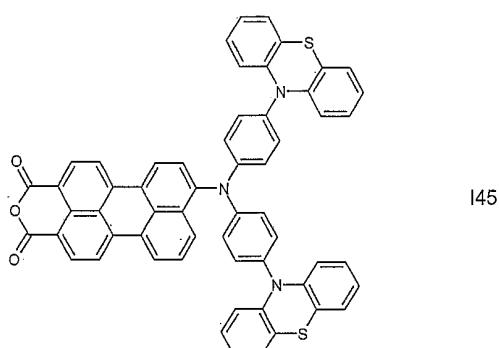
UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 689 (21\,000) \text{ nm (M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1322]

MS (FD): m/z (상대 강도) = 575.1 (100%) [M^+].

[1323]

실시예 45



[1324]

상기 틸렌 유도체 (I45)를 N-(2,6-디이소프로필-페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 비스(4-페노티아지닐)페닐)아민과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I45)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1326]

단계 (a):

실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크월드

[1328] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1329] 보라색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-비스-(페노티아지닐페닐)아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 1.2 g을 수득하였으며, 이는 수율 81%에 해당한다.

[1330] 분석 데이터:

[1331] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 544 \text{ nm}$;

[1332] MS (FD): m/z (상대 강도) = 1045.3 (100%) [M^+].

[1333] 단계 (b):

[1334] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1335] 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

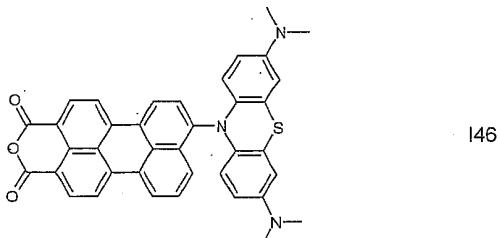
[1336] 보라색 고체 형태로 (I45) 400 mg을 수득하였으며, 이는 수율 59%에 해당한다.

[1337] 분석 데이터:

[1338] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 556 (6,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$;

[1339] MS (FD): m/z (상대 강도) = 884.5 (100%) [M^+].

[1340] 실시예 46



[1341]

[1342] 상기 릴렌 유도체 (I46)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 3,7-비스(디메틸아미노)페노티아진과의 브롬 교환(먼저 (3,7-비스(디메틸아미노)페노티아진-10-일)페닐메탄온의 탈보호 후)으로 페노티아진-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서, 디카르복실산 무수물 (I46)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1343] 단계 (a):

[1344] (3,7-비스(디메틸아미노)페노티아진-10-일)페닐메탄온(1.5 g, 3.8 mmol), 수산화나트륨(310 mg, 3.8 mmol), THF(5 ml) 및 메탄올(15 ml)의 혼합물을 12 시간 동안 환류 온도로 가열하였다. 냉각 시작 후에, 용매를 아르곤으로 제거하였다.

[1345] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 1.5 g(3.1 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 0.123 g(0.13 mmol), 트리스(tert-부틸)포스핀 27 mg(0.13 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 12 mg(0.13 mmol) 및 건조 툴루엔 100 ml의 혼합물을 아르곤 하에서 이에 첨가하고, 80°C로 가열하며, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1346] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 염화메틸렌/메탄올 혼합물(20:1)으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1347] 갈색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(3,7-비스(디메틸아미노)페노티아진-10-일)-페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.500 g을 수득하였으며, 이는 수율 17%에 해당한다.

[1348] 분석 데이터:

[1349] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 510, 486 \text{ nm}$;

[1350] MS (FD): m/z (상대 강도) = 765.0 (100%) [M^+].

[1351] 단계 (b):

[1352] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

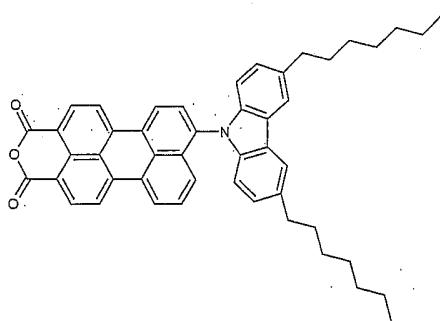
[1353] 용리액으로서 염화메틸렌/메탄올 혼합물(20:1)로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1354] 갈색 고체 형태로 (I46) 200 mg을 수득하였으며, 이는 수율 72%에 해당한다.

[1355] 분석 데이터:

[1356] MS (FD): m/z (상대 강도) = 606.0 (100%) [M^+].

[1357] 실시예 47



[1358]

[1359] 상기 릴렌 유도체 (I47)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6-비스[(4-tert-옥틸)페녹시]-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 3,6-비스헵틸카르바졸과의 브롬 교환으로 치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I47)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1360] 단계 (a):

[1361] 실시예 22 (단계 a)와 동일한 버크왈드

[1362] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1363] 보라색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-(3,6-디헵틸카르바졸-9-일)페릴렌-3,4-디카르복스이미드 400 mg을 수득하였으며, 이는 수율 85%에 해당한다.

[1364] 분석 데이터:

[1365] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 514 \text{ nm}$

[1366] 단계 (b):

[1367] 실시예 22 (단계 b)와 동일한 가수 분해

[1368] 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 젤 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

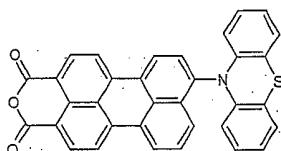
[1369] 보라색 고체 형태로 (I46) 80 mg을 수득하였으며, 이는 수율 49%에 해당한다.

[1370] 분석 데이터:

[1371] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 596 (16\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$;

[1372] MS (FD): m/z (상대 강도) = 713.4 (100%) [M^+].

[1373] 실시예 48



I48

[1374]

[1375] 상기 릴렌 유도체 (I48)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 폐노티아진과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I48)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1376] 단계 (a):

[1377] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.50 g(0.89 mmol), 폐노티아진 0.40 g(1.30 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 70 mg(0.08 mmol), BINAP 65 mg(0.9 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 340 mg(3.6 mmol) 및 건조 톨루엔 40 ml의 혼합물을 질소 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 3 일 동안 교반하였다.

[1378] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1379] 적색 고체로서 폐노티아지닐-치환된 폐릴렌 0.5 g을 수득하였으며, 이는 수율 41%에 해당한다.

[1380] 분석 데이터:

[1381] MS (FD): m/z (상대 강도) = 678.2 (100%) [M⁺].

[1382] 단계 (b):

[1383] 폐릴렌폐노티아진 유도체 500 mg(0.7 mmol), 수산화칼륨 2.0 g(35.0 mol) 및 tert-부탄올 20 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1384] 40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 상기 혼합물을 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

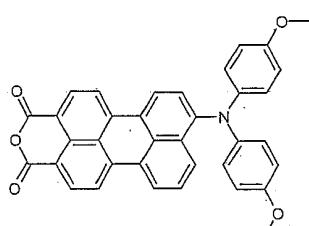
[1385] 적색 고체 형태로 (I48) 90 mg을 수득하였으며, 이는 수율 25%에 해당한다.

[1386] (I48)의 분석 데이터:

[1387] UV-Vis (CH₂Cl₂): λ_{max} (ϵ) = 432 (21 000) nm ($M^{-1} cm^{-1}$);

[1388] MS (FD): m/z (상대 강도) = 519.0 (100%) [M⁺].

[1389] 실시예 49



I49

[1390]

[1391] 상기 릴렌 유도체 (I49)를 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드로부터 진행시켜 먼저 4,4-디메톡시디페닐아민과의 브롬 교환으로 아미노-치환된 디카르복스이미드로 전환시킨 후(단계 a), 알칼리 조건 하에서 디카르복실산 무수물 (I49)로 가수 분해시킴(단계 b)으로써 제조하였다.

[1392] 단계 (a):

[1393] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-브로모페릴렌-3,4-디카르복스이미드 1.0 g(1.8 mmol), 4,4-디메톡시디페닐아민 0.8 g(3.6 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) 80 mg(0.08 mmol), BINAP 560 mg(0.9 mmol), 나트륨 tert-부톡시드 340 mg(3.6 mmol) 및 건조 톨루엔 40 ml의 혼합물을 질소 하에서 80°C로 가열하고, 상기 온도에서 16 시간 동안 교반하였다.

[1394] 용매를 증발시킨 후, 미정제 생성물을 용리액으로서 디클로로메탄으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1395] 청색 고체 형태로 N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-메톡시)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 0.2 g 을 수득하였으며, 이는 수율 15%에 해당한다.

[1396] 분석 데이터:

[1397] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 597 \text{ nm}$;

[1398] MS (FD): m/z (상대 강도) = 709.1 (100%) [M^+].

[1399] 단계 (b):

[1400] N-(2,6-디이소프로필페닐)-9-[비스(4-메톡시)페닐]아미노페릴렌-3,4-디카르복스이미드 150 mg(0.2 mmol), 수산화칼륨 0.65 g(10.0 mmol) 및 tert-부탄올 10 ml의 혼합물을 16 시간 동안 환류 온도로 가열하였다.

[1401] 40°C로 냉각시킨 후, 50 중량% 아세트산을 상기 혼합물에 첨가하고, 상기 온도에서 1 시간 동안 교반하였다. 생성물을 물에서 침전시키고, 여과시키며, 물에 의해 중성으로 세척하고, 건조시키며, 용리액으로서 염화메틸렌으로 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피 처리하였다.

[1402] 청색 고체 형태로 (I49) 25 mg을 수득하였으며, 이는 수율 23%에 해당한다.

[1403] (I49)의 분석 데이터:

[1404] UV-Vis (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} (\varepsilon) = 474 (21\,000) \text{ nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$;

[1405] MS (FD): m/z (상대 강도) = 549.1 (100%) [M^+].

[1406] II. 릴렌 유도체 (I)의 용도

[1407] 태양 전지의 염료 감응제로서 릴렌 유도체 (I)의 적합성을 시험하기 위해, 태양 전지를 하기와 같이 제조하였다.

[1408] 사용하는 기본 재료는 치수가 12 mm x 14 mm x 3 mm 또는 25 mm x 15 mm x 3 mm이고, 불소 도핑된 산화주석 (FTO)으로 코팅된 유리판(glass plaque)(Pilkington TEC 8)이며, 이는 유리 세정제, 아세톤 및 에탄올에 의해 각각 초음파조에서 15 분 동안 처리한 후, 에탄올에 저장하고, 사용 전 질소 스트림에서 건조시켰다.

[1409] 반대 전극을 생성하기 위해, 이소프로판을 중 H_2PtCl_6 의 5 mm 용액 20 μl 를 드릴홀을 갖는 FTO 유리판의 코팅면에 균일하게 분배시키고, 공기로 간단히 건조시키며, 380°C에서 30 분 동안 소성시킨 후, 무먼지 환경에서 저장하였다.

[1410] 작동 전극을 제조하기 위한 절차는 하기와 같다:

[1411] 직경 10 mm의 원형 홀을 접착 테입에 편침하였다. 이어서, 상기 접착 테입을 드릴홀이 없는 FTO 유리판의 코팅면에 템플레이트로서 접착 결합시켰다. 이어서, 독터 블레이드(doctor blade)를 1회 이상 사용하여 특정 반도체 금속 산화물로 주로 구성되는 페이스트를 도포하였다.

[1412] 접착 테입을 제거하고, 80°C에서 간단히 건조시킨 후, 금속 산화물 코팅된 유리판을 450°C에서 30 분 동안 소성시키고, 이어서 80°C로 냉각되도록 한 후, 유기 용매 중 특정 릴렌 유도체 (I)의 $5 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 용액에 1 ~24 시간 동안 투입하였다. 상기 용액으로부터 꺼낸 유리판을 해당 용매로 세척하고, 질소 스트림으로 건조시켰다.

- [1413] 작동 전극의 제조에 대한 추가 세부 내용은 실시예에서 확인할 수 있다.
- [1414] 이와 같이 이후에 상기 유리판을 50 μm 두께의 핫멜트 접착 필름(Surlyn[®] 1702; DuPont)로 실링하였다. 상기 2개 전극 사이의 중간 공간을 실시예에서 명시되는 특정 전해질로 드릴홀을 통해 충전하였다.
- [1415] 추가 핫멜트 접착 필름으로 상기 드릴홀을 실링한 후, 작동 전극과 반대 전극의 접착면을 전도성 은 락커(lacquer)로 코팅하고, 구리 접착 테입(3 m)으로 접착 결합시켰다.
- [1416] 이와 같이 제조된 전지는 활성면이 각각 0.32 cm^2 및 0.502 cm^2 였다.
- [1417] 이어서, 양자 효율(IPCE = 입사 광자의 전류 전화 효율(Incident Photon-to-current Conversion Efficiency))은 75 W 크세논 아크 램프(LOT-Oriel), 1/8 m 단색화장치(SpectraPro-2150i; Acton Research Corporation), 전 치 증폭기(transimpedance amplifier)(Aescusoft GmbH Automation) 및 락인 증폭기 7265(lock-in amplifier 7265)(신호 회복)으로 측정하였다.
- [1418] 상기 효율 η 를 측정하기 위해, 특정 전류/전압 특성치를 할로겐 램프장에 의한 방사선(Xenophot[®] 64629; Osram) 하에서 Source meter model 2400(Keithley Instruments Inc.)에 의해(실시예 1~3), 또는 선 시뮬레이터(sun simulator)로서 크세논 램프(300 W Xe Arc Lamp, LSN252, LOT Oriel Group)에 의해(실시예 4~5) 측정하였다.
- [1419] 하기 릴렌 유도체 (I)를 시험하였다:
- [1420] 염료 A: 실시예 2의 릴렌 유도체 (I2)
- [1421] 염료 B: 앞선 독일 특허 출원 10 2005 021 362.6의 실시예 8에 따라 제조한 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]터릴렌-3,4:11,12-테트라카르복실산 모노이미드 일무수물
- [1422] 염료 C: 앞선 독일 특허 출원 10 2005 021 362.6의 실시예 1에 따라 제조한 N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,11,16-테트라[(4-tert-옥틸)페녹시]쿼터릴렌-3,4:13,14-테트라카르복실산 모노이미드 일무수물
- [1423] 염료 D: 실시예 6의 릴렌 유도체 (I6)
- [1424] 염료 E: 실시예 7의 릴렌 유도체 (I7)
- [1425] 염료 F: 실시예 8의 릴렌 유도체 (I8)
- [1426] 염료 G: 실시예 9의 릴렌 유도체 (I9)
- [1427] 염료 H: 실시예 24의 릴렌 유도체 (I32)
- [1428] 염료 I: 실시예 34의 릴렌 유도체 (I34)
- [1429] 염료 J: 실시예 35의 릴렌 유도체 (I35)
- [1430] 비교를 위해, 구조가, 예를 들어 문헌[J. Chem. Phys. B 107, p. 13280–13285 (2003)]에 기술되어 있는 류테늄 착물 N-179(염료 V)를 시험하였다.
- [1431] 실시예 1
- [1432] 염료 B를 TiO_2 태양 전극에 사용하였다.
- [1433] 전지 및 출발 물질의 설명:
- [1434] 치수가 25 mm x 15 mm x 3 mm인 FTO 코팅된 유리판
- [1435] TiO_2 페이스트 Ti-Nanoxide HT(Solaronix SA)
- [1436] 소성($450^\circ\text{C}/30$ 분) 후 TiO_2 층 두께: 9 μm
- [1437] 톨루엔 중 염료 B의 500 mM 용액(80°C 에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간
- [1438] 전해질: 메톡시프로피오니트릴 중 0.5 M LiI, 0.25 M 테트라부틸암모늄 요오드화물 및 0.05 M I_2

[1439] 활성 면적: 0.502 cm^2

[1440] 비교를 위해, 염료 V를 TiO_2 태양 전기에 사용하였다. 파라미터는 달리 언급되지 않는 경우 전술한 파라미터와 동일하다.

[1441] 소성 후 TiO_2 층 두께: $17 \mu\text{m}$

[1442] 에탄올 중 염료 V의 0.5 mM 용액(80°C 에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간

[1443] 전해질: 아세토니트릴 중 0.5 M LiI , 0.6 M 테트라부틸암모늄 요오드화물, 0.05 M I_2 및 $0.5 \text{ M 4-tert-부틸페리딘}$

[1444] 태양 전지 둘 모두는 0.1 sun 하에서 조사하였다.

[1445] 전류/전압 곡선은 도 1에 예시하였다.

[1446] 측정된 효율 n 은 염료 B에 대해서는 2.25% 이고, 염료 V에 대해서는 5.06% 였다.

[1447] 실시예 2

[1448] 염료 B를 ZnO 태양 전지에 사용하였다.

[1449] 전지 및 출발 물질의 설명:

[1450] 치수가 $12 \text{ mm} \times 14 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 인 FTO 코팅된 유리판

[1451] 문헌[J. Phys. Chem. B 105, p. 5585-5587 (2001)]에 기술된 레시피에 따라 제조한 ZnO 페이스트

[1452] 소성($350^\circ\text{C}/30$ 분) 후 ZnO 층 두께: $0.9 \mu\text{m}$

[1453] N-메틸페닐리돈 중 염료 B의 0.5 mM 용액, 50°C 에서 투입 시간 14 시간

[1454] 전해질: 메톡시프로피오니트릴 중 0.6 M 테트라부틸암모늄 요오드화물 및 0.05 M I_2

[1455] 활성 면적: 0.32 cm^2

[1456] 태양 전지를 1 sun 하에서 조사하였다.

[1457] 측정된 전류/전압 곡선은 도 2에 도시하였다.

[1458] 측정된 효율 n 는 0.54% 였다.

[1459] 실시예 3

[1460] 염료 A, B 및 C를 각각 TiO_2 태양 전지에 사용하였다.

[1461] 전지 및 출발 물질의 설명:

[1462] 치수가 $25 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 인 FTO 코팅된 유리판

[1463] TiO_2 입도가 25 nm 인 TiO_2 페이스트(ECN)

[1464] 소성($450^\circ\text{C}/30$ 분) 후 TiO_2 층 두께: $4 \mu\text{m}$

[1465] 틀루엔 중 특정 염료의 0.5 mM 용액(80°C 에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간

[1466] 전해질: 메톡시프로피오니트릴 중 0.5 M LiI , 0.05 M I_2 및 $0.5 \text{ M 4-tert-부틸페리딘}$

[1467] 활성 면적: 0.502 cm^2

[1468] 비교를 위해, 염료 V를 TiO_2 태양 전지에 사용하였다. 파라미터는 달리 언급하지 않는 경우 전술한 파라미터와 동일하였다.

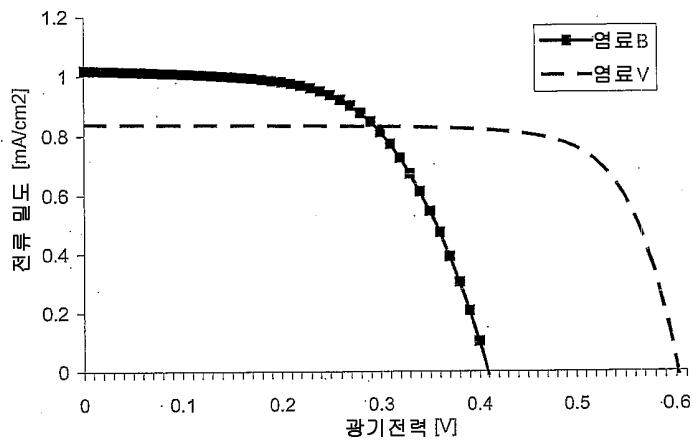
[1469] 소성 후 TiO_2 층 두께: $17 \mu\text{m}$

- [1470] 에탄올 중 염료 V의 0.5 mM 용액(80°C에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간
- [1471] 전해질: 아세토니트릴 중 0.5 M LiI, 0.6 M 테트라부틸암모늄 요오드화물, 0.05 M I₂ 및 0.5 M 4-tert-부틸피리딘
- [1472] 모든 태양 전지를 0.1 sun 하에서 조사하였다.
- [1473] 각 경우에서 측정된 IPCE는 도 3에 도시하였다. 염료 C에서 수득한 곡선은 다른 염료들의 커브에 피팅하였다.
- [1474] 측정된 효율 η 는 염료 A에 대해서는 1.6%이고, 염료 B에 대해서는 2.2%이며, 염료 C에 대해서 0.6%이고, 염료 V에 대해서는 5%였다.
- [1475] 실시예 4
- [1476] 염료 D, E, F, G 및 H를 TiO₂ 태양 전지에 사용하였다.
- [1477] 전지 및 출발 물질의 설명:
- [1478] 치수가 25 mm x 15 mm x 3 mm인 FTO 코팅된 유리판
- [1479] TiO₂ 페이스트 Ti-Nanoxide HT (Solaronix SA)
- [1480] 소성(450°C/30 분) 후 TiO₂ 층 두께: 9~10 μm
- [1481] 디클로로메탄 중 염료의 0.5 mM 용액(80°C에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간
- [1482] 전해질: 아세토니트릴 중 0.1 M LiI, 0.6 M 테트라부틸암모늄 요오드화물, 0.05 M I₂ 및 0.5 M 4-tert-부틸피리딘
- [1483] 활성 면적: 0.502 cm²
- [1484] 비교를 위해, 염료 V를 TiO₂ 태양 전지에 사용하였다. 파라미터는 달리 언급되지 않는 경우 전술한 파라미터에 상응한다.
- [1485] 소성 후 TiO₂ 층 두께: 9~10 μm
- [1486] 에탄올 중 염료 V의 0.5 mM 용액(80°C에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간
- [1487] 전해질: 아세토니트릴 중 0.1 M LiI, 0.6 M 2,3-디메틸-1-프로필이미다졸륨 요오드화물, 0.05 M I₂ 및 0.5 M 4-tert-부틸피리딘
- [1488] 2개의 태양 전지를 1.0 sun 하에서 조사하였다.
- [1489] 전류/전압 곡선은 도 4에 예시하였다.
- [1490] 측정된 효율 η 는 염료 V에 대해서는 6.0%이고, 염료 H에 대해서는 4.4%이며, 염료 E에 대해서 3.9%이고, 염료 F에 대해서는 3.2%이며, 염료 D에 대해서는 2.4%이고, 염료 G에 대해서는 2.0%였다.
- [1491] 실시예 5
- [1492] 염료 I 및 J를 각각 TiO₂ 태양 전지에 사용하였다.
- [1493] 전지 및 출발 물질의 설명:
- [1494] 치수가 25 mm x 15 mm x 3 mm인 FTO 코팅된 유리판
- [1495] TiO₂ 입도가 25 nm인 TiO₂ 페이스트(ECN)
- [1496] 소성(450°C/30 분) 후 TiO₂ 층 두께: 9~10 μm
- [1497] (염료 I) 또는 디클로로메탄 (염료 J) 중 특정 염료의 0.5 mM 용액(80°C에서 투입), 실온에서 투입 시간 14 시간

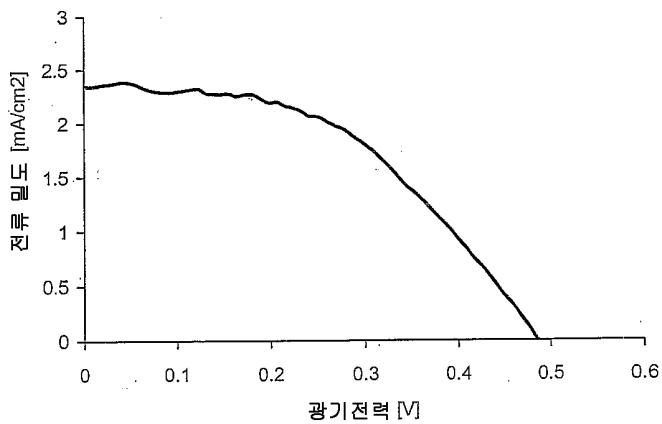
- [1498] 전해질: 3-메톡시프로파오니트릴 중 0.5 M LiI, 0.25 M 테트라부틸암모늄 요오드화물 및 0.05 M I₂
- [1499] 활성 면적: 0.502 cm²
- [1500] 2개의 태양 전지를 0.1 sun 하에서 조사하였다.
- [1501] 측정된 IPCE 커브를 각각 도 5에 예시하였다.
- [1502] 측정된 효율 η 는 염료 I에 대해서는 1.0%이고, 염료 J에 대해서는 0.7%였다.

도면

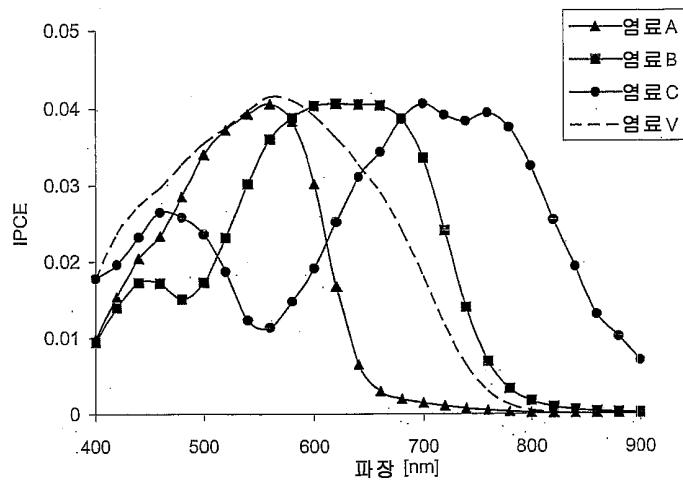
도면1



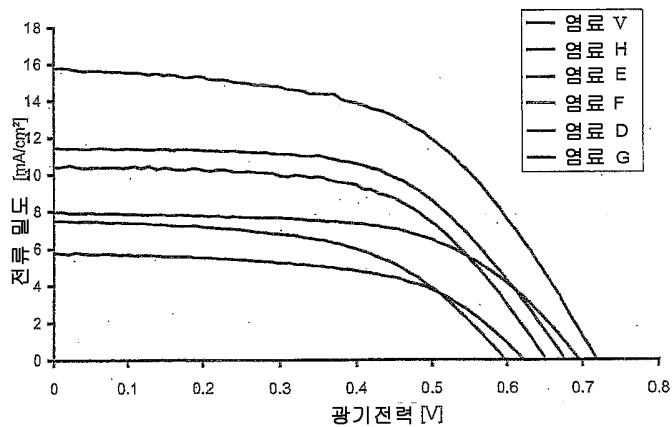
도면2



도면3



도면4



도면5

