



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0056567
(43) 공개일자 2024년04월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 219/04 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
B01J 35/39 (2024.01) C07C 37/58 (2006.01)
C07C 39/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 219/04 (2013.01)
B01J 31/0244 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7011022
- (22) 출원일자(국제) 2022년09월05일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년04월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/033207
- (87) 국제공개번호 WO 2023/033165
국제공개일자 2023년03월09일
- (30) 우선권주장
JP-P-2021-144882 2021년09월06일 일본(JP)

- (71) 출원인
고꾸리쯔 다이가꾸 호우징 오사까 다이가꾸
일본 565-0871 오사카후 스이따시 야마다오까 1방 1고
오츠카 세이야쿠 가부시카가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 간다츠카사마치 2-9
- (72) 발명자
오쿠보, 게이
일본 5650871 오사카후 스이따시 야마다오까 1방 1고 고꾸리쯔 다이가꾸 호우징 오사까 다이가꾸 내
아카오, 유스케
일본 5400021 오사카후 오사카시 주오쿠 오테도리 3-2-27 오츠카 세이야쿠 가부시카가이샤 내
고이즈미, 야스아키
일본 5400021 오사카후 오사카시 주오쿠 오테도리 3-2-27 오츠카 세이야쿠 가부시카가이샤 내
- (74) 대리인
한상욱, 이유리, 이석재

전체 청구항 수 : 총 8 항

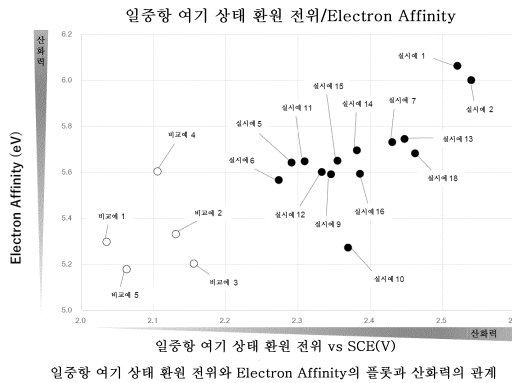
(54) 발명의 명칭 아크리딘 화합물

(57) 요약

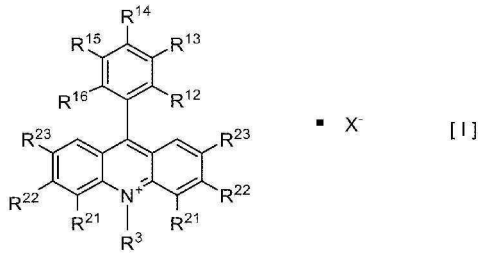
식 [I][식 중, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 동일 또는 다르고, 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁-

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



6 알킬 또는 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시이며; R²¹, R²² 및 R²³은 동일 또는 다르고, 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며; R³은, C₁₋₆ 알킬 등이며; X⁻는, 음이온임]으로 나타내어지는 화합물



(52) CPC특허분류

B01J 35/39 (2024.01)

C07C 37/58 (2013.01)

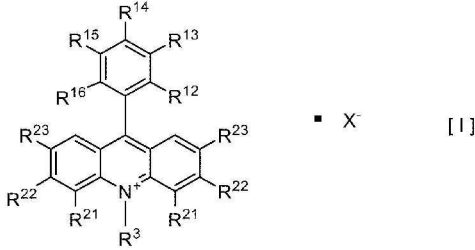
C07C 39/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

식 [I]

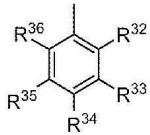


[식 중,

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 동일 또는 다르고, 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C_{1-6} 알킬 또는 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C_{1-6} 알콕시이며;

R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 동일 또는 다르고, 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C_{1-6} 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C_{1-6} 알콕시, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며;

R^3 은, C_{1-6} 알킬, 또는



이며;

R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} 및 R^{36} 은, 동일 또는 다르고, 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C_{1-6} 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C_{1-6} 알콕시, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며;

X^- 는, 음이온이다;

단, 하기에 해당하는 경우를 제외한다

1) R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 이 모두 수소이며, 또한 R^3 이 메틸 또는 페닐임;

2) R^{12} , R^{14} , R^{16} 및 R^3 이 모두 메틸이며, 또한 R^{23} 이 수소 또는 불소임;

3) R^{12} 가 수소 또는 메틸이며, R^{13} 이 수소 또는 메틸이며, R^{14} 가 수소 또는 메틸이며, R^{15} 가 수소 또는 메틸이며, R^{16} 이 수소 또는 메틸이며, R^3 이 메틸 또는 치환기를 갖고 있지 않는 페닐이며, 또한 R^{23} 이 수소임]

으로 나타내어지는 화합물.

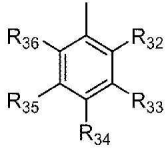
청구항 2

제1항에 있어서,

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 염소, 메틸, t-부틸, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시이며;

R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 염소, 브롬, 트리플루오로메틸, 메톡시, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이며;

R^3 은, 메틸, 또는



이며;

R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} 및 R^{36} 은, 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 염소, 브롬, 메틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노인, 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 메틸, t-부틸, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시이며;

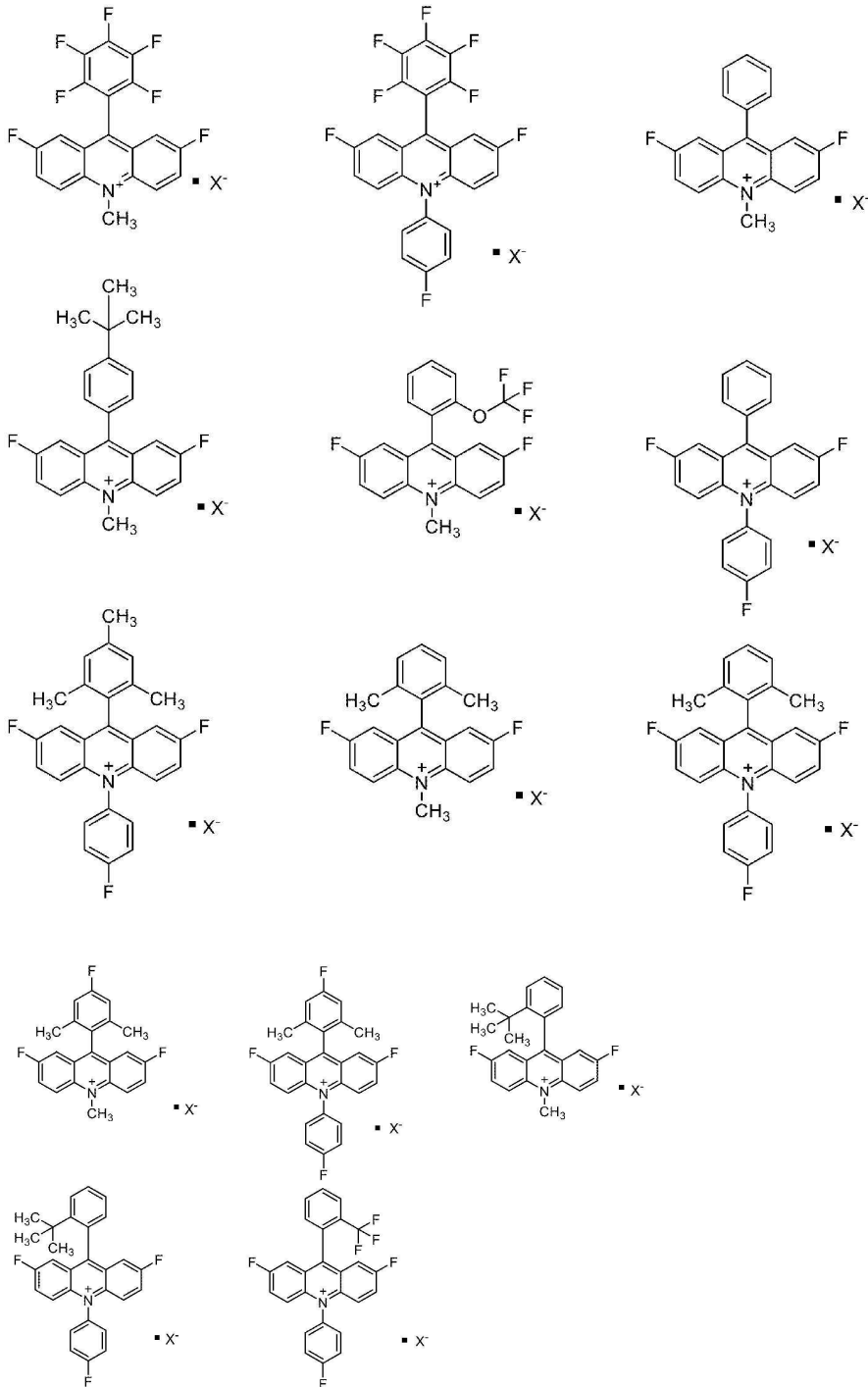
R^{21} 및 R^{22} 는 수소이며, R^{23} 은 불소이며;

R^3 은, 메틸 또는 4-플루오로페닐인, 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

하기에서 선택되는, 화합물.



청구항 5

제1항에 있어서,

X⁻가 과염소산 이온(ClO₄⁻), 헥사플루오로인산 이온(PF₆⁻) 또는 테트라플루오로보레이트 이온(BF₄⁻)인, 화합물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 화합물에서 선택되는 포토레독스 촉매.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 포토레독스 촉매로서의 사용.

청구항 8

치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠으로부터 페놀을 제조하는 방법이며, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 화합물의 존재 하, 치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠에 가시광을 조사하는 공정을 구비하는, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 아크리딘 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페놀류는 페놀 수지, 각종 의약품, 염료, 소독제 등의 각종 화성품에 널리 사용되는 중요한 화합물이다. 페놀류의 대표적인 화합물인 페놀의 공업적인 합성법으로서, 쿠멘법이 일반적으로 알려져 있지만, 제조 공정이 번잡하다.

[0003] 광 조사에 의한 벤젠의 직접 산화에 의한 페놀의 제조 방법으로서, 퀴놀리늄 골격을 갖는 포토레독스 촉매를 사용한 케이스가 개시되어 있다(특허문헌 1, 비특허문헌 1, 2). 이 방법은, 페놀의 산생이 약 50%이므로 제조 방법으로서는 적합하지 않다.

[0004] 아크리디늄 골격을 갖는 포토레독스 촉매로서는, 예를 들어 9-페닐-10-메틸아크리디늄(Acr⁺-Ph), 9-메시틸-10-메틸아크리디늄(Acr⁺-Mes)이 알려져 있다(특허문헌 2, 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-189224호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2005-145853호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 제2011/034071호

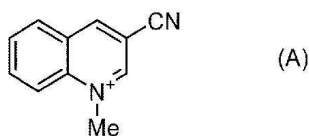
비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Angew. Chem. Int. Ed., 50, 8652(2011)
- (비특허문헌 0002) J. Am. Chem. Soc., 135, 5368(2013)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 화학식 (A)



[0008] .

[0009] 로 나타내어지는 퀴놀리늄 유도체는 높은 산화력을 갖는 포토레독스 촉매이다. 벤젠으로부터 페놀을 광 촉매를 사용하여 제조하기 위해서는, 높은 산화력이 필요하다. 그러나, 퀴놀리늄 유도체의 흡수 극대 파장이 약 310nm이며, 이 파장은 생성물인 페놀이 흡수하기 때문에, 반응이 도중에서 멈춰 버리는 것을 본 발명자들은 확인하였

다.

[0010] 특허문헌 2 및 3에 기재되어 있는 아크리딘 화합물은, 포토레독스 촉매로서, 산화력을 갖고 있지만, 그 산화력은 불충분하다.

[0011] 본 발명은, 페놀의 흡수 과장이 아닌 과장에 흡수 극대 과장을 갖는 포토레독스 촉매로서 현저히 높은 산화력을 갖는 아크리딘 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

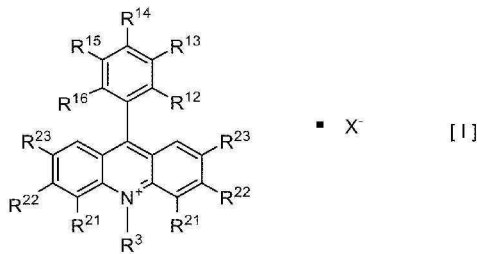
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 검토를 거듭한 결과, 하기의 식 [I]으로 나타내어지는 신규의 아크리딘 화합물을 합성하는 것에 성공하고, 해당 화합물이 포토레독스 촉매로서 현저하게 높은 산화력을 갖는 것을 알아내고, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0013] 즉, 본 발명은, 이하의 양태를 포함한다.

[0014] [항 1]

[0015] 식 [I]

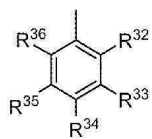


[0016] [식 중,
[0017] [식 중,

[0018] R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 동일 또는 다르고, 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬 또는 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시이며;

[0019] R²¹, R²² 및 R²³은 동일 또는 다르고, 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며;

[0020] R³은, C₁₋₆ 알킬, 또는



[0021] [식 중,
[0022] 이며;

[0023] R³², R³³, R³⁴, R³⁵ 및 R³⁶은, 동일 또는 다르고, 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며;

[0024] X⁻는, 음이온이다;

[0025] 단, 하기에 해당하는 경우를 제외한다

[0026] 1) R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R²¹, R²² 및 R²³이 모두 수소이며, 또한 R³이 메틸 또는 페닐임;

[0027] 2) R¹², R¹⁴, R¹⁶ 및 R³이 모두 메틸이며, 또한 R²³이 수소 또는 불소임;

[0028] 3) R^{12} 가 수소 또는 메틸이며, R^{13} 이 수소 또는 메틸이며, R^{14} 가 수소 또는 메틸이며, R^{15} 가 수소 또는 메틸이며, R^{16} 이 수소 또는 메틸이며, R^3 이 메틸 또는 치환기를 갖고 있지 않는 페닐이며, 또한 R^{23} 이 수소임]

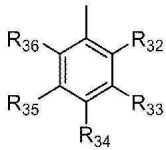
[0029] 으로 나타내어지는 화합물.

[0030] [항 2]

[0031] R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 염소, 메틸, t-부틸, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시이며;

[0032] R^{21} , R^{22} 및 R^{23} 은 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 염소, 브롬, 트리플루오로메틸, 메톡시, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이며;

[0033] R^3 은, 메틸, 또는



[0034]

[0035] 이며;

[0036] R^{32} , R^{33} , R^{34} , R^{35} 및 R^{36} 은, 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 염소, 브롬, 메틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노인, 항 1에 기재된 화합물.

[0037] [항 3]

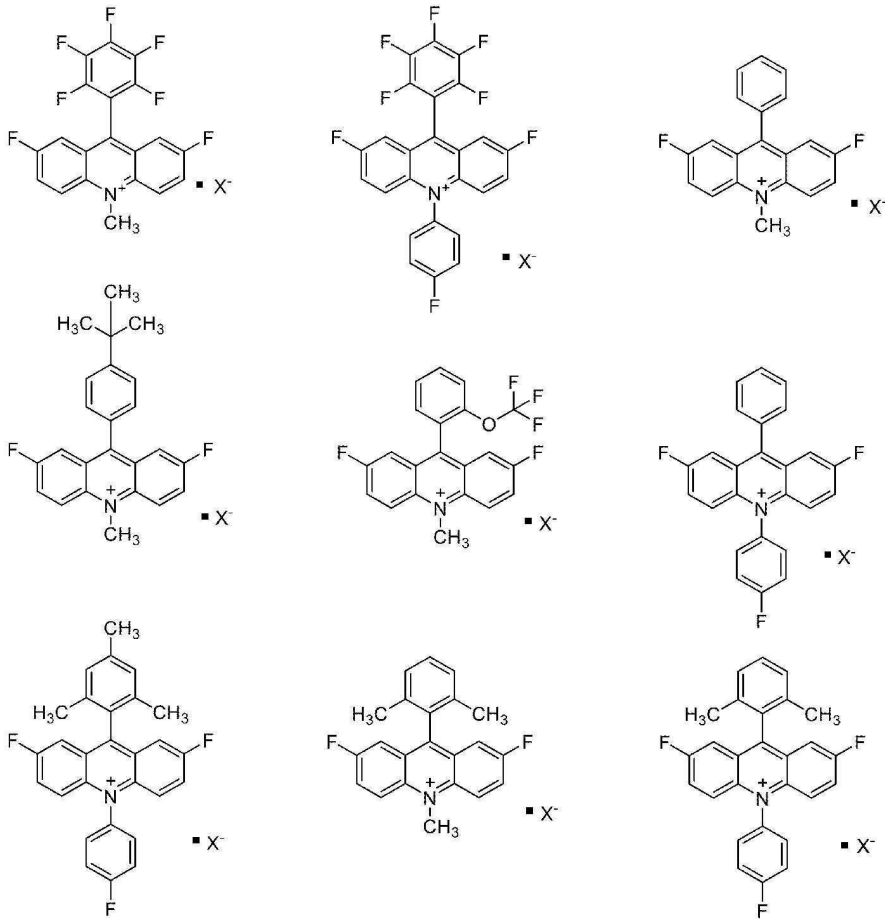
[0038] R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은, 동일 또는 다르고, 수소, 불소, 메틸, t-부틸, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시이며;

[0039] R^{21} 및 R^{22} 는 수소이며, R^{23} 은 불소이며;

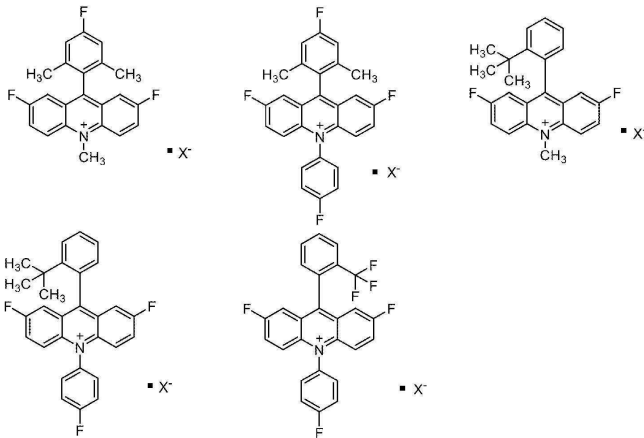
[0040] R^3 은, 메틸 또는 4-플루오로페닐인, 항 1 또는 2에 기재된 화합물.

[0041] [항 4]

[0042] 하기에서 선택되는 항 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 화합물.



[0043]



[0044]

[0045]

[항 5]

[0046] X^- 가 과염소산 이온(ClO_4^-), 헥사플루오로인산 이온(PF_6^-) 또는 테트라플루오로보레이트 이온(BF_4^-)인 항 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 화합물.

[0047]

[항 6]

[0048] 항 1 내지 5 중 어느 것에 기재된 화합물에서 선택되는 포토레독스 촉매.

[0049]

[항 7]

[0050] 항 1 내지 5 중 어느 것에 기재된 화합물의 포토레독스 촉매로서의 사용.

[0051] [항 8]

[0052] 치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠으로부터 페놀을 제조하는 방법이며, 항 1 내지 5 중 어느 것에 기재된 화합물의 존재 하, 치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠에 가시광을 조사하는 공정을 구비하는, 제조 방법.

발명의 효과

[0053] 본 발명의 화합물은, 포토레독스 촉매로서 현저하게 높은 산화력을 갖는다. 또한, 본 발명의 화합물을 사용함으로써, 벤젠의 직접 광 산화에 의해 페놀을 효율적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 일중항 여기 상태 환원 전위와 Electron Affinity의 상관을 나타내는 그래프이다.

도 2는 형광 수명을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 본 명세서 중에서 사용하는 어구 및 용어에 대하여, 이하에 상세하게 설명한다.

[0056] 본 명세서 중, 「할로젠」은, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다. 바람직하게는 불소, 염소 또는 브롬이며, 보다 바람직하게는 불소 또는 염소이다.

[0057] 본 명세서 중, 「C₁₋₆ 알킬」의 예로서는, 탄소수 1 내지 6(C₁₋₆)의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬을 포함하고, 그 구체예로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, n-헥실, 이소헥실, 3-메틸펜틸 등을 예시할 수 있다.

[0058] 또한, 「C₁₋₆ 알킬」에는, 1 내지 7개의 수소 원자가 중수소 원자로 치환된 C₁₋₆ 알킬도 포함된다.

[0059] 본 명세서 중, 「할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬」의 예로서는, 1 내지 4개의 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6(C₁₋₆)의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬기를 포함하고, 그 구체예로서는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펀틸, n-헥실, 이소헥실, 3-메틸펜틸, 플루오로메틸, 클로로메틸, 브로모메틸, 요오도메틸, 디플루오로메틸, 디클로로메틸, 디브로모메틸, 트리플루오로메틸, 트리클로로메틸, 2-플루오로에틸, 2-클로로에틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 2,2,2-트리클로로에틸, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸, 3-클로로프로필, 2,3-디클로로프로필, 4,4,4-트리클로로부틸, 4-플루오로부틸, 5-클로로펜틸, 3-클로로-2-메틸프로필, 5-브로모헥실, 5,6-디브로모헥실 등을 예시할 수 있다.

[0060] 본 명세서 중, 「할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시」의 예로서는, 1 내지 4개의 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1 내지 6(C₁₋₆)의 직쇄 또는 분지쇄상 알콕시기를 포함하고, 그 구체예로서는, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜톡시, 이소펜톡시, 네오펀톡시, n-헥실옥시, 이소헥실옥시, 3-메틸펜틸옥시, 플루오로메톡시, 클로로메톡시, 브로모메톡시, 요오도메톡시, 디플루오로메톡시, 디클로로메톡시, 디브로모메톡시, 트리플루오로메톡시, 트리클로로메톡시, 2-플루오로에톡시, 2-클로로에톡시, 2,2,2-트리플루오로에톡시, 2,2,2-트리클로로에톡시, 1,1,2,2-테트라플루오로에톡시, 3-클로로프로폭시, 2,3-디클로로프로폭시, 4,4,4-트리클로로부톡시, 4-플루오로부톡시, 5-클로로펜틸옥시, 3-클로로-2-메틸프로폭시, 5-브로모헥실옥시, 5,6-디브로모헥실옥시 등을 예시할 수 있다.

[0061] 본 명세서 중, 「할로젠으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐」의 예로서는, 펜타플루오로술폰닐 등을 예시할 수 있다.

[0062] 본 명세서 중, 「치환기를 갖고 있어도 되는 벤젠」은, 치환기를 1 내지 5개 갖고 있어도 되는 벤젠이다. 치환기로서는, 알킬, 할로젠, 할로젠을 치환기로서 갖는 알킬기 등을 들 수 있다. 구체적으로는, 벤젠, 톨루엔, 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 트리플루오로메틸벤젠, 벤젠술폰산 등을 들 수 있다.

[0063] 본 명세서 중, 「루이스산」은, 1923년 G. N. 루이스에 의해 정의지어진 산이며, 구체적인 예로서는, 테트라플

루오로붕산리튬, 염화알루미늄, 질산이트륨(III), 사염화규소, 염화루테튬, 알루미늄이소프로폭시드, 염화알루미늄(III), 브롬화알루미늄, 염화인듐(III), 트리플루오로메탄술폰산구리(II), 트리플루오로메탄술폰산란탄(III), 트리플루오로메탄술폰산아연(II), 트리플루오로메탄술폰산은, 트리플루오로메탄술폰산이테르븀(III) 수화물, 트리플루오로메탄술폰산스칸듐(III), 트리플루오로메탄술폰산하프늄(IV), 트리플루오로메탄술폰산세륨(III), 트리플루오로메탄술폰산네오디뮴(III), 트리플루오로메탄술폰산튨륨(III), 트리플루오로메탄술폰산이트륨(III), 염화주석(IV), 오르토티타늄산테트라이소프로필, 티타늄(IV)클로라이드, 보론트리플루오라이드 및 디시클로헥실(트리플루오로메탄술폰닐옥시)보란을 들 수 있고, 바람직하게는 테트라플루오로붕산리튬 및 염화알루미늄이며, 더욱 바람직하게는 염화알루미늄이다.

[0064] 본 명세서 중, X⁻로서는 음이온이면 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 불화물 이온(F⁻), 염화물 이온(Cl⁻), 브롬화물 이온(Br⁻), 요오드화물 이온(I⁻), 수산화물 이온(OH⁻), 시안화물 이온(CN⁻), 질산 이온(NO₃⁻), 아질산 이온(NO₂⁻), 차아염소산 이온(ClO⁻), 아염소산 이온(ClO₂⁻), 염소산 이온(ClO₃⁻), 과염소산 이온(ClO₄⁻), 과망간산 이온(MnO₄⁻), 아세트산 이온(CH₃COO⁻), 탄산수소 이온(HCO₃⁻), 인산2수소 이온(H₂PO₄⁻), 황산 수소 이온(HSO₄⁻), 황화수소이온(HS⁻), 티오시아산 이온(SCN⁻), 옥살산수소 이온(H(COO)₂⁻), 헥사플루오로인산 이온(PF₆⁻), 테트라플루오로보레이트 이온(BF₄⁻) 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 과염소산 이온(ClO₄⁻), 헥사플루오로인산 이온(PF₆⁻), 테트라플루오로보레이트 이온(BF₄⁻)이며, 더욱 바람직하게는, 과염소산 이온(ClO₄⁻)을 들 수 있다.

[0065] 본 명세서 중, 「염기」는 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 무기 염기, 유기 염기 등을 들 수 있다. 「무기 염기」로서는, 알칼리 금속 수산화물(예를 들어, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨), 알칼리 토류 금속 수산화물(예를 들어, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화바륨), 알칼리 금속 탄산염(예를 들어, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄산세슘), 알칼리 토류 금속 탄산염(예를 들어, 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산바륨), 알칼리 금속 탄산수소염(예를 들어, 탄산수소나트륨, 탄산수소칼륨), 알칼리 금속 인산염(예를 들어, 인산나트륨, 인산칼륨, 인산세슘), 알칼리 토류 금속 인산염(예를 들어, 인산마그네슘, 인산칼슘), 알칼리 금속 알콕시드(예를 들어, 나트륨메톡시드, 나트륨에톡시드, 나트륨tert-부톡시드, 칼륨tert-부톡시드), 알칼리 금속 히드라이드(예를 들어, 나트륨히드라이드, 칼륨히드라이드), 수소화나트륨 등을 들 수 있다. 「유기 염기」로서는, 트리알킬아민(예를 들어, 트리메틸아민, 디에틸아민, N,N-디이소프로필에틸아민(DIPEA)), 디알킬아민(예를 들어, 디에틸아민, 디이소프로필아민), 4-디메틸아미노피리딘(DMAP), N-메틸모르폴린, 피롤린, 1,5-디아자비시클로[4.3.0]논-5-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄 및 1,8-디아자비시클로[5.4.0]-7-운데센(DBU) 등을 들 수 있다. 이들로부터 1종 또는 2종 이상을 적절히 선택, 혼합하여 사용할 수 있다.

[0066] 본 명세서 중, 「브린스테드 염기」는, 1923년에 브린스테드에 의해 정의지어진 염기이며, 무기 염기, 유기 염기를 들 수 있다. 구체적인 예로서는, 무기 염기로서 알칼리 금속 수소화물(수소화나트륨, 수소화칼륨), 알칼리 토류 금속 수소화물(수소화칼슘), 유기 염기로서 금속 아미드(리튬다이소프로필아미드, 칼륨헥사메틸디실라지드, 리튬2,2,6,6-테트라메틸피페리디드)를 들 수 있다.

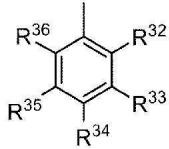
[0067] 본 명세서 중, 「팔라듐 촉매」는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 헥사클로로팔라듐(IV)산나트륨4수화물, 헥사클로로팔라듐(IV)산칼륨 등의 4가 팔라듐 촉매류; [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II)디클로라이드디클로로메탄 부가물(Pd(dppf)Cl₂ · CH₂Cl₂), (2-디시클로헥실포스피노-2',4',6'-트리이소프로필-1,1'-비페닐)[2-(2'-아미노-1,1'-비페닐)]팔라듐(II)메탄술폰나토(XPhos Pd G3), [(2-디시클로헥실포스피노-3,6-디메톡시-2',4',6'-트리이소프로필-1,1'-비페닐)-2-(2'-아미노-1,1'-비페닐)]팔라듐(II)메탄술폰나토메탄술폰산염(BrettPhos Pd G₃), 염화팔라듐(II), 브롬화팔라듐(II), 아세트산팔라듐(II), 팔라듐아세틸아세토나토(II), 디클로로비스(벤조니트릴)팔라듐(II), 디클로로비스(아세토니트릴)팔라듐(II), 디클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II), 디클로로테트라아민팔라듐(II), 디클로로(시클로옥타-1,5-디엔)팔라듐(II), 팔라듐트리플루오로아세테이트(II), 1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센디클로로팔라듐(II)-디클로로메탄 착체 등의 2가 팔라듐 촉매류; 트리스(디벤질리덴아세톤)2팔라듐(0)(Pd₂(dba)₃), 트리스(디벤질리덴아세톤)2팔라듐클로로포름 착체(0), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(Pd(PPh₃)₄) 등의 0가 팔라듐 촉매류 등을 들 수 있다. 이들 팔라듐 촉매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용된다.

- [0068] 본 명세서 중, 「탈리기」는, 구체적으로는, 할로젠, C₁₋₁₈ 알칸술폰닐, 저급 알칸술폰닐옥시, 아릴술폰닐옥시, 아르알킬술폰닐옥시, 퍼할로알칸술폰닐옥시, 술폰니오, 툴루엔술폰시 등이다. 본 반응에 있어서의 바람직한 탈리기로서는, 할로젠을 들 수 있다.
- [0069] 상기 「할로젠」은, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.
- [0070] 상기 「C₁₋₁₈ 알칸술폰닐」의 예로서는, 탄소수 1 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄상 알칸술폰닐을 포함하고, 그 구체예는, 메탄술폰닐, 1-프로판술폰닐, 2-프로판술폰닐, 1-부탄술폰닐, 시클로헥산술폰닐, 1-도데칸술폰닐, 1-옥타데칸술폰닐 등이다.
- [0071] 상기 「저급 알칸술폰닐옥시」의 예로서는, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알칸술폰닐옥시를 포함하고, 그 구체예는, 메탄술폰닐옥시, 에탄술폰닐옥시, 1-프로판술폰닐옥시, 2-프로판술폰닐옥시, 1-부탄술폰닐옥시, 3-부탄술폰닐옥시, 1-펜탄술폰닐옥시, 1-헥산술폰닐옥시 등이다.
- [0072] 상기 「아릴술폰닐옥시」의 예로서는, 페닐환 상에 치환기로서 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알콕시, 니트로 및 할로젠인 군에서 선택된 기를 1 내지 3개 갖는 경우가 있는 페닐술폰닐옥시, 나프틸술폰닐옥시 등을 포함한다. 상기 「치환기를 갖는 경우가 있는 페닐술폰닐옥시」의 구체예는, 페닐술폰닐옥시, 4-메틸페닐술폰닐옥시, 2-메틸페닐술폰닐옥시, 4-니트로페닐술폰닐옥시, 4-메톡시페닐술폰닐옥시, 2-니트로페닐술폰닐옥시, 3-클로로페닐술폰닐옥시 등이다.
- [0073] 상기 「나프틸술폰닐옥시」의 구체예는, α-나프틸술폰닐옥시, β-나프틸술폰닐옥시 등이다.
- [0074] 상기 「아르알킬술폰닐옥시」의 예로서는, 페닐환 상에 치환기로서 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알콕시, 니트로 및 할로젠인 군에서 선택된 기를 1 내지 3개 갖는 경우가 있는 페닐로 치환된 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알칸술폰닐옥시; 페닐환 상에 치환기로서 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알킬, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알콕시, 니트로 및 할로젠인 군에서 선택된 기를 1 내지 3개 갖는 경우가 있는 나프틸로 치환된 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄상 알칸술폰닐옥시 등을 포함한다. 상기 「페닐로 치환된 알칸술폰닐옥시」의 구체예는, 벤질술폰닐옥시, 2-페닐에틸술폰닐옥시, 4-페닐부틸술폰닐옥시, 4-메틸벤질술폰닐옥시, 2-메틸벤질술폰닐옥시, 4-니트로벤질술폰닐옥시, 4-메톡시벤질술폰닐옥시, 3-클로로벤질술폰닐옥시 등이다. 상기 「나프틸로 치환된 알칸술폰닐옥시」의 구체예는, α-나프틸메틸술폰닐옥시, β-나프틸메틸술폰닐옥시 등이다.
- [0075] 상기 「퍼할로알칸술폰닐옥시」로서는, 구체예로서 트리플루오로메탄술폰닐옥시 등이다.
- [0076] 상기 「술폰니오」로서는, 구체예는, 디메틸술폰니오, 디에틸술폰니오, 디프로필술폰니오, 디(2-시아노에틸)술폰니오, 디(2-니트로에틸)술폰니오, 디-(아미노에틸)술폰니오, 디(2-메틸아미노에틸)술폰니오, 디-(2-디메틸아미노에틸)술폰니오, 디-(2-히드록시에틸)술폰니오, 디-(3-히드록시프로필)술폰니오, 디-(2-메톡시에틸)술폰니오, 디-(2-카르바모일에틸)술폰니오, 디-(2-카르바모일에틸)술폰니오, 디-(2-카르복시에틸)술폰니오, 디-(2-메톡시카르보닐에틸)술폰니오 또는 디페닐술폰니오 등이다.
- [0077] 본 명세서 중, 「용매」는, 반응에 불활성인 용매이면 되고, 예를 들어 물, 에테르(예를 들어, 디옥산, 테트라히드로푸란, 디에틸에테르, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르), 할로젠화 탄화수소(예를 들어, 염화메틸렌, 클로로포름, 1,2-디클로로에탄, 사염화탄소), 방향족 탄화수소(예를 들어, 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 클로로벤젠), C₁₋₄ 알코올(예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올), 극성 용제(예를 들어, N,N-디메틸포름아미드(DMF), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸술폰시드(DMSO), 헥사메틸인산트리아미드, 아세트니트릴)를 들 수 있다. 이들 용매는, 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용된다.
- [0078] 본 발명의 일반식 [I]으로 나타내어지는 화합물(이하, 「화합물[I]」이라 칭함)에 있어서의 각 치환기에 대하여, 이하에 설명한다.
- [0079] 화합물[I]에 있어서의 R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ 및 R¹⁶은 동일 또는 다르고, 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬 또는 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시이며, 바람직하게는 수소, 불소, 염소, 메틸, t-부틸, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시이며, 더욱 바람직하게는 수소, 불소, 메틸, t-부틸, 트리플루오로메틸 또는 트리플루오로메톡시이다.
- [0080] 화합물[I]에 있어서의 R²¹, R²² 및 R²³은 동일 또는 다르고, 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆

알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 바람직하게는 수소, 불소, 염소, 브롬, 트리플루오로메틸, 메톡시, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 바람직하게는 수소 또는 불소이다.

[0081] 화합물[I]에 있어서의 R³은, C₁₋₆ 알킬이며, 바람직하게는 메틸이다.

[0082] 다른 양태로서, 화합물[I]에 있어서의 R³은,



[0083]

[0084] 이며, R³², R³³, R³⁴, R³⁵ 및 R³⁶은, 동일 또는 다르고, 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알콕시, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 바람직하게는 수소, 불소, 염소, 브롬, 메틸, 트리플루오로메틸, 메톡시, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 더욱 바람직하게는, 4-플루오로페닐, 2,4-디플루오로페닐, 2,4,6-트리플루오로페닐, 2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐, 4-플루오로-2-메틸페닐, 4-플루오로-2,6-디메틸페닐, 4-트리플루오로메틸페닐, 4-시아노페닐, 4-니트로페닐, 4-펜타플루오로술폰닐페닐이다.

[0085] 단, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶, R²¹, R²² 및 R²³ 모두가 수소이며, 또한 R³이 메틸 또는 페닐인 경우, R¹², R¹⁴, R¹⁶ 및 R³ 모두가 메틸이며, 또한 R²³이 수소 또는 불소인 경우, R¹²가 수소 또는 메틸이며, R¹³이 수소 또는 메틸이며, R¹⁴가 수소 또는 메틸이며, R¹⁵가 수소 또는 메틸이며, R¹⁶이 수소 또는 메틸이며, R³이 메틸 또는 치환기를 갖고 있지 않는 페닐이며, 또한 R²³이 수소인 경우, 또는 R¹², R¹⁴, R¹⁶ 및 R³ 모두가 동시에 메틸인 경우를 제외한다.

[0086] 다른 양태로서, 화합물[I]에 있어서의 R²¹ 및 R²²는 수소이며, R²³은 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 바람직하게는 불소, 염소, 브롬, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이다.

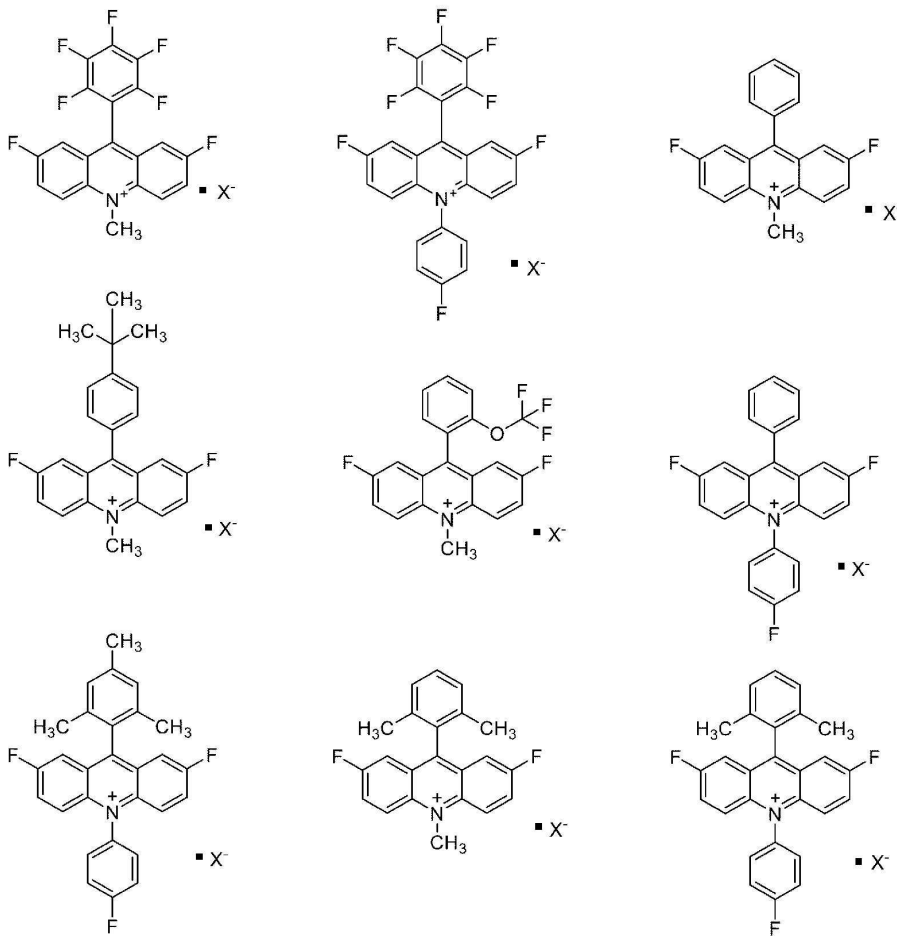
[0087] 다른 양태로서, 화합물[I]에 있어서의 R²² 및 R²³은 수소이며, R²¹은 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 바람직하게는 불소, 염소, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이다.

[0088] 다른 양태로서, 화합물[I]에 있어서의 R²¹ 및 R²³은 수소이며, R²²는 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 C₁₋₆ 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 니트로 또는 시아노이며, 바람직하게는 불소, 염소, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로술폰닐, 니트로 또는 시아노이다.

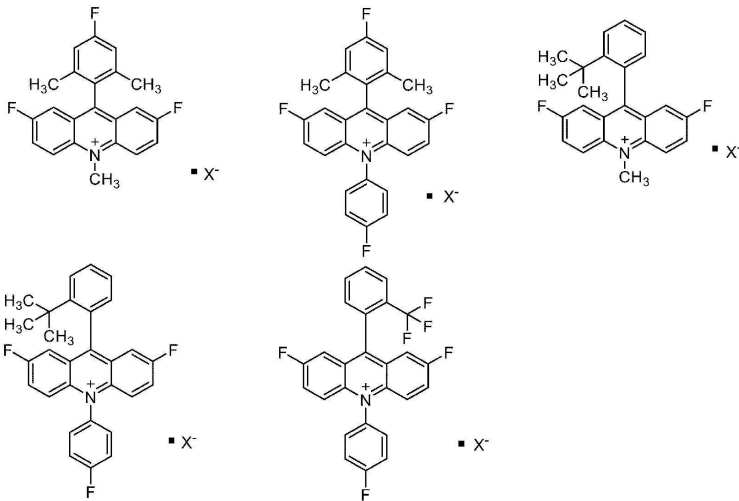
[0089] 또 다른 양태로서, 화합물[I]에 있어서의 R²²는 수소이며, R²¹ 및 R²³은 불소이다.

[0090] 다른 양태로서, 화합물[I]에 있어서의 R²³ 및 R³⁴는 각각, 수소, 할로겐, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 알킬, 할로겐으로 치환되어 있어도 되는 술폰닐, 시아노 또는 니트로이며, 바람직하게는 수소, 불소, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로술폰닐, 시아노 또는 니트로이다.

[0091] 바람직한 구체적인 양태는 다음의 화합물이다.



[0092]



[0093]

[0094] 바람직한 구체적인 양태로서, 아크리딘 화합물과 염을 형성하는 음이온(X^-)은, 과염소산 이온(ClO_4^-), 헥사플루오로인산 이온(PF_6^-) 또는 테트라플루오로보레이트 이온(BF_4^-)이다.

[0095] 바람직한 구체적인 양태로서, 아크리딘 화합물과 염을 형성하는 음이온(X^-)은, 과염소산 이온(ClO_4^-)이다.

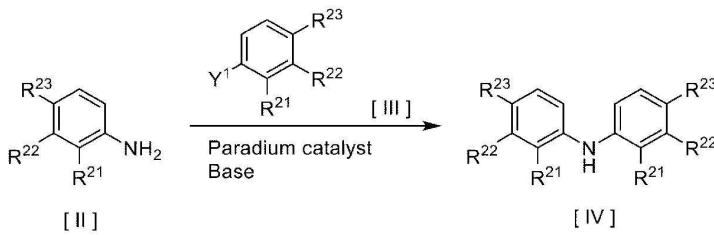
[0096] 본 명세서에 있어서, 본 발명의 화합물, 방법 및 조성물의 다른 특징에 관한 바람직한 양태 및 선택지의 제시는, 이들이 조합 가능하며 모순이 없는 한, 당해 다른 특징에 대한 바람직한 형태 및 선택지의 조합의 제시도 포함한다.

[0097] 이하, 화합물[I]의 제조법에 대하여 설명한다. 화합물[I]은, 예를 들어 하기에 나타내는 제조 방법에 기초하여 제조할 수 있다. 하기에 나타내는 제조 방법은 예시이며, 화합물[I]의 제조 방법은 이들에 한정되지는 않는다.

[0098] 이하의 반응식에 있어서, 알킬화 반응, 가수 분해 반응, 아미노화 반응, 에스테르화 반응, 아미드화 반응, 에테르화 반응, 친핵 치환 반응, 부가 반응, 산화 반응, 환원 반응 등을 행하는 경우, 이들 반응은, 공지된 방법에 따라서 행해진다. 이와 같은 방법으로서, 예를 들어, 실험 화학 강좌(제5판, 일본 화학회편, 마루젠 가부시 키가이샤), 오가닉 · 펄서널 · 그룹 · 프리퍼레이션즈(ORGANIC FUNCTIONAL GROUP PREPARATIONS) 제2판, 아카데미 프레스사(ACADEMIC PRESS, INC.) 1989년 간행; 컴프리헨시브 · 오가닉 · 트랜스포메이션즈(Comprehensive Organic Transformations) VCH Publishers Inc., 1989년 간행, 우츠(P. G. M. Wuts) 및 그린(T.W.Greene) 저, 「Greene's Protective Groups in Organic Synthesis」(제4판, 2006년) 등에 기재된 방법 등을 들 수 있다.

[0099] 화합물[I]의 일반적인 합성 경로

[0100] 1) 화합물[IV]의 제조 방법(1)



[0101]

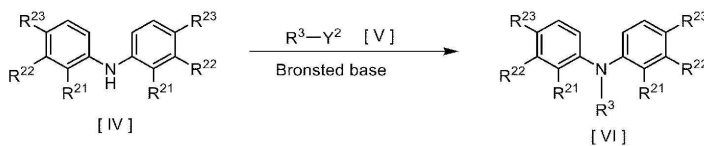
[0102] (식 중, Y¹은 탈리기이며, 다른 기호는 상기에 정의한 대로임)

[0103] 상기 반응식으로 나타내어지는 반응에 의해, 본 발명의 화합물[I]의 중간체인 화합물[IV]을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 화합물[II]과 화합물[III]을 염기 존재 하에서 팔라듐 촉매를 사용하여 반응에 불활성인 용매 중에서 크로스 커플링 반응시킴으로써, 화합물[IV]을 제조할 수 있다.

[0104] 화합물[II] 및 화합물[III]은, 모두 각각 공지의 화합물이거나, 또는 공지의 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 화합물이다.

[0105] 다른 반응 조건(반응 온도, 반응 시간 등)은, 공지의 크로스 커플링 반응에 기초하여 적절히 결정할 수 있다.

[0106] 2) 화합물[VI]의 제조 방법(1)



[0107]

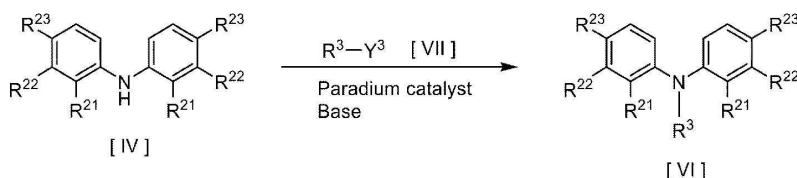
[0108] (식 중, Y²는 탈리기이며, 다른 기호는 상기에 정의한 대로임)

[0109] 상기 반응식으로 나타내어지는 반응에 의해, 본 발명의 화합물[I]의 중간체인 화합물[VI]을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 화합물[IV]과 화합물[V]을 브린스테드 염기 존재 하에서 반응에 불활성인 용매 중에서 반응시킴으로써, 화합물[VI]을 제조할 수 있다.

[0110] 화합물[V]은, 공지의 화합물이거나, 또는 공지의 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 화합물이다.

[0111] 다른 반응 조건(반응 온도, 반응 시간 등)은, 공지의 반응에 기초하여 적절히 결정할 수 있다.

[0112] 3) 화합물[VI]의 제조 방법(2)



[0113]

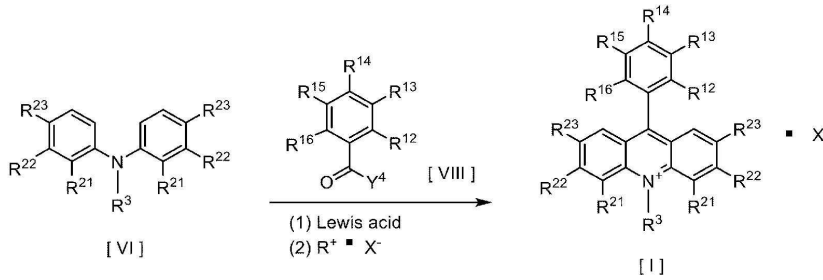
[0114] (식 중, Y^3 는 탈리기이며, 다른 기호는 상기에 정의한 대로임)

[0115] 상기 반응식으로 나타내어지는 반응에 의해, 본 발명의 화합물[I]의 중간체인 화합물[VI]을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 화합물[IV]과 화합물[VII]을 염기 존재 하에서 팔라듐 촉매를 사용하여 반응에 불활성인 용매 중에서 반응시킴으로써, 화합물[VI]을 제조할 수 있다.

[0116] 화합물[VII]은, 공지된 화합물이거나, 또는 공지된 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 화합물이다.

[0117] 다른 반응 조건(반응 온도, 반응 시간 등)은, 공지된 반응에 기초하여 적절히 결정할 수 있다.

[0118] 4) 화합물[I]의 제조 방법(1)



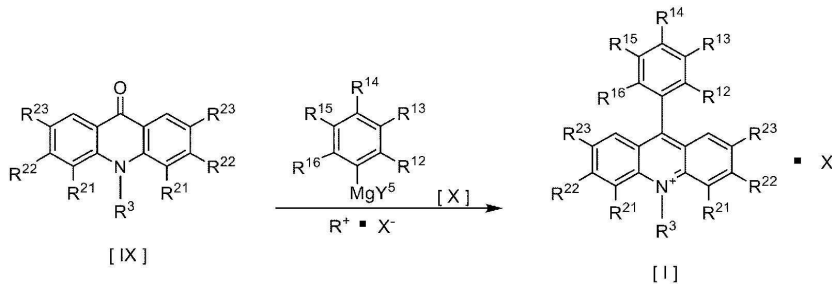
[0119] (식 중, Y^4 는 탈리기이며, R^+ 는 양이온이며, X^- 는 음이온이며, 다른 기호는 상기에 정의한 대로임)

[0120] 상기 반응식으로 나타내어지는 반응에 의해, 본 발명의 화합물[I]을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 화합물[VI]과 화합물[VIII]을 루이스산 존재 하에서 무용매 또는 반응에 불활성인 용매 중에서 반응시킨다. 또한, 본 공정은 마이크로파 조사 하에서 행해도 된다. 또한, 염($R^+ \cdot X^-$)을 작용시킴으로써, 화합물[I]을 제조할 수 있다. 여기서, R은, 예를 들어 알칼리 금속 원자, 바람직하게는 나트륨이다.

[0121] 화합물[VIII]은, 공지된 화합물이거나, 또는 공지된 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 화합물이다.

[0122] 다른 반응 조건(반응 온도, 반응 시간 등)은, 공지된 반응에 기초하여 적절히 결정할 수 있다.

[0123] 5) 화합물[I]의 제조 방법(2)



[0124] (식 중, Y^5 는 탈리기이며, 다른 기호는 상기에 정의한 대로임)

[0125] 상기 반응식으로 나타내어지는 반응에 의해, 본 발명의 화합물[I]을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 화합물[IX]과 화합물[X]을 반응에 불활성인 용매 중에서 반응시키고, 또한, 염($R^+ \cdot X^-$)을 작용시킴으로써, 화합물[I]을 제조할 수 있다.

[0126] 화합물[IX] 및 화합물[X]은, 모두 각각 공지된 화합물이거나, 또는 공지된 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있는 화합물이다.

[0127] 또한, 화합물[X]은 그 전구체인 할로겐화물과 마그네슘으로부터 생성시켜, 그대로 본 반응에 사용할 수도 있다.

[0128] 다른 반응 조건(반응 온도, 반응 시간 등)은, 공지된 반응에 기초하여 적절히 결정할 수 있다.

[0129] 상기 반응식에 있어서의 각 반응에 있어서, 생성물은 반응액의 상태 그대로, 또는 조생성물로서 다음 반응에 사용할 수도 있지만, 통상의 방법에 따라서 반응 혼합물로부터 단리할 수도 있고, 통상의 분리 수단에 의해 용이

하게 정제할 수도 있다. 통상의 분리 수단으로서, 예를 들어 재결정, 증류, 크로마토그래피를 들 수 있다.

- [0132] 상기 각 공정에서의 출발 원료 화합물, 중간체 화합물 및 목적 화합물 그리고 화합물[I]에는, 기하 이성체, 입체 이성체, 광학 이성체 및 호변 이성체가 포함된다. 각종 이성체는 일반적인 광학 분할법에 의해 분리할 수 있다. 또한, 적당한 광학 활성의 원료 화합물로부터 제조할 수도 있다.
- [0133] 화합물[I]은, 상기 각 반응식으로 나타내어진 합성 방법 또는 그것에 준하는 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0134] 화합물[I]의 제조에 있어서의 원료 화합물은 구체적인 제법을 설명하지 않는 경우, 시판의 것을 사용해도 되고, 공지의 방법 또는 그것에 준하는 방법에 따라서 제조한 것을 사용해도 된다.
- [0135] 상기 각 공정에서의 출발 원료 화합물 및 목적 화합물을 적절한 염 형태로 사용할 수 있다. 이와 같은 염으로서, 하기에 화합물[I]의 염으로서 예시되는 것과 마찬가지로의 것을 들 수 있다.
- [0136] 본 발명은, 화합물[I]의 각종 수화물, 용매화물 및 결정다형의 물질도 포함한다.
- [0137] 화합물[I]에는, 1개 또는 복수의 원자가 1개 또는 복수의 동위체 원자로 치환된 화합물이 포함된다. 동위체 원자의 예로서는 중수소(^2H), 삼중수소(^3H), ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O 등을 들 수 있다.
- [0138] 화합물[I]로서는, 공결정 또는 공결정염이어도 된다. 여기서, 공결정 또는 공결정염이란, 각각이 다른 물리적 특성(예를 들어, 구조, 용점, 용해열 등)을 갖는, 실온에서 2종 혹은 그 이상의 독특한 고체로 구성되는 결정성 물질을 의미한다. 공결정 및 공결정염은, 공지의 공결정화법을 적용하여 제조할 수 있다.
- [0139] 화합물[I]의 여기 파장(최대 흡수 파장)은 가시광(360nm 내지 830nm)이며, 바람직하게는 365nm 내지 435nm이므로, 포토레독스 촉매로서, 기질(각종 화합물)을 산화시킬 수 있다.
- [0140] 화합물[I]은, 산화력이 강하기 때문에 포토레독스 촉매로서, 방향족 화합물을 산화함으로써, 해당 방향족의 수소를 수산화기 또는 고수올로 변환할 수 있다. 예를 들어, 화합물[I]은, 포토레독스 촉매로서 사용함으로써 벤젠으로부터 페놀을 고수올로 제조를 들 수 있다.
- [0141] 화합물[I]은, 포토레독스 촉매로서, 의약품의 산화 대사물을 제조할 수 있다.
- [0142] 화합물[I]을, 포토레독스 촉매로서 사용하는 경우, 기질 1몰에 대하여, 화합물[I]을 0.001몰 내지 10몰 당량 첨가할 수 있다.
- [0143] [페놀류의 제조 방법]
- [0144] 화합물[I]을 포토레독스 촉매로서 사용하는 페놀류의 제조 방법은, 방향족 화합물을 산화하여 페놀류로 변환하는 산화 공정을 포함하는, 페놀류의 제조 방법이며, 산화 공정에 있어서, 본 발명의 포토레독스 촉매에 의해 방향족 화합물을 산화하는 것을 특징으로 한다.
- [0145] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 페놀류의 원료가 되는 방향족 화합물은, 치환기를 갖고 있어도 된다. 상기 방향족 화합물이 치환기를 갖는 경우, 상기 치환기는, 페놀류로의 변환점이 1개 이상 존재하고 있는 한에 있어서, 그 수는 한정되지는 않는다. 구체적으로는, 치환기를 1개여도 2 이상 갖고 있어도 된다. 치환기를 2 이상 갖는 경우에는, 해당 치환기는 동일해도, 다르게 되어 있어도 된다. 상기 치환기로서는, 예를 들어 할로젠, 알킬, 알콕시, 카르복시 등을 들 수 있다. 상기 방향족 화합물의 골격이 되는 방향환은, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 플러렌을 들 수 있다. 상기 방향족 화합물로서는, 구체적으로는, 예를 들어 벤젠, 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 메틸렌, 에틸벤젠, 나프탈렌, 1-클로로나프탈렌, 2-클로로나프탈렌, 1-브로모나프탈렌, 2-브로모나프탈렌, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌 등을 들 수 있다.
- [0146] 상기 산화 공정에 있어서, 상기한 대로, 상기 본 발명의 포토레독스 촉매에 의해, 상기 방향족 화합물을 산화하여 상기 페놀류로 변환한다. 예를 들어, 본 발명의 포토레독스 촉매를 광 여기함으로써, 산화 반응이 진행된다. 상기 광 반응에 있어서의 조사광도 특별히 한정되지는 않지만, 반응의 한층 더한 간편성 등의 관점에서, 가시광이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 포토레독스 촉매가, 가시광 영역에 흡수대를 가져, 가시광으로 여기 가능한 것이, 보다 바람직하다. 조사하는 상기 가시광의 파장 중, 보다 바람직한 파장은, 본 발명의 포토레독스 촉매가 갖는 흡수대에 의하지만, 예를 들어 300 내지 450nm가 보다 바람직하고, 360 내지 450nm가 더욱 바람직하고, 365 내지 435nm가 특히 바람직하다.
- [0147] 상기 산화 공정에서의 반응 온도도 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 -100 내지 250℃, 바람직하게는 0 내

지 40℃, 보다 바람직하게는 0 내지 30℃이다. 예를 들어, 실온에서 가시광을 조사함으로써, 산화 반응을 진행시키는 것도 가능하다.

[0148] 상기 광 반응에는, 예를 들어 태양광 등의 자연광에 포함되는 가시광을 이용하면, 간편하게 행할 수 있다. 또한, 예를 들어 상기 자연광 대신에, 또는 이것에 더하여, LED 라이트, 크세논 램프, 할로겐 램프, 형광등, 수은 등 등의 광원을 적절히 사용해도 된다. 또한, 필요 파장 이외의 파장을 컷하는 필터를 적절히 사용해도 된다.

[0149] 본 명세서에 있어서 인용되는 모든 특허문헌 및 비특허문헌의 개시는, 전체로서 본 명세서에 참조에 의해 포함된다.

[0150] 실시예

[0151] 본 발명은, 이하의 시험예, 참고예 및 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명되지만, 이들은 본 발명을 한정하는 것은 아니고, 또한 본 발명의 범위를 이탈하지 않는 범위에서 변화시켜도 된다.

[0152] 본 명세서에 있어서, 이하의 약어를 사용하는 경우가 있다.

표 1

약어	어구
REX	참고예 번호
EX	실시예 번호
STR	구조식
RProp	제조 방법(숫자는, 그 숫자를 참고예 번호로서 갖는 참고예 화합물과 마찬가지로, 대응하는 원료를 사용하여 제조한 것을 나타낸다)
Prop	제조 방법(숫자는, 그 숫자를 실시예 번호로서 갖는 실시예 화합물과 마찬가지로, 대응하는 원료를 사용하여 제조한 것을 나타낸다)
Data	물성 데이터 (NMR1: DMSO-d ₆ 중의 ¹ H-NMR에 있어서의 δ (ppm) ; NMR2: CDCl ₃ 중의 ¹ H-NMR에 있어서의 δ (ppm) ; NMR3: CD ₃ CN 중의 ¹ H-NMR에 있어서의 δ (ppm))
AcOEt	아세트산에틸
AlCl ₃	염화알루미늄
BrettPhos Pd G3	[(2-디-시클로헥실포스피노-3,6-디메톡시-2',4',6'-트리이소프로필-1,1'-비페닐)-2-(2'-아미노-1,1'-비페닐)] 팔라듐(II)메탄술포나토메탄술포산염
DCM	디클로로메탄
Hexane	헥산
IPE	이소프로필에테르
CH ₃ I	요오드화메틸
NaH	수소화나트륨
NaClO ₄	과염소산나트륨

[0153]

[0154] 이하의 실시예 중의 「실온」은, 통상 약 10℃ 내지 약 35℃를 나타낸다. 혼합 용매에 있어서 나타낸 비는, 특별히 정하지 않는 한 용량비를 나타낸다. %는, 특별히 정하지 않는 한 중량%를 나타낸다.

[0155] ¹HNMR(프로톤 핵자기 공명 스펙트럼)은 푸리에 변환형 NMR(Bruker AVANCE III 400(400MHz) 및 Bruker AVANCE III HD(500MHz) 중 어느 것)로 측정하였다.

[0156] [참고예]

[0157] 참고예 1: 4-fluoro-N-(4-fluorophenyl)-N-methylaniline의 제조

[0158] 4-Fluoro-N-(4-fluorophenyl)benzenamine(3.80g)을 DMF(30mL)에 용해하고, 빙랭 하에서 NaH(2.424g)를 첨가하고, 실온에서 15분 교반하였다. 다시 빙랭하여 CH₃I(1.389mL)를 첨가하고, 빙랭 하에서 5분간 교반한 후, 실온에서 1시간 교반하였다. 빙랭 하에서 반응액에 물을 첨가하고 AcOEt로 추출하였다. 유기층을 농축하고, 잔사를 중압 칼럼(Biotage Sfar D 50g, Hexane/AcOEt)으로 정제하여, 목적물(3.77g)을 얻었다.

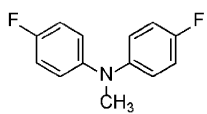
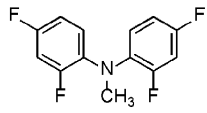
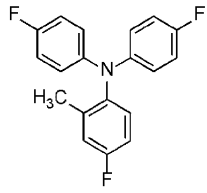
[0159] 대응하는 원료 화합물을 사용하여, 참고예 1과 마찬가지로 하여, 참고예 2의 화합물을 제조하였다.

[0160] 참고예 3: 4-fluoro-N,N-bis(4-fluorophenyl)-2-methylaniline의 제조

[0161] bis(4-fluorophenyl)amine(1.0g), 2-Bromo-5-fluorotoluene(0.724mL)을 Toluene(5mL)에 용해하고, BrettPhos Pd G3(0.022g), sodium tert-butoxide(1.171g)를 첨가하고, 질소 분위기 하, 가열 환류 하에서 교반하였다. LC-MS로 원료의 소실을 확인하였다. 반응액에 물을 첨가하여, 잠시 동안 교반한 후에 셀라이트 여과하고, 여액을 AcOEt로 추출하였다. 유기층을 농축하고, 잔사를 중압 칼럼(YAMAZEN HI-FLASH COLUMN, 2L, Hexane/AcOEt)으로 정제하여 목적물(1.21g)을 얻었다.

[0162] 참고예 1 내지 3의 화합물의 구조식 및 물리 화학적 데이터를 표 2에 나타낸다.

표 2

REx	Str	RProp	Data
1		1	NMR2: 6.99-6.94 (m, 4H), 6.93-6.89 (m, 4H), 3.23 (s, 3H)
2		1	NMR2: 7.00-6.94(m, 2H), 6.83-6.77(m, 4H), 3.22(s, 3H)
3		3	NMR2: 7.03(dd, J=8.68, 5.44 Hz, 1H), 6.96-6.84(m, 10H)

[0163]

[0164] [실시예]

[0165] 실시예 1(1): 2,7-difluoro-10-methyl-9-(perfluorophenyl)acridin-10-ium perchlorate의 제조(1)

[0166] 4-fluoro-N-(4-fluorophenyl)-N-methylaniline(1.0g)의 DCM(20mL) 용액에 AlCl₃(0.608g)를 첨가하고, 질소 분위기 하, 실온에서 15분간 교반하였다. 반응액을 빙랭하고, Pentafluorobenzoyl chloride(0.945mL)의 DCM(3.0mL) 용액을 적하 깔때기로 15분에 걸쳐 적하 후, 실온으로 승온하였다. 22시간 후, 반응액에 물을 첨가하고 Hexane으로 세정하였다. 수층에 1.0M NaClO₄ 수용액을 첨가하고, DCM으로 추출하였다. 유기층을 분취하여, 농축하였다. 잔사를 IPE로 분산 세정하여, 목적물(0.212g)을 얻었다.

[0167] 실시예 1(2): 2,7-difluoro-10-methyl-9-(perfluorophenyl)acridin-10-ium perchlorate의 제조(2)

[0168] 4-fluoro-N-(4-fluorophenyl)-N-methylaniline(1.00g)과 Pentafluorobenzoyl chloride(945 μL)의 혼합물에 AlCl₃(547mg)를 첨가하여 실온에서 교반하였다. 반응액에 1.0M NaClO₄ 수용액을 첨가하여 Hexane으로 세정하였다. 수층으로부터 목적물을 DCM으로 추출하였다. 유기층을 분취하여, 농축하였다. 잔사를 DCM/IPE로 결정화하고, 여과 추출하여, 목적물(0.070g)을 얻었다.

[0169] 실시예 5. 2,7-difluoro-10-methyl-9-phenylacridin-10-ium perchlorate의 제조

[0170] MW용 시험관 중, 4-fluoro-N-(4-fluorophenyl)-N-methylaniline(300mg)을 클로로벤젠(5mL)에 용해하고, Benzoyl chloride(189 μL), Tf-OH(트리플루오로메탄술포산)(122 μL)을 첨가하고, 마이크로파 조사 하 160℃에서 1시간 교반하였다. 반응액을 DCM으로 희석하고, 유기층을 물, 1M NaClO₄ 수용액으로 세정하여, 농축하였다. 잔사를 소량의 DCM에 용해하고, 이것에 IPE를 첨가하여, 결정을 석출시킨 후, 다시 IPE를 첨가하여, 결정을 여과 추출하고, IPE 세정하여, 목적물(140mg)을 얻었다.

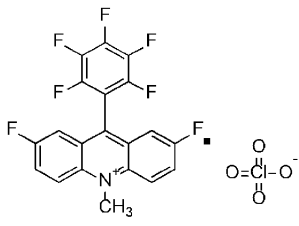
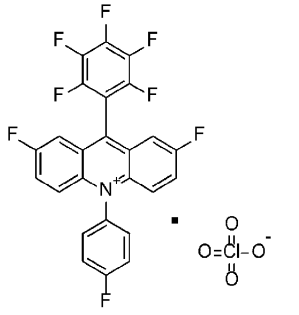
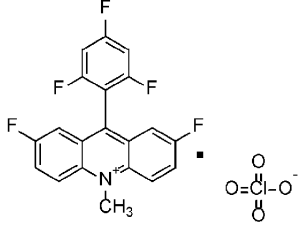
[0171] 실시예 20. 10-(4-fluorophenyl)-9-phenylacridin-10-ium perchlorate의 제조

[0172] 10-(4-fluorophenyl)acridin-9(10H)-one(300mg)을 THF(10mL)에 용해하고, 질소 분위기 하, 빙랭 하에서 Phenylmagnesium bromide(691 μL)를 첨가하고, 실온에서 교반하였다. 원료의 소실을 확인하고, 반응액을 농축하였다. 잔사를 DCM에 용해하고, 물, 1M NaClO₄로 세정하여, 농축하였다. 잔사를 소량의 DCM에 용해하고, IPE를 조금씩 첨가하여 결정을 석출시켰다. 결정을 여과 추출하고, IPE로 세정하여, 목적물(174mg)을 얻었다.

[0173] 대응하는 원료 화합물을 사용하여, 실시예 1, 5 및 20과 마찬가지로 하여, 실시예 2 내지 4, 6 내지 19 및 21의 화합물을 각각 제조하였다.

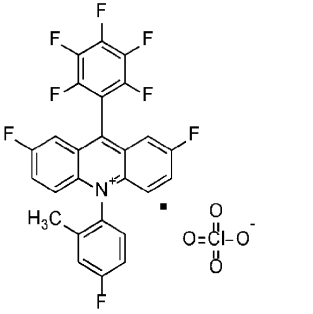
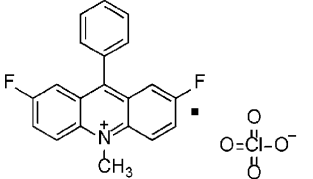
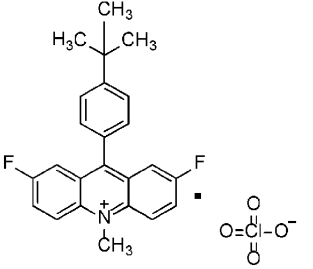
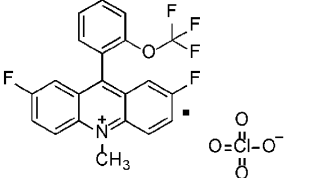
[0174] 실시예 1 내지 21의 화합물의 구조식 및 물리 화학적 데이터를 표 3 내지 8에 각각 나타낸다. 표 중, Prop1(1)은 실시예 1(1), Prop1(2)는 실시예 1(2)이다.

표 3

Ex	Str	Prop	Data
1		1 (1)	NMR1; 9.09 (dd, J = 10.1, 4.40 Hz, 2H), 8.55-8.51 (m, 2H), 8.16 (br d, J = 7.25 Hz, 2H), 5.04 (s, 3H)
2		1 (1)	NMR2; 7.97-7.94 (m, 4H), 7.74 (dd, J = 10.1, 4.43 Hz, 2H), 7.63-7.56 (m, 4H)
3		1 (2)	NMR3; 8.78 (dd, J = 10.2, 4.42 Hz, 2H), 8.32-8.27 (m, 2H), 7.80-7.77 (m, 2H), 7.35-7.29 (m, 2H), 4.92 (s, 3H)

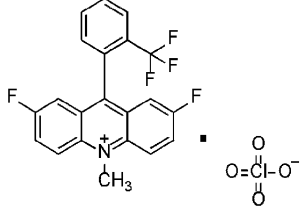
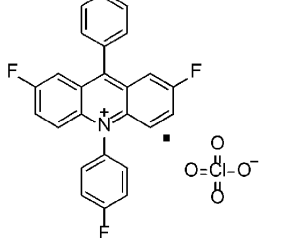
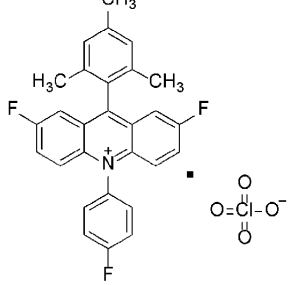
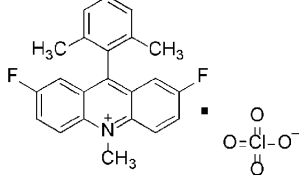
[0175]

표 4

4		1 (2)	<p>NMR2; 8.16(dd, J = 8.88, 5.02 Hz, 1H), 8.02-7.97(m, 2H), 7.71(dd, J = 10.0, 4.41 Hz, 2H), 7.60(br d, J = 7.26 Hz, 2H), 7.47(td, J = 8.06, 3.10 Hz, 1H), 7.40(dd, J = 8.37, 2.32 Hz, 1H), 1.83(s, 3H)</p>
5		5	<p>NMR2; 8.83 (dd, J=10.1, 4.31 Hz, 2H), 8.15-8.12 (m, 2H), 7.76-7.12 (m, 3H), 7.54 (dd, J = 8.39, 2.72 Hz, 2H), 7.49 (br d, J = 8.39 Hz, 2H), 5.10 (s, 3H)</p>
6		5	<p>NMR2; 8.80 (dd, J = 9.97, 4.09 Hz, 2H), 8.16-8.12 (m, 2H), 7.74 (d, J = 7.97 Hz, 2H), 7.63 (dd, J = 8.52, 2.47 Hz, 2H), 7.41 (d, J = 7.97 Hz, 2H), 5.10 (s, 3H), 1.49 (s, 9H)</p>
7		5	<p>NMR2; 8.84 (dd, J = 9.95, 4.15 Hz, 2H), 8.16-8.12 (m, 2H), 7.68-7.65 (m, 2H), 7.56 (br d, J = 7.05 Hz, 1H), 7.39 (dd, J = 8.14, 2.49 Hz, 2H), 5.12 (s, 3H)</p>

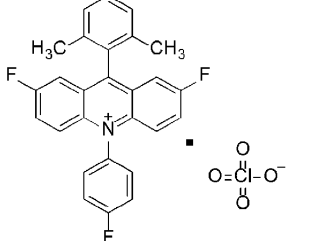
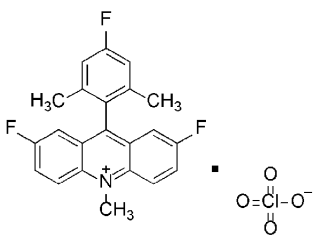
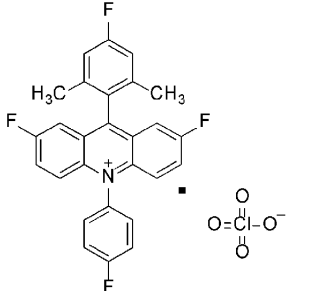
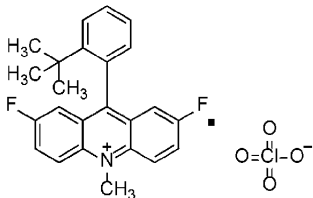
[0176]

표 5

8		5	<p>NMR2; 8.75 (dd, J = 9.95, 4.05 Hz, 2H), 8.14-8.10 (m, 2H), 8.07-8.06 (m, 2H), 7.92-7.90 (m, 2H), 7.59-7.57 (m, 2H), 7.23 (dd, J = 8.11, 2.46 Hz, 2H), 5.10 (s, 3H)</p>
9		5	<p>NMR2; 7.88-7.81 (m, 4H), 7.75-7.74 (m, 3H), 7.70-7.68 (m, 2H), 7.64 (dd, J = 8.51, 2.38 Hz, 2H), 7.59-7.55 (m, 4H)</p>
10		5	<p>NMR2; 7.97 (dd, J = 8.47, 4.42 Hz, 2H), 7.89-7.85 (m, 2H), 7.67 (dd, J = 9.84, 4.17 Hz, 2H), 7.60 (t, J = 8.24 Hz, 2H), 7.47 (dd, J = 8.04, 2.34 Hz, 2H), 7.19 (s, 2H), 2.50 (s, 3H), 1.90 (s, 6H)</p>
11		5	<p>NMR2; 8.95 (dd, J = 9.93, 4.10 Hz, 2H), 8.19-8.15 (m, 2H), 7.53 (t, J = 8.70 Hz, 1H), 7.37-7.33 (m, 4H), 5.19 (s, 3H), 1.80 (s, 6H)</p>

[0177]

표 6

12		5	<p>NMR2; 7.95 (dd, J = 8.63, 4.35 Hz, 2H), 7.89-7.85 (m, 2H), 7.68 (dd, J = 8.90, 4.35 Hz, 2H), 7.59-7.53 (m, 3H), 7.42 (dd, J = 8.08, 2.47 Hz, 2H), 7.38 (d, J = 7.70 Hz, 2H), 1.93 (s, 6H)</p>
13		5	<p>NMR2; 8.99 (dd, J = 9.96, 4.09 Hz, 2H), 8.18-8.14 (m, 2H), 7.34 (dd, J = 7.96, 2.49 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 9.06 Hz, 2H), 5.17 (s, 3H), 1.80 (s, 6H)</p>
14		5	<p>NMR2; 7.95 (dd, J = 8.70, 4.40 Hz, 2H), 7.90-7.86 (m, 2H), 7.68 (dd, J = 9.91, 4.28 Hz, 2H), 7.58 (t, J = 8.26 Hz, 2H), 7.41 (dd, J = 8.07, 2.53 Hz, 2H), 7.12 (d, J = 9.04 Hz, 2H), 1.94 (s, 6H)</p>
15		5	<p>NMR2; 8.83 (dd, J = 9.98, 4.17 Hz, 2H), 8.15-8.11 (m, 2H), 7.86 (d, J = 8.40 Hz, 1H), 7.68 (t, J = 7.44 Hz, 1H), 7.43-7.39 (m, 3H), 6.98 (d, J = 7.68 Hz, 2H), 5.14 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 1.00 (s, 9H)</p>

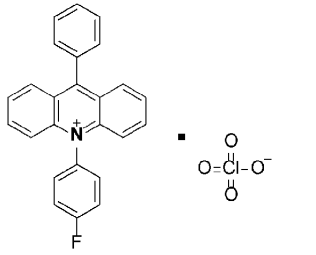
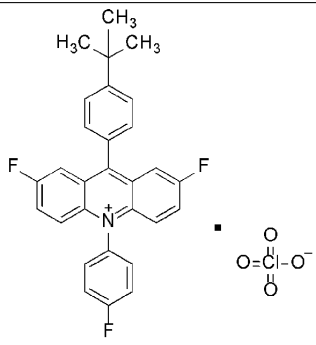
[0178]

표 7

16		5	<p>NMR2; 8.24-8.21 (m, 1H), 7.85-7.81 (m, 3H), 7.67 (t, J = 7.42 Hz, 1H), 7.62-7.58(m, 4H), 7.54 (td, J = 8.36, 2.49 Hz, 1H), 7.49-7.46 (m, 3H), 7.41 (d, J = 7.47 Hz, 1H), 5.14 (s, 3H), 1.06 (s, 9H)</p>
17		5	<p>NMR2; 8.28-8.25 (m, 1H), 7.98 (d, J = 7.65 Hz, 1H), 7.88-7.82 (m, 3H), 7.72 (t, J = 7.66 Hz, 1H), 7.66 (d, J = 8.46 Hz, 1H), 7.63-7.60 (m, 3H), 7.57-7.56 (m, 2H), 7.49 (dd, J = 8.30, 2.39 Hz, 2H)</p>
18		5	<p>NMR2; 8.32-8.29 (m, 1H), 8.06 (d, J = 7.84 Hz, 1H), 8.02 (d, J = 7.42 Hz, 1H), 7.96 (t, J = 7.44 Hz, 1H), 7.91 (t, J = 7.68 Hz, 1H), 7.86-7.82 (m, 2H), 7.64-7.59 (m, 3H), 7.54 (d, J = 5.61 Hz, 2H), 7.33 (dd, J = 8.12, 2.32 Hz, 2H)</p>
19		5	<p>NMR2; 7.44-7.38 (m, 3H), 7.26 (dt, J = 6.71, 1.44 Hz, 2H), 6.82 (t, J = 2.18 Hz, 1H), 6.69 (d, J = 2.18 Hz, 2H), 6.43 (d, J = 2.30 Hz, 2H), 6.18 (d, J = 2.30 Hz, 2H), 3.92 (s, 6H), 3.82 (s, 6H), 3.41 (s, 6H)</p>

[0179]

표 8

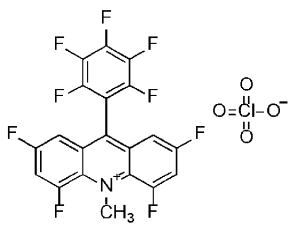
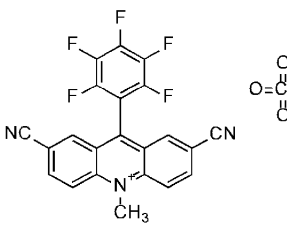
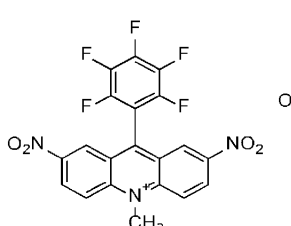
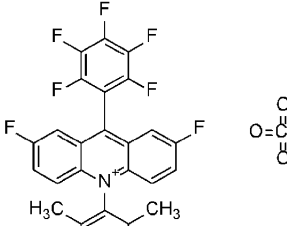
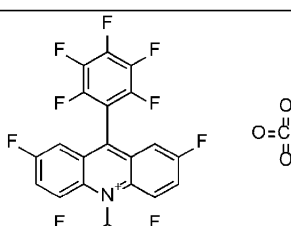
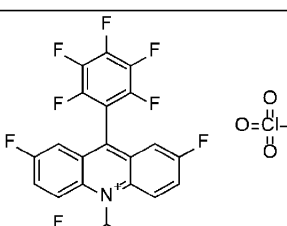
20		20	NMR2; 8.01-8.05 (m, 4H), 7.84-7.81 (m, 2H), 7.77-7.71 (m, 7H), 7.58-7.52 (m, 4H)
21		1 (1)	NMR2; 7.85-7.79 (m, 4H), 7.76-7.68 (m, 4H), 7.62-7.60 (m, 2H), 7.58-7.53 (m, 4H), 1.49 (s, 9H)

[0180]

[0181]

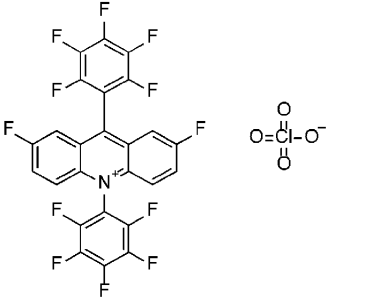
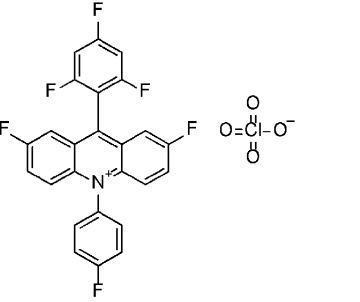
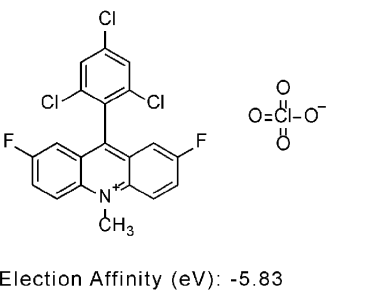
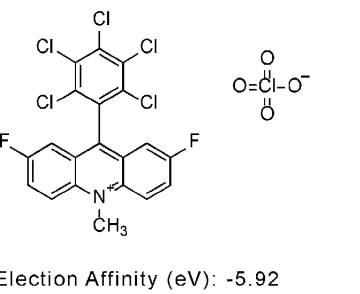
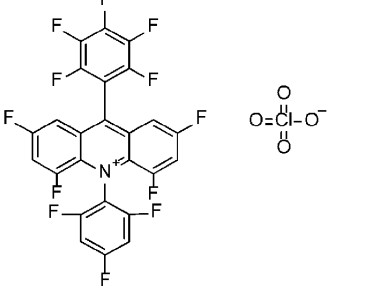
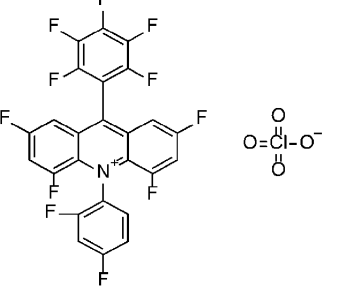
대응하는 원료 화합물을 사용하여, 실시예 1, 5 또는 20과 마찬가지로 하여, 실시예 22 내지 40의 화합물을 각각 제조할 수 있다. 실시예 22 내지 40의 화합물의 구조식을 표 9 내지 12에 각각 나타낸다.

표 9

Ex	Str	Ex	Str
22	 <p>Election Affinity (eV): -6.44</p>	23	 <p>Election Affinity (eV): -6.55</p>
24	 <p>Election Affinity (eV): -6.88</p>	25	 <p>Election Affinity (eV): -5.99</p>
26	 <p>Election Affinity (eV): -6.12</p>	27	 <p>Election Affinity (eV): -6.06</p>

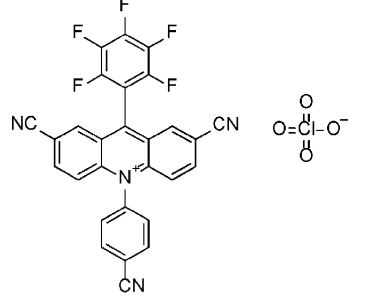
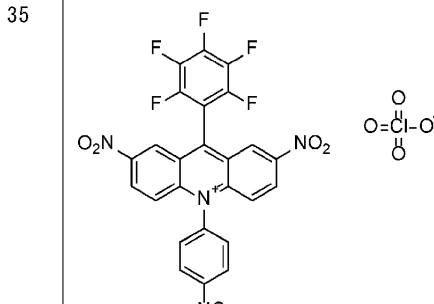
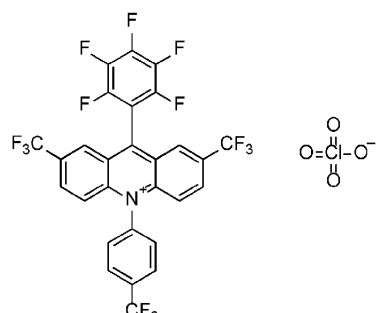
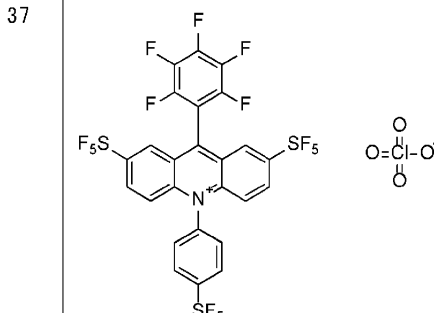
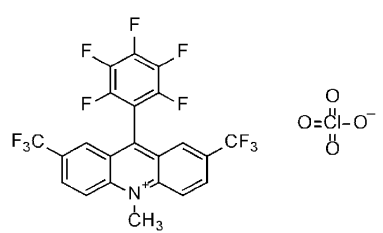
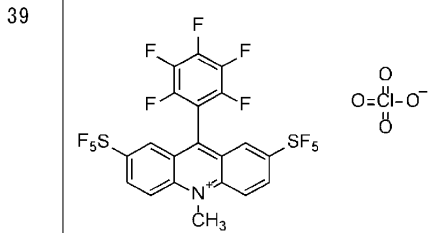
[0182]

표 10

<p>28</p>	 <p>Election Affinity (eV): -6.30</p>	<p>29</p>	 <p>Election Affinity (eV): -5.80</p>
<p>30</p>	 <p>Election Affinity (eV): -5.83</p>	<p>31</p>	 <p>Election Affinity (eV): -5.92</p>
<p>32</p>	 <p>Election Affinity (eV): -6.43</p>	<p>33</p>	 <p>Election Affinity (eV): -6.46</p>

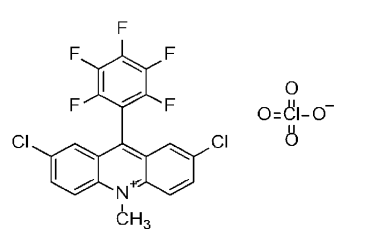
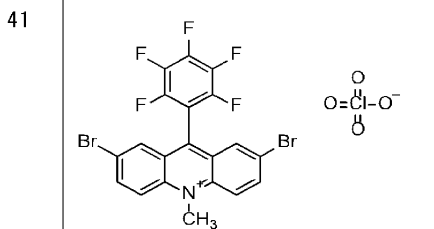
[0183]

표 11

34	 <p>Election Affinity (eV): -6.63</p>	35	 <p>Election Affinity (eV): -6.79</p>
36	 <p>Election Affinity (eV): -6.34</p>	37	 <p>Election Affinity (eV): -6.61</p>
38	 <p>Election Affinity (eV): -6.31</p>	39	 <p>Election Affinity (eV): -6.54</p>

[0184]

표 12

40	 <p>Election Affinity (eV): -6.07</p>	41	 <p>Election Affinity (eV): -6.06sh</p>
----	--	----	---

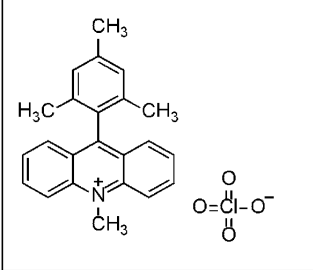
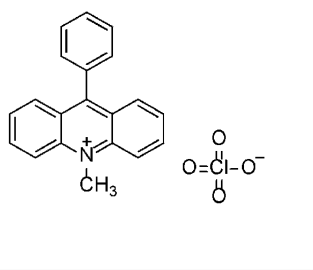
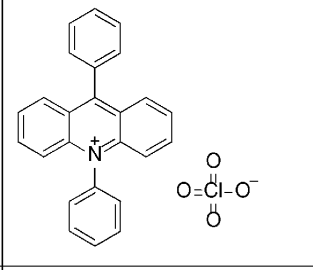
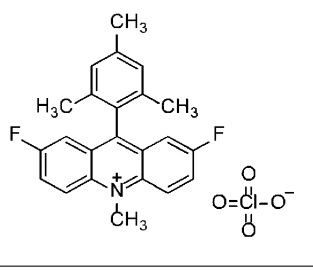
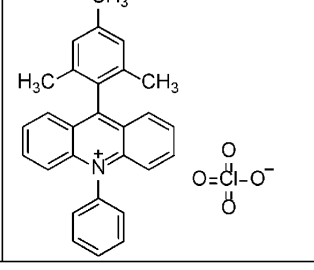
[0185]

[0186] [시험예]

[0187] 이하에, 본 발명의 대표적 화합물의 시험 결과를 나타내고, 해당 화합물에 관한 작용을 설명하지만, 본 발명은 이들 시험예에 한정되는 것은 아니다.

- [0188] 시험예 1(일중항 여기 상태 환원 전위의 측정)
- [0189] · 시료 조제
- [0190] 본 발명 화합물 또는 하기 표 13에 나타내는 비교 화합물(5mmol/L), TBAPF6(100mmol/L)을 아세트니트릴(1mL)에 용해시켜 시료를 조제하였다.
- [0191] · 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry, CV) 측정
- [0192] 시료를 볼멘트리용 셀에 주입하고, 아르곤 분위기 하에서 각 전극을 설치하고, 장치에 세트하여 측정하였다. 피크 전위의 평균값으로부터 1전자 환원 전위(E_{red})를 결정하였다.
- [0193] 전해질: Tetrabutylammonium hexafluorophosphate(TBAPF6)
- [0194] 작용극: 백금 디스크 전극(BAS사제)
- [0195] 대극: 백금선(BAS사제)
- [0196] 참조 전극: Ag/AgNO₃(BAS사제)
- [0197] 소인 속도: 100mV/s
- [0198] 장치: 전기 화학 애널라이저 모델 610E(BAS사제)
- [0199] · 극대 흡수 파장 측정
- [0200] 자외 가시 분광 광도계 8454(애질런트 · 테크놀로지사제)를 사용하여 시료를 측정하였다.
- [0201] · 극대 형광 파장 측정
- [0202] FluoroMax-4P 형광 분광 광도계(호리바 세이사쿠쇼사제)를 사용하여 시료를 측정하였다.
- [0203] · 일중항 여기 상태 환원 전위를 산출
- [0204] 극대 흡수 파장과 극대 형광 파장으로부터 일중항 여기 에너지를 산출하였다. 사이클릭 볼타메트리로부터 구한 1전자 환원 전위에 일중항 여기 에너지를 더함으로써 일중항 여기 상태 환원 전위를 산출하였다.
- [0205] 결과를 도 1에 도시한다.

표 13

비교예 1		비교예 2	
비교예 3		비교예 4	
비교예 5			

[0206]

[0207] 시험예 2(형광 수명의 측정)

[0208] 본 발명 화합물(0.1mmol/L)을 아세트니트릴(3mL)에 용해시키고, 1cm의 각셀에 봉입하여 아르곤 분위기 하에서 치환하여 시료를 제작하였다. 이 시료를 형광 수명 광도계(DeltaFlex: 호리바 세이사쿠쇼사제)를 사용하여 측정하였다.

[0209] 측정 결과를 도 2에 도시한다.

[0210] 시험예 3(DFT 계산: Electron Affinity)

[0211] 하기 시스템을 사용하여 DFT의 계산을 행하였다.

[0212] 하드웨어: 하이퍼포먼스 컴퓨터(HPC 시스템즈사제)

[0213] 소프트웨어: Gaussian09 RevD.01

[0214] 하기의 계산을 실시

[0215] 1. 구조 최적화(양이온) (M06-2X/6-31++G(d))와 에너지값

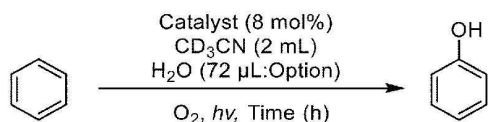
[0216] 2. HOMO, LUMO의 준위

[0217] 3. 구조 최적화(중성 라디칼) (UM06-2X/6-31++G(d))와 에너지값

[0218] 4. 전자 친화력(Electron Affinity)의 산출

[0219] 결과를 도 1에 도시한다.

[0220] 시험예 4(페놀의 제조)



[0221]

[0222] 본 발명 화합물(8mol%), 벤젠(0.1M), 물(72 μL(임의)), 중수소화 아세토니트릴 용액(2mL)을 산소 분위기 하, LED 램프(상품명: Aldrich(상표) 마이크로포토크미컬 리액터, Merck사제)를 사용하여 표 14에 나타낸 파장 및 조사 시간에서 조사하였다. 또한, 비교를 위해 Acr⁺-Mes(비교예 1)를 사용하였다.

[0223] 결과를 표 14에 나타낸다. 수율은 생성된 페놀, 잔존율은 원료로서 사용한 벤젠의 비율을 나타낸다.

[0224] 수율 및 잔존율은 내부 표준 시약으로서 1,3,5-트리메톡시벤젠을 사용한 NMR차트로부터 산출하였다.

표 14

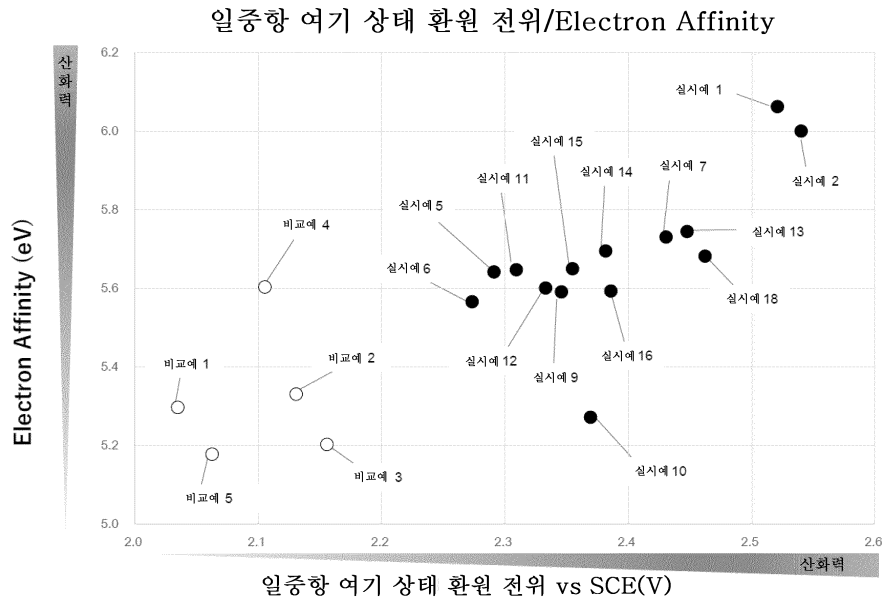
실시에 번호	조사 파장 (nm)	시간 (h)	물* 첨가	수율 (%)	잔존율 (%)
1	405	66	무	32	2
1	435	66	무	24	0
1	365	15	무	38	4
1	405	15	무	70	15
1	435	15	무	73	12
1	435	15	유	80	12
2	435	15	유	63	26
비교예 1	365	15	무	0	100
비교예 1	405	15	무	0	100

※) 물은 반응 개시 시 및 반응 개시로부터 10시간 후에 첨가.

[0225]

도면

도면1



일중항 여기 상태 환원 전위와 Electron Affinity의 플롯과 산화력의 관계

도면2

