



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월18일

(11) 등록번호 10-1520094

(24) 등록일자 2015년05월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 493/06 (2006.01) **C07D 471/06** (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7028349
- (22) 출원일자(국제) 2006년05월03일
 심사청구일자 2011년05월03일
- (85) 번역문제출일자 2007년12월04일
- (65) 공개번호 10-2008-0016601
- (43) 공개일자 2008년02월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2006/062015
- (87) 국제공개번호 WO 2006/117383
 국제공개일자 2006년11월09일
- (30) 우선권주장
 10 2005 021 362.6 2005년05월04일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
 Quante H. et al., Angewandte Chemie International Edition, Vol.34(12), pages 1323-1325(1995년 공개).*
 JP11502546 A*
 KR1020030075200 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
바스프 에스아이
 독일 루드비히afen, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
- (72) 발명자
프뉘러 네일 그레고리
 독일 55116 마인츠 하일리그그라브가제 5
쿠 지안퀴앙
 독일 67061 루드비克斯하펜 반-레이텐-슈트라쎄 24
쾨네만 마르틴
 독일 68163 만하임 에쉬코프슈트라쎄 5
- (74) 대리인
김진희

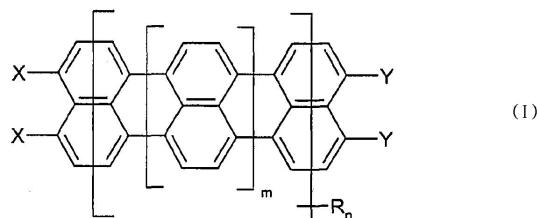
전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 정의준

(54) 발명의 명칭 터릴렌 및 쿼터릴렌 유도체

(57) 요 약

본 발명에서는 일반식 (I)의 레릴렌 유도체가 개시된다. 이러한 화합물은 약료 및 I.R. 염료로서 사용된다.



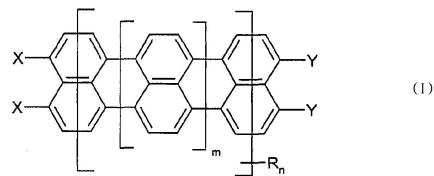
[상기 식에서, 변수들은 특허청구범위에서 지시된 의미들을 가짐]

명세서

청구범위

청구항 1

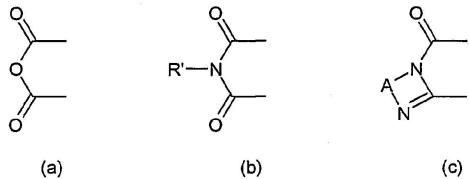
하기 일반식 (I)의 릴렌 유도체:



상기 식에서, 변수는 각각 다음과 같이 정의되는 바,

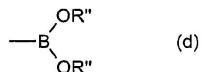
X는

서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 하기 식 (a), (b) 또는 (c)의 라디칼을 생성하거나,



둘 모두 -COOM 라디칼이거나,

둘 모두 수소이거나, 또는 두 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 라디칼이 할로겐 또는 하기 식 (d)의 라디칼이며;



Y

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 이거나 또는 함께 식 (a), (b) 또는 (c)의 라디칼일 때, 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 식 (a)의 라디칼을 생성하거나,

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 또는 -COOM 라디칼이거나, 또는 함께 식 (c)의 라디칼일 때, 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 식 (b)의 라디칼을 생성하거나,

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 또는 -COOM 라디칼이거나, 또는 함께 다른 (c) 라디칼에 대해 시스 또는 트랜스 위치로 배열될 수 있는 식 (c)의 라디칼일 때, 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 식 (c)의 라디칼을 생성하거나,

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 또는 -COOM 라디칼이고, M이 하나의 X 라디칼이 식 (d)의 라디칼인 경우에서 수소와 다른 것일 때, 둘 모두 -COOM 라디칼이거나,

두 X 라디칼이 수소이거나, 또는 두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 둘 모두 수소이거나, 또는 두 라디칼 중 하나가 수소이고, 다른 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼이며;

R은

C_1-C_{12} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, 아릴, 또는 이들의 조합에 의해 각각 일- 또는 다-치환될 수 있는 페녹시, 페널티오, 피리딜옥시, 피리미딜옥시, 피리딜티오 또는 피리미딜티오이고;

R'는

수소,

탄소 쇄가 하나 이상의 -O- 부분, -CO- 부분, 또는 이들의 조합에 의해 차단될 수 있고, C_1-C_{18} -알킬 또는 C_1-C_6 -알콕시에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 아릴, 시아노, C_1-C_6 -알콕시, 또는 이들의 조합에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬,

C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_6 -알콕시, 할로겐, 시아노, 니트로, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, 페닐-아조, 나프틸-아조(이들은 각각 C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_6 -알콕시, 시아노, 또는 이들의 조합에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음), 또는 이들의 조합에 의해 각각 일- 또는 다-치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 피리딜 또는 피리미딜,

C_1-C_6 -알킬에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 C_5-C_8 -사이클로알킬이며;

A는 1,2-페닐렌 또는 1,8-나프틸렌이고;

M은 알칼리 금속 양이온이며;

R"는 수소, C_1-C_5 -알킬 또는 피나콜레이토이고;

R^1 은 수소 또는 C_1-C_6 -알킬이며;

R^2 , R^3 은 각각 독립적으로

수소,

C_1-C_6 -알콕시, 하이드록실, 할로겐, 시아노, 또는 이들의 조합에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_6 -알킬, 알킬에 대한 치환체로서 특정된 상기 라디칼, 또는 이들의 조합에 의해 각각 일- 또는 다-치환될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴이고;

m은 1 또는 2이며;

n은 m이 1인 경우 4이고, m이 2인 경우 4 또는 6이다.

청구항 2

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 2 이상 포함하는 혼합물.

청구항 3

삭제

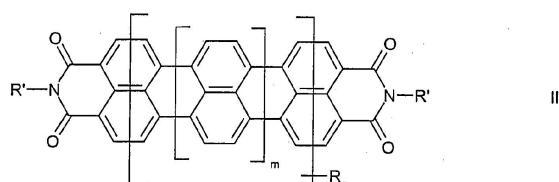
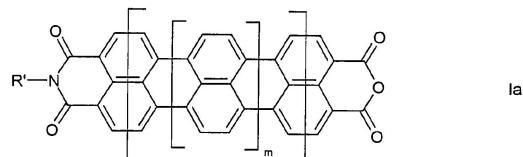
청구항 4

하기 일반식 (Ia)의 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물의 제조 방법으로서,

(a) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해 처리하고, 같이 형성되는 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)로부터 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)를 제거하는 단계, 또는

(b) 릴렌테트라카복스이미드 (II)를 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)로 직접, 단일하게 가수분해 하는 단계

를 포함하는 제조 방법:



[식 중에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

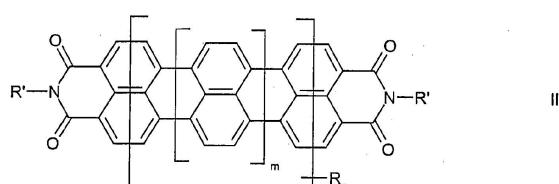
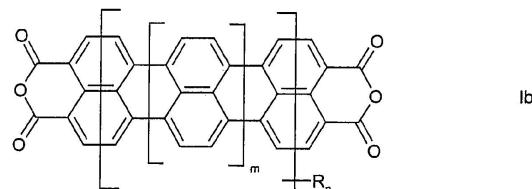
청구항 5

하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물의 제조 방법으로서,

(a) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해로 처리하고, 같이 형성되는 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)로부터 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)을 제거하는 단계, 또는

(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드를 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)로 직접, 양측에서 가수분해하는 단계

를 포함하는 제조 방법:



[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, R' 라디칼은 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 6

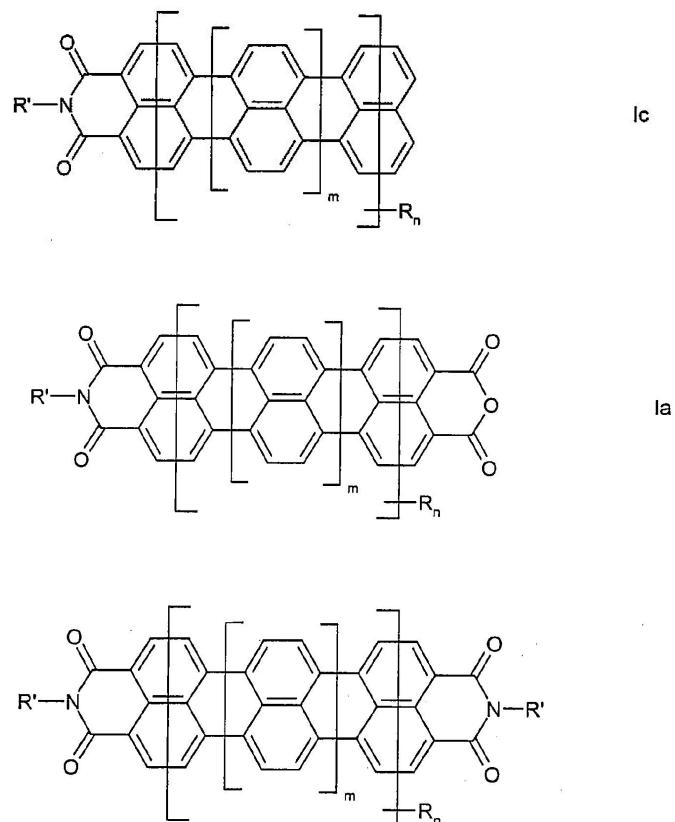
하기 일반식 (Ic)의 릴렌디카복스이미드의 제조 방법으로서,

(a) 하기 일반식 (Ia)의 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물을, 또는

(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물을,

용매로서 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에서 탈카복실화로 처리하는 단계, 및 (b)의 경우

에는, 같이 형성되는 완전 탈카복실화된 릴렌 (Id)로부터 릴렌디카복스이미드 (Ic)를 분리하는 단계를 포함하는 제조 방법:



[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 7

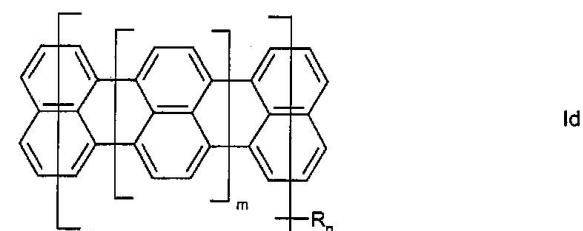
하기 일반식 (Id)의 릴렌의 제조 방법으로서,

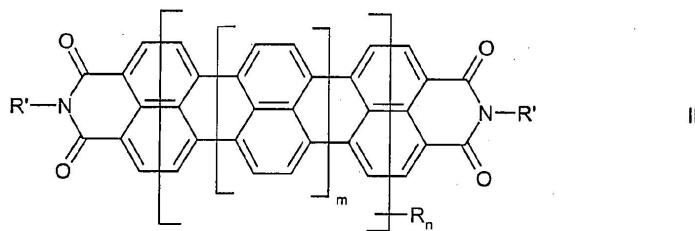
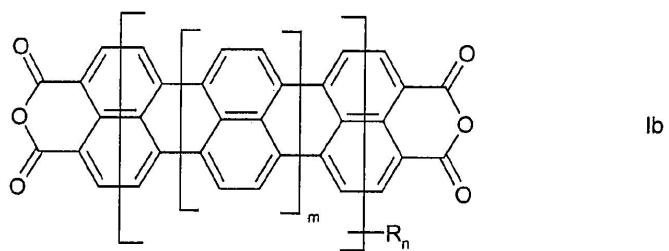
(a) 하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을, 또는

(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물을,

용매로서 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에서 탈카복실화로 처리하는 단계, 및 (b)의 경우에는, 같이 형성되는 릴렌디카복스이미드 (Ic)로부터 릴렌 (Id)를 분리하는 단계

를 포함하는 제조 방법:





[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, R' 라디칼은 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 8

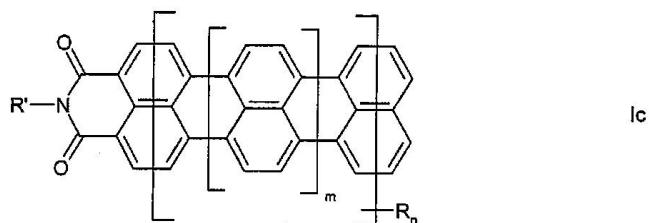
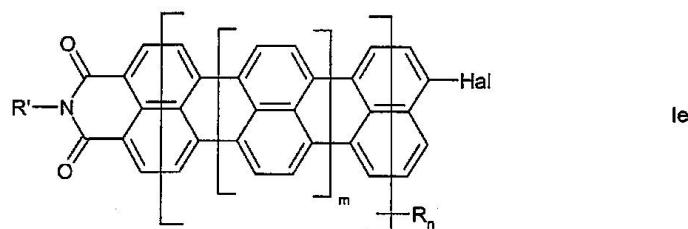
하기 일반식 (Ie)의 폐리-할로겐화 텔렌디카복스이미드의 제조 방법으로서,

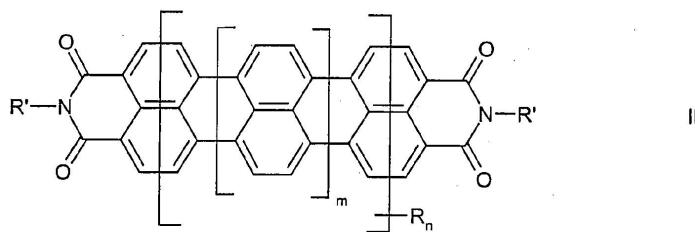
(a) 하기 일반식 (Ic)의 텔렌디카복스이미드를, 또는

(b) 하기 일반식 (II)의 텔렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 텔렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 텔렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물의 탈카복실화에서 얻어지는 텔렌디카복스이미드 (Ic)와 텔렌 (Id)의 혼합물을,

극성 유기 용매의 존재하에서 그리고 경우에 따라 촉매로서 루이스산(Lewis acid)의 존재하에서 도입하고자 하는 할로겐 원자당 1 내지 6 mol의 N-할로숙신이미드와 반응시키는 단계, 및 (b)의 경우에는, 같이 할로겐화된 텔렌 (If)로부터 폐리(per i)-할로겐화 텔렌디카복스이미드 (Ie)를 분리하는 단계

를 포함하는 제조 방법:





[상기 식에서, Hal은 할로겐이고, 추가의 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 9

하기 일반식 (If)의 할로겐화 릴렌의 제조 방법으로서,

(a) 하기 일반식 (Id)의 릴렌을 극성 유기 용매의 존재하에서 그리고 촉매로서 루이스산의 존재하에서

(a1) 도입하고자 하는 할로겐 원자당 1 내지 6 mol인, 원하는 할로겐 원자의 전체 수를 도입하는데 필요한 양의 N-할로숙신이미드와 직접 반응시키거나,

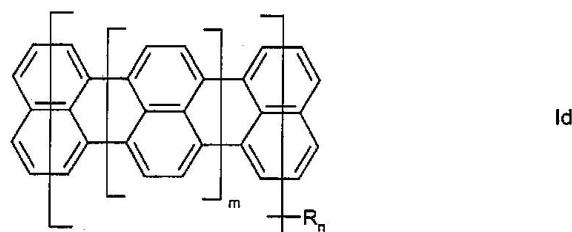
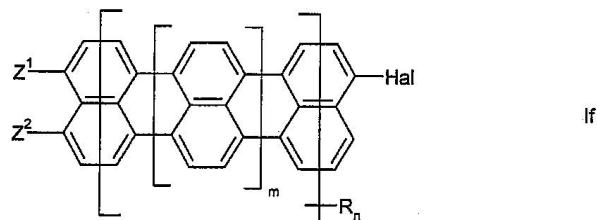
(a2) 먼저, 1 내지 3 mol/mol의 N-할로숙신이미드와 반응시켜 모노할로겐화 릴렌 (If)($Z^1 = Z^2 = \text{H}$)를 생성하고, 이어서 추가의 1 내지 6 mol/mol의 N-할로숙신이미드와 반응시켜 디할로겐화 릴렌 (If)(Z^1 또는 $Z^2 = \text{Hal}$)을 생성하거나, 또는

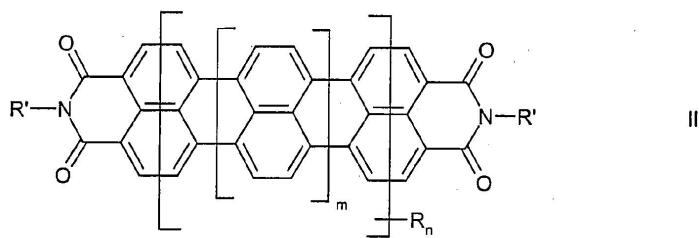
(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 일무수물 (Ib)의 혼합물의 탈카복실화에서 얻어지는 릴렌디카복스이미드 (Ic)와 릴렌 (Id)의 혼합물을 극성 유기 용매의 존재하에서 그리고 촉매로서 루이스산의 존재하에서,

(b1) 도입하고자 하는 할로겐 원자당 1 내지 6 mol인, 원하는 할로겐 원자의 전체 수를 도입하는데 필요한 양의 N-할로숙신이미드와 직접 반응시키거나,

(b2) 먼저, (Ic) 및 (Id) 1 몰당 1 내지 3 mol의 N-할로숙신이미드와 반응시키고, 같이 형성되는 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie)로부터 모노할로겐화 릴렌 (If)($Z^1 = Z^2 = \text{H}$)를 분리하고, 이어서 추가의 몰당 1 내지 6 mol/mol의 N-할로숙신이미드와 반응시켜 디할로겐화 릴렌 (If)(Z^1 또는 $Z^2 = \text{Hal}$)을 생성하는 단계

를 포함하는 제조 방법:



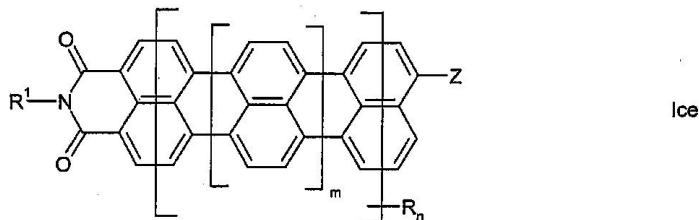
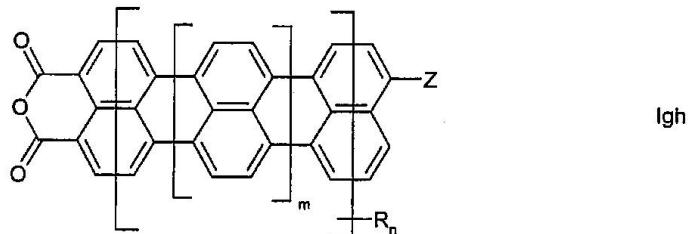


[상기 식에서, Hal은 할로겐이고, Z^1 및 Z^2 는 각각 수소이거나, 두 Z^1 및 Z^2 라디칼 중 하나는 할로겐이고 다른 라디칼은 수소이며, 추가의 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, R' 라디칼은 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 10

하기 일반식 (Igh)의 릴렌디카복실산 무수물의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ice)의 릴렌디카복스이미드를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해로 처리하는 단계를 포함하는 제조 방법:



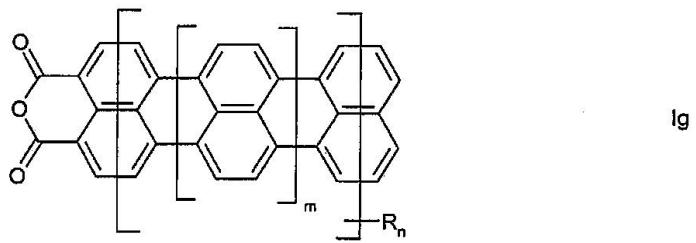
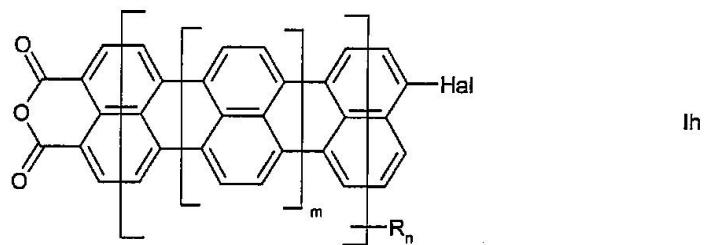
[상기 식에서, Z는 수소 또는 할로겐이고, 추가의 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, R' 는 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 11

하기 일반식 (Ih)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ig)의 릴렌디카복실산 무수물을 극성 유기 용매 및 류이스산의 존재하에서 N-할로숙신이미드와 반응시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



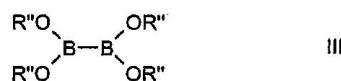
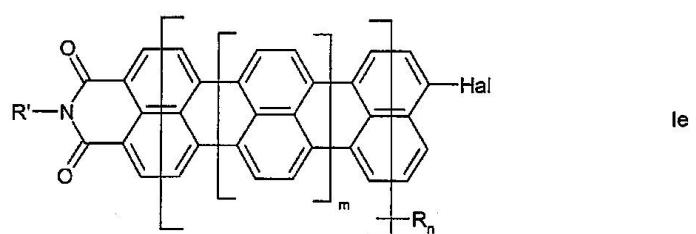
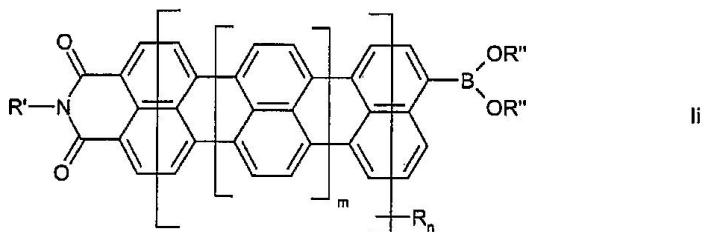
[상기 식에서, Hal은 할로겐이고, 추가 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 12

하기 일반식 (Ii)의 폐리-(디옥사보를란-2-일)릴렌디카복스이미드의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ie)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드를 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재 하에서 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, Hal은 할로겐임]

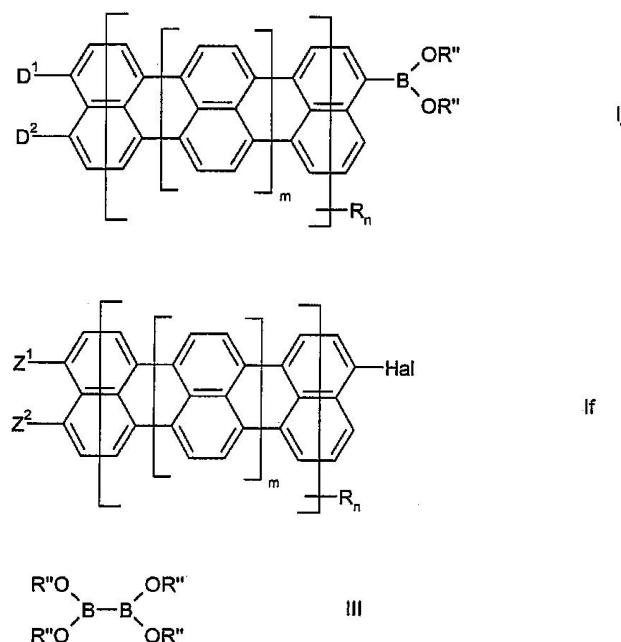
청구항 13

하기 일반식 (Ij)의 치환된 릴렌의 제조 방법으로서,

- (a) 모노(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)($D^1=D^2=H$)를 제조하기 위해서, 하기 일반식 (If)의 할로릴렌을, 또는
 b) 비스(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)(두 D^1 및 D^2 라디칼 중 하나는 (d) 라디칼이고, 다른 라디칼은 수소임) 또
 는 혼합된-치환 릴렌 (Ij)(두 D^1 및 D^2 라디칼 중 하나는 할로겐이고, 다른 라디칼은 수소임)를 제조하기
 위해서, 하기 식 (If)의 할로릴렌을,

비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서, 도입하고자 하는 디옥사보롤란-2-일 라디칼 1 몰
 당 1 내지 3 mol, 또는 혼합된-치환 릴렌 (Ij)의 경우에는 1 내지 1.5 mol인, 원하는 디옥사보롤란-2-일 라디칼
 의 전체 수를 도입하는데 필요한 양의 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



[상기 식에서, D^1 및 D^2 는 각각 수소이거나, 또는 두 D^1 및 D^2 라디칼 중 하나는 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼
 $\begin{array}{c} OR'' \\ | \\ -B- \\ | \\ OR'' \end{array}$ (d)

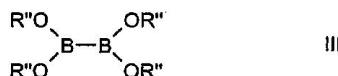
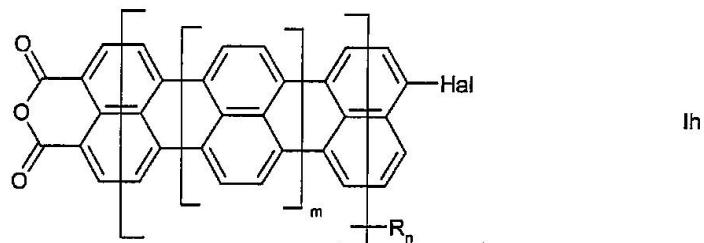
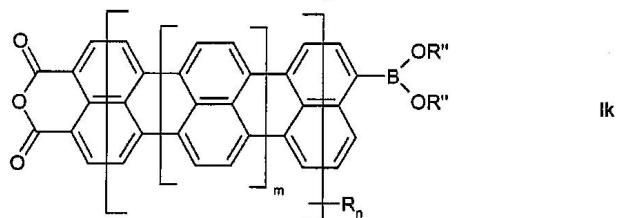
이고, 다른 라디칼은 수소이며, 추가의 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, (a)에서
 Z^1 및 Z^2 는 각각 수소이고, (b)에서 두 Z^1 및 Z^2 라디칼 중 하나는 할로겐이고, 다른 라디칼은 수소임]

청구항 14

하기 일반식 (Ik)의 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복실산 무수물의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ih)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물을 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의
 존재하에서, 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



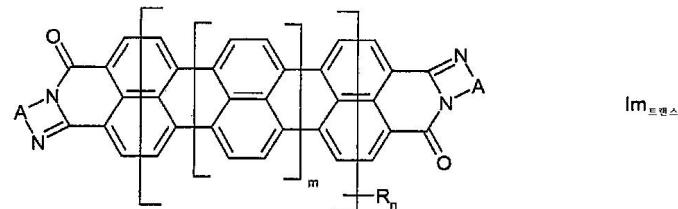
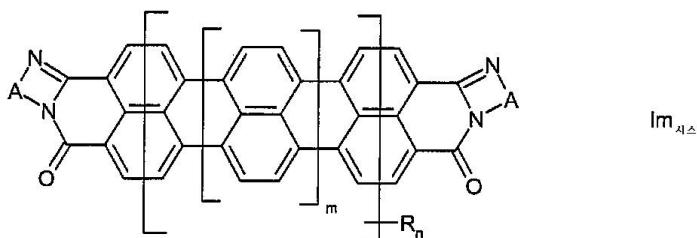
[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, Hal은 할로겐임]

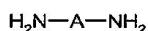
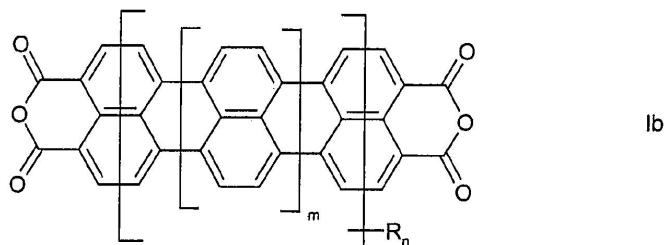
청구항 15

하기 일반식 (Im시스) 또는 (Im트랜스)의 대칭 릴렌테트라카복실산 유도체, 또는 두 이성체의 혼합물의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 측매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 2 내지 3 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:





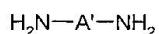
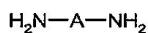
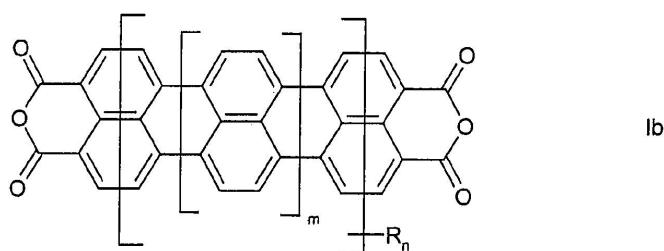
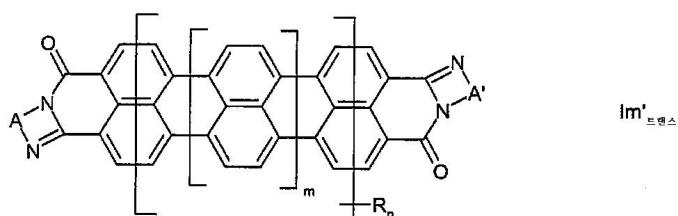
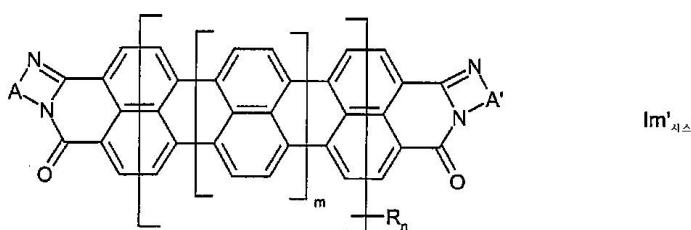
[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, 두 A 라디칼은 동일함]

청구항 16

하기 일반식 ($\text{Im}'_{\text{시스}}$) 또는 ($\text{Im}'_{\text{트랜스}}$)의 비대칭 릴렌테트라카복실산 유도체, 또는 두 이성체의 혼합물의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서, 먼저 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키고, 이어서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV')의 방향족 디아민과 축합시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



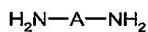
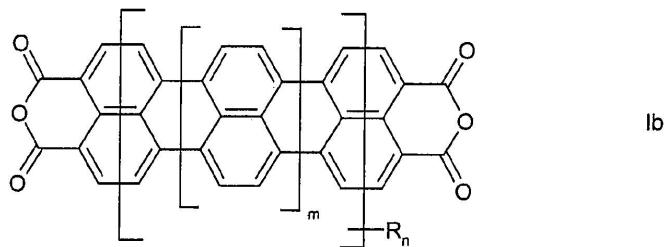
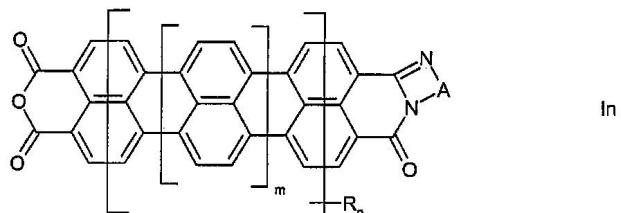
[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, A 및 A' 라디칼은 상이함]

청구항 17

하기 일반식 (In)의 릴렌테트라카복실산 유도체의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



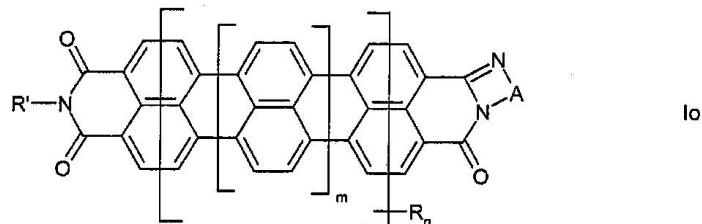
[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

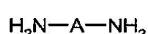
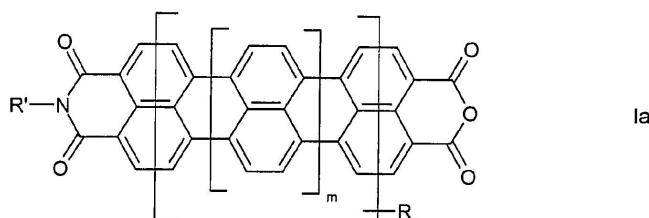
청구항 18

하기 일반식 (Io)의 릴렌테트라카복실산 유도체의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ia)의 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:





[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

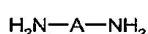
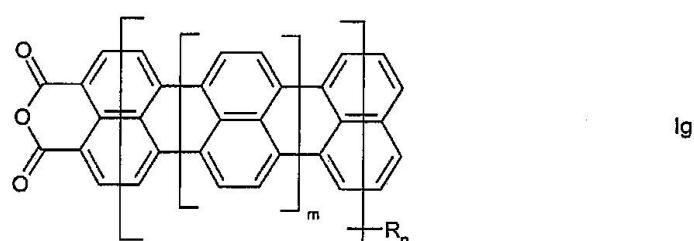
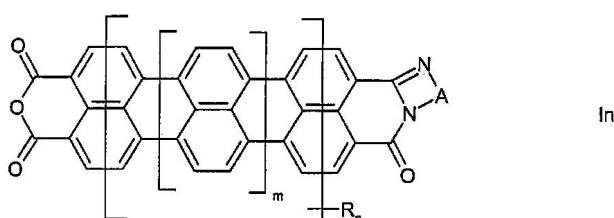
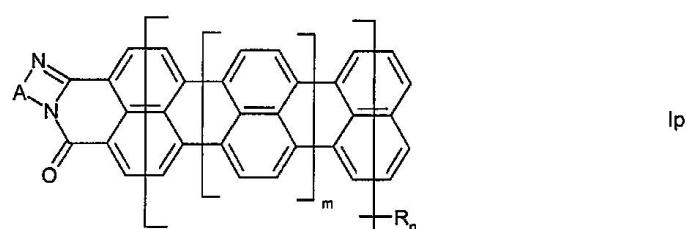
청구항 19

하기 일반식 (Ip)의 릴렌디카복실산 유도체의 제조 방법으로서,

(a) 하기 일반식 (In)의 릴렌테트라카복실산 유도체를 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에서 탈카복실화로 처리하는 단계, 또는

(b) 하기 일반식 (Ig)의 릴렌디카복실산 무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



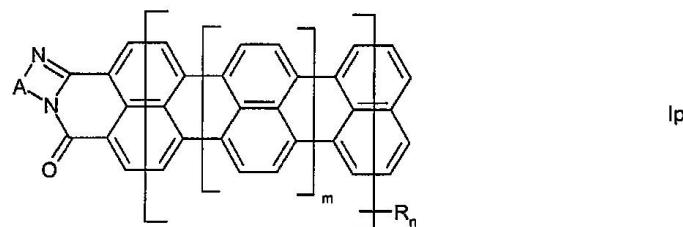
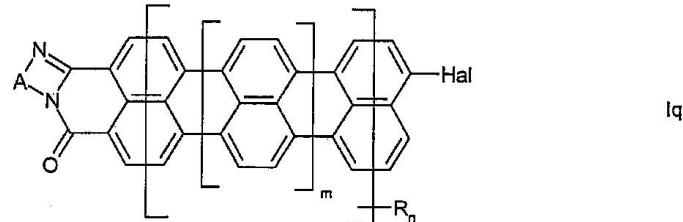
[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

청구항 20

하기 일반식 (Iq)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 유도체의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Ip)의 릴렌디카복실산 유도체를 극성 유기 용매 및 촉매로서 루이스산의 존재하에서 N-할로숙신이 미드와 반응시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:



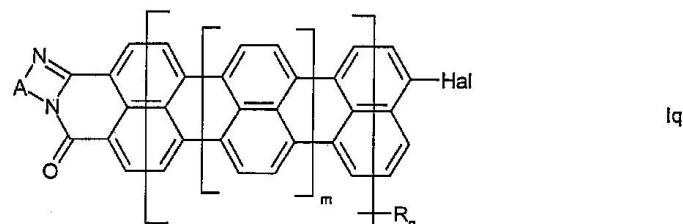
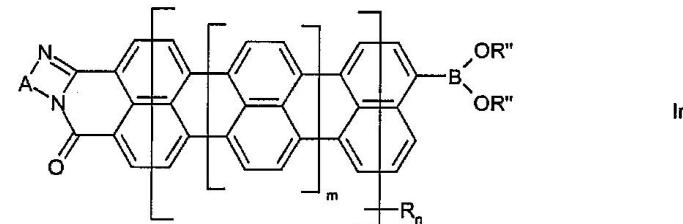
[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같음]

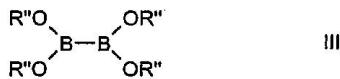
청구항 21

하기 일반식 (Ir)의 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복실산 유도체의 제조 방법으로서,

하기 일반식 (Iq)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 유도체를 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계

를 포함하는 제조 방법:





[상기 식에서, 변수는 각각 제1항에 정의된 바와 같고, Hal은 할로겐임]

청구항 22

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하는 것을 포함하는 고분자량 유기 및 무기 물질의 착색 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 고분자량 물질이 코팅, 인쇄 잉크 또는 플라스틱인 착색 방법.

청구항 24

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하여 제조한, 유기 안료용 안료 첨가제 및 분산 보조제.

청구항 25

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하는 것을 포함하는, 전자기 스펙트럼의 근적외선 영역에서 흡수하는 수성 중합체 분산물의 제조 방법.

청구항 26

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하는 것을 포함하는, 적외선을 흡수하며 사람 눈에 보이지 않는 마킹(marking) 및 인스크립션(inscription)을 얻는 방법.

청구항 27

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하여 제조한, 열 관리를 위한 적외선 흡수제.

청구항 28

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하여 제조한, 플라스틱 부품의 융합 처리에서 IR 레이저 범-흡수 물질.

청구항 29

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하여 제조한, 유기 전자공학에서 반도체.

청구항 30

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하여 제조한, 전계발광 및 화학발광 적용에서 이미터(emitter).

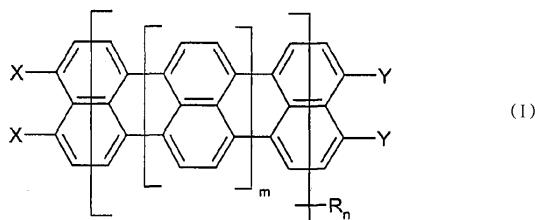
청구항 31

제1항에 따른 일반식 (I)의 릴렌 유도체를 사용하여 제조한, 광전 변환 공학(photovoltaics)에서 능동 부품(active component).

발명의 설명

기술 분야

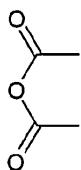
[0001] 본 발명은 하기 일반식 (I)의 신규 릴렌 유도체 및 그 혼합물에 관한 것이다:



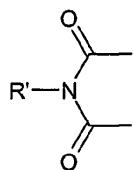
[0002] [0003] 상기 식에서, 변수는 각각 다음과 같이 정의된다:

[0004] X는

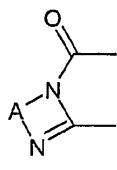
[0005] 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 하기 식 (a), (b) 또는 (c)의 라디칼을 생성하거나,



(a)



(b)

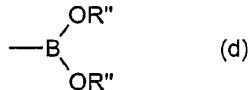


(c)

[0006]

[0007] 둘 모두 -COOM 라디칼이거나,

[0008] 둘 모두 수소이거나, 또는 두 라디칼 중 하나는 수소이고 다른 라디칼은 할로겐 또는 하기 식 (d)의 라디칼이며;



[0009]

[0010] Y는

[0011] 두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소이거나 또는 함께 식 (a), (b) 또는 (c)의 라디칼일 때, 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 식 (a)의 라디칼을 생성하거나,

[0012]

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 또는 -COOM 라디칼이거나, 또는 함께 식 (c)의 라디칼일 때, 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 식 (b)의 라디칼을 생성하거나,

[0013]

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 또는 -COOM 라디칼이거나, 또는 함께 다른 (c) 라디칼에 대해 시스 또는 트랜스 위치로 배열될 수 있는 식 (c)의 라디칼일 때, 서로 결합하여 6-원 환을 형성하면서 식 (c)의 라디칼을 생성하거나,

[0014]

두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 또는 두 X 라디칼이 수소 또는 -COOM 라디칼이고, M이 하나의 X 라디칼이 식 (d)의 라디칼인 경우에는 수소와 다른 것일 때, 둘 모두 -COOM 라디칼이거나,

[0015]

두 X 라디칼이 수소이거나, 또는 두 X 라디칼 중 하나가 수소이고 다른 X 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼일 때, 둘 모두 수소이거나, 또는 두 라디칼 중 하나가 수소이고, 다른 라디칼이 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼이고;

[0016]

R은

[0017] 동일하거나 상이한 라디칼: 아릴옥시, 아릴티오, 헤트아릴옥시 또는 헤트아릴티오이며, 이들 각각에는 탄소 골

격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 추가의 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 환이 융합될 수 있고, 여기에서 전체 환 시스템은 하기 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼:

[0018] (i) 탄소 쇄가 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있고 C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^1$, $-CR^1=CR^1_2$, 하이드록실, 머캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$, $-POR^2R^3$, 아릴 및/또는 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 포화 또는 불포화 C_4-C_7 -사이클로알킬(여기에서 아릴 및 사이클로알킬 라디칼은 각각 C_1-C_{18} -알킬 및/또는 알킬에 대한 치환체로서 상기 특정된 라디칼에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음)에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬,

[0019] (ii) 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있고 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 추가의 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 환이 융합될 수 있는 C_3-C_8 -사이클로알킬(여기에서 전체 환 시스템은 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^1$, $-CR^1=CR^1_2$, 하이드록실, 머캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$ 및/또는 $-POR^2R^3$ 에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음),

[0020] (iii) 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 추가의 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 환이 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴(여기에서 전체 환 시스템은 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^1$, $-CR^1=CR^1_2$, 하이드록실, 머캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$, $-POR^2R^3$, 아릴 및/또는 헤트아릴(이들은 각각 C_1-C_{18} -알킬, C_1-C_{12} -알콕시, 하이드록실, 머캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$ 및/또는 $-POR^2R^3$ 에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음)에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음),

[0021] (iv) 아릴 라디칼 (iii)에 대한 치환체로서 상기 특정된 라디칼에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 $-U$ -아릴 라디칼(여기에서, U 는 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 또는 $-SO_2-$ 부분임),

[0022] (v) C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, $-C\equiv CR^1$, $-CR^1=CR^1_2$, 하이드록실, 머캅토, 할로겐, 시아노, 니트로, $-NR^2R^3$, $-NR^2COR^3$, $-CONR^2R^3$, $-SO_2NR^2R^3$, $-COOR^2$, $-SO_3R^2$, $-PR^2R^3$ 및/또는 $-POR^2R^3$

[0023]에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있고;

R'는

수소,

[0026] 탄소 쇄가 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-C\equiv C-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있고 R 라디칼에 대한 치환체로서 특정된 (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 C_1-C_{30} -알킬,

[0027] 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 추가의 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 환이 융합될 수 있는 C_3-C_8 -사이클로알킬(여기에서, 전체 환 시스템은 R 라디칼에 대한 치환체로서 특정된 (i), (ii), (iii), (iv) 및/또는 (v) 라디칼에 의해 치환될 수 있음),

[0028] 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-NR^1-$, $-N=CR^1-$, $-CR^1=CR^1-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 추가의 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 환이 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴(여기에서, 전체 환 시스템은 R 라디칼에 대한 치환체로서 특정된 (i), (ii), (iii), (iv), (v) 라디칼 및/또는 아릴- 및/또는 헤트아릴-아조(이들은 각각 C_1-C_{10} -알킬, C_1-C_6 -알콕시 및/또는 시아노에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음)에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음)

[0029] 이며;

[0030] A는 각각의 경우 독립적으로 페닐렌, 나프틸렌 또는 페리딜렌이고, 이들 각각은 C_1-C_{12} -알킬, C_1-C_6 -알콕시, 하이드록실, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 각각 일- 또는 다-치환될 수 있으며;

[0031] M은 수소, 암모늄 또는 알칼리 금속 양이온이며;

[0032] R"는 각각의 경우 독립적으로 수소, C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_8 -사이클로알킬, 아릴 또는 헤트아릴이거나, 또는 두 개의 산소 원자 및 또한 붕소 원자를 포함하며, 탄소 원자 상에서 4개 이하의 C_1-C_{30} -알킬, C_5-C_8 -사이클로알킬, 아릴 및/또는 헤트아릴 기에 의해 치환될 수 있는 5-원 환을 형성하면서 서로 결합하며;

[0033] R¹은 수소 또는 C_1-C_{18} -알킬이며, 여기에서 R¹ 라디칼은 2 이상 나타나는 경우 동일하거나 상이할 수 있으며;

[0034] R², R³은 각각 독립적으로

[0035] 수소,

[0036] 탄소 쇄가 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$, $-SO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있고 C_1-C_{12} -알콕시, C_1-C_6 -알킬티오, 하이드록실, 머캅토, 할로겐, 시아노, 니트로 및/또는 $-COOR^1$ 에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있는 C_1-C_{18} -알킬,

[0037] 탄소 골격이 하나 이상의 $-O-$, $-S-$, $-CO-$ 및/또는 $-SO_2-$ 부분에 의해 차단될 수 있는 추가의 포화 또는 불포화 5- 내지 7-원 환이 각각 융합될 수 있는 아릴 또는 헤트아릴(여기에서, 전체 환 시스템은 C_1-C_{12} -알킬 및/또는 알킬에 대해 상기 특정된 라디칼에 의해 일- 또는 다-치환될 수 있음)

[0038] 이며;

[0039] m은 1 또는 2이고;

[0040] n은 m이 1인 경우 3 내지 6이고, m이 2인 경우 2 내지 8이다.

[0041] 또한, 본 발명은 상기 릴렌 유도체 (I)의 제조 방법, 및 고분자량 유기 물질 및 무기 물질을 착색시키기 위한 그의 용도, 전자기 스펙트럼의 균적외선 영역에서 흡수하는 수성 중합체 분산물을 제조하기 위한 그의 용도, 적외선을 흡수하며 사람 눈에 보이지 않는 마킹(marking) 및 인스크립션(inscription)을 제공하기 위한 그의 용도, 열 관리를 위한 적외선 흡수제로서 그의 용도, 플라스틱 부품의 융합 처리에서 IR 레이저 빔-흡수 물질로서 그의 용도, 유기 전자공학에서 반도체로서 그의 용도, 전계발광 및 화학발광 적용에서 이미터(emitter)로서 그 용도, 및 또한 광전 변환 공학(photovoltaics)에서 능동 부품(active component)으로서 그의 용도에 관한 것이다.

[0042] 전자기 스펙트럼에서 균적외선 영역에서 흡수하는 화합물은 다수의 적용에 있어 관심이 증가하고 있다. 이러한 유기 화합물의 한 부류는 릴렌에 폴리사이클릭 컨쥬게이트화된 방향족 환 시스템의 것이다.

배경기술

[0043] 지금까지 알려진 것으로 매우 관심이 있는 고도의 릴렌제 분자는 비치환 및 테트라- 및 헥사-할로-치환 및 테트라- 및 헥사-아록시-치환된 쿼터릴렌테트라카복스이미드 (EP-A-596 292 또는 WO-A-96/22332 및 WO-A-02/76988), 비치환 및 폐리(peri)-할로겐화 터릴렌 및 쿼터릴렌디카복스이미드 (WO-A-02/66438), 및 또한 비치환 및 테트라-할로- 및 -아록시-치환된 터릴렌테트라카복스이미드 (WO-A-03/104232)이다.

발명의 상세한 설명

[0044] 본 발명의 목적은 550 내지 900 nm의 파장 범위에서 흡수하고, 유리한 성능 특성을 특징으로 하며, 특히 목적하는 최종 용도에 제어된 방식으로 적용되거나, 더 긴 파장에서도 흡수하는 화합물로 전환될 수 있도록 작용화된 추가의 화합물을 제공하는 데 있다.

[0045] 이에 따라, 서두에 정의된 일반식 (I)의 터릴렌 및 쿼터릴렌 유도체가 밝혀졌다.

[0046] 일반식 (I)에 있는 변수의 바람직한 정의는 청구범위로부터 취할 수 있다.

[0047] 터릴렌 유도체 (I)은 3 내지 6개의 치환체 R을 가질 수 있다; 이들은 바람직하게는 치환체에 의해 1,6,9,14 배열로 사치환된다.

[0048] 쿼터릴렌 유도체 (I)은 3 내지 8개의 치환체 R을 가질 수 있다; 이들은 바람직하게는 1,6,11,16 배열로 사치환되거나, 1,6,8,11,16,18 또는 1,6,8,11,16,19 배열로 육치환된다.

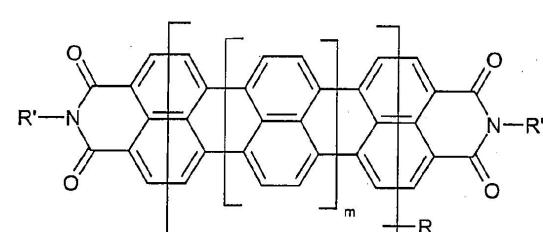
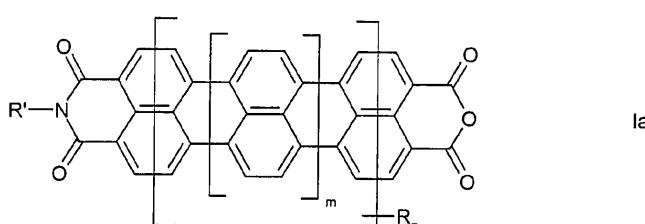
[0049] 일반적으로, 터릴렌 유도체 및 쿼터릴렌 유도체 (I)은 둘 다 치환도가 상이한 생성물의 혼합물 형태로 얻어지며, 여기에서는 쿼터릴렌 유도체에 대해 사치환 생성물, 또는 육치환 생성물이 각 경우에 대부분을 차지한다.

[0050] 또한, 본 발명에 따라

[0051] (a) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해로 처리하고, 같이 형성되는 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)로부터 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)를 제거하는 단계, 또는

[0052] (b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드를 온화한 반응 조건을 이용하여 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)로 직접, 실질적으로 단일하게 가수분해하는 단계

[0053]를 포함하는, 하기 일반식 (Ia)의 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물의 제조 방법이 밝혀졌다:



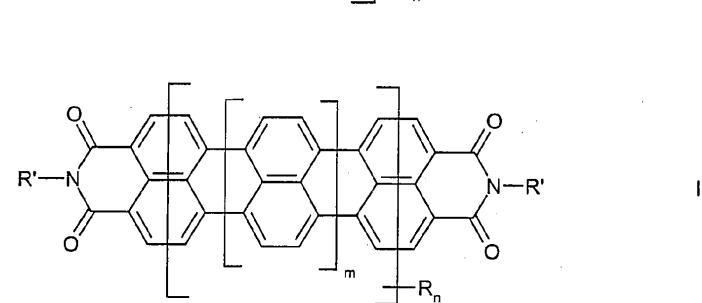
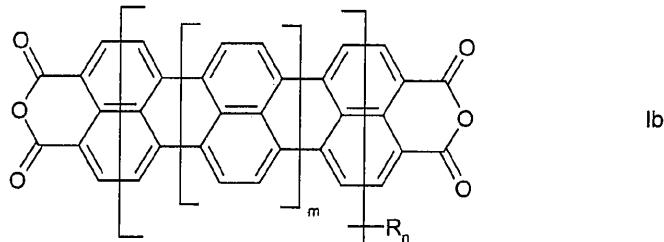
[0055]

[0056] 또한,

[0057] (a) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해하고, 같이 형성되는 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)로부터 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)을 제거하는 단계, 또는

[0058] (b) 하기 일반식 (II) 릴렌테트라카복스이미드를 보다 가혹한 반응 조건을 이용하여 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)로 직접, 실질적으로 양측에서 가수분해하는 단계

[0059] 를 포함하는, 하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0060]

[0061]

또한,

[0062]

(a) 하기 일반식 (Ia)의 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물을, 또는

[0063]

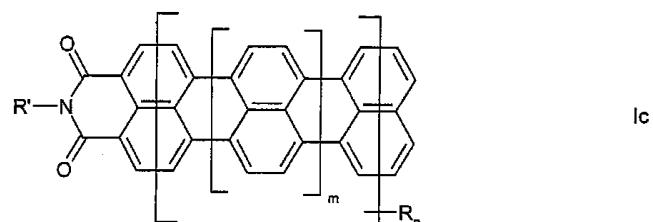
(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물을,

[0064]

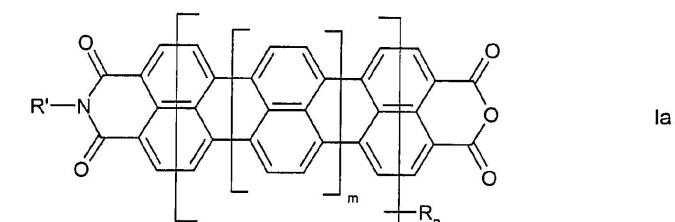
용매로서 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에서 탈카복실화로 처리하는 단계, 및 (b)의 경우에는, 같이 형성되는 완전 탈카복실화된 릴렌 (Id)로부터 릴렌디카복스이미드 (Ic)를 분리하는 단계

[0065]

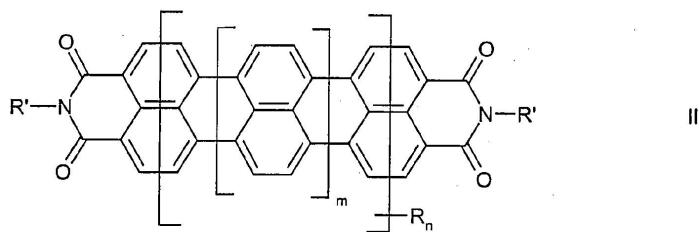
를 포함하는, 하기 일반식 (Ic)의 릴렌디카복스이미드의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0066]



[0067]



[0069]

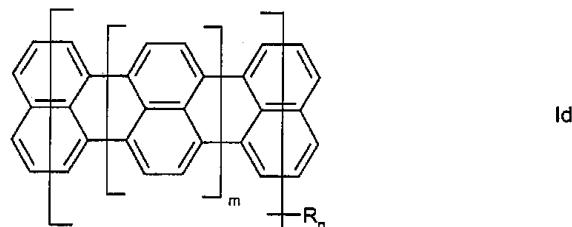
또한,

(a) 하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을, 또는

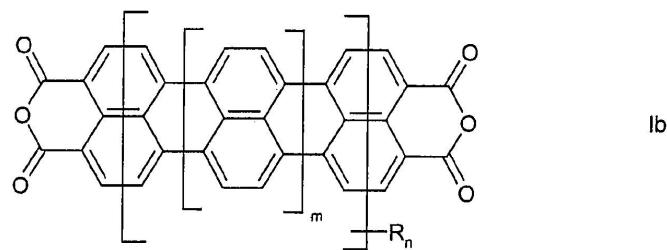
(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물을,

용매로서 삼자 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에서 탈카복실화로 처리하는 단계, 및 (b)의 경우에는, 같이 형성되는 릴렌디카복스이미드 (Ic)로부터 릴렌 (Id)를 분리하는 단계

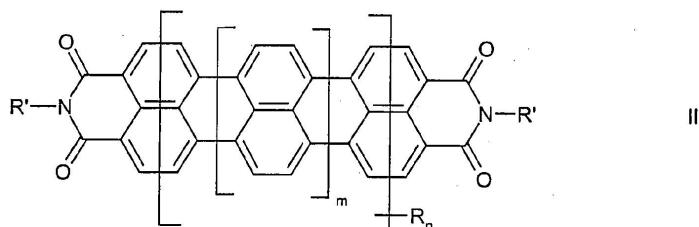
를 포함하는, 하기 일반식 (Id)의 릴렌의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0075]



[0076]



[0077]

또한,

(a) 하기 일반식 (Ic)의 릴렌디카복스이미드를, 또는

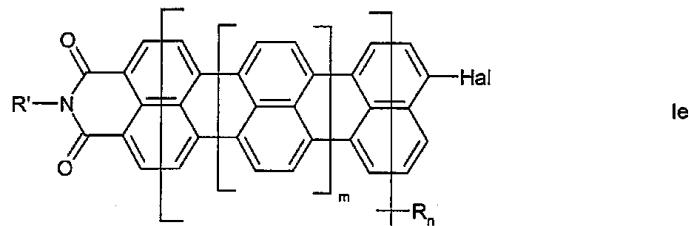
(b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물의 탈카복실화에서 얻어지는, 릴렌디카복스이미드 (Ic)와 릴렌 (Id)의 혼합물을,

극성 유기 용매의 존재하 및 촉매로서 루이스산(Lewis acid)의 존재하에서 도입하고자 하는 할로겐 원자당 1 내

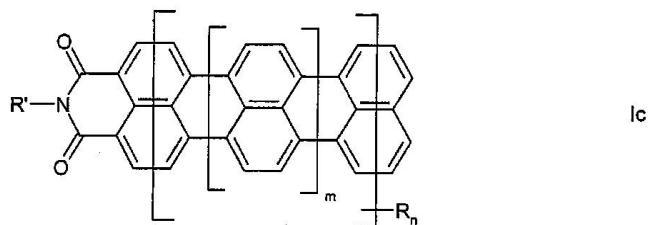
지 6 mol의 N-할로숙신이미드와 반응시키는 단계, 및 (b)의 경우에는, 할로겐화 릴렌 (If)로부터 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie)를 분리하는 단계

[0082]

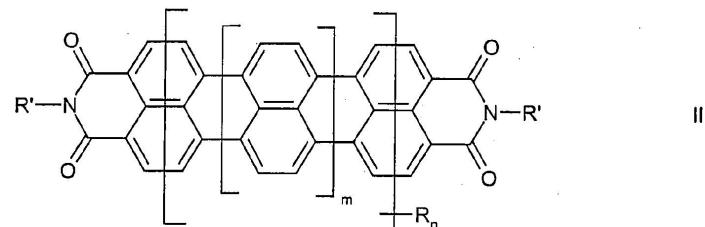
를 포함하는, 하기 일반식 (Ie)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0083]



[0084]



[0085]

상기 식에서,

Hal은 할로겐이다.

또한,

(a) 하기 일반식 (Id)의 릴렌을 극성 유기 용매의 존재하 및 촉매로서 루이스산의 존재하에서,

[0089] (a1) 도입하고자 하는 할로겐 원자당 1 내지 6 mol인, 원하는 할로겐 원자의 전체 수를 도입하는데 필요한 양의 N-할로숙신이미드와 직접 반응시키거나,

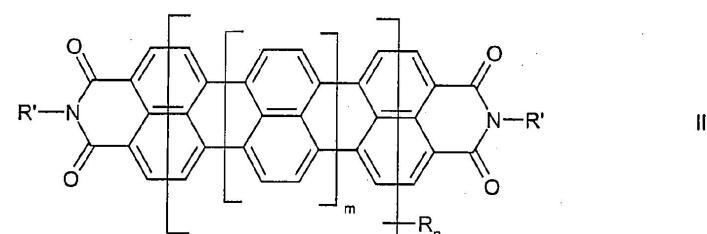
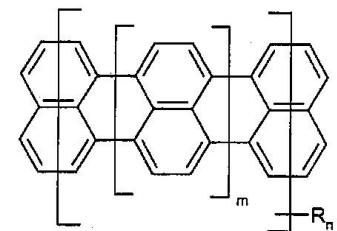
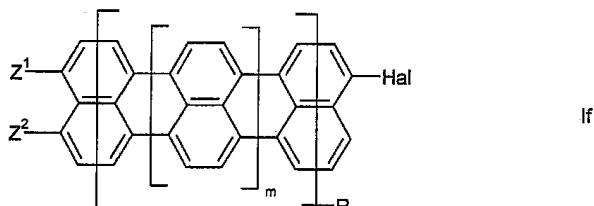
[0091] (a2) 먼저, 1 내지 3 mol/mol의 N-할로숙신이미드와 반응시켜 모노할로겐화 릴렌 (If)(Z¹=Z²=H)를 생성하고, 이어서 1 내지 6 mol/mol의 N-할로숙신이미드와 반응시켜 디할로겐화 릴렌 (If)(Z¹ 또는 Z² = 할로겐)를 생성하거나, 또는

[0092] (b) 하기 일반식 (II)의 릴렌테트라카복스이미드의 알칼리 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물의 탈카복실화에서 얻어지는, 릴렌디카복스이미드 (Ic)와 릴렌 (Id)의 혼합물을 극성 유기 용매의 존재하에서 그리고 촉매로서 루이스산의 존재하에서,

[0093] (b1) 도입하고자 하는 할로겐 원자당 1 내지 6 mol인, 원하는 할로겐 원자의 전체 수를 도입하는데 필요한 양의 N-할로숙신이미드와 직접 반응시키거나,

[0094] (b2) 먼저, (Ic) 및 (Id) 1 몰당 1 내지 3 mol의 N-할로숙신이미드와 반응시키고, 같이 형성되는 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie)로부터 모노할로겐화 릴렌 (If)(Z¹=Z²=H)를 분리하고, 이어서 추가의 1 내지 6 mol/mol의 N-할로숙신이미드와 반응시켜 디할로겐화 릴렌 (If)(Z¹ 또는 Z² = 할로겐)를 생성하는 단계

[0095] 를 포함하는, 하기 일반식 (If)의 할로겐화 릴렌의 제조 방법이 밝혀졌다:



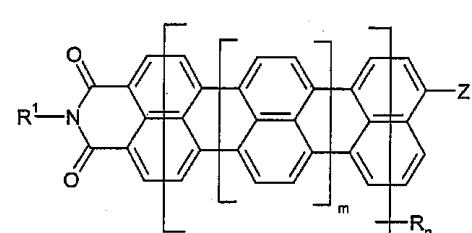
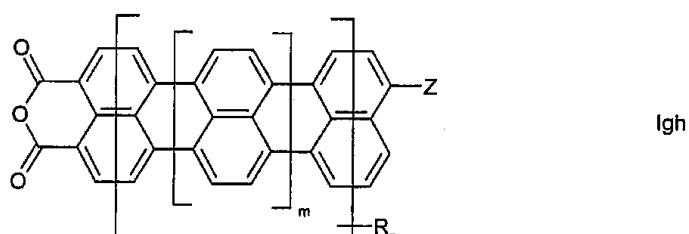
[0098]

[0099] 상기 식에서,

[0100] Hal은 할로겐이고,

[0101] Z^1 및 Z^2 는 각각 수소이거나, 두 Z^1 및 Z^2 라디칼 중 하나는 할로겐이고 다른 라디칼은 수소이다.

[0102] 마지막으로, 하기 일반식 (Ice)의 릴렌디카복스이미드를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해로 처리하는 단계를 포함하는, 하기 릴렌디카복실산 무수물 (Igh)의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0104]

[0105]

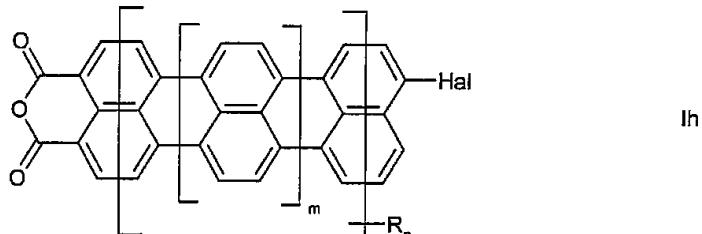
상기 식에서,

[0106]

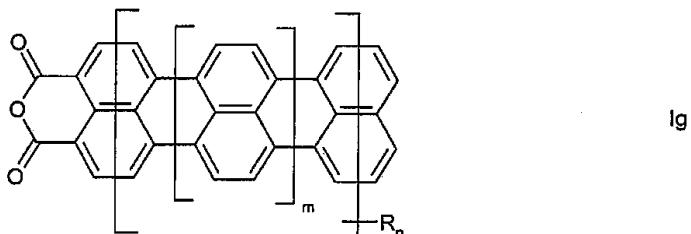
Z는 수소 또는 할로겐이다.

[0107]

또한, 하기 일반식 (Ig)의 릴렌디카복실산 무수물을 극성 유기 용매 및 루이스산의 존재하에서 N-할로속신이미드와 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물 (Ih)의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0108]



[0109]

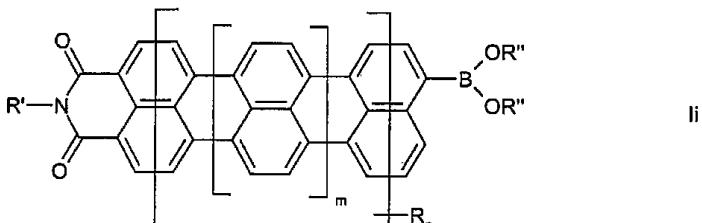
상기 식에서,

[0110]

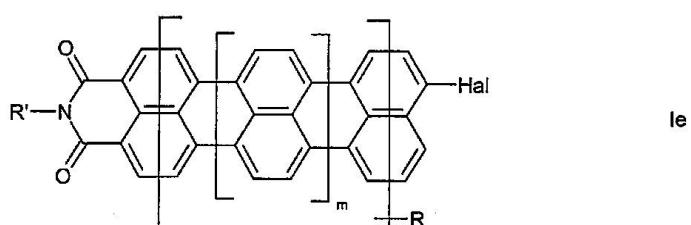
Hal 은 할로겐이다.

[0111]

또한, 하기 일반식 (Ie)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드를 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Ii)의 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복스이미드의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0113]



[0114]



[0115]

상기 식에서,

[0116]

Hal 은 할로겐이다.

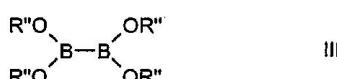
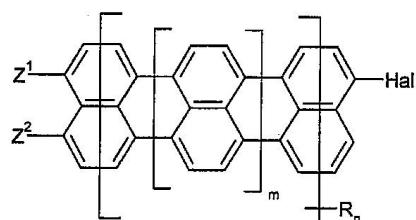
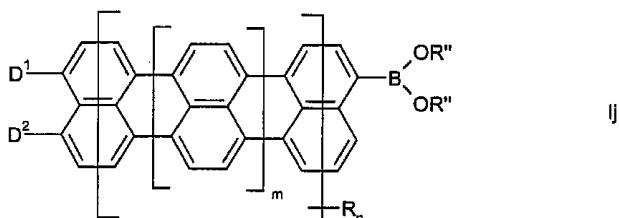
[0117]

[0118] 또한,

[0119] (a) 모노(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)($D^1=D^2=H$)를 제조하기 위해서, 하기 일반식 (If)의 할로릴렌을, 또는

[0120] b) 비스(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)(두 D^1 및 D^2 라디칼 중 하나는 (d) 라디칼이고, 다른 라디칼은 수소임) 또는 혼합된-치환 릴렌 (Ij)(두 D^1 및 D^2 라디칼 중 하나는 할로겐이고, 다른 라디칼은 수소임)를 제조하기 위해서, 하기 식 (If)의 할로릴렌을,

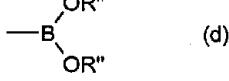
[0121] 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서, 도입하고자 하는 디옥사보롤란-2-일 라디칼 1 몰 당 1 내지 3 mol, 또는 혼합된-치환 릴렌 (Ij)의 경우에는 1 내지 1.5 mol인, 원하는 디옥사보롤란-2-일 라디칼의 전체 수를 도입하는데 필요한 양의 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Ij)의 치환된 릴렌의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0124]

[0125] 상기 식에서,

[0126] D^1 및 D^2 는 각각 수소이거나, 또는 두 D^1 및 D^2 라디칼 중 하나는 할로겐 또는 식 (d)의 라디칼



[0127]

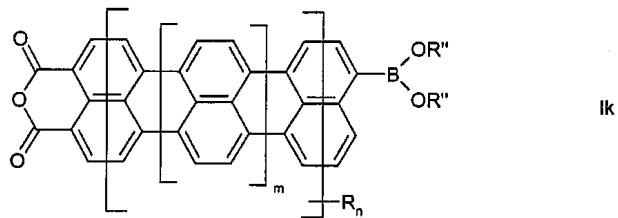
[0128] 이고,

[0129] 다른 라디칼은 수소이며,

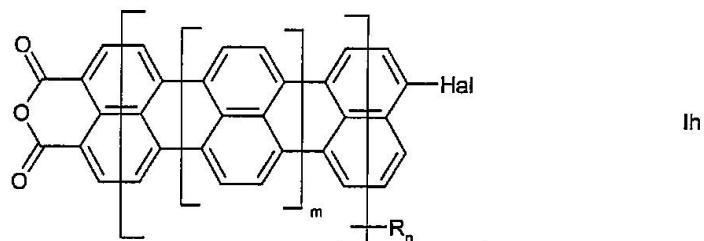
[0130] 단계 a)에서, Z^1 및 Z^2 는 각각 수소이고,

[0131] 단계 b)에서, Z^1 및 Z^2 라디칼 중 하나는 할로겐이고, 다른 라디칼은 수소이다.

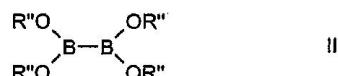
[0132] 마지막으로, 하기 일반식 (Ih)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물을 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서, 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계를 포함하는, 일반식 (Ik)의 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복실산 무수물의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0133]



[0134]



[0135]

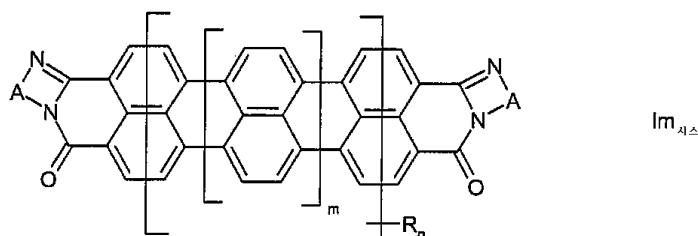
상기 식에서,

[0136]

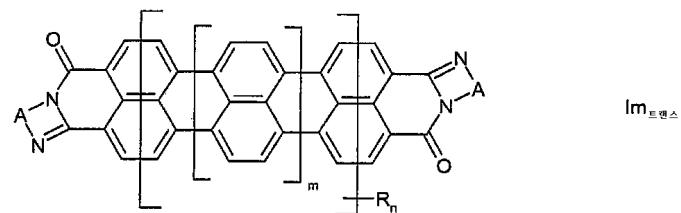
Hal은 할로겐이다.

[0137]

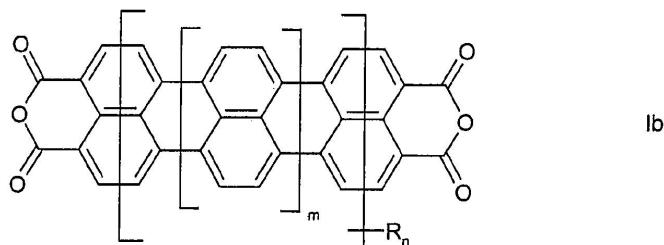
또한, 하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 측매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에 2 내지 3 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Im시스) 또는 (Im트랜스)의 대칭 릴렌테트라카복실산 유도체, 또는 두 이성체 혼합물의 제조 방법이 밝혀졌다:



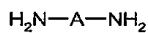
[0139]



[0140]



[0141]



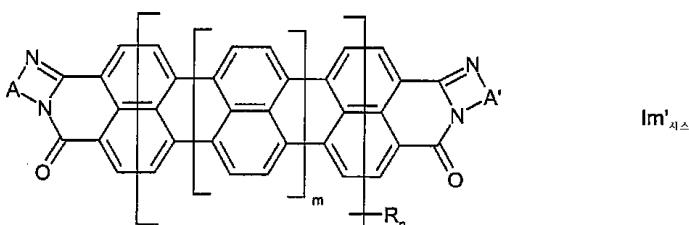
IV

[0142]

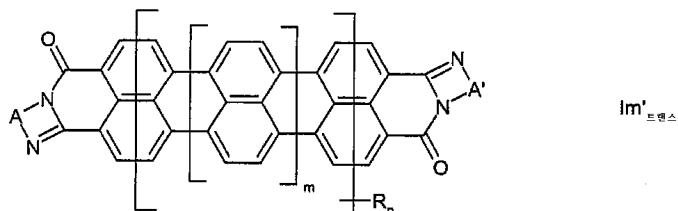
상기 식에서,

두 A 라디칼은 동일하다.

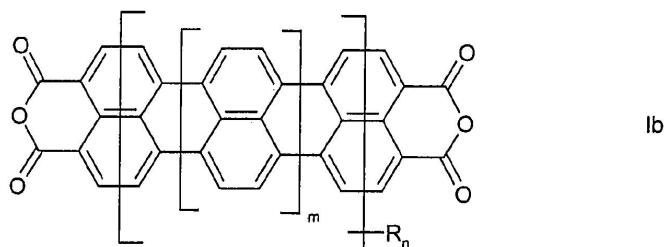
또한, 하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서, 먼저 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키고, 이어서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV')의 방향족 디아민과 축합시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Im' 시스) 또는 (Im' 트랜스)의 비대칭 릴렌테트라카복실산 유도체, 또는 두 이성체 혼합물의 제조 방법도 밝혀졌다:



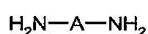
[0146]



[0147]

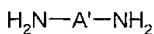


[0148]



IV

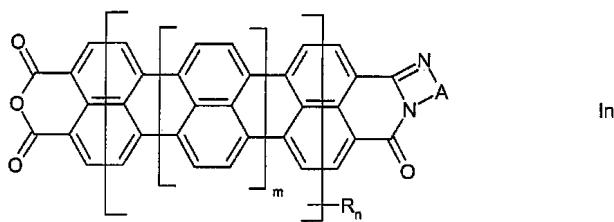
[0149]



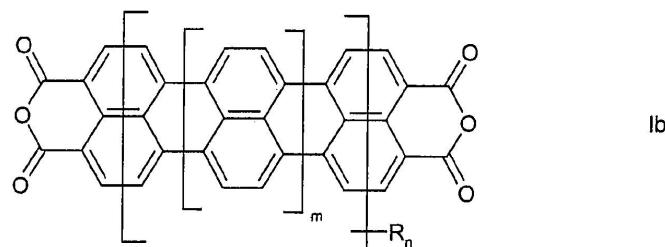
IV'

[0150]

또한, 하기 일반식 (Ib)의 릴렌테트라카복실산 이무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (In)의 릴렌테트라카복실산 유도체의 제조 방법 또한 밝혀졌다:



[0152]

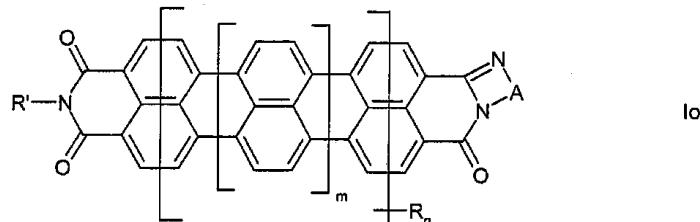


[0153]

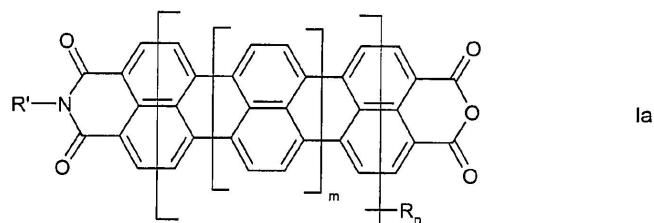


[0154]

그밖에, 하기 일반식 (Ia)의 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Io)의 릴렌테트라카복실산 유도체의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0156]



[0157]



[0158]

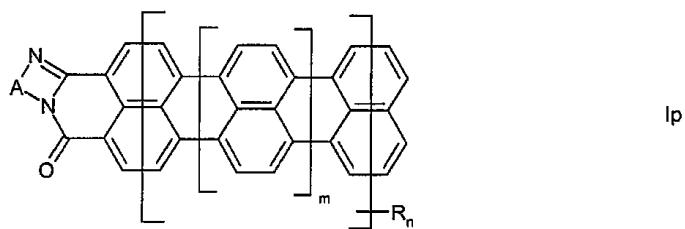
그외에도,

[0159]

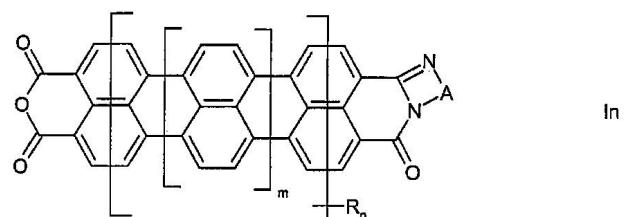
(a) 하기 일반식 (In)의 릴렌테트라카복실산 유도체를 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에서 탈카복실화로 처리하거나,

[0160]

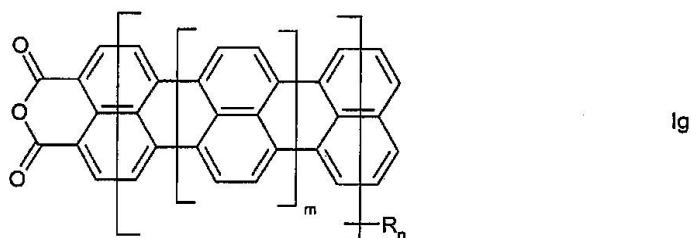
(b) 하기 일반식 (Ig)의 릴렌디카복실산 무수물을 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 및 촉매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에서 1 내지 1.5 mol/mol의 하기 일반식 (IV)의 방향족 디아민과 축합시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Ip)의 릴렌디카복실산 유도체의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0162]



[0163]

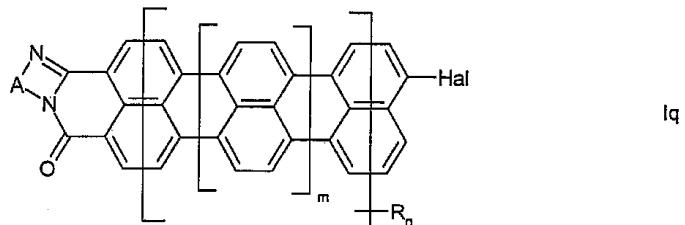


[0164]

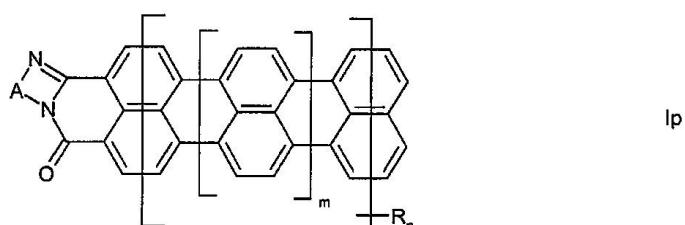


[0165]

추가로, 하기 일반식 (Ip)의 릴렌디카복실산 유도체를 구성 유기 용매 및 루이스산의 존재하에서 N-할로숙신이미드와 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Iq)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 유도체의 제조 방법이 밝혀졌다:

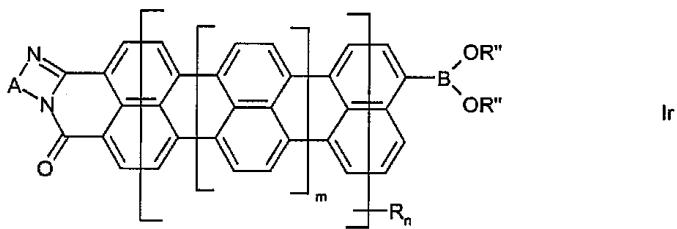


[0167]

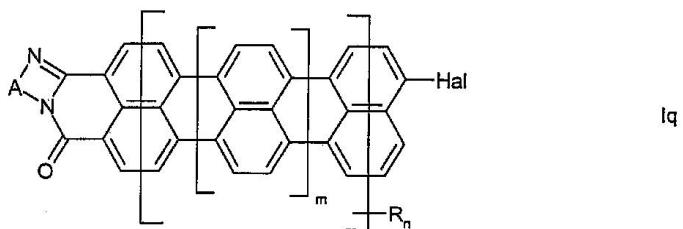


[0168]

마지막으로, 하기 일반식 (Iq)의 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 유도체를 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서 하기 일반식 (III)의 디보란과 반응시키는 단계를 포함하는, 하기 일반식 (Ir)의 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복실산 유도체의 제조 방법이 밝혀졌다:



[0170]



[0171]

상기 식에서,

Hal은 할로겐이다.

[0174] 일반식에 특정된 R, R', R'', R¹ 내지 및 R³ 라디칼 및 이들의 치환체의 특정 예는 다음과 같다:

[0175] 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, t-펜틸, 헥실, 2-메틸펜틸, 헬틸, 1-에틸펜틸, 옥틸, 2-에틸헥실, 이소옥틸, 노닐, 이소노닐, 데실, 이소데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 이소트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실 및 에이코실 (상기 용어에서 이소옥틸, 이소노닐, 이소데실 및 이소트리데실은 관용명이며, 옥소 공정으로 얻어지는 알콜로부터 유래);

[0176] 2-메톡시에틸, 2-에톡시에틸, 2-프로포시에틸, 2-이소프로포시에틸, 2-부톡시에틸, 2- 및 3-메톡시프로필, 2- 및 3-에톡시프로필, 2- 및 3-프로포시프로필, 2- 및 3-부톡시프로필, 2- 및 4-메톡시부틸, 2- 및 4-에톡시부틸, 2- 및 4-프로포시부틸, 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-테트라옥사테트라데실;

[0177] 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-에틸티오부틸, 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;

[0178] 2-모노메틸- 및 2-모노에틸아미노에틸, 2-디메틸아미노에틸, 2- 및 3-디메틸아미노프로필, 3-모노이소프로필아미노프로필, 2- 및 4-모노프로필아미노부틸, 2- 및 4-디메틸아미노부틸, 6-메틸-3,6-디아자헵틸, 3,6-디메틸-3,6-디아자헵틸, 3,6-디아자옥틸, 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-트리아자운데실, 12-메틸-3,6,9,12-테트라아자트리데실 및 3,6,9,12-테트라메틸-3,6,9,12-테트라아자트리데실;

[0179] (1-에틸에틸리덴)아미노에틸렌, (1-에틸에틸리덴)아미노프로필렌, (1-에틸에틸리덴)아미노부틸렌, (1-에틸에틸리덴)아미노데실렌 및 (1-에틸에틸리덴)아미노도데실렌;

[0180] 프로판-2-온-1-일, 부탄-3-온-1-일, 부탄-3-온-2-일 및 2-에틸펜탄-3-온-1-일;

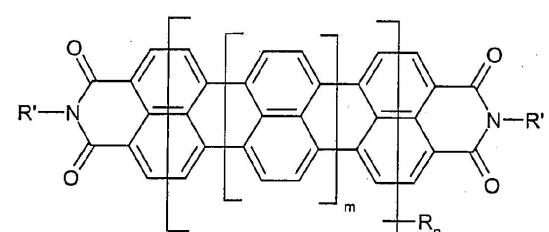
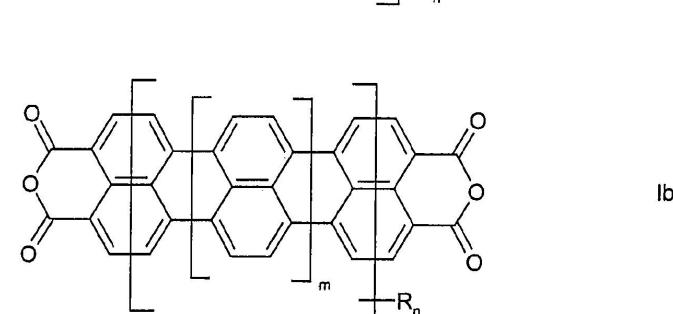
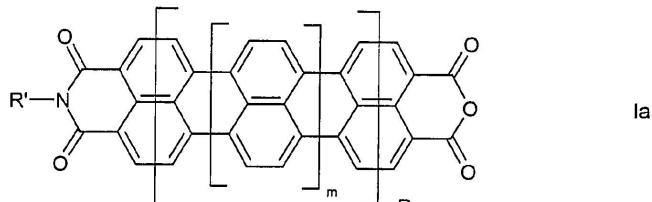
[0181] 2-메틸설폭시도에틸, 2-에틸설폭시도에틸, 2-프로필설폭시도에틸, 2-이소프로필설폭시도에틸, 2-부틸설폭시도에틸, 2- 및 3-메틸설폭시도프로필, 2- 및 3-에틸설폭시도프로필, 2- 및 3-프로필설폭시도프로필, 2- 및 3-부틸설폭시도프로필, 2- 및 4-메틸설폭시도부틸, 2- 및 4-에틸설폭시도부틸, 2- 및 4-프로필설폭시도부틸 및 4-부틸설폭시도부틸;

- [0182] 2-메틸설포닐에틸, 2-에틸설포닐에틸, 2-프로필설포닐에틸, 2-이소프로필설포닐에틸, 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;
- [0183] 카복시메틸, 2-카복시에틸, 3-카복시프로필, 4-카복시부틸, 5-카복시펜틸, 6-카복시헥실, 8-카복시옥틸, 10-카복시데실, 12-카복시도데실 및 14-카복시테트라데실;
- [0184] 설포메틸, 2-설포에틸, 3-설포프로필, 4-설포부틸, 5-설포펜틸, 6-설포헥실, 8-설포옥틸, 10-설포데실, 12-설포도데실 및 14-설포테트라데실;
- [0185] 2-하이드록시에틸, 2- 및 3-하이드록시프로필, 1-하이드록시프로프-2-일, 3- 및 4-하이드록시부틸, 1-하이드록시부트-2-일 및 8-하이드록시-4-옥사옥틸;
- [0186] 2-시아노에틸, 3-시아노프로필, 3- 및 4-시아노부틸, 2-메틸-3-에틸-3-시아노프로필, 7-시아노-7-에틸헵틸 및 4,7-디메틸-7-시아노헵틸;
- [0187] 2-클로로에틸, 2- 및 3-클로로프로필, 2-, 3- 및 4-클로로부틸, 2-브로모에틸, 2- 및 3-브로모프로필 및 2-, 3- 및 4-브로모부틸;
- [0188] 2-니트로에틸, 2- 및 3-니트로프로필 및 2-, 3- 및 4-니트로부틸;
- [0189] 메톡시, 애톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, t-부톡시, 펜톡시, 이소펜톡시, 네오펜톡시, t-펜톡시 및 헥속시;
- [0190] 메틸티오, 에틸티오, 프로필티오, 이소프로필티오, 부틸티오, 이소부틸티오, sec-부틸티오, t-부틸티오, 펜틸티오, 이소펜틸티오, 네오펜틸티오, t-펜틸티오 및 헥실티오;
- [0191] 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;
- [0192] 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;
- [0193] 메틸아미노, 에틸아미노, 프로필아미노, 이소프로필아미노, 부틸아미노, 이소부틸아미노, 펜틸아미노, 헥실아미노, 디메틸아미노, 메틸에틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디이소프로필아미노, 디부틸아미노, 디이소부틸아미노, 디펜틸아미노, 디헥실아미노, 디사이클로펜틸아미노, 디사이클로헥실아미노, 디사이클로헵틸아미노, 디페닐아미노 및 디벤질아미노;
- [0194] 포르밀아미노, 아세틸아미노, 프로피오닐아미노 및 벤조일아미노;
- [0195] 카바모일, 메틸아미노카보닐, 에틸아미노카보닐, 프로필아미노카보닐, 부틸아미노카보닐, 펜틸아미노카보닐, 헥실아미노카보닐, 헵틸아미노카보닐, 옥틸아미노카보닐, 노닐아미노카보닐, 데실아미노카보닐 및 폐닐아미노카보닐;
- [0196] 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, N,N-디페닐아미노설포닐, N,N-(4-t-부틸페닐)옥타데실아미노설포닐 및 N,N-비스(4-클로로페닐)아미노설포닐;
- [0197] 메톡시카보닐, 애톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 이소프로폭시카보닐, 헥속시카보닐, 도데실옥시카보닐, 옥타데실옥시카보닐, 폐녹시카보닐, (4-t-부틸페녹시)카보닐 및 (4-클로로페녹시)카보닐;
- [0198] 메톡시설포닐, 애톡시설포닐, 프로폭시설포닐, 이소프로폭시설포닐, 부톡시설포닐, 이소부톡시설포닐, t-부톡시설포닐, 헥속시설포닐, 도데실옥시설포닐, 옥타데실옥시설포닐, 폐녹시설포닐, 1- 및 2-나프틸옥시설포닐, (4-t-부틸페녹시)설포닐 및 (4-클로로페녹시)설포닐;
- [0199] 디페닐포스피노, 디-(o-톨릴)포스피노 및 디페닐포스핀옥시도;
- [0200] 염소, 브롬 및 요오드;

- [0201] 폐닐아조, 2-나프틸아조, 2-피리딜아조 및 2-피리미딜아조;
- [0202] 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 2- 및 3-메틸사이클로펜틸, 2- 및 3-에틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 2-, 3- 및 4-메틸사이클로헥실, 2-, 3- 및 4-에틸사이클로헥실, 3- 및 4-프로필사이클로헥실, 3- 및 4-t-부틸사이클로헥실, 사이클로헵틸, 2-, 3- 및 4-메틸사이클로헵틸, 2-, 3- 및 4-에틸사이클로헵틸, 3- 및 4-프로필사이클로헵틸, 3- 및 4-이소프로필사이클로헵틸, 3- 및 4-부틸사이클로헵틸, 3- 및 4-sec-부틸사이클로헵실, 3- 및 4-4-t-부틸사이클로헵실, 사이클로옥틸, 2-, 3-, 4- 및 5-메틸사이클로옥틸, 2-, 3-, 4- 및 5-에틸사이클로옥틸 및 3-, 4- 및 5-프로필사이클로옥틸; 3- 및 4-하이드록시사이클로헥실, 3- 및 4-니트로사이클로헥실 및 3- 및 4-클로로사이클로헥실;
- [0203] 1-, 2- 및 3-사이클로펜테닐, 1-, 2-, 3- 및 4-사이클로헥세닐, 1-, 2- 및 3-사이클로헵테닐 및 1-, 2-, 3- 및 4-사이클로옥테닐;
- [0204] 2-디옥사닐, 1-모르폴리닐, 1-티오모르폴리닐, 2- 및 3-테트라하이드로푸릴, 1-, 2- 및 3-페롤리디닐, 1-페페라지닐, 1-디카토페페라지닐 및 1-, 2-, 3- 및 4-페페리딜;
- [0205] 폐닐, 2-나프틸, 2- 및 3-페릴, 2-, 3- 및 4-피리딜, 2-, 4- 및 5-피리미딜, 3-, 4- 및 5-페라졸릴, 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-벤조티아졸릴, 5-벤조티아디아졸릴, 2- 및 5-벤즈이미다졸릴 및 1- 및 5-이소퀴놀릴;
- [0206] 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 및 7-인돌릴, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 및 7-이소인돌릴, 5-(4-메틸이소인돌릴), 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);
- [0207] 2-, 3- 및 4-메틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 2-, 3- 및 4-에틸페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디에틸페닐, 2,4,6-트리에틸페닐, 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-디이소프로필페닐, 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-에톡시페닐, 2,4-, 3,5- 및 2,6-디에톡시페닐, 2,4,6-트리에톡시페닐, 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-부폭시페닐; 2-, 3- 및 4-클로로페닐 및 2,4-, 3,5- 및 2,6-디클로로페닐; 2-, 3- 및 4-하이드록시페닐 및 2,4-, 3,5- 및 2,6-디하이드록시페닐; 2-, 3- 및 4-시아노페닐; 3- 및 4-카복시페닐; 3- 및 4-카복사미도페닐, 3- 및 4-N-메틸카복사미도페닐 및 3- 및 4-N-에틸카복사미도페닐; 3- 및 4-아세틸아미노페닐, 3- 및 4-프로파이오닐아미노페닐 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;
- [0208] 4-페닐아조페닐, 4-(1-나프틸아조)페닐, 4-(2-나프틸아조)페닐, 4-(4-나프틸아조)페닐, 4-(2-피리딜아조)페닐, 4-(3-피리딜아조)페닐, 4-(4-피리딜아조)페닐, 4-(2-피리미딜아조)페닐, 4-(4-피리미딜아조)페닐 및 4-(5-피리미딜아조)페닐;
- [0209] 폐녹시, 폐닐티오, 2-나프록시, 2-나프틸티오, 2-, 3- 및 4-피리딜옥시, 2-, 3- 및 4-피리딜티오, 2-, 4- 및 5-피리미딜옥시 및 2-, 4- 및 5-피리미딜티오.
- [0210] 이하, 본 발명의 릴렌 유도체 (I) 및 본 발명에 따른 그의 제조 방법이 개별적으로 상세히 설명될 것이다.
- [0211] 본 원에 사용된 일반식에 존재하는 변수들은 달리 언급이 없으면 각각 서두에 정의된 바와 같다.
- [0212] 이들 일반식 및 청구범위에서, 카복실산 작용기는 항상 무수물 형태로 표시되고 무수물로서 또한 언급되었다. 그러나, 개시된 방법에 의해 유리 카복실산 또는 그의 염도 마찬가지로 수득할 수 있거나, 또는 중간체로 수득

하여 단지 분리되기만 하였다.

[0213] 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia) 및 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)는 릴렌테트라카복스이미드 (II)를 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 가수분해로 처리함하고, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia) 및 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)를, 바람직하게는 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리한 다음, 이들을 상호 분리함으로써 본 발명에 따라 유리하게 제조될 수 있다:



[0216]

[0217] 상기 방법[개별적인 특정 방법에 있어서 단계 (a)]에서는 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물을 제조하기 위해 대칭 릴렌테트라카복스이미드 (II)로부터 출발하여 필요한 비대칭 릴렌테트라카복스이미드 (II)의 복잡한 합성을 피하도록 하는 것이 유리하다.

[0218] 가수분해에 적합한 반응 매질은 극성, 특히 양성자성 유기 용매이다. 3 내지 8개의 탄소 원자를 가지며 비축쇄일 수 있으나 축쇄인 것이 바람직한 지방족 알콜이 특히 적합하다. 이들로는 n-프로판올 및 n-부탄올 외에, 특히 이소프로판올, sec- 및 t-부탄올 및 2-메틸-2-부탄올을 예로 들 수 있다.

[0219] 용매의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다는 것을 알 수 있을 것이다.

[0220] 일반적으로, (II) 1 g당 5 내지 500 ml, 바람직하게는 20 내지 100 ml의 용매가 사용된다.

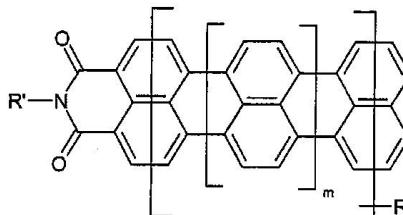
[0221] 적합한 염기는 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 염기이며, 알칼리 금속 염기가 바람직하고, 나트륨 및 칼륨 염기가 특히 바람직하다. 사용된 염기는 둘 다 무기 염기, 특히 수산화물, 예컨대 수산화나트륨 및 수산화칼륨, 및 유기 염기, 특히 알콕사이드, 예컨대 소듐 메톡사이드, 포타슘 메톡사이드, 포타슘 이소프로포사이드 및 포타슘 t-부톡사이드이며, 전형적으로 무수 형태로 사용된다. 수산화칼륨이 매우 특히 바람직하다.

[0222] 염기의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다는 것을 알 수 있을 것이다.

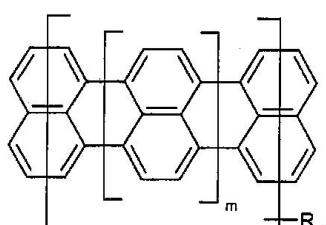
[0223] 일반적으로, (II) 1 몰당 10 내지 200 mol, 바람직하게는 30 내지 70 mol의 염기가 사용된다.

[0224] 특히, 터릴렌테트라카복스이미드 (II)의 가수분해의 경우, 금속 불화물, 특히 알칼리 금속 불화물, 예를 들어 불화칼륨, 불화나트륨 또는 불화리튬을 보조제로 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

- [0225] 적합한 보조제의 양은 일반적으로 염기 1 몰당 0.1 내지 4 mol, 특히 0.5 내지 1.5 mol이다.
- [0226] 반응 온도는 일반적으로 50 내지 120 °C, 바람직하게는 60 내지 100 °C이다.
- [0227] 전형적인 반응 시간은 0.5 내지 24 시간, 특히 2 내지 10 시간이다.
- [0228] 적절한 공정 기법의 과정은 다음과 같다:
- [0229] 염기, 경우에 따라 보조제 및 용매의 혼합물을 격렬하게 교반하면서 반응 온도로 가열한 후, 릴렌테트라카복스 이미드 (II)를 첨가한다. 소정의 반응 시간후, 산, 예를 들어 염산과 같은 무기산 또는 바람직하게는 아세트산과 같은 유기산을 pH가 약 1 내지 4가 될 때까지 적가하고, 혼합물을 반응 온도에서 1 내지 4 시간동안 더 교반한다. 실온으로 냉각 후 물로 회석하여 침전된 반응 생성물을 여과하고, 온수로 세척한 뒤, 약 100 °C에서 감압 하에 건조시킨다.
- [0230] 특정 무수물 대신 상응하는 카복실산 염이 분리되는 경우, 가수분해후 반응 혼합물을 산성화시키지 않고, 그 대신에 실온으로만 냉각하고, 침전 생성물을 여과하여 저급 지방족 알콜, 예컨대 이소프로판올로 세척하고, 약 100 °C에서 감압하에 건조시키는 공정이 적절하다.
- [0231] 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia) 및 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)를 실리카겔상에서 툴루엔 또는 클로로포름을 용리제로 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리하고, 정제할 수 있으며, 즉 상호 및 가수분해되지 않은 반응물 (II)로부터 분리될 수 있다.
- [0232] 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물 수율은 전형적으로 70 내지 90%이다.
- [0233] 적합한 반응 조건을 선택함에 따라, 필요에 따라 반응을 단일 또는 이중 가수분해[각각 방법 (b)] 방향으로 조정할 수도 있다.
- [0234] 즉, 단일한 가수분해는 온화한 반응 조건, 예컨대 소량의 염기, 낮은 반응 온도 및 짧은 반응 시간으로 촉진되는 반면, 보다 가혹한 반응 조건, 예컨대 다량의 염기, 보조제 첨가, 높은 반응 온도 및 긴 반응 시간의 경우에는, 이중 가수분해가 우세하다.
- [0235] 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia) 및 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)는 상기 방식에 의해 일반적으로 30 내지 70%((Ia)에 대해) 또는 50 내지 90%((Ib)에 대해)의 수율로 얻어질 수 있다.
- [0236] 본 발명의 릴렌디카복스이미드 (Ic) 및 릴렌 (Id) 제조에 있어서, 릴렌테트라카복스이미드 (II)의 가수분해에서 얻어지는, 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물(전형적으로 가수분해되지 않은 릴렌테트라카복스이미드 (II)도 또한 포함함)이 사용되며, 용매로서 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에 탈카복실화된다[각 방법의 (a)]. 이때 형성된 릴렌디카복스이미드 (Ic) 및 릴렌 (Id)는 칼럼 크로마토그래피에 의해 상호 용이하게 분리될 수 있다:



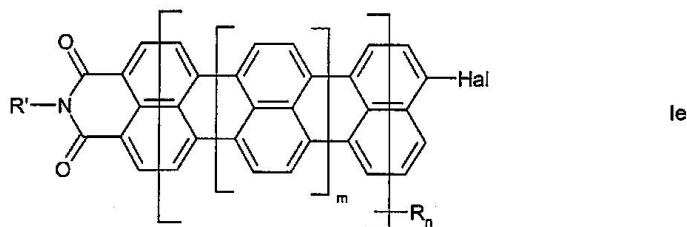
Ic



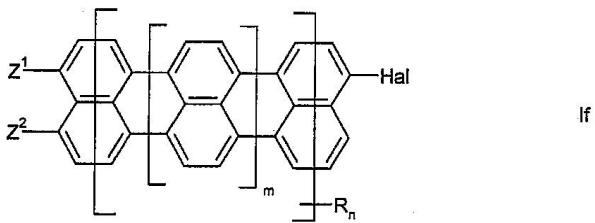
Id

[0237]

- [0239] 릴렌디카복스이미드 (Ic) 및 릴렌 (Id)가 또한 각 경우 분리된 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia) 또는 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)로부터 방법 b)에 의해 제조될 수도 있다.
- [0240] 탈카복실화에 적합한 반응 매질은 비점이 바람직하게는 반응 온도보다 높은 삼차 질소-염기성 화합물이다. 특히 적합한 용매의 예로서 N,N-이치환 지방족 카복사미드(특히 N,N-디-C₁-C₄-알킬-C₁-C₄-카복사미드) 및 질소 헤테로 사이클을 들 수 있다.
- [0241] 특정 예로 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸부티르아미드, N-메틸피롤리돈, 3-메틸피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린 및 퀴날딘이 포함되며, 퀴놀린이 바람직하다.
- [0242] 용매 혼합물을 사용하는 것도 가능하다는 것을 알 수 있을 것이다.
- [0243] 일반적으로, 탈카복실화될 반응물 1 g당 5 내지 200 ml, 특히 10 내지 70 ml의 용매가 사용된다.
- [0244] 적합한 촉매는 특히 무수 형태로 사용하는 것이 바람직한 전이 금속 구리 및 아연 및 이들의 화합물, 특히 이들의 산화물 및 이들의 무기 및 유기 염이다.
- [0245] 바람직한 촉매의 예로서 구리, 산화구리(I), 산화구리(II), 염화구리(I), 구리(II) 아세테이트, 아연 아세테이트 및 아연 프로파오네이트를 들 수 있으며, 산화구리(I) 및 아연 아세테이트가 특히 바람직하다.
- [0246] 언급된 촉매의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다는 것을 알 수 있을 것이다.
- [0247] 일반적으로, 탈카복실화될 반응물 1 몰당 0.5 내지 2 mol, 바람직하게는 0.9 내지 1.2 mol의 촉매가 사용된다.
- [0248] 반응 온도는 전형적으로 100 내지 250 °C, 바람직하게는 160 내지 220 °C이다.
- [0249] 보호 가스, 예를 들어 질소 또는 아르곤하에서 공정을 수행할 것이 권장된다.
- [0250] 탈카복실화는 일반적으로 0.5 내지 24 시간, 특히 1 내지 5 시간내에 완료된다.
- [0251] 적절한 공정 기법의 과정은 다음과 같다:
- [0252] 탈카복실화될 반응물, 용매와 촉매의 혼합물을 교반하면서 보호 가스하에 소정 반응 온도로 가열한다. 소정 반응 시간 및 실온으로 냉각후, 반응 생성물을 수성 산, 특히 묽은 염산에서 침전시키고, 필요에 따라 혼합물을 60 °C에서 약 1 시간동안 교반한다. 반응 생성물을 여과하고, 온수로 세척한 뒤, 약 100 °C에서 감압하에 건조시킨다.
- [0253] 릴렌디카복스이미드 (Ic) 및 릴렌 (Id)를 실리카겔상에서 톨루エン을 용리제로 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리하고, 정제할 수 있으며, 즉 상호 및 전환되지 않은 반응물로부터 분리될 수 있다.
- [0254] 릴렌테트라카복스이미드 (II)로부터 출발한 릴렌디카복스이미드 (Ic)와 릴렌 (Id)의 혼합물 수율은 전형적으로 65 내지 85%이다.
- [0255] 본 발명의 방법 (b)에 따라, 유리하게는 릴렌테트라카복스이미드 (II)를 가수분해하여 얻은 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)와 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 혼합물을 기초로 하여 릴렌디카복스이미드 (Ic) 및 릴렌 (Id)를 탈카복실화하여 수득한 것으로, 전형적으로 가수분해되지 않은 릴렌테트라카복스이미드 (II)도 또한 포함하는 혼합물을 사용하여 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie) 및 할로겐화 릴렌 (If)를 제조하는 것이 또한 가능하다:



[0256]



[0257]

상기 식에서,

[0259] Hal은 할로겐, 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 브롬이고,

[0260] Z^1 , Z^2 는 수소이거나, 또는 Z^1 및 Z^2 라디칼 중 하나는 할로겐, 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 브롬이고, 다른 라디칼은 수소이다.

[0261] 생성된 할로겐화 릴렌 유도체 (Ie) 및 (If)는 칼럼 크로마토그래피에 의해 용이하게 분리할 수 있다.

[0262] 할로겐화 릴렌 유도체 (Ie) 및 (If)는 또한 분리한 개별 화합물 (Ic) 및 (Id)를 할로겐화하여[방법 a)] 제조될 수 있음을 또한 이해할 수 있을 것이다.

[0263] 본 발명의 할로겐화는 N-할로숙신이미드를 극성 유기 용매의 존재하 및 촉매로서 루이스산의 존재하에 사용하여 수행된다.

[0264] 이 과정은 염소화, 브롬화 또는 요오드화 릴렌 유도체 (Ie) 및 (If)를 제조하기 위해 이용될 수 있으며, 염소화 생성물이 바람직하고, 브롬화 생성물이 특히 바람직하다.

[0265] 릴렌디카복스이미드 (Ic)는 폐리-위치에서 위치선택적으로 모노할로겐화되며; 릴렌 유도체 (Id)는 모노- 및 디 할로겐화될 수 있다.

[0266] 릴렌 유도체 (Id)의 디할로겐화시에 방법 (a) 및 방법 (b) 두 경우 모두에 있어서, 필요한 총 양의 N-할로숙신이미드를 첨가하여 일단계로 할로겐화를 진행시키는 것이 가능할 수 있다[방법 (a1) 및 (b1)].

[0267] 그러나, 방법 (a2) 및 (b2)에 따른 단계식 할로겐화는 모노할로겐화 릴렌 (If)($Z^1=Z^2=\text{H}$ 인 경우)을 제 1 단계에서 제조하고, 바람직하게는 모노할로릴렌의 중간체 분리후, 디할로겐화 릴렌 (If)(Z^1 또는 $Z^2=\text{Hal}$ 인 경우)를 제 2 단계에서 제조하는 것이 바람직할 수 있다. 2 단계 과정은 또한, 상이한 N-할로숙신이미드를 사용하여 분자의 한 쪽(3 위치)이 하나의 할로겐으로 치환되고 분자의 다른 쪽(터릴렌에서 11- 또는 12-위치 및 쿼터릴렌에서 13- 또는 14-위치에 상응)이 다른 할로겐으로 치환된 혼합된 할로겐화 릴렌 (If)의 제조를 제어하는 것이 가능할 수 있다.

[0268] 할로겐화에 적합한 극성 유기 용매는 특히 비양성자성 용매이다. 이들 용매의 바람직한 예로는 상기 언급된 지방족 카복사미드, 예컨대 디메틸포름아미드 및 디메틸아세트아미드, 및 할로겐화 탄화수소, 예컨대 클로로포름 및 메틸렌 클로라이드를 들 수 있다. 디메틸포름아미드가 바람직하다.

[0269] 일반적으로, 할로겐화되는 반응물 1 g당 25 내지 200 ml, 바람직하게는 50 내지 150 ml의 용매가 사용된다.

[0270] 적합한 루이스산 촉매는 특히 금속 할로겐화물이며, 할로겐화철(III), 삼할로겐화알루미늄 및 할로겐화아연이 바람직하다. 특정 예로는 염화철(III), 브롬화철(III), 요오드화철(III), 삼염화알루미늄, 삼브롬화알루미늄, 삼요오드화알루미늄 및 염화아연을 들 수 있으며, 할로겐화철이 특히 바람직하다.

[0271] 일반적으로, 할로겐화되는 반응물 1 몰당 0.01 내지 0.5 mol, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 mol의 루이스산이 사용된다.

[0272] N-할로숙신이미드의 양은 목적하는 할로겐화 정도에 따라 달라진다. 전형적으로, 도입되는 할로겐 원자당 1 내지 6 mol, 특히 1 내지 4 mol의 N-할로숙신이미드가 필요하다. 릴렌디카복스이미드 (Ic)와 릴렌 (Id)의 혼합물이 사용되는 경우, 두 반응물 모두가 할로겐화되는 것을 고려하여야 한다. 디할로릴렌 (If)이 단계식으로 제조되는 경우, 제 1 단계에서 릴렌 (Id) 1 몰당 또는 릴렌 (Id) 및 릴렌디카복스이미드 (Ic) 1 몰당 1 내지 3 mol의 N-할로숙신이미드가 적절히 사용되며, 반응물 혼합물이 사용되는 경우, 제 2 단계에서 모노할로겐화 릴렌

(If) 1 몰당 일반적으로 1 내지 6 mol, 특히 1 내지 4 mol이 사용된다.

[0273] 할로겐화 온도는 일반적으로 20 내지 100 °C, 바람직하게는 40 내지 80 °C이다.

[0274] 보호 가스, 예를 들어 질소 또는 아르곤하에 반응을 수행하는 것이 권장된다.

[0275] 전형적인 반응 시간은 0.5 내지 24 시간, 특히 1 내지 2 시간이다.

[0276] 편리한 과정은 다음과 같다:

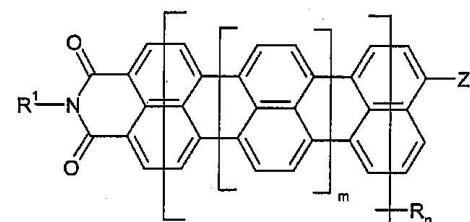
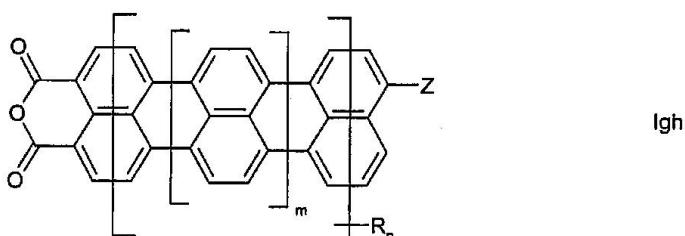
[0277] 할로겐화되는 반응물, 루이스산, N-할로숙신이미드와 용매의 혼합물을 보호 가스하에 교반하면서 소정 반응 온도로 가열한다. 할로겐화가 종료되고 실온으로 냉각 후, 반응 생성물을 묽은 무기 산, 예를 들어 묽은 염산으로 침전시킨다. 반응 생성물을 여과하고, 온수로 세척한 뒤, 약 100 °C에서 감압하에 건조시킨다.

[0278] 할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie) 및 릴렌 (If)는 실리카겔상에서 틀루엔을 용리제로 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 분리하고, 정제할 수 있으며, 즉 상호 및 전환되지 않은 반응물로부터 분리될 수 있다.

[0279] 디할로릴렌 (If)의 2 단계 제조의 경우, 분리한 모노할로릴렌 (If)를 상술한 바와 같이 추가로 할로겐화시킬 수 있다.

[0280] 릴렌테트라카복스이미드 (II)로부터 출발한 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie) 및 할로겐화 릴렌 (If)의 수율은 전형적으로 각 경우에 25 내지 40%이다.

[0281] 비할로겐화 또는 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물 (Igh)는 일반식 (Ice)의 비할로겐화 또는 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드를 가수분해하여 본 발명에 따라 수득할 수 있다:



[0282]

[0283]

상기 식에서,

[0284] Z는 수소 또는 할로겐이고, 바람직한 할로겐은 염소, 브롬 또는 요오드이며, 특히 바람직한 할로겐은 염소 또는 브롬이고, 매우 특히 바람직한 할로겐은 브롬이다.

[0285] 가수분해는 알칼리 조건하에 극성 유기 용매의 존재하에서 릴렌테트라카복스이미드 (II)의 상술된 가수분해와 유사하게 수행될 수 있다.

[0286] 마찬가지로, 특히 터릴렌디카복스이미드 (Ice) 가수분해의 경우, 플루오라이드, 특히 불화칼륨의 존재가 권장되며, 이는 염기에 대해 일반적으로 0.1 내지 2 당량, 바람직하게는 0.7 내지 1.3 당량의 양으로 사용된다.

[0287] 추가의 반응 조건 및 또한 반응 과정은 상술된 가수분해 공정에 상응한다.

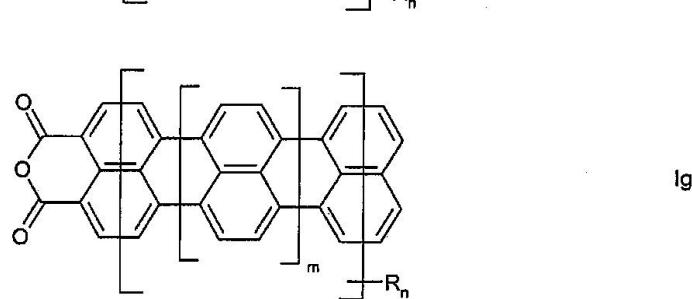
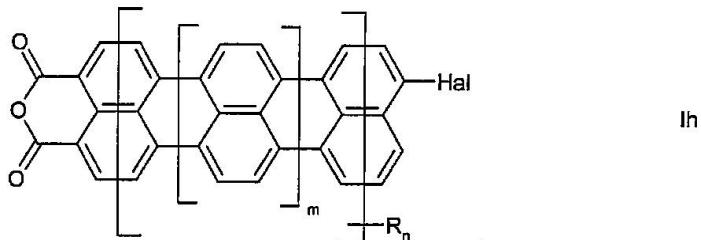
[0288] 릴렌테트라카복스이미드 (II)의 가수분해에 대해 기술된 바와 같이 릴렌디카복실산 염 또는 유리 산이 분리 또는 제조될 수 있다.

[0289] 필요에 따라, 릴렌디카복실산 무수물 (Igh)를 클로로포름을 용리제로 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 정

제할 수 있으나, 일반적으로 필요한 것은 아니다.

[0291] 수율은 전형적으로 사용된 릴렌디카복스이미드 (Ice)에 대해 70 내지 90%이다.

[0292] 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물 (Ih)가 또한 일반식 (Ig)의 릴렌디카복실산 무수물을 할로겐화하여 본 발명에 따라 제조될 수 있음을 이해할 것이다:



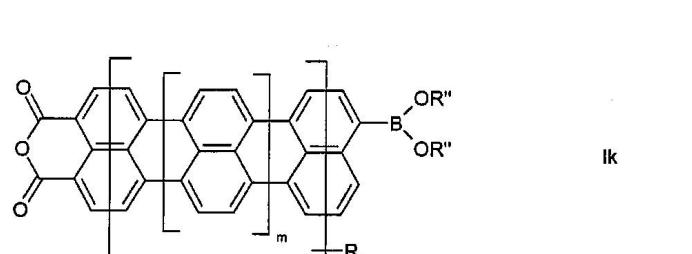
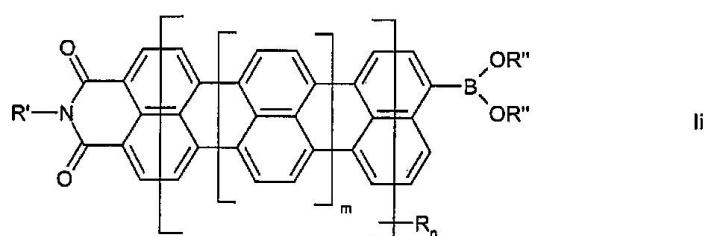
[0293]

[0294] 상기 식에서,

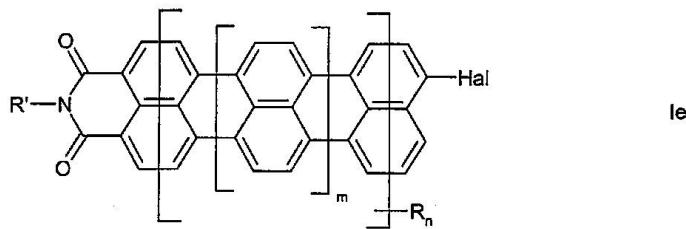
[0295] [0296] Hal은 할로겐, 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0297] 할로겐화는 유리하게는 릴렌디카복스이미드 (Ic) 및 릴렌 (Id)의 상술된 할로겐화와 유사하게 극성 유기 용매의 존재하 및 촉매로서 루이스산의 존재하에서 N-할로숙신이미드를 사용하여 수행될 수 있다.

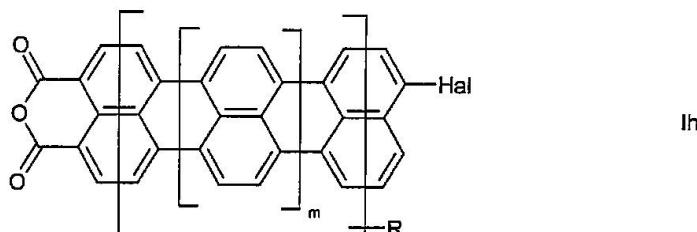
[0298] 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복스이미드 (Ii) 및 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복실산 무수물 (Ik)는 상응하는 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie) 또는 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물 (Ih)를 비양성자 성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서, 일반식 (III)의 디보란과 반응시켜 본 발명에 따라 수득할 수 있다:



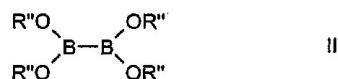
[0299]



[0301]



[0302]

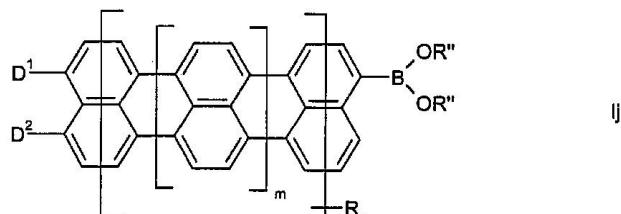


[0303]

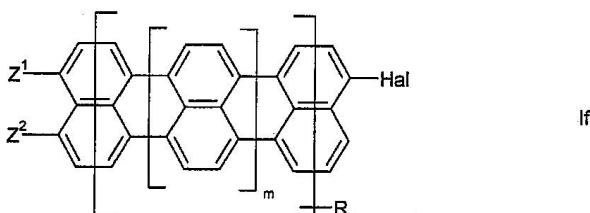
상기 식에서,

Hal은 할로겐, 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 브롬이다.

(디옥사보롤란-2-일)-치환 릴렌 (Ij)는 할로릴렌 (If)로부터 본 발명에 따라 유사하게 제조될 수 있다:



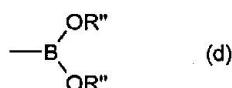
[0307]



[0308]

모노(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)(D¹=D²=H)를 제조하기 위해, 모노할로릴렌 (If)(Z¹=Z²=H)가 사용된다.

비스(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)(D¹ 또는 D²=(d) 라디칼)는 디할로릴렌 (If)(Z¹ 또는 Z²=할로겐)로부터 상응하게 수득할 수 있다:



[0311]

마지막으로, 디할로릴렌 (If)에 존재하는 할로겐 원자중 하나만을 교환하는 것이 또한 혼합된-치환 릴렌 (Ij)(D¹

또는 D²=할로겐)의 수득을 가능하게 한다.

[0313] 디 할로릴렌 (If)는 일반적으로 상술된 이성체 혼합물이기 때문에, 이들로부터 제조된 (디옥사보롤란-2-일)-치환 릴렌 (Ij)도 또한 이성체 혼합물로 수득된다.

[0314] 일반적으로, (디옥사보롤란-2-일) 라디칼은 릴렌 유도체 1 몰당 1 내지 3 mol, 바람직하게는 1 내지 2 mol의 디보란 (III)을 사용하여 릴렌 유도체 (Ie), (Ih) 및/또는 (If)에 도입된다.

[0315] 디 할로릴렌 (If)에 존재하는 할로겐 원자중 하나만을 (디옥사보롤란-2-일) 라디칼에 의해 대체시킬 경우, 이중 치환을 방지하기 위하여 릴렌 유도체 (If) 1 몰당 약 1 내지 1.5 mol의 디보란 (III)을 사용하여 디보란 (III)을 다소 저량으로 할 것이 권장된다.

[0316] 비스(디옥사보롤란-2-일)릴렌 (Ij)를 제조하기 위하여는, 전형적으로 디보란 (III) 양의 이배가 상응하게 필요하다.

[0317] 적합한 디보란 (III)은 특히 비스(1,2- 및 1,3-디올레이토)디보란, 테트라알콕시디보란, 테트라사이클로알콕시 디보란, 테트라아릴옥시디보란 및 테트라헤트아릴옥시디보란 및 또한 이들의 혼합 형태이다. 이들 화합물의 예로서 비스(피나콜레이토)디보란, 비스(1,2-벤젠디올레이토)디보란, 비스(2,2-디메틸-1,3-프로판디올레이토)디보란, 비스(1,1,3,3-테트라메틸-1,3-프로판디올레이토)디보란, 비스(4,5-페난디올레이토)디보란, 비스(테트라메톡시)디보란, 비스(테트라사이클로펜토록시)디보란, 비스(테트라페녹시)디보란 및 비스(4-페리딜옥시)디보란을 들 수 있다.

[0318] 봉소 원자상에 배치된 두 개의 R" 라디칼이 함께 결합하여 두 개의 산소 원자 및 또한 봉소 원자도 포함하는 5- 또는 6-원 환을 형성하는 디보란 (III)이 바람직하다. 5 내지 7개의 탄소 원자를 가지는 방향족 또는 포화 비사 이클릭 환이 환 원으로 형성된 5-원 환에 융합되는 것이 가능하다. 모든 환 또는 환 시스템은 4개 이하의 C₁-C₃₀-알킬, C₅-C₈-사이클로알킬, 아릴 및/또는 헤트아릴 라디칼에 의해 치환될 수 있으며; 이들은 바람직하게는 4 개 이하의 C₁-C₄-알킬 라디칼에 의해 치환된다. 이들 바람직한 디보란의 예는 상기 언급된 비스(1,2- 및 1,3-디올레이토)디보란이며, 비스(피나콜레이토)디보란이 특히 바람직하다.

[0319] 이 반응에 적합한 용매는 원칙적으로 반응 조건하에서 염기에 안정하고 선택된 반응 온도보다 높은 비점을 가지는 모든 비양성자성 용매이며, 여기에서 할로겐화 반응물 (Ie), (If) 및/또는 (Ih)는 반응 온도에서 완전히 용해되며, 측매 및 염기는 적어도 부분적으로 실질적으로 균질한 반응 조건이 존재하도록 사용된다. 비극성-비양성자성 또는 극성-비양성자성 용매를 사용할 수 있으나, 비극성-비양성자성 용매가 바람직하다.

[0320] 바람직한 비극성-비양성자성 용매의 예로는 100 °C 보다 높은 온도에서 비등하는 용매로서 하기 군중에서 선택되는 것을 들 수 있다: 지방족(특히 C₈-C₁₈-알칸), 비치환, 알킬-치환 및 융합 사이클로지방족(특히 비치환 C₇-C₁₀-사이클로알칸, 1 내지 3개의 C₁-C₆-알킬 기에 의해 치환된 C₆-C₈-사이클로알칸, 10 내지 18개의 탄소 원자를 가지는 폴리사이클릭 포화 탄화수소), 알킬- 및 사이클로알킬-치환 방향족(특히 1 내지 3개의 C₁-C₆-알킬 기 또는 1개의 C₅-C₈-사이클로알킬 라디칼에 의해 치환된 벤젠) 및 알킬-치환될 수 있고/있거나 부분적으로 수소화될 수 있는 융합 방향족(특히 1 내지 4개의 C₁-C₆-알킬 기에 의해 치환된 나프탈렌) 및 또한 이들 용매의 혼합물.

[0321] 특히 바람직한 용매의 예로서 옥탄, 이소옥탄, 노난, 이소노난, 데칸, 이소데칸, 운데칸, 도데칸, 헥사데칸 및 옥타데칸; 사이클로헵탄, 사이클로옥탄, 메틸사이클로헥산, 디메틸사이클로헥산, 트리메틸사이클로헥산, 에틸사이클로헥산, 디에틸사이클로헥산, 프로필사이클로헥산, 이소프로필사이클로헥산, 디프로필사이클로헥산, 부틸사이클로헥산, t-부틸사이클로헥산, 메틸사이클로헵탄 및 메틸사이클로옥탄; 툴루엔, o-, m- 및 p-크실렌, 1,3,5-트리메틸벤젠(메시틸렌), 1,2,4- 및 1,2,3-트리메틸벤젠, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, t-부틸벤젠 및 사이클로헥실벤젠; 나프탈렌, 데카하이드로나프탈렌(데칼린), 1- 및 2-메틸나프탈렌 및 1- 및 2-에틸나프탈렌; 원유 또는 나프타 공정에서 열 및 측매적 분해 공정의 부분 또는 완전 수소화 고비점 분획으로부터 수득할 수 있는 것으로서 예를 들어 Exxsol[®] 타입의 혼합물 및 Solvesso[®] 타입의 알킬벤젠 혼합물 등의 상기 언급된 용매의 배합물이 포함된다.

[0322] 매우 특히 바람직한 용매는 크실렌(모두 이성체), 메시틸렌 및 특히 툴루엔이다.

[0323] 적합한 극성-비양성자성 용매의 예로 N,N-이치환 지방족 카복사미드(특히 N,N-디-C₁-C₄-알킬-C₁-C₄-카복사미드)

및 상술된 질소 헤테로사이클, 및 또한 비양성자성 에테르(특히 6개 이하의 알킬렌 옥사이드 단위를 가질 수 있는 모노머 및 올리고머 C₂-C₃-알킬렌 글리콜의 사이클릭 에테르, 디아릴 에테르 및 디-C₁-C₆-알킬 에테르, 특히 디에틸렌 글리콜 디-C₁-C₄-알킬 에테르), 예컨대 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디페닐 에테르, 디에틸렌 글리콜의 디메틸, 디에틸, 디프로필, 디이소프로필, 디-n-부틸, 디-sec-부틸 및 디-t-부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜의 디메틸 및 디에틸 에테르, 및 트리에틸렌 글리콜 메틸 에틸 에테르를 들 수 있다.

[0324] 릴렌 (Id)의 경우, 극성-비양성자성 용매, 특히 디옥산 및 디메틸포름아미드를 사용하는 것이 특히 바람직하고; 할로겐화되는 다른 반응물로는 비극성-비양성자성 용매, 특히 톨루엔을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0325] 용매의 양은 일반적으로 할로겐화 반응물 1 g당 10 내지 1000 ml, 바람직하게는 20 내지 300 ml이다.

[0326] 적합한 전이 금속 촉매는 특히 팔라듐 복합체, 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(트리사이클로헥실포스핀)팔라듐(II) 아세테이트, (2,2'-비페리딜)팔라듐(II) 클로라이드, 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 클로라이드, 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0), 1,5-사이클로옥타디엔팔라듐(II) 클로라이드, 비스(아세토니트릴)팔라듐(II) 클로라이드 및 비스(벤조니트릴)팔라듐(II) 클로라이드이며, [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 클로라이드 및 테트라카이스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)이 바람직하다.

[0327] 전형적으로, 전이 금속 촉매는 할로겐화 반응물에 대해 1 내지 20 mol%, 특히 2 내지 10 mol%의 양으로 사용된다.

[0328] 사용된 염기는 바람직하게는 약 유기 및 무기 산의 알칼리 금속 염, 특히 소듐 염 및 특히 포타슘 염, 예컨대 소듐 아세테이트, 포타슘 아세테이트, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨 및 탄산수소칼륨이다. 바람직한 염기는 아세테이트, 특히 포타슘 아세테이트이다.

[0329] 일반적으로, 할로겐화 반응물 1 몰당 1 내지 5 mol, 바람직하게는 2 내지 4 mol의 염기가 사용된다.

[0330] 반응 온도는 전형적으로 20 내지 180 °C, 특히 60 내지 120 °C이다.

[0331] 보호 가스, 예를 들어 질소 또는 아르곤하에 공정을 수행할 것이 권장된다.

[0332] 반응 시간은 일반적으로 0.5 내지 30 시간, 특히 1 내지 20 시간이다.

[0333] 적절한 공정 기법의 과정은 다음과 같다:

[0334] 할로겐화 반응물 및 용매를 우선 첨가하고, 디보란 (III), 전이 금속 촉매 및 염기를 연속해서 첨가한 후, 혼합물을 보호 가스하에 소정 반응 온도로 0.5 내지 30 시간동안 가열한다. 실온으로 냉각후, 반응 혼합물로부터 고체 성분을 여과하고, 용매를 감압하에 증류시킨다.

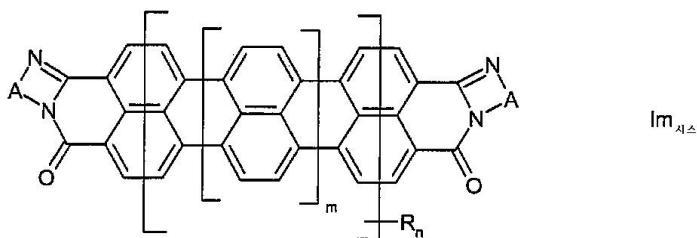
[0335] 이때 릴렌 유도체 (Ik)는 무수물 형태로 얻어지지 않으며, 오히려 일반적으로 릴렌디카복실산 염의 형태로 존재한다. 무수물 자체는 산을 첨가하여 간단한 방식으로 얻을 수 있다. 이 경우, 에스테르로 존재하는 디옥사보롤란-2-일 라디칼(R" ≠ H)은 보론산(R" = H)으로 가수분해된다.

[0336] 필요에 따라, (디옥사보롤란-2-일)-치환 릴렌 유도체 (Ii), (Ij) 및 (Ik)를 클로로포름과 헥산의 2:1 혼합물을 용리제로 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제할 수 있으나, 이는 일반적으로 필요치 않을 것이다.

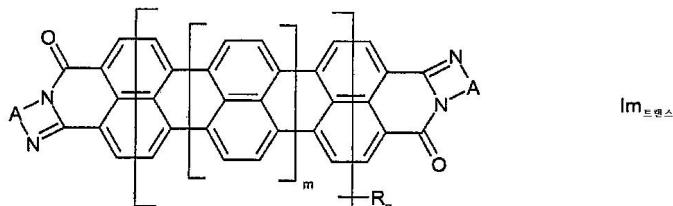
[0337] 수율은 전형적으로 80 내지 100%이다.

[0338] 무수물 작용기(또는 산 작용기)를 가지는 릴렌 유도체 (I)을 방향족 디아민 (IV)와 축합시킬 수 있다.

[0339] 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)로부터 출발하여 수득할 수 있는 이중 축합 생성물은 일반적으로 시스 이성체 I_m시스와 트랜스 이성체 I_m트랜스의 혼합물 형태로 수득된다.



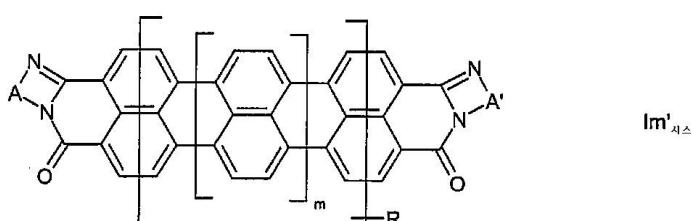
[0340]



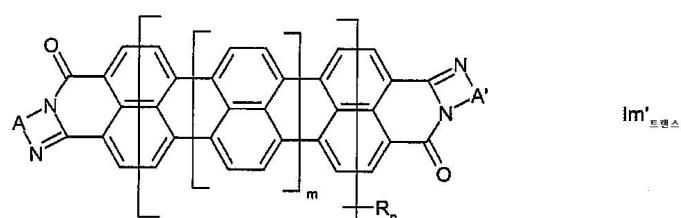
[0341]

[0342]

두 상이한 디아민 (IV) 및 (IV')와의 단계식 반응에 의해, 상응하는 비대칭 축합 생성물 (Im' cis) 및 (Im' trans)를 수득하는 것이 또한 가능하다:



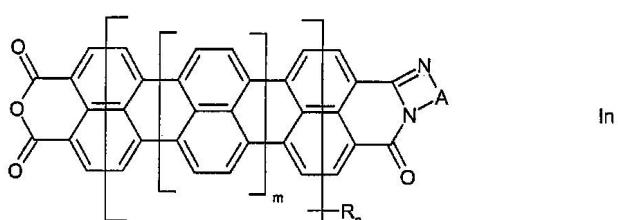
[0343]



[0344]

[0345]

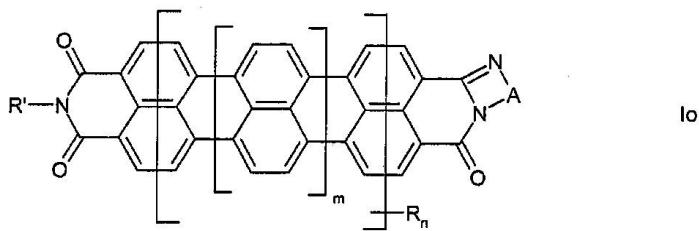
그러나, 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib) 만을 방향족 디아민 (IV)와 단일 축합 반응에 적용하여 릴렌테트라카복실산 유도체 (In)을 수득하는 것도 또한 가능하다.



[0346]

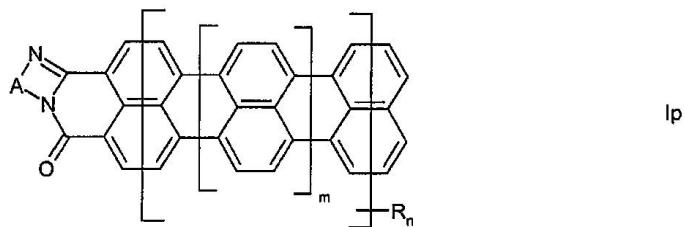
[0347]

릴렌테트라카복실산 유도체 (Io)는 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia)를 상응하게 반응시켜 제조할 수 있다.



[0348]

[0349] 마지막으로, 릴렌디카복실산 유도체 (Ip)는 릴렌디카복실산 무수물 (Ig)를 방향족 디아민 (IV)와 축합시켜 제조할 수 있다.



[0350]

[0351] 무수물 작용기를 가지는 릴렌 유도체 (I)과 방향족 디아민 (IV)의 축합은 본 발명에 따라 용매로서 페놀 또는 질소-염기성 화합물 또는 축매로서 피페라진 또는 루이스산의 존재하에 수행된다.

[0352] 모노축합 생성물을 제조하기 위하여는, 전형적으로 무수물 반응물 1 몰당 1 내지 1.5 mol, 바람직하게는 1.05 내지 1.2 mol의 방향족 디아민 (IV)가 사용된다. 이에 상응하여, 대칭 디축합 생성물 (Im)을 제조하기 위하여는, 일반적으로 2 내지 3 mol, 특히 2.1 내지 2.4 mol의 디아민 (IV)가 사용된다.

[0353] 비대칭 디축합 생성물 (Im')을 제조할 경우, 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)를 먼저 1 내지 1.5 mol, 특히 1 내지 1.2 mol의 디아민 (IV)와만 반응시킨 후, 이어서 1 내지 1.5 mol, 특히 1 내지 1.2 mol의 디아민 (IV')과 반응시키는 것이 권장된다.

[0354] 적합한 방향족 디아민 (IV)는 o-페닐렌디아민, 1,8-디아미노나프탈렌 및 3,4-디아미노페리딘이다. 디아민은 C₁-C₁₂-알킬, C₁-C₆-알콕시, 하이드록실, 니트로 및/또는 할로겐에 의해 치환될 수 있으나, 비치환된 것이 바람직하다. 바람직한 디아민 (IV)는 o-페닐렌디아민 및 1,8-디아미노나프탈렌이다.

[0355] 적합한 질소-염기성 화합물은 특히 추가로 작용기화되지 않은 것이 바람직한 질소 헤테로사이클, 예컨대 퀴놀린, 이소퀴놀린, 퀴널린, 퍼리미딘, N-메틸페리딘, 퍼리딘, 퍼롤, 퍼라졸, 트리아졸, 테트라졸, 이미다졸 및 메틸이미다졸이다. 삼차 질소-염기성 화합물, 특히 퀴놀린이 바람직하다.

[0356] 일반적으로, 릴렌 유도체 1 g당 5 내지 200 ml, 바람직하게는 10 내지 50 ml의 용매가 사용된다.

[0357] 적합한 촉매는 루이스산, 예를 들어 아연 화합물, 특히 아연 염, 예컨대 아연 아세테이트 및 염화아연, 및 산화아연, 무기 및 유기 산, 예컨대 염산, 아세트산 및 p-톨루엔설폰산이며, 아연 아세테이트가 바람직하다.

[0358] 마찬가지로, 촉매로는 피페라진이 적합하며, 이는 바람직하게는 용매로서 페놀과 함께 사용된다.

[0359] 전형적으로, 전환되는 무수물 그룹당 0.25 내지 5.0 mol, 특히 1.0 내지 2.0 mol의 촉매가 사용된다.

[0360] 반응 온도는 일반적으로 100 내지 240 °C, 바람직하게는 160 내지 240 °C이다.

[0361] 보호 가스, 예를 들어 질소 또는 아르곤하에서 공정을 수행할 것이 권장된다.

[0362] 일반적으로, 축합은 0.5 내지 24 시간내, 특히 2 내지 6 시간내에 종료된다.

[0363] 적절한 공정 기법의 과정은 다음과 같다:

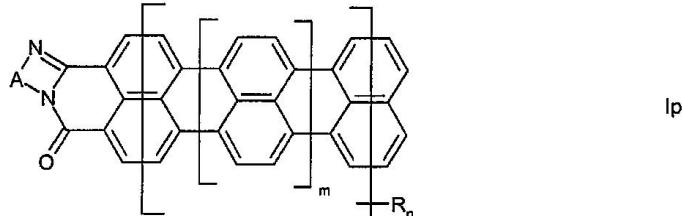
[0364] 무수물 반응물, 촉매, 디아민과 용매의 혼합물을 교반하면서 보호 가스하에 소정 반응 온도로 가열한다. 축합이 종료되고 실온으로 냉각후, 반응 생성물을 끓은 염산으로 침전시키고, 여과하고, 온수로 세척한 뒤, 약 100 °C

에서 감압하에 건조시킨다.

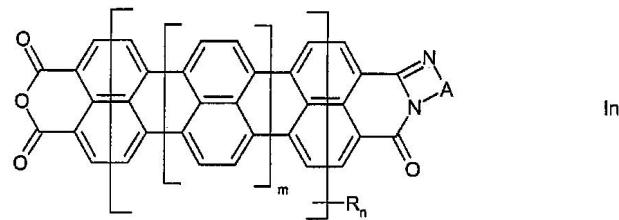
[0365] 필요에 따라, 얻은 축합 생성물을 클로로포름을 용리제로 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제할 수 있으나, 일반적으로 필요치 않을 것이다.

[0366] 수율은 전형적으로 90 내지 95%이다.

[0367] 릴렌디카복실산 유도체 (Ip)는 또한 릴렌테트라카복실산 유도체 (In)을 탈카복실화하여 본 발명에 따라 수득할 수도 있다.



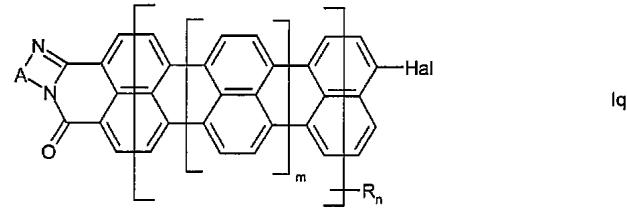
[0368]



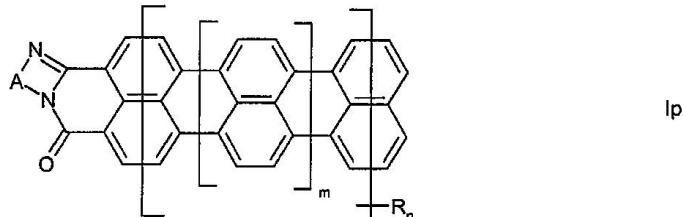
[0369]

[0370] 탈카복실화는 릴렌테트라카복실산 모노이미드 일무수물 (Ia) 및 릴렌테트라카복실산 이무수물 (Ib)의 상술된 탈카복실화와 유사하게 용매로서 삼차 질소-염기성 화합물 및 전이금속 촉매의 존재하에 수행된다.

[0371] 마지막으로, 페리-할로겐화 릴렌디카복실산 유도체 (Iq)는 릴렌디카복실산 유도체 (Ip)를 극성 유기 용매의 존재하 및 촉매로서 루이스산의 존재하에서 N-할로숙신이미드와 반응시켜 본 발명에 따라 수득할 수 있다.



[0372]



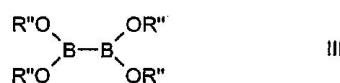
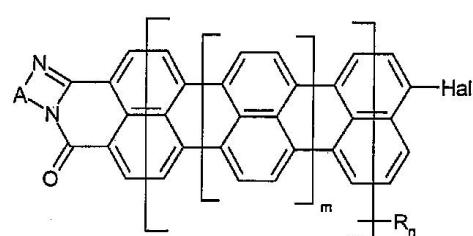
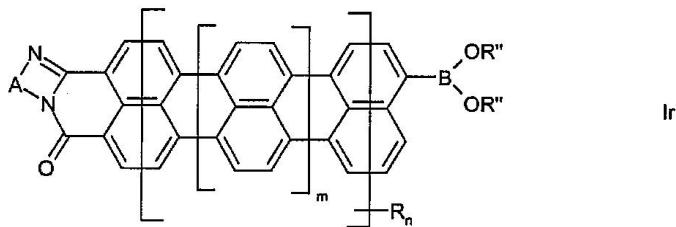
[0373]

[0374] 상기 식에서,

[0375] Hal은 할로겐, 바람직하게는 염소, 브롬 또는 요오드, 보다 바람직하게는 염소 또는 브롬, 가장 바람직하게는 브롬이다.

[0376] 이 경우에는, 릴렌디카복스이미드 (Ic), 릴렌디카복실산 무수물 (Ig) 및 릴렌 (Id)에 대한 상술된 할로겐화와 유사하게 진행될 수 있다. 아릴렌 또는 헤트아릴렌 라디칼은 1 내지 4 시간 할로겐화될 수 있다.

[0377] 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 유도체 (Iq)를 비양성자성 유기 용매, 전이금속 촉매 및 염기의 존재하에서 방향족 디보란 (III)과 반응시켜 폐리-(디옥사보롤란-2-일)릴렌디카복실산 유도체 (Ir)을 본 발명에 따라 수득하는 것도 가능하다.



[0380] 과정은 유리하게는 폐리-할로겐화 릴렌디카복스이미드 (Ie), 폐리-할로겐화 릴렌디카복실산 무수물 (Ih) 및 할로릴렌 (If)와 디보란 (III)의 상술된 반응과 유사하다.

[0381] 본 발명의 릴렌 유도체 (I)은 적외선 영역에서 550 내지 900 nm 파장을 강력하게 흡수하는 것으로 나타났다. 이들의 작용기화는 목적하는 최종 용도에 직접 적합화되도록 선택될 수 있다.

[0382] 이들은 다수의 응용, 예컨대 고분자량 유기 물질 및 무기 물질, 이를테면 코팅재, 인쇄 잉크 및 플라스틱을 착색시키고, 전자기 스펙트럼의 극적외선 영역을 흡수하는 수성 중합체 분산물을 제조하고, 적외선을 흡수하며 사람 눈에 보이지 않는 마킹 및 인스크립션을 제공할 목적으로, 열 관리를 위한 적외선 흡수제, 플라스틱 부품의 융합 처리에서 IR 레이저 빔-흡수 물질, 유기 전자공학에서 반도체, 전계발광 및 화학발광 적용에서 이미터 및 또한 광전 변환 공학에서 농동 소자로서 적합하다.

[0383] 이들은 또한 더 긴 파장을 흡수하는 고도의 릴렌을 제조하기 위한 반응물로서 유리하게 사용될 수 있다.

실시예

실시예 1

[0384] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]터릴렌-3,4:11,12-테트라카복실산 모노이미드 일무수물(Ia') 및 1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]터릴렌-3,4:11,12-테트라카복실산 이무수물(Ib')

[0385] 4.1 g(2.5 mmol)의 N,N'-디(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]터릴렌-3,4:11,12-테트라카복스이미드 (II') 및 200 ml t-부탄을의 혼합물을 60 °C로 가열하였다. 0.5 시간후, 4.2 g(75.6 mmol)의 수산화칼륨 및 4.4 g(75.6 mmol)의 불화칼륨을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 온화하게 가열 환류(약 80 °C)시킨 후, 이 온도에서 16 시간동안 교반하였다. 톨루엔을 사용하여 샘플을 박막 크로마토그래피로 분석하여 미량의 비전환 반응물만이 존재함을 확인하였다. 이어서, 230 ml의 50중량% 아세트산을 적가하고, 혼합물을 80 °C에서 1 시간 더 교반하였다. 반응 생성물을 물에 침전시키고, 여과하여 온수로 세척한 뒤, 100 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 실리카겔상에서 용리제로 먼저 톨루엔을 사용하고 이어서 아세톤을 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 적용하였다.

[0388] 청색 고체의 형태로 1.40 g(37%)의 (Ia') 및 또한 청색 고체의 형태로 1.15 g(34%)의 (Ib')를 수득하였으며, 이는 총 71% 수율에 해당한다.

[0389] (Ia')의 분석 데이터:

[0390] 용점: 312-314 °C;

[0391] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): d = 9.51 (s, 4H); 8.18 (s, 2H); 8.10 (s, 2H); 7.45-7.43 (m, 9H); 7.30 (d, 2H, J = 7.9 Hz); 7.12 (d, 4H, J = 13.8 Hz); 7.10 (d, 4H, J = 13.8 Hz); 2.70 (m, 2H); 1.76 (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;

[0392] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 678 (108000), 622 (54000), 443 (1200) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0393] 형광 (CHCl_3): λ_{\max} = 721 nm (여기 680 nm);

[0394] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1492.9 (100%) [M^+].

[0395] (Ib')의 분석 데이터:

[0396] 용점: > 360 °C;

[0397] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): d = 9.45 (s, 4H); 8.05 (s, 4H); 7.47 (d, J = 8.7 Hz, 8H); 7.10 (d, J = 8.9 Hz, 8H); 1.78 (d, J = 8.9 Hz, 8H); 1.41 (s, 24H); 0.78 (s, 36H) ppm;

[0398] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 679 (99000), 623 (50000), 444 (13000) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0399] 형광 (CHCl_3): λ_{\max} = 714 nm (여기 680 nm);

[0400] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1333.7 (100%) [M^+].

실시예 1a

[0402] 1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]터릴렌-3,4:11,12-테트라카복실산 테트라포타슘 염(Ib'')

[0403] 2.5 g(2.1 mmol)의 (II') 및 70 ml t-부탄올의 혼합물을 60 °C로 가열하였다. 0.5 시간후, 3.6 g(62.3 mmol)의 수산화칼륨 및 3.6 g(62.3 mmol)의 불화칼륨을 첨가하였다. 혼합물을 온화하게 가열 환류(약 80 °C)시킨 후, 이 온도에서 18 시간동안 교반하였다. 톨루엔을 사용하여 샘플을 박막 크로마토그래피로 분석하여 미량의 비전환 반응물만이 존재함을 확인하였다. 반응 생성물을 물에 침전시키고, 여과하여 물로 세척한 뒤, 100 °C에서 감압하에 건조시켰다.

[0404] 29 g의 (Ib'')를 바이올렛 고체의 형태로 수득하였으며, 이는 85%의 수율에 해당한다.

[0405] (Ib'')의 분석 데이터:

[0406] UV-Vis (H_2O): λ_{\max} = 590, 546 nm.

실시예 2

[0408] N-(2,6-디아이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]터릴렌-3,4-디카복스이미드(Ic') 및 1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]터릴렌(Id')

[0409] 실시예 1과 유사하게 수득한 것으로 실질적으로 (Ia') 및 (Ib')로 구성된 3.43 g의 반응 혼합물과 215 ml 퀴놀린의 질소하에 교반된 혼합물에 5.44 g(37.9 mmol)의 산화구리(I)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 210 °C로 가열하고, 이 온도에서 2 시간동안 교반하였다. 박막 크로마토그래피로 전환이 완료된 것을 확인하고, 실온으로 냉각한 후, 반응 생성물을 1400 g의 6중량% 염산에 침전시키고, 여과하여 온수로 세척한 뒤, 100 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 용리제로 메틸렌 클로라이드/헥산 혼합물(1:1)을 사용하여 실리카겔상에서 칼럼 크로마토그래피에 적용하였다.

[0410] 1.32 g(수율: 실시예 1에 사용된 (II')에 기초해 37%)의 (Ic')를 청색 고체 형태로 수득하고, 1.17 g(수율: 실

시예 1에 사용된 (II')에 기초해 39%)의 (Id')를 적색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 실시예 1에 사용된 (II')에 기초해 총 76%의 수율에 해당한다.

[0411] (Ic')의 분석 데이터:

[0412] 용점: 264–266 °C;

[0413] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): d = 9.39 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 9.17 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 8.18 (s, 2H); 7.72 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 7.45 (m, 1H); 7.40 (m, 8H); 7.30 (d, 2H, J = 7.5 Hz); 7.18 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 7.08 (d, 4H, J = 9.0 Hz); 7.03 (d, 4H, J = 9.0 Hz); 2.68 (m, 2H); 1.73 (d, 8H, J = 11.0 Hz); 1.36 (s, 24H); 1.08 (d, 12 H, J = 7.0 Hz); 0.75 (d, 36H, J = 14.5 Hz) ppm;

[0414] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 639 (67900), 424 (8000), 394 (8100) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0415] 형광 (CHCl_3): λ_{\max} = 760 nm (여기 650 nm);

[0416] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1422.8 (100%) [M^+].

[0417] (Id')의 분석 데이터:

[0418] 용점: 280–282 °C;

[0419] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): d = 8.94 (s, 4H); 7.61 (d, 4H, J = 8.5 Hz); 7.45 (d, 8H, J = 9.0 Hz); 7.10 (d, 4H, J = 8.5 Hz); 6.95 (d, 8H, J = 9.0 Hz); 1.72 (s, 8H); 1.35 (d, 24H, J = 11.0 Hz); 0.72 (s, 36H) ppm;

[0420] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 550 (47500), 509 (29400), 476 (11100) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0421] 형광 (CHCl_3): λ_{\max} = 574 nm (여기 550 nm);

[0422] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1192.6 (100%) [M^+].

실시예 3

[0424] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카복스이미드(Ie')

[0425] 0.3 g(0.21 mmol)의 (Ic') 및 42 mL의 디메틸포름아미드의 질소하에 교반된 혼합물에 0.12 g(0.84 mmol)의 N-브로모숙신이미드 및 0.02 g(0.08 mmol)의 브롬화철(III)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 40 °C로 가열하고, 이 온도에서 1 시간동안 교반하였다. 반응 생성물을 물/염산 혼합물(80 mL/20 g)에 침전시키고, 여과하여 온수로 세척한 뒤, 70 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 실리카겔상에서 톨루엔으로 칼럼 여과하였다.

[0426] 0.21 g의 (Ie')를 청색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 66%의 수율에 해당한다.

[0427] (Ie')의 분석 데이터:

[0428] 용점: 120–122 °C;

[0429] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): d = 9.40 (m, 2H); 9.16 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 9.10 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 8.18 (s, 1H); 8.17 (s, 1H); 8.08 (d, 1H, J = 9.0 Hz); 7.45–7.39 (m, 10H); 7.30 (d, 2H, J = 8.0 Hz); 7.22 (d, 1H, J = 9.0 Hz); 7.09–7.02 (m, 8H); 2.68 (m, 2H); 1.76 (m, 8H); 1.38 (d, 24H, J = 7.0 Hz); 1.07 (d, 12 H, J = 6.5 Hz); 0.75 (m, 36H) ppm;

[0430] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} (ϵ) = 639 (69700), 424 (8100), 394 (8200) nm ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$);

[0431] 형광 (CHCl_3): λ_{\max} = 730 nm (여기 650 nm);

[0432] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1499.8 (100%) [M^+].

[0433] 실시예 4

[0434] 1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-3-브로모터릴렌(If') 및 1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-3,11-디브로모터릴렌(If")

[0435] 0.25 g(0.21 mmol)의 (Id') 및 25 ml의 디메틸포름아미드의 질소하에 교반된 혼합물에 0.9 g(5.04 mmol)의 N-브로모속신이미드 및 0.05 g(0.17 mmol)의 브롬화철(III)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 40 °C로 가열하고, 이 온도에서 1 시간동안 교반하였다. 반응 생성물을 물/염산 혼합물(80 ml/20 g)에 침전시키고, 여과하여 온수로 세척한 뒤, 75 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 실리카겔상에서 클로로포름/에틸 아세테이트 혼합물(90:10)로 칼럼 여과하였다.

[0436] 0.05 g(19%)의 (If')를 바이올렛 고체 형태로 수득하고, 또한 0.07 g(25%)의 (If")를 바이올렛 고체 형태로 수득하였으며, 이는 총 44%의 수율에 해당한다.

[0437] (If')의 분석 데이터:

[0438] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1351.5 (100%) [M⁺].

[0439] (If")의 분석 데이터:

[0440] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1272.4 (100%) [M⁺].

[0441] 실시예 5

[0442] 1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-11-브로모터릴렌-3,4-디카복실산 무수물(Ih')

[0443] 0.13 g(0.09 mmol)의 (Ie') 및 20 ml t-부탄올의 혼합물을 55 °C로 가열하였다. 0.5 시간후, 0.15 g(2.7 mmol)의 수산화칼륨 및 0.15 g(2.7 mmol)의 불화칼륨을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 온화하게 가열 환류(약 80 °C)시킨 후, 이 온도에서 16 시간동안 교반하였다. 톨루엔을 사용하여 샘플을 박막 크로마토그래피로 분석하여 미량의 비전환 반응물만이 존재함을 확인하였다. 그후, 혼합물을 50중량% 아세트산으로 산성화시키고, 80 °C에서 2 시간 더 교반하였다. 반응 생성물을 물에 침전시키고, 여과하여 온수로 세척한 뒤, 100 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 용리제로 클로로포름을 사용하여 실리카겔상에서 칼럼 크로마토그래피에 적용하였다.

[0444] 0.09 g의 (Ih')를 청색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 75%의 수율에 해당한다.

[0445] (Ich')의 분석 데이터:

[0446] UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (ε) 650 (43000), 423 (6000), 399 (6700) nm (M⁻¹ cm⁻¹);

[0447] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1340.7 (100%) [M⁺].

[0448] 실시예 6

[0449] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,9,14-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-11-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보란-2-일)터릴렌-3,4-디카복스이미드(Ii')

[0450] 50 ml Schlenk튜브에서 10 ml 톨루엔중의 0.3 g(0.2 mmol)의 (1e')의 용액에 0.13 g(0.50 mmol)의 비스(피나콜레이토)디보란, 0.08 g(0.8 mmol)의 소듐 아세테이트 및 0.08 g(0.10 mmol)의 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센]팔라듐(II) 클로라이드를 연속 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 아르곤하에 70 °C로 가열하고, 이 온도에서 밤새 유지하였다. 실온으로 냉각후, 생성물을 메틸렌 클로라이드로 추출하고, 물로 세척하였다. 이어서, 용매를 증류시켰다. 고체 잔사를 용리제로 클로로포름/헥산 혼합물(2:1)을 사용하여 칼럼 여과하였다.

[0451] 0.23 g의 (Ii')를 청색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 75%의 수율에 해당한다.

[0452] (Ii')의 분석 데이터:

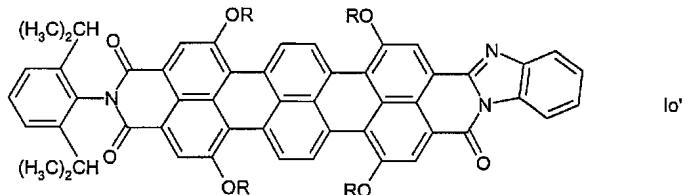
[0453] ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): d = 9.39 (d, 1H, J = 9.0 Hz); 9.36 (d, 1H, J = 9.0 Hz); 9.14 (d, 2H, J = 9.0 Hz); 8.67 (d, 1H, J = 9.0 Hz); 8.18 (s, 1H); 8.15 (s, 1H); 7.50–7.35 (m, 10H); 7.29 (d, 2H, J = 7.5 Hz); 7.19 (d, 1H, J = 9.0 Hz); 7.07 (m, 4H); 7.02 (m, 4H); 2.68 (m, 2H); 1.73 (m, 8H); 1.36 (d, 24H, J = 11.0 Hz); 1.26 (s, 12 H); 1.08 (m, 12 H); 0.72 (d, 36H, J = 24.0 Hz) ppm;

[0454] UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 645, 424, 396 \text{ nm}$;

[0455] 형광 (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 750 \text{ nm}$ (여기 660 nm);

[0456] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1547.9 (100%) [M⁺].

실시예 7



R = 4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페닐

[0458]

[0459] 0.33 g(0.22 mmol)의 (Ia'), 0.03 g(0.27 mmol)의 o-페닐렌디아민, 0.05 g(0.27 mmol)의 아연 아세테이트 이수화물 및 30 ml 퀴놀린의 혼합물을 질소하에서 10 분동안 교반한 후, 220 °C로 가열하여 이 온도에서 2 시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각후, 반응 생성물에 200 ml의 5 중량% 염산을 첨가하여 침전시키고, 여과한 후, 물로 중화되도록 세척하고, 70 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 실리카겔상에서 용리제로 클로로포름을 사용하여 칼럼 여과하였다.

[0460]

0.30 g의 (Ia')를 청녹색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 87%의 수율에 해당한다.

[0461]

(Ia')의 분석 데이터:

[0462] UV-Vis (H₂SO₄): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 747 (42100), 701 (45900) \text{ nm} (\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1})$;

[0463] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1564.9 (100%) [M⁺].

실시예 8

[0464] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]쿼터릴렌-3,4:13,14-테트라카복실산 모노이미드 일무수물(Ia'') 및 1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]쿼터릴렌-3,4:13,14-테트라카복실산 이무수물(Ib'')

[0466]

5.0 g(2.8 mmol)의 N,N'-디(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]쿼터릴렌-3,4:13,14-테트라카복스이미드(II''), 7.2 g(112.5 mmol)의 수산화칼륨 및 250 ml t-부탄올의 혼합물을 80 °C로 가열하고, 이 온도에서 7 시간동안 교반하였다. 박막 크로마토그래피에 의해 전환 완료를 확인한 후, 반응 혼합물을 75 °C에서 170 ml 물중의 33.8 g의 빙초산 용액(약 17 중량%의 아세트산에 해당)과 20 분내로 혼합한 뒤, 약 90 °C로 가열하여 이 온도에서 4 시간 더 교반하였다. 반응 생성물에 물 250 ml를 첨가하여 침전시킨 후, 50 °C에서 여과하여 먼저 온수로 세척한 다음, 이어서 메탄올로 재차 세척하고, 60 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 용리제로 먼저 톨루엔을 사용하고 이어서 아세톤을 사용하여 실리카겔상에서 칼럼 크로마토그래피에 적용하였다

[0467]

1.92 g(40%)의 (Ia'')를 녹색 고체 형태로 수득하고, 또한 1.26 g(31%)의 (Ib'')를 녹색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 총 70%의 수율에 해당한다.

[0468]

50 중량% 아세트산을 사용하여 가수분해하는 것을 제외하고 유사하게 0.51 g(10%)의 (Ia'') 및 2.85 g(70%)의 (Ib'')를 수득하였으며, 이는 총 80%의 수율에 해당한다.

[0469]

(Ia'')의 분석 데이터:

[0470] ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = 9.0 (s, 2H); 8.75 (s, 2H); 8.12 (s, 2H); 7.7 (s, 3H); 7.45–7.43 (m, 13H); 7.1 (d, 6H); 6.7 (d, 4H); 2.70 (m, 2H); 1.76 (d, 8H); 1.40 (d, 24); 1.02 (d, 12H); 0.75 (d, 36H) ppm;

[0471] UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 784, 718, 384 \text{ nm}$;

[0472] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1617 (100%) [M⁺].

[0473] (Ib")의 분석 데이터:

[0474] ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): d = 9.5 (s, 4H); 8.45 (s, 4H); 8.1 (s, 4H); 7.45 (d, 8H); 7.10 (d, 8H); 1.78 (d, 8H); 1.41 (s, 24H); 0.78 (s, 36H) ppm;

[0475] UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 790, 720 \text{ nm}$;

[0476] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1457 (100%) [M⁺].

실시예 9

[0478] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]쿼터릴렌-3,4-디카복스아미드(Ic") 및 1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]쿼터릴렌(Id")

[0479] 실시예 8과 유사하게 수득한 것으로 (Ia") 및 (Ib")로 구성된 4.4 g의 반응 혼합물과 50 ml 퀴놀린의 질소하에 교반된 혼합물에 0.4 g(2.7 mmol)의 산화구리(I)를 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 210 °C로 가열하고, 이 온도에서 1 시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각후, 200 ml의 1M 염산을 첨가하여 반응 생성물을 침전시킨 다음, 60 °C로 재가열하여 이 온도에서 1 시간동안 교반하고, 반응 생성물을 여과하여 온수로 세척한 뒤, 메틸렌 클로라이드에 용해시켰다. 얻은 용액을 황산마그네슘으로 건조시키고, 제거하여 농축하였다. 조 생성물을 톨루엔에 용해시키고, 실리카겔상에서 크로마토그래피에 의해 분획화하였다. 얻은 분획을 회전 증발기상에서 놓축시키고, 70 °C에서 감압하에 건조시켰다.

[0480] 1.55 g(실시예 8에 사용된 (II")를 기초로 36%)의 (Ic")를 녹색 고체 형태로 수득하고, 또한 1.25 g(실시예 8에 사용된 (II")를 기초로 34%)의 (Id")를 청색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 실시예 8에 사용된 (II")를 기초로 총 70%의 수율에 해당한다.

[0481] (Ic")의 분석 데이터:

[0482] ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): d = 9.35 (d, 2H); 9.2 (d, 2H); 8.25 (d, 2H); 8.15 (s, 2H); 8.12 (d, 2H); 7.9 (s, 2H); 7.5 (m, 9H); 7.25 (d, 2H); 7.15 (dd, 8H); 2.70 (m, 2H); 1.76 (d, 8H); 1.40 (d, 24); 1.02 (d, 12 H); 0.75 (d, 36H) ppm;

[0483] UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 738, 430, 352 \text{ nm}$;

[0484] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1545 (100%) [M⁺].

[0485] (Id")의 분석 데이터:

[0486] UV-Vis (CHCl₃): $\lambda_{\text{max}} = 660, 604, 558 \text{ nm}$;

[0487] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1317 (100%) [M⁺].

실시예 10

[0489] N-(2,6-디이소프로필페닐)-1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]-13-클로로쿼터릴렌-3,4-디카복스아미드(Ie")

[0490] 0.2 g(0.12 mmol)의 (Ic")와 10 ml의 디메틸포름아미드의 질소하에 교반된 혼합물에 0.1 g(0.5 mmol)의 N-브로모숙신아미드 및 0.002 g(0.01 mmol)의 염화철(III)을 첨가하였다. 이어서, 혼합물을 60 °C로 가열하고, 이 온도에서 1 시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각후, 반응 생성물을 100 ml의 1M 수산화나트륨 용액에서 침전시키고, 침전을 메틸 t-부틸 에테르로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조시키고, 제거하여 농축시켰다. 생성물을 메틸렌 클로라이드에 용해시키고, 실리카겔상에서 여과하여 불순물을 제거하였다.

[0491] 0.08 g의 (Ie")를 녹색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 42%의 수율에 해당한다.

[0492] (Ie'')의 분석 데이터:

[0493] $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ = 9.05 (d, 2H); 8.75 (d, 1H); 8.65 (d, 1H); 8.19 (s, 1H); 8.14 (s, 1H); 7.9 (s, 2H); 7.5 (m, 9H); 7.25 (d, 2H); 7.15 (dd, 1H); 2.70 (m, 2H); 1.76 (d, 8H); 1.40 (d, 24); 1.02 (d, 12 H); 0.75 (d, 36H) ppm;

[0494] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 676, 742 nm;

[0495] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1580 (100%) [M^+].

실시예 11

[0497] 1,6,11,16-테트라[4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페녹시]쿼터릴렌-3,4-디카복실산 무수물(Ig')

[0498] 5.0 g(3.2 mmol)의 (Ic''), 7.2 g(112.5 mmol)의 수산화칼륨 및 250 ml t-부탄올의 혼합물을 80 °C로 가열하고, 이 온도에서 7 시간동안 교반하였다. 박막 크로마토그래피에 의해 전환 완료를 확인한 후, 반응 혼합물을 75 °C에서 170 ml 물중의 33.8 g의 빙초산 용액(약 17 중량%의 아세트산에 해당)과 20 분내로 혼합한 뒤, 약 90 °C로 가열하여 이 온도에서 4 시간 더 교반하였다. 반응 생성물에 물 250 ml를 첨가하여 침전시킨 후, 50 °C에서 여과하여 먼저 온수로 세척한 다음, 이어서 메탄올로 재차 세척하고, 60 °C에서 감압하에 건조시켰다. 조 생성물을 용리제로 먼저 톨루엔을 사용하여 실리카겔상에서 칼럼 크로마토그래피에 적용하였다

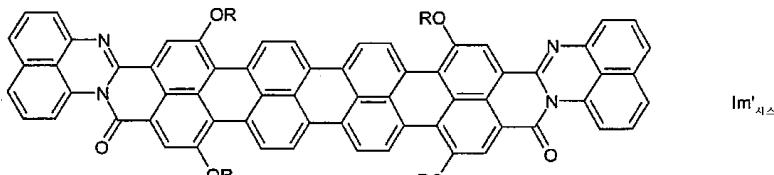
[0499] 2.6 g의 (Ig')를 녹색 고체 형태로 수득하였으며, 이는 60%의 수율에 해당한다.

[0500] (Ig')의 분석 데이터:

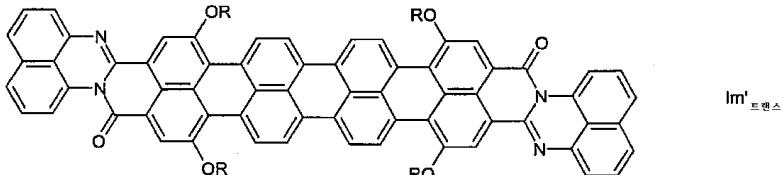
[0501] UV-Vis (CHCl_3): λ_{\max} = 628, 687 nm;

[0502] MS (FD): m/z (rel. int.) = 1317 (100%) [M^+].

실시예 12



[0504]



[0505]

[0506] $R = 4-(1,1,3,3-\text{테트라메틸부틸})\text{페닐}$

[0507] 1.0 g(0.68 mmol)의 (Ib''), 0.4 g(2.4 mmol)의 1,8-디아미노나프탈렌, 0.2 g(1.3 mmol)의 아연 아세테이트 이 수화물 및 20 ml 쿼놀린의 혼합물을 질소하에서 10 분동안 교반한 후, 220 °C로 가열하고, 이 온도에서 4 시간 동안 교반하였다. 박막 크로마토그래피에 의해 전환 완료를 확인하고, 실온으로 냉각한 후, 반응 생성물에 200 ml의 5 중량% 염산을 첨가하여 침전시키고, 여과하여 물로 중화되도록 세척한 다음, 70 °C에서 감압하에 건조시켰다.

[0508] 1.1 g의 시스/트랜스 이성체 혼합물 $\text{Im}'_{\text{시스}}$ 및 $\text{Im}'_{\text{트랜스}}$ 를 수득하였으며, 이는 98%의 수율에 해당한다.

[0509] 분석 데이터:

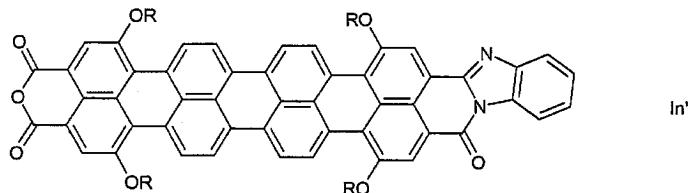
[0510]

UV-Vis (H_2SO_4): $\lambda_{\max} = 962 \text{ nm}$;

[0511]

MS (FD): m/z (rel. int.) = 1700 (100%) $[\text{M}^+]$.

[0512]

실시예 13 $R = 4-(1,1,3,3\text{-테트라메틸부틸})페닐$

[0513]

[0514]

0.5 g(0.34 mmol)의 (Ib''), 0.04 g(0.37 mmol)의 o-페닐렌디아민, 0.06 g(0.37 mmol)의 아연 아세테이트 이수화물 및 20 ml 퀴놀린의 혼합물을 질소하에서 10 분동안 교반한 후, 215 °C로 가열하고, 이 온도에서 2 시간동안 교반하였다. 실온으로 냉각후, 반응 생성물에 200 ml의 5 중량% 염산을 첨가하여 침전시키고, 여과하여 물로 중화되도록 세척한 다음, 70 °C에서 감압하에 건조시켰다.

[0515]

0.15 g의 (In')를 수득하였으며, 이는 30%의 수율에 해당한다.

[0516]

분석 데이터:

[0517]

UV-Vis (H_2SO_4): $\lambda_{\max} = 733, 791 \text{ nm}$;

[0518]

MS (FD): m/z (rel. int.) = 1528 (100%) $[\text{M}^+]$.