



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월31일
(11) 등록번호 10-2072242
(24) 등록일자 2020년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 7/40 (2018.01) A61K 31/404 (2006.01)
A61L 27/56 (2006.01) C07D 235/26 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0126274
(22) 출원일자 2012년11월08일
심사청구일자 2017년11월02일
(65) 공개번호 10-2013-0069370
(43) 공개일자 2013년06월26일
(30) 우선권주장
13/293,963 2011년11월10일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110043419 A*
US20080242773 A1
KR1020110010584 A
JP2003277366 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제록스 코포레이션
미국 06851-1056 코네티컷주 노워크 메리트 7 201
피.오. 박스 4505
(72) 발명자
메이크이프 대런
캐나다 티8엔 2씨1 앨버타 세인트 앨버타 레스터
크레센트 58
칼리니 리나
캐나다 엘6에이치 0비9 온타리오 오크빌 롱마 드
라이브 2433
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김정연

(54) 발명의 명칭 알킬화 벤즈이미다졸론을 포함하는 유기겔 조성물

(57) 요약

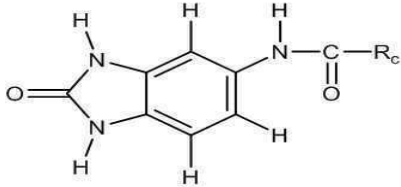
본 발명은 (a) 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물 및 (b) 유기 용액을 포함하는, 유기겔을 포함하는 조성물에 관한 발명이다.

명세서

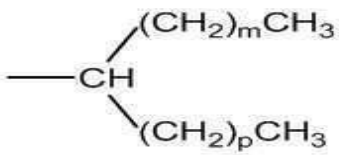
청구범위

청구항 1

(a) 하기 식의 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물, 및 (b) 유기 용액으로 이루어지는 유기겔 조성물로서,



상기 R_c는 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기이고,



상기 m은 7 내지 11의 정수로 이루어진 군으로부터 선택되는 정수이고, p는 5 내지 9의 정수로 이루어진 군으로부터 선택되는 정수이며;

상기 유기 용액은 에틸렌 글리콜, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 아닐린, 벤질 벤조에이트, 파라핀 오일, 2,2,4-트리메틸펜탄, 1,2-디메톡시에탄, 카놀라유, 벤젠, 메시틸렌, 및 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기겔 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물은 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 유기 용액 내에 존재하는 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 본 출원과 관련된 연구가 이루어진 날 또는 그 이전에 시행된, 제록스사와 캐나다의 내셔널 리서치 카운실사 사이에 체결된 합동 연구 계약의 범위 내에서 수행된 활동의 결과이다.

[0002] 본 발명은 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물 및 유기 용액(liquid)을 포함하는 유기겔 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유기겔은 유기 용액으로 채워진 간극 공간(interstitial spaces)을 가진, 비-공유결합으로 상호작용하는 분자의 3-차원 네트워크이다. 저분자량 유기겔은 상기 물질 중 빠르게 성장하는 분류이며, 그 안에서 저분자 빌딩 블록은 비-공유결합 상호작용(즉, 수소 결합, 파이-스태킹(pi-stacking), 반데르 발스, 금속-리간드 등)을 통하여, 매우 낮은 농도에서 전체 유체(fluid)를 경화시킬 수 있는 3-차원 네트워크로 추가로 구성될 수 있는, 나노 또는 마이크로 크기의 어셈블리(assemblies)로 자가-조립될 수 있다.

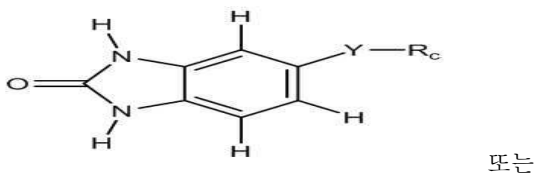
발명의 내용

해결하려는 과제

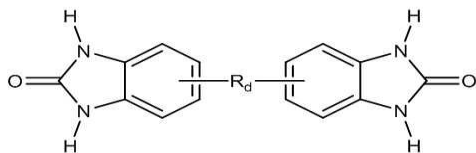
[0004] 분자 빌딩 블록의 나노구조화 물질로의 “바텀-업(bottom up)” 자가-조립은 선도적인 물질 연구에 있어서 상당한 흥미를 불러일으키고 있다. 제어된 크기, 모양, 및 기능을 가진 나노구조화된 물질은 수많은 산업 어플리케이션(application)에 중요하다. 저분자량 유기겔은 상기 물질 중 빠르게 성장하는 분류이며, 그 안에서 저분자 빌딩 블록은 매우 낮은 농도로 전체 유체를 경화시킬 수 있는 3-차원 네트워크를 형성할 수 있는, 수소-결합된 어셈블리로 자가-조립한다. 유기겔 물질의 용도는 다양하고 의약품, 전자기기, 인쇄, 개인 관리(personal care) 및 환경 개선과 같은 많은 어플리케이션이 있다. 비록 수많은 유기 겔화제 화합물이 많은 연구자에 의해 보고되었지만, 주어진 용액에서 겔 특성이 분자 구조만으로부터 예상될 수 없기 때문에, 새로운 유기 겔화제의 합리적인 설계 및 합성에 대한 필요가 있다. 또한, 용액과 접촉하는 경우, 자가-조립한 나노구조 모두가 겔을 형성하는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 (a) 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물 및 (b) 유기 용액을 포함하는, 유기겔을 포함하는 조성물에 관한 발명이다. 또한 본 발명은 (a) 하기 식의 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물, 및 (b) 유기 용액을 포함하는, 유기겔을 포함하는 조성물에 관한 발명이다:

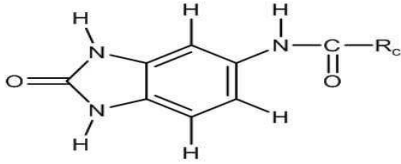


[0006]



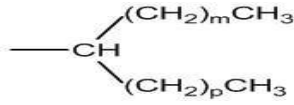
[0007]

[0008] (여기서, (i) Y는 (A) -O-; (B) -S-; 또는 (C) -NH-; (ii) R_c는 치환형 및 비치환형 알킬기를 포함하는 알킬기이며, 여기서 헤테로원자가 알킬기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있고; 및 (iii) R_d는 이가(divalent) 부분이다) 또한 본 발명은 (a) 하기 식의 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물, 및 (b) 유기 용액을 포함하는, 유기겔을 포함하는 조성물에 관한 발명이다.



[0009]

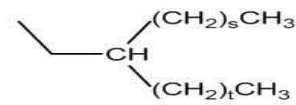
[0010] (여기서, R_c는 (i) 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기;



[0011]

[0012] (식에서, m 및 p는 정수이다)

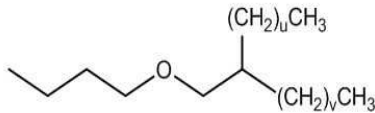
[0013] (ii) 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기;



[0014]

[0015] (식에서 s 및 t는 정수이다)

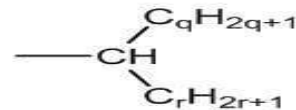
[0016] (iii) 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기;



[0017]

[0018] (식에서 u 및 v는 정수이다)

[0019] 또는 (iv) 하기 식의 다-분지된 비치환형 알킬기이다)



[0020]

[0021] (식에서 q 및 r은 정수이다)

발명의 효과

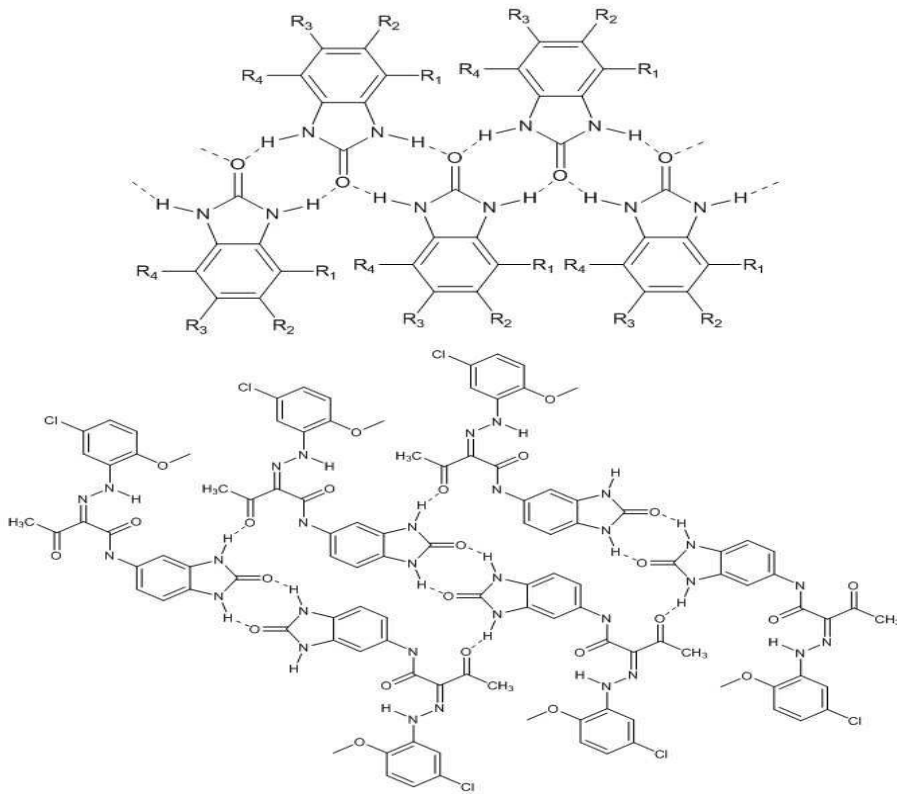
[0022] 본 발명의 유기겔 조성물은, (이에 한정되지 않지만) 페인트, 코팅, 윤활제, 접착제, 개인 위생 용품, 약제학적 및 피부학적 겔과 같은 수많은 제품, 및 심지어 특정 식료품에 대한 증점제를 포함하여, 매우 다양한 애플리케이션에 사용될 수 있으며, 또한 조직공학용(tissue engineering), 바이오미네랄화(biomineralization) (템플릿(templates)으로서), 촉매, 에너지 전이 및 빛 수확(light harvesting)용 겔-기초 스캐폴드(scaffolds), 등에 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물은 유기 용액에서 가열하여, 용해시킨 다음 생성용액을 냉각함으로써 겔을 형성한다. 상기 공정은 알킬화 벤즈이미다졸론 분자를, 용매 분자를 포획(entrap)하고 총 부피의 용액을 경화시킬 수 있는 다공성의 나노스케일 겔 네트워크로 계층 자가-조립함에 의한 것이다.

[0024] 벤즈이미다졸론(BZI) 기와 같은 헤테로방향족 기는 가역적 수소결합을 형성하여서, 공유결합 대신에 비공유 수소 결합에 의해 함께 연결된 올리고머 또는 초분자 폴리머를 형성한다. BZI 기는 벤젠 고리에 융합된(fused), 형태학적으로 제한이 있는(conformationally restricted) (경직된) 지환형 우레아이며, 두 개의 -NH 공여체 기 및 하나의 -C=O 수용체 기를 통하여, 강한 수소 결합력을 갖는다. 하기에 BZI 유도체에 대한 수소 결합 모티프

의 몇 가지 예를 개시하였고, 여기서 2점(2-point) 또는 1점 수소 결합 상호작용, 또는 그 조합을 통해서, 결합 (association)이 발생할 수 있다.



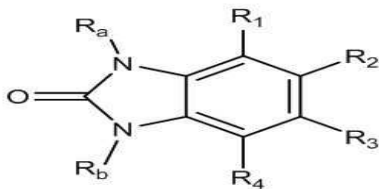
[0025]

[0026]

많은 BZP 화합물이 수소 결합된 구조 및 자가-조립 나노구조를 형성하는 반면, 그 구조의 대부분은 특성상 단단하며 고도의 결정성이다. 이러한 물질로부터 부드러운(soft) 유기겔의 형성은 상이한 특성이라 할 수 있다.

[0027]

본 발명의 유기겔은 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물로부터 형성된다. 상기 화합물은 하기 식의 화합물을 포함한다.



[0028]

[0029]

여기서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로, (a) 수소 원자, 또는 (b) 선형, 분지형, 포화형, 불포화형, 지환형, 치환형, 및 비치환형 알킬기를 포함하는 알킬기이고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소 등과 같은 헤테로 원자가, 알킬기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 탄소 원자의 수가 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 1개의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 적어도 약 6개의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 12개의 탄소 원자, 하나의 실시형태에서 약 100개 이하의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 약 50개 이하의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 약 36개 이하의 탄소 원자를 가지며, 단, R_a 및 R_b 의 적어도 하나가 수소 원자이고;

[0030]

R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는 각각 독립적으로:

[0031]

(a) 수소 원자;

[0032]

(b) 선형, 분지형, 포화형, 불포화형, 지환형, 치환형, 및 비치환형 알킬기를 포함하는 알킬기이고, 여기서 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소, 등과 같은 헤테로 원자가, 알킬기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 탄소 원자의 수가 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 1개의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 적어도 약 6개의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 12개의 탄소 원자, 하나의 실시형태에서

약 100개 이하의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 약 50개 이하의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 약 36개 이하의 탄소 원자를 가지고;

[0033] (c) 치환형 및 비치환형 아릴기를 포함하는 아릴기이고, 여기서 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소, 등과 같은 헤테로 원자가, 아릴기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 탄소 원자의 수가 페닐 등과 같이, 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 5개의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 적어도 약 6개의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 12개의 탄소 원자, 하나의 실시형태에서 약 100개 이하의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 약 50개 이하의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 약 36개 이하의 탄소 원자를 가지고;

[0034] (d) 치환형 및 비치환형 아릴알킬기를 포함하는 아릴알킬기이며, 여기서 아릴알킬기의 알킬 부분은 선형, 분지형, 포화형, 불포화형, 및/또는 지환형일 수 있고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소, 등과 같은 헤테로 원자가, 아릴알킬기의 알킬 부분 및 아릴 부분의 둘 중 하나 또는 모두에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 탄소 원자의 수가 벤질 등과 같이, 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 6개의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 적어도 약 7개의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 12개의 탄소 원자, 하나의 실시형태에서 약 100개 이하의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 약 50개 이하의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 약 32개 이하의 탄소 원자를 가지며; 또는

[0035] (e) 치환형 및 비치환형 알킬아릴기를 포함하는 알킬아릴기이고, 여기서 알킬아릴기의 알킬 부분은 선형, 분지형, 포화형, 불포화형, 및/또는 지환형일 수 있고, 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소, 등과 같은 헤테로 원자가, 알킬아릴기의 알킬 부분 및 아릴 부분의 둘 중 하나 또는 모두에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 탄소 원자의 수는 벤질 등과 같이, 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 6개의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 적어도 약 7개의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 12개의 탄소 원자, 하나의 실시형태에서 약 100개 이하의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 약 50개 이하의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 약 32개의 탄소 원자를 가지며;

[0036] 단, R₁, R₂, R₃, 및 R₄의 적어도 하나가 -X-R_c이고,

[0037] (f) -X-는 R_c 및 방향족 기 사이의 연결기이며, 그 예로 하기 식,

- (i) -O-;
- (ii) -S-;
- (iii) -SO-;
- (iv) -SO₂-;
- (v) -NH-(C=O)-;
- (vi) -(C=O)-NH-;
- (vii) -NH-(C=S)-;
- (viii) -(C=S)-NH-;
- (ix) -NH-;
- (x) -NH-(C=O)-NH-;
- (xi) -NH-(C=S)-NH-;
- (xii) -NH-(C=O)-O-;
- (xiii) -NH-(C=O)-S-;
- (xiv) -O-(C=O)-NH-;
- (xv) -S-(C=O)-NH-;
- (xvi) -NH-(C=S)-O-;
- (xvii) -NH-(C=S)-S-;
- (xviii) -O-(C=S)-NH-;
- (xix) -S-(C=S)-NH-;
- (xx) -(C=O)-O-;
- (xxi) -(C=O)-S-;
- (xxii) -O-(C=O)-;
- (xxiii) -S-(C=O)-;
- (xxiv) -(C=S)-O-;
- (xxv) -(C=S)-S-;
- (xxvi) -O-(C=S)-;
- (xxvii) -S-(C=S)-;
- (xxviii) -O-(C=O)-O-;
- (xxix) -O-(C=S)-O-;

[0038]

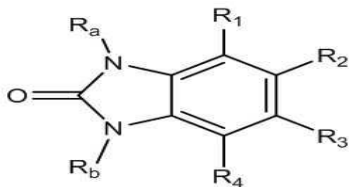
[0039] 등 및 그 조합이(이에 한정되지 않지만) 포함되며;

[0040] (g) R_c는 선형, 분지형, 포화형, 불포화형, 지환형, 치환형 및 비치환형 알킬기를 포함하는 알킬기이고, 여기서 산소, 질소, 황, 실리콘, 인, 붕소, 등과 같은 헤테로 원자가, 알킬기 내에 존재하거나 존재하지 않을 수 있으며, 탄소 원자의 수는 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 6개의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 적어도 약 12개의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 18개의 탄소 원자, 하나의 실시형태에서 약 100개 이하의 탄소 원자, 다른 실시형태에서 약 50개 이하의 탄소 원자, 및 또 다른 실시형태에서 약 32개 이하의 탄소 원자를 가지며;

[0041] 여기서 R_a, R_b, R₁, R₂, R₃, 및 R₄의 둘 이상은 결합(join)하여 고리를 형성할 수 있으며;

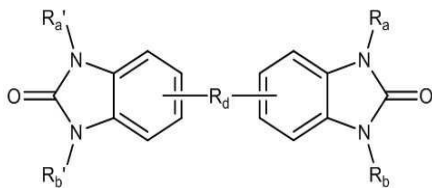
[0042] 여기서 치환형 알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 및 알킬아릴기의 치환기는 (이에 한정되지 않지만) 히드록시기, 할로젠 원자, 아민기, 이민기, 암모늄기, 시아노기, 피리딘기, 피리디늄기, 에테르기, 알테하이드기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 카르보닐기, 티오키르보닐기, 설페이트기, 설포네이트기, 설펜산기, 설펜아이드기, 설펜시드기, 포스핀기, 포스포늄기, 포스페이트기, 니트릴기, 메르캡토기, 니트로기, 니트로소기, 설펜기, 아실기, 산무수물기, 아지드기, 아조기, 시아나토기, 이소시아나토기, 티오시아나토기, 이소티오시아나토기, 카르복실레이트기, 카르복실산기, 우레탄기, 우레아기, 실릴기, 실록실기, 실란기, 그 혼합물, 동일 수 있고, 둘 이상의 치환기는 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0043] 하기 식은



[0044]

[0045] 하기 식의 구조를 포함(encompass)한다.



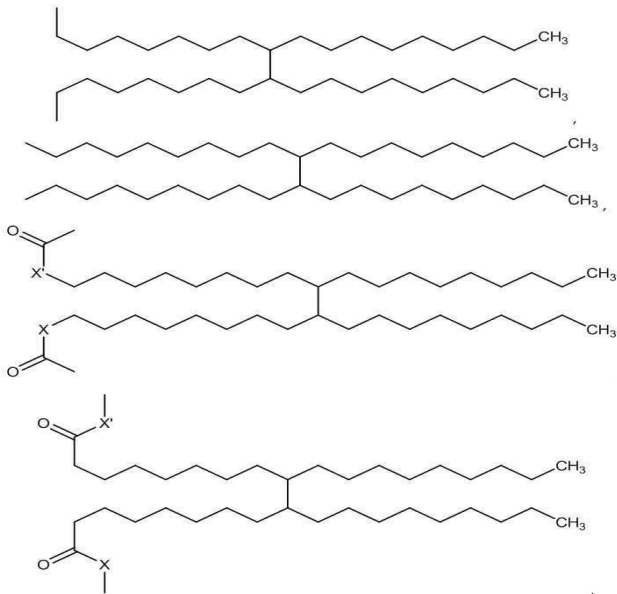
[0046]

[0047] 여기서 R_{a'}는 R_a와 동일한 정의를 갖고, R_a와 동일하거나 상이할 수 있으며, R_{b'}는 R_b와 동일한 정의를 갖고, R_b와 동일하거나 상이할 수 있으며, R_d는 둘 이상의 벤즈이미다졸기를 가교하는(bridge) 이관능성 부분(moiety)이며, 적합한 R_d기의 예는 (이에 한정되지는 않지만) 하기의 식,

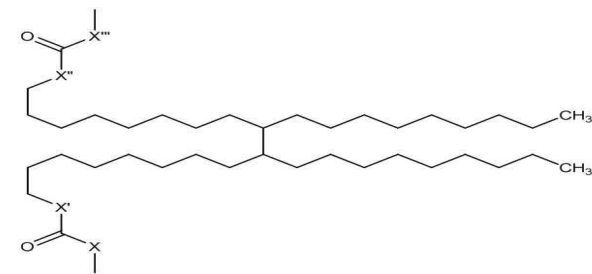
- (a) -(CH₂)_n-;
- (b) -X-(CH₂)_n-X'-;
- (c) -[(XCH₂CH₂)_n]-X'-;
- (d) -[(C=O)-(CH₂)_n-(C=O)]-;
- (e) -X-[(C=O)-(CH₂)_n-(C=O)]-X'-;
- (f) -X-[(C=O)-X'-(CH₂)_n-X''-(C=O)]-X'''-;
- (g) -[(C=O)-X-(CH₂)_n-X'-(C=O)]-;

[0048]

[0049] 등을 포함하고, 여기서 X, X', X'', 및 X'''는 각각 독립적으로, O, S, 또는 NH로 정의되며, n은, 하나의 실시형태에서 적어도 약 1, 및 하나의 실시형태에서 약 50 이하인 정수이다. R_d의 특정 예는 또한 하기의 식,



[0050]



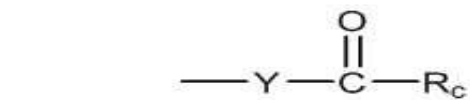
[0051]

[0052] 등, 및 그 혼합물과 같은 크게 분지된 알킬화 관능기를 포함하며, 여기서 X, X', X'', 및 X'''는 각각 독립적으로, O, S, 또는 NH로 정의된다.

[0053] 하나의 특정 실시형태에서, 정확히 R₁, R₂, R₃, 및 R₄ 중 하나는 -X-R_c이다.

[0054] 하나의 특정 실시형태에서, R₂는 -X-R_c이고, R₁, R₃, 및 R₄는 수소 원자이다. 다른 특정 실시형태에서, R₂는 -X-R_c, R₁, R₃, 및 R₄는 수소 원자이고, R_a 및 R_b는 수소 원자이다.

[0055] 하나의 특정 실시형태에서, -X-R_c는 하기와 같고,



[0056]

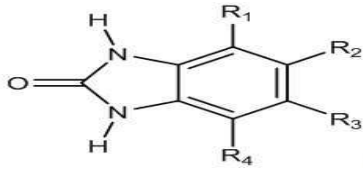
[0057] 여기서 -Y-는 -O-, -S-, 또는 -NH-이다. 다른 특정 실시형태에서, -X-R_c는 하기와 같고,



[0058]

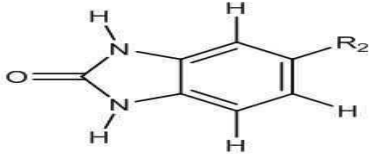
[0059] 여기서 -Y-는 -NH-이다.

[0060] 하나의 특정 실시형태에서, 화합물은 하기 식을 갖고,



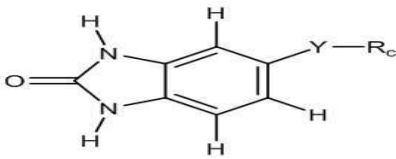
[0061]

[0062] 다른 특정 실시형태에서, 화합물은 하기 식을 갖으며,



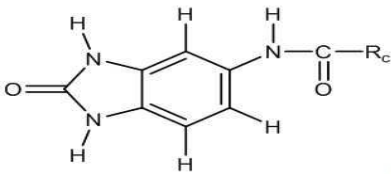
[0063]

[0064] 또 다른 특정 실시형태에서, 화합물은 하기 식을 갖고,



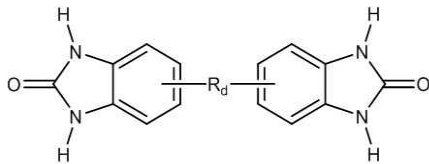
[0065]

[0066] 또 다른 특정 실시형태에서, 화합물은 하기 식을 갖는다.



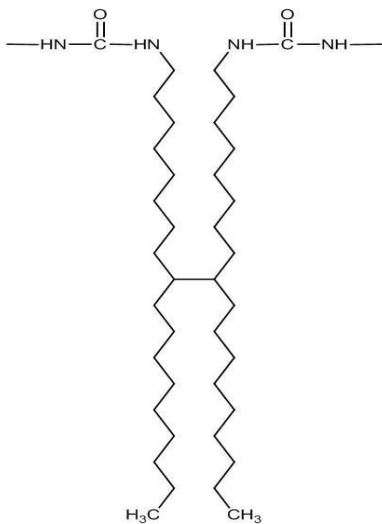
[0067]

[0068] 하나의 특정 실시형태에서, 화합물은 하기 식을 갖고,

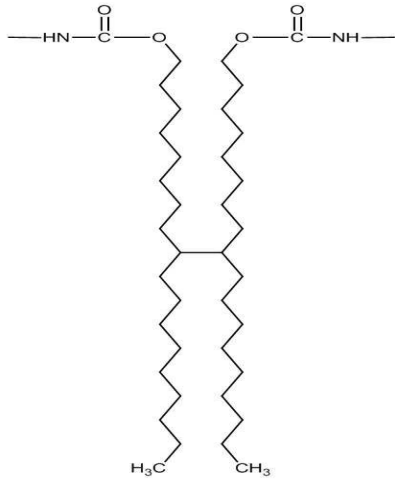


[0069]

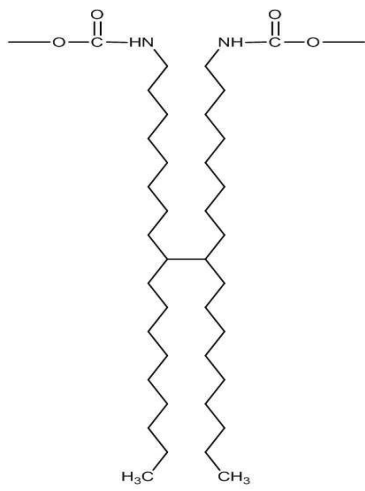
[0070] 여기서 R_d는 하기의 식,



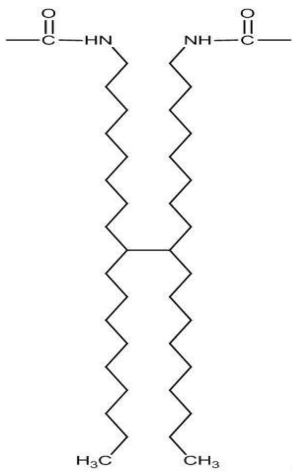
[0071]



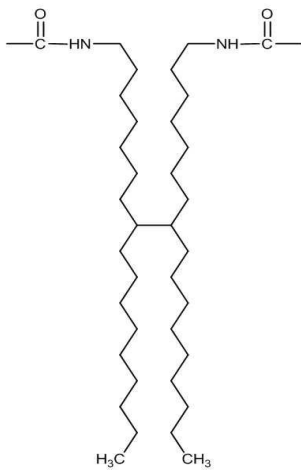
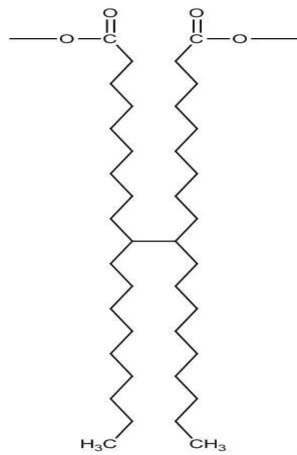
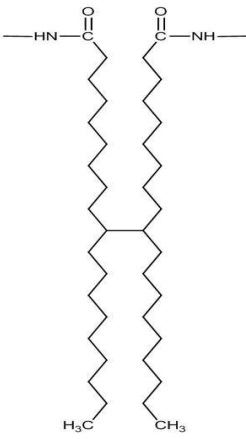
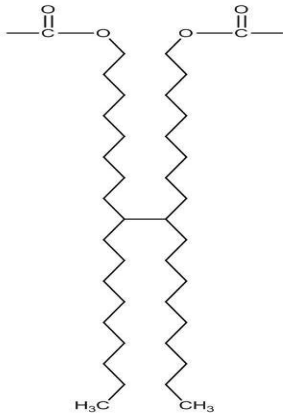
[0072]

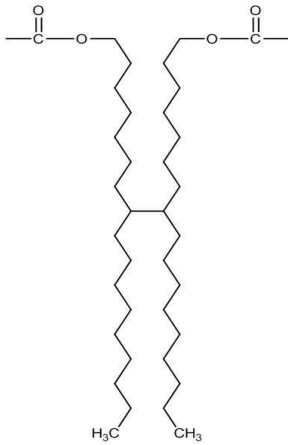


[0073]

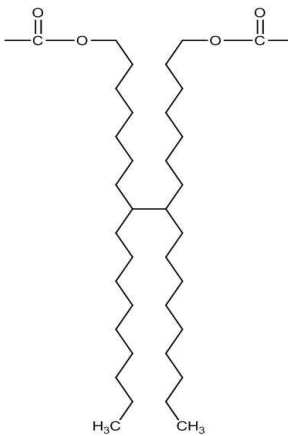


[0074]

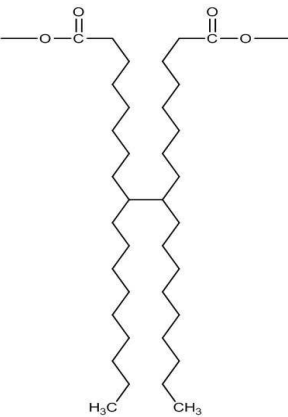




[0079]



[0080]

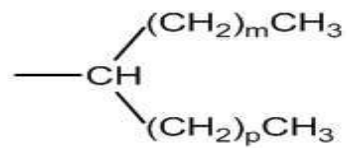


[0081]

[0082] 등, 및 그 혼합물이다.

[0083] R_c기의 특정 예는 (이에 한정되지는 않지만):

[0084] (a) 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기,



[0085]

[0086] 여기서 m 은, m 의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 0, 다른 실시형태에서 적어도 약 1, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 3, 하나의 실시형태에서 약 17 이하, 다른 실시형태에서 약 11 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 이하인 정수이며, p 는, p 의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 0, 다

른 실시형태에서 적어도 약 1, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 3, 하나의 실시형태에서 약 17 이하, 다른 실시형태에서 약 11 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 이하인 정수이며, 하기와 같은 특정 값,

(i) $m=11$, $p=9$;

(ii) $m=7$, $p=5$;

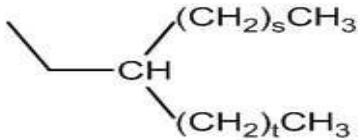
[0087]

등을 포함하고;

[0088]

[0089]

(b) 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기,



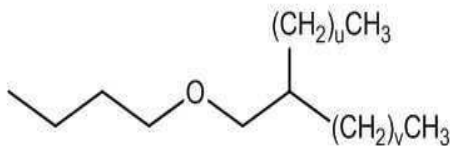
[0090]

여기서 s는, s의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 0, 다른 실시형태에서 적어도 약 1, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 3, 하나의 실시형태에서 약 49 이하, 다른 실시형태에서 약 11 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 이하인 정수이며, t는, t의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 0, 다른 실시형태에서 적어도 약 1, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 3, 하나의 실시형태에서 약 59 이하, 다른 실시형태에서 약 11 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 이하인 정수이며;

[0091]

[0092]

(c) 하기 식의 분지된 비치환형 알킬기,



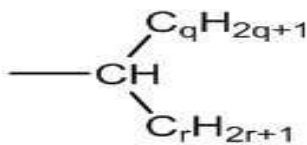
[0093]

여기서 u는, u의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 0, 다른 실시형태에서 적어도 약 1, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 3, 하나의 실시형태에서 약 49 이하, 다른 실시형태에서 약 11 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 이하인 정수이며, v는, v의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 0, 다른 실시형태에서 적어도 약 1, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 3, 하나의 실시형태에서 약 59 이하, 다른 실시형태에서 약 11 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 이하인 정수이며;

[0094]

[0095]

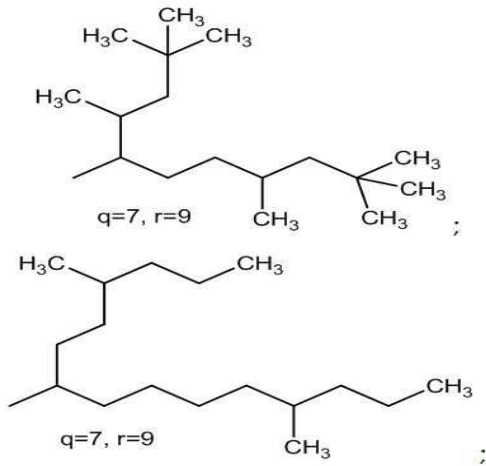
(d) 하기 식의 다-분지된 비치환형 알킬기,



[0096]

여기서 q는, q의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 1, 다른 실시형태에서 적어도 약 4, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 6, 하나의 실시형태에서 약 18 이하, 다른 실시형태에서 약 12 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 10 이하인 정수이며, r은, r의 값이 하기 범위 밖일 수 있으나, 하나의 실시형태에서 적어도 약 1, 다른 실시형태에서 적어도 약 4, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 6, 하나의 실시형태에서 약 18 이하, 다른 실시형태에서 약 12 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 10 이하인 정수이며, 하기와 같은 특정 값,

[0097]



[0098]

[0099]

등, 및 그 혼합을 포함한다.

[0100]

알킬화 벤즈이미다졸론 화합물은 예를 들어, 미국 특허 7,503,973 및 7,938,903, 및 동시 계류중인 출원 (Copending Application) 미국 출원 제12/777,329호에 개시된 것과 같이 제조될 수 있다.

[0101]

본 발명의 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물은 유기 용액으로 유기겔을 형성하는데 사용될 수 있다. (이에 한정되지는 않지만) 지방족 및 방향족 탄화수소를 포함하는 탄화수소, 알코올, 아민, 에스테르, 에테르, 메르캡토, 산 (카르복실산, 설펜산, 등, 및 그 혼합물을 포함), 설펜, 무수물, 산 할로젠화물, 실록산, 고분자 용액, 이온성 용액, 등, 및 그 혼합물을 포함하는, 임의의 바람직한 또는 효과적인 유기 용액이 사용될 수 있다.

[0102]

적합한 유기 용액의 특정 예는, (이에 한정되지 않지만):

[0103]

부탄, n-펜탄, 이소펜탄, 네오펜탄, 시클로펜탄, 등과 같은 펜탄, n-헥산, 이소헥산, 네오헥산, 시클로헥산, 등과 같은 헥산, n-헵탄, 이소헵탄, 네오헵탄, 시클로헵탄, 등과 같은 헵탄, n-옥탄, 이소옥탄, 네오옥탄, 시클로옥탄, 등과 같은 옥탄, 노난, n-데칸, 이소데칸, 네오데칸, 데카디히드로나프탈렌, 등과 같은 데칸, 운데칸, n-도데칸, 이소도데칸, 네오도데칸, 등과 같은 도데칸, 트리데칸, n-테트라데칸, 이소테트라데칸, 네오테트라데칸, 등과 같은 테트라데칸, n-펜타데칸, 이소펜타데칸, 네오펜타데칸, 등과 같은 펜타데칸, n-헥사데칸, 이소헥사데칸, 네오헥사데칸, 등과 같은 헥사데칸, n-헵타데칸, 이소헵타데칸, 네오헵타데칸, 등과 같은 헵타데칸, n-옥타데칸, 이소옥타데칸, 네오옥타데칸, 등과 같은 옥타데칸, 노나데칸, n-에이코산(n-eicosane), 이소에이코산, 네오에이코산, 등과 같은 에이코산, 나프텐, 등, 및 그 혼합물과 같은, 선형, 분지형, 및/또는 지환식 비치환형 지방족 탄화수소;

[0104]

클로로포름, 사염화탄소, 1,2-디클로로에탄 등, 및 그 혼합물과 같은, 선형, 분지형, 및/또는 지환식 치환형 지방족 탄화수소;

[0105]

메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 펜타데칸올, 헥사데칸올, 헵타데칸올, 옥타데칸올, 노나데칸올, 에이코산올 등, 및 그 혼합물과 같은, 선형, 분지형, 및/또는 지환식 비치환형 지방족 알코올;

[0106]

벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌, 스티렌, 피리딘, 피롤, 퓨란, 피라진 등, 및 그 혼합물과 같은, 비치환형 방향족 및 헤테로방향족 탄화수소;

[0107]

플루오로벤젠, 클로로벤젠, 브로모벤젠, 아이오도벤젠, 니트로벤젠 등, 및 그 혼합물과 같은, 치환형 방향족 및 헤테로방향족 탄화수소;

[0108]

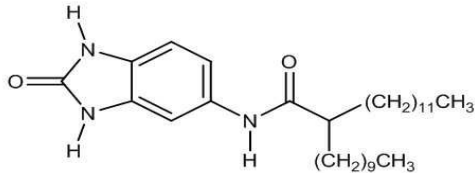
메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 부틸아민, 펜틸아민, 헥실아민, 옥틸아민, 데실아민, 도데실아민, 옥타데실아민, 트리에틸아민, 디이소프로필 에틸아민, 아닐린, 메틸 안트라닐레이트 등, 및 그 혼합물과 같은, 지방족 및 방향족 아민;

[0109]

메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트, 메틸 헥사노에이트, 메틸 옥타노에이트, 메틸 미리스테이트, 메틸 올레이트, 메틸 리놀리에이트, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 벤질 벤조에이트 등, 및 그 혼합물과 같은, 지방족 및 방향족 에스테르;

- [0110] 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 디펜틸 에테르, 아니솔, 디페닐 에테르 등, 및 그 혼합물과 같은, 지방족 및 방향족 에테르;
- [0111] 등, 및 그 혼합물을 포함하며,
- [0112] 적합한 치환기의 예는, (이에 한정되지 않지만) 히드록시기, 할로젠 원자, 아민기, 이민기, 암모늄기, 시아노기, 피리딘기, 피리디늄기, 에테르기, 알데하이드기, 케톤기, 에스테르기, 아미드기, 카르보닐기, 티오카르보닐기, 설페이트기, 설포네이트기, 설펜산 기, 설파이드기, 설펜시드기, 포스핀기, 포스포늄기, 포스페이트기, 니트릴기, 메르캡토기, 니트로기, 니트로소기, 설펜기, 아실기, 산 무수물기, 아지드기, 아조기, 시아나토기, 이소시아나토기, 티오시아나토기, 이소티오시아나토기, 카르복실레이트기, 카르복실산 기, 우레탄기, 우레아기, 실릴기, 실록실기, 실란기, 그 혼합물, 등을 포함하며, 여기서 둘 이상의 치환기는 결합하여 고리를 형성할 수 있다.
- [0113] 알킬화 벤즈이미다졸론 화합물은 유기 용액에서, 임의의 바람직한 또는 효과적인 양으로, 그 양은 하기 범위 밖일 수 있으나, 즉 하나의 실시형태에서 적어도 약 0.05 중량%, 다른 실시형태에서 적어도 약 0.1 중량%, 및 또 다른 실시형태에서 적어도 약 1 중량%, 하나의 실시형태에서 약 20 중량% 이하, 다른 실시형태에서 약 10 중량% 이하, 및 또 다른 실시형태에서 약 5 중량% 이하로 존재하여, 유기겔을 형성한다.
- [0114] 본 발명의 유기겔 조성물은, (이에 한정되지 않지만) 페인트, 코팅, 윤활제, 접착제, 개인 위생 용품, 약제학적 및 피부학적 겔과 같은 수많은 제품, 및 심지어 특정 식료품에 대한 증점제를 포함하여, 매우 다양한 애플리케이션에 사용될 수 있으며, 또한 조직공학용(tissue engineering), 바이오미네랄화(biomineralization) (템플릿(templates)으로서), 촉매, 에너지 전이 및 빛 수확(light harvesting)용 겔-기초 스캐폴드(scaffolds), 등에 사용될 수 있다.
- [0115] 실시예 I 및 II에서 화합물을 예를 들어, Topics in Current Chemistry의 Fages, F. *Low Molecular Mass Gelators*, Vol. 256, 2005에서 개시된 것과 같이, 바이알 전환(vial inversion) 방법에 의해 겔 유기 용액으로 사용하였다. 겔은 적당한 유기 용매와 함께 바이알에, 특정 양의 겔화제(gelator) 분말을 넣어 제조하였다. 다음, 혼합물을 균일한 혼합물 또는 투명한 용액이 얻어질 때까지 특정 시간 동안, 소정 온도로 가열한 다음, 적어도 30분 동안, 실온에서 냉각, 정치시켰다. 다음, 겔 샘플을 인버팅(inverting)하고 유동 거동을 관찰하는 것을 수반하는, “전환 테스트”를 사용하여 겔을 정성적으로 검사하였다. 상기 물질이 흐르지 않거나 중량에 의해 자신의 무게의 영향을 받는 경우, 물질을 겔로 분류하였다.
- [0116] 최소한의 겔화제의 농도(MGC)는 용액을 겔로 만드는데 필요한 겔화제의 최소 농도이며, 보통 중량%로 표현된다. MGC는 겔화제의 양에 대해 미리 무게를 재고 동일한 용매의 양을 가진 겔을 형성한 다음, 전환 테스트를 함으로써 측정될 수 있고, 대안으로는 겔은 성공적으로 회석, 재가열, 냉각, 이어서 전환 테스트에 의해 검사될 수 있다.
- [0117] 겔화제를 위한 겔-졸 전이 온도는 “드롭핑 볼(dropping ball)” 방법을 사용하여 측정하였다. 상기 방법에서, 2mm 스테인리스 강철 볼을 밀폐용기에서, 겔의 샘플 위(on the top)에 조심스럽게 올렸다. 이어서, 겔을 약 1-2 °C/min의 속도로 천천히 가열하고, 볼의 위치를 관찰했다. 볼이 용기 바닥에 닿는 온도를 겔-졸 전이 온도로 취했다. 이러한 방식으로 결정된 겔-졸 전이 온도는, 유기겔(유기 겔화제 및 용매)의 총 양, 유기 겔화제 농도, 볼 크기/무게, 및 용기 크기(dimensions)와 같이, 일정하게 유지되는 다른 파라미터에 의해 좌우된다.
- [0118] 실시예 I
- [0119] 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론의 합성
- [0120] 단계 1: 2-데실테트라데카노일 클로라이드의 제조
- [0121] 2-데실테트라데칸산(ISOCARB 24, Sasol America사 제, TX, 7.09g, 0.0192mol) 및 드라이(dry) 테트라히드로퓨란(100mL)을 불활성 분위기 하에서, 250mL 단구 환저 플라스크에 첨가하였다. 옥살릴 클로라이드(6.8mL, 0.0779mol, Sigma-Aldrich사 제, Milwaukee, WI)를 적가한 다음, N,N-디메틸폼아미드(0.30 μL, 3.87mmol)를 촉매 양으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 가스 발생이 멈출 때까지, 30분 동안 교반하였다. 이어서, 용매가 회전 증발에 의해 제거되기 전에, 상기 혼합물을 추가로 90분 동안 교반하여, 점착성 있는 옅은 노랑색 오일을 얻었다. 얻어진 산 클로라이드 화합물을 추가 정제 없이, 다음 단계에서 사용하였다.
- [0122] 단계 2: 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론의 제조

[0123] 5-아미노벤즈이미다졸론 (2.93g, 19.6mmol, TCI America사 제, Oregon, USA) 및 트리에틸아민 (4mL, 28.7mmol)은 불활성 분위기 하, 250mL 환저 플라스크에서, 20mL N-메틸피롤리돈에 용해하였다. 이 용액에, 드라이 THF(150mL)에 용해시킨 단계 1의 2-데실테트라데카노일 클로라이드의 제2 용액을 천천히 첨가하였다. 하룻밤 동안 교반한 후, 탈이온수를 첨가하고, 상기 혼합물을 300mL 에틸 아세테이트에 붓고, 3개의 100mL 탈이온수로 세정하였다. 다음, 흰색 슬러리가 얻어질 때까지, 유기층을 회전증발에 의해 농축하였다. 여과하여 고체를 얻었고, 차가운 에틸 아세테이트로 세정하여, 흰색 고체로서 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론 (7.18g)을 얻었다. 생성물을 ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트로스코피 및 ESI-MS로 확인하였고, 순도는 만족스러웠다. 화합물은 하기 식을 갖는 것으로 생각된다.



[0124]

[0125] 시클로헥산의 겔화 및 유기겔 형성

[0126] 상기 제조된 화합물을 시클로헥산의 겔화를 위해 사용하였다. 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론 (41.7mg) 및 시클로헥산(1mL)을 밀폐용기에 넣고, 투명하고 균질한 용액이 얻어질 때까지, 혼합하고 가열하였다. 천천히 냉각하고, 실온에서 적어도 30분 동안 용기에 둔 후에, 용기를 뒤집었을 때 떨어지거나 흐르지 않는, 깨끗하고 투명한 겔이 형성되었다.

[0127] 또한 전환 테스트를 시클로헥산에서, 다양한 농도의 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론으로 반복하였고, MGC는 4.0 중량%로 결정되었다.

[0128] 추가 유기겔을 다른 유기 용매에서, 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론으로 형성하였다. 그 결과는 다음과 같다.

용매	상태	MGC (중량%)
에틸렌 글리콜	불투명한 겔	0.1
메탄올	불투명한 겔	0.9
에탄올	불투명한 겔	1.0
2-프로판올	불투명한 겔	0.9
아닐린	혼탁한 겔	<4.0
벤질 벤조에이트	혼탁한 겔	0.6
시클로헥산	투명한 겔	0.4
데칼린	투명한 겔	0.4
도데칸	혼탁한 겔*	0.2
파라핀 오일	혼탁한 겔*	0.3
2,2,4-트리메틸펜탄	혼탁한 겔*	<5.0
1,2-디메톡시에탄	불투명한 겔	<2.0
카놀라유	혼탁한 겔	0.6

* = 약한 용액 상 분리가 경시적으로 발생함.

[0129]

[0130] 겔-졸 전이 온도의 결정

[0131] “드랍핑 볼” 방법이 상기 두 가지 겔에 대해, 겔-졸 전이 온도를 결정하기 위해 사용되었다. 스테인리스 강철 볼(2mm 지름)을, 시클로헥산에서 ~10 중량%의 5-(2'-데실테트라데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론으로부터 형성된

겔 위에 조심스럽게 올렸다. 15mm의 외경과 45mm의 높이를 가진 1 드램(dram) 바이알인 용기에, 겔을 넣고 밀폐 하였고, 오일 배스(oil bath)에서, 약 1-2°C/min의 속도로 천천히 가열하였다. 불이 45°C에서 바이알의 바닥에 닿았고, 이것을 겔-졸 전이 온도로 취했다.

[0132] 실시예 II

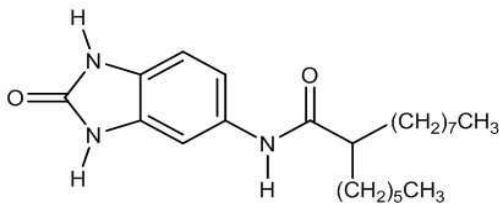
[0133] 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론의 합성

[0134] 단계 1: 2-헥실데카노일 클로라이드의 제조

[0135] 2-헥실데칸산(JARCHEM, 6.61g, 0.0258mol, Jarchem Industries Inc.사 제, New Jersey, USA) 및 드라이 THF(50mL)를 불활성 분위기 하에서, 250mL 단구 환저 플라스크에 첨가하였다. 옥살릴 클로라이드(9.0mL, 0.103mol, Sigma-Aldrich사 제)를 천천히 적가한 다음, DMF(0.30mL, 3.87mmol)를 촉매 양으로 첨가하였다. 상기 혼합물을 가스 발생이 멈출 때까지, 30분 동안 교반하였다. 이어서, 용매가 회전 증발에 의해 제거되기 전에, 상기 혼합물을 추가로 90분 동안 교반하여, 침전물을 함유하는 점착성 있는 혼합물을 얻었다. 얻어진 산 클로라이드 화합물을 추가 정제 없이, 다음 단계에서 사용하였다.

[0136] 단계 2: 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론의 제조

[0137] 5-아미노벤즈이미다졸론(3.86g, 25.8mmol, TCI America사 제, Oregon, USA) 및 트리에틸아민(5.4mL, 38.7mmol)은 불활성 분위기 하, 250mL 환저 플라스크에서, 20mL N-메틸피롤리디논에 용해하였다. 이 용액에, 드라이 THF(50mL)에 용해시킨 단계 1의 2-헥실데카노일 클로라이드의 제2 용액을 천천히 첨가하였다. 하룻밤 동안 교반 한 후, 탈이온수를 첨가하고, 상기 혼합물을 300mL 에틸 아세테이트에 붓고, 3개의 100mL 탈이온수로 세정하였다. 다음, 흰색 슬러리가 얻어질 때까지, 유기층을 회전 증발에 의해 농축하였다. 여과하여 고체를 얻었고, 차가운 에틸 아세테이트로 세정하여, 흰색 고체로서 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론(6.37g)을 얻었다. 생성물을 ¹H 및 ¹³C NMR 스펙트로스코피 및 ESI-MS로 확인하였고, 순도는 만족스러웠다. 화합물은 하기 식을 갖는 것으로 생각된다.



[0138]

[0139] 톨루엔의 겔화 및 유기겔 형성

[0140] 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론(29.9mg) 및 톨루엔(1mL)을 밀폐용기에 넣고, 투명하고 균질한 용액이 얻어질 때까지, 혼합하고 가열하였다. 천천히 냉각하고, 실온에서 적어도 30분 동안 용기에 둔 후에, 용기를 뒤집었을 때 떨어지거나 흐르지 않는, 혼탁한(turbid) 겔이 형성되었다.

[0141] 또한 전환 테스트를 톨루엔에서, 다양한 농도의 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론으로 반복하였고, MGC는 2.5-3.0 중량%로 결정되었다.

[0142] 추가 유기겔을 다른 유기 용매에서, 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론으로 형성하였다. 그 결과는 다음과 같다.

용매	상태	MCG (중량%)
에틸렌 글리콜	불투명한 겔	0.2
아닐린	투명한 겔	<5.0
벤질 벤조에이트	혼탁한 겔	0.6
시클로헥산	투명한 부분 겔	10.0
데칼린	혼탁한 겔	<2.5
벤젠	혼탁한 겔	<4.0
톨루엔	혼탁한 겔	<3.0
자일렌	혼탁한 겔	<2.0
메시틸렌	투명한 겔	<5.1
스티렌	혼탁한 겔	<4.0
도데칸	혼탁한 겔	<11.0

[0143]

[0144] 겔-졸 전이 온도의 결정

[0145] “드랍핑 볼” 방법이 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론에 대해 겔-졸 전이 온도를 결정하기 위해 사용되었다. 스테인리스 강철 볼(2mm 지름)을, 톨루엔에서 ~3 중량%의 5-(2'-헥실데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론으로부터 형성된 겔 위에 조심스럽게 올렸다. 15mm의 외경과 45mm의 높이를 가진 1 드램 바이알인 용기에, 겔을 넣고 밀폐하였고, 오일 배스에서, 약 1-2°C/min의 속도로 천천히 가열하였다. 볼이 85°C에서 바이알의 바닥에 닿았고, 이것을 겔-졸 전이 온도로 취했다.

[0146] 실시에 III

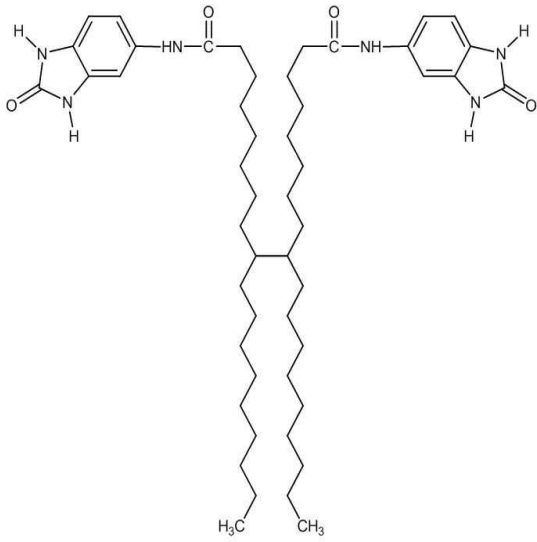
[0147] 비스-[5,5-(9',10'-디노닐옥타데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론]의 합성

[0148] 단계 1: 9,10-디노닐옥타데카노일 디클로라이드의 합성

[0149] 9,10-디노닐옥타데칸산(PRIPOL 1006, 3.44g, 6.07mmol) 및 드라이 THF(50mL)를 불활성 분위기 하에서, 250mL 환저 플라스크에 첨가하였고, 0°C로 냉각하였다. 옥살릴 클로라이드(3.20mL, 36.7mmol)를 천천히 적가한 다음, DMF(0.140mL, 1.81mmol)를 첨가하였다. 이어서 상기 혼합물을 천천히 실온으로 가열하고, 용매가 회전 증발에 의해 제거되고 진공에서 건조되기 전에, 3.5시간 동안 교반하여, 옅은 노란색 오일을 얻었다. 얻어진 이산(diacid) 클로라이드 화합물을 추가 정제 없이, 다음 단계에서 사용하였다.

[0150] 단계 2: 비스-[5,5-(9',10'-디노닐옥타데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론]의 합성

[0151] 5-아미노벤즈이미다졸론(1.92g, 12.8mmol), 트리에틸아민(2.5mL, 1789mmol), 및 드라이 N-메틸피롤리디논(20mL)을 불활성 분위기 하, 100mL 환저 플라스크에서, 혼합하였다. 이 용액에, 드라이 THF(50mL)에 용해시킨 단계 1의 9,10-디노닐옥타데카노일 디클로라이드의 제2 용액을 천천히 첨가하였다. 하룻밤 동안 교반한 후, 탈이온수(50mL)를 베이지색 현탁액에 첨가하였고, 고체를 진공 여과법으로 모았고, 탈이온수로 세정하여서, 베이지색 분말로서 비스-[5,5-(9',10'-디노닐옥타데칸아미도)-2-벤즈이미다졸론](4.87g)을 제조하였다. 생성물은 하기 식을 갖는 것으로 생각된다.



[0152]