



등록특허 10-2627554



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년01월22일

(11) 등록번호 10-2627554

(24) 등록일자 2024년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 15/32 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)
C09K 15/30 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C09K 15/326 (2013.01)
C08K 5/005 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7003449

(22) 출원일자(국제) 2016년06월30일

심사청구일자 2021년06월28일

(85) 번역문제출일자 2018년02월05일

(65) 공개번호 10-2018-0026754

(43) 공개일자 2018년03월13일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/040370

(87) 국제공개번호 WO 2017/007677

국제공개일자 2017년01월12일

(30) 우선권주장

62/189,473 2015년07월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP02292357 A*

JP09111234 A*

JP2001288463 A

JP2011052216 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 캄파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터

(72) 발명자

숄츠 네이션 이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

리 푸밍 비

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 6 항

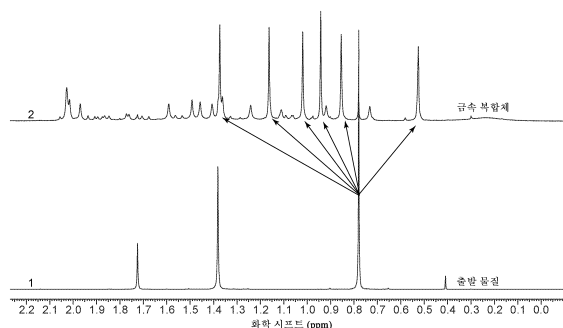
심사관 : 박수정

(54) 발명의 명칭 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염 및 그로부터 형성된 산화방지제 조성물

(57) 요약

산화방지제 조성물 부류는 페놀 하이드록사이드 기에 대해 오르토 위치에 그리고/또는 페놀 하이드록사이드 기에 대해 파라 위치에 치환체들을 갖는 벤조트라이아졸 페놀레이트 염을 포함하며, 치환된 벤조트라이아졸 페놀로부터 제조될 수 있다. 오르토 치환기는 단순 탄화수소, 알콕시 또는 아미노 기일 수 있거나, 또는 오르토 치환기는 벤조트라이아졸 페놀레이트를 다른 벤조트라이아졸 페놀레이트 기에 연결하는 연결 기일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 5/0091 (2013.01)

C09K 15/30 (2013.01)

(72) 발명자

볼프 켈리 에이

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

맥코믹 마크

미국 미네소타주 55133-3427 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

명세서

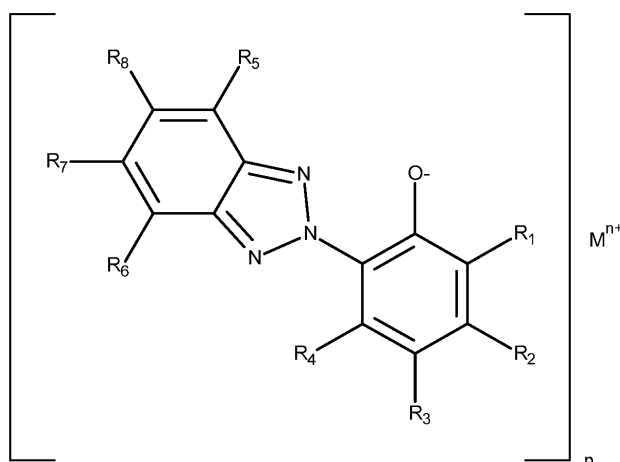
청구범위

청구항 1

하나 이상의 거대분자 염 조성물을 포함하는 산화방지제 조성물로서,

상기 거대분자 염 조성물은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 치환된 벤조트리아졸 페놀레이트 음이온 및 금속 양이온의 반복 단위들을 포함하는 금속 염들의 집합체(assembly)를 포함하고, 상기 거대분자 집합체는 2 내지 4개의 반복 단위들을 포함하는, 산화방지제 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 할로젠 원자, 또는 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기를 포함하는 치환된 헤테로원자 기를 포함하며, R^1 은 수소 원자, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 치환된 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 할로젠 원자, 또는 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기를 포함하는 치환된 헤테로원자 기를 포함하며, 여기서 R^9 는 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하고, 상기 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기는 중성 또는 음이온성일 수 있고, R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하거나, 또는 R^9 와 R^{10} 은 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, R^{18} 및 R^{19} 는 독립적으로 수소 원자 또는 알킬 기이거나, 또는 R^{18} 과 R^{19} 는 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, 각각의 R^{20} 은 독립적으로 알킬 기를 포함하고;

R^1 이 수소일 경우, R^3 은 4개의 탄소 원자를 포함하는 알콕시 기이고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 수소 원자이고;

n 은 1 내지 4의 정수이고;

M 은 n 의 원자가를 갖는 금속 원자를 포함한다.

청구항 2

제1항에 있어서, n은 1이고, M은 리튬, 나트륨 또는 칼륨을 포함하는, 산화방지제 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, R^1 은 $-O-R^9$ 기를 포함하며, 여기서

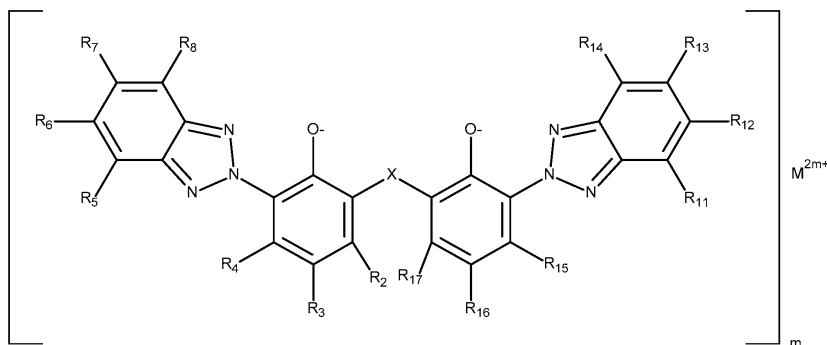
R^9 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기; 또는 아릴 기를 포함하고;

R^3 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기인, 산화방지제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 거대분자 염의 반복 단위는 하기 화학식 II의 구조를 갖는, 산화방지제 조성물:

[화학식 II]



상기 식에서,

X는 $-CH_2-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)_2-$, 또는 $-NR^{10}-$ 연결 기를 포함하며, 여기서 R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 또는 아릴 기를 포함하고;

각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 할로젠 원자를 포함하고;

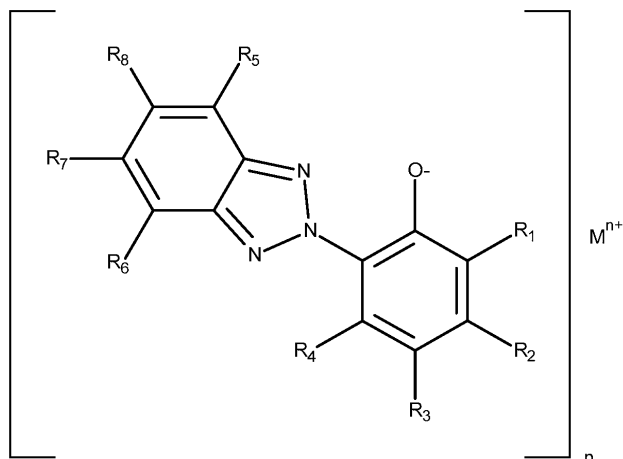
m은 0.5, 1, 또는 2이고;

M은 $2m$ 의 원자수를 갖는 금속 이온이어서, m이 0.5일 때, M은 리튬, 나트륨 또는 칼륨이 되고; m이 1일 때, M은 칼슘, 마그네슘, 또는 코발트가 되고; m이 2일 때, M은 바나듐 또는 티타늄이 된다.

청구항 5

하기 화학식 I의 구조를 갖는 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 음이온 및 금속 양이온의 반복 단위들을 포함하는 금속 염들의 집합체를 포함하는 거대분자 염 조성물로서, 상기 거대분자 집합체는 2 내지 4개의 반복 단위들을 포함하는, 거대분자 염 조성물:

[화학식 I]



상기 식에서,

각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 할로젠 원자, 또는 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기를 포함하는 치환된 헤테로원자 기를 포함하며, R^1 은 수소 원자, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 치환된 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 할로젠 원자, 또는 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기를 포함하는 치환된 헤테로원자 기를 포함하며, 여기서 R^9 는 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하고, 상기 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기는 중성 또는 음이온성일 수 있고, R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하거나, 또는 R^9 와 R^{10} 은 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, R^{18} 및 R^{19} 는 독립적으로 수소 원자 또는 알킬 기이거나, 또는 R^{18} 과 R^{19} 는 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, 각각의 R^{20} 은 독립적으로 알킬 기를 포함하고;

R^1 이 수소일 경우, R^3 은 4개의 탄소 원자를 포함하는 알콕시 기이고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 및 R^8 은 수소 원자이고;

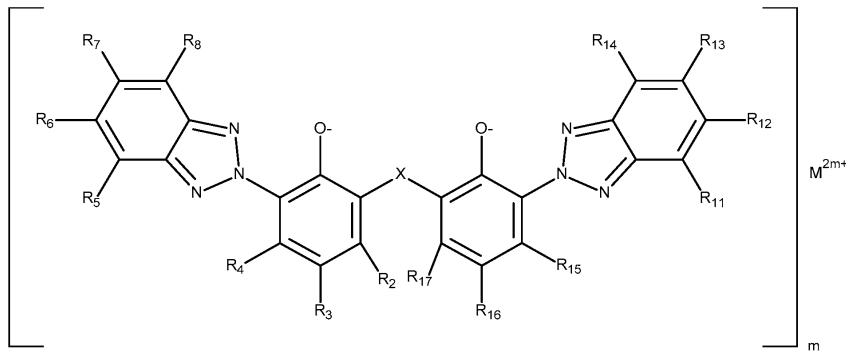
n 은 1 내지 4의 정수이고;

M 은 n 의 원자가를 갖는 금속 원자를 포함한다.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 거대분자 염의 반복 단위는 하기 화학식 II의 구조를 갖는, 거대분자 염 조성물:

[화학식 II]



상기 식에서,

X는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, 또는 $-\text{NR}^{10}-$ 연결 기를 포함하며, 여기서 R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 또는 아릴 기를 포함하고;

각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 할로젠 원자를 포함하고;

m은 0.5, 1, 또는 2이고;

M은 2m의 원자가를 갖는 금속 이온이어서, m이 0.5일 때, M은 리튬, 나트륨 또는 칼륨이 되고; m이 1일 때, M은 칼슘, 마그네슘, 또는 코발트가 되고; m이 2일 때, M은 바나듐 또는 티타늄이 된다.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염 및 그로부터 형성된 산화방지제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페놀은 하이드록실 기가 방향족 탄화수소 기에 직접 결합된 화합물 부류이다. 페놀레이트는 페놀의 하이드록실 기로부터 양성자가 제거된 페놀의 음이온 염이다. 페놀 기를 함유하는 화합물로서 불리는 매우 다양한 페놀성 물질(phenolics)이 알려져 있다. 일부 페놀성 물질은 자연계에서 식물에 의해 생성되고, 다른 것들은 다양한 화학적 용도를 위하여 합성적으로 고안되어 왔다.

[0003] 페놀성 물질의 한 부류는 2-(2-하이드록시페닐)벤조트라이아졸 또는 벤조트라이아졸 페놀이다. 벤조트라이아졸 페놀은 UV 흡수제의 중요한 부류이며, 일부 경우에는 마찬가지로 가시광선 범위에서 흡수할 수 있다. 이들 화합물은 종종 재료 내의 첨가제로서 사용되고, 심지어 벤조트라이아졸 페놀 구조 상의 중합성 치환체를 통해 중합체 구조 내로 도입될 수 있다.

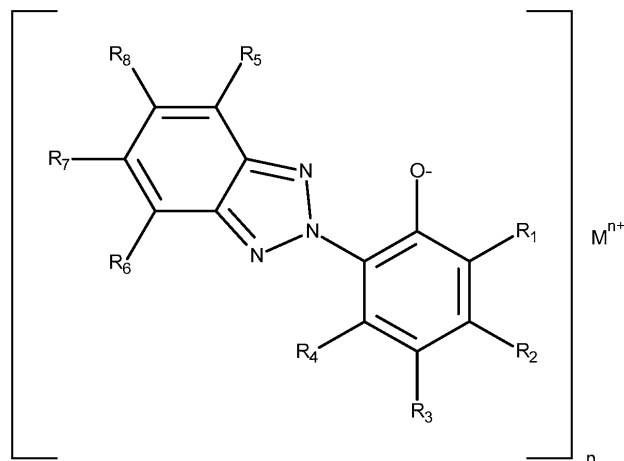
[0004] 벤조트라이아졸 페놀 그 자체의 유용성에 더하여, 벤조트라이아졸 페놀은 또한 신티온(synthron)으로서 사용되어, 또한 유용한 벤조트라이아졸 페놀레이트 염을 형성할 수 있다. 예를 들어, EP 특허 공개 제351,732호에서, 다양한 벤조트라이아졸 페놀레이트 염의 사용은 본질적인 성분으로서 사용되어 폴리에스테르 중합체 조성물에서 높은 결정화 속도를 제공한다.

[0005] 이러한 필요성은 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염에 대해 남아 있다.

발명의 내용

[0006] 치환된 벤조트리아아졸 페놀레이트 염, 및 이러한 치환된 벤조트리아아졸 페놀레이트 염을 포함하는 산화방지제 조성물이 본 명세서에 개시된다. 일부 실시형태에서, 산화방지제 조성물은 하나 이상의 거대분자 염 조성물을 포함하며, 상기 거대분자 염 조성물은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 치환된 벤조트리아아졸 페놀레이트 음이온 및 금속 양이온의 반복 단위들을 포함하는 금속 염들의 집합체(assembly)를 포함하고, 상기 거대분자 집합체는 2 내지 4개의 반복 단위들을 포함한다:

[0007] [화학식 I]



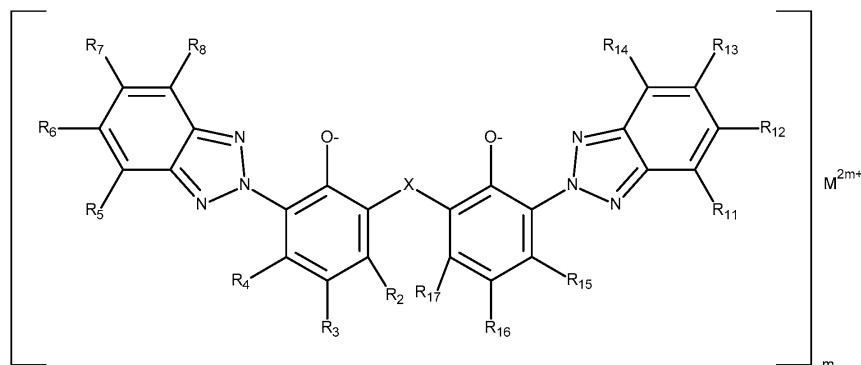
[0008]

[0009] 상기 식에서,

[0010] 각각의 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 할로젠 원자, 또는 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기를 포함하는 치환된 헤테로원자 기를 포함하며, 여기서 S(O)는 설피닐 기 $S=O$ 이고, $S(O)_2$ 는 설포닐 기 $O=S=O$ 이고, R^9 는 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하고, 상기 $-B(OR^{18})(OR^{19})$, $-SiR^{20}_3$, $-CH_2-R^9$, $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-S-R^9$, $-S(O)-R^9$, 또는 $-S(O)_2-R^9$ 기는 중성 또는 음이온성일 수 있고, R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하거나, 또는 R^9 와 R^{10} 은, 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, R^{18} 및 R^{19} 는 독립적으로 수소 원자, 알킬 기이거나, 또는 R^{18} 과 R^{19} 는, 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, 각각의 R^{20} 은 독립적으로 알킬 기를 포함하고; n은 1 내지 4의 정수이고; M은 n의 원자수를 갖는 금속 원자를 포함한다.

[0011] 다른 실시형태에서, 거대분자 염의 반복 단위는 하기 화학식 II의 구조를 갖는다:

[0012] [화학식 II]



[0013]

- [0014] (상기 식에서,
- [0015] X는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{S}(\text{O})_2-$, 또는 $-\text{NR}^{10}-$ 연결 기를 포함하며, 여기서 R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 또는 아릴 기를 포함하고; 각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 할로젠 원자를 포함하고; $m = 0.5$, 1 , 또는 2 이고; M은 $2m$ 의 원자 가를 갖는 금속 이온이어서, $m = 0.5$ 일 때, M은 리튬, 나트륨 또는 칼륨이 되고; $m = 1$ 일 때, M은 칼슘, 마그네슘, 또는 코발트가 되고; $m = 2$ 일 때, M은 바나듐 또는 티타늄이 됨).

도면의 간단한 설명

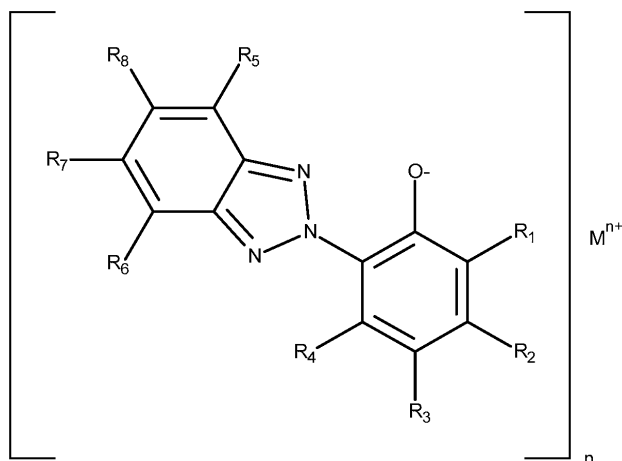
- [0016] 본 출원은 첨부 도면과 관련하여 본 발명의 다양한 실시형태의 하기의 상세한 설명을 고려할 때 더 완전히 이해될 수 있다.

도 1은 전구체에 대한 그리고 본 발명의 물품의 실시형태에 대한 NMR 데이터의 화면을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 유용한 페놀성 물질의 한 부류는 2-(2-하이드록시페닐)벤조트라이아졸 또는 벤조트라이아졸 페놀이다. 벤조트라이아졸 페놀은 UV 흡수제의 중요한 부류이며, 일부 경우에는 마찬가지로 가시광선 범위에서 흡수할 수 있다. 이들 화합물은 종종 재료, 특히 중합체 재료 내의 첨가제로서 사용되고, 벤조트라이아졸 페놀레이트 염을 제조하는 데 실패함으로써 사용될 수 있고, 벤조트라이아졸 페놀레이트 염은 또한 재료, 특히 중합체 재료 내의 첨가제로서 유용할 수 있다.
- [0018] 페놀, 예컨대 벤조트라이아졸 페놀은 광, 특히 UV(자외) 광의 흡수제인 것으로 알려져 있지만, 또한 일부 경우에는 가시광의 흡수제인 것으로도 알려져 있다. 다수의 벤조트라이아졸 페놀은 광 안정제로서 구매가능한데, 즉 중합체 매트릭스 내로 혼입시켜 UV 광에 의한 손상으로부터 매트릭스를 보호하기 위한 것이다.
- [0019] 매우 다양한 바람직한 특성을 갖는 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염이 본 명세서에 개시되어 있다. 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염은 산화방지 특성을 갖는다. 이는, 중합체 매트릭스 내로의 페놀레이트 염의 혼입이 그러한 매트릭스를 산화로부터 보호함을 말한다. 이는 페놀의 광 안정화 특성과는 매우 상이하다. 이러한 산화방지 특성은 하기의 실시예 섹션에 더 상세히 기재되는 바와 같이 다양한 방법으로 측정될 수 있다. 산화로부터의 보호를 제공하는 이러한 염의 능력은 매우 유용한 특성일 뿐만 아니라, 이러한 재료 부류에 대해서 예기치 않은 것이다.
- [0020] 게다가, 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염은 또한 예기치 않은 형광 특성을 갖는다. 형광은 잘 이해되어 있는 특성으로, 재료가 하나의 파장의 전자기 방사선을 흡수하고 상이한, 전형적으로는 더 긴, 파장의 전자기 방사선을 방출하는 특성이다. 본 발명에서, 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염은 UV 파장의 광을 흡수하고, 가시광선 파장 범위의 광을 방출한다. 이러한 특성은 다양한 용도를 갖는데, 이는 특히 형광 재료가 중합체 매트릭스 중에 분산될 때 그러하다. 예를 들어, 매우 다양한 안전 및 보안 품목이 표지판 및 다른 안전 물품으로부터의 이러한 특성을 이용하는데, 여기서는 형광이 안전 물품의 가시성을 향상시키며, 보안 물품에 대해서는 증명을 위하여 형광을 사용할 수 있다(보안 문서에서의 형광의 존재는 UV 광에 대한 노출 및 형광의 관찰에 의해 보안 문서의 권한의 증명을 가능하게 한다). 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염의 형광은 염을 제조하는 페놀이 형광이 아니라는 사실을 고려할 때 의외이다.
- [0021] 이러한 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염의 다른 특성은 일렉트릭 재료에 대한 전하 향상 첨가제로서의 그의 유용성이다. 이러한 특성은 본 출원과 동일자로 출원된 공개류 중인 출원 대리인 문서 번호 제75916US002호에 더 충분히 개시되어 있다.
- [0022] 본 발명의 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염은 이러한 유형의 염에 대해 예측되는 바와 같은 유형 [음이온][양이온]의 단순 염이 아니다. 오히려, 염은 하기의 일반 구조를 갖는 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 음이온 및 금속 양이온(들)의 반복 단위들을 갖는 금속 염의 집합체를 포함하는 거대분자 염 조성물이다: {[음이온][양이온]}_a(여기서, a는 2 내지 4의 정수임). 이러한 거대분자 조성물을 검증한 방법은 실시예 섹션에서 더 상세히 기재될 것이다. 핵 자기 공명(NMR) 스펙트럼이 거대분자 구조가 용액 중에 존재함을 검증한다.
- [0023] 단수형 용어는 기술되어 있는 요소들 중 하나 이상을 의미하도록 "적어도 하나"와 서로 교환가능하게 사용된다.

- [0024] 용어 "알킬"은 포화 탄화수소인 알칸의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알킬은 선형, 분지형, 환형, 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시형태에서, 알킬 기는 1 내지 18개, 1 내지 12개, 1 내지 10개, 1 내지 8개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬 기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸(t-부틸), n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸, 및 에틸헥실이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.
- [0025] 용어 "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 탄화수소인 알켄의 라디칼인 1가 기를 지칭한다. 알케닐은 선형, 분지형, 환형 또는 이들의 조합일 수 있으며, 전형적으로 2 내지 20개의 탄소 원자를 함유한다. 일부 실시형태에서, 알케닐은 2 내지 18개, 2 내지 12개, 2 내지 10개, 4 내지 10개, 4 내지 8개, 2 내지 8개, 2 내지 6개 또는 2 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 예시적인 알케닐 기는 에테닐, n-프로페닐 및 n-부테닐을 포함한다.
- [0026] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "알크아릴"은 일반 구조 $-R^a-Ar$ 의 아릴 치환된 알킬 기를 지칭하며, 여기서 R^a 는 알킬렌 기이고, Ar은 아릴 기이다. 알크아릴 기의 예는 벤질 기 $-CH_2-Ph$ 이다.
- [0027] 용어 "헤테로원자 치환된"은 헤테로원자를 함유하는 알킬, 아릴, 또는 다른 기를 지칭한다. 이러한 헤테로원자는 펜던트 원자, 예를 들어 불소, 염소, 브롬, 또는 요오드와 같은 할로젠, 또는 카테나형(catenary) 원자, 예컨대 질소, 산소, 붕소, 또는 황일 수 있다.
- [0028] 용어 "알콕시"는 일반 구조 $-O-R$ 을 갖는 기를 지칭하며, 여기서 R은 알킬 기이다. 용어 "아릴옥시"는 일반 구조 $-O-R$ 을 갖는 기를 지칭하며, 여기서 R은 아릴 기이다. 일부 경우에, 용어 알콕시는 일반적으로 알콕시 및 아릴옥시 기 둘 모두를 기재하는 데 사용된다.
- [0029] 용어 "아릴"은 연결되거나 융합될 수 있는 1 내지 5개의 고리를 포함하는 라디칼인 방향족 카르보사이클릭 기를 지칭한다. 아릴 기는 알킬 기 또는 헤테로알킬 기로 치환될 수 있다. 아릴 기의 예에는 페닐 기, 나프탈렌 기 및 안트라센 기가 포함된다.
- [0030] 용어 "실온" 및 "주위 온도"는 20°C 내지 25°C 범위의 온도를 의미하는 것으로 서로 교환가능하게 사용된다.
- [0031] 달리 지시되지 않는 한, 본 명세서 및 청구범위에 사용되는 특정부 크기, 양, 및 물리적 특성을 표현하는 모든 수는 모든 경우에 용어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 반대로 지시되지 않는 한, 설명된 수치들은 본 명세서에 개시된 교시 내용을 사용하여 원하는 특성에 따라 달라질 수 있는 근사치이다.
- [0032] 거대분자 염인 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 음이온 및 금속 양이온의 염을 포함하는 조성물, 및 치환된 벤조트라이아졸 페놀의 하나 이상의 거대분자 염을 포함하는 산화방지제 조성물이 본 명세서에 개시된다.
- [0033] 본 명세서에 개시된 조성물들 중에는 화학식 I의 구조를 갖는 반복 단위들을 갖는 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 음이온 및 금속 양이온의 거대분자 염을 포함하는 조성물이 있다:
- [0034] [화학식 I]



- [0035]
- [0036] 화학식 I에서, R^1 및 R^3 중 적어도 하나는 치환기, 즉 수소 원자 이외의 기를 포함한다. 많은 실시형태에서, R^1

및 R^3 둘 모두는 치환기를 포함한다. 일부 실시형태에서, R^1 은 비치환되며, 즉 R^1 은 수소 원자를 포함하고, 많은 다른 실시형태에서 R^1 은 치환기 또는 다른 연결된 벤조트라이아졸 페놀 기이며, 이는 하기에 더 상세히 기재될 것이다.

[0037] R^1 이 비치환된(즉, 수소 원자인) 실시형태에서, R^3 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 알콕시 또는 아릴옥시 기를 포함하고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 할로젠 원자를 포함한다. 일 실시형태에서, R^1 은 수소 원자를 포함하고, R^3 은 하나의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자를 포함한다. 다른 실시형태에서, R^1 은 수소 원자를 포함하고, R^3 은 4개의 탄소 원자를 포함하는 알콕시 기를 포함하고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자를 포함한다.

[0038] 매우 다양한 실시형태에서, R^1 은 치환기를 포함한다. 이들 실시형태에서, R^1 은 할로젠 원자, 알킬 또는 치환된 알킬 기, 알케닐 기, 또는 $-O-R^9$, $-N-R^9R^{10}$, $-B(OR^{18})(OR^{19})$, 또는 $-SiR^{20}_3$ 를 포함하는 기를 포함한다. 이들 실시형태에서, R^9 는 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하고, R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 하나 이상의 산소, 질소, 황, 또는 인 원자를 포함하는 헤테로원자-함유 기를 포함하거나, 또는 R^9 와 R^{10} 은, 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, 각각의 R^{18} 및 R^{19} 는 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 아릴 기이거나, 또는 R^{18} 과 R^{19} 는, 연결하는 원자들과 함께 헤테로사이클릭 고리 구조를 형성하고, 각각의 R^{20} 기는 알킬 기이고, 각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , 및 R^8 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 할로젠 원자를 포함한다. 이들 실시형태 각각은 하기에 더 상세히 기재될 것이다.

[0039] 일부 실시형태에서, R^1 은 벤조트라이아졸 페놀 베이스 분자에 비하여 더 작은 분자량 및/또는 입체 크기를 갖는 것인 비교적 작은 치환기를 포함한다. 다른 실시형태에서, R^1 기는 크기 및/또는 입체 크기에 있어서 벤조트라이아졸 페놀 베이스 분자와 비견되는 치환기이고, 실제로 산소-기반, 질소-기반, 또는 탄소-기반 연결 기에 의해 벤조트라이아졸 페놀 베이스 분자에 연결된 다른 벤조트라이아졸 페놀이다. R^1 이 비교적 작은 치환기를 포함하는 첫 번째 유형의 예가 먼저 제시될 것이다.

[0040] 일부 실시형태에서, R^1 은 할로젠 원자를 포함한다. 적합한 할로젠 원자는 불소, 브롬, 염소 및 요오드를 포함한다. 브롬(Br) 및 염소(Cl)가 특히 적합하다.

[0041] 일부 실시형태에서, R^1 은 알킬 기, 알케닐 기, 또는 치환된 알킬 기를 포함한다. R^1 이 알킬 기를 포함하는 경우, 전형적으로 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하고, 일 특정 실시형태에서 R^1 은 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 일반적으로 t-부틸 기를 포함하고, R^3 은 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 t-부틸 기이다. R^1 이 알케닐 기를 포함하는 경우, 전형적으로 R^1 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기를 포함하고, 일 특정 실시형태에서 R^1 은 3개의 탄소 원자를 갖는 알케닐 기, 일반적으로 프로페닐 기를 포함하고, R^3 은 1개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 메틸 기이다. R^1 이 치환된 알킬 기를 포함하는 경우, 전형적으로 R^1 은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 아릴 치환된 알킬 기를 포함하고, 일 특정 실시형태에서 R^1 은 10개의 탄소 원자를 갖는 치환된 알킬 기, 2,2-다이메틸-3-페닐 기를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다.

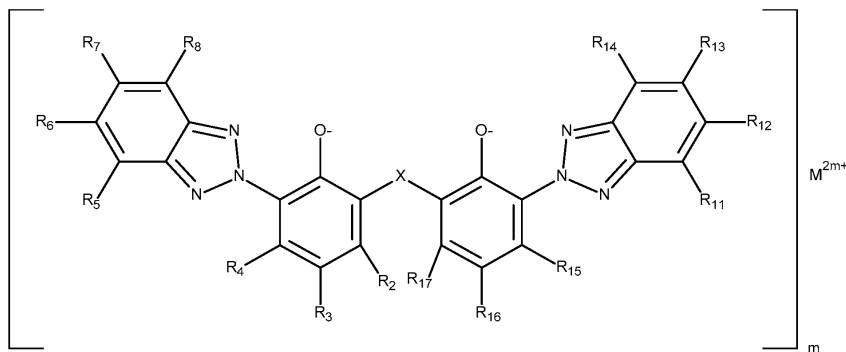
[0042] 일부 실시형태에서, R^1 이 $-O-R^9$ 기를 포함하는 경우, 여기서 R^9 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 아릴 기를 포함한다. 이들 실시형태 중 다수에서, R^3 은 또한 치환기이며, 전형적으로 R^3 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다.

- [0043] 일부 실시형태에서, R^9 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하고, 일 특정 실시형태에서 R^9 는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다.
- [0044] 다른 실시형태에서, R^9 는 치환된 페닐 기를 포함하는 아릴 기를 포함한다. 일부 특정 실시형태에서, R^9 는 3-메틸 페닐 기 또는 4-메틸 페닐 기를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다.
- [0045] 다른 실시형태 그룹에서, R^1 은 $-N-R^9R^{10}$ 기를 포함한다. 이들 실시형태들 중 일부에서, R^9 는 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 아릴 기를 포함한다. 이들 실시형태에서, R^{10} 은 독립적으로 수소 원자 또는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 이들 실시형태 중 다수에서, R^3 은 또한 치환기이며, 전형적으로 R^3 은 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기이다.
- [0046] 일부 실시형태에서, R^9 는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 또는 4-알킬 치환된 페닐 기를 포함하는 아릴 기를 포함하며, 여기서 알킬 치환기는 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖고, R^{10} 은 수소 원자를 포함한다.
- [0047] 일 특정 실시형태에서, R^9 는 1개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기(메틸 기)를 포함하고, R^{10} 은 수소 원자를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다. 일 특정 실시형태에서, R^9 는 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하고, R^{10} 은 수소 원자를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다. 또 다른 특정 실시형태에서, R^9 는 4-알킬 치환된 페닐 기를 포함하며, 여기서 알킬 치환기는 6개의 탄소 원자를 갖고(즉, 이 기는 4-헥실 페닐 기를 포함하고), R^{10} 은 수소 원자를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다.
- [0048] 다른 특정 실시형태에서, R^1 은 $-B(OH)_2$ 기를 포함하고, 다른 실시형태에서 R^1 은 $-B(-O-C(Me)_2-C(Me)_2-O-)$ 를 포함하고, R^3 은 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이다.
- [0049] 다른 특정 실시형태에서, R^1 은 $-SiR^{20}_3$ 기를 포함하며, 여기서 R^{20} 은 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함하고, 일부 실시형태에서 R^{20} 은 3개의 탄소 원자를 포함하고, 전형적으로 R^{20} 은 아이소프로필 기를 포함한다.
- [0050] 화학식 I에서, M은 n의 원자가를 갖는 주족 또는 전이 금속 이온이고, n은 또한 염의 음이온 부분의 화학량론을 나타낸다. 전형적으로, n은 1 내지 4의 정수이다. n이 1인 경우, 금속 염 M은 1가 금속 이온이고, 음이온 부분의 화학량론은 1이다. n이 2인 경우, 금속 염 M은 2가 금속 이온이고, 음이온 부분의 화학량론은 2인데, 이는 M 이온당 2개의 음이온이 존재함을 의미한다. 전형적으로, 거대분자 염의 양이온 부분, M은 1 또는 2의 원자가를 갖는 금속 양이온이다. M이 1가인 실시형태에서, M은 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다. M이 2가인 실시형태에서, 거대분자 염에 음이온 부분이 2 당량 존재하고, M은 칼슘, 마그네슘, 또는 코발트이다. 일부 실시형태에서, M은 4가 금속 이온($n = 4$) 또는 티타늄 또는 바나듐이다.
- [0051] 화학식 I에 나타난 염은 거대분자 염인데, 이는 단순 음이온 및 양이온 조합이 아니고, 음이온 및 양이온의 더 복잡한 집합체임을 의미한다. 화학식 I에 나타난 염은 반복 단위이며, 염은 2 내지 4개의 반복 단위들을 포함한다. (n의 값에 의해 규정된 바와 같은) 염의 화학량론은 염의 거대분자 성질과 상이하다. 화학량론은 단지 염의 전하 균형을 지칭하며, 한편 염의 거대분자 성질은 염의 연장된 집합체의 존재를 지칭한다. 전술된 바와 같이, 단순 음이온-양이온 염은 유형 [음이온][양이온]을 가질 것이며, 한편 본 발명의 염은 하기 유형의 거대분자 염이다: $\{[음이온][양이온]\}_a$ (여기서, a는 2 내지 4의 정수임).
- [0052] 실시예 섹션에서 더 상세히 설명되는 바와 같이, 염이 용액 중의 거대분자 집합체임을 나타내기 위해 NMR(핵 자기 공명)이 사용될 수 있다. 이러한 NMR 증거는 또한 도 1에 나타나 있다. 요약하기 위하여, 염을 제조하는 페놀 상의 특징적인 알킬 기는 단일 피크를 나타낸다. 염의 형성 시에, 단일 피크는 다수의 피크를 형성하는데, 이는 특징적인 알킬 기가 단순 [음이온][양이온] 염에 대해 예상되는 바와 같은

[0053] 단일 피크가 아님을 입증한다. 다수의 피크의 존재는 음이온 상의 특징적인 알킬 기가, 음이온이 거대분자 집합체의 일부이기 때문에 약간 상이한 환경을 겪음을 나타낸다. NMR 확산 측정의 분석은 거대분자 집합체 내의 반복 단위들의 수(상기에 나타낸 a의 값)를 결정하는 데 사용될 수 있는데, 이러한 수는 일반적으로 2 내지 4이다.

[0054] 상기에 언급된 바와 같이, 다른 실시형태에서, R^1 기는 크기 및/또는 입체 크기에 있어서 벤조트리아아졸 페놀레이트 베이스 분자와 비견되는 치환기이고, 실제로 산소, 질소-기반, 탄소-기반, 또는 황-기반 연결 기에 의해 벤조트리아아졸 페놀레이트 베이스 분자에 연결된 다른 벤조트리아아졸 페놀레이트이다. 이러한 두 번째 유형의 화합물의 예는 하기 화학식 II로 기재된다:

[0055] [화학식 II]



[0056]

[0057] 화학식 II의 구조는 R^1 기가 $-X-R^9$ 기이고, X가 $-O-$, $-NR^{10}-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, 또는 $-CH_2-$ 를 포함하는 연결 기이며, 여기서 S(O)는 설퍼닐 기 $S=O$ 이고, $S(O)_2$ 는 설폰닐 기 $O=S=O$ 이고, R^{10} 은 수소 원자, 알킬 기, 또는 아릴 기를 포함하는 화학식 I의 화합물인 것으로 여겨질 수 있다. 이들 실시형태에서의 R^9 기는 다른 벤조트리아아졸 페놀레이트 기이며, 이는 베이스 벤조트리아아졸 페놀레이트 기와 동일하거나 상이할 수 있다. 이들 실시형태에서, 각각의 R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 독립적으로 수소 원자, 알킬 기, 알케닐 기, 아릴 기, 또는 할로젠 원자를 포함한다.

[0058] 화학식 II에서, M은 $2m$ 의 원자가를 갖는 금속 이온이고, m 은 또한 염의 음이온 부분의 화학량론을 나타낸다. 이 경우에, m 은 정수가 아닌 수일 수 있으며, 0.5, 1.0, 또는 2로부터 선택된다. m 이 0.5인 경우, 금속 염 M은 1가 금속($2m = 1$)이고, 음이온 부분의 화학량론은 0.5(즉, M당 음이온 부분이 1/2개이거나, 1개의 음이온 부분당 M 이온이 2개임)이다. m 이 1인 경우, 금속 염 M은 2가 금속 이온이고, 음이온 부분의 화학량론은 1이다. m 이 2인 경우, 금속 염 M은 4가 금속 이온이고, 음이온 부분의 화학량론은 2인데, 이는 M 이온당 2개의 음이온이 존재함을 의미한다. 전형적으로, 거대분자 염의 양이온 부분, M은 1 또는 2의 원자가를 갖는 금속 양이온이다. M이 1가인 실시형태에서, M은 리튬, 나트륨 또는 칼륨이다. M이 2가인 실시형태에서, M은 칼슘, 마그네슘, 또는 코발트이다. 일부 실시형태에서, M은 4가 금속 이온($m = 2$) 또는 티타늄 또는 바나듐이다.

[0059] 화학식 II의 화합물의 일부 실시형태에서, X는 $-NR^{10}-$ 연결 기를 포함하며, 여기서 R^{10} 은 수소 원자, 또는 1 내지 3개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 기를 포함한다. 전형적으로, 이들 실시형태에서, R^3 및 R^{16} 기는 치환기이며, 여기서 R^3 및 R^{16} 은 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 전형적으로, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0060] 일 특정 실시형태에서, X는 $-NR^{10}-$ 연결 기를 포함하며, 여기서 R^{10} 은 수소 원자를 포함하고, R^3 및 R^{16} 기는 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0061] 다른 특정 실시형태에서, X는 $-NR^{10}-$ 연결 기를 포함하며, 여기서 R^{10} 은 1개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기(메틸 기)를 포함하고, R^3 및 R^{16} 기는 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이고, 각각의 R^2 ,

R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0062] 화학식 II의 화합물의 일부 실시형태에서, X는 -O- 연결 기를 포함한다. 전형적으로, 이들 실시형태에서, R^3 및 R^{16} 기는 치환기이며, 여기서 R^3 및 R^{16} 은 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 전형적으로, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0063] 일 특정 실시형태에서, X는 -O- 연결 기를 포함하고, R^3 및 R^{16} 기는 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0064] 화학식 II의 화합물의 일부 실시형태에서, X는 -S- 연결 기를 포함한다. 전형적으로, 이들 실시형태에서, R^3 및 R^{16} 기는 치환기이며, 여기서 R^3 및 R^{16} 은 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 전형적으로, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0065] 일 특정 실시형태에서, X는 -S- 연결 기를 포함하고, R^3 및 R^{16} 기는 8개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 전형적으로 아이소-옥틸 기이고, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다.

[0066] 일부 실시형태에서, X는 메틸렌 기 -CH₂-를 포함한다. 전형적으로, 이들 실시형태에서, R^3 및 R^{16} 기는 치환기이며, 여기서 R^3 및 R^{16} 은 각각 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 포함한다. 전형적으로, 각각의 R^2 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , 및 R^{17} 은 수소 원자이다. 특정 실시형태에서, R^3 및 R^{16} 은 각각 아이소-옥틸 기를 포함한다. 이 염을 제조하는 페놀은 바스프(BASF)로부터 티누빈(TINUVIN) 360으로서 구매가능하다.

[0067] 염 조성물의 거대분자 성질은 예기치 않은 것이었고, 용액 중에 존재하는 것으로 밝혀졌다. 이러한 염의 거대분자 성질을 확인하기 위한 방법은 하기의 실시예 섹션에 더 상세히 기재되어 있다. 이론에 의해 구매되고자 하지 않지만, 염 조성물의 예기치 않은 거대분자 구조는 또한 이러한 염의 다른 예기치 않은 특성, 특히 그의 산화방지 활성 및 그의 형광에 영향을 주는 것으로 여겨진다.

[0068] 또한, 새로운 부류의 산화방지제 조성물이 개시된다. 이러한 산화방지제 조성물은 전술된 거대분자 염들 중 적어도 하나를 포함한다. 이러한 산화방지제 조성물은 다양한 응용에 유용하다. 이러한 응용 중에는 중합체 매트릭스에 대한 이러한 조성물의 첨가가 있다. 본 출원과 동일자로 출원된 공개류 중인 출원 대리인 문서 번호 제76177US002호에 기재된 바와 같은 다양한 매트릭스가 적합하다.

[0069] 이러한 염, 거대분자 염, 및 산화방지제 조성물이 특히 적합한 것으로 밝혀진 한 가지 특별한 응용은 일렉트릭 물품에서의 전하 첨가제로서이다. 이것은 본 출원과 동일자로 출원된 공개류 중인 출원 대리인 문서 번호 제 75916US002호에 기재되어 있다.

[0070] 치환된 벤조트라이아졸 페놀레이트 염 및 그로부터 제조된 산화방지제 조성물의 제조에 대한 설명은 하기의 실시예 섹션에 상세히 기재되어 있다.

[0071] 실시예

[0072] 이들 실시예는 단지 예시의 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구범위의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 달리 언급되지 않는 한, 실시예 및 본 명세서의 나머지에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량 기준이다. 용매는 알파 에이사(Alfa Aesar)(켄시일(ChemSeal) 등급)로부터 입수되었고, 추가의 정제 없이 사용하였다. 분리, 단리, 크로마토그래피, 및 다른 일반적 용도에 사용된 용매는 이엠디(EMD)(옵니솔브(Omnisolv) 등급)로부터 입수하였다.

[0073] 하기의 약어가 실시예 전반에 걸쳐 사용된다: M = 몰농도; min = 분; h = 시간; equiv = 당량; × = 배; g = 그램; mg = 밀리그램; mmol = 밀리몰; L = 리터; mL = 밀리리터; rt = 실온; aq = 수성; RBF = 둥근바닥 플라스크.

[0074] 재료

[0075] 하기는 사용된 구매가능한 재료 및 시약의 표이다.

화합물	공급처
염기	
소듐 에톡사이드 (에탄올 중 약 20%)	티씨아이 아메리카(TCI America)
소듐 tert-부톡사이드	티씨아이 아메리카
n-부틸리튬 (헥산 중 1.6 M)	시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)
탄산칼륨	이엠디 밀리포어(EMD Millipore)
탄산세슘	알파 에이사
수산화칼륨	이엠디 밀리포어
트라이에틸아민	시그마-알드리치
중탄산나트륨	시그마-알드리치
염화암모늄	브이더블유알(VWR)
산화제	
1,3-다이브로모-5,5-다이메틸하이단토인	알파 에이사
과산화수소, 30%	제이.티. 베이커(J.T.Baker)
요소 과산화수소 부가물	알파 에이사
m-클로로퍼옥시벤조산	알파 에이사
리간드	
2-(다이사이클로헥실포스포노)-2',4',6'-트라이- <i>i</i> -프로필-1,1'-바이페닐 (XPhos)	스트렘(Strem)
2-(다이- <i>t</i> -부틸포스포노)-3-메톡시-6-메틸-2'-4'-6'-트라이- <i>i</i> -프로필-1,1'-바이페닐 (RockPhos)	스트렘
2-(다이- <i>t</i> -부틸포스포노)-3,6-다이메톡시-2',4',6'-트라이- <i>i</i> -프로필-1,1'-바이페닐 (<i>t</i> -buBrettPhos)	스트렘
1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센	스트렘
촉매	
트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐	스트렘
팔라듐 아세테이트	티씨아이 아메리카
알릴팔라듐(II) 클로라이드 이량체	랭커스터(Lancaster)
구리 아세테이트	알파 에이사

[0076]

메탄설폰네이트(2-(다이- <i>t</i> -부틸포스포노)-3,6-다이메톡시-2',4',6'-트라이- <i>i</i> -프로필-1,1'-바이페닐)(2'-아미노-1,1'-바이페닐-2-일)팔라듐(II) (XPhos 전촉매(Precatalyst))	스트렘
메탄설폰네이트(2-(다이- <i>t</i> -부틸포스포노)-3-메톡시-6-메틸-2',4',6'-트라이- <i>i</i> -프로필-1,1'-바이페닐)(2'-아미노-1,1'-바이페닐-2-일)팔라듐(II) (RockPhos 전촉매)	스트렘
메탄설폰네이트(2-(다이- <i>t</i> -부틸포스포노)-3,6-다이메톡시-2',4',6'-트라이- <i>i</i> -프로필-1,1'-바이페닐)(2'-아미노-1,1'-바이페닐-2-일)팔라듐(II) (<i>t</i> -BuBrettPhos 전촉매)	스트렘
시약	
p-톨릴보론산	알드리치 케미칼
트라이메틸보레이트	알파 에이사
요오도메탄	알파 에이사
트라이아이스프로필클로로실란	알파 에이사
삼브롬화붕소	시그마-알드리치
염화티오닐	알파 에이사
트라이플루오로메탄설폰산 무수물	오크우드(Oakwood)
2-(2H-벤조트리아아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀	티씨아이 아메리카
m-크레졸	알파 에이사
n-부탄올	시그마-알드리치
메틸아민 하이드로클로라이드	알드리치 케미칼
4-n-헥실아닐린	알파 에이사
헥실아민	알파 에이사
암모니아 (다이옥산 중 0.5 M)	시그마 알드리치
스칸듐 트라이플레이트	스트렘
4-메틸벤젠티올 불루엔	알파 에이사
포타슘 티오아세테이트	알파 에이사
3,5-비스(트라이플루오로메틸)아닐린	알파 에이사
1-브로모-4-(헵타데카플루오로옥틸)벤젠	시그마 알드리치
1-요오도옥타데칸	알파 에이사

[0077]

[0078]

[0079]

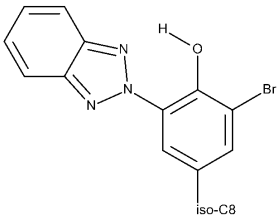
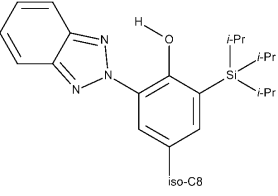
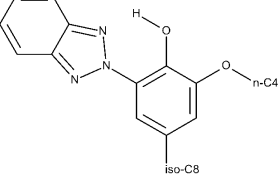
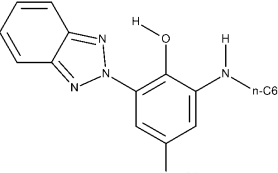
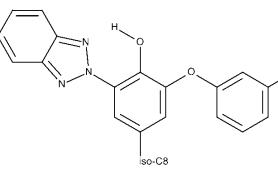
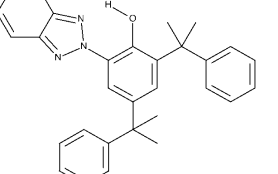
개시된 페놀 및 보호된 페놀(에테르) 화합물의 구조식

하기 표는 페놀레이트 염을 제조하기 위하여 본 출원에 사용된 페놀 화합물에 대한 구조식의 요약을 제시한다. 페놀은 구매가능하거나 하기의 합성예에서 제조된다.

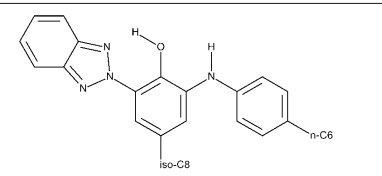
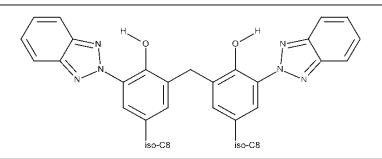
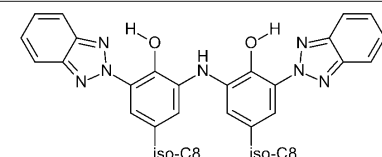
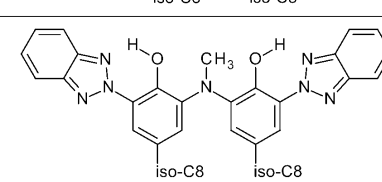
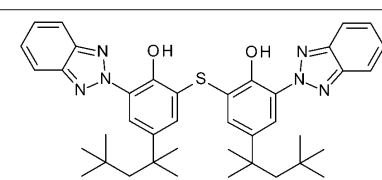
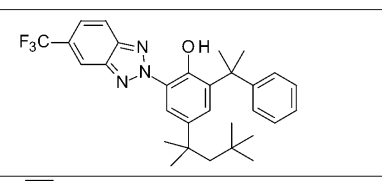
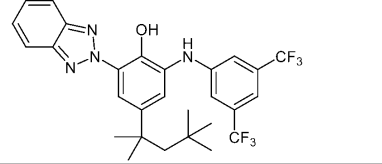
[0080] [표 A]

페놀 구조의 목록		
명칭	공급처	구조
에테르-1	합성예 SE2	
페놀-1	구매가능함	
페놀-2	구매가능함	
페놀-3	합성예 SE1	
페놀-4	구매가능함	

[0081]

페놀-5	합성예 SE2	
페놀-6	합성예 SE3	
페놀-7	합성예 SE4	
페놀-8	합성예 SE5	
페놀-9	합성예 SE6	
페놀-10	구매가능함	

[0082]

페놀-11	합성예 SE7	
페놀-12	구매가능함	
페놀-13	합성예 SE8	
페놀-14	합성예 SE9	
페놀-15	합성예 SE10	
페놀-16	구매가능함	
페놀-17	합성예 SE11	

[0083]

페놀-18	합성예 SE12	
페놀-19	합성예 SE13	
페놀-20	합성예 SE14	
페놀-21	합성예 SE15	
페놀-22	합성예 SE16	
페놀-23	합성예 SE17	
페놀-24	합성예 SE18	

[0084]

[0085]

페놀의 일반적 합성

[0086]

하기 실시예에서는, 미국 버지니아주 샬러츠빌 소재의 바이오티지 인크(Biotage, Inc)로부터 입수가가능한 이솔레라(ISOLERA) 시스템을 사용하여 자동화 플래시 크로마토그래피(AFC)를 수행하였다. 이러한 정제를 위하여, 바이오티지 SNAP 울트라(Ultra) 실리카 컬럼을 헥산/에틸 아세테이트 구배 혼합물과 함께 사용하였다.

[0087]

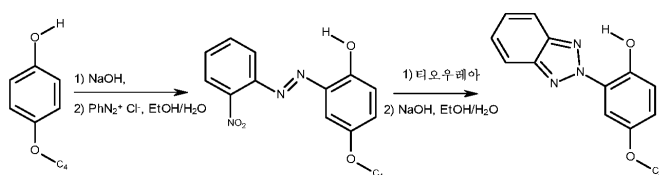
모든 중간체 및 생성물을 500 MHz 브루커(Bruker) 기기 상에서 ^1H 및 ^{13}C 핵 자기 공명(NMR)을 사용하여 확인하였다. 일부 경우에, HRMS를 또한 획득하였다.

[0088]

특수화된 반응을 사용하여 하기의 합성예 SE1에 나타난 바와 같은 페놀-3을 제조하였으며, 합성된 다른 페놀에 대해서는, 일반적 반응 도식 I을 따랐다.

[0089]

합성예 SE1: 페놀-3



[0090]

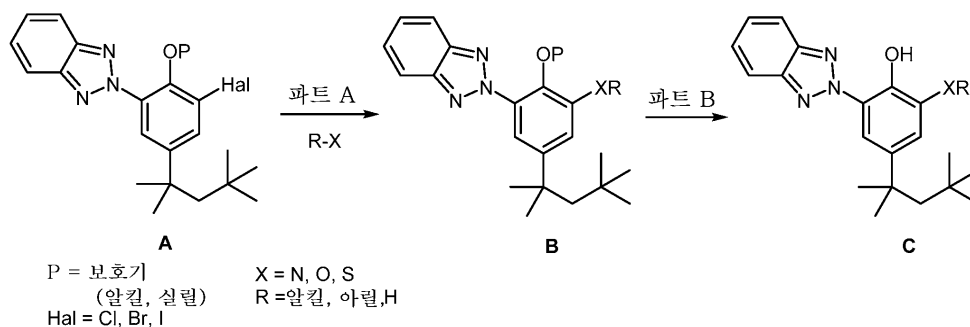
[0091]

상기 다이아조 화합물을 표준 다이아조화 절차에 따라 합성하고(국제 특허 출원 공개 W008131921호; 문헌

[*Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2010, 20, 4193-4195]), 이후에 환원적 환화를 수행하여 페놀-3을 산출하였다.

[0092] 일반적 반응 도식 I이 하기에 제시되어 있으며, 이에 따라서 본 발명의 페놀레이트 염을 제조하는 데 사용되는 다수의 페놀을 제조하였다. 구체적인 세부 내용은 각각의 합성예에 제공되어 있다.

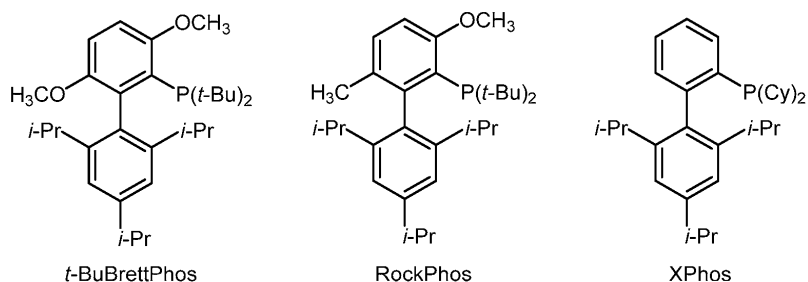
[0093] 일반적 반응 도식 I



[0094]

[0095] 파트 A: 교차-커플링. 보호된 페놀(A)은 팔라듐 또는 구리 촉매를 사용하여 교차-커플링 조건에 적용된다. 구체적인 반응 조건에 대해서는, 각각의 개별 실시예를 참조한다.

[0096] 팔라듐 촉매작용(부흐발트-하르트비그(Buchwald-Hartwig) 교차-커플링): 부흐발트, 하르트비그, 및 공동연구자들은 아릴 할라이드가 팔라듐 촉매 및 부피가 큰(bulky) 포스핀 리간드의 사용에 의해 헤테로원자로 전환될 수 있는 변환을 문헌에서 보고하였다. (부흐발트에 의해 개발된) 하기의 구매가능한 리간드를 사용하여, 헤테로원자가 오르토 위치에 도입된 벤조트리아아졸 페놀성 유사체(화합물 B 참조)를 합성하였다. 이러한 리간드는 또한 팔라듐 촉매에 이미 착화된 상태로 구매될 수 있고, 전촉매로 지칭된다.



[0097]

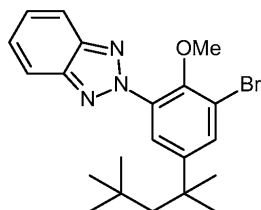
[0098] 구리 촉매작용(첸-에반스-램(Chan-Evans-Lam) 커플링): 아릴보론산과 페놀, 아닐린, 또는 아릴티올 사이에 교차-커플링 반응을 달성하는 데 구리가 또한 사용될 수 있다. 이는 올만 축합(Ullmann condensation)의 변형인 것으로 여겨지며, 이는 문헌[Kürti, L.; Czako. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, 1st ed. Burlington: MA, 2005, pp. 464-465]에 기재된 바와 같다. 이 반응은 구리 염에서 화학량론적이고, 전형적으로 주위 조건 하에서 수행된다.

[0099] 파트 B: 메틸 에테르의 탈보호. 메톡시 에테르 벤조트리아아졸(B, P = Me)을 다이클로로메탄(0.1 M) 중에 용해시키고, N₂ 하에서 교반하면서 -78°C로 냉각시켰다. 삼브롬화붕소(보호된 페놀당 1 당량)를 적가하고, 반응 혼합물을 실온으로 서서히 가온되게 하였다. 반응이 완료되었을 때(TLC에 의한 분석), 물을 적가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리하고, 수성 층을 DCM(2x)으로 추출하였다. 합한 유기 층을 포화 수성 NaHCO₃ 및 염수로 세척하고, 건조시키고(Na₂SO₄ 또는 MgSO₄), 여과하고, 농축시켰다. 잔류물을 정제하여(SiO₂) 78 내지 98% 수율로 생성물을 산출하였다.

[0100] 하기의 합성예에서는, "에테르"로 지칭되는 화합물이 보호된 페놀임에 유의하는데, 이는 -OH 기 대신에 "보호된 하이드록실 기", 즉 -OCH₃ 기임을 의미하며, 이는 탈보호되어 페놀성 하이드록실 기를 재형성한다.

[0101] 합성예 SE2: 에테르-1 및 페놀-5

[0102] 2-(3-브로모-2-메톡시-5-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페닐)-2H-1,2,3-벤조트리아아졸



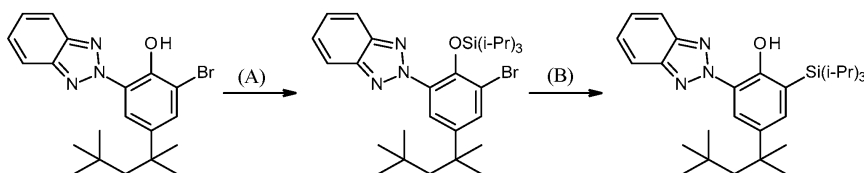
[0103]

[0104] 파트 A: 브로마. 2-(2H-벤조트리아아졸-2-일)-4-(1,1,3,3-테트라메틸부틸)페놀(100 g, 309 mmol)을 교반 바(stir bar)가 장착된 1 L 둥근바닥 플라스크 내에 넣고, 클로로포름(500 mL) 중에 용해시켰다. 이것에 1,3-다이브로모-5,5-다이메틸하이단토인(DBDMH)(45.95 g, 161 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 그 시간 후에, 혼합물을 여과하고, 농축시켜 암적색 잔류물을 산출하였다. 잔류물을 다이클로로메탄/에탄올로부터 재결정화하여 백색 결정을 얻었다. 모액을 수회 재결정화하여 페놀-5의 113 g의 순수한 생성물(91% 수율)을 산출하였다.

[0105] 파트 B: 메틸화. 파트 A로부터의 반응 생성물을 교반 바가 장착된 1 L 둥근바닥 플라스크 내에 넣고, 아세토니트릴(400 mL) 중에 용해시켰다. 탄산칼륨(20.70 g, 150 mmol)을 첨가한 후 요오도메탄(3.3 mL, 52.5 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반하였다. 그 시간 후에, 반응 혼합물을 부분 농축시키고, 에틸 아세테이트로 희석시키고, 셀라이트 위로 여과시켰다. 용액을 농축시켜, 농후한 베이지색 오일을 산출하였으며, 이것은 시간 경과에 따라 결국 고화되어 에테르 1의 20.8 g(정량적 수율)의 생성물을 산출하였다.

[0106] 합성예 SE3: 페놀-6

[0107] 2-(2H-1,2,3-벤조트리아아졸-2-일)-6-((트라이아이소프로필실릴)옥시)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀



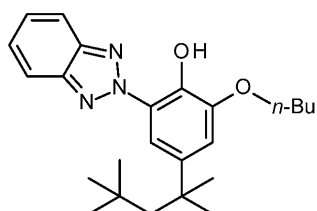
[0108]

[0109] 파트 A. 합성예 SE2로부터의 반응 생성물을 표준 절차에 따라 트라이아이소프로필클로로실란(TIPS-Cl)으로 실릴화하였다.

[0110] 파트 B. 파트 A로부터의 반응 생성물(1.57 g, 2.81 mmol)을 교반 바가 들어 있고 N₂가 장입된 둥근바닥 플라스크 내로 넣었다. THF(20 mL)를 첨가하고, 플라스크를 -78℃로 냉각시켰다. n-부틸 리튬(1.8 mL, 2.81 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 실온으로 서서히 가온되게 하고 3시간 동안 교반하였다. 그 시간 후에, 반응물을 포화 염화암모늄으로 킨칭(quenching)하고, 생성물을 EtOAc(3x)로 추출하였다. 합한 유기 층을 염수로 세척하고, 건조시키고, 여과하였다. 조 잔류물을 AFC로 정제하여, 무색 고체(0.74 g, 55% 수율)를 산출하였다.

[0111] 합성예 SE4: 페놀-7

[0112] 2-(2H-1,2,3-벤조트리아아졸-2-일)-6-부톡시-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀



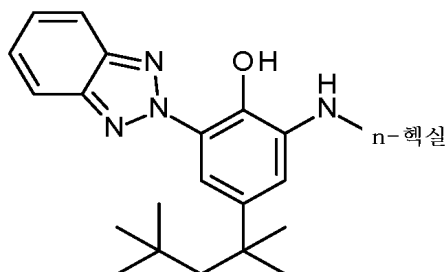
[0113]

[0114] 각각 교반 바 및 활성화된 4Å 분자체를 구비한 3개의 화염 건조된 40 드램(dram) 바이알 내로 합성예 SE1에서 제조된 에테르 1(4.179 g, 10.04 mmol), 탄산세슘(4.91 g, 15.06 mmol), 알릴팔라듐 클로라이드 이량체(18.4 mg, 0.5 몰%), 및 RockPhos 리간드(23.4 mg, 0.5 몰%)를 넣었다. 각각의 바이알에 셉타 캡(septa cap)을 장착하고, 소기하고, N₂(3x)로 재충전하였다. 톨루엔(10 mL)에 이어서 무수 n-부탄올(1.8 mL, 20.08 mmol)을 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알들을 챔글래스(ChemGlass) 반응 블록 상에 놓고, 72시간 동안 100℃로 가열하

였다. 그 시간 후에, 반응 혼합물들을 합하고, 셀라이트 위로 여과시키고, 농축시켰다. 조 잔류물을 플래시 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 담황색 고체(9.80 g, 79% 수율)를 산출하였다. 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제 후에 베이지색 고체로서 유리 페놀을 단리하였다(8.50 g, 85% 수율).

[0115] 합성예 SE5: 페놀-8

[0116] 2-(2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸-2-일)-6-(n-헥실아미노)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀

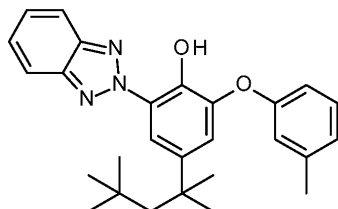


[0117]

[0118] 교반 바를 구비한 3개의 화염 건조된 바이알 내로 합성예 SE1에서 제조된 에테르 1(1.66 g, 4 mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0)(73.3 mg, 0.08 mmol), XPhos 리간드(95.3 mg, 0.2 mmol), 소듐 t-부톡사이드(538 mg, 5.6 mmol), 및 1-헥실아민(0.74 mL, 5.6 mmol)을 넣었다. 바이알에 셉타 캡을 장착하고, 소기하고, N₂로 재충전하였다. 다이옥산(20 mL)을 첨가하고, 반응물을 16시간 동안 130℃로 가열하였다. 그 시간 후에, 혼합물들을 실온으로 냉각시키고, 합하고, EtOAc로 희석시키고, 셀라이트 위로 여과시켰다. 잔류물을 AFC를 통해 정제하였다. 베이지색 고체를 단리하였다(3.88 g, 74% 수율). 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 황색 고체로서 유리 페놀을 산출하였다(3.32, 88% 수율).

[0119] 합성예 SE6: 페놀-9

[0120] 2-(2H-1,2,3-벤조트리아졸-2-일)-6-(m-톨릴옥시)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀

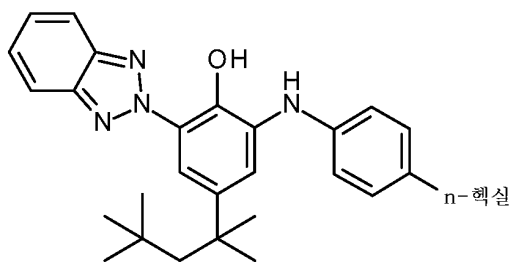


[0121]

[0122] 각각 교반 바 및 활성화된 4Å 분자체를 구비한 2개의 화염 건조된 40 드램 바이알 내로 합성예 SE1에서 제조된 에테르 1(4.16 g, 10 mmol), 인산칼륨(4.25 g, 20 mmol), 팔라듐(II) 아세테이트(45 mg, 2 몰%), 및 RockPhos 리간드(93 mg, 2 몰%)를 넣었다. 각각의 바이알에 셉타 캡(septa cap)을 장착하고, 소기하고, N₂(3x)로 재충전하였다. 톨루엔(10 mL)에 이어서 m-크레졸(1.3 mL, 12 mmol)을 각각의 바이알에 첨가하였다. 바이알들을 캄글래스 반응 블록 상에 놓고, 16시간 동안 100℃로 가열하였다. 그 시간 후에, 반응 혼합물들을 합하고, 셀라이트 위로 여과시키고, 농축시켰다. 조 잔류물을 플래시 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 베이지색 고체(7.07 g, 80% 수율)를 산출하였다. 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제 후에 베이지색 고체로서 유리 페놀을 단리하였다(6.50 g, 98% 수율).

[0123] 합성예 SE7: 페놀-11

[0124] 2-(2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸-2-일)-6-((4-헥실페닐)아미노)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀

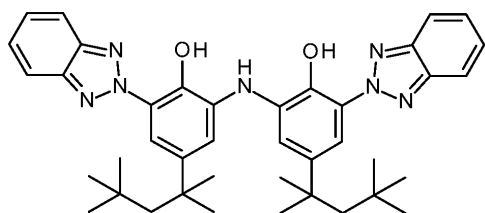


[0125]

[0126] 교반 바를 구비한 3개의 화염 건조된 바이알 내로 합성에 SE1에서 제조된 에테르 1(1.66 g, 4 mmol), 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0)(73.3 mg, 0.08 mmol), XPhos 리간드(95.3 mg, 0.2 mmol), 소듐 t-부톡사이드(538 mg, 5.6 mmol), 및 4-헥실아닐린(1 mL, 5.6 mmol)을 넣었다. 바이알에 셉타 캡을 장착하고, 소기하고, N₂로 재충전하였다. 다이옥산(20 mL)을 첨가하고, 반응물을 16시간 동안 130℃로 가열하였다. 그 시간 후에, 혼합물들을 실온으로 냉각시키고, 합하고, EtOAc로 희석시키고, 셀라이트 위로 여과시켰다. 잔류물을 AFC를 통해 정제하였다. 베이지색 고체를 분리하였다(3.88 g, 74% 수율). 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 황색 고체로서 유리 페놀을 산출하였다(4.67 g, 96% 수율).

[0127] 합성예 SE8: 페놀-13

[0128] 6,6'-(아잔다이일비스(2-(2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)



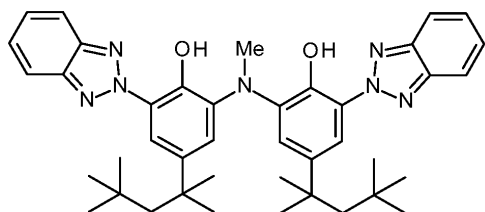
[0129]

[0130] 파트 A. 교반 바가 장착된 오븐-건조된 슈링크 플라스크에 4Å 분자체, 소듐 t-부톡사이드(23.37 mmol, 2.25 g), Pd₂(dba)₃(0.33 mmol, 306 mg), XPhos(0.83 mmol, 398 mg) 및 합성예 SE1에서 제조된 에테르 1(16.69 mmol, 6.95 g)을 첨가하였다. 이어서, 플라스크를 소기하고, N₂(3x)로 플러싱하고, 다이옥산 중 암모니아(0.5 M, 100 mL)를 캐놀러를 통해 첨가하였다. 슈링크 플라스크를 폐쇄하고, 16시간 동안 130℃로 가열하였다. 그 시간 후에, 반응 혼합물을 EtOAc로 희석시키고, 여과하고, 농축시켰다. 조 오일을 플래시 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하여 베이지색 고체를 산출하였다.

[0131] 파트 B. 파트 A의 생성물을 다이클로로메탄(150 mL) 중에 용해시키고, N₂ 하에서 교반하면서 -78℃로 냉각시켰다. 삼브롬화소(17.10 mmol, 1.6 mL)를 적가하고, 반응 혼합물을 실온으로 서서히 가온되게 하였다. 반응이 완료되었을 때(TLC에 의한 분석), 물을 적가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리하고, 수성 층을 DCM(2x)으로 추출하였다. 합한 유기 층을 포화 수성 NaHCO₃ 및 염수로 세척하고, 건조시키고(Na₂SO₄ 또는 MgSO₄), 여과하고, 농축시켰다. 잔류물을 뜨거운 아세톤으로부터 재결정화하여 황색 결정질 고체(3.38 g, 에테르 1로부터의 61% 수율)를 산출하였다.

[0132] 합성예 SE9: 페놀-14

[0133] 6,6'-(메틸아잔다이일)비스(2-(2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)



[0134]

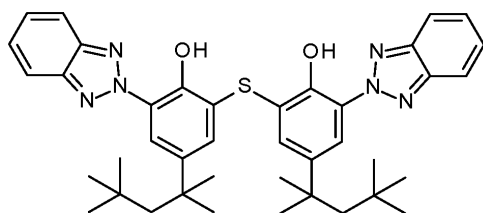
[0135] 파트 A. 합성예 SE6, 파트 A로부터의 반응 생성물(12.79 mmol, 8.8 g)을 다이메틸포름아미드(120 mL) 중에 용

해시키고, 이것에, 실온에서 N_2 의 스트림 하에서 수소화나트륨(14.07 mmol, 0.56 g)을 첨가하였다. 혼합물을 10분 교반하고, 이어서 요오도메탄(14.07 mmol, 0.88 mL)을 첨가하고, 추가 2시간 동안 교반을 계속하였다. 반응물을 포화 수성 염화암모늄으로 키텡하고, EtOAc(3X)로 추출하였다. 합한 유기 층을 물 및 이어서 염수로 세척하고, Na_2SO_4 로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 추가의 정제는 수행하지 않았다.

[0136] 파트 B. 파트 B의 생성물을 다이클로로메탄(150 mL) 중에 용해시키고, N_2 하에서 교반하면서 $-78^\circ C$ 로 냉각시켰다. 삼브롬화붕소(17.10 mmol, 1.6 mL)를 적가하고, 반응 혼합물을 실온으로 서서히 가온되게 하였다. 반응이 완료되었을 때(TLC에 의한 분석), 물을 적가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리하고, 수성 층을 DCM(2x)으로 추출하였다. 합한 유기 층을 포화 수성 $NaHCO_3$ 및 염수로 세척하고, 건조시키고(Na_2SO_4 또는 $MgSO_4$), 여과하고, 농축시켰다. 잔류물을 뜨거운 아세톤으로부터 재결정화하여 황색 결정질 고체(6.74 g, 에테르 1로부터의 60% 수율)를 산출하였다.

[0137] 합성예 SE10: 페놀-15

[0138] 6,6'-티오비스(2-(2H-벤조[d][1,2,3]트리아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)

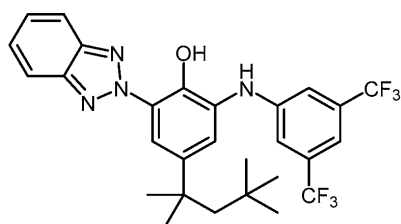


[0139]

[0140] 교반 바를 구비한 화염 건조된 바이알에 3-브로모-2-메톡시-5-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페닐)-2H-1,2,3-벤조트리아졸(0.416 g, 1 mmol), 포타슘 티오아세테이트(0.057 g, 0.5 mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0)(0.023 g, 0.025 mmol), 1,1'-비스(다이페닐포스포노)페로센(0.028 g, 0.05 mmol) 및 인산칼륨(0.127 g, 0.6 mmol)을 넣었다. 이어서, 바이알을 소기하고, N_2 (3x)로 플라싱하고, 톨루엔(0.5 mL) 및 아세톤(0.25 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 $130^\circ C$ 에서 72시간 동안 교반하였다. 그 시간 후에, 혼합물을 냉각시키고, 여과하고, 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하여, 백색 고체(0.240 g, 68% 수율)로서 5를 얻었다. 실시예 10, 파트 B로부터의 절차에 따라, 백색 고체(0.230 g, 99% 수율)로서 생성물을 얻었다.

[0141] 합성예 SE11: 페놀 17

[0142] 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-6-((3,5-비스(트라이플루오로메틸)페닐)아미노)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀

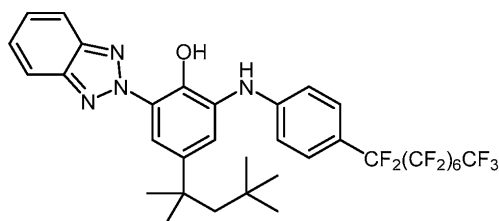


[0143]

[0144] 교반 바를 구비한 250 mL 슈링크 플라스크 내로 SE2로부터의 에테르-1(20.0 g, 48.03 mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0)(1.04 g, 1.14 mmol), XPhos 리간드(1.35 g, 2.75 mmol), 소듐 t-부톡사이드(7.63 g, 79.4 mmol), 및 3,5-비스(트라이플루오로메틸)아닐린(8 mL, 51.36 mmol)을 넣었다. 슈링크 플라스크를 소기하고, N_2 로 재충전하였다. 다이옥산(200 mL)을 첨가하고, 반응물을 16시간 동안 $130^\circ C$ 로 가열하였다. 그 시간 후에, 혼합물을 실온으로 냉각시키고, EtOAc로 희석시키고, 셀라이트 위로 여과시키고, 농축시켰다. 잔류물을 AFC를 통해 정제하였다. 갈색 고체를 단리하였다(26.8 g, 98% 수율). 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 황색 고체로서 유리 페놀을 산출하였다(21.3 g, 82% 수율).

[0145] 합성예 SE12: 페놀 18

[0146] 2-(2H- 트라이아졸-2-일)-6-((4-(퍼플루오로옥틸)페닐)아미노)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀

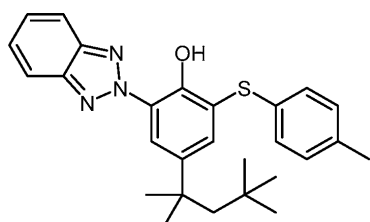


[0147]

[0148] 각각 교반 바를 구비한 2개의 화염 건조된 40 드램 바이알 내로 SE8, 파트 A로부터의 아닐린 부산물(3-(2H-벤조[d][1,2,3]트라이아졸-2-일)-2-메톡시-5-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)아닐린)(1.162 g, 3.30 mmol), 1-브로모-4-(헵타데카플루오로옥틸)벤젠(2.0 g, 3.30 mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0)(60.4 mg, 0.066 mmol), XPhos 리간드(80 mg, 0.163 mmol), 및 소듐 t-부톡사이드(444 mg, 4.62 mmol)를 넣었다. 각각의 바이알에 셉타 캡을 장착하고, 소기하고, N₂로 재충전하였다. 다이옥산(20 mL)을 각각의 바이알에 첨가하고, 바이알들을 캄글래스 반응 블록 상에 놓고, 16시간 동안 130℃로 가열하였다. 그 시간 후에, 혼합물들을 실온으로 냉각시키고, EtOAc로 희석시키고, 합하고, 셀라이트 위로 여과시키고, 농축시켰다. 잔류물을 AFC를 통해 정제하였다. 갈색 고체를 단리하였다(4.41 g, 79% 수율). 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 황색 고체로서 유리 페놀을 산출하였다(3.41 g, 79% 수율).

[0149] 합성예 SE13: 페놀 19

[0150] 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-6-(p-톨릴티오)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀 벤조트라이아졸

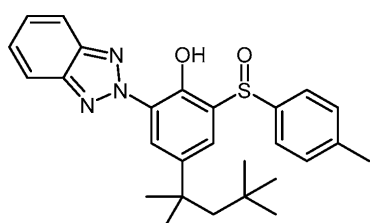


[0151]

[0152] 교반 바를 구비한 화염 건조된 바이알 내로 2-(2H-벤조[1,2,3]트라이아졸-2-일)-6-브로모-4-(2,4-다이메틸펜탄-2-일)페놀(2.88 g, 6.92mmol), 트리스(다이벤질리텐아세톤)다이팔라듐(0)(0.317 g, 0.346 mmol), 1,1'비스(다이페닐포스피노)페로센(0.383 g, 0.692 mmol), 인산칼륨(1.76 g, 8.30 mmol), 및 4-메틸벤젠티올 톨루엔(1.031 g, 8.30 mmol)을 넣었다. 바이알에 셉타 캡을 장착하고, 소기하고, N₂로 재충전하였다. 톨루엔(14 mL)을 첨가하고, 반응물을 16시간 동안 110℃로 가열하였다. 그 시간 후에, 혼합물들을 실온으로 냉각시키고, 합하고, EtOAc로 희석시키고, 셀라이트 위로 여과시켰다. 잔류물을 AFC를 통해 정제하였다. 베이지색 고체를 단리하였다(3.09 g, 97% 수율). 파트 B(일반적 반응 도식 I)에 따라, 아이보리색 고체로서 유리 페놀을 산출하였다(2.70 g, 90% 수율).

[0153] 합성예 SE14: 페놀 20

[0154] 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-6-(p-톨릴설피닐)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀



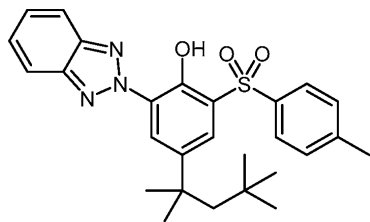
[0155]

[0156] 하기는 문헌 절차(문헌[Org Lett. 2003, 5, 235])로부터 변형된 것이다. SE13으로부터의 아릴 설파이드(1.2 g, 2.69 mmol)를 교반 바를 구비한 바이알에 첨가하였다. 에탄올(7 mL) 및 과산화수소(30%, 1.5 mL)를 첨가하고, N₂를 수분 동안 혼합물을 통해 버블링하였다. 스칸듐 트라이플레이트(0.265 g, 0.539 mmol)를 첨가하고, 혼합물을 실온에서 하룻밤 교반되게 하였다. 그 시간 후에, 반응물을 H₂O(2 mL)로 켄칭하고, 여과하였다. 여

과액을 AFC로 정제하고, 백색 고체를 얻었다(0.764 g, 61% 수율). 모액으로부터 추가 0.167 g의 재결정화된 생성물을 얻어서 총 0.931 g(75% 수율)의 생성물이 되었다.

[0157] 합성예 SE15: 페놀 21

[0158] 2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-6-토실-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀

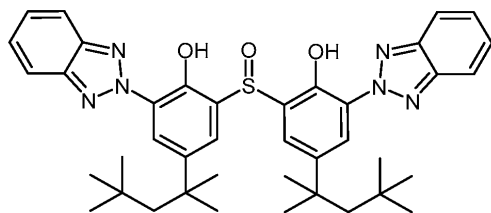


[0159]

[0160] SE13으로부터의 아릴 설파이드(1.5 g, 3.366 mmol)를 교반 바를 구비한 바이알 내의 다이클로로메탄(17 mL) 중에 용해시켰다. m-클로로퍼옥시벤조산, 50 중량%(2.56 g, 7.40 mmol)를 첨가하고, TLC에 의해 완료될 때까지 반응물을 교반하였다. 이어서, 반응물을 포화 수성 NaHCO₃로 켄칭하고, 유기 층을 분리하고, 건조시키고(Na₂SO₄), 여과하고, 농축시켰다. 이것을 EtOAc로 세척하고 여과함으로써 정제하였다. 백색 고체를 얻었다(1.34 g, 83% 수율).

[0161] 합성예 SE16: 페놀 22

[0162] 6,6'-티오비스(2-(2H-벤조[d][1,2,3]트라이아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)

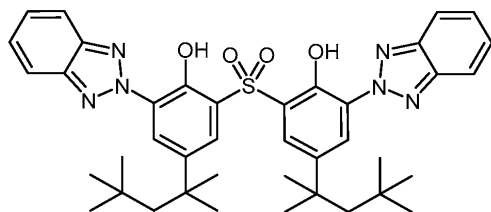


[0163]

[0164] SE10으로부터의 6,6'-티오비스(2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)을 문헌 절차(문헌[Org Lett, 1999, 1, 189])를 사용하여 산화하였다. 6,6'-티오비스(2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)(7.39 mmol, 5.0 g)을 스칸듐 트라이플레이트(0.74 mmol, 364 mg) 및 과산화 수소·요소 부가물(8.5 mmol, 820 mg)과 함께 에탄올(5 mL) 중에 용해시켰다. 반응물을 80°C에서 하룻밤 교반하고, 백색 침전물을 여과하고, 물 및 에탄올로 세척하였다. 설포사이드:설포의 2:1 혼합물을 분리하였다(4.18 g, 81% 수율).

[0165] 합성예 SE17: 페놀 23

[0166] 6,6'-설포닐비스(2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)

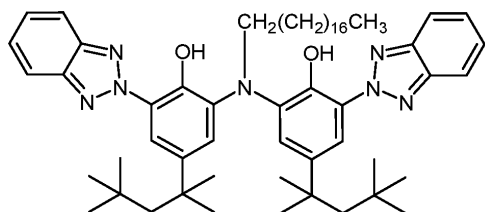


[0167]

[0168] 6,6'-설포닐비스(2-(2H-벤조트라이아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)을 실시예 24와 유사한 방식으로 합성하였다. SE10으로부터의 아릴 설파이드(4.5 g, 6.6 mmol)를 교반 바를 구비한 플라스크 내의 다이클로로메탄(33 mL) 중에 용해시켰다. m-클로로퍼옥시벤조산, 50 중량%(7.40 mmol, 5.05 g)를 첨가하고, TLC에 의해 완료될 때까지 반응물을 교반하였다. 이어서, 반응물을 포화 수성 NaHCO₃로 켄칭하고, 유기 층을 분리하고, 건조시키고(Na₂SO₄), 여과하고, 농축시켰다. 이것을 EtOAc로 세척하고 여과함으로써 정제하였다. 백색 고체를 얻었다(2.9 g, 62% 수율).

[0169] 합성에 SE18: 페놀 24

[0170] 6,6'-(옥타데실아잔다이일)비스(2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4-(2,4,4-트라이메틸펜탄-2-일)페놀)



[0171]

[0172] 파트 A. SE8의 파트 A로부터의 반응 생성물(4.0 g, 5.81 mmol)을 다이메틸포름아미드(60 mL) 중에 용해시키고, 이것에, 실온에서 N₂의 스트림 하에서 수소화나트륨(6.40 mmol, 256 mg)을 첨가하였다. 혼합물을 10분 교반하고, 이어서 1-요오도옥타데칸(6.40 mmol, 2.43 g)을 첨가하고, 추가 2시간 동안 교반을 계속하였다. 반응물을 포화 수성 염화암모늄으로 켄칭하고, EtOAc(3X)로 추출하였다. 합한 유기 층을 물 및 이어서 염수로 세척하고, Na₂SO₄로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 추가의 정제는 수행하지 않았다.

[0173] 파트 B. 파트 A의 생성물을 다이클로로메탄(40 mL) 중에 용해시키고, N₂ 하에서 교반하면서 -78℃의 온도로 냉각시켰다. 삼브롬화붕소(12.20 mmol, 1.2 mL)를 적가하고, 반응 혼합물을 실온으로 서서히 가온되게 하였다. 반응이 완료되었을 때(TLC에 의한 분석), 물을 적가하고, 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 유기 층을 분리하고, 수성 층을 DCM(2x)으로 추출하였다. 합한 유기 층을 포화 수성 NaHCO₃ 및 염수로 세척하고, 건조시키고(Na₂SO₄ 또는 MgSO₄), 여과하고, 농축시켜 점성 오일(5.16 g, 97% 수율)을 산출하였다.

[0174] 페놀레이트 염의 일반적 합성

[0175] 하기에 기재된 합성 경로들 중 하나를 사용하여, 전술된 페놀을 사용하여 페놀레이트 염을 제조하였다. 염을 제조하는 데 사용된 시약은 표 A 및 표 B에 제시되어 있고, 형성된 페놀레이트 염은 하기 표 1에 요약되어 있다.

[0176] 합성 절차

[0177] 알콕사이드 경로

[0178] 페놀성 출발 물질을 자석 교반 바, 응축기 및 첨가 깔때기를 구비한 2구 RBF 내의 10 내지 40% THF에 첨가한다. 용액을 교반하고, 질소 하에서 페놀성 출발 물질 전부가 용해될 때까지 가열 환류한다. 화학량론적 양의 금속 알콕사이드 스톡(stock) 용액을 질소 하에서 첨가 깔때기로부터 RBF에 적가한다. 용액을 1 내지 36시간 환류시킨다. 용액을 감압으로 스트립핑하고, 회수된 분말을 진공 하에서 건조시킨다.

[0179] 수소화물 경로

[0180] 무수 메탄올을 자석 교반 바, 환류 응축기, 질소 유입구, 및 마감달린 포트를 구비한 건조 3구 RBF에 첨가한다. 금속 수소화물을 RBF에 첨가하고, 질소 하에서 30분 동안 환류시킨다. 사용되는 수소화물의 양은 사용되는 페놀에 대하여 1 내지 5% 화학량론적 과량으로 첨가되고, 사용되는 페놀의 양은 전형적으로 10 내지 50% 고형물이다. 30분 후, 반응물을 실온으로 냉각되게 하고, 화학량론적 양의 페놀을 제3 포트의 마개를 열고 스페큘러로 일부씩 페놀을 첨가함으로써 반응물에 첨가한다. 반응 혼합물에 마개를 닫고, 질소 하에서 24시간 동안 교반하고, 이 시점에서 반응 혼합물을 진공 여과하고, 진공 하에서 건조시킨다. 본 발명자들은 또한 화학량론적 양 미만의 양이온이 사용되는 아화학량론적(hypostoichiometric) 화합물 및 화학량론적 과량의 양이온이 사용되는 초화학량론적(hyperstoichiometric) 양을 제조하였다.

[0181] 금속 경로

[0182] 0 산화 상태의 금속을 하나의 플라스크 내에서 알코올과 함께 교반하였으며, 한편 페놀을 별도의 플라스크 내에서 적절한 유기 용매 중에서 교반하였다. 전형적인 용매는 톨루엔이었다. 일단 금속이 알코올에 의해 완전히 분해되었으면, 용액들을 하나의 플라스크 내로 배합하였다. 생성된 침전물을 진공 여과하고, 메탄올로 세척하고, 진공 하에서 건조시켰다.

[0183] 대안적인 경로

[0184] 이러한 복합체를 제조하기 위한 다른 대안적인 경로가 고려될 수 있다. 이러한 경로는 페놀을 유기금속 물질, 예컨대 부틸 리튬과 반응시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0185] 재료

[0186] 하기는 페놀레이트 염을 제조하기 위해 사용된 구매가능한 재료 및 시약의 표이다.

[0187] [표 B]

페놀레이트 염을 제조하는 데 사용된 시약의 목록

재료	공급처	공급 형태
CaH ₂	엘피 바이오메디칼즈(MP Biomedicals)	분말
Mg(OCH ₃) ₂	시그마-알드리치	분말
Ca(OCH ₃) ₂	시그마-알드리치	분말
Li(OCH ₃)	시그마-알드리치	메탄올 중 2.2 M
Na(OCH ₂ CH ₃)	알파-에이사	에탄올 중 21% w/v
K(OCH ₃)	시그마-알드리치	메탄올 중 25%
테트라에틸 오르토티타네이트	티씨아이 아메리카	액체
Co(II) (OCH ₂ CH ₂ OCH ₃) ₂	알파-에이사	메톡시에탄올 중 5% w/v
Ca 금속, 과립	알파-에이사	과립
메톡시에탄올	알파-에이사	액체

[0188]

[0189] [표 C]

페놀레이트 염을 제조하는 데 사용된 페놀의 목록

페놀	상표명	공급처
페놀-1	티누빈 P	바스프
페놀-2	----	시그마-알드리치
페놀-3	-----	합성예 SE3
페놀-4	티누빈 327	바스프
페놀-5	----	합성예 SE2
페놀-6	-----	합성예 SE3
페놀-7	----	합성예 SE4
페놀-8	----	합성예 SE5
페놀-9	----	합성예 SE6
페놀-10	티누빈 234	바스프
페놀-11	----	합성예 SE7
페놀-12	티누빈 360	바스프
페놀-13	----	합성예 SE8
페놀-14	----	합성예 SE9
페놀-15	----	합성예 SE10
페놀-16	CGL 136	CIBA
페놀-17	----	합성예 SE11
페놀-18	----	합성예 SE12
페놀-19	----	합성예 SE13
페놀-20	----	합성예 SE14
페놀-21	----	합성예 SE15
페놀-22	----	합성예 SE16
페놀-23	----	합성예 SE17
페놀-24	----	합성예 SE18

[0190]

[0191] [표 1]

금속 염

재료	페놀레이트	양이온
복합체-1	페놀-1	Na
복합체-2	페놀-1	K
복합체-3	페놀-2	Na
복합체-4	페놀-3	K
복합체-5	페놀-4	Na
복합체-6	페놀-5	Na
복합체-7	페놀-6	Na
복합체-8	페놀-7	Na
복합체-9	페놀-8	Na
복합체-10	페놀-9	Na
복합체-11	페놀-10	Na
복합체-12	페놀-10	K
복합체-13	페놀-11	Na
복합체-14	페놀-12	Li
복합체-15	페놀-12	Na
복합체-16	페놀-12	Mg
복합체-17 ^a	페놀-12	Ca
복합체-18 ^b	페놀-12	Ca
복합체-19	페놀-12	Co
복합체-20 ^c	페놀-12	Ca
복합체-21	페놀-12	K
복합체-22	페놀-13	Ca
복합체-23	페놀-13	Na
복합체-24	페놀-14	Ca
복합체-25	페놀-14	Na
복합체-26	페놀-15	Ca
복합체-27	페놀-15	Na
복합체-28	페놀-16	Na
복합체-29	페놀-17	Na
복합체-30	페놀-18	Na
복합체-31	페놀-19	Na
복합체-32	페놀-20	Na
복합체-33	페놀-21	Na
복합체-34	페놀-22	Ca
복합체-35	페놀-22	Na
복합체-36	페놀-23	Ca
복합체-37	페놀-23	Na
복합체-38 ^c	페놀-23	Ca
복합체-39	페놀-24	Ca

^a 수소화물 경로에 의한 합성; ^b 알콕사이드 경로에 의한 합성; ^c 금속 경로에 의한 합성

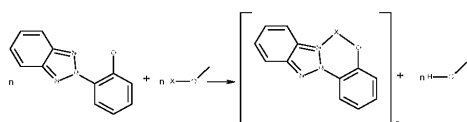
[0192]

[0193]

전산 데이터

[0194]

전술된 바와 같이, 이들 염 화합물의 예기치 않은 특징은 이들이 1개, 2개, 3개, 또는 그 이상의 페놀레이트로 구성된 다금속 중심 복합체를 형성한다는 것이다. 본 발명자들은 이러한 화합물을 거대분자 염 조성물로 지칭한다. 간소함을 위하여, 거대분자 염 조성물은 표준 거대분자 명명법을 사용하여 단량체, 이량체, 삼량체 등으로 지칭된다. 이러한 특징을 입증하기 위하여, 반응열, ΔH_{rxn} 을 하기 일반화된 반응 도식을 사용하여 몇몇 모델 화합물에 대해 계산하였다:



[0195]

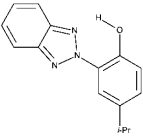
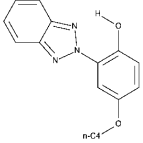
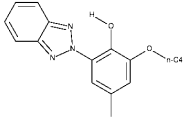
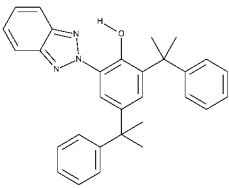
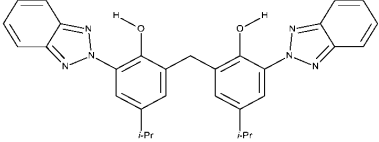
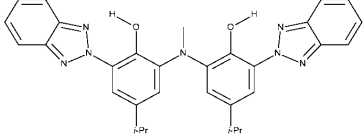
[0196]

먼저 B3LYP 밀도 함수 및 MIDI! 기저계(basis set)를 사용하여 구조를 최적화한 후, 주파수 계산을 수행하여 이 구조가 국소 최저치(local minima)임을 검증함으로써 반응열을 계산하였다. B3LYP 밀도 함수 및 6-31G(d,p) 기저계를 사용하여 최적화함으로써 기하학적 형태를 추가로 정밀화하였다. 반응열을 B3LYP/6-31G(d,p) 전자 에너지로부터 계산하였다. 기록된 반응열을 금속 중심의 수에 대해 정규화하였다. 모든 계산은 NWChem 6.5를 사용하여 실시하였다(문헌[M. Valiev, E.J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T.P. Straatsma, H.J.J. van Dam,

D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T.L. Windus, W.A. de Jong, "NWChem: a comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations" Comput. Phys. Commun. 181, 1477, 2010)). 결과가 표 2에 기록되어 있다.

[0197]

[표 2]

계산된 반응열 (단위: kcal/mol)		ΔH_{rxn}			
모델 화합물	금속	단량체	이량체	삼량체	사량체
	Na	23.6	47.6	51.3	51.5
	K	23.1	43.2	48.5	47.4
	Na	24.3	46.8	52.5	49.7
	Na	25.0	54.9	58.2	55.5
	Na	31.9	55.4	45.3	
	K	33.0	51.1	45.8	
	Na	36.3	47.7	51.3	
	Ca	15.9	56.6	59.2	
	Ca	19.0	53.1	56.7	

[0198]

[0199]

NMR 데이터

[0200]

샘플 제조:

[0201]

이 연구에 사용된 중수소화 용매는 테트라하이드로푸란(THF) 또는 벤젠이었다. 용매는 모(parent) 페놀 및 금속 복합체 둘 모두의 용해도에 기초하여 선택하였다. 추가적으로, 용매는 복합체 내의 리간드를 대체함으로써 결합을 방해해서는 안 된다. 제조된 샘플의 농도는 용질 농도가 선택된 중수소화 용매의 점도에 대해 무시할 만한 영향을 갖도록 낮게 유지하였다. 중수소화 용매의 점도가 낮다면(대부분의 유기 용매), 샘플을 5 mm NMR 튜브라기보다는 오히려 3 mm NMR 튜브 내에서 제조하여 튜브 내에서의 전환을 제거하였다.

[0202]

측정 및 데이터 처리:

[0203]

확산 측정을 브루커 500 MHz 또는 브루커 600 MHz NMR 분광계 상에서 수행하였다. 중수소화수 샘플을 사용하여 구배를 적합하게 보정하였다. 표준 브루커 2D-DOSY 시퀀스 1edbgp2s를 사용하였다. 비중합 샘플의 경우, $\Delta = 75$ ms 및 $\delta = 3$ ms의 디폴트 설정치이면 충분하다. 복합체 또는 응집체의 크기가 1 nm 초과인 반경을 가질 것으로 예측되는 경우, 증가분 Δ 가 필요할 수 있다. DOSY 펄스 시퀀스의 설명에 대해서는, 문헌[Antalek, B., *Concepts in Magnetic Resonance*, 14(4), 225-258 (2002)]을 참조한다.

- [0204] 데이터는 브루커 탑 스피ن(Top Spin) 소프트웨어를 사용하여 처리하였다. 이것은 관심 화합물과 잔류 단량체 또는 샘플 내의 다른 불순물 사이에 스펙트럼 중첩이 없는 경우에 가장 적합하다. 각각의 데이터 포인트에 대한 단일 성분과의 지수적 피팅(exponential fit)의 선택은 매우 양호하게 수행되었다. 물 또는 주요 중수소화 용매의 확산 계수는, 순수(neat) 중수소화 용매와 대비하여 용액의 큰 점도 변화가 없었음을 보장하기 위하여 샘플별로 내부 대조군으로서 사용될 수 있다. 분석물의 확산 계수는 m^2/s 단위로 측정된다.
- [0205] 출발 물질 및 페놀레이트 복합체의 확산 스펙트럼은 확산 계수의 차이를 용이하게 시각화하기 위하여 오버레이될 수 있다.
- [0206] 복합체들 중 다수에 대한 양성자 스펙트럼은 출발 물질과 매우 상이하다. 첫 번째 차이는 약 12 ppm에서 출발 물질에서 관찰된 OH 양성자의 소멸이었다.
- [0207] 또한, 다수의 공명들의 분열(splitting)이 양성자 스펙트럼에서 관찰된다. 예를 들어, 아이소-C8 기 상의 2개의 t-부틸 기는, 출발 물질에서는 피크가 약 0.78 ppm에 있는 단일 공명이다. 반응하여 금속 복합체를 형성할 때, 이러한 공명은 종종 분열된 것으로 관찰된다. 이 실시예(도 1에 나타냄)에서, 공명은 6개의 별개의 좁은 피크들로 분열된다. 이는 상이한 분자들 상의 상이한 t-부틸 기들이 별개의 자기적 환경을 겪은 결과이다. 교환 NMR 실험을 수행하였지만, 복합체에서의 다수의 t-부틸 공명들 사이의 화학적 변화는 NOESY 실험을 사용하여 관찰되지 않았다.
- [0208] 경험적 관계를 사용하여 응집 수를 계산하였다. 확산 계수를 로그-로그 도표 상에 분자량에 대하여 도표로 나타낸다. 몇몇 참고문헌에 따르면, 분자들이 유사한 프랙탈 지수를 갖는 경우 선형 관계가 있어야 한다(문헌 [Augé, S. et al.; *J. Phys. Chem. B*, 113, 1914-1918, (2009)], 문헌[Neufeld, R., Stalke, D.; *Chem. Sci.*, DOI:10.1039/c5sc00670h, (2015)]).
- [0209] 분자량의 로그를 벤젠 및 THF 중에서의 확산 계수의 로그에 관련시키는 경험식에서의 선형 회귀 결과:
- [0210] 벤젠 중에서:
- [0211] $\text{Log } M = -(1/0.73825) * (\text{Log } D + 6.99798)$
- [0212] THF 중에서:
- [0213] $\text{Log } M = -(1/0.66235) * (\text{Log } D + 7.11205).$
- [0214] 이들 관계를 사용하여, 형성된 페놀레이트 복합체의 분자량을 추정한다. 결과는 표 3에 기록되어 있다.

[0215] [표 3]

확산 계수 및 추정된 복합체 크기			
구조	용매	log D	추정된 크기
페놀 1	THF	-8.698	1
복합체 1	THF	-8.936	3
복합체 2	THF	-8.978	3
페놀 2	THF	-8.743	1
복합체 3	THF	-8.916	2
페놀 3	THF	-8.764	1
복합체 4	THF	-9.016	3
페놀 4	THF	-8.847	1
복합체 5	THF	-8.913	2
페놀 5	벤젠	-8.932	1
복합체 6	벤젠	-9.194	2
페놀 7	THF	-8.88	1
복합체 8	THF	-9.14	3
페놀 8	THF	-8.92	1
복합체 9	THF	-9.06	2
페놀 9	THF	-8.80	1
복합체 10	THF	-9.18	2
페놀 10	벤젠	-9.006	1
복합체 11	벤젠	-9.101	2
복합체 12	벤젠	-9.142	2
페놀 11	THF	-8.948	1
복합체 13	THF	-9.075	2
페놀 12	벤젠	-9.098	1
복합체 14	벤젠	-9.371	3
복합체 15	벤젠	-9.293	2
복합체 17	벤젠	-9.390	3
복합체 18	벤젠	-9.389	3
복합체 19	벤젠	-9.425	3
페놀 13	벤젠	-9.087	1
복합체 23	벤젠	-9.278	2
복합체 22	벤젠	-9.476	3
페놀 14	벤젠	-9.103	1
복합체 25	벤젠	-9.297	2
페놀 15	벤젠	-9.099	1
복합체 26	벤젠	-9.357	2
복합체 27	벤젠	-9.269	2
페놀 19	THF	-8.880	1
복합체 31	THF	-9.019	2
페놀 20	THF	-8.898	1
복합체 32	THF	-9.052	2
페놀 21	THF	-8.911	1
복합체 33	THF	-9.059	2
페놀 22	벤젠	-9.098	1
복합체 34	벤젠	-9.340	2
복합체 35	벤젠	-9.378	2
페놀 23	벤젠	-9.106	1
복합체 37	벤젠	-9.288	2
복합체 38	벤젠	-9.329	2
복합체 39	벤젠	-9.319	2
페놀 24	벤젠	-9.180	1
복합체 39	벤젠	-9.367	2

[0216]

[0217]

[0218] 금속-복합체의 열 안정성

[0219] 페놀 및 페놀레이트의 열 안정성을 열중량 분석(TGA)에 의해 측정하였다. 사용된 기기는 티에이 인스트루먼트(TA Instruments)에 의해 제조된 Q500 모델이었다. 절차는 건조된 샘플을 질소 하에서 10℃/min으로 450℃의 온도로 가열하는 것이었다. 출발 온도는 약 35℃이고, 전형적인 샘플 크기는 5 mg이었다. 5%, 10%, 및 20% 중량 손실에 대한 온도는 표 4에 기록되어 있다. 일부 경우에는, 정확한 중량 손실을 기록하기 위하여, 흡수된 용매 또는 물을 추출하는 것이 필요하였다. 이는 샘플을 180℃ 이하의 온도로 가열하고, 샘플을 다시 실온으로 냉각시키고, 이어서 450℃의 온도로 재가열함으로써 달성되었다.

[0220] [표 4]

TGA에 의해 측정된 바와 같은 5, 10, 및 20% 중량 손실에 대한 샘플 온도

분자	5% 중량 손실	10% 중량 손실	20% 중량 손실
페놀-1	180	195	211
복합체 1	285	288	308
복합체 2	340	377	425
페놀 2	195	209	226
복합체 3	251	257	282
페놀 3	95	195	212
복합체 4	240	251	269
페놀 4	208	222	238
복합체 5	386	403	442
페놀 5	230	249	269
복합체 6	376	387	397
페놀 7	231	247	264
복합체 8	337	345	354
페놀 8	250	270	289
복합체 9	268	297	336
페놀 9	264	283	302
복합체 10	418	431	444
페놀 10	264	280	295
복합체 12	258	290	328
페놀 11	304	323	343
복합체 13	319	350	394
페놀 12	335	352	371
복합체 14	341	377	425
복합체 15	321	360	414
복합체 17	325	359	399
복합체 19	257	300	322
복합체 20	413	444	465
페놀 13	348	373	394
복합체 22	384	407	432
복합체 23	417	426	436
페놀 14	321	350	377
복합체 24	333	371	403
복합체 25	384	412	428
페놀 15	243	291	353
복합체 26	414	424	441
복합체 27	381	394	400
페놀 16	260	275	293
복합체 28	265	283	299
페놀 17	247	261	278
복합체 29	334	346	356
페놀 18	256	275	295
복합체 30	267	304	331
페놀 19	271	289	308
복합체 31	357	375	386
페놀 20	183	256	267
복합체 32	389	389	390
페놀 21	264	305	329
복합체 33	400	406	408
페놀 22	242	263	294
복합체 34	387	409	440
복합체 35	361	370	409
페놀 23	210	330	361
복합체 36	356	394	421
복합체 37	211	359	385
복합체 38	359	386	416
페놀 24	296	343	365
복합체 39	277	321	354

[0221]

[0222] 형광 관찰

[0223] 단계 A: 샘플의 제조

[0224] 스패츨러-팁(spatula-tip)의 페놀 또는 금속 복합체를 2 mL의 THF와 함께 청정한 바이알에 첨가하였다. 바이알을 밀봉하고, 화학물질이 완전히 용해될 때까지 바이알을 안치해 두었다.

[0225] 단계 B: 형광 결정

[0226] 바이알을 암실에서 365 nm 파장 UV 광원에 노출시키고, 시각적 관찰을 기록하였다. 데이터가 하기 표 5에 제시되어 있다.

[0227] [표 5]

형광 관찰.			
분자	형광	분자	형광
페놀 1	없음	페놀 14	없음
복합체 1	강함	복합체 24	보통 내지 강함
복합체 2	보통 내지 강함	복합체 25	보통 내지 강함 (오렌지색)
페놀 2	약함	페놀 15	없음
복합체 3	보통 내지 강함	복합체 26	강함 (녹색)
페놀 4	없음	복합체 27	강함
복합체 5	보통 (적색)	페놀 16	없음
페놀 5	없음	복합체 28	없음
복합체 6	강함	페놀 17	없음
페놀 7	없음	복합체 29	약함
복합체 8	보통 내지 강함	복합체 30	없음
페놀 8	약함	페놀 19	없음
복합체 9	보통 내지 강함	복합체 31	보통 내지 강함 (오렌지색)
페놀 9	없음	페놀 20	없음
복합체 10	강함	복합체 32	강함 (녹색)
페놀 10	없음	페놀 21	약함
복합체 11	보통 내지 강함	복합체 33	강함 (녹색)
복합체 12	보통 내지 강함	페놀 22	없음
페놀 11	약함	복합체 34	강함 (녹색)
복합체 13	보통 내지 강함	복합체 35	강함
페놀 12	없음	페놀 23	없음
복합체 14	강함	복합체 36	강함 (청색)
복합체 15	보통 내지 강함	복합체 37	강함 (청색)
복합체 16	강함	복합체 38	강함
복합체 17	보통 내지 강함	페놀 24	없음
복합체 18	보통 내지 강함	복합체 39	보통 내지 강함 (오렌지색)

[0228]

[0229] 산화방지제 연구

[0230] 단계 A - 배합된 첨가제의 제조

[0231] 샘플을 제조하기 위하여, 첨가제들 중 하나를 폴리프로필렌 내로 건식 블렌딩하였다. 농도는 하기 표 6에 명시되어 있다. 재료들을 원추형 이축 압출기 내에서 배합하였다. 압출 온도는 약 250℃ 내지 300℃의 범위였다. 압출 속도는 5 내지 7 lb/hr의 범위였다. 사용된 수지는 MF-650X(PP-1) 또는 MF-650W(PP-2)였으며, 이때 두 수지 모두 라이온텔바젤(LyondellBasell)로부터 구매하였다.

[0232] 단계 B - 산화방지 능력의 결정

[0233] ASTM D3895와 유사한 변형된 산화-유도 시간(OIT) 시험을 수행하였다. 변형된 시험에서는, 2 내지 6 mg의 샘플을 알루미늄 펜 내에 넣고, 시차 주사 열량계(DSC) 내에서 질소 하에서 190℃로 가열하였다. 이어서, 분위기를 21% 산소 및 78% 질소의 분위기로 교체하고, 발생된 열의 급작스런 증가가, 기록된 서모그램(thermogram) 상에 나타날 때까지 온도를 180℃ 내지 200℃로 유지하였다. 이어서, 유도 시간을 산소-함유 환경에 대한 노출과 열 발생의 개시 사이의 시간으로서 규정하였다. 표 6에 제시된 데이터는 3개의 샘플의 평균이다.

[0234] [표 6]

금속 복합체에 대한 OIT 데이터.

수지	첨가제	첨가제 농도	온도 (°C)	OIT (분)
PP-1			180	45.0
PP-2			180	26.5
PP-1			190	18.1
PP-1			200	6.5
PP-1	페놀 11	0.2%	200	291.1
PP-1	복합체 13	0.2%	200	342.7
PP-1	복합체 9		190	32.8
PP-2	페놀 12	0.2%	180	27.7
PP-1	복합체 21		180	53.4
PP-2	복합체 17		180	81.6
PP-2	복합체 17		180	107.7
PP-1	복합체 24	0.6%	190	151.2
PP-1	페놀 13	0.2%	190	29.9
PP-1	복합체 22	0.2%	190	187.6
PP-1	페놀 14	0.2%	190	5.05
PP-1	복합체 24	0.2%	190	62.7

[0235]

도면

도면1

