	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0101264 (43) 공개일자 2009년09월24일
(51) Int. Cl.	<i>C07C 51/367</i> (2006.01) <i>C07C 59/13</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-7015130 (22) 출원일자 2007년12월18일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2009년07월20일 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/025918 (87) 국제공개번호 WO 2008/082551 국제공개일자 2008년07월10일 (30) 우선권주장 60/876,571 2006년12월21일 미국(US)	(71) 출원인 이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니 미합중국 델라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시 마아캣트 스트리트 1007 (72) 발명자 리터, 요아킴, 씨. 미국 19810 델라웨어주 월밍턴 브로드벤트 로드 121 (74) 대리인 김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 방향족 산의 에테르의 합성 방법

(57) 요약

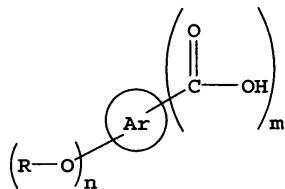
방향족 산의 에테르가 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원 및 구리에 배위되는 쉬프 염기 리간드를 함유한 반응 혼합물에서 할로겐화 방향족 산으로부터 생성된다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는, 하기 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 방향족 산의 에테르의 제조 방법:

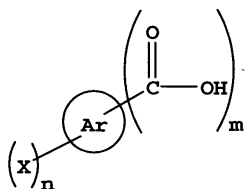
[화학식 I]



(여기서, Ar은 C₆~C₂₀ 단환식 또는 다환식 방향족 핵이며, R은 1가 유기 라디칼이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0 외의(nonzero) 값이며, n+m은 8 이하임)

(a) 하기 화학식 II:

[화학식 II]



(여기서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 개시된 것 등의 할로겐화 방향족 산을

(i) 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 또는 알코올레이트 RO⁻M⁺ (여기서, M은 Na 또는 K임)를 함유한 알코올 용매 (여기서, 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매 또는 알코올 용매는 ROH이거나 또는 ROH보다 덜 산성인 용매임);

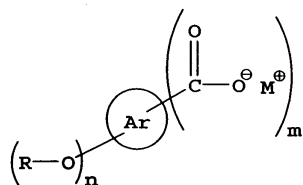
(ii) 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및

(iii) 구리에 배위되며 쉬프(Schiff) 염기를 포함하는 리간드

와 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계;

(b) 반응 혼합물을 가열하여, 하기 화학식 III:

[화학식 III]



의 구조에 의해 개시되는 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성하는 단계;

(c) 선택적으로, 화학식 III의 m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 화학식 III의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및

(d) 화학식 III의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 방향족 산의 에테르를 형성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 할로젠화 방향족 산은 2-브로모벤조산, 2,5-다이브로모벤조산, 2-브로모-5-니트로벤조산, 2-브로모-5-메틸벤조산, 2-클로로벤조산, 2,5-다이클로로벤조산, 2-클로로-3,5-다이니트로벤조산, 2-클로로-5-메틸벤조산, 2-브로모-5-메톡시벤조산, 5-브로모-2-클로로벤조산, 2,3-다이클로로벤조산, 2-클로로-4-니트로벤조산, 2,5-다이클로로테레프탈산, 2-클로로-5-니트로벤조산, 2,5-다이브로모테레프탈산, 및 2,5-다이클로로테레프탈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계 (a)에서, 할로젠화 방향족 산 당량 당 총 약 $n+m$ 내지 $n+m+1$ 의 노르말 당량의 RO^-M^+ 를 반응 혼합물에 첨가하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 구리 공급원은 Cu(I) 염, Cu(II) 염, 또는 그 혼합물을 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

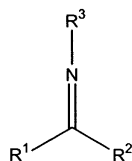
청구항 5

제4항에 있어서, 구리 공급원은 CuCl, CuBr, CuI, Cu₂SO₄, CuNO₃, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, CuSO₄, Cu(NO₃)₂, 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 리간드는 하기 화학식 IV:

[화학식 IV]

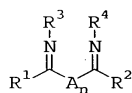


(여기서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택됨)의 구조에 의해 개시되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

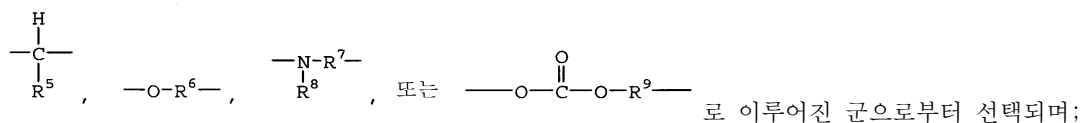
청구항 7

제1항에 있어서, 리간드는 하기 화학식 V:

[화학식 V]



(여기서, A는



R¹, R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

R^5 는 H, 치환 및 비치환 C_1-C_{16} n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 $C_6 - C_{30}$ 아릴 및 헤테로 아릴 기; 및 할로젠으로부터 선택되며;

R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 H 또는 치환 또는 비치환 C_1-C_{16} n-알킬, 아이소알킬 또는 3차 알킬 기로부터 선택되고;

n은 0 또는 1임)의 구조에 의해 개시되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, n은 0이거나, 또는 R^3 및 R^4 는 함께 2개의 질소 원자에 결합된 $CH_3-C-C-CH_3$ 부분을 형성하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 리간드는 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 및 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄으로부터 선택되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 구리 공급원을 리간드와 조합한 후 이를 반응 혼합물에 첨가하는 단계를 추가로 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 구리 공급원은 CuBr 또는 $CuBr_2$ 를 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 12

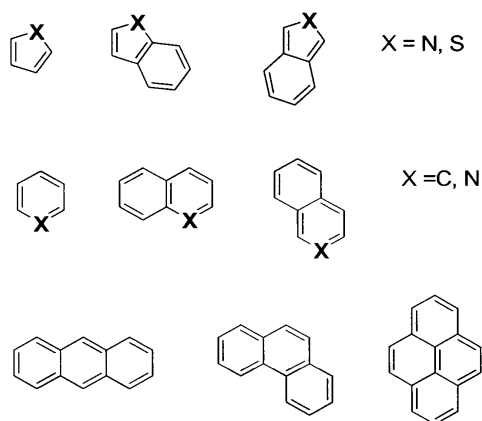
제1항에 있어서, 구리를 할로젠화 방향족 산의 물을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%의 양으로 제공하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 리간드를 구리 물 당 약 1 내지 약 2 몰 당량의 양으로 제공하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, R은 C_1-C_{12} 알킬기, 아릴기 및 하기 화학식의 구조에 의해 개시되는 기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법:



청구항 15

제14항에 있어서, R은 C₁~C₄ 알킬기 또는 페닐기를 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 알코올 용매는 ROH를 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 할로겐화 방향족 하이드록시 산은 2,5-다이브로모테레프탈산 또는 2,5-다이클로로테레프탈산을 포함하며; R은 메틸, 에틸, i-프로필, i-부틸 또는 페닐을 포함하고; 알코올 용매는 ROH를 포함하거나, 또는 ROH보다 더 산성이 아니며; 구리 공급원은 CuBr, CuBr₂ 또는 CuBr과 CuBr₂의 혼합물을 포함하고; 구리 공급원은 할로겐화 방향족 산의 물을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%의 양으로 제공되며; 리간드는 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 및 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄으로부터 선택되고; 리간드는 구리 몰 당 약 1 내지 약 2 몰 당량의 양으로 제공되는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 방향족 산의 에테르를 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 반응에 처하는 단계를 추가로 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 제조된 중합체는 피리도비스이미다졸, 피리도비스티아졸, 피리도비스옥사졸, 벤조비스이미다졸, 벤조비스티아졸, 및 벤조비스옥사졸 부분으로 이루어진 군의 적어도 하나의 구성원을 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 제조된 중합체는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 중합체를 포함하는, 방향족 산의 에테르의 제조 방법.

명세서

<1> 본 출원은 모든 목적을 위하여 본 출원의 일부로서 전체적으로 포함된, 2006년 12월 21일자로 출원된 미국 가출원 제60/876,571호의 이익을 주장한다.

기술분야

<2> 본 발명은 중간체로서의 용도 또는 중합체 제조를 위한 단량체로서의 용도와 같은 다양한 목적에 유익한 하이드록시 방향족 산의 에테르의 제조에 관한 것이다.

배경기술

<3> 방향족 산의 에테르는 의약품 및 작물 보호에서 활성인 화합물을 비롯한 많은 유익한 물질의 제조에서 중간체 및 첨가제로서 유용하며, 또한 고성능 강성 로드(rod) 중합체, 예를 들어, 전자 응용을 위한 선형 강성 올리고안트라닐아미드 (문헌[Wu et al, Organic Letters (2004), 6(2), 229-232]) 및 폴리피리도비스이미다졸 등(예를 들어, 문헌[Beers et al, High-Performance Fibres (2000), 93-155] 참고)의 생성에서 단량체로서 유용하다.

<4> 2,5-다이알콕시- 및 2,5-다이아렌옥시테레프탈산을 생성하는 기존의 방법은 2,5-다이하이드록시테레프탈산을 단계적으로 알킬화하여 상응하는 2,5-알콕시- 및 2,5-다이아렌옥시테레프탈산 에스테르를 형성하고 이어서 에스테르를 산으로 탈알킬화하는 것을 포함한다. n-하이드록시 방향족 산은 염기성 조건 하에서 하이드록시 방향족 산을 n-알킬 설페이트와 접촉시켜 n-알콕시 방향족 산으로 전환될 수 있다. 그러한 전환 반응을 실행하는 한 가지 적합한 방법은 오스트리아 특허 제265,244호에 개시된 바와 같다. 수율이 중간 정도의 수율 내지 낮은 수율이며, 생산성이 낮고 2단계 방법이 필요하다.

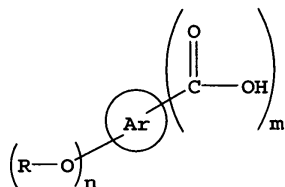
<5> 따라서, 방향족 산의 에테르가 경제적으로 그리고 소규모 및 대규모 작업에서, 그리고 배치(batch) 및 연속 작업에서 고수율과 고생산성으로 생성될 수 있는 방법에 대한 필요성이 남아있다.

<6> 개요

<7> 본 명세서에 개시된 발명은 방향족 산의 에테르의 제조 방법, 그러한 에테르가 전환되어질 수 있는 생성물의 제조 방법, 그러한 방법의 사용, 및 그러한 방법에 의해 얻어지는 그리고 얻어질 수 있는 생성물을 포함한다.

<8> 본 발명의 방법의 일 실시 형태는 하기 화학식 I:

화학식 I

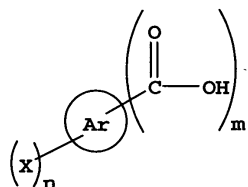


<9>

<10> (여기서, Ar은 C₆~C₂₀ 단환식 또는 다환식 방향족 핵이며, R은 1가 유기 라디칼이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0 외의(nonzero) 값이며, n+m은 8 이하임)의 구조에 의해 개시되는 방향족 산의 에테르를 제조하는 방법을 제공하며, 본 방법은

<11> (a) 하기 화학식 II:

화학식 II



<12>

<13> (여기서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 개시되는 것과 같은 할로겐화 방향족 산을

<14> (i) 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 또는 알코올레이트 RO⁻M⁺ (여기서, M은 Na 또는 K임)를 함유한 알코올 용매 (여기서, 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매 또는 알코올 용매는 ROH이거나 또는 ROH보다 덜 산성인 용매임);

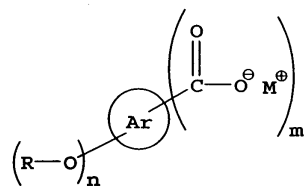
<15> (ii) 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및

<16> (iii) 구리에 배위되며 쉬프(Schiff) 염기를 포함하는 리간드

<17> 와 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계;

<18> (b) 반응 혼합물을 가열하여, 하기 화학식 III:

화학식 III



<19>

<20> 의 구조에 의해 개시되는 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성하는 단계;

<21> (c) 선택적으로, 화학식 III의 m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 화학식 III의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및

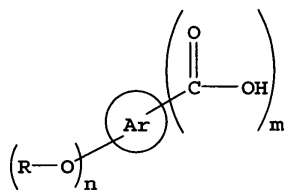
<22> (d) 화학식 III의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 방향족 산의 에테르를 형성하는 단계를 포함한다.

<23> 본 발명의 다른 실시 형태는 화학식 I의 구조에 의해 일반적으로 개시되는 방향족 산의 에테르를 제조하는 단계, 및 이어서 그렇게 생성된 에테르를 그로부터 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하기 위한 반응(다단계 반응 포함)에 처하는 단계에 의해 화합물, 단량체, 올리고머 또는 중합체를 제조하는 방법을 제공한다.

발명의 상세한 설명

<24> 본 발명은 하기 화학식 I의 구조에 의해 개시되는 방향족 산의 에테르를 제조하기 위한, 수율 및 생산성이 향상된 방법을 제공한다:

<25> [화학식 I]

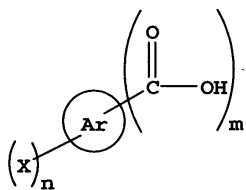


<26>

<27> 여기서, Ar은 C₆~C₂₀ 단환식 또는 다환식 방향족 핵이며, R은 1가 유기 라디칼이고, n 및 m은 각각 독립적으로 0의 값이며, n+m은 8 이하이다.

<28> 본 발명의 방법의 일 실시 형태는 (a) 하기 화학식 II:

<29> [화학식 II]



<30>

<31> (여기서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이며, Ar, n 및 m은 상기에 개시된 바와 같음)의 구조에 의해 개시되는 것과 같은 할로겐화 방향족 산을

<32> (i) 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매, 또는 알코올레이트 RO⁻M⁺ (여기서, M은 Na 또는 K임)를 함유한 알코올 용매 (여기서, 극성 양성자성 용매, 극성 비양성자성 용매 또는 알코올 용매는 ROH이거나 또는 ROH보다 덜 산성인 용매임);

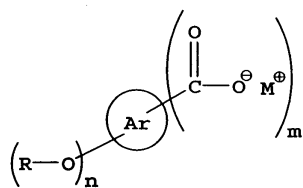
<33> (ii) 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및

<34> (iii) 구리에 배위되며 쉬프(Schiff) 염기를 포함하는 리간드

<35> 와 접촉시켜 반응 혼합물을 형성하는 단계;

<36> (b) 반응 혼합물을 가열하여, 하기 화학식 III:

<37> [화학식 III]



<38>

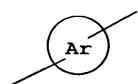
<39> 의 구조에 의해 개시되는 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성하는 단계;

<40> (c) 선택적으로, 화학식 III의 m-염기성 염이 형성된 반응 혼합물로부터 화학식 III의 m-염기성 염을 분리하는 단계; 및

<41> (d) 화학식 III의 m-염기성 염을 산과 접촉시켜 그로부터 방향족 산의 에테르를 형성하는 단계에 의해 진행된다.

<42> 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 III에서, Ar은 C₆~C₂₀ 단환식 또는 다환식 방향족 핵이며; n 및 m은 각각 독립적으로 0 외의 값이고, n+m은 8 이하이며; R은 1가 유기 라디칼이고; 화학식 II에서, 각각의 X는 독립적으로 Cl, Br 또는 I이다.

<43> 하기:



<44>

<45> 로 나타내는 라디칼은 방향족 고리 상의 또는 구조가 다환식일 경우 방향족 고리들 상의 상이한 탄소 원자로부터 n+m개의 수소를 제거하여 형성된 n+m가 C₆~C₂₀ 단환식 또는 다환식 방향족 핵이다. 라디칼 "Ar"은 치환되거나 비치환될 수 있으며; 비치환될 때 이것은 탄소와 수소만을 함유한다.

<46> 적합한 Ar 기의 일례로는 하기에 나타낸 바와 같이 페닐렌이 있으며, 여기서 n=m=1이다.



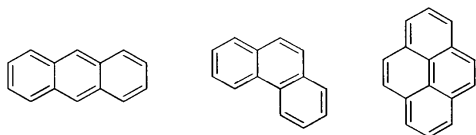
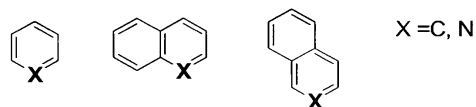
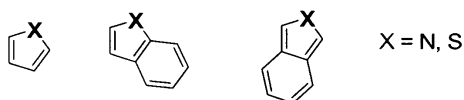
<47>

<48> 바람직한 Ar 기는 하기에 나타내어져 있으며, 여기서 n=m=2이다.



<49>

<50> 1가 라디칼 R은 1가 유기 라디칼이다. 바람직하게는, R은 C₁~C₁₂ 알킬기 또는 아릴기이다. 더욱 바람직하게는, R은 C₁~C₄ 알킬기 또는 페닐이다. 특히 적합한 R 기의 예에는 메틸, 에틸, i-프로필, i-부틸, 및 페닐이 제한 없이 포함된다. R의 몇몇 다른 비제한적인 예가 하기에 나타내어져 있다:



<51>

<52> "m-염기성 염"은, 이 용어가 본 명세서에서 사용될 때, 치환가능한 수소 원자를 가진 m개의 산 기를 각 분자 내에 함유하는 산으로부터 형성된 염이다.

<53> 본 발명의 방법에서 출발 물질로 사용될 다양한 할로젠화 방향족 산은 구매가능하다. 예를 들어, 2-브로모벤조산은 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Company)(미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수가 가능하다. 그러나, 이것은 문헌[Sasson et al, Journal of Organic Chemistry (1986), 51(15), 2880-2883]에 개시된 바와 같이 브로모메틸벤젠의 산화에 의해 합성될 수 있다. 사용될 수 있는 다른 할로젠화 방향족 산은 2,5-다이브로모벤조산, 2-브로모-5-니트로벤조산, 2-브로모-5-메틸벤조산, 2-클로로벤조산, 2,5-다이클로로벤조산, 2-클로로-3,5-다이니트로벤조산, 2-클로로-5-메틸벤조산, 2-브로모-5-메톡시벤조산, 5-브로모-2-클로로벤조산, 2,3-다이

클로로벤조산, 2-클로로-4-니트로벤조산, 2,5-다이클로로테레프탈산, 2-클로로-5-니트로벤조산, 2,5-다이브로모테레프탈산, 및 2,5-다이클로로테레프탈산을 제한 없이 포함하며, 이들 모두는 구매가능하다. 바람직하게는, 할로겐화 방향족 산은 2,5-다이브로모테레프탈산 또는 2,5-다이클로로테레프탈산이다.

<54> 본 발명의 방법에서 출발 물질로 유용한 다른 할로겐화 방향족 산은 하기 표의 좌측 열에 나타난 것들을 포함하며, 여기서 X = Cl, Br 또는 I이고, 본 발명의 방법에 의해 그로부터 생성되는 방향족 산의 상응하는 에테르는 우측 열에 나타내어져 있다:

$(\text{COOH})_m\text{-Ar-(X)}_n$ I	$(\text{COOH})_m\text{-Ar-(OR)}_n$ II

<55>

<56> 단계 (a)에서, 할로겐화 방향족 산을 극성 양성자성 또는 극성 비양성자성 용매 또는 알코올레이트 RO^-M^+ (여기서, R은 상기에서 정의된 바와 같으며, M은 Na 또는 K임)를 함유한 알코올 용매; 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원; 및 구리에 배위되는 다이아민 리간드와 접촉시킨다.

<57> 알코올은 ROH - 이것이 바람직함 - 일 수 있거나, 또는 알코올은 ROH보다 더 산성이지 않은 알코올일 수 있다. 예를 들어, 만일 R이 페닐이어서 ROH가 페놀이면, 단계 (a)에서 사용될 수 있는 덜 산성인 알코올의 한 가지 비제한적인 예로는 아이소프로판올이 있다. 적합한 알코올의 예에는 메탄올, 에탄올, i-프로판올, i-부탄올, 및 페놀이 제한 없이 포함되며, 단 알코올은 ROH 또는 ROH보다 더 산성이지 않은 알코올이다.

<58> 용매는 또한 극성 양성자성 또는 극성 비양성자성 용매 또는 양성자성 또는 극성 비양성자성 용매의 혼합물일

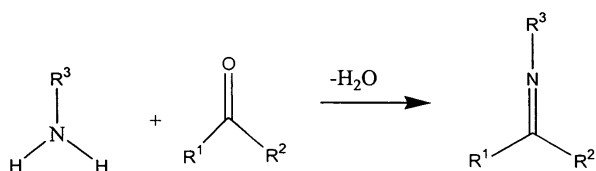
수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 극성 용매는 그 구성 분자가 0 외의 쌍극자 모멘트를 나타내는 용매이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 극성 양성자성 용매는 그 구성 분자가 O-H 또는 N-H 결합을 함유한 극성 용매이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 극성 비양성자성 용매는 그 구성 분자가 O-H 또는 N-H 결합을 함유하지 않는 극성 용매이다. 본 발명에 사용하기에 적합한 알코올 이외의 다른 극성 용매의 예에는 테트라하이드로푸란, N-메틸피롤리돈, 다이메틸포름아미드, 및 다이메틸아세트아미드가 포함된다.

<59> 단계 (a)에서, 할로젠화 방향족 산은 바람직하게는 할로젠화 방향족 산 당량 당, 총 약 $n+m$ 내지 $n+m+1$ 당량의 알코올레이트 RO^-M^+ 와 접촉된다. m -염기성 염을 형성하기 위하여 m 내지 $m+1$ 당량이 필요하며 치환 반응을 위하여 n 내지 $n+1$ 당량이 필요하다. 알코올레이트의 총량은 $m+n+1$ 을 초과하지 않는 것이 바람직하다. 환원 반응을 피하기 위하여 알코올레이트의 총량은 $m+n$ 이상인 것이 또한 바람직하다. 이와 관련하여 사용될 때 1 "당량"은 1몰의 수소 이온과 반응할 알코올레이트 RO^-M^+ 의 몰 수이며; 산의 경우, 1 당량은 수소 이온 1 몰을 공급할 산의 몰 수이다.

<60> 상기한 바와 같이, 단계 (a)에서, 할로젠화 방향족 산은 또한 구리에 배위되는 쉬프 염기 리간드의 존재 하에서 구리 (I) 또는 (II) 공급원과 접촉된다. 구리 공급원과 리간드는 반응 혼합물에 순차적으로 첨가될 수 있거나, 또는 (예를 들어, 물 또는 아세토니트릴의 용액에서) 별도로 조합되어 함께 첨가될 수 있다.

<61> 구리 공급원은 Cu(I) 염, Cu(II) 염, 또는 그 혼합물이다. 예에는 CuCl, CuBr, CuI, Cu₂SO₄, CuNO₃, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, CuSO₄, 및 Cu(NO₃)₂가 제한 없이 포함된다. 구리 공급원의 선택은 사용되는 할로젠화 방향족 산의 아이덴티티(identity)에 관련하여 행해질 수 있다. 예를 들어, 만일 출발 할로젠화 방향족 산이 브로모벤조산이면, CuCl, CuBr, CuI, Cu₂SO₄, CuNO₃, CuCl₂, CuBr₂, CuI₂, CuSO₄, 및 Cu(NO₃)₂가 유용한 선택 중에 포함될 것이다. 만일 출발 할로젠화 방향족 산이 클로로벤조산이면, CuBr, CuI, CuBr₂ 및 CuI₂가 유용한 선택 중에 포함될 것이다. CuBr 및 CuBr₂는 대부분의 시스템에 있어서 일반적으로 바람직한 선택이다. 사용된 구리의 양은 전형적으로 할로젠화 방향족 산의 몰을 기준으로 약 0.1 내지 약 5 몰%이다.

<62> 리간드는 쉬프 염기일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "쉬프 염기"는 화학식 IV의 구조에 의해 예시되는 것과 같이, 질소 원자가 아릴기 또는 알킬기에는 연결되지만 수소에는 연결되지 않은, 탄소-질소 이중 결합을 포함하는 유형의 화학적 화합물 또는 작용기를 나타낸다. 이것은 전형적으로 하기와 같은 반응 도식에 의해 생성되는, 1차 아민과 케톤 또는 알데히드의 축합 생성물이다:



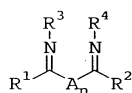
쉬프 염기

<63>

<64> 여기서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 치환 및 비치환 C₁-C₁₆ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 C₆ - C₃₀ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택된다.

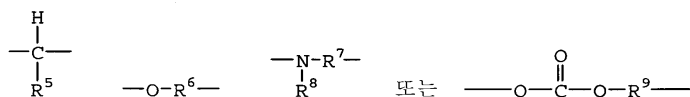
<65> 일 실시 형태에서, 본 발명에서 리간드로서 사용하기에 적합한 쉬프 염기는 하기 화학식 V에 의해 일반적으로 개시되는 것과 같은 다이이민을 포함한다:

화학식 V



<66>

<67> 여기서, A는



<68> 로 이루어진 군으로부터 선택되며,

<69> R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 치환 및 비치환 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기로부터 선택되고;

<70> R^5 는 H, 치환 및 비치환 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 및 3차 알킬 기; 및 치환 및 비치환 $\text{C}_6 - \text{C}_{30}$ 아릴 및 헤테로아릴 기; 및 할로겐으로부터 선택되며;

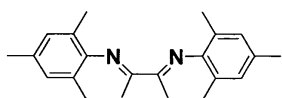
<71> R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 독립적으로 H 또는 치환 또는 비치환 $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ n-알킬, 아이소알킬 또는 3차 알킬 기로부터 선택되고;

<72> n은 0 또는 1이다.

<73> 상기에 설명된 쉬프 염기에서의 알킬 또는 아릴 기와 관련하여 사용될 때, 용어 "비치환"은 알킬 또는 아릴 기가 탄소 및 수소 이외의 원자를 전혀 포함하지 않음을 의미한다. 그러나, 치환 알킬 또는 아릴 기에서, 하나 이상의 O 또는 S 원자는, 생성된 구조가 -O-O- 또는 -S-S- 부분을 함유하지 않는다면, 그리고 탄소 원자가 하나보다 많은 헤테로원자에 결합되지 않는다면, 사슬내 또는 고리내 탄소 원자 중 임의의 하나 이상을 선택적으로 치환할 수 있다.

<74> 다른 실시 형태에서, 본 발명에서 리간드로서 사용하기에 적합한 다이이민은 (하기 화학식 VI에 의해 일반적으로 개시되는 것과 같은) N,N'-다이메시틸-2,3-다이이미노부탄을 포함한다:

화학식 VI

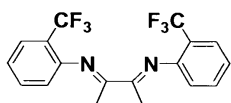


<75>

<76> 이 경우, $n=0$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ 메시틸이며, R^3 및 R^4 는 함께 2개의 질소 원자에 결합된 $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ 부분을 형성한다.

<77> 추가의 실시 형태에서, 본 발명에서 리간드로서 사용하기에 적합한 다이이민은 (하기 화학식 VII에 의해 일반적으로 개시되는 것과 같은) N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄을 포함한다:

화학식 VII



<78>

<79> 이 경우, $n=0$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 =$ (트라이플루오로메틸)벤질이며, R^3 및 R^4 는 함께 2개의 질소 원자에 결합된 $\text{CH}_3\text{-C-C-CH}_3$ 부분을 형성한다.

<80> 본 발명에 사용하기에 적합한 리간드는 상기 명칭 또는 구조에 의해 개시된 리간드의 전체 집단의 구성원의 임의의 하나 이상 또는 그 전부로서 선택될 수 있다.

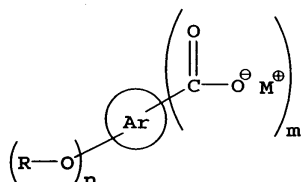
<81> 본 발명에 사용하기에 적합한 다양한 구리 공급원 및 리간드는 당업계에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있거나, 또는 알파 아에사르(Alfa Aesar) (미국 매사추세츠주 와드힐 소재), 시티 케미칼(City Chemical) (미국 코네티컷주 웨스트 하벤 소재), 피셔 사이언티픽(Fisher Scientific) (미국 뉴저지주 페어론 소재), 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich) (미국 미주리주 세인트루이스 소재) 또는 스탠포드 머티리얼스(Stanford Materials) (미국 캘리포니아주 알리소 비에조 소재)와 같은 공급처로부터 구매가능하다.

<82> 다양한 실시 형태에서, 리간드는 구리 몰 당 약 1 내지 약 8, 바람직하게는 약 1 내지 약 2 몰 당량의 리간드의

양으로 제공될 수 있다. 이들 및 다른 실시 형태에서, 리간드의 몰 당량 대 할로젠화 방향족 산의 몰 당량의 비는 약 0.1 이하일 수 있다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "몰 당량"은 구리 1 몰과 상호작용할 리간드의 몰 수를 나타낸다.

<83> 단계 (b)에서, 반응 혼합물은 가열되어 하기 화학식 III의 구조에 의해 개시되는 단계 (a)의 생성물의 m-염기성 염을 형성한다:

<84> [화학식 III]



<85>

<86> 단계 (a)와 단계 (b)에 있어서 반응 온도는 바람직하게는 약 40 내지 약 120℃이며, 더욱 바람직하게는 약 75 내지 약 95℃이다. 전형적으로, 단계 (a)에 필요한 시간은 약 0.1 내지 약 1시간이다. 단계 (b)에 필요한 시간은 전형적으로 약 0.1 내지 약 1시간이다. 산소는 바람직하게는 반응 동안 배제될 수 있다. 용액을 전형적으로 선택적인 단계 (c) 전에 그리고 단계 (d)에서 산성화가 실시되기 전에 냉각시킨다.

<87> 이어서 방향족 산의 에테르의 m-염기성 염이 단계 (d)에서 산과 접촉되어 이것이 하이드록시 방향족 산 생성물로 전환된다. 당해 m-염기성 염을 양성자화시키기에 충분한 강도의 임의의 산이 적합하다. 예에는 염산, 황산 및 인산이 제한 없이 포함된다.

<88> 일 실시 형태에서, 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원은 CuBr, CuBr₂ 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며; 리간드는 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄 및 N,N'-다이(트라이플루오로메틸벤젠)-2,3-다이이미노에탄으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 구리 (I) 또는 구리 (II) 공급원은 2 몰 당량의 리간드와 조합된다.

<89> 상기에 기재된 방법은 또한 화합물, 단량체, 또는 그 올리고머 또는 중합체와 같은, 방향족 산의 생성된 에테르로부터 제조된 생성물의 효과적이고 효율적인 합성을 허용한다. 이들 생성된 물질은 에스테르 작용기, 에테르 작용기, 아마이드 작용기, 이미드 작용기, 이미다졸 작용기, 티아졸 작용기, 옥사졸 작용기, 카르보네이트 작용기, 아크릴레이트 작용기, 에폭사이드 작용기, 우레탄 작용기, 아세탈 작용기, 및 무수물 작용기 중 하나 이상을 가질 수 있다.

<90> 본 발명의 방법에 의해 제조된 물질 또는 그러한 물질의 유도체를 포함하는 대표적인 반응은 예를 들어, 미국 특허 제3,047,536호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에 교시된 방법에 따라, 질소 하에서 1-메틸나프탈렌 중 0.1%의 Zn₃(BO₃)₂의 존재 하에서 방향족 산의 에테르와 다이에틸렌 글리콜 또는 트라이에틸렌 글리콜로부터 폴리에스테르를 제조하는 것을 포함한다. 이와 유사하게, 방향족 산의 에테르는 미국 특허 제3,227,680호(모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에서 교시된 방법에 따라 열안정화된 폴리에스테르를 제조하기 위하여 이염기성 산과 글리콜을 이용하여 공중합시키는 것에 적합하며, 여기서 대표적인 조건은 200 내지 250℃에서 부탄올 중 티타늄 테트라아이소프로폭사이드의 존재 하에서 예비중합체를 형성하고 이어서 10.7 Pa(0.08 mm Hg)의 압력에서 280℃에서 고체상 중합하는 것을 포함한다.

<91> 방향족 산의 에테르는 또한 미국 특허 제5,674,969호(모든 목적을 위해 전체적으로 본 발명의 일부로서 포함됨)에서 개시된 바와 같이, 감압 하에서 100℃ 초과 내지 최대 약 180℃로의 느린 가열 하에서 강한 폴리인산에서의 축합 중합에서 테트라아미노피리딘의 3염산염-1수화물과 중합되고, 이어서 물에서 침전될 수 있거나; 또는 국제특허 공개 WO 2006/104974호로 공개된, 2005년 3월 28일자로 출원된 미국 가출원 제60/665,737호 (모든 목적을 위해 전체적으로 본 명세서의 일부로서 포함됨)에 개시된 바와 같이, 약 50℃ 내지 약 110℃의 온도에서 그리고 이어서 145℃의 온도에서 단량체들을 혼합하여 올리고머를 형성하고, 이어서 약 160℃ 내지 약 250℃의 온도에서 올리고머를 반응시킴으로써 중합될 수 있다. 그렇게 생성될 수 있는 중합체는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 중합체, 또는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이아렌옥시-p-페닐렌) 중합체, 예를 들어, 폴리(1,4-(2,5-다이아렌옥시)페닐렌-2,6-피리도[2,3-d':5,6-d'']비스이미다졸) 중합체일 수 있다. 그러나, 그의 피리도비스이미다졸 부분은 벤조비스이미다졸, 벤조비스티아졸, 벤조비스옥사졸, 피리도비스티아졸 및 피리도비스옥사졸 중 임의의 하나 이

상에 의해 대체될 수 있으며; 그의 2,5-다이알콕시-p-페닐렌 부분은 아이소프탈산, 테레프탈산, 2,5-피리딘 다이카르복실산, 2,6-나프탈렌 다이카르복실산, 4,4'-다이페닐 다이카르복실산, 2,6-퀴놀린 다이카르복실산, 및 2,6-비스(4-카르복시페닐)피리도비스이미다졸 중 하나 이상의 알킬 또는 아릴 에테르에 의해 대체될 수 있으며, 여기서 그러한 에테르는 본 발명에 개시된 방법에 따라 생성된다.

- <92> 그러한 방식으로 제조된 중합체는 예를 들어, 하기 단위 중 하나 이상을 함유할 수 있다:
- <93> 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- <94> 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 피리도비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단위;
- <95> 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- <96> 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 피리도비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단위;
- <97> 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- <98> 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 피리도비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단위;
- <99> 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- <100> 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 벤조비스이미다졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단위;
- <101> 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위;
- <102> 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 벤조비스티아졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택된 단위;
- <103> 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이알콕시-p-페닐렌) 및/또는 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌) 단위; 및/또는
- <104> 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이메톡시-p-페닐렌), 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이에톡시-p-페닐렌), 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이프로폭시-p-페닐렌), 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이부톡시-p-페닐렌) 및 벤조비스옥사졸-2,6-다이일(2,5-다이페녹시-p-페닐렌)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단위.

실시예

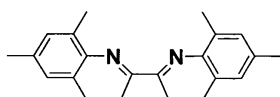
- <105> 본 발명의 방법의 유리한 특질 및 효과를 하기에 설명한 바와 같이 실험예에서 알아볼 수 있다. 실시예가 기초로 하는 이들 방법의 실시 형태는 단지 대표적이며, 본 발명을 예시하기 위한 이들 실시 형태의 선택은 실시예에 개시되지 않은 조건, 배열, 접근법, 단계, 기술, 구성 또는 반응물이 이들 방법의 실시예에 적합하지 않거나, 또는 실시예에 개시되지 않은 요지가 첨부된 청구의 범위 및 그 등가물의 범주로부터 배제됨을 나타내는 것은 아니다.
- <106> 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "전환율"은 이론적 양의 분을 또는 백분율로서 얼마나 많은 반응물이 소모되었는지를 말한다. 용어 생성물 P에 대한 "선택성"은 최종 생성물 믹스 중 P의 몰 분을 또는 몰 백분율을

말한다. 따라서 전환율에 선택성을 곱한 것은 P의 최대 "수율"과 동일하며; 실제 또는 "순" 수율은 보통 단리, 취급, 건조 등과 같은 활동의 과정에서 샘플 손실이 발생하기 때문에 이보다 다소 적을 것이다. 용어 "순도"는 수종의 단리된 샘플의 얼마만큼의 백분율이 실제로 명시된 물질인지를 나타낸다.

<107> 약어의 의미는 하기와 같다: "h"는 시간을 의미하며, "ml"은 밀리리터를 의미하며, "g"는 그램을 의미하며, "MeOH"는 메탄올을 의미하며, "mg"는 밀리그램을 의미하며, "mmol"은 밀리몰을 의미하며, "mol equiv"는 몰 당량을 의미한다.

<108> 실시예 1

<109> 공기와 수분이 없는 환경에서, 4.2 g (77 mmol)의 소듐 메톡사이드를 125 g의 무수 메탄올과 조합하고, 이어서 5 g (15 mmol)의 2,5-다이브로모테레프탈산을 첨가한다. 별도로, 103 mg (0.03 mol equiv)의 CuBr₂와 0.06 mol equiv의 N,N'-다이메틸-2,3-다이이미노부탄



<110>

<111> 을 질소 하에서 조합하고, 이어서 무수 메탄올을 첨가하여 용해시켰다. 이어서 이 용액을 첨가하여 반응 혼합물을 형성한다. 반응 혼합물을 8시간 동안 교반하면서 질소 분위기 하에 남겨두면서 가열 환류시킨다. 냉각 후, 생성물을 여과하고, 고온 MeOH로 세척하고 건조시켜 백색 고체를 비스-소듐 염으로 얻는다. 이어서, 단리된 염을 염산으로 산성화한다. 순도는 95% 초과이고, 순 단리 수율은 90% 초과이다.

<112> 본 발명에서 나타낸 화학식 각각은 (1) 모든 다른 가변성 라디칼, 치환기 또는 수치 계수는 일정하게 유지하면서 가변성 라디칼, 치환기 또는 수치 계수 중 하나에 대한 소정의 범위 내에서의 선택, 및 (2) 다시 나머지는 일정하게 유지하면서 다른 가변성 라디칼, 치환기 또는 수치 계수 각각에 대한 소정의 범위 내에서의 동일한 선택을 실시함에 의해 그 화학식에서 형성될 수 있는 별도의 개별 화합물들 각각 및 그 모두를 개시한다. 범위에 의해 개시된 군의 구성원 중 단지 하나의 가변성 라디칼, 치환기 또는 수치 계수 중 임의의 것에 대한 소정의 범위 내에서 행해진 선택 외에, 라디칼, 치환기 또는 수치 계수의 전체 군 중 하나보다 많지만 모두보다 적은 구성원을 선택함으로써 복수의 화합물이 개시될 수 있다. 가변성 라디칼, 치환기 또는 수치 계수 중 임의의 것에 대한 소정의 범위 내에서 행해진 선택이 (i) 그 범위에 의해 개시된 전체 군의 구성원 중 단지 하나, 또는 (ii) 전체 군의 구성원 중 하나보다 많지만 모두보다 적은 구성원을 함유하는 하위군일 때, 선택된 구성원(들)은 하위군을 형성하도록 선택된 것이 아닌 전체 군의 구성원(들)을 생략함으로써 선택된다. 그러한 경우에서 화합물, 또는 복수의 화합물은 그 변수에 대한 소정의 범위의 전체 군을 말하는 가변성 라디칼, 치환기 또는 수치 계수 중 하나 이상의 정의에 의해 특성화될 수 있으나 하위군을 형성하기 위해 생략된 구성원(들)은 전체 군으로부터 빠진다.

<113> 본 발명에서 수치 값의 범위가 언급될 때, 그 범위는 그 종점 및 그 범위 내의 모든 개별 정수와 분수를 포함하며, 또한 언급된 범위 내의 값의 더 큰 군의 하위군을 형성하기 위한 이들 종점 및 내부 정수 및 분수의 모든 가능한 다양한 조합에 의해 형성된 그 안의 더 좁은 범위의 각각을 동일한 정도로, 마치 이들 더 좁은 범위의 각각이 명백하게 언급된 것처럼 포함한다. 수치 값의 범위가 기술된 값보다 큰 것으로 본 명세서에서 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 유한하며, 그 범위는 본 명세서에 개시된 본 발명의 내용 내에서 작동가능한 값에 의해 그 범위 상한에서의 경계가 이루어진다. 수치 값의 범위가 기술된 값 미만인 것으로 기술될 경우, 그 범위는 그럼에도 불구하고 0이 아닌 값에 의해 그 범위 하한에서의 경계가 이루어진다.

<114> 본 명세서에서, 달리 명백하게 기술되거나 사용 내용이 반대로 표시하지 않으면, 본 명세서에서 언급된 양, 크기, 범위 및 다른 양과 특징은, 특히 용어 "약"에 의해 수식될 때, 정확할 필요는 없으며, 또한 허용오차, 변환인자, 반올림, 측정 오차(measurement error) 등, 및 본 발명의 내용 내에서 기술된 값과 기능적 등가성 및/또는 작동가능한 등가성을 갖는 그 바깥의 값들을 기술된 값 내에 포함시킨 것을 반영하여 근사값이고/이거나 기술된 것보다 (원하는 바대로) 더 크거나 작을 수 있다.

<115> 본 발명의 실시 형태가 소정 특징부를 포함하거나, 함유하거나, 포함하고 있거나, 갖거나, 그로 이루어지거나, 그로 구성되는 것으로 기술되거나 설명되는 경우에, 그 기술이나 설명이 명백하게 반대로 제공되지 않는다면, 이들 명백하게 기술되거나 설명된 특징부 외에 하나 이상의 특징부가 실시 형태에서 존재할 수 있음을 이해하여야 한다. 그러나, 본 발명의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부로 본질적으로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서는 실시 형태의 작동 원리 또는 구별되는 특징을 현저히 변화시키는 특징부

가 실시 형태 내에 존재하지 않는다. 본 발명의 추가의 대안적 실시 형태는 소정의 특징부로 이루어지는 것으로서 기술되거나 설명될 수 있는데, 이 실시 형태에서 또는 그의 가상의 변형에서는 구체적으로 기술되거나 설명된 특징부만이 존재한다.