



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0124800
(43) 공개일자 2019년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 9/02 (2006.01) C07D 307/79 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 9/02 (2013.01)
C07D 307/79 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7030994(분할)
(22) 출원일자(국제) 2012년09월28일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2014-7011590
원출원일자(국제) 2012년09월28일
심사청구일자 2017년09월25일
(85) 번역문제출일자 2019년10월21일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2012/000910
(87) 국제공개번호 WO 2013/044371
국제공개일자 2013년04월04일
(30) 우선권주장
61/541,841 2011년09월30일 미국(US)
61/675,460 2012년07월25일 미국(US)

(71) 출원인
스위치 머티리얼즈 인코퍼레이티드
캐나다 브리티시 콜롬비아 브이5지 4더블유8 버너
비 길모어 웨이 3650
(72) 발명자
브랜다 네일 로빈
캐나다 브리티시 콜롬비아 브이7엠 0에이2 노스
벤쿠버 웨스트 빅토리아 파크 1001-683
핀든 제레미 그레이엄
캐나다 브리티시 콜롬비아 브이7제이 1제트6 노스
벤쿠버 린 밸리 로드 5-995
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인와이에스장

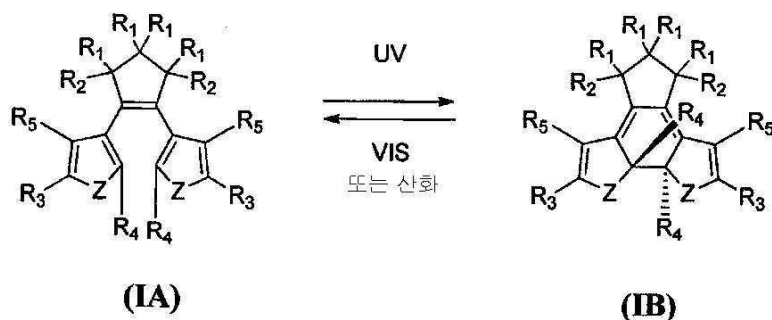
전체 청구항 수 : 총 46 항

(54) 발명의 명칭 디아릴에텐 화합물 및 그것의 이용

(57) 요약

고리-열린 이성질체 A와 고리-닫힌 이성질체 B 사이의 광변색성 및 전기변색성 조건 하에서 가역적으로 전환가능한, 식 IA/IB에 따른 화합물이 제공된다. 치환기에 대해, Z는 N, O 또는 S이고; 각 R₁은 H, 또는 할로로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고; 각 R₂는 H, 할로, 중합체 백본, 알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고; 또는, R₂가 둘 다 -CH=CH-를 함께 형성할 때 중합체 백본의 일부를 형성하고; 각 R₃는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고; 각 R₄는 아릴이고; 각 R₅는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07D 333/18 (2013.01)
C07D 333/22 (2013.01)
C07D 333/38 (2013.01)
C07D 409/14 (2013.01)
C07D 493/04 (2013.01)
C07D 493/14 (2013.01)
C07D 493/22 (2013.01)
C07D 495/04 (2013.01)
C07D 495/14 (2013.01)

(72) 발명자

고티에 시몬 제임스

캐나다 브리티시 컬롬비아 브이에스와이 2썸5 벤쿠
버 20 애버뉴 웨스트 395

하이에크 알리

캐나다 브리티시 컬롬비아 브이5에이치 4케이9 버
나비 베레스포드 스트리트 805-4350

호프-로스 카일 앤드류

캐나다 브리티시 컬롬비아 브이6제이 1제이4 벤쿠
버 웨스트 2 애버뉴 401-2086

시니어 제임스 다니엘

캐나다 브리티시 컬롬비아 브이3에스 1와이5 서리
64 애버뉴 15-17097

스판톨레스쿠 안드리아

캐나다 브리티시 컬롬비아 브이3엘 5더블유3 뉴 웨
스트민스터 생스터 플레이스 404-808

스비리도프 세르게이

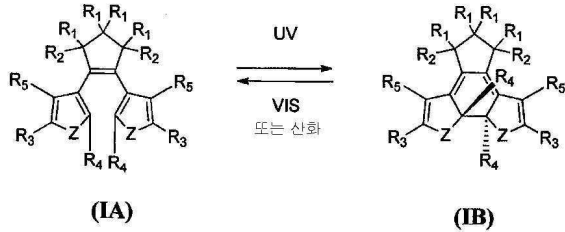
캐나다 브리티시 컬롬비아 브이5에이치 4엔8 버나
비 올리브 애버뉴 1904-5885

명세서

청구범위

청구항 1

고리-열린 이성질체 A와 고리-닫힌 이성질체 B 사이의 광변색성 및 전기변색성 조건 하에서 가역적으로 전환가 능한, 식 IA/IB에 따른 화합물:

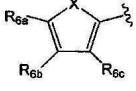
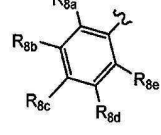


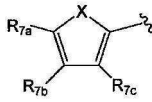
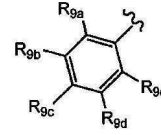
여기서

Z는 N, O 또는 S이고;

각 R₁은 H, 또는 할로로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R₂는 H, 할로, 중합체 백본, 알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고; 또는, R₂가 둘 다 -CH=CH-를 함께 형성할 때 중합체 백본의 일부를 형성하고;

각 R₃는 ,  및 -CH=CH-로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R₄는 독립적으로  또는  이고;

X= N, O 또는 S;

각 R₅는 H, 알킬, 알콕시, -CH=CH-로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R_{6a}, R_{6b}, R_{6c}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고, R_{6a}, R_{6b}, R_{6c} 중 적어도 하나는 H가 아니고;

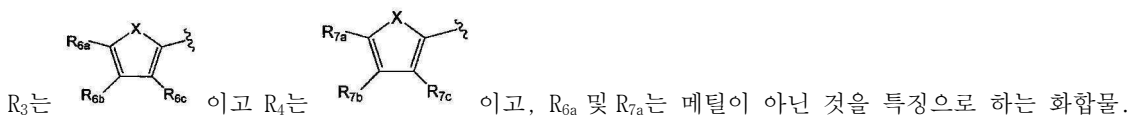
각 R_{7a}, R_{7b}, R_{7c}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 티오알킬, 실록시 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고, R_{7a}, R_{7b}, R_{7c} 중 적어도 하나는 H가 아니고;

각 R_{8a}, R_{8b}, R_{8c}, R_{8d}, R_{8e}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고, R_{8a}, R_{8b}, R_{8c}, R_{8d}, R_{8e} 중 적어도 하나는 H가 아니고;

각 R_{9a}, R_{9b}, R_{9c}, R_{9d}, R_{9e}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고, R_{9a}, R_{9b}, R_{9c}, R_{9d}, R_{9e} 중 적어도 하나는 H가 아니다.

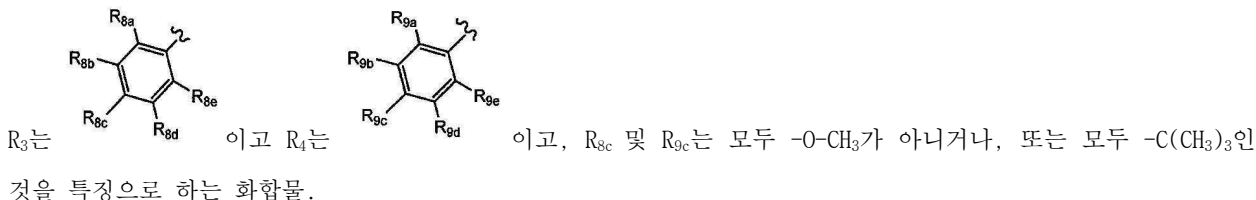
청구항 2

제1항에 있어서,



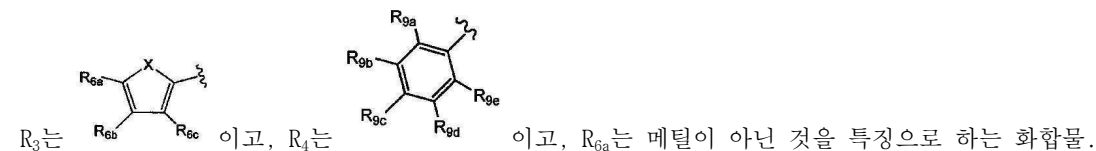
청구항 3

제1항에 있어서,



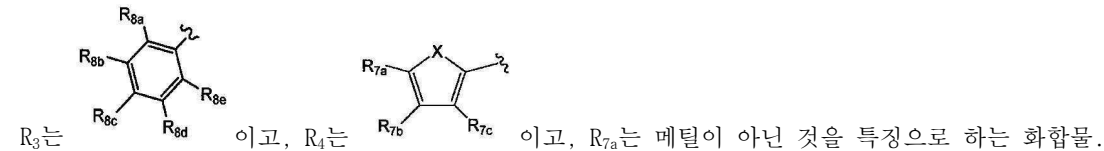
청구항 4

제1항에 있어서,



청구항 5

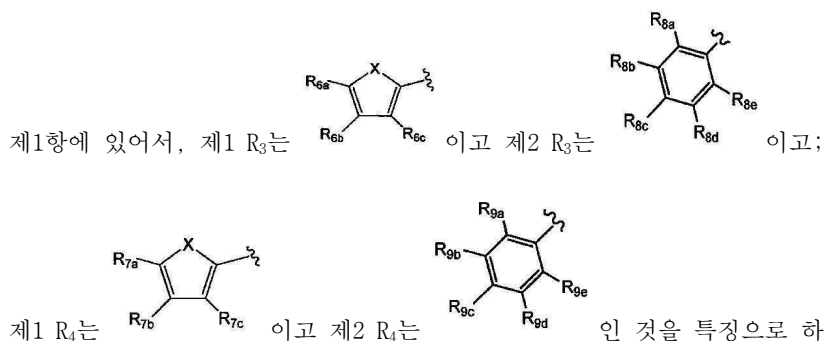
제1항에 있어서,



청구항 6

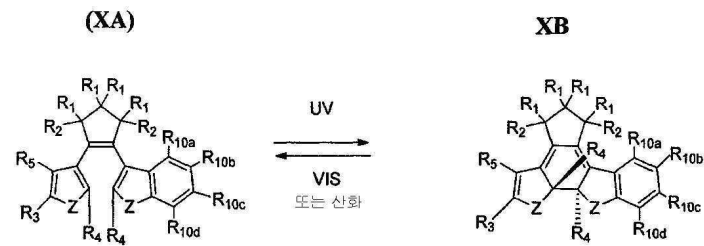
제1항에 있어서, R_3 및 R_5 는 각각 $-CH=CH-$ 이고 연결되어 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 7



청구항 8

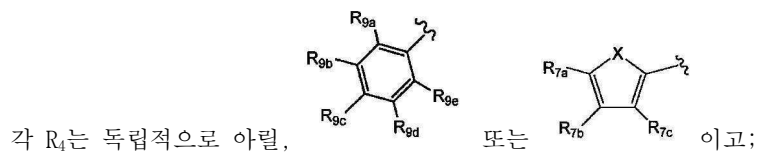
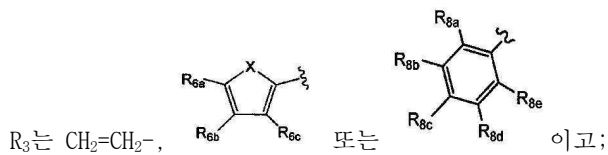
고리-열린 이성질체 A와 고리-닫힌 이성질체 B 사이의 광변색성 및 전기변색성 조건 하에서 가역적으로 전환가 능한, 식 XA/XB에 따른 화합물:



Z는 N, O 또는 S이고;

각 R₁은 H, 또는 할로로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R₂는 H, 할로, 중합체 백본, 알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되거나; 또는, R₂가 둘 다 -CH=CH-를 함께 형성할 때 중합체 백본의 일부를 형성하고;



X는 N, O 또는 S이고;

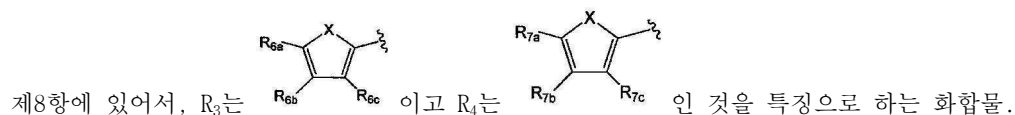
R₅는 H, 알킬, 알콕시, -CH=CH-로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고,

각 R_{10a}, R_{10b}, R_{10c}, R_{10d}는 독립적으로 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴이거나, 또는 R_{10a} 및 R_{10b}, 또는 R_{10b} 및 R_{10c}, 또는 R_{10c} 및 R_{10d} 중 어떤 것은 알킬, 또는 알콕시이고, 연결되어 5 또는 6 또는 7원자 고리를 형성한다.

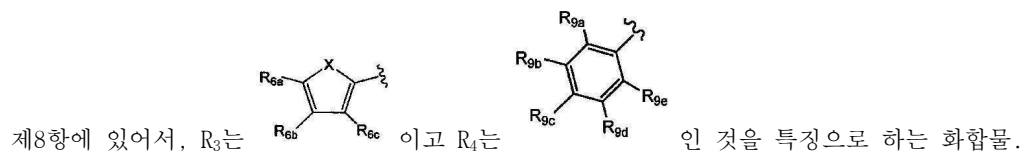
청구항 9

제8항에 있어서, R₃ 및 R₅는 각각 -CH=CH-이고 연결되어 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10



청구항 11



청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

각 R_{6a}, R_{6b}, R_{6c}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로

선택되고;

각 R_{7a} , R_{7b} , R_{7c} 는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R_{8a} , R_{8b} , R_{8c} , R_{8d} , R_{8e} 는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R_{9a} , R_{9b} , R_{9c} , R_{9d} , R_{9e} 는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, R_{9c} 는 1 내지 20개의 탄소를 포함하는 알킬기를 포함하는 기로부터 선택된, 알킬, 알콕시 또는 실록시기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 14

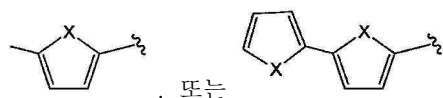
제8항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} , R_{10d} 중 하나 또는 그 이상은 1 내지 10개의 산소 원자 및 1 내지 20개의 탄소를 포함하는, 알콕시 또는 실록시기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 15

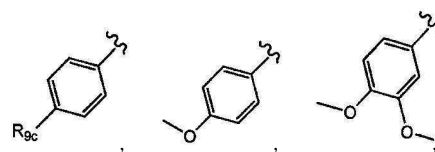
제8항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, R_{10b} 및 R_{10c} 는 각각 O이고, $-CH_2-$ 와 연결되어 5원자 고리를 형성하는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 16

제8항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, R_4 중 하나 또는 둘 다는



을 포함하는 기로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.



청구항 17

제8항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, R_{9c} 는 메틸, 에틸, 프로필, 1차 부틸, 3차 부틸, C_8H_{17} , $C_{12}H_{25}$ 인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 18

제8항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, R_{6a} , R_{6b} , R_{6c} , R_{7a} , R_{7b} , R_{7c} , R_{8a} , R_{8b} , R_{8c} , R_{8d} , R_{8e} , R_{9a} , R_{9b} , R_{9c} , R_{9d} , R_{9e} 중 적어도 하나는 H가 아닌 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 19

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

각 R_{6a} , R_{6b} , R_{6c} ;

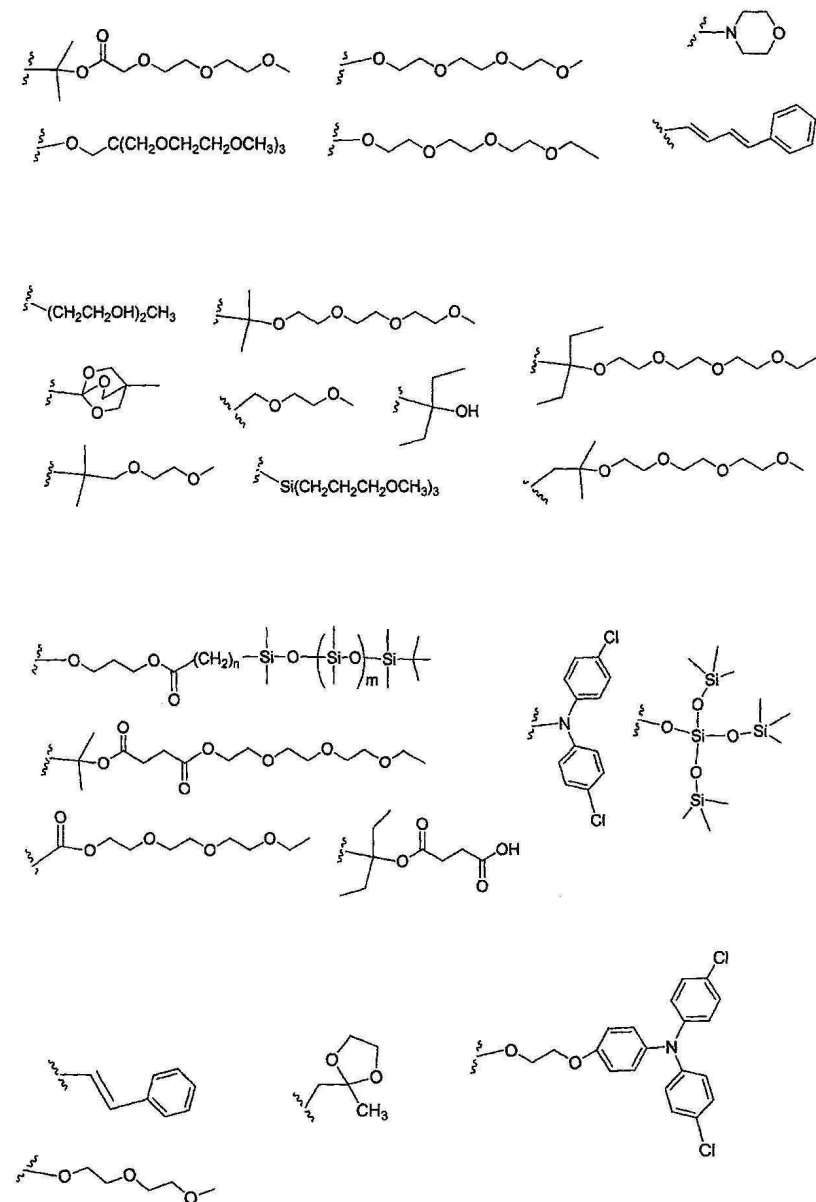
각 R_{7a} , R_{7b} , R_{7c} ;

각 R_{8a} , R_{8b} , R_{8c} , R_{8d} , R_{8e} ;

각 R_{9a} , R_{9b} , R_{9c} , R_{9d} , R_{9e} ; 및

각 R_{10a}, R_{10b}, R_{10c}, R_{10d}는:

H, Cl, Br, F, -CF₃, -CN, -NO₂, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 5-12개의 탄소로 선형 또는 분지된 포화된 또는 불포화된 알킬, -Si(R₁₁)₃, 티오펜, 치환된 티오펜, 벤질, 치환된 벤질, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -CH=CH₂, -OCH₃, -COH, -OH, -CO₂H, -COCH₃, -CO₂Y, -C(CH₃)₂OH, -Si(CH₃)₃, -CH₂CH₂OCH₃, -CH₂CH₂OH, -N(CH₃)₂, -CO₂CH₃, -OCH₂OCH₃, -SO₂CH₃, -OCH₂C(CH₃)₃, -OCH₂CH(CH₃)₂, -OC(CH₃)₃, -OCH=CH₂, -O(CH₂)₄CN, -O(CH₂)₄OH, -O(CH₂)₃OH, -C(CH₃)₂OH, -O(CH₂)₂OCH₃,



을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 20

제19항에 있어서, 각 R₁₁ -Si(R₁₁)₃는 R 또는 -O-R을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택되고, R은 1 내지 20개의 탄소의 선형 또는 분지된, 비-방향족 단일환 또는 다환, 치환된 또는 비치환된 알킬기인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 21

제20항에 있어서, R은 O, S, N 또는 Si 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 헤테로알킬기인 것을 특징으로 하는

화합물.

청구항 22

제20항에 있어서, R은 1-12개의 탄소로 선형 또는 분지된 포화된 또는 불포화된 알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 23

제22항에 있어서, R은 치환된 또는 비치환된 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸 또는 헥실인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물은 광변색성 조건 하에서 고리-열린 이성질체 A에서 고리-닫힌 이성질체 B로, 그리고 전기변색성 조건 하에서 고리-닫힌 이성질체 B에서 고리-열린 이성질체 A로 전환가능한 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 25

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물은 제1 광변색성 조건 하에서 고리-열린 이성질체 A에서 고리-닫힌 이성질체 B로, 그리고 제2 광변색성 조건 하에서 고리-닫힌 이성질체 B에서 고리-열린 이성질체 A로 전환가능한 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 26

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 고리 닫힌 이성질체에서 고리 열린 이성질체로의 전환은 촉매작용인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 27

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물은 적어도 1 중량%로 용매에 용해성인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 28

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물은 적어도 3 중량%로 용매에 용해성인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 29

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 화합물은 적어도 5 중량%로 용매에 용해성인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 30

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, R₃기들 둘 다, 또는 R₄기들 둘 다는 같은 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 31

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, R₃기들 둘 다, 또는 R₄기들 둘 다는 상이한 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 32

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, R₅는 H인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 33

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 및 R_2 는 F인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 34

제2항에 있어서, S003, S011, S012, S013, S019, S020, S024, S026, S027, S034, S036, S037, S038, S040, S047, S106, S119, S124, S128, S135, S138, S143, S148, S149, S154, S158, S170, U008, U009, U010, U018, U021, U022, U023, U025, U028, U029, U030, U041, U100, U102, U117, U120, U125, U126, U127, U129, U131, U132, U133, U134, U156, U159, U160, U165, 또는 S170을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 35

제3항에 있어서, S016, S017, S043, S044, S050, S056, S057, S059, S060, S063, S064, S065, S066, S074, S084, S085, S086, S087, S088, S089, S090, S091, S092, S094, S095, S096, S097, S103, S116, U031, U051, U058, U061, U062, U069, U070, U071, U072, U076, U077, U078, U080, U081, U093, U099, 및 U101을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 36

제4항에 있어서, S052, S098, S104, S105, S108, S109, S110, S111, S112, S113, S115, S118, S139, S141, U107, U114, U122, U123을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 37

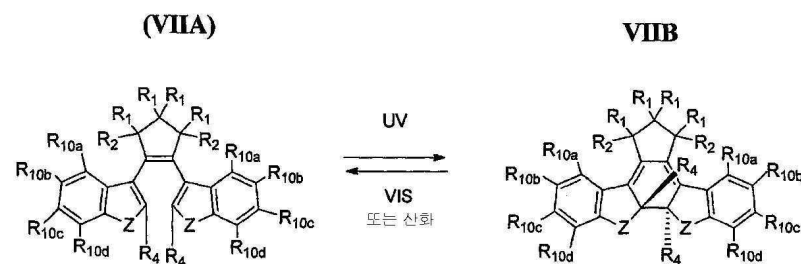
제1항 내지 제7항 또는 제19항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, S003, S011, S108, S109, S138, S158 및 S170을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 38

제8항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, S014, S015, S079, S083, S137, S140, S144, S157, S144, S151, S152, U153, S155, S161, S162, S163, S164, S191 및 S193을 포함하는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 39

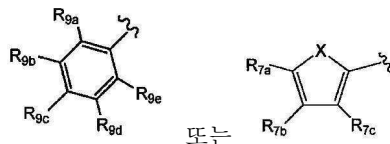
고리-열린 이성질체 A와 고리-닫힌 이성질체 B 사이의 광변색성 및 전기변색성 조건 하에서 가역적으로 전환가능한, 식 VIIA/B에 따른 화합물:



Z는 N, O 또는 S이고;

각 R_1 은 H, 또는 할로로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

각 R_2 는 H, 할로, 중합체 백본, 알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고; 또는, R_2 가 둘 다 -CH=CH-를 함께 형성할 때 중합체 백본의 일부를 형성하고;



각 R_4 는 독립적으로 아릴, 또는 이고;

X는 N, O 또는 S이고;

각 R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} , R_{10d} 는 독립적으로 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴이거나, 또는 R_{10a} 및 R_{10b} , 또는 R_{10b} 및 R_{10c} , 또는 R_{10c} 및 R_{10d} 중 어떤 것은 알킬, 또는 알콕시이고, 연결되어 5 또는 6 또는 7원자 고리를 형성한다.

청구항 40

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 따른 구조를 포함하는 중합체.

청구항 41

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제40항에 따른 중합체를 포함하는 조성물.

청구항 42

제41항에 있어서, 조성물은 필름, 고체 중합체 필름, 겔, 반고체 또는 고체 또는 졸-겔인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 43

제1항 내지 제39항 중 어느 한 항에 따른 화합물, 또는 제41항 또는 제42항에 따른 조성물을 포함하는 광학 필터.

청구항 44

제43항에 따른 광학 필터를 포함하는 장치.

청구항 45

명세서 및/또는 도면을 참조하여, 실질적으로 상기 기술된 화합물, 중합체 또는 조제물.

청구항 46

명세서 및/또는 도면을 참조하여, 실질적으로 상기 기술된 화합물, 중합체 또는 조제물을 포함하는 광학 필터 또는 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2011년 9월 30일에 출원된 미국 가 특허출원 제61/541,841호, 및 2012년 7월 25일에 출원된 미국 가 특허출원 제61/675,460호의 이익을 주장하며, 이것은 둘 다 그 전체가 본원에 참고자료로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 디아릴에텐 화합물 및 그것의 사용에 관한 것이다. 더 구체적으로, 화합물은 고리-열린 이성질체와 고리-닫힌 이성질체 사이에서 가역적으로 전환가능하다.

배경 기술

[0005] 광변색성 분자는 선글라스로부터 기억 저장 장치에 이르는 범위의 분야에서 여러 가지 연구 및 상업적 용도에 유용하다. 안정성의 개선, 스위칭의 제어, 내피로성, 민감성 등을 얻도록 시도하는, 무수한 구조가 개발되었다. 디아릴에텐은 이들 특성 중 몇 가지에 대해 우위를 발견할 수 있고, 계속된 조사의 대상이다. Irie에 의한 리뷰 (Proc. Jpn. Acad. Ser B 86:472-483, 2010)는 선택된 디아릴에텐의 안정성의 범위, 색상 등을 예시한다.

[0006] PCT 공개 W02004/015024는 광변색성 및 전기변색성 둘 다인 화합물, 및 이러한 화합물을 만드는 방법을 기술하고, 촉매 전기변색의 메커니즘을 기술한다. 간단하게, 화합물의 고리-닫힌 형태(이성질체 B)는 전기화학 조건 하에서 전자를 잃어, 라디칼 양이온을 형성한다. 신속한 고리-열린 반응이 일어나, 이성질체 A의 라디칼 양이온

을 제공하는데, 이것은 이성질체 B의 이웃하는 화합물을 산화하여, 라디칼 양이온을 중화한다. 이 고리 열림 반응은 작은 전하로 개시될 수 있고, 재료를 통해 영구화하여, 고리-단한 이성질체의 고리-열린 이성질체로의 전환을 가져온다. PCT 공개 W02010/142019는 자외선 광 및 전기 전압에 반응하여 밝은 상태와 어두운 상태 사이에서 전이할 수 있는 재료를 포함하는 가변 투과율 광학 필터를 기술하고, 재료는 전기변색성 및 광변색성 성질을 둘 다 갖는 발색단을 포함한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

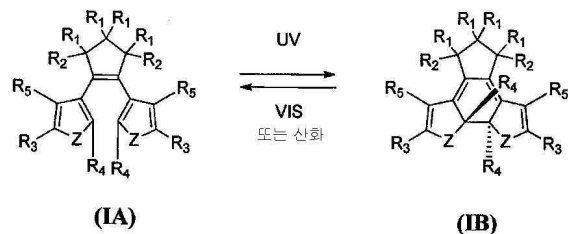
[0007] 이러한 광학 필터의 광 투과 성질은 고리-열린 또는 고리-단한 형태에서 더 큰 또는 더 작은 광 흡광도를 갖는 광변색성-전기변색성 디아릴에텐의 선택에 의해 다양할 수 있다. 이러한 다양함을 제공하기 위해, 개선된 광변색성, 전기변색성 또는 광변색성과 전기변색성 성질을 갖는 분자가 필요하다.

과제의 해결 수단

[0008] 광평형 상태, 또는 여러 가지 용도에 적합한 민감성 지수를 갖는 광변색성 및 전기변색성 화합물이 필요하다. 이러한 화합물은 스위칭 가능한, 또는 동적, 광학 필터의 성분으로서 유용할 수 있다. 화합물이 가시광선 스펙트럼에서 광을 흡수하는 능력은 전체 스펙트럼 광에 노출될 때 화합물의 광평형 상태에 의해 예시될 수 있다. 가시광선-광 흡수 상태에 적합한 광 흡수를 제공하는 광변색성 및 전기변색성 화합물을 필요로 하는 문제는 적합한 PSS, 또는 적합한 민감성 지수를 보여주는 신규 광변색성/전기변색성 화합물의 합성에 의해 해결될 수 있다.

[0009] 본 발명은 이성질체들 사이에서 가역적으로 전환가능한 하나 또는 그 이상의 화합물("발색단")에 관한 것이다. 이성질체들 사이에서의 전환은 광 유도되거나, 또는 전기화학 조건과 같은 어떤 산화 조건, 또는 이들의 조합 하에서 일어날 수 있다.

[0010] 한 양태에서, 반응식 1의 식 1A(고리-열린 이성질체)와 식 1B(고리-단한 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 1,2-디아릴 시클로펜텐 화합물이 제공되고:



[0011]

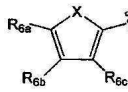
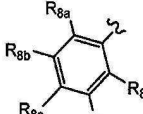
[0012] 반응식 1

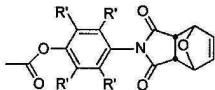
[0013] 여기서

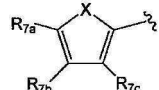
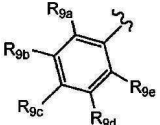
[0014] Z는 N, O 또는 S일 수 있고;

[0015] 각 R₁은 H, 할로로 구성된 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고;

[0016] 각 R₂는 H, 할로, 중합체 백본, 알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고; 또는, R₂가 둘 다 -CH=CH-를 함께 형성할 때 중합체 백본의 일부를 형성하고;

[0017] 각 R₃는 H, 할로, CO₂Y, 알킬, 알콕시, 카르보닐, 티오알킬, 아릴, , , -CH=CH-로 구성된 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고;

[0018] Y는 H, 금속, 알킬, 아릴, $-(O-CH_2CH_2)_4-H$, 또는  을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고;

[0019] 각 R_4 는 아릴, ,  로 구성된 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고;

[0020] 각 R_5 는 H, 할로, 알킬, 알콕시, $-CH=CH-$, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고; 그리고;

[0021] 각 X는 독립적으로 N, O 또는 S일 수 있다;

[0022] R_4 는 "내부"기로서 교대로 기술될 수 있다. R_3 는 "외부"기로서 교대로 기술될 수 있다.

[0023] 각 R_{6a} , R_{6b} , R_{6c} , R_{7a} , R_{7b} 및 R_{7c} 는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 카르보닐, 실록시, 티오알킬, CO_2Y 또는 아릴 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고; Y는 본원에 언급된 바와 같고, 단, R_{6a} , R_{6b} , R_{6c} 중 적어도 하나, 및 R_{7a} , R_{7b} 및 R_{7c} 중 적어도 하나는 H가 아니다. R_{6a} 및 R_{7a} 위치는 "5 위치"로서 교대로 언급될 수 있고; R_{6b} 및 R_{7b} 위치는 "4 위치"로서 교대로 언급될 수 있고; R_{6c} 및 R_{7c} 위치는 고리의 "3 위치"로서 교대로 언급될 수 있다;

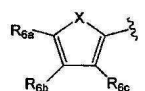
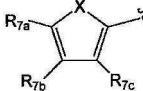
[0024] 각 R_{8a} , R_{8b} , R_{8c} , R_{8d} , R_{8e} , R_{9a} , R_{9b} , R_{9c} , R_{9d} 및 R_{9e} 는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 티오알킬, 카르보닐, 실록시, 아릴 또는 CO_2Y 로 구성된 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고, Y는 본원에 언급된 바와 같고, 단, R_{8a} , R_{8b} , R_{8c} , R_{8d} , 또는 R_{8e} 중 적어도 하나, 그리고 R_{9a} , R_{9b} , R_{9c} , R_{9d} 및 R_{9e} 중 적어도 하나는 H가 아니다. R_{8c} 및 R_{9c} 위치는 '파라(para)' 위치로서 교대로 언급될 수 있고; R_{8b} , R_{8d} , R_{9b} 및 R_{9d} 위치는 '메타(meta)' 위치로서 교대로 언급될 수 있고; R_{8a} , R_{8e} , R_{9a} 및 R_{9e} 위치는 '오쏘(ortho)' 위치로서 교대로 언급될 수 있다.

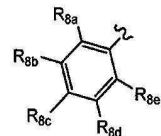
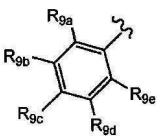
[0025] 다른 양태에서, R_{6a} 및 R_{6b} , 또는 R_{6b} 및 R_{6c} 는 각각 $-CH=CH-$ 이고 연결되어 불포화 고리를 형성한다.

[0026] 다른 양태에서, R_{7a} 및 R_{7b} , 또는 R_{7b} 및 R_{7c} 는 각각 $-CH=CH-$ 이고 연결되어 불포화 고리를 형성한다.

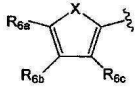
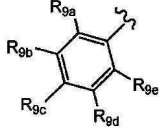
[0027] 다른 양태에서, R_{8a} 및 R_{8b} , 또는 R_{8b} 및 R_{8c} , 또는 R_{8c} 및 R_{8d} , 또는 R_{8d} 및 R_{8e} 는 각각 $-CH=CH-$ 이고 연결되어 불포화 고리를 형성한다.

[0028] 다른 양태에서, R_{9a} 및 R_{9b} , 또는 R_{9b} 및 R_{9c} , 또는 R_{9c} 및 R_{9d} , 또는 R_{9d} 및 R_{9e} 는 각각 $-CH=CH-$ 이고 연결되어 불포화 고리를 형성한다.

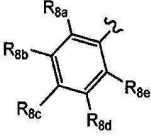
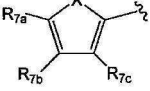
[0029] 다른 양태에서, R_3 는  이고 R_4 는  이고, 식 IIA(고리-열린 이성질체)와 식 IIB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공하고, R_{6a} 및 R_{7a} 는 메틸이 아니다.

[0030] 다른 양태에서, R_3 는  이고 R_4 는  이고, 식 IIIA(고리-열린 이성질체)와 식 IIIB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공하고, R_{8c} 및 R_{9c} 는 모두 $-O-CH_3$ 가 아니거나, 또는 모두 $-C(CH_3)_3$ 이다.

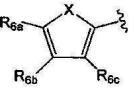
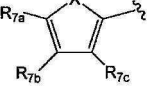
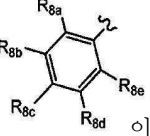
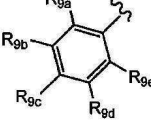
[0031]

다른 양태에서, R_3 는  이고, R_4 는  이고, 식 IVA(고리-열린 이성질체)와 식 IVB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공하고, R_{6a} 는 메틸이 아니다.

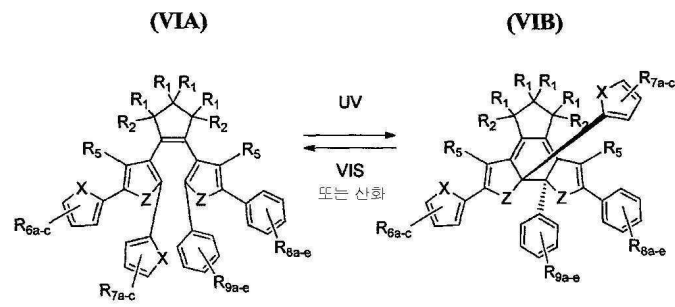
[0032]

다른 양태에서, R_3 는  이고, R_4 는  이고, 식 VA(고리-열린 이성질체)와 식 VB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공하고, R_{7a} 는 메틸이 아니다.

[0033]

다른 양태에서, 제1 R_3 기는  이고 제1 R_4 기는  이고; 제2 R_3 기(R_3')는  이고 제2 R_4 (R_4')기는  이고, 하기 반응식 2의 식 VIA(고리-열린 이성질체)와 식 VIB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공한다:

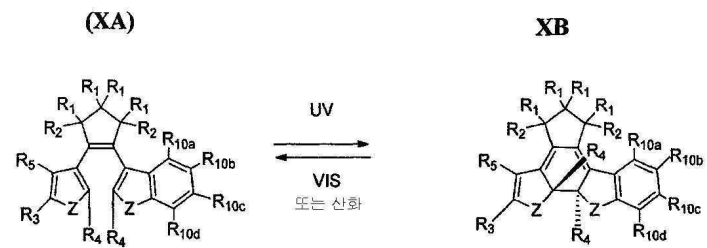
[0034]



[0035]

다른 양태에서, 제1 R_3 및 제1 R_5 는 각각 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 이고 연결되어 불포화 고리를 형성하고, 다른 기를 제공하고, 하기 반응식 3의 식 XA(고리-열린 이성질체)와 식 XB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공한다:

[0036]

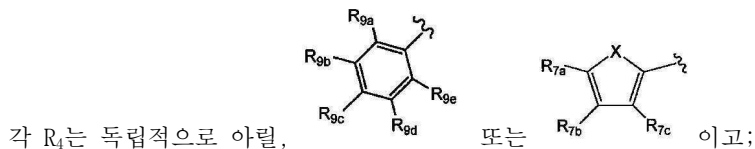
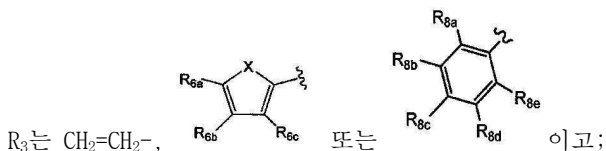


[0037] 여기서 Z는 N, O 또는 S이고;

[0038] 각 R_1 은 H, 또는 할로로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0039] 각 R_2 는 H, 할로, 중합체 백본, 알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고; 또는, R_2 가 둘 다

-CH=CH-를 함께 형성할 때 중합체 백본의 일부를 형성하고;



[0042] X는 N, O 또는 S이고;

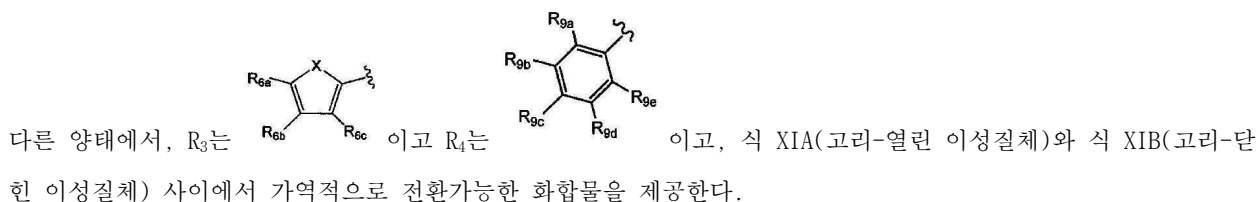
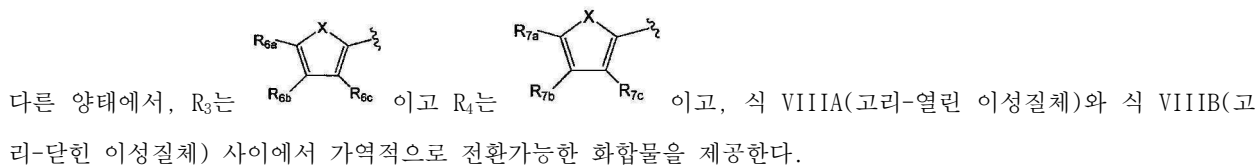
[0043] R₅는 H, 알킬, 알콕시, -CH=CH-로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0044] 각 R_{6a}, R_{6b}, R_{6c}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

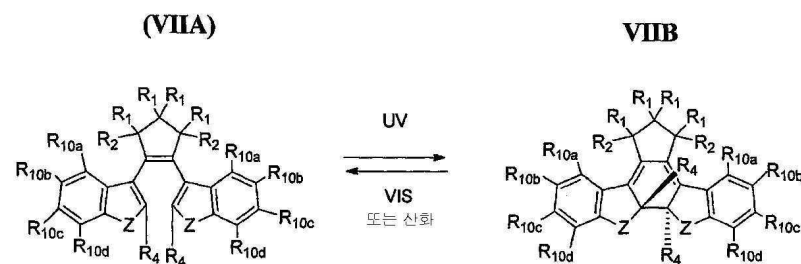
[0045] 각 R_{7a}, R_{7b}, R_{7c}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0046] 각 R_{8a}, R_{8b}, R_{8c}, R_{8d}, R_{8e}는 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴로 구성된 기로부터 독립적으로 선택되고;

[0047] 각 R_{10a}, R_{10b}, R_{10c}, R_{10d}는 독립적으로 H, 할로, 알킬, 알콕시, 실록시, 티오알킬 또는 아릴이거나, 또는 R_{10a} 및 R_{10b}, 또는 R_{10b} 및 R_{10c}, 또는 R_{10c} 및 R_{10d} 중 어떤 것은 알킬, 또는 알콕시이고, 연결되어 5 또는 6 또는 7원자 고리를 형성한다.



[0050] 다른 양태에서, R₃ 둘 다 및 R₅ 둘 다는 각각 -CH=CH-이고 연결되어 불포화 고리를 형성하고, 하기 반응식 4의 식 VIIA(고리-열린 이성질체)와 식 VIIIB(고리-닫힌 이성질체) 사이에서 가역적으로 전환가능한 화합물을 제공한다:



[0052] 다른 양태에서, R_{9c}는 1 내지 20개의 탄소를 포함하는 알킬기를 포함하는 기로부터 선택된, 알킬, 알콕시 또는

실록시기일 수 있다. 다른 양태에서, R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} , R_{10d} 중 하나 또는 그 이상은 1 내지 10개의 산소 원자 및 1 내지 20개의 탄소를 포함하는, 알콕시 또는 실록시기일 수 있다. 다른 양태에서, R_{10b} 및 R_{10c} 는 각각 O이고, $-CH_2-$ 에 연결되어 5원자 고리를 형성한다.

[0053] 다른 양태에서, 화합물들 각각은 고리-열린, 또는 열린, 이성질체(이성질체 A) 및 고리-닫힌, 또는 닫힌, 이성질체(이성질체 B)를 포함한다. 이들 화합물은 광화학, 산화, 또는 광화학과 산화 조건 하에서 열린 형태와 닫힌 형태 사이에서 가역적으로 전환가능할 수 있다. 산화 조건은 전기화학 조건일 수 있다.

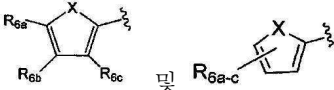
[0054] 다른 양태에서, 화합물은 광화학 조건 하에서 고리-열린 이성질체 A에서 고리-닫힌 이성질체 B로, 그리고 전기화학 조건 하에서 고리-닫힌 이성질체 B에서 고리-열린 이성질체로 전환가능할 수 있다.

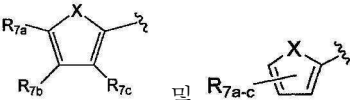
[0055] 다른 양태에서, 화합물은 제1 광화학 조건 하에서 고리-열린 이성질체 A에서 고리-닫힌 이성질체 B로, 그리고 제2 광화학 조건 하에서 고리-닫힌 이성질체 B에서 고리-열린 이성질체 A로 전환가능할 수 있다. 제1 광화학 조건은 UV 범위 내의 광을 포함할 수 있다.

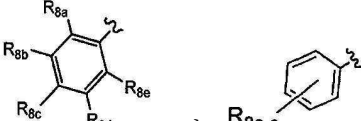
[0056] 다른 양태에서, 하나 또는 그 이상의 화합물은 하나 또는 그 이상의 화합물, 및 하나 또는 그 이상의 조제물 성분을 포함하는 조성물에 포함될 수 있다.

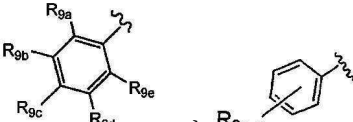
[0057] 본원에 사용된, 광변색성 및 광화학은 둘 다 광에 노출될 때 한 이소형에서 다른 이소형으로의 전환을 말한다. 본원에 사용된, 전기변색성 및 전기화학은 둘 다 전압에 노출될 때 한 이소형에서 다른 이소형으로의 전환을 말한다.

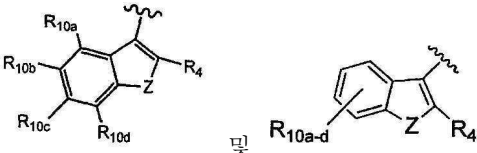
[0058] 일부 식 및 구조에서 시각적 명확성을 위해, 약기된 치환기가 본문에 사용될 수 있다;

[0059]  은 본원에 기술된 기 R_{6a} , R_{6b} , R_{6c} 와, 동등한 같은 치환기를 표시하고;

[0060]  은 본원에 기술된, 기 R_{7a} , R_{7b} 및 R_{7c} 와, 같은 치환기를 표시하고;

[0061]  은 본원에 기술된 기 R_{8a} , R_{8b} , R_{8c} , R_{8d} , R_{8e} 와, 같은 치환기를 표시하고;

 은 본원에 기술된 기 R_{9a} , R_{9b} , R_{9c} , R_{9d} 및 R_{9e} 와, 같은 치환기를 표시하고;

[0062]  은 본원에 기술된 기 R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} 및 R_{10d} 와, 같은 치환기를 표시한다.

[0063] 2개의 R_3 또는 2개의 R_4 기를 포함하는 화합물에 대해, R_3 기 둘 다 또는 R_4 기 둘 다는 같거나 또는 상이할 수 있다.

[0064] 이 요약은 모든 특징을 반드시 기술하지 않는다. 다른 양태, 특징 및 이점이 당업자에게 특정 구체예의 하기 설명의 리뷰로 분명할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0065] 도 1은 UV 차단 필름의 존재 또는 부재하에 2개의 광원 - 365 nm 및 솔라 시뮬레이터(SS)에 대한 광의 여러 가

지 파장(X 축, nm로)에서 S001의 흡광도(Y 축)를 나타낸다. 실선 - 퇴색된 상태에서 S001의 흡광도 플롯("퇴색됨" - 실선); 광원, +/- UV 차단 필름을 갖는 A-D 흡광도 플롯 - A: UV 차단 필름을 갖는 솔라 시뮬레이터; B: UV 차단 필름 없이 솔라 시뮬레이터; D: UV 차단 필름 없이 365 nm 광원.

도 2는 태양광 및 내부 할로겐 광원에 대한 스펙트럼 프로파일을 나타낸다. 스펙트럼은 별도의 y-축에 도시되고 상대 강도를 반영하지 않는다. 표 9에 기술된 조명 조건은 결과적으로 광 강도를 표에 나타낸 2개의 광원의 상이한 가중된 합을 반영한다. X-축 - nm로의 광의 파장; 왼쪽 Y-축 - 태양광 강도(실선); 오른쪽 Y-축 - 내부 조명 강도(점선).

도 3은 내부 조명(A), 조합된 내부 및 태양광 조명(B), 또는 태양광(C) 하에서 PSS에서 선택된 화합물의 흡수율을 나타낸다. Y-축은 λ_{max} 에서 고리-단한 이성질체 S096(단색 다이아몬드), S094(단색 정사각형), S079(단색 삼각형), S044(엑스 표), S042(별) 및 S035(단색 원)의 흡광도를 나타낸다.

도 4는 상이한 조명 조건에 노출된 S094의 샘플의 흡수의 변화를 나타낸다: 실선 - 태양광(최대 PSS); 파선 - 태양광 + 내부 조명(최대 어둠에서 중간 상태로 광퇴색됨); 점선 - 내부 조명(최대 어둠에서 가장 낮은 흡수 상태로 광퇴색됨). X 축 - 초로 나타낸 경과 시간; Y-축 - 흡광도.

도 5는 365 nm 광(빈 막대), 또는 전체 스펙트럼 광(QSUN 솔라 시뮬레이터) (단색 막대)에 노출될 때 고리-단한 이소형(식 IIB)에서, 식 IIA/IIB에 따라 선택된 화합물들의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다. X-축 - 화합물 참조 번호; Y-축 - 흡광도.

도 6은 365 nm 광(빈 막대), 또는 전체 스펙트럼 광(단색 막대)에 노출될 때 고리-단한 이소형(식 IIIB)에서, 식 IIIA/B에 따라 선택된 화합물들의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다. X-축 - 화합물 참조 번호; Y-축 - 흡광도.

도 7은 365 nm 광(빈 막대), 또는 전체 스펙트럼 광(단색 막대)에 노출될 때 고리-단한 이소형(식 IVB)에서, 식 IVA/B에 따라 선택된 화합물들의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다. X-축 - 화합물 참조 번호; Y-축 - 흡광도.

도 8은 365 nm 광(빈 막대), 또는 전체 스펙트럼 광(단색 막대)에 노출될 때 고리-단한 이소형(식 VIIB)에서, 식 VIIA/B에 따라 선택된 화합물들의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다. X-축 - 화합물 참조 번호; Y-축 - 흡광도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0066] 부분적으로, 광변색 및 전기변색 관능성을 둘 다 갖는 신규 및/또는 개선된 화합물("발색단", "하이브리드 화합물", "P/E 화합물")이 제공된다. 이론에 얽매이지 않더라도, '내부' 아릴기(식 IA 및 IB에서 예시된 R₁)를 갖는, 디티에닐에텐과 같은, 디아릴에텐은 광변색 및 전기변색 관능성을 둘 다 나타내고, 자극에 반응하여 광 전달성이 여러 가지인 광학 필터의 유용한 성분일 수 있다. 치환기들의 어떤 조합은 광평형 상태, 용해도, 합성 방법, 민감성 지수, 등을 포함하는, 개선된 또는 유리한 성질을 갖는 화합물을 위해 제공할 수 있다.
- [0067] 부분적으로, 고리 열린 이성질체(이성질체 A)와, 고리-단한 이성질체(이성질체 B) 사이에서 가역적으로 전환 가능한 화합물이 추가로 제공된다. 본원에 사용된, 숫자 또는 글자-숫자 언급(접미사 'A'를 가짐)은 화합물의 고리-열린 이성질체를 표시하고, 프라이밍된 숫자 또는 글자-숫자 언급(접미사 'B'를 가짐) 또는 프라이밍된 숫자 또는 글자-숫자 언급은 같은 화합물의 고리-단한 이성질체를 표시한다.
- [0068] 여러 가지 구체예에 따른 화합물은 전압의 적용 및 스위칭의 방법으로 촉매 전기화학적 산화를 당할 수 있거나, 또는 스위칭 재료를 어둠에서 퇴색된 상태로 작동하는 것은 전압의 촉매량의 적용을 사용할 수 있다. 전압의 촉매량은 양(positive) 또는 음(negative)일 수 있고, 약 0.1 내지 약 5 볼트, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위일 수 있다.
- [0069] "스위칭 재료"는 전기변색성 및 광변색성 성질을 둘 다 갖는 것이다. 스위칭 재료는 광원으로부터의 자외선(UV) 광에 노출될 때 어두워질 수 있고, 전압에 노출될 때 밝아질 수 있다(퇴색, 전기퇴색). 일부 구체예에서, 스위칭 재료는 어두워진 상태로 복원될 때 전기퇴색되는 능력의 희생 없이, 가시광선(VIS) 광("광퇴색")의 선택된 파장에 노출될 때 퇴색시킬 수 있다.
- [0070] 본원에 사용된, 광 투과율은 "가시광선 광 투과율"(VLT) 또는 LT_A(시각 투과율(luminous transmittance)), 발광

체 A, 2% 관찰자)를 참고하여 기술될 수 있다. 광 투과율은 광 투과의 변화 및/또는 특정 타입의 광 또는 투과된 광의 파장을 참고하여 표시될 수 있다.

[0071] 본원에 사용된, "광평형 상태"(PSS)는 스펙트럼의 해당 영역의 광으로 조사될 때, 고리 닫힘 (정) 반응의 속도가 고리-열림 또는 퇴색 (역) 반응의 속도와 같은; 다시 말하면, 고리-열린 이소형 대 고리-닫힌 이소형의 비가 평형에 있는 화합물 또는 재료의 평형 상태를 말한다. PSS는 광원을 참고하여, 또는 광의 타입 - 예를 들어 QUV, 크세논-아크 램프, Q-SUN, 자연 또는 여과된 태양광, UV, VIS, IR, NIR, 전체 스펙트럼, 등을 참고하여, 또는 특정 파장 또는 파장의 범위를 참고하여, 또는 필터의 존재 또는 부재하에 표시될 수 있다. 어떤 고리-열린 및 고리-닫힌 이성질체는 광의 상이한 파장에 반응하여 하나로부터 다른 것들로 이성질체화를 당할 수 있다 - 이성질체들 중 단지 하나가 흡수하는 경우에 광의 파장이 사용되면, 조사는 다른 형태로의 완전한 이성질체화를 가져온다. 254 nm, 313 nm 또는 365 nm 광은 UV-흡수 이성질체의 연구에서 흔히 사용되지만, 이것은 자연 또는 모의 태양광("전체 스펙트럼" 광)과 같은 가시광선 스펙트럼을 포함하고 및/또는 광의 UV 성분의 일부를 차단하는 필터를 갖는 다른 광 조건 하에서 PSS를 대표하지 않을 수 있다. 예를 들어, 고리-닫힌(어두운) 상태에서, 가시광선 범위에서 최대 흡광도의 규모는 광원으로 변화시킬 수 있다(도 1) - 가시광선 범위에서 이 피크의 파장은 최대 람다, 또는 λ_{max} 로 언급될 수 있다. 라인 D는 365 nm 광원에 노출될 때 화합물에 대한 흡수 프로파일을 나타낸다. 솔라 시뮬레이터(크세논 아크 램프)로부터의 전체 스펙트럼 광이 광원으로서 사용될 때(라인 B), 균형은 UV 성분에 의해 유도된 고리 닫힌(어두운) 상태와, 광의 가시광선 성분에 의해 유도된 고리-열린(퇴색된) 상태 사이에서 달성된다. 광 통로에 UV 차단 층의 포함(라인 A)은 광의 UV 성분을 감소시킬 수 있고, 가시광선 광 성분에 의해 유도된 고리-열림 반응이 더 중요해진다. 상이한 화합물은 입사광의 조성물에 상이한 반응성을 나타낼 수 있다. 화합물의 사용에 따라, 광 조성물에 더 또는 덜 민감성을 갖는 것이 유용할 수 있다. 이 평형 상태는 특정 파장에서의 흡광도 값(최대 람다)에 의해 나타낼 수 있고, 광원에 대한 참조를 포함할 수 있다. 원하는 경우, PSS에서 고리-열린 대 고리-닫힌 이소형의 비는 ^1H NMR 분광학에 의해 정량화될 수 있다.

[0072] 본원에 사용된, 콘트라스트비는 어두운 상태 및 밝은 상태에서 재료의 광 투과율의 비이다. 예를 들어, 재료는 어두운 상태에서 약 10%의 가시광선 광(10% VLT)의 투과, 그리고 퇴색된 상태에서 약 60%의 가시광선 광(60% VLT)의 투과를 허용하여, 6:1의 콘트라스트비를 제공할 수 있다. 본 발명의 여러 가지 구체예에 따르면, 재료는 적어도 약 2 내지 약 20, 또는 그 이상, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어, 약 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20의 콘트라스트비를 가질 수 있다. 일부 구체예에서, 더 어두운 PSS(최대 람다에서 더 큰 흡광도)를 갖는 화합물은 더 높은 콘트라스트비를 제공할 수 있다.

[0073] 광 안정성(광-유도된 분해에 대한 저항성)은 화합물, 또는 화합물을 포함하는 재료가 광 노출 하에서 특정 지점으로 분해하는데 걸리는 시간의 양에 의해 측정될 수 있다. 광 노출은 일정하거나, 또는 주기적일 수 있다. 화합물, 또는 화합물을 포함하는 재료의 광 투과율 또는 흡광도는 시험에 앞서 밝은 상태 및 어두운 상태 둘 다에서 측정되어, 콘트라스트비를 측정할 수 있다. 시험 동안, 콘트라스트비는 (주기적으로 또는 계속해서) 모니터링될 수 있고; 화합물 또는 재료는 콘트라스트비가 선택된 범위 밖에, 또는 아래에 있을 때, 또는 콘트라스트비가 원래 콘트라스트비의 백분율로 감소할 때 실패한 것으로 결정될 수 있다. 광 안정성은 또한, 광원을 참고하여 또는 광의 타입을 참고하여 표시될 수 있다.

[0074] 본원에 사용된 "스위칭 전압"("스위칭 전위", "전위")은 퇴색된 상태를 달성하기 위해, 화합물, 또는 재료에 필요한 전기 전위를 말한다. 스위칭 전압은 스위칭하는 전압과 시간 사이의 관계를 추가로 말할 수 있다. 재료의 스위칭 전압을 평가하기 위해, 재료는 광원에 노출에 의해 먼저 어두워지고, 이어서 한정된 전압 또는 전압 범위에서 재료를 통해 전류를 통과시키고, 맑은 상태까지의 시간을 평가할 수 있거나, 또는 광 전달성에서 원하는 증가가 달성될 수 있다. 스위칭 전압은 전압 또는 전압의 범위(예를 들어 약 2.5 볼트, 약 2.2 볼트, 또는 약 2 볼트보다 아래, 등)로서 표시될 수 있다. 본 발명의 일부 구체예에서, 화합물 또는 재료는 약 0.5 볼트 내지 약 5 볼트, 또는 약 1 볼트 내지 약 2.5 볼트, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 스위칭 전위를 가진다.

[0075] 본원에 사용된 "스위칭 시간"은 재료가 어두운 상태에서 맑은 상태로, 또는 맑은 상태에서 어두운 상태로 전이하거나, 또는 한정된 양에 의해 광 투과율을 변경하는데 필요한 시간을 말한다.

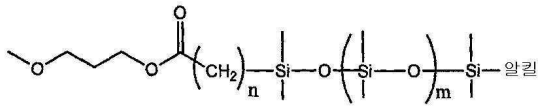
[0076] 양, 임의적인 기간, 등과 같은, 측정가능한 값을 말할 때 본원에 사용된 "약"은 개시된 방법을 수행하기에 적당한, 명시된 값으로부터 $\pm 20\%$ 또는 $\pm 10\%$, 또는 $\pm 5\%$, 또는 $\pm 1\%$, 또는 $\pm 0.1\%$ 또는 그 사이의 어떤 양의 변동을 포함하는 것을 의미한다.

[0077] 본원에 사용된, "할로젠"은 F, Cl, Br 또는 I를 말한다. 용어 "할로"는 포괄적이고, 어떤 할로젠 부분, 예를 들

어 플루오로-, 클로로-, 브로모- 또는 요오도-, 등을 말한다.

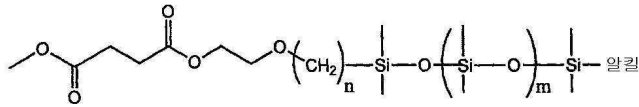
- [0078] 본원에 사용된, "금속"은 전이 금속, 또는 Li, Na, K, 등과 같은 알칼리 금속; 또는 B 또는 Si, 등과 같은 준금속을 말한다.
- [0079] 본원에 사용된, "알킬"은 1 내지 50개의 탄소, 예를 들어 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 25, 30, 35, 40, 또는 45, 또는 그 사이의 어떤 양의 탄소의 어떤 선형 또는 분지된, 비방향족 단일환 또는 다환, 치환된 또는 비치환된 알킬기를 말한다. 알킬기의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 1-펜틸, 이소-펜틸, 네오-펜틸, 헥실, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 포함한다. 알킬기는 하나 또는 그 이상의 포화된 또는 불포화된 결합을 가질 수 있다. 알킬기는 단지 탄소 및 수소 원자를 함유할 수 있거나, 또는 알킬기(헤테로알킬기)의 일부로서 Si, N, O 또는 S와 같은 하나 또는 그 이상의 헤테로원자를 더 포함할 수 있다. 환형 헤테로알킬기의 예는 아지리딘, 옥시란, 티이란, 옥사지리딘, 디옥시란, 아제티딘, 옥세탄, 티에탄, 디아제티딘, 디옥세탄, 디티에탄, 아지린, 옥시렌, 티이렌, 아제테, 옥세테, 티에테, 디옥세테, 디티에테, 피롤리딘, 옥솔란, 티올란, 보롤란, 실로란, 디티올란, 디옥솔란, 옥사졸리딘, 피페리딘, 옥산, 티안, 피페라진, 모르폴린 등을 포함한다. Si 헤테로원자를 갖는 알킬기는 '실일' 또는 '실란'기로서 기술될 수 있다.
- [0080] 본원에 사용된, "알콕시"는 어떤 -O-R기를 말하고, 여기서 R(및 아래, 에테르에 대한 R')은 독립적으로 H, 알킬, 실록시 또는 아릴일 수 있다. 알콕시기의 예는 선형 또는 분지된 쇠, 예를 들어 메톡시 또는 에톡시, 또는 더 긴 알킬기에서 1 내지 50개의 탄소 또는 규소 원자를 갖는 것들을 포함한다. 다른 알콕시기는 에테르(-R-O-R'), 알콜(-OH) 또는 알콕시드(-R-O-금속) 등을 포함한다. 알콕시 치환기를 포함하는 알킬기는 '알킬알콕시'기로서 언급될 수 있다. Si 헤테로원자, 및 알콕시, 또는 실록시기를 포함하는 알킬기는 알킬실록시, 또는 실일실록시로서 언급될 수 있다.
- [0081] 본원에 사용된, "카르보닐"은 RRC=O를 포함하는 어떤 기를 말하고, 여기서 R은 어떤 기일 수 있다. 카르보닐기의 예는 알데히드(-COH), 케톤 (COR'), 에스테르(COOR'), 아실(RR'C=O), 카르복실, 티오에스테르(COSR'), 1차 아미드(CONH₂), 2차 아미드(CONHR'), 3차 아미드(CONR'R') 등을 포함한다.
- [0082] 본원에 사용된, "실록산"은 (R)₂-Si-O-를 말하고, 여기서 R은 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 티오에테르 또는 알콕시일 수 있다. 실록산은 분지된 또는 선형, 치환된 또는 비치환될 수 있거나, 또는 교대로 놓이는 Si 및 O 원자를 포함할 수 있다.
- [0083] 본원에 사용된, "티오에테르"는 S-R기를 말하고 여기서 R은 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 알콕시 등일 수 있다.
- [0084] R', R'', R'''는 분지된 또는 비분지될 수 있고, 비환형 또는 환형일 수 있고, N, O, S, Si, B 또는 할로젠과 같은 헤테로원자 치환기의 어떤 순열을 함유할 수 있는 C, N, O, S, Si, B 또는 P와 같은 1 내지 50개의 비-수소 원자를 함유하는 알킬 쇠일 수 있다.
- [0085] 본원에 사용된, "아릴"은 방향족 고리 화합물로부터 유도된 기 또는 치환기를 말하고 여기서 하나 또는 그 이상의 수소 원자는 고리로부터 제거된다. 아릴기는 방향족기로서 교대로 언급될 수 있다. 아릴기는 고리에서 단일 원자 종을 포함할 수 있거나(예를 들어 모든 고리 원자는 페닐 고리에서와 같은, 탄소 - '탄소환'일 수 있음) 또는 고리에서 하나 또는 그 이상의 헤테로원자 - "헤테로아릴"을 포함할 수 있다. 아릴기는 다환형일 수 있다. 탄소환형, 헤테로환형 또는 다환형 아릴기는 하나 또는 그 이상의 치환기(치환된 아릴)를 포함할 수 있거나 또는 비치환(비치환된 아릴)될 수 있다. 탄소환형 아릴기는 치환된 또는 비치환된 페닐 등일 수 있다. 탄소환형 아릴기는 다환형일 수 있다.
- [0086] 헤테로환형 아릴기는 치환된 또는 비치환된 피롤, 푸란, 티오펜, 이미다졸, 피라졸, 옥사졸, 이소옥사졸, 티아졸, 이소티아졸, 트리아졸, 푸라잔, 옥사디아졸, 티아디아졸, 디티아졸, 테트라졸, 피리딘, 피란, 티오피란, 디아진, 옥사진, 티아진, 디옥신, 디티인, 트리아진, 테트라진, 등일 수 있다.
- [0087] 다환형 아릴기는 치환된 또는 비치환된 인돌, 이소인돌, 퀴놀론, 이소퀴놀론, 벤조푸란, 벤조티오펜, 아크리딘, 디벤조티오펜, 카르바졸, 디벤조푸란 등일 수 있다.
- [0088] 본원에 사용된, 알킬, 헤테로알킬, 알콕시, 알킬알콕시 또는 아릴기는 1, 2, 3, 4, 5개 또는 그 이상의 치환기를 더 포함할 수 있다. 치환기는 하기를 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있다:
- [0089] (i) 수소 또는 할로젠;

- [0090] (ii) 알킬 또는 알콕시;
- [0091] (iii) 하나 또는 그 이상의 탄소 원자가 질소, 산소, 황, 붕소, 규소 또는 인과 같은 헤테로원자로 교체된 상기기 (ii)의 유도체;
- [0092] (iv) 하나 또는 그 이상의 수소 원자가 질소, 산소, 황, 불소, 염소 또는 브롬과 같은 헤테로원자로 교체된 상기기 (ii), (iii), 또는 (ii) 및 (iii)의 유도체;
- [0093] (v) 1 내지 15개의 탄소 원자를 함유하는 단일환 또는 이환형 시클로알킬기, 등;
- [0094] (vi) 하나 또는 그 이상의 탄소 원자가 질소, 산소, 황, 붕소, 규소 또는 인과 같은 헤테로원자로 교체된 상기기 (v)의 유도체;
- [0095] (vi) 하나 또는 그 이상의 수소 원자가 질소, 산소, 황, 불소, 염소 또는 브롬과 같은 헤테로원자로 교체된 상기기 (v), (vi), 또는 (v) 및 (vi)의 유도체;
- [0096] (vii) 아릴기;
- [0097] (viii) 하나 또는 그 이상의 수소 원자가 질소, 산소, 황, 불소, 염소 또는 브롬과 같은 헤테로원자로 교체된 상기기 (vii)의 유도체;
- [0098] (ix) 카르보닐기;
- [0099] (x) 시아노(-CN), 1차 아민(NH₂), 2차 아민(NHR'), 3차 아민(NR'R''), 2차 아마이드(NHCOR'), 3차 아마이드(NR'COR''), 2차 카바메이트(NHCOOR'), 3차 카바메이트(NR'COOR''), 우레아 또는 N-치환된 우레아(NR'CONR''R'''), 2차 술폰아마이드(NHSO₂R'), 3차 술폰아마이드(NR'SO₂R'')와 같은 질소-기반 기, 여기서 기 R', R'', R'''는 상기로 한정되고;
- [0100] (xi) 산소-기반 기 예를 들어 알콜(-OH), 에테르(OR'), 1차 카바메이트(OCONH₂), 2차 카바메이트(OCONHR'), 3차 카바메이트(OCONR'R''), 여기서 기 R', R'', 등은 상기로 한정된다.
- [0101] (xii) -SH, 티오에테르(SR'), 술폰시드(SOR'), 술폰(SO₂R'), 1차 술폰아마이드(SO₂NH₂), 2차 술폰아마이드(SO₂NHR'), 3차 술폰아마이드(SO₂NR'R'')와 같은 황-기반 기, 여기서 기 R', R'', R'''는 상기로 한정된다.
- [0102] 본 발명의 일부 양태에서, R_{6a}, R_{6b}, R_{6c}, R_{7a}, R_{7b}, R_{7c}, R_{8a}, R_{8b}, R_{8c}, R_{8d}, R_{8e}, R_{9a}, R_{9b}, R_{9c}, R_{9d}, R_{9e}, R_{10a}, R_{10b}, R_{10c}, R_{10d}는 전자-끄는기(EWG), 전자-주개기(EDG) 또는 벌키기(bulky group)를 독립적으로 포함할 수 있다. 용어 "전자-받개기"는 본원에서 "전자 받개" 및 "전자-끄는기"와 동의어로 사용될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 특히, "전자-끄는기"("EWG") 또는 "전자-받개기" 또는 "전자-받개"는 그것이 분자에서 같은 위치를 점유했으면 수소 원자보다 자체로 전자를 더 끌어당기는 관능기를 말한다. EWG의 예는 할로, 전자-부족한 헤테로아릴기, 전자-부족한 치환된 아릴기, -NO₂, -⁺NR₃, -⁺NH₃, -SO₃H, -CN, CF₃, 알데히드, 에스테르, 카르복시산, 카르보닐, 염화카르보닐, 아마이드 등을 포함한다. 용어 "전자-주개기"는 본원에서 "전자 주개"와 동의어로 사용될 수 있다는 것이 추가로 이해되어야 한다. 특히, "전자-주개기" 또는 "전자-주개"는 그것이 분자에서 같은 위치를 점유했으면 수소 원자보다 이웃하는 원자로 전자를 더 주는 관능기를 말한다. EDG의 예는 -OH, OR, NH₂, NHR, NR₂, 전자-풍부한 헤테로아릴기, 전자-풍부한 치환된 아릴기, -O⁻, 아민, 알콜, 에테르, 카바메이트, 등을 포함한다.
- [0103] 치환기는 실록시 또는 실릴 성분 - 예를 들어 실란, 실록시, 알킬실록시, 실란실록시, 알콕시실란, 식 XI, 식 XII, 등을 포함할 수 있다 - 치환기는 하기를 포함할 수 있고:



식 XI

또는



식 XII

[0104]

[0105]

여기서 n 및 m 은 독립적으로 0 내지 20의 어떤 정수, 또는 그 사이의 어떤 범위, 또는 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이다.

[0106]

"별키"기는 알킬, 아릴, 알콕시, 실란, 실록시, 알킬실록시, 실란실록시, 알콕시실란, 또는 치환된 알킬, 아릴, 알콕시, 실란, 실록시, 알킬실록시, 실란실록시, 알콕시실란, C, N, O, Si 또는 S를 포함하는 기로부터 선택된 적어도 2개의 원자를 포함하는 별키 치환기일 수 있다. 일부 구체예에서, 별키 치환기는 치환된 또는 비치환된 에틸, 프로필, 부틸, tert-부틸 또는 펜틸기, 또는 치환된 또는 비치환된 알콕시기이다. 일부 구체예에서, 별키 치환기는 치환된 또는 비치환된 식 XI 또는 식 XII이다. 일부 구체예에서, 별키 치환기는 알킬-치환된 티오펜, 또는 알킬-치환된 페닐, 또는 알킬 치환된 벤조티오펜 또는 알킬 치환된 벤조푸란이다.

[0107]

별키 치환기의 포함은 화합물의 광평형 상태, 용해도, 광 안정성 또는 내구성을 증가시킬 수 있다. 예시적인 예로서, 그리고 이론에 얽매지 않더라도, 내부 또는 외부 티오펜 고리의 어떤 위치는 전압의 적용에 의해 산화 조건을 받을 때 중합할 수 있다. 티오펜 고리의 R_{6a} 또는 R_{7a} (5-위치)에서, 또는 R_{6b} 또는 R_{7b} (4-위치)에서 별키기의 포함은 전기 산화의 다 회 주기를 받을 때 화합물의 내구성을 개선할 수 있다. 일부 구체예에서, 4 및 5 위치 둘 다에서 작은(예를 들어 메틸 또는 에틸과 같은 부분을 함유하는 1 또는 2개의 탄소)기, 또는 5 위치에서 더 큰 별키기(예를 들어 프로필, 부틸 (1차, 2차 또는 3차), 펜틸 또는 헥실과 같은 3, 4, 5 또는 6개의 탄소-함유 부분)는 화합물의 개선된 내구성을 제공할 수 있다.

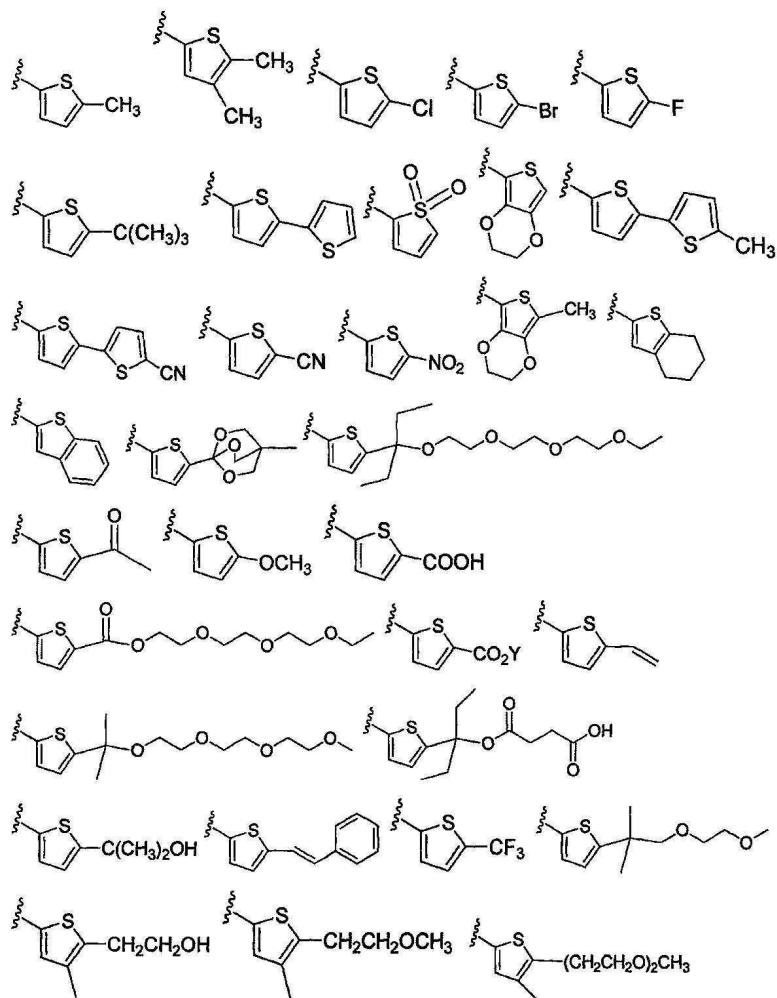
[0108]

본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물은 하기 중 하나 또는 그 이상을 포함할 수 있다:

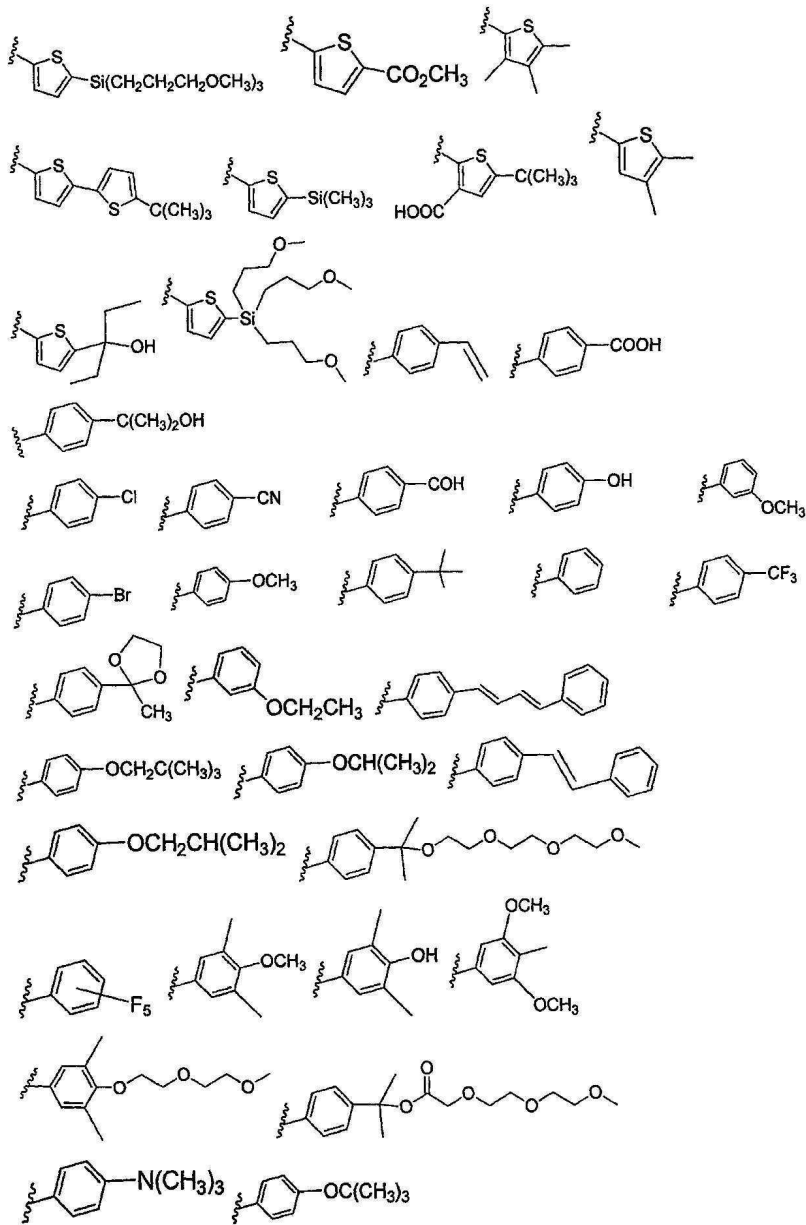
[0109]

각 R_1 및 R_2 는 H 또는 F를 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

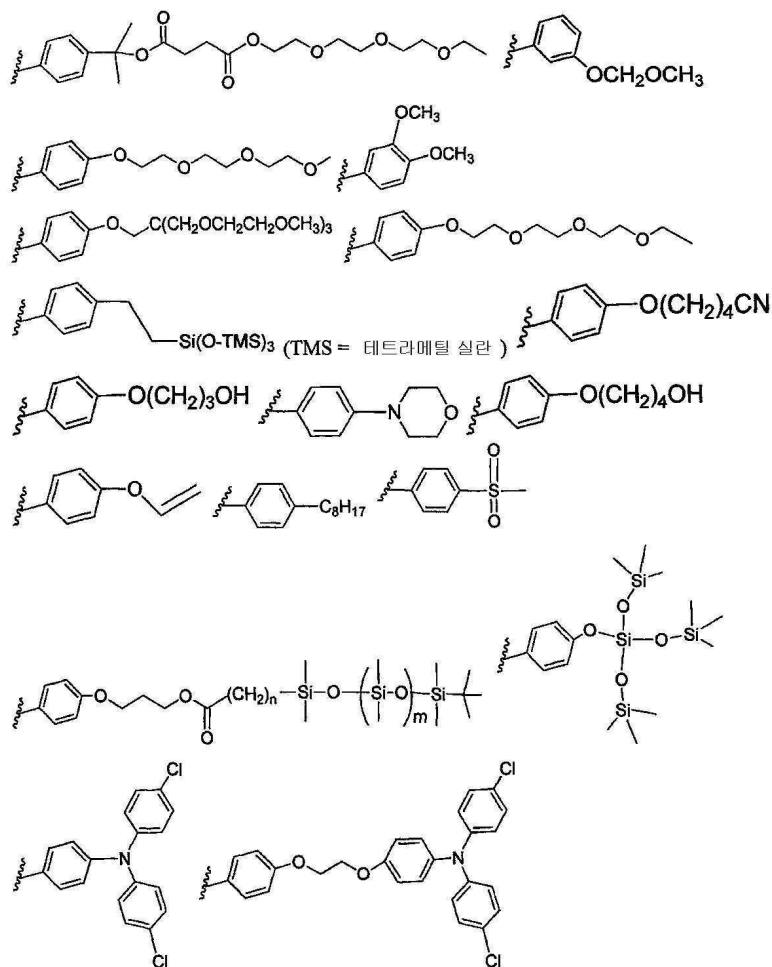
[0110] R₃ 및 R₄는 각각 티오펜일, 치환된 티오펜일, 벤질, 치환된 벤질,



[0111]



[0112]



[0113]

[0114] 중 하나 또는 하나 이상을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0115] 일부 구체예에서, R₃가 선택될 수 있는 기는 H, Cl, Br, F, CF₃, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, tert-부틸, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -OCH₃, CO₂H, COCH₃, CO₂Y, C(CH₃)₂OH, Si(CH₂)₃OCH₃, Si(CH₃)₃, Si((CH₂)₃)₃CH₂CH₂OCH₃, CH₂CH₂OH 중 하나 또는 그 이상을 더 포함할 수 있다.

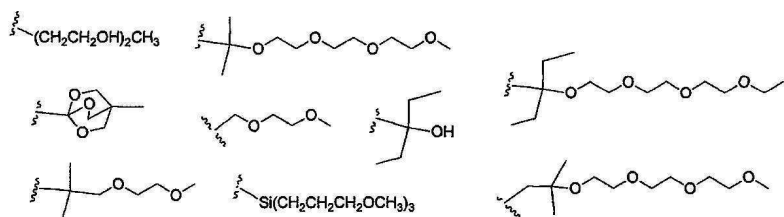
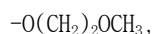
[0116] 각 R₅는 H, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, tert-부틸, 티오펜일, 치환된 티오펜일, 벤질, 치환된 벤질, -CH=CH-, -CH=CH-, -OCH₃, CO₂H를 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0117] R₃ 및 R₅는 각각 -CH=CH-이고 접합되어 고리를 형성할 수 있거나, 또는 R₃ 및 R₅는 각각 -CH₂-CH₂-이고 접합되어 고리를 형성할 수 있고;

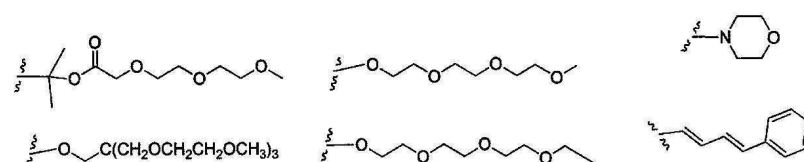
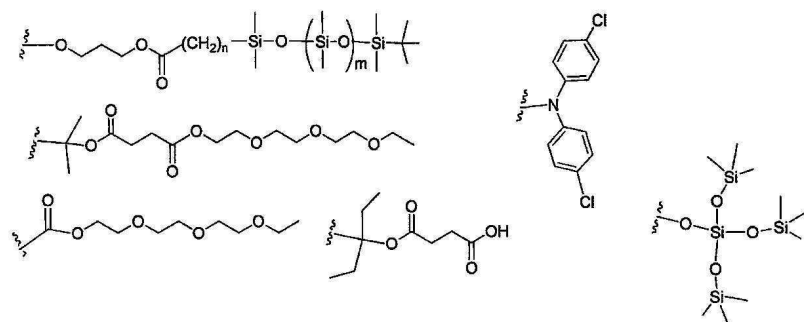
[0118] 치환된 티오펜 또는 치환된 벤질기의 치환기는 -CN, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, tert-부틸을 포함할 수 있고;

[0119] R_{6a} 및 R_{6b}, 또는 R_{6b} 및 R_{6c}, 또는 R_{7a} 및 R_{7b}, 또는 R_{7b} 및 R_{7c}는 각각 a) -CH=CH-이고 접합되어 고리를 형성하고; 또는 b) -CH₂-CH₂-이고 접합되어 고리를 형성하고; 또는 c) -O-CH₂-이고 접합되어 고리를 형성할 수 있고;

[0120] R_{6a}, R_{6b}, R_{6c}; 및/또는 R_{7a}, R_{7b}, R_{7c}; 및/또는 R_{8a}, R_{8b}, R_{8c}, R_{8d}, R_{8e}; 및/또는 R_{9a}, R_{9b}, R_{9c}, R_{9d}, R_{9e}; 및/또는 R_{10a}, R_{10b}, R_{10c}, R_{10d} 중 하나 또는 하나 이상은 각각 H, Cl, Br, F, -CF₃, -CN, -NO₂, 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 5-12개의 탄소로 선형 또는 분지된 포화된 또는 불포화된 알킬, -Si(R₁₁)₃, 티오펜, 치환된 티오펜, 벤질, 치환된 벤질, -CH₂-CH₂-, -CH=CH-, -CH=CH₂, -OCH₃, -COH, -OH, -CO₂H, -COCH₃, -CO₂Y, -C(CH₃)₂OH, -Si(CH₃)₃, -CH₂CH₂OCH₃, -CH₂CH₂OH, -N(CH₃)₂, -CO₂CH₃, -OCH₂OCH₃, -SO₂CH₃, -OCH₂C(CH₃)₃, -OCH₂CH(CH₃)₂, -OC(CH₃)₃, -OCH=CH₂, -O(CH₂)₄CN, -O(CH₂)₄OH, -O(CH₂)₃OH, -C(CH₃)₂OH.



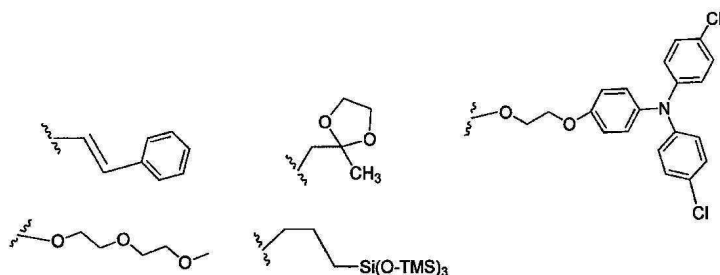
[0121]



[0122]

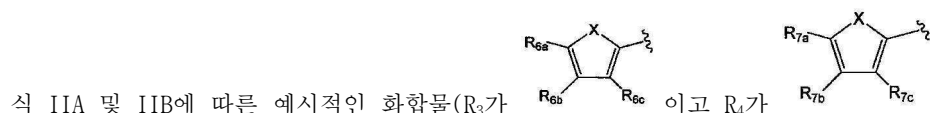
[0123] 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있다.

[0124] 일부 구체예에서, $\text{Si}(\text{R}_{11})_3$ 의 각 R_{11} 은 R 또는 $-\text{O}-\text{R}$ 을 포함하는 기로부터 독립적으로 선택될 수 있고, 여기서 R은 1 내지 20개의 탄소의 선형 또는 분지된, 비-방향족 단일환 또는 다환, 치환된 또는 비치환된 알킬기이다. 일부 구체예에서, 각 R은 O, S, N 또는 Si 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 헤테로알킬기이거나, 또는 각 R은 1-12개의 탄소로 선형 또는 분지된 포화된 또는 불포화된 알킬이거나, 또는 각 R은 치환된 또는 비치환된 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, 부틸, sec-부틸, 이소-부틸, tert-부틸, 펜틸 또는 헥실일 수 있다.



[0125]

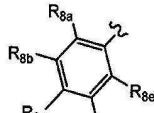
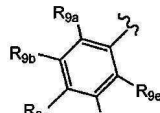
[0126] 식 IA 및 IB에 따른 예시적인 화합물은 S039, S053, S073, U130, U136, U142를 포함한다.



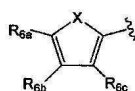
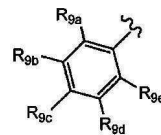
[0127]

식 IIA 및 IIB에 따른 예시적인 화합물(R_3 가 이고 R_4 가 인 식 IA/IB에 따른 화합물)은 S001, S003, S007, S011, S012, S013, S019, S020, S024, S026, S027, S034, S036, S037, S038, S040, S047, S048, S106, S119, S124, S128, S135, S138, S143, S148, S149, S154, S158, S170, U008, U009, U010, U018, U021, U022, U023, U025, U028, U029, U030, U041, U100, U102, U117, U120, U125, U126, U127, U129, U131, U132, U133, U134, U156, U159, U160, U165, S170 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

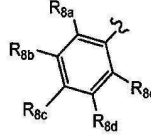
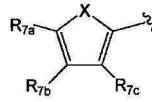
[0128]

식 IIIA 및 IIIB에 따른 예시적인 화합물(R_3 가  이고 R_4 가  인 식 IA/IB에 따른 화합물)은 S002, S006, S016, S017, S042, S043, S044, S050, S054, S056, S057, S059, S060, S063, S064, S065, S066, S067, S068, S074, S084, S085, S086, S087, S088, S089, S090, S091, S092, S094, S095, S096, S097, S103, S116, U031, U051, U058, U061, U062, U069, U070, U071, U072, U076, U077, U078, U080, U081, U093, U099, U101 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

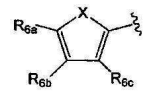
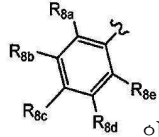
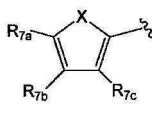
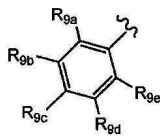
[0129]

식 IVA 및 IVB에 따른 예시적인 화합물(R_3 가  이고, R_4 가  인 식 IA/IB에 따른 화합물)은 S052, S098, S104, S105, S108, S109, S110, S111, S112, S113, S115, S118, S139, S141, U107, U114, U122, U123 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

[0130]

식 VA 및 VB에 따른 예시적인 화합물(R_3 가  이고, R_4 가  인 식 IA/IB에 따른 화합물)은 S049를 포함한다.

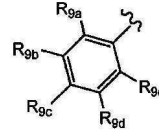
[0131]

식 VIA 및 VIB에 따른 예시적인 화합물(제1 R_3 가  이고 제2 R_3 가  이고, 제1 R_4 가  이고 제2 R_4 가  인 식 IA/IB에 따른 화합물)은 S004, S005 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

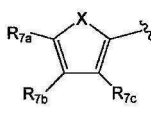
[0132]

식 VIIA 및 VIIB에 따른 예시적인 화합물은 S014, S015, S079, S083, S137, S140, S144, S157, U082, U121, U142, S144, U145, U146, U147, U150, S151, S152, U153, S155, U157, S161, S162, S163, S164 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

[0133]

식 VIIIA 및 VIIIB에 따른 예시적인 화합물(R_4 가  인 식 VIIA/B에 따른 화합물)은 S014, S015, S079, S083, S140, S157, U082, U121, S144, U142, U145, U146, U147, U150, S151, U153, S155, U157, S161, S162, S163, S164, S191 및 S193 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

[0134]

식 IXA 및 IXB에 따른 예시적인 화합물(R_4 가  인 식 VIIA/B에 따른 화합물)은 S137, S144, S152 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

[0135]

식 XA 및 XB에 따른 예시적인 화합물은 S191 및 S193 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.

[0136]

본 발명의 여러 가지 구체예 중 다른 예시적인 화합물은 S032, S035, S055, U045 중 하나 또는 그 이상을 포함

한다.

[0137] 일부 구체예에서, 광평형 상태(PSS)에서 증가된 흡광도 또는 적합한, 또는 증가된 콘트라스트비, 또는 증가된 용해도를 갖는 화합물은 개선될 수 있다. 가시광선 범위에서 더 큰 흡광도를 갖는 화합물은 원하는 콘트라스트비를 달성하기 위해 더 적은 양의 조제물 또는 재료가 사용될 수 있는 반면, PSS에서 더 낮은 흡광도를 갖는 화합물은 원하는 콘트라스트비를 달성하기 위해 더 높은 농도가 필요할 수 있다. 선택된 화합물에 대한 PSS에서의 흡광도는 광원으로서 모의 태양광(QSUN 솔라 시뮬레이터), 또는 365 nm 광원을 사용하여, 370 nm의 UV 차단 파장(370 nm에서 10% 투과)을 갖는 UV 차단 필름의 부재(전체) 또는 존재(+UV)하에 트리글라임 중의 2.0×10^{-5} M에서 측정되었고; 이들 PSS가 표 1.5에 기록된다. 모든 화합물은 전기스위칭을 나타내었다. "스위치"는 고리-열린 이성질체와 고리-닫힌 이성질체 사이의 광변색성 및 전기변색성 조건 하에서 가역적으로 전환되는 화합물의 능력(예 또는 아니오)을 말한다.

[0138] 전기변색성 고리-열린 이성질체화에 더하여, 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물은 가시광선 광에 노출될 때 광변색성 고리-열린 이성질체화를 또한 나타낸다. 민감성 지수(SI)는 365 nm 광 하에서의 PSS 대 전체 스펙트럼 광(UV 차단 필름 없이) 하에서의 PSS의 비이다. SI는 입사광의 조성물에 대한 화합물의 민감성의 지표이다(UV 및 가시광선 성분의 비의 변화) - 광화학 고리-열린 가시광선 광 스펙트럼의 일부에 의해 유도된다. 약 1의 SI는 고리-닫힌 상태로의 광전환의 속도가 광원들 둘 다와 거의 같은 것을 표시하는 반면, SI가 증가함에 따라 그것은 광원의 조성물에 대한 더 큰 민감성을 나타낸다.

[0139] 더 높은 속도의 고리-닫힌 상태로의 광전환으로부터 유익할 수 있는 적용은 더 높은 PSS를 갖는 화합물로부터 유익할 수 있는 한편, 더 낮은 속도의 고리-닫힌 상태로의 광전환으로부터 유익할 수 있는 적용은 더 낮은 PSS로부터 유익할 수 있다. 광 조성물에 덜 반응성인 화합물로부터 유익할 수 있는 적용은 1에 가까운 SI를 갖는 화합물로부터 유익할 수 있는 반면, 광의 조성물에 더 높은 민감성을 나타내는 화합물로부터 유익할 수 있는 적용은 더 높은 SI를 갖는 화합물로부터 유익할 수 있다.

표 1

[0140] 식 IIA 및 IIB에 따라 선택된 발색단에 대한 PSS에서의 흡광도. 도 5는 365 nm 광(365 nm), 또는 모의 태양광에 노출될 때 고리-닫힌 이성형의 식 II 화합물(식 IIB)의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다.

화합물	λ_{\max}	전체	+ UV	365 nm	스위치	민감성 지수
S024	650	0.02	0.018	0.102	예	5.10
S036	665	0.024	0.016	0.174	예	7.25
S020	665	0.115	0.085	0.244	예	2.12
S148	650	0.15	0.092	0.244	예	1.63
S027	645	0.156	0.116	0.281	예	1.80
S001	640	0.182	0.113	0.309	예	1.70
S011	655	0.201	0.142	0.363	예	1.81
S007	650	0.212	0.154	0.353	예	1.67
S149	647	0.241	0.169	0.339	예	1.41
S124	649	0.249	0.225	0.344	예	1.38
S026	645	0.251	0.196	0.383	예	1.53
S128	648	0.264	0.224	0.403	예	1.53
S003	650	0.2655	0.2055	0.372	예	1.40
S034	690	0.271	0.246	0.468	예	1.73
S170	645	0.287	0.182	0.401	예	1.40
S138	650	0.306	0.262	0.337	예	1.10
S135	648	0.318	0.224	0.387	예	1.22
S158	650	0.342	0.291	0.394	예	1.15
S119	643	0.343	0.295	0.405	예	1.18
S037	680	0.375	0.355	0.442	예	1.18
S038	690	0.456	0.431	0.642	예	1.41

표 2

[0141] 식 IIIA 및 IIIB에 따라 선택된 발색단에 대한 PSS에서의 흡광도. 도 6은 365 nm 광(365 nm), 또는 모의 태양

광에 노출될 때 고리-단힌 이소형의 식 III 화합물(식 IIIB)의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다.

화합물	λ_{\max}	전체	+ UV	365 nm	스위치	민감성 지수
S017	605	0.009	0.0025	0.049	예	5.44
S002	612	0.0325	0.0095	0.116	예	3.57
S006	610	0.038	0.013	0.141	예	3.71
S096	609	0.045	0.014	0.183	예	4.07
S044	605	0.062	0.027	0.222	예	3.58
S067	615	0.068	0.03	0.182	예	2.68
S074	620	0.069	0.024	0.189	예	2.74
S056	610	0.071	0.026	0.194	예	2.73
S097	611	0.073	0.029	0.206	예	2.82
S075	670	0.079	0.031	0.302	예	3.82
S057	610	0.079	0.033	0.204	예	2.58
S084	625	0.09	0.051	0.23	예	2.56
S042	612	0.097	0.04	0.233	예	2.40
S066	615	0.099	0.049	0.226	예	2.28
S054	630	0.106	0.056	0.268	예	2.53
S060	615	0.107	0.038	0.22	예	2.06
S090	624	0.107	0.058	0.183	예	1.71
S087	628	0.109	0.055	0.209	예	1.92
S068	615	0.111	0.051	0.239	예	2.15
S086	610	0.115	0.071	0.231	예	2.01
S089	656	0.137	0.126	0.564	예	4.12
S065	625	0.138	0.054	0.281	예	2.04
S095	625	0.16	0.086	0.279	예	1.74
S085	640	0.161	0.08	0.187	예	1.16
S092	627	0.162	0.093	0.307	예	1.90
S091	629	0.164	0.095	0.287	예	1.75
S094	625	0.179	0.103	0.311	예	1.74
S088	656	0.202	0.132	0.457	예	2.26

표 3

[0142] 식 IVA 및 IVB에 따라 선택된 발색단에 대한 PSS에서의 흡광도. 도 7은 365 nm 광(365 nm), 또는 모의 태양광에 노출될 때 고리-단힌 이소형의 식 IV 화합물(식 IVB)의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다.

화합물	λ_{\max}	전체	+ UV	365 nm	스위치	민감성 지수
S049	625	0.087	0.044	0.217	예	2.49
S105	647	0.197	0.134	0.272	예	1.38
S052	630	0.206	0.116	0.318	예	1.54
S118	648	0.223	0.124	0.34	예	1.52
S098	645	0.273	0.182	0.377	예	1.38
S112	663	0.278	0.246	0.318	예	1.14
S141	643	0.282	0.183	0.377	예	1.34
S111	646	0.292	0.192	0.322	예	1.10
S108	645	0.292	0.215	0.374	예	1.28
S109	645	0.296	0.217	0.367	예	1.24
S104	645	0.299	0.203	0.383	예	1.28
S139	644	0.322	0.216	0.403	예	1.25
S110	653	0.346	0.221	0.414	예	1.20
S113	643	0.417	0.293	0.514	예	1.23
S115	644	0.567	0.401	0.71	예	1.25

표 4

[0143] 식 VIIA 및 VIIB에 따라 선택된 발색단에 대한 PSS에서의 흡광도. 도 8은 365 nm 광(365 nm), 또는 모의 태양

광에 노출될 때 고리-단한 이소형의 식 VII 화합물(식 VIIB)의 PSS를 예시하는 막대 그래프를 제공한다.

화합물	λ_{max}	전체	+ UV	365 nm	스위치	민감성 지수
S014	525	0.004	0.006	0.011	예	2.75
S073	550	0.0105	0.006	0.06	예	5.71
S079	490	0.023	0.008	0.17	예	7.39
S083	550	0.023	0.008	0.167	예	7.26
S137	497	0.033	0.016	0.15	예	4.55
S039	570	0.048	0.028	0.372	예	7.75
S140	516	0.065	0.032	0.276	예	4.25
S152	522	0.069	0.06	0.263	예	3.81
S155	516	0.081	0.045	0.329	예	4.06
S144	513	0.082	0.04	0.318	예	3.88
S151	514	0.106	0.056	0.403	예	3.80
S162	520	0.119	0.06	0.398	예	3.34
S161	511	0.122	0.06	0.455	예	3.73
S164	554	0.235	0.134	0.546	예	2.32
S163	588	0.252	0.116	0.533	예	2.12

표 5

[0144] 선택된 발색단에 대한 PSS에서의 흡광도.

화합물	λ_{max}	전체	+ UV	365 nm	스위치	민감성 지수
S032	600	0.032	0.008	0.594	예	18.56
S055	640	0.042	0.008	0.191	예	4.55
S035	540	0.05	0.016	0.416	예	8.32
S004	630	0.0325	0.02	0.139	예	4.28
S005	618	0.072	0.028	0.195	예	2.71

[0145] PSS에서의 흡광도, 또는 최대 흡광도의 파장은 치환기가 여러 가지일 수 있다. 표 6은 PSS에서 여러 가지 성분, 구조 및 치환기의 효과에 대한 일부 관측을 제시한다.

표 6

[0146] 선택된 화합물의 PSS 비교. 광평형 상태에서 치환기의 상대적인 영향은 "✓"(증가) 및 "×"(감소); --- 데이터 없음; N/A: 적용 불가능으로 표시된다.

			식 II	식 III	식 IV
헤드	피플루오로시클로헥텐		✓	✓	---
	티아졸 유도체		×	✓×	---
코어 고리	티오펜		✓✓	✓✓	✓✓
	티아졸		---	✓	---
	벤조티오펜		---	---	×
	벤조푸란		---	---	×
입체기			모두	✓✓	✓✓
			외부	✓✓	✓✓
			내부	✓	✓
EDG	모두		×	✓✓	---
	외부		---	✓✓	---
	내부		---	✓×	✓✓
EWG	모두		✓✓	×	---
	외부		✓✓	×	---
	내부		✓✓	×	---
주변 고리	티오펜	R3 위치	✓✓✓	N/A	✓✓✓

- 28 -

	페닐	R4 위치	V	N/A	V
		R3 위치	N/A	×	×
		R4 위치	N/A	×	V ×
연장된 π -접합			V V V	V ×	---
4-위치 코어 티오펴			---	×	---
4-위치 주변 티오펴			×	---	---
EDG의 위치		파라	---	V V	---
		메타	---	×	---

- [0147] PSS에서 상이한 치환기의 효과가 생각될 수 있다. 같은, 또는 상이한 식의 화합물을 비교하자; 예를 들어:
- [0148] - S032, S035, S055 및/또는 S075의 "헤드" 구조;
- [0149] - S014, S032, S035, S079 및/또는 S083의 코어 구조;
- [0150] - 주변 고리 - S001, S002, S003, S038, S049, S052, S088, S104, S108, S109, S138 및/또는 S158의 R3 및/또는 R4 위치의 기;
- [0151] - S001, S007, S003, S042, S057, S110, 및/또는 S068의 치환기;
- [0152] - S002, S003, S020, S026, S034, S036, S037, S054, S074, S085, S086, S087, S096, S097, S098, S12, S118, 및/또는 S119의 전자 끄는기(EWG) 및 전자 주개기(EDG);
- [0153] - S034, S037, S038, S088, S089 및/또는 S110의 연장된 접합;
- [0154] - S054, S091, S092, S094 및/또는 S095의 치환기의 위치 및 종;
- [0155] - S098, S104, S105, S108, S109, S111, S113, S115, S138, S158, S170의 치환기 크기 또는 길이 및 조성물.
- [0156] 본원에 기술된 다른 화합물은 화합물들의 이러한 비교가 포함되고 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물을 선택하는데 유익할 수 있다. 어떤 치환기의 포함은 PSS 또는 용해도 또는 이들의 조합을 증가시키거나 또는 감소시킬 수 있다. 예를 들어, "벌키", EWG 또는 EDG 치환기의 포함은 계열에서 어떤 화합물에 대한 PSS에서 흡광도를 개선할 수 있다.
- [0157] 본 발명의 여러 가지 구체예에 따르면, 식 IIA/IIIB, 또는 IIIA/IIIB, 또는 IVA/IVB, 또는 VA/VB, 또는 VIA/VIB, 또는 VIIA/VIIIB, 또는 VIIIA/VIIIB, 또는 XIA/XIB, 또는 XA/XB에 따른 화합물은 약 1 내지 약 20, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어, 약 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위; 또는 약 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 2.9, 3.0, 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 또는 3.9, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 SI를 가질 수 있다.
- [0158] 본 발명의 여러 가지 구체예에 따르면, 식 IIA/IIIB, 또는 IIIA/IIIB, 또는 IVA/IVb, 또는 VA/VB, 또는 VIA/VIB, 또는 VIIA/VIIIB, 또는 VIIIA/VIIIB, 또는 XIA/XIB, 또는 XA/XB에 따른 화합물은 365 nm 또는 전체 스펙트럼 광(모의 태양광) 하에서 약 0.05 내지 약 2 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위 예를 들어 약 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 또는 2.0, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 PSS를 가질 수 있다. 일부 구체예에서 화합물은 365 nm 또는 전체 스펙트럼 광(모의 태양광) 하에서 적어도 0.05 내지 약 2 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위 예를 들어 적어도 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8, 1.9 또는 2.0, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 PSS를 가질 수 있다.
- [0159] 더 큰 용해도를 갖는 화합물은 더 큰 농도의 착색된 분자를 갖는 조제물 또는 재료가 조성물에 포함되도록 허용한다. 이것은 PSS에서 더 작은 흡광도를 갖는 화합물에 대해 콘트라스트비를 증가시키기 위해 허용할 수 있다. 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물에 가용화기의 포함은 용해도를 증가시킬 수 있다. 가용화기의 예는 알콕시 또는 실록시기를 포함할 수 있다.

[0160] 선택된 발색단에 대한 용해도. 용해도 = 표시된 용매 중의 용해성 중량%.

화합물	용매	용해도
S001	트리글라이임	5-6
S002	트리글라이임	1-1.5
S003	트리글라이임	<3
S006	트리글라이임	3
S011	트리글라이임	3
S017	트리글라이임	1
S020	트리글라이임	3
S032	트리글라이임	1
S039	트리글라이임	2
S042	트리글라이임	0.5
S044	트리글라이임	1
S049	트리글라이임	2
S052	트리글라이임	1
S054	트리글라이임	5-6
S057	트리글라이임	1.5
S060	트리글라이임	1
S066	트리글라이임	2.5
S068	트리글라이임	>20
S075	트리글라이임	1
S079	트리글라이임	8-11
S096	트리글라이임	15
S098	트리글라이임	1.5
S108	트리글라이임	>25
S109	트리글라이임	>25
S128	트리글라이임	>25
S138	트리글라이임	>20
S158	트리글라이임	>20

[0161] 중합체 조성물

[0162] 본 발명의 화합물은 단량체 또는 중합체 형태일 수 있다. 일부 구체예에서, 중합체 형태는 호모중합체 또는 헤테로중합체일 수 있고; 중합체 형태는 고리-열림 복분해 중합(ROMP)에 의해 제조될 수 있다. 중합체의 측쇄 또는 주쇄에서 광변색성 부분으로 중합체 제조를 위한 ROMP 조건의 예는 각각 PCT 공개 WO 02/06361 및 WO2004/015024에서 선택된 1,2-비스(3-티에닐)시클로헥센 분자를 위해 기술된다.

[0163] 일부 구체예에서, 식 IA 및 IB, IIA 및 IIB, IIIA 및 IIIB, IVA 및 IVB, VA 및 VB, VIA 및 VIB, VIIA 및 VIIB, VIIIA 및 VIIIB, XIA 및 XIB 또는 XA 및 XB 중 어떤 것에 따른 화합물인 경우, R₂ 둘 다가 -CH=CH-이고 연결되어 환형 구조를 형성하는 경우, 호모중합체 또는 헤테로중합체는 PCT 공개 WO2004/015024에 기술된 ROMP 방법 및 조건을 사용하여 제조될 수 있다.

[0164] 일부 구체예에서, R₃가 CO₂Y이고 R₄가 아릴인 식 IA 및 IB에 따른 화합물에 대해, 광변색성 및 전기변색성 성질을 갖는 호모중합체 또는 헤테로중합체는 PCT 공개 WO02/06361에 기술된 ROMP 방법 및 조건을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, R₁ 및 R₂는 F일 수 있다.

[0165] 식 IIA 및 IIB, IVA 및 IVB, VIA 및 VIB 중 어떤 것에 따른 화합물인 일부 구체예에서, R_{6a-c} 중 하나는 CO₂Y이고, 광변색성 및 전기변색성 성질을 갖는 호모중합체 또는 헤테로중합체는 PCT 공개 WO02/06361에 기술된 ROMP 방법 및 조건을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, R₁ 및 R₂는 F일 수 있다. S048은 본 발명의 일부 구체예에 따른 중합체 조성물에 포함될 수 있는 본 발명의 화합물의 예이다.

[0166] 식 IIIA 및 IIIB, VA 및 VB, VIA 및 VIB 중 어떤 것에 따른 화합물인 일부 구체예에서, R_{8a-c} 중 하나는 CO₂Y이고, 광변색성 및 전기변색성 성질을 갖는 호모중합체 또는 헤테로중합체는 PCT 공개 WO02/06361에 기술된 ROMP 방법 및 조건을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, R₁ 및 R₂는 F일 수 있다.

- [0167] 식 VIIA 및 VIIB, VIIIA 및 VIIIB, XIA 및 XIB 또는 XA 및 XB 중 어떤 것에 따른 화합물인 일부 구체예에서, R_{10a-d} 중 하나 및/또는 R_{6a-c} 중 하나는 CO_2Y 이고, 광변색성 및 전기변색성 성질을 갖는 호모중합체 또는 헤테로중합체는 PCT 공개 WO02/06361에 기술된 ROMP 방법 및 조건을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 구체예에서, R_1 및 R_2 는 F일 수 있다.
- [0168] **조제물 및 스위칭 재료**
- [0169] 본 발명은 또한 하나 또는 그 이상의 화합물, 및 하나 또는 그 이상의 조제물 성분을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 화합물의 부재하에, 하나 또는 그 이상의 조제물 성분을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 조제물 성분의 예는 용매 그리고 선택적으로 지지 전해질 및 겔화제를 포함한다. 조제물은 중합체, 중합체, 단량체, 개시제, 촉매, 전해질, 전하 보상제, 항산화제, 유동 변형제, 착색제(염료, 비-스위칭 발색단), UV 차단제, 등 중 하나 또는 그 이상을 더 포함할 수 있다. 당업자는 조제물 성분이 하나 또는 하나 이상의 기능을 수행할 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들어, 중합체 조성물을 포함하는 화합물, 및 재료에 포함된 중합체 조성물은 스위칭 기능, 그뿐만 아니라 구조 또는 유동 기능을 둘 다 제공하는 단일 조제물 성분을 제공할 수 있다.
- [0170] 스위칭 재료는 본 발명의 여러 가지 양태에 따른, 밝은 상태에 있을 때, 적어도 약 50%, 적어도 약 60%, 적어도 약 70%, 적어도 약 80% 또는 적어도 약 90%, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 VLT 또는 LT_A 를 가질 수 있다. 교대로, 스위칭 재료는 본 발명의 여러 가지 양태에 따른, 어두운 상태에 있을 때, 약 50% 미만, 또는 약 40% 미만 또는 약 30% 미만 또는 약 20% 미만 또는 약 10% 미만, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 VLT 또는 LT_A 를 가질 수 있다.
- [0171] 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물 중 하나 또는 그 이상은 스위칭 재료에 약 0.05% 내지 약 30%, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 약 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 또는 29%의 양(중량%)으로 존재할 수 있다.
- [0172] 적합한 용매는 하기 특성: 약 $150^\circ C$ 또는 그 이상의 비등점, $20^\circ C$ 에서 약 0.001 mmHg 또는 그 미만의 증기 압력, 약 6 또는 그 미만의 황색 지수(YI); 약 $80^\circ C$ 또는 그 이상의 인화점, 약 $40^\circ C$ 또는 그 미만의 용해점 중 하나 또는 그 이상을 갖는 것들을 포함한다. 일부 구체예에서, 용매는 HCN 또는 HCl 분해 생성물을 갖지 않거나, 또는 -NH, 우레아 또는 케톤 관능기를 갖지 않는다. 용매의 예는 트리글라이머, 테트라글라이머, 탄산 프로필렌, 탄산 에틸렌, 물, 부티로락톤, 시클로펜타논 또는 이들의 조합을 포함하나 이에 제한되지 않는다.
- [0173] 용매의 추가 예는 에틸렌 글리콜 페닐 에테르; 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르; 디에틸 숙시네이트; 디메틸글루타레이트; N-메틸피롤리돈(NMP) 에틸 미리스테이트; 신평동유; 디에틸렌 글리콜 n-부틸 에테르 아세테이트; Eastman C11 케톤; 디이소부틸 아디페이트; 디헥실 아젤레이트; 디에틸 말리에이트; 디이소옥틸 아젤레이트; 트리에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르(부톡시트리글리콜); 디이소옥틸 도데칸디오에이트; 2-(2-에틸헥실옥시)에탄올; 글리세릴 트리아세테이트; 테트라메틸렌 술폰시드; 디부틸 아디페이트; 3-도데실헵타메틸트리실록산; 디에틸 세바케이트; 디부틸 이타코네이트; 1,4-부탄디올; 부틸 술폰시드; 디에틸렌 글리콜; 옥틸 옥타노에이트; 헥실 옥타노에이트; 디이소데실 아디페이트; 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르 아세테이트; 1,3/1,4-시클로헥산디메탄올(CHDM); 1-데카놀; 2-메틸글루타로니트릴; 메틸 팔미테이트; 트리(프로필렌 글리콜) 부틸 에테르, 이성질체들의 혼합물(Dowanol™ TPnB); 1-도데카놀; 테트라데칸; 디에틸렌 글리콜 헥실 에테르; 디옥틸 에테르; 메틸 스테아레이트; 헥실 헥사노에이트; 부틸 디글라이머; 트리이소펜틸아민; 비스(2-에틸헥실) 세바케이트; 1,5-디시아노펜탄; 디이소부틸 푸마레이트; 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 디벤조에이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 모노라우레이트; 이소옥틸 탈레이트; 폴리(에틸렌 글리콜) 모노올리에이트; 헥사에틸디실록산; 폴리(에틸렌 글리콜) 디올리에이트; 트리에틸렌 글리콜 디-2-에틸 부티레이트(TEG DEB); 트리부틸린(부탄산), 1,2,3-프로판트리일 에스테르; 테트라메틸렌 술폰(술폰산); 폴리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 분자량 ~250(PEG-DME 250); 탄산 에틸렌(EC); 비스(2-에틸헥실) 아디페이트; 테트라에틸렌 글리콜; 헥사데카메틸헵타실록산; 디옥틸 테레프탈레이트; 비스[2-(2-부톡시에톡시)에틸] 아디페이트(BBEEA); 트리에틸렌 글리콜 비스(2-에틸헥사노에이트) (TEG BEH); 탄산 프로필렌(PC); 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르(메톡시트리글리콜); 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(에톡시트리글리콜); 테트라글라이머; 18-크라운 6-에테르; 1,3-디메틸이미다졸리디온(DMI); 폴리(에틸렌 글리콜) 비스(2-에틸헥사노에이트); 1,5-펜탄디올; 디(에틸렌 글리콜) 디벤조에이트; 2-에틸헥실-(s)-락테이트; 트리프로필렌 글리콜; 디프로필렌 글리콜; 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올 모노이소부티레이트; 트

리(프로필렌 글리콜) 메틸 에테르, 이성질체들의 혼합물(DowanolTM TPM); 디(프로필렌 글리콜) 디벤조에이트; 디(프로필렌 글리콜 n-부틸 에테르; 디에틸 아젤레이트; 폴리(프로필렌 글리콜) 디벤조에이트; 프로필렌 글리콜 페닐 에테르; 폴리(에틸렌 글리콜) 디벤조에이트; 2-에틸-1,3-헥산디올; 등을 포함한다.

[0174] 하나 또는 그 이상의 용매는 스위칭 재료에 약 50% 내지 약 95%(중량에 의함)의 양, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 50, 60, 70, 80 또는 90%, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위로 존재할 수 있다.

[0175] 본 발명의 일부 구체예에서, 하나 또는 그 이상의 중합체는 조성물에 포함될 수 있다. 이러한 중합체의 예는 폴리비닐부티랄(PVB) B-90, PVB-B72, 폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA), 니트릴 고무(NBR), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 불화폴리비닐리덴(PVDF), 폴리(디메틸실록산) (PDMS), 폴리(에틸 메타크릴레이트) (PEMA), NBR, 히드록시프로필 셀룰로스, PEG-DMA(폴리(에틸렌 글리콜) 디메타크릴레이트), PHEMA(폴리(2-히드록시에틸 메타크릴레이트)), PlexiglasTM G-UVT 아크릴, 폴리클로로프렌, 폴리부타디엔, PDMS-g-PEG(PEG-변형된 PDMS), PEO(폴리에틸렌 옥사이드), PEG-MEMA(PEG-메틸에테르 메타크릴레이트), PPGMA(폴리(프로필렌 글리콜), EGDMA(에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트), PVDC(염화폴리비닐리덴), PVC(폴리클로로비닐), PVDC-PVC, 시클로 올레핀 공중합체(COC) (APELTM), 카르복시메틸 셀룰로스(CMC), SOLEFTM 21520, SOLEFTM 21508, 제인, 폴리이소부틸렌-600, 폴리(에틸렌-코-메타크릴산(EMAA, SURLYNTM 60), 폴리에틸렌-코-(에틸아크릴레이트), 에틸아크릴레이트, 폴리(염화비닐리덴-코-염화비닐), 폴리이소프렌, 폴리부텐, 폴리(나트륨 4-스티렌 술포네이트), HEMA(히드록시에틸)메타크릴레이트 또는 이들의 조합, 또는 이들의 공중합체를 포함한다. 하나 또는 그 이상의 중합체는 약 0.1% 내지 약 10%(중량에 의함)의 양 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9%, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위로 존재할 수 있다. 일부 구체예에서 하나 또는 그 이상의 중합체는 유동 변형체로서 기능할 수 있다.

[0176] 지지 전해질은 일반적으로 전기로 전도성이고, 알칼리 금속 염, 테트라알킬암모늄 염 등을 포함할 수 있다. 이러한 염의 예는 TBABF₄(테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트), TBAPF₆(테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트), 테트라부틸암모늄 퍼클로레이트, 리튬 비스(트리플루오로메탄 술포네이트), 트리플레이트, LiBOB(리튬 비스(옥살라토)보레이트), LiClO₄(리튬 퍼클로레이트) 등을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 염은 약 0.1% 내지 약 10%(중량에 의함)의 양 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9%로 존재할 수 있다.

[0177] 본 발명의 일부 구체예에서, 전하 보상제(전하-이동 착체 또는 전하-이동 염)는 하나 또는 그 이상의 조성물에 포함될 수 있다. 전하 보상제는 양극(anodic) 발색단의 산화환원 균형에 도움을 주는 음극(cathodic) 재료일 수 있다. 전하 보상제는 환원된 및 산화된 형태로 둘 다 안정하거나, 또는 충분히 안정할 수 있다. 전하 보상제는 유기 반도체일 수 있다. 전하 보상제의 예는 프러시안 블루, 페로세늄 테트라플루오로보레이트, 페로세늄 헥사플루오로포스페이트, 테트라시아노퀴노디메탄, 테트라플루오로-테트라시아노퀴노디메탄, 1,4-디시아노벤젠, 1,2,4,5-테트라시아노벤젠, 피렌, 테트라센, 펜타센 등을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 전하 보상제는 약 0.1% 내지 약 10%(중량에 의함)의 양 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9%로 존재할 수 있다.

[0178] 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 조성물에 착색제의 포함은 원하는 색상을 달성하고 및/또는 조성물의 가시광선 광 투과를 조정할 수 있다. 여러 가지 착색제는 본 분야에 알려져 있고, 원하는 색상, 색조 또는 전달성을 달성하기 위한 착색제의 선택은 숙련된 작업자의 능력 내에 있다. 착색제의 예는 본원에 기술된 하나 또는 그 이상의 발색단, 프러시안 블루, 등을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 착색제는 약 0.01% 내지 약 10%(중량에 의함)의 양 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9%로 존재할 수 있다.

[0179] UV 흡수제(열이완에 의해 광을 흡수하고 에너지를 소멸시키는 화합물 또는 조성물)는 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 조성물에 포함될 수 있다. UV 차단제의 예는 비페닐, 2-히드록시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4,4'-디메톡시벤조페논, 2,4-디히드록시벤조페논, 2-(2-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 에틸 2-시아노-3,3-디페닐아크릴레이트, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-디-tert-펜틸페놀, 2-(2H-벤조트리아졸-2-일)-4,6-비스(1-메틸-1-페닐에틸), HostavinTM VSU(N1-(2-에톡시페닐)-N2-(2-에틸페닐)-에탄디아미드) 등을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 UV 흡수제는 약 0.01% 내지 약 10%(중량에 의함)의 양 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9%로 존재할 수 있다.

[0180] HALS(장애 아민 광 스캐빈저)로서, UV 안정제는 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 조성물에 포함될 수 있다.

HALS의 예는 2,2,6,6-테트라메틸-피페리딘, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디놀, 1,5,8,12-테트라키스[4,6-비스(N-부틸-N-1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜아미노)-1,3,5-트리아진-2-일]-1,5,8,12-테트라아조도데칸, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 비스(1-옥틸옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜) 세바케이트, ChimassorbTM 944(폴리[[6-[(1,1,3,3-테트라메틸부틸)아미노]-s-트리아진-2,4-디일]-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]-헥사메틸렌-[(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)이미노]]), HS-508(비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜) 세바케이트; 데칸산 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리디닐) 에스테르 등을 포함한다. 하나 또는 그 이상의 UV 안정제는 약 0.01% 내지 약 10%(중량에 의함)의 양 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9%로 존재할 수 있다.

사용

본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물, 및 조성물 또는 스위칭 재료는, 광학 필터가 사용된 장치 또는 용도에 유용할 수 있다. 화합물 또는 조성물은 유리, 렌즈 등과 같은 표면에 적용될 수 있는 필름 또는 코팅에 사용되고 광 투과율을 변형시킬 수 있다. 이러한 장치의 예는 안과용 렌즈, 광량계, 분자 센서, 광변색성 잉크, 도료 또는 섬유, 가변 투과 필터, 광학 정보 저장 시스템, 광전자 시스템, 가역 홀로그래픽 시스템, 분자-기반 와이어 및 회로 등에 사용된 것들과 같은 분자 스위치를 포함한다.

일부 구체예에서, 스위칭 재료는 제1 기관상에 배치되거나, 또는 제1 기관과 제2 기관 사이에 '샌드위치'될 수 있고, 스위칭 재료는 UV 및/또는 VIS 범위의 광의 적용, 및 전기 전압의 적용에 기반된 밝은 상태와 어두운 상태 사이에서 전이할 수 있다. 제2 기관과 함께 또는 없이, 기관상에 배치된 스위칭 재료는, 일반적으로 광학 필터로 언급될 수 있다. 스위칭 재료는 액체, 겔, 고체, 반고체 또는 졸-겔일 수 있고, 약 0.1 마이크로(마이크로미터, μm) 내지 약 100 마이크로, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위, 예를 들어 약 10 마이크로 내지 약 50 마이크로, 또는 약 0.1 마이크로 내지 약 10 마이크로, 또는 약 0.5 마이크로 내지 약 5 마이크로, 또는 그 사이의 어떤 양 또는 범위의 두께를 갖는 층으로 형성될 수 있다. 일부 구체예에서, 스위칭 재료의 층은 균일한, 또는 실질적으로 균일한, 두께이다. 일부 구체예에서, 스위칭 재료의 층은 비-균일한 두께이다.

제1 및/또는 제2 기관은 독립적으로 불투명한 또는 투명한, 또는 실질적으로 투명할 수 있다. 일부 구체예에서, 스위칭 재료가 기관(들)상에 배치되거나, 또는 그 사이에 샌드위치될 때, 이것은 광학적으로 맑다(예를 들어 약 5% 미만, 약 4% 미만, 약 3% 미만, 약 2% 미만 또는 약 1% 미만의 헤이즈를 나타냄). 헤이즈는 본 분야에 공지된 방법을 사용하여, 예를 들어서 제조사의 설명서에 따른, BYK-Gardner로부터의 XL-211 헤이즈미터를 사용하여 측정될 수 있다.

일부 구체예에서, 제1 및/또는 제2 기관은 광의 선택된 범위 또는 파장을 차단(흡수 또는 반사)할 수 있다. 일부 구체예에서 제1 및/또는 제2 기관은 광의 선택된 범위 또는 파장을 차단하는 필름 또는 다른 재료로 처리될 수 있거나, 또는 그것에 적용되었다. 일부 구체예에서, 광의 범위 또는 파장은 UV 범위일 수 있다. 적용될 수 있는 UV 차단 필름의 예는 EnergyFilmTM (ArtScape) 및 EnerLogicTM (Solutia)을 포함한다.

일부 구체예에서, 광학 필터는 판유리, 또는 창문으로서 사용하기에 적합한 다른 투명 재료 상에 배치되거나, 또는 단열 창유리 유닛(IGU), 또는 덧창 또는 2차 창유리로 혼합될 수 있다. IGU, 창문 등을 만들고, 광학 필터를 유리 또는 다른 적합한 재료에 붙이는 방법은, 예를 들어, WO2010/142019에 광학 필터를 포함하는 IGU의 작동(전기퇴색)을 위한 전기 시스템 및/또는 제어 시스템을 구성하는 방법으로서 기술된다.

일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고, Z가 S이고, X가 S인, 식 IIA 및 IIB에 따른 화합물에 대해, R_6 또는 R_7 중 적어도 하나는 H가 아니거나 또는 메틸이 아니거나, 또는 알킬이 아니다.

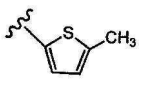

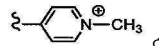
일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고, Z가 S이고, X가 S인, 식 IIA 및 IIB에 따른 화합물에 대해, R_7 중 적어도 하나는 메틸이 아니다.


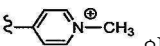
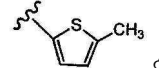
일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고 Z가 S인, 식 IIIA 및 IIIB에 따른 화합물에 대해, R_{8c} 또는 R_{9c} 중 적어도 하나는 부틸이 아니거나, 또는 tert-부틸이 아니거나 또는 알킬이 아니거나 또는 메톡시가 아니다.

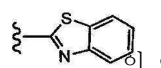
일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고 Z가 S인, 식 IIIA 및 IIIB에 따른 화합물에 대해, R_9 중 적어도 하나는 Cl이거나 또는 R_8 은 둘 다 Cl이다.

일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고, Z가 S인, 식 IIIA 및 IIIB에 따른 화합물에 대해, R_{9c} 는 부틸이 아니거나,

또는 tert-부틸이 아니다.

[0192] 일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고, Z가 S이고, R_4 가  인, 식 IA 및 IB에 따른 화합물에 대해, R_3 는  또는  이 아니다.

[0193] 일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고, Z가 S이고, R_3 는  또는  인, 식 IA 및 IB에 따른 화합물에 대해, R_4 는  이 아니다.

[0194] 일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고 Z가 S인, 식 IA 및 IB에 따른 화합물에 대해, R_3 및 R_4 는  이 아니다.

[0195] 일부 구체예에서, R_1 및 R_2 가 F이고 Z가 O이고 모든 R_{10a} , R_{10b} , R_{10c} 및 R_{10d} 가 H인, 식 VIIIA 및 VIIIB에 따른 화합물에 대해, 파라 위치에서의 R_9 (구체적으로 R_{9a})은 C_4H_9 , C_8H_{17} 또는 $C_{12}H_{25}$ 에 따른 알킬 쇠가 아니다.

[0196] 일부 구체예에서, 본 발명은 S001, S002, S006, S042, S054, S068 또는 S079 중 하나 또는 그 이상을 포함하지 않는다. 일부 구체예에서, 본 발명은 S003, S004, U008, S014 또는 S015, S033 또는 S075 중 하나 또는 그 이상을 포함하지 않는다.

[0197] 본원에 개시된 모든 디아릴에텐에 대해, 고리-열린 이성질체가 예시된 경우, 어떻게 고리-닫힌 이성질체가 그것으로부터 제조될 수 있는지 이해되고; 고리-닫힌 이성질체가 예시된 경우, 어떻게 고리-열린 이성질체가 그것으로부터 제조될 수 있는지 이해된다.

[0198] 본 발명은 본원에 참조된 구체예 또는 양태의 어떤 조합을 포함하는 구체예를 위해 또한 제공한다. 본 명세서에 참조된 어떤 구체예 또는 양태는 본 발명의 어떤 다른 구체예, 양태, 방법, 조성물 또는 사용에 대하여 실시되거나 조합될 수 있으며, 그 역도 성립한다. 본 발명의 예시적인 구체예는, 부분적으로, 하기 비-제한 방법 및 실시예에 의해 예시된다:

[0199] 일반적인 방법

[0200] 모든 용매를 사용에 앞서 건조시키고; 필요한 경우, 용매를 아르곤 또는 질소로 버블링함으로써 가스 제거하였다. 교대로, 용매는 MBRAUN 용매 정제 시스템을 사용하여 질소 또는 아르곤 하에서 활성화된 알루미늄을 함유한 강(steel) 컬럼에 통과되었다. NMR 분석(Cambridge Isotope Laboratories)용 용매를 받은 대로 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피는 Silicycle Inc로부터의 실리카겔 60(230-400 메시)을 사용하여 수행되었다. 옥타플루오로시클로펜텐을 SynQuest로부터 구매하고 촉매 $Pd(dppf)Cl_2$ 및 $Pd(PPh_3)_4$ 를 Strem으로부터 구매하였다. 모든 다른 합성 전구체, 용매 및 시약을 Aldrich, Anachemia 또는 Caledon으로부터 구매하였다. 1H NMR 특성화를 400.103 MHz에서 작용하는 Bruker AMX 400 기기상에서 수행하였다. ^{13}C NMR 특성화를 100.610 MHz에서 작용하는 Bruker AMX 400 기기상에서 수행하였다. 화학 이동(δ)은 표준 시료로서 잔류 용매 피크를 사용하여 테트라메틸실란(TMS)에 대한 백만분율로 기록된다. 결합 상수(J)는 헤르츠로 기록된다. TLC 플레이트를 가시화하기 위한 표준 램프(Spectroline E-series, 470 $\mu W/cm^2$)를 사용하고, 적당한 365 nm, 313 nm 또는 254 nm 광원을 사용하여, 화합물에 대한 고리-닫힌 반응을 수행하였다. 모든 광평형 상태의 조성물들은 1H NMR 분광학을 사용하여 검출되었다. 고리-열린 반응은 더 높은 에너지 광을 제거하기 위해 490 nm 또는 434 nm 차단 필터를 통과시킨 150 W 텅스텐 원의 광을 사용하여 수행되었다.

[0201] 화합물의 고리-닫힌 또는 고리-열린 이성질체의 합성: 고리-닫힌 이성질체의 제조를 (예를 들어, NMR 연구, 또는 일부 합성을 위한 단리된 화합물로서) 원하는 경우, 화합물을 CH_2Cl_2 에 용해시키고 석영 유리 셀에 위치시킬 수 있다. 용액은 365 nm에서 10분 동안, 또는 흡광도의 추가 변화가 관찰되지 않을 때까지 조사되었다. 용매를 감압 하에서 증발시키고 생성물은 HPLC를 사용하여 정제하여 각각의 고리-닫힌 이성질체를 얻었다. 고리-열린

이성질체의 제조를 (예를 들어, NMR 연구, 또는 일부 합성을 위한 단리된 화합물로서) 원하는 경우, 화합물을 CH_2Cl_2 에 용해시키고 기술된 바와 같이 석영 유리 셀에 위치시킬 수 있다. 용액은 ~500 내지 700 nm의 파장을 포함하는 가시광선 광으로 10분 동안, 또는 흡광도의 추가 변화가 관찰되지 않을 때까지 조사될 수 있다. 용매를 감압 하에서 증발시키고 생성물은 HPLC를 사용하여 정제하여 각각의 고리-열린 이성질체를 얻었다.

[0202] 광평형 상태(PSS) UV/Vis 스펙트럼은 스펙트럼의 가시광선 영역에서의 흡수가 안정화할 때까지 OceanOpticsTM Spectrophotometer를 사용하여 얻어진다. 용매 중의 화합물의 $2 \times 10^{-5} \text{M}$ 용액을 제조하고, 스펙트럼의 가시광선 영역에서의 흡수가 안정화할 때까지 가시광선 광을 사용하여 광퇴색시킨다. 샘플은 그 다음 흡수 스펙트럼이 안정화할 때까지 모의 태양광(크세논 아크 램프를 갖는 QSUN SS-150 Solar Simulator)으로 조사되었다. UV 차단 필름의 존재 하에 PSS를 얻기 위해, 제2 샘플을 기술된 바와 같이 제조하고 조사할 때 광 통로에 삽입된 UV 차단 필름으로 조사한다.

[0203] 전기화학 스위칭 1 중량% 전해질(TBAPF₆ 또는 TBAPF₄)를 갖는 용매(트리글라이머, 아세토니트릴 또는 디클로로에탄) 중의 화합물의 1 mM 용액을 제조하고, 모세관 장치(실란트의 원주 비드에 의해 분리된, ITO-코팅된 내부 벽을 갖는 2개의 판유리의 50 마이크로미터 너비의 챔버; 2개의 판 중 하나는 2개의 충전 포트를 포함함)에 위치시키고, PSS가 도달할 때까지 365 nm UV 광원에 노출하였다. 전압을 모세관 장치에 적용하고(0 내지 약 2, 또는 0 내지 약 2.5 볼트), 발색단이 전기화학 스위칭을 나타내는 것을 표시하는, 퇴색된 상태로의 비색 변화에 대해 용액을 육안으로 검사한다.

[0204] 일반적인 합성 방법:

[0205] 2-관능 쿠마다(Kumada) 커플링을 위한 일반적인 과정(프로토콜 A): 반응 플라스크를 마그네슘 터닝(2.4 당량) 및 무수 디에틸 에테르로 충전하고 아르곤으로 플러쉬하였다. 적은 양의 브로모티오펜을 첨가하여 반응을 개시하고, 이어서 약한 환류를 유지하기 위해서 이러한 속도로 무수 디에틸 에테르 중의 용액으로서 나머지 브로모티오펜(전체 2 당량)을 적가로 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 반응을 추가 30분 동안 환류시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 액체 부분을 투입 깔때기로 이동시키고 무수 디에틸 에테르 중 2,3,5-트리브로모티오펜(1 당량) 및 [1,1'-비스(디페닐포스피노)페로센] 디클로로팔라듐(II) ($\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$) (0.4 mol%)의 용액에 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반한 다음, 얼음 상에 주입하고 5% HCl로 퀀칭시켰다. 유기 부분을 분리하고 수층을 디에틸 에테르로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피는 생성물을 제공하였는데, 이것을 메탄올에서 초음파처리하고, 여과하고, 건조시켜 회백색 분말을 얻었다.

[0206] 단일-관능 쿠마다 커플링을 위한 일반적인 과정(프로토콜 B): 반응 플라스크를 마그네슘 터닝(1.1 당량) 및 무수 디에틸 에테르로 충전하고 아르곤으로 플러쉬하였다. 적은 양의 브로모티오펜을 첨가하여 반응을 개시하고, 이어서 약한 환류를 유지하기 위해서 이러한 속도로 무수 디에틸 에테르 중의 용액으로서 나머지 브로모티오펜(전체 1 당량)을 적가로 첨가하였다. 첨가를 완료한 후, 반응을 추가 30분 동안 환류시켰다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 액체 부분을 투입 깔때기로 이동시키고 무수 디에틸 에테르 중 브롬화아릴(1 당량) 및 $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ (0.5 mol%)의 냉각된(0°C) 용액에 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한 다음, 실온으로 가온시켜 16시간 동안 교반하였다. 반응은 그것을 얼음 상에 주입함으로써 퀀칭시키고 혼합물을 5% HCl로 산성화하였다. 유기 부분을 분리하고 수층을 디에틸 에테르로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피는 생성물을 제공하였다.

[0207] 2-관능 스즈키(Suzuki) 커플링을 위한 일반적인 과정(프로토콜 C): 탄산나트륨 1수화물(5 당량)을 물에 용해시키고 THF 중 2,3,5-트리브로모티오펜(1 당량) 및 보론산(2.3 당량)의 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물은 용액을 통해 아르곤을 60분 동안 버블링함으로써 탈산소화되었다. 테트라키스(트리페닐포스핀) 팔라듐(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (5 mol%)을 첨가하고 반응 혼합물을 18시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 유기상 및 수상을 분리하고 수상을 EtOAc로 추출하였다. 조합된 유기물을 물로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피(헥산)는 원하는 화합물을 제공하였다.

[0208] 단일-관능 스즈키 커플링을 위한 일반적인 과정(프로토콜 D): 탄산나트륨 1수화물(3 당량)을 물에 용해시키고 THF 중 브롬화아릴(1 당량) 및 아릴 보론산(1.1 당량)의 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물은 용액을 통해 아르곤

을 60분 동안 버블링함으로써 탈산소화되었다. $(\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4)$ (2 mol%)를 첨가하고 반응 혼합물을 2 - 48시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 유기상 및 수상을 분리하고 수상을 EtOAc로 추출하였다. 조합된 유기물을 물로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피는 원하는 화합물을 제공하였다.

[0209] **프리델-크래프츠(Friedel-Crafts) 알킬화를 위한 일반적인 과정(프로토콜 E):** 염화알루미늄(1.2-1.5 당량)을 무수 DCM 중의 방향족 화합물(1.0 당량) 및 염화 tert-부틸 또는 브롬화 t-부틸(1.5-4.0 당량)의 교반된 용액에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 30분 내지 60시간 동안 교반한 다음, 냉수에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 수성 부분을 DCM으로 추출하고 조합된 유기물을 물로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피는 원하는 화합물을 제공하였다.

[0210] **NBS 브롬화를 위한 일반적인 과정(프로토콜 F):** 아릴 화합물(1 당량)을 디클로로메탄(DCM) (프로토콜 F1), 클로로포름(프로토콜 F2), 테트라히드로푸란(THF) (프로토콜 F3) 또는 DCM 및 THF의 혼합물(프로토콜 F4) 중에 용해시켰다. N-브로모숙신이미드(1.1 당량)를 첨가하고 혼합물을 실온에서 1-24시간 동안 교반하였다. 반응은 그것을 1 M NaOH 용액에 주입함으로써 퀀칭시키고, 유기 부분을 분리하였다. 수성 부분을 디클로로메탄으로 추출하고 조합된 유기물을 물로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 메탄올 중 잔류물의 초음파처리, 이어서 여과 및 건조로 원하는 화합물을 얻었다.

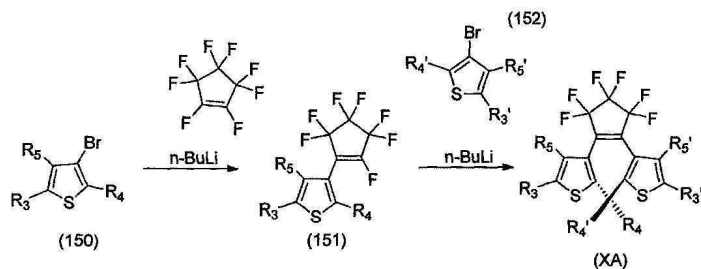
[0211] **발색단의 합성을 위한 일반적인 과정(프로토콜 G):** 브롬화아릴(2.0 당량)을 무수 디에틸 에테르에 용해시키고 용액을 -25°C 내지 -50°C 로 냉각시켰다. n-부틸 리튬(헥산 중의 2.5 M, 2.2 당량)을 첨가하고 반응 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 옥타플루오로시클로펜텐(1.0 당량)을 깔끔하게 첨가하고, 반응 혼합물을 교반하고 실온으로 밤새도록 천천히 가온시키도록 허용한 다음, 10% HCl의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 유기 부분을 분리하고 수성 부분을 에테르로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 미정제 재료를 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고 결과되는 재료를 메탄올에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켜 원하는 화합물을 얻었다.

[0212] **발색단의 합성을 위한 일반적인 과정(에테르): 프로토콜 H.** 브롬화아릴(2.0 당량)을 무수 디에틸 에테르(프로토콜 H1), 무수 테트라히드로푸란(프로토콜 H2) 또는 무수 디에틸 에테르 및 무수 테트라히드로푸란의 혼합물(프로토콜 H3)에 용해시키고 용액을 -25°C 내지 -50°C 로 냉각시켰다. n-부틸 리튬(헥산 중의 2.5 M, 2.2 당량)을 첨가하고 반응 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 반응 용매 중 옥타플루오로시클로펜텐(1.0 당량)의 용액을 20-30분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 교반하고 실온으로 밤새도록 천천히 가온시키도록 허용하고, 10% HCl의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 유기 부분을 분리하고 수성 부분을 에테르로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 미정제 재료를 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고 결과되는 재료를 메탄올에서 초음파처리하고, 여과하고, 건조시켜 원하는 화합물을 얻었다.

[0213] **올레핀 제조를 위한 일반적인 과정(프로토콜 I):** DMSO 중 치환된 페놀(1 당량)의 용액(3.1 몰농도)에 수산화나트륨(2 당량)을 첨가하였다. 대부분의 고체가 용해될 때까지 혼합물을 교반하였다(온도의 증가가 나타나지 않음). 반응 혼합물을 $\sim 40^\circ\text{C}$ 로 냉각시키도록 허용하고 1,1,2-트리클로로에텐(1.08 당량)을 적가로 첨가하였다(반응 혼합물의 온도는 최대 60°C 를 넘지 않도록 제어되었음). 첨가의 종료에서 반응 온도가 60°C 에 도달한 다음, 적가를 시작하였다. 반응을 교반하고 1시간 동안 냉각시키도록 허용하였다. 반응 혼합물 온도를 $\sim 30^\circ\text{C}$ 로 냉각시키고 얼음 상에 주입하였다. 혼합물을 분별 깔때기로 이동시키고 전체 생성물의 추출이 달성될 때까지 헥산으로 수회 세척하였다. 유기층을 그 다음 무수 황산마그네슘 위에서 건조시키고 실리카겔의 플러그를 통해 여과하였다. 헥산을 제거하여 순수한 생성물을 얻었다.

[0214] **벤조푸란 환화를 위한 일반적인 과정(프로토콜 J):** 보론산(1.1 당량), Pd_2dba_3 (1.2 mol%), (옥시비스(2,1-페닐렌))비스(디페닐포스핀) (5 mol%), 불화세슘(3 당량) 및 탄산세슘(3 당량)을 3-구 둥근 바닥 플라스크에 위치시키고, 격막으로 밀봉하고 아르곤으로 20-30분 동안 퍼징하였다. 1,4-디옥산 중 올레핀(1 당량)의 용액(0.35 몰농도)을 첨가하였다. 용액을 격렬하게 교반하고 48시간 동안 환류가 주어졌다. 반응을 실온으로 냉각시키고 물과 에테르 사이를 나누었다. 층들을 분리시키고 수층을 에테르로 한번 더 추출하였다. 조합된 유기층을 염수로 세척하고, 무수 황산마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 메탄올에서 초음파처리 또는 크로마토그래피 컬럼 후 순수한 생성물을 얻었다.

[0215] 프로토콜 K1, K2에 따라, 식 XA/B에 따른 화합물을 위한 일반적인 합성 반응식 (하기 반응식 5). 단지 고리-열린 구조를 나타내고; 반응식 4는 식 XA 및 XB를 둘 다 예시한다. R₃ 및 R₃', 또는 R₄ 및 R₄', 또는 R₅ 및 R₅' 중 적어도 하나는 동일하지 않다.



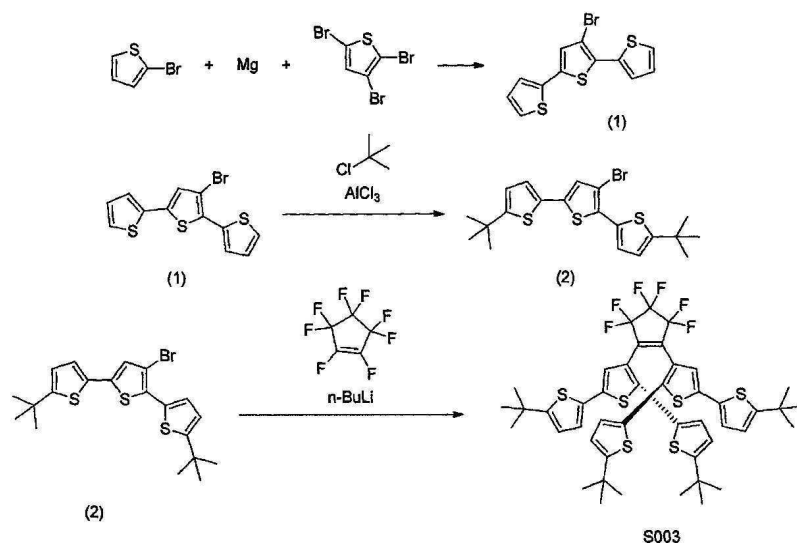
[0216]

[0217] **발색단의 합성을 위한 일반적인 과정(프로토콜 K1, K2):** K1: 제1 브롬화아릴 (150) (1.0 당량)을 무수 디에틸 에테르에 용해시키고 용액을 -25℃ 내지 -50℃로 냉각시켰다. n-부틸 리튬(헥산 중의 2.5 M, 1.1 당량)을 첨가하고 반응 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 옥타플루오로시클로펜텐(1.0 당량)을 깔끔하게 첨가하고, 반응 혼합물을 교반하고 실온으로 밤새도록 천천히 가온시키도록 허용한 다음, 10% HCl의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 유기 부분을 분리하고 수성 부분을 에테르로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 미정제 재료를 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고 결과되는 재료를 메탄올에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켜 중간체(151)를 얻었다.

[0218] K2: 제2 브롬화아릴(152)의 용액(1.0 당량)을 무수 디에틸 에테르에 용해시키고 용액을 -25℃ 내지 -50℃로 냉각시키고; n-부틸 리튬(헥산 중의 2.5 M, 1.1 당량)을 첨가하고 반응 혼합물을 10-15분 동안 교반하고, 에테르 중 중간체(151) (1.0 당량)의 용액을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 15분 동안 교반하고, 10% HCl의 첨가로 퀀칭시켰다. 유기 부분을 분리하고 수성 부분을 에테르로 추출하였다. 조합된 유기 추출물을 염수로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 미정제 재료를 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하고 결과되는 재료를 메탄올에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켜 원하는 화합물을 얻었다.

[0219] 본 발명의 여러 가지 구체예에 따른 화합물의 실시예가 참조되고 본원에 제시된다. 명확성을 위해, 단지 고리-열린 이성질체가 예시되고 - 고리-닫힌 이성질체는 본원에 기술된 방법 및 반응식에 의해 제조될 수 있고 본 명세서의 고려사항으로 쉽게 분명할 것이고, 각각이 본원에 개별적으로 제시된 것처럼 본 발명에 포함된다.

[0220] **실시예 1: S003의 합성** - 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜텐-1-엔-1,2-디일)비스(5,5''-디-tert-부틸-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 11)



[0221]

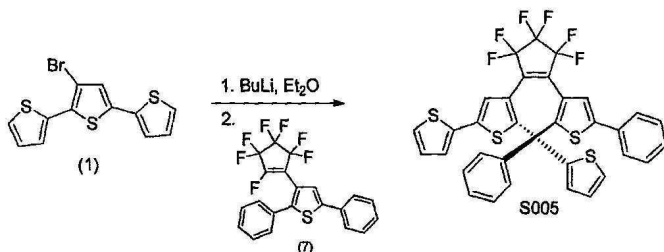
[0222] 3'-브로모-2,2':5',2''-터티오펜(1)의 합성: (1)을 프로토콜 A에 따라 83 mmol 규모(83% 수율)로 제조하였다.

[0223] 3'-브로모-5,5''-디-tert-부틸-2,2':5',2''-터티오펜(2)의 합성: (2)를 프로토콜 E에 따라 38.8 mmol 규모(97%

수율)로 제조하였다.

[0224] S003의 합성: 화합물(2) S003을 프로토콜 G에 따라 7 mmol 규모(37% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ ppm 6.85 (d, $J=3.7$, 2H), 6.70 (d, $J=3.7$, 2H), 6.45 (q, $J=3.7$, 4H), 6.38 (s, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.20 (s, 18H).

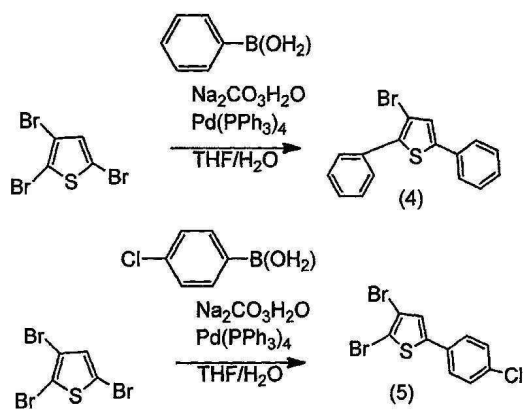
[0225] 실시예 2: S005의 합성 - 3'-(2-(2,5-디페닐티오펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-2,2':5',2''-티티오펜 (하기 반응식 12)



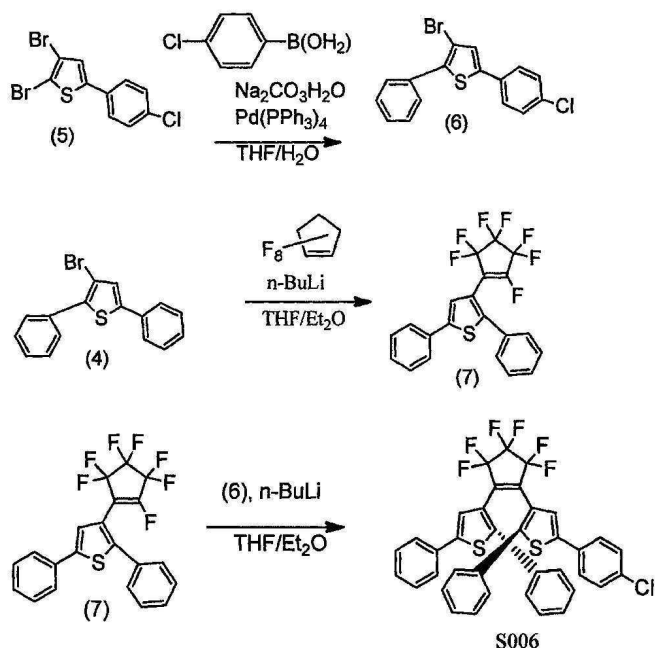
[0226]

[0227] S005의 합성. 무수 에테르(50 mL) 중 화합물(1) (0.39 g, 1.19 mmol)의 용액을 -20°C 에서 n-BuLi(0.50 mL, 1.23 mmol, 헥산 중의 2.5 M 용액)로 10분에 걸쳐 적가로 처리한 다음, 추가 20분 동안 교반한 후 무수 에테르(50 mL) 중 화합물(7) (0.34 g, 0.79 mmol)의 용액을 카놀라를 통해 첨가하였다. 반응 혼합물을 16시간 동안 교반하고 이 시간 동안 10°C 로 서서히 가온시켰다. 반응을 5% HCl(수성) (30 mL)의 첨가로 퀀칭시키고 EtOAc(2×30 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수(30 mL)로 세척하고 MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고 실리카 겔 상에서 농축시켰다. 플래시 컬럼 크로마토그래피(95:5 헥산/클로로포름)에 의한 정제 이어서 에테르 및 에탄올의 혼합물에서 고체 생성물의 초음파처리는 90 mg(17% 수율)의 S005를 수득하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.45 - 7.43 (m, 2H), 7.39 (t, $J = 7.6$, 2H), 7.32 (t, $J = 7.3$, 1H), 7.25 (dd, $J = 4.7$, 1.5, 1H), 7.17 - 7.12 (m, 3H), 7.09 (dd, $J = 5.1$, 1.2, 1H), 7.03 - 7.00 (m, 4H), 6.78 (dd, $J = 5.1$, 3.5, 1H), 6.70 (dd, $J = 3.5$, 1.2, 1H), 6.57 (s, 1H), 6.07 (s, 1H).

[0228] 실시예 3: S006의 합성 - 5-(4-클로로페닐)-3-(2-(2,5-디페닐티오펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-2-페닐티오펜 (하기 반응식 13)



[0229]



[0230]

[0231] 3-브로모-2,5-디페닐티오펜(4)의 합성: (4)를 프로토콜 C에 따라 67 mmol 규모(77% 수율)로 제조하였다.

[0232] 2,3-디브로모-5-(4-클로로페닐)티오펜(5)의 합성: (5)를 프로토콜 C에 따라 19.7 mmol 규모(23% 수율)로 제조하였다.

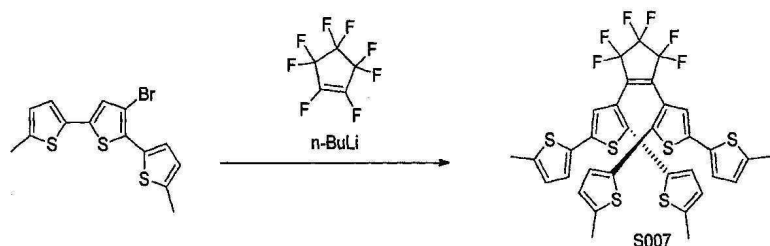
[0233] 3-브로모-5-(4-클로로페닐)-2-페닐티오펜(6)의 합성: (6)을 프로토콜 C에 따라 32.1 mmol 규모(78% 수율)로 제조하였다.

[0234] 3-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-2,5-디페닐티오펜(7)의 합성: 아르곤 입구 및 내부 온도계가 장착된 화염-건조된, 2L, 3-구, 둥근 바닥 플라스크에, 3-브로모-2,5-디페닐티오펜(21.0 g, 66.6 mmol)을 무수 THF(300 mL)에 용해시키고 무수 에테르(400 mL)를 첨가하였다. 용액을 -43℃(드라이아이스/아세톤)로 냉각시키고 n-BuLi(헥산 중의 2.5 M, 32.0 mL, 80 mmol)를 10분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 노란색 색상이 관찰되었다. 온도를 -40℃로 증가시키고 반응 혼합물을 15분 동안 교반하였다. 흰색 침전물이 관찰되었다. 옥타플루오로시클로펜텐(10.7 mL, 80 mmol)을 한번에 첨가하고, 온도를 -24℃로 증가시켰다. 온도를 -38℃로 서서히 감소시키고 온도가 -5℃로 도달할 때까지 반응 혼합물을 교반하였다(3시간). 반응을 10% HCl(15 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시키고 혼합물을 물(300 mL)에 주입하였다. 유기상을 분리하고 수상을 EtOAc(150 mL)로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(2 × 500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 갈색 슬러리를 MeOH(50 mL)에서 초음파처리하고 여과하여 노란색 분말(2.30 g)을 얻었다. 여과액을 DCM에 재용해시키고 실리카겔 상에 건조-로딩하였다. 플래시 크로마토그래피(헥산)는 (7)을 투명한, 무색 오일로서, 20.7 g(73%) 제공하였다.

[0235] S006의 합성: 교반막대 및 아르곤 입구를 장착한 화염 건조된, 1L, 3-구, 둥근 바닥 플라스크에서, (6) (10.67 g, 30.5 mmol)을 무수 THF(150 mL)에 용해시키고 무수 디에틸 에테르(250 mL)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 -40℃로 냉각시키고 n-BuLi(헥산 중의 2.5 M, 15.3 mL)를 10분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 결과되는 노란색 용액을 10분 동안 교반하도록 허용하였다. 무수 THF(100 mL) 중 (7) (13.07 g, 30.5 mmol)의 용액을 카놀라를 통해 5분의 기간에 걸쳐 첨가하였다. 반응의 온도를 -28℃로 증가시키고 천천히 다시 -40℃로 냉각시켰다. 내부 온도가 -12℃에 도달할 때까지 반응을 교반하도록 허용하였다. 반응은 10% HCl(15 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시키고 물(200 mL)에 주입하고 잘 혼합하였다. 수상을 분리하고 EtOAc(250 mL)로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피 실리카겔(헥산 내지 2% EtOAc/헥산)은 노란색, 분말 고체를 제공하였다. 2개의 분획들: F1: 5.57 g(26.9%) 및 F2: 6.08 g(29.3%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.38 - 7.28 (m, 9H), 7.10 - 7.07 (m, 6H), 7.02 - 6.97 (m, 4H), 6.28 (s, 1H), 6.25 (s, 1H).

[0236] 실시예 4: S007의 합성 - 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5''-디메틸-2,2':5',2''-터티

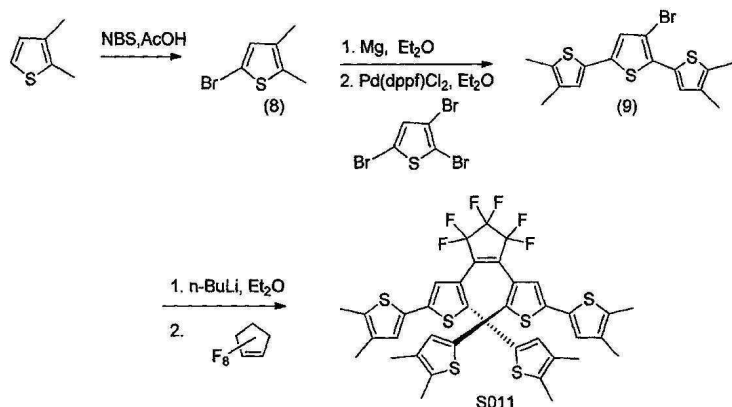
오픈) (하기 반응식 14)



[0237]

[0238] S007의 합성: S007을 프로토콜 G에 따라 3.6 mmol 규모(51% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.86 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 6.65 (dd, J = 3.5, 1.1 Hz, 2H), 6.46 (dt, J = 3.5, 2.3 Hz, 4H), 6.33 (s, 2H), 2.49 (d, J = 0.7 Hz, 6H), 2.20 (d, J = 0.7 Hz, 6H).

[0239] 실시예 5: S011의 합성 - 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(4,4'',5,5''-테트라메틸-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 15)



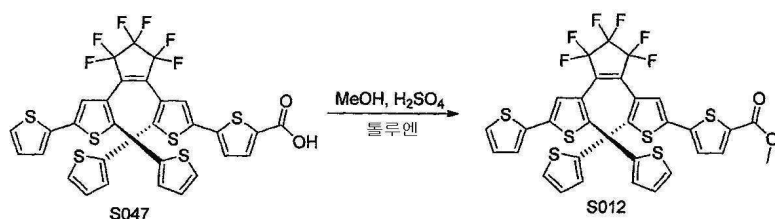
[0240]

[0241] 5-브로모-2,3-디메틸티오펜(8)의 합성: 빙초산(20 mL) 중 2,3-디메틸티오펜(21.68 g, 192 mmol)의 용액에 N-브로모숙신이미드(NBS) (34.39 g, 192 mg)를 5분에 걸쳐 첨가하였다(온도를 50°C로 증가시킴). 반응을 10분 후에 완료한(TLC: 헥산) 다음 얼음 상에 주입하였다. 일단 냉각되면, 유기물을 DCM으로 추출하고 조합된 분획들을 1M NaOH, 물 및 염수로 세척하였다. 결과되는 용액을 MgSO_4 로 건조시키고, 진공 하에서 농축시켜 밝은 오렌지색 오일을 수득하였다. 플래시 크로마토그래피는 8(19.07 g, 52%)을 제공하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 6.72 (s, 1H), 2.27 (s, 3H), 2.09 (s, 3H).

[0242] 3'-브로모-4,4'',5,5''-테트라메틸-2,2':5',2''-터티오펜(9)의 합성: (9)를 프로토콜 A에 따라 3.9 mmol 규모(30% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.09 (s, 1H), 6.93 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.15 (s, 3H), 2.12 (s, 3H).

[0243] S011의 합성: S011을 프로토콜 H2에 따라 0.27 mmol 규모(20% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.74 (s, 2H), 6.34 (s, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.11 (s, 6H), 2.08 (s, 6H), 1.85 (s, 6H).

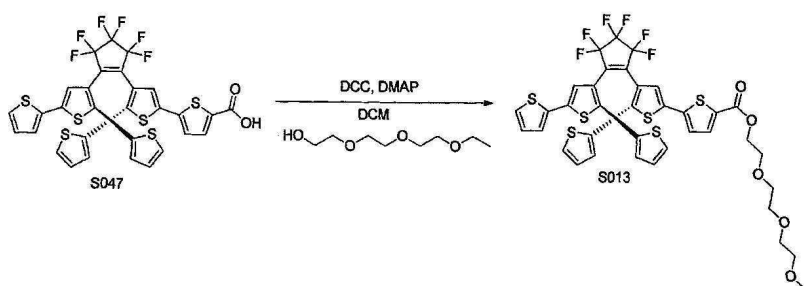
[0244] 실시예 6: S012의 합성 - 메틸 4'-(2-([2,2':5',2''-터티오펜]-3'-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-[2,2':5',2''-터티오펜]-5-카르복실레이트 (하기 반응식 16)



[0245]

[0246] 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 S047(32 mg, 0.055 mmol), 톨루엔(20 mL), MeOH(5 mL) 및 농축된 H₂SO₄(0.2 mL)를 첨가하였다. 플라스크에 딘스탁(Dean Stark) 트랩을 장착하고 혼합물을 18시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각 후 반응 혼합물을 물(20mL)로 희석시키고 DCM(2 × 20 mL)으로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수로 세척하고, MgSO₄로 건조시키고, 실리카겔 상에서 농축시켰다. 미정제 생성물을 플래시 컬럼 크로마토그래피(9:1 헥산/EtOAc)에 의해 정제하여 19 mg의 S012를 수득하였다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.70 (d, J = 3.9, 1H), 7.28 - 7.25 (m, 1H), 7.18 (dd, J = 5.1, 1.2, 1H), 7.16 (dd, J = 5.1, 1.2, 1H), 7.07 (dd, J = 3.6, 1.1, 1H), 7.05 - 7.01 (m, 2H), 6.84 - 6.81 (m, 2H), 6.73 (dd, J = 3.6, 1.2, 1H), 6.71 (dd, J = 3.5, 1.2, 1H), 6.46 (s, 1H), 6.37 (s, 1H), 3.92 (s, 3H).

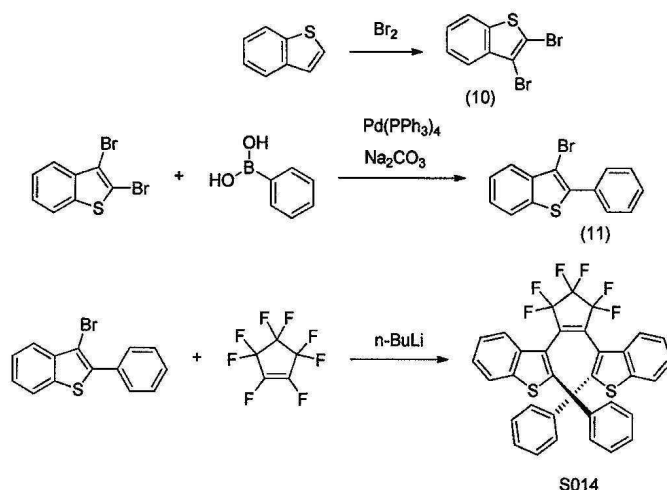
[0247] **실시예 7: S013의 합성** - 2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에틸 4'-(2-([2,2':5',2''-터티오펜]-3'-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-[2,2':5',2''-터티오펜]-5-카르복실레이트 (하기 반응식 17)



[0248]

[0249] 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 S047(28 mg, 0.039 mmol), 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(50 mg, 0.08 mmol), DCC(17 mg, 0.08 mmol), DMAP(10 mg, 0.08 mmol) 및 DCM(15 mL)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 Ar 하에서 42시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 그 다음 중력에 의해 여과하고, 물(10mL)로 희석하고, DCM(2 × 10 mL)으로 추출하였다. 조합된 유기 분획을 염수(10 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 실리카겔 상에서 농축시켰다. 미정제 생성물을 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 13 mg의 S013을 수득하였다. ¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.72 (d, J = 3.9, 1H), 7.30 (dd, J = 5.1, 1.2, 1H), 7.22 (dd, J = 5.1, 1.2, 1H), 7.20 (dd, J = 5.1, 1.3, 1H), 7.11 (dd, J = 3.6, 1.2, 1H), 7.08 (d, J = 3.9, 1H), 7.06 - 7.03 (m, 1H), 6.85 - 6.81 (m, 2H), 6.77 - 6.74 (m, 1H), 6.74 - 6.71 (m, 1H), 6.52 (s, 1H), 6.41 (s, 1H), 4.47 - 4.42 (m, 2H), 3.83 - 3.78 (m, 2H), 3.70 - 3.66 (m, 2H), 3.65 - 3.62 (m, 2H), 3.62 - 3.58 (m, 2H), 3.56 - 3.52 (m, 2H), 3.48 (q, J = 7.0, 2H), 1.17 (t, J = 7.0, 3H).

[0250] **실시예 8: S014의 합성** - 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-페닐벤조[b]티오펜) (하기 반응식 18)



[0251]

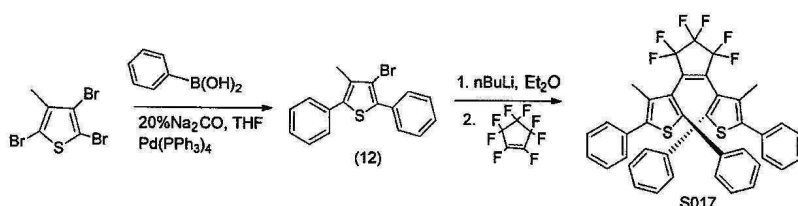
[0252] 2,3-디브로모벤조[b]티오펜(10)의 합성: 200 mL의 클로로포름 중 18 g(134 mmol)의 벤조[b]티오펜의 용액을 교반하고 이 혼합물에 100 mL의 클로로포름 중 42.9 g(13.7 mL, 268 mmol)의 브롬을 실온에서 1.5시간 동안 적가

로 첨가하였다. 18시간 동안 교반한 후, 고체 NaHCO_3 를 첨가하여 브롬화수소산을 중화하였다. 유기층을 물 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 로 세척하고 건조시켰다(MgSO_4). 용매의 증발에서 메탄올로부터 결정화된 고체를 얻어 38.8 g(99%)의 2,3-디브로모벤조[b]티오펜을 얻었다.

[0253] 3-브로모-2-페닐벤조[b]티오펜(11)의 합성: (11)을 프로토콜 D에 따라 31 mmol 규모(77% 수율)로 제조하였다.

[0254] S014의 합성: S014를 프로토콜 H2에 따라 0.72 mmol 규모(15% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.65 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.23 - 7.17 (m, 1H), 7.04 - 6.96 (m, 2H), 6.91 - 6.83 (m, 4H), 6.81 (d, J = 8.2 Hz, 1H).

[0255] 실시예 9: S017의 합성 - 4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(3-메틸-2,5-디페닐티오펜) (하기 반응식 19)

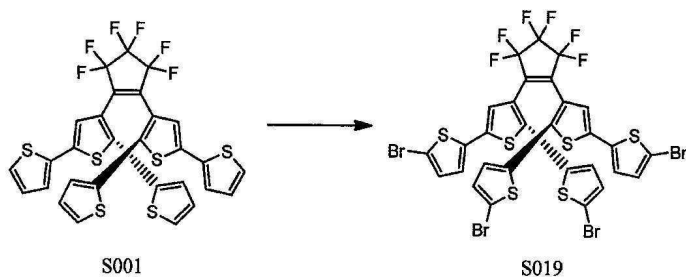


[0256]

[0257] 3-브로모-4-메틸-2,5-디페닐티오펜(12)의 합성: (12)를 프로토콜 C에 따라 8.1 mmol 규모(68% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.71 - 7.68 (m, 2H), 7.50 - 7.43 (m, 6H), 7.41 - 7.36 (m, 2H), 2.36 (s, 3H).

[0258] S017의 합성: S017를 프로토콜 G에 따라 0.25 mmol 규모(17% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.47 - 7.41 (m, 4H), 7.39 - 7.34 (m, 6H), 7.19 - 7.15 (m, 2H), 7.15 - 7.10 (m, 4H), 7.10 - 7.06 (m, 4H), 1.14 (s, 3H), 1.13 (s, 3H).

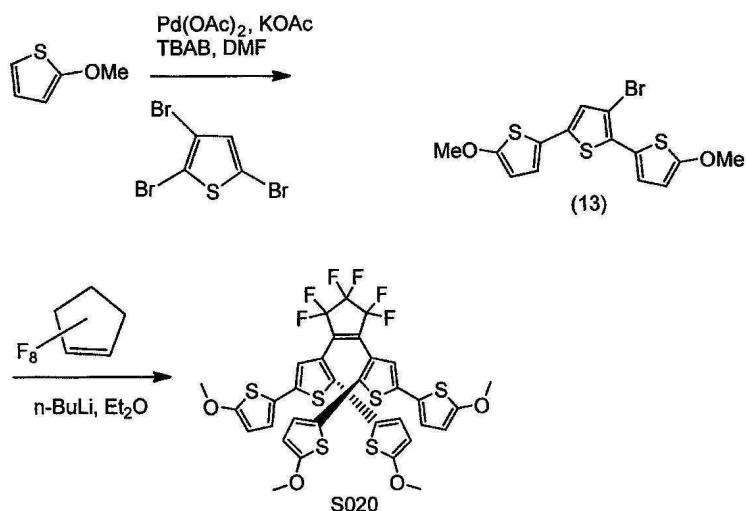
[0259] 실시예 10: S019의 합성 - 3',3'''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5'-디브로모-2,2':5',2''-티오펜) (하기 반응식 20)



[0260]

[0261] S019의 합성: DCM(50 mL)과 아세트산(50 mL) 중 S001(2.0 g, 3 mmol) (US 7,777,055)의 용액에 아세트산(30 mL) 중 브롬(0.61 mL, 12 mmol)의 용액을 30분에 걸쳐 적가로 첨가하였다(반응 진행은 TLC - 헥산/DCM 9:1에 의해 모니터링됨). 반응을 16시간 동안 교반한 다음 여과하였다. 미량의 아세트산을 고진공 하에서 제거하였다. 결과되는 노란색 고체를 냉 디에틸 에테르로 분말화하고, 여과하고, 건조시켜, 밝은 노란색 고체로서 S019(2.24 g, 76%)를 수득하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 6.99 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 6.89 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 6.78 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 6.44 (s, 2H), 6.42 (d, J = 3.8 Hz, 2H).

[0262] 실시예 11: S020의 합성 - 3',3'''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5'-디메톡시-2,2':5',2''-티오펜) (하기 반응식 21)



[0263]

[0264]

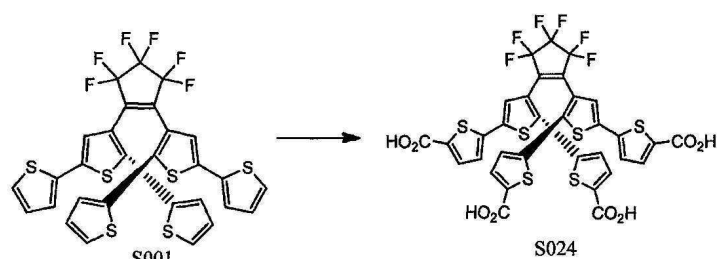
3'-브로모-5,5''-디메톡시-2,2':5',2''-터티오펜(13)의 합성: DMF(100 mL) 중 2-메톡시티오펜(5.00 g, 43 mmol), 아세트산 칼륨(2.58 g, 26.3 mmol), 브롬화테트라부틸암모늄(2.82 g, 8.76 mmol), 아세트산 팔라듐(II) (0.10 g, 0.87 mmol), 및 2,3,5-트리브로모티오펜(1.26 g, 3.93 mmol)의 혼합물을 80℃로 2시간 동안 가열하였다. 일단 반응이 완료되면(TLC: 헥산 중의 10% EtOAc), 그것을 냉각시키고 유기물을 DCM으로 추출하였다. 조합된 분획들을 1 M NaOH, 물, 그 다음 염수로 세척하였다. 결과되는 용액을 MgSO₄로 건조시키고, 진공 하에 농축시켜 어두운 색의 오일을 얻었다. 플래시 크로마토그래피는 13(0.88 g, 69%)을 노란색 고체로서 제공하였다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.02 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.79 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.18 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.12 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.91 (s, 3H).

[0265]

S020의 합성: S020을 프로토콜 H2에 따라 1.88 mmol 규모(38% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.71 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 6.38 (s, 2H), 6.31 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 6.12 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 5.90 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 3.91 (s, 6H), 3.68 (s, 6H). ¹³C NMR (151 MHz, CDCl₃) δ 167.92, 166.14, 137.41, 135.73, 124.53, 124.28, 122.93, 122.35, 121.93, 119.04, 104.61, 104.51, 60.55, 60.04, 29.92.

[0266]

실시예 12: S024의 합성 - 3',3'''-(4-페플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스([2,2':5',2''-터티오펜]-5,5''-디카르복시산) (하기 반응식 22)



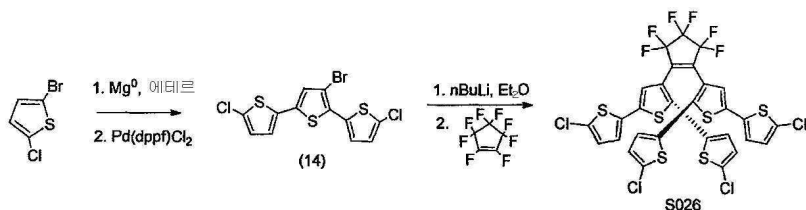
[0267]

[0268]

화염-건조된 250 mL 둥근 바닥 플라스크에, 디이소프로필아민(3.0 mL, 21.7 mmol)을 무수 THF(30 mL)에 첨가하고, 0℃로 냉각시켰다. n-BuLi(헥산 중의 2.5 M, 7.9 mL, 19.7 mmol)를 5분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 0℃에서 30분 동안 교반하도록 허용한 다음 0℃에서 무수 THF(30 mL) 중 S001(3.00 g, 4.49 mmol)의 용액에 적가로 첨가하였다. 첨가할 때, 즉각적인 빨간색 색상이 관찰되고, 시간에 걸쳐 갈색 침전물이 형성되었다. 갈색 슬러리를 0℃에서 90분 동안 교반하도록 허용한 다음, -78℃로 냉각시키고 용액을 통해 CO₂를 2시간 동안 버블링함으로써 퀴칭시켰다. 냉욕을 제거하고 반응 혼합물을 실온으로 천천히 가온하도록 허용한 한편 버블링을 밤새도록 계속하였다. 반응을 메탄올(20 mL)의 첨가에 의해 퀴칭시키고, 혼합물을 물(200 mL)에 주입하고, THF/EtOAc의 혼합물(1:1, 2 × 100 mL)로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(200 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 노란색/녹색, 편상 고체, 3.17 g (84%)을 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.65 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 3.9 Hz, 2H), 7.36 (d, *J* = 3.9

Hz, 2H), 6.86 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 6.70 (s, 2H).

[0269] **실시예 13: S026의 합성** - 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5''-디클로로-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 23)

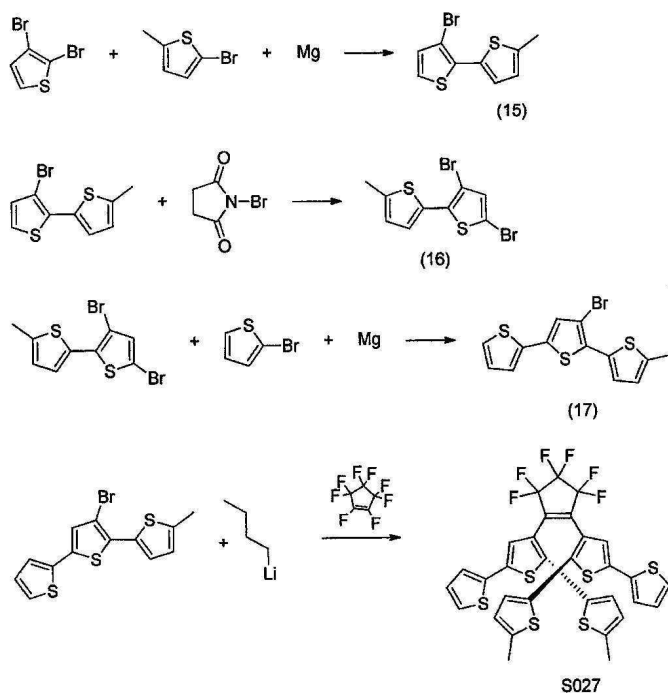


[0270]

[0271] 3'-브로모-5,5''-디클로로-2,2':5'2''-터티오펜(14)의 합성: (14)를 프로토콜 A에 따라 9.2 mmol 규모(54% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.15 (d, $J = 4.0$, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.94 (d, $J = 3.9$, 1H), 6.90 (d, $J = 4.0$, 1H), 6.86 (d, $J = 3.9$, 1H).

[0272] S026의 합성: S026을 프로토콜 G에 따라 0.074 mmol 규모(6% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 6.89 (d, $J = 3.9$, 2H), 6.86 (d, $J = 3.9$, 2H), 6.65 (d, $J = 3.8$, 2H), 6.47 - 6.44 (m, 4H).

[0273] **실시예 14: S027의 합성** - 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-메틸-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 24)



[0274]

[0275] 3-브로모-5'-메틸-2,2'-비티오펜(15)의 합성: (15)를 프로토콜 B에 따라 98 mmol 규모(94% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ 7.22 (d, $J = 3$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 5$ Hz, 1H), 7.00 (d, $J = 5$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 3$ Hz, 1H), 2.52 (s, 3H).

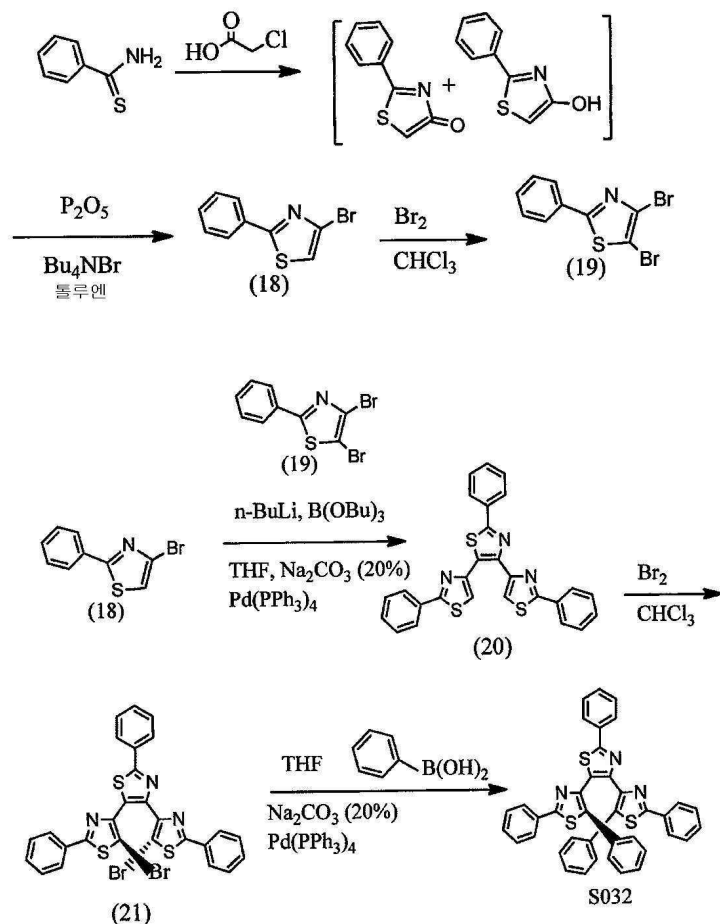
[0276] 3,5-디브로모-5'-메틸-2,2'-비티오펜(16)의 합성: *N*-브로모숙신이미드(15.55 g, 87 mmol)를 실온에서 무수 아세트산(25 mL)을 함유한 빙초산(200 mL) 중 3-브로모-5'-메틸-2,2'-비티오펜(20.56 g, 79 mmol)의 교반된 용액에 일부씩 첨가하였다. 혼합물을 교반하고 TLC에 의해 모니터링하였다. 완료 후(1.5시간) 반응을 물(200 mL)에 희석시키고 오일상을 에테르에 취하고 분리하였다. 수상을 에테르로 추출하였다. 조합된 유기상을 1 M NaOH 용액 이어서 물로 세척하였다. 용매의 제거로 고화 오일이 남았는데, 이것을 메탄올에서 초음파처리하여 여과 및 건조 후 3,5-디브로모-5'-메틸-2,2'-비티오펜을 회백색 고체로서 수득하였다(TLC상의 단일 스팟). 수율: 20.6 g(77%). ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) ppm 7.13 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.74-6.72 (m, 1H), 2.48-2.47

(m, 3H)

[0277] 3'-브로모-5-페닐-2,2':5',2''-티티오펜(17)의 합성: (17)을 프로토콜 B에 따라 36 mmol 규모(91% 수율)로 제조하였다.

[0278] S027의 합성: S027을 프로토콜 G에 따라 3.76 mmol 규모(8% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ ppm 7.30-7.28 (m, 2H), 7.18 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 2H), 7.10 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 2H), 7.05 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2H), 6.85 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2H), 6.74 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 2H), 6.40 (s, 2H).

[0279] 실시예 15: S032의 합성 - 2,2',2'',5,5''-펜타페닐-4,4':5',4''-티티아졸 (하기 반응식 25)



[0281]

[0282] 5-브로모-2-페닐티아졸(18)의 합성: 클로로아세트산(43.7 g, 463 mmol)을 철구와 철구공이로 분쇄하고 1L 비커의 티오벤자미드(63.5 g, 463 mmol)에 첨가한다. 2가지 고체를 수동으로 교반하고 오일욕에서 100℃로 가열하였다. 약 75℃의 욕 온도에서, 혼합물을 용해시키고 발열 반응이 이어졌다. 내부 반응 온도는 115℃에 도달하였다. 혼합물을 이 온도에서 10분 동안 철저히 교반하였다. 이 시간 동안 용융체는 검게 변하고 가스가 방출되었다(아마도 스팀 및 HCL). 혼합물을 그 다음 실온으로 냉각시키고 아세톤(100 mL)을 첨가하였다. 점성 용융체를 아세톤에서 주의깊게 교반하여 노란색 현탁액을 제조하였는데 이것을 여과하고 H_2O (500 mL)에 재현탁하였다. 현탁액을 Et_2O (4 × 400 mL)로 추출하였다. 에테르 분획들을 조합하고, 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 농축시켜 얻은 노란색 고체(36.0 g)를 얻었다. 미정제 생성물(35.9 g, 202.6 mmol)을 있는 그대로 사용하고, 1L 둥근 바닥 플라스크로 이동시키고; 이것에 Bu_4NBr (78.17 g, 242.5 mmol) 이어서 P_2O_5 (69.0 g, 486.24 g) 및 톨루엔(500 mL)을 첨가하였다. 혼합물을 100℃에서 18시간 동안 가열하고 실온으로 냉각시켰다. 상부층을 부어버리고 새로운 톨루엔(300 mL)을 첨가하고 혼합물을 다시 100℃에서 5시간 동안 가열하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고 상부층을 부어버렸다. 다른 300 mL의 톨루엔을 혼합물에 첨가하고, 오일욕에서 100℃에서 20시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 상부층을 부어버렸다. 조합된 톨루엔 층을 진공-여과하여 침전물을 제거하고 여과액을 염수(4 × 200 mL)로 세척하였다. 유기층을 MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 실리카겔 상에서 농축시키고 컬럼(1:1 헥산/ CHCl_3)에 의해 정제하였다. 두 세트의 분획들을 수집하고(24.5 g 및

3.0 g), 둘 다 생성물이지만 나중의 분획은 어두운 황갈색 착색을 가졌다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.95 - 7.90 (m, 2H), 7.47 - 7.42 (m, 3H), 7.21 (s, 1H).

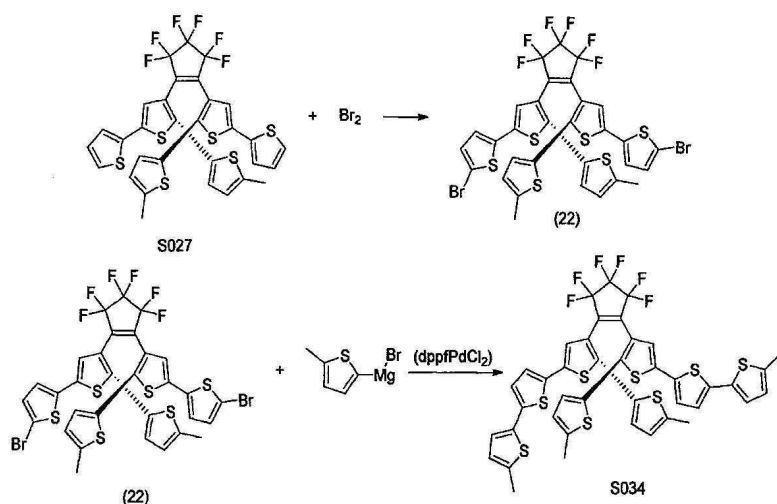
[0283] 4,5-디브로모-2-페닐티아졸(19)의 합성: 화합물 18(5.0 g, 21 mmol)을 CHCl_3 (250 mL)에 용해시켰다. Br_2 (16.7 g, 105 mmol)를 CHCl_3 (50 mL)에 용해시키고 18의 용액에 투입 깔때기를 통해 10분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 5.5시간 동안 교반한 다음; 1 L 분별 깔때기로 이동하고 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3 × 100 mL) 이어서 염수(2 × 150 mL)로 세척하였다. 유기 분획들을 MgSO_4 위에서 건조시키고 농축시켰다. 미정제 생성물을 컬럼(2:1 헥산/ CHCl_3)에 의해 정제하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.85 (d, J = 7.3, 2H), 7.50 - 7.40 (m, 3H).

[0284] 2,2',2''-트리페닐-4,4':5',4''-터티아졸(20)의 합성: 화합물 23(2.0 g, 8.33 mmol)을 250 mL 둥근 바닥 플라스크에서 칭량하고 에테르(100 mL)에 용해시켰다. 티아졸을 실온에서 완전히 용해시키지만 -78°C 에서 침전시켰다. 혼합물을 다시 실온으로 가온시켜 화합물 2를 재용해시킨 다음 -25°C 로 냉각시켰다. *n*-BuLi(3.5 mL, 8.75 mmol, 헥산 중의 2.5 M 용액)를 15분에 걸쳐 적가로 첨가하고 추가 30분 동안 교반하도록 허용하였다. 리튬 치환 반응(lithiation)은 TLC(1:1 헥산/ CHCl_3)에 의해 완료되는 것이 측정되었다. 반응을 -50°C 로 냉각시키고 $\text{B}(\text{O}i\text{Bu})_3$ 를 모두 한번에 첨가하였다. 고체 침전물을 5-10분 내에 용해시켰다(TLC에 의해 모니터링됨 - 기준선 스팟 만이 관찰됨). 반응 혼합물을 농축시키고 THF(50 mL)에 재용해시켰다. 화합물 19(1.3 g, 4.2 mmol)를 혼합물에 용해시키고, 20% Na_2CO_3 (수성) (50 mL)를 첨가하고 혼합물은 Ar을 30분 동안 버블링함으로써 탈산소화되었다. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.30 g, 0.25 mmol)를 첨가하고 혼합물을 16시간 동안(밤새도록) 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후 층들을 분리하고 수성 분획을 EtOAc (2 × 50 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 실리카겔 상에서 농축시켰다. 미정제 생성물(210 mg)을 컬럼(1:1 헥산/ CHCl_3)에 의해 정제하였다. 광변색성 생성물을 특성화 없이 다음 단계에서 즉시 사용하였다.

[0285] 5,5''-디브로모-2,2',2''-트리페닐-4,4':5',4''-터티아졸(21)의 합성: 화합물 4(220 mg, 0.46 mmol)를 CHCl_3 (100 mL)에 용해시켰다. Br_2 (0.3 g, 1.9 mmol)를 CHCl_3 (20 mL)에 용해시키고 반응 혼합물에 30분에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 브롬 색상은 출발 재료 용액에 첨가될 때 즉시 소멸되지 않았다. 반응 혼합물을 실온에서 15시간 동안 교반하고, 5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (수성) (50 mL), 이어서 염수(50 mL)로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 미정제 혼합물(260 mg)을 추가 정제 또는 특성화 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0286] S032의 합성: 페닐 보론산(0.18 g, 1.5 mmol)을 20% Na_2CO_3 (50 g) 및 50 mL THF를 함유한 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하였다. 혼합물은 Ar을 30분 동안 버블링함으로써 탈산소화되었다. 탈산소화된 혼합물은 카놀라를 통해 화합물 4(0.29 g, 0.46 mmol)를 함유한 제2 250 mL 둥근 바닥 플라스크로 이동되었다. $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (20 mg)를 첨가하고, Ar 가스 하에서 6시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 층들을 분리하고 수성부를 EtOAc (2 × 30 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 농축시켰다. 미정제 생성물(160 mg)을 컬럼(9:1 헥산 EtOAc)에 의해 정제하고 이어서 메탄올로부터 분말화하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 8.02 - 7.95 (m, 2H), 7.82 - 7.75 (m, 4H), 7.47 - 7.36 (m, 9H), 7.15 - 7.09 (m, 8H), 7.08 - 7.03 (m, 1H), 7.02 - 6.98 (m, 1H).

[0287] **실시예 16: S034의 합성** - 3',3''''-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5''''-디메틸-2,2':5',2'':5'',2'''-쿼터티오펜) (하기 반응식 26)



[0288]

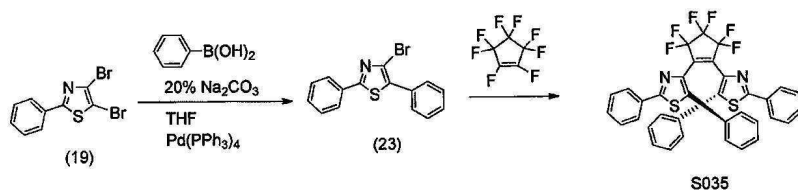
[0289] 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-브로모-5-메틸-2,2':5',2''-터티오펜) (22)의 합성: 아세트산(20 mL) 및 DCM(20 mL)의 혼합물 중 S027(1.9 g; 2.76 mmol)의 용액에 아세트산(7.5 mL) 중의 용액으로서 브롬(0.93 g; 5.8 mmol)을 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 다음 1 M NaOH 용액에 주입하고 DCM으로 추출하였다. 유기상을 1 M NaOH 및 물로 세척하고, 분리시키고, 진공 하에서 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(헥산/DCM 9:1)는 22(2.3 g, 98% 수율)를 제공하였다.

[0290]

S034의 합성: S034를 프로토콜 C에 따라 0.35 mmol 규모(55% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.97 (d, *J* = 3.8 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H), 6.50 - 6.48 (m, 4H), 6.36 (s, 2H), 2.25 - 2.23 (m, 6H).

[0291]

실시예 17: S035의 합성 - 4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-디페닐티아졸) (하기 반응식 27)



[0292]

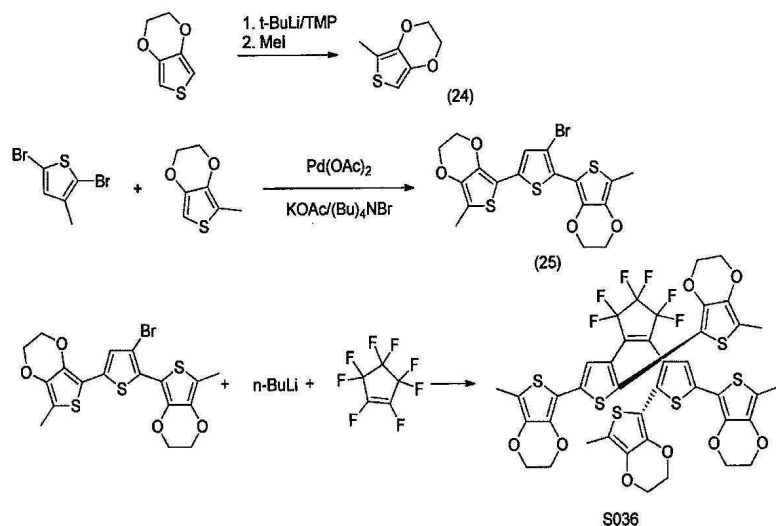
[0293] 4-브로모-2,5-디페닐티아졸(23)의 합성: (23)을 프로토콜 D에 따라 6.2 mmol 규모(98% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.99 - 7.93 (m, 2H), 7.73 - 7.68 (m, 2H), 7.50 - 7.40 (m, 6H).

[0294]

S035의 합성: S035를 프로토콜 G에 따라 0.26 mmol 규모(17.6% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 7.73 - 7.67 (m, 4H), 7.46 - 7.39 (m, 6H), 7.14 - 7.08 (m, 4H), 7.08 - 7.04 (m, 4H), 7.01 - 6.95 (m, 2H)

[0295]

실시예 18: S036의 합성 (하기 반응식 28)



[0296]

[0297]

5-메틸-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신 (24)의 합성: 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘(HTMP, 8.20 g, 58.0 mmol)을 이전에 아르곤으로 플러쉬된 격막 밀봉된 250 mL 둥근 바닥 플라스크 중의 건조한 THF(100 mL)에 용해시켰다. 혼합물을 드라이아이스/아세톤 욕에 20분 동안 냉각시키고; tert-BuLi(헨탄 중의 1.7 M 용액의 35.0 mL, 59.5 mmol)를 주사기에 의해 적가로 첨가하고, 반응 혼합물을 45분 동안 교반하여, 침전물을 형성하였다. 3,4-에틸렌디옥시티오펜(EDOT) (7.82 g; 55 mmol)을 주사기에 의해 첨가하고, 혼합물을 45분 동안 투명해지도록 교반하였다. 요오도메탄(12.5 g, 88.0 mmol)을 주사기에 의해 적가로 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반한 후, 냉욕을 제거하고 혼합물을 밤새도록 교반하였다. HCl(2 M, 80 mL)을 첨가하여 반응을 퀸칭시켰다. 혼합물을 디에틸 에테르(120 mL)에 잠기게 하고 포화된 탄산수소나트륨 용액(80 mL) 및 포화된 NaCl 용액(80 mL)으로 세척하였다. 유기상을 무수 $MgSO_4$ 위에서 건조시키고, 실리카겔의 플리그를 통해 여과하고 증발시켜 8.35 g(97% 수율)의 메틸화된 생성물을 제공하였다. 생성물을 에테르/헥산 용액에 보관하고; 합성에 사용하기 위해, 100 g의 DMF를 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 로딩하고 (24)의 에테르/헥산 용액을 DMF에 첨가하고 진공 하에서 증발시켰다. DMF 용액은 투명하고 무색이고 커플링 반응에 사용되었다.

[0298]

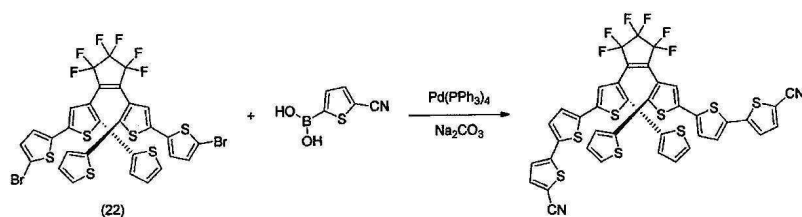
5,5'-(3-브로모티오펜-2,5-디일)비스(5-메틸-2,3-디히드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신(25)의 합성: 아르곤 플러쉬된 플라스크에 DMF(100 g) 중 3,4-에틸렌디옥시-5-메틸티오펜(7.5 g, 48 mmol)의 교반된 용액에 2,3,5-트리브로모티오펜(7.3 g, 22.7 mmol), 아세트산 칼륨(8.9 g, 90 mmol), 브롬화테트라부틸암모늄(14.7 g, 45.5 mmol), 및 아세트산 팔라듐(1.0 g, 4.55 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 80°C로 교반하면서 가열하고 반응을 TLC에 의해 모니터링하였다. 1.5시간 후 반응을 냉각시키고 EtOAc(200 mL) 및 물(200 mL)을 첨가하였다. 분리 후, 유기층을 증발시켜 건조하고 검은색 타르 잔류물을 실리카겔 상에 로딩하였다. 생성물은 헥산/EtOAc 구배(10 내지 30% EtOAc)를 사용하여 플래시 크로마토그래피에 의해 단리되어 표적 생성물을 오렌지색 고체(4.23 g, 8.97 mmol, 39% 수율)로서 얻었다. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 7.01 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 4.33 - 4.29 (m, 4H), 4.23 (m, 4H), 2.27 (d, J = 3.3 Hz, 3H), 2.25 (s, 3H).

[0299]

S036의 합성: S036을 프로토콜 H3에 따라 1.73 mmol 규모(42% 수율)로 제조하였다. 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ 6.69 (s, 2H), 4.33 - 4.28 (m, 4H), 4.25 - 4.21 (m, 4H), 4.16 - 4.09 (m, 8H), 2.25 (s, 6H), 1.89 (s, 6H).

[0300]

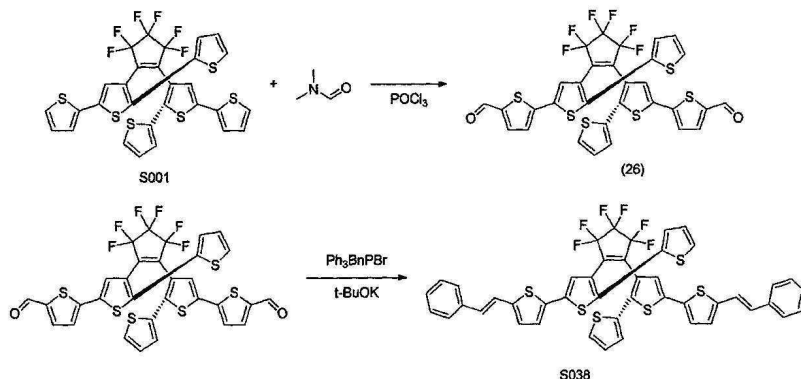
실시예 19: S037의 합성 - 4'',4''''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스((([2,2':5',2'':5'',2'''-퀴터티오펜]-5-카르보닐트릴)) (하기 반응식 29)



[0301]

[0302] S037의 합성: S037을 프로토콜 C에 따라 0.27 mmol 규모(54% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.56 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 7.22 - 7.18 (m, 4H), 7.16 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 7.02 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.87 - 6.84 (m, 2H), 6.74 (d, J = 3.2 Hz, 2H), 6.40 (d, J = 9.1 Hz, 2H).

[0303] 실시예 20: S038의 합성 - (E)-4',4''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-((E)-스티릴)-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 30)

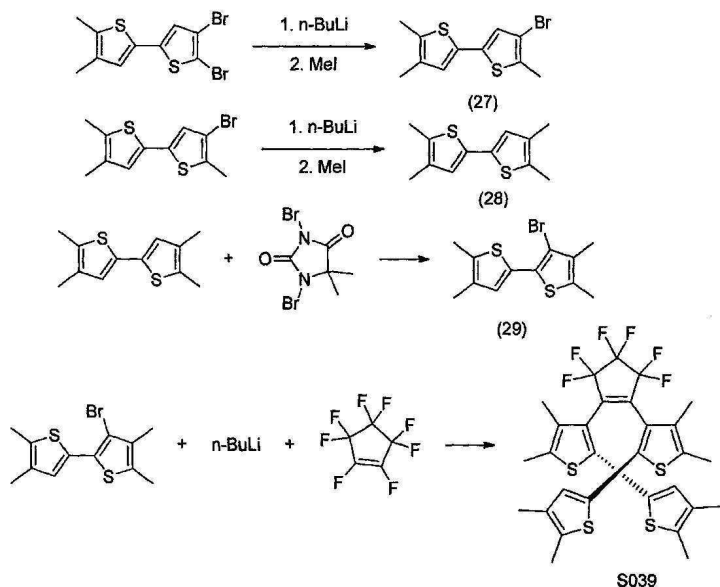


[0304]

[0305] 4',4''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-((E)-스티릴)-2,2':5',2''-터티오펜) (26)의 합성: 건조한 디클로로에탄(10 mL) 중 S001(1.12 mmol, 0.75 g) 및 DMF(3.36 mmol, 0.25 g)의 용액을 아르곤으로 퍼징하고 0°C로 냉각시켰다. 염화포스포릴(2.47 mmol, 0.38 g)을 천천히 첨가하고 반응 혼합물을 0°C에서 1시간 동안 교반하였다. 온도를 20°C로 16시간 동안 높였다. 과량의 DMF 및 POCl_3 (4 당량)를 첨가하고 반응은 실온에서 6일 동안 계속되었다. 노란색 고체가 서서히 침전되고 출발 S001의 스팟이 소비되었다(TLC). 혼합물을 아세트산 칼륨 용액(20 mL, 1 M)에 주입하고 실온에서 1시간 동안 격렬하게 교반하였다. 녹색 혼합물을 DCM으로 추출하고 조합된 유기층을 MgSO_4 위에서 건조시켰다. 용매를 제거하고 2가지 생성물을 플래시 크로마토그래피(헥산)에 의해 노란색 결정으로서 분리하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ ppm 9.90 (s, 2H), 7.68 (d, J =3.9, 2H), 7.20 (dt, J =5.0, 1.5, 2H), 7.14 (d, J =3.9, 2H), 6.85 (dd, J =5.1, 3.6, 2H), 6.75 (dd, J =5.1, 3.6, 1.2, 2H), 6.53 (s, 2H).

[0306] S038의 합성: 브롬화벤질트리페닐포스폰늄(0.72 g, 1.66 mmol) 및 26(0.40 g, 0.55 mmol)의 혼합물을 무수 THF(30 mL)에 분산시키고 아르곤 분위기 하에서 실온에서 15분 동안 교반하였다. 무수 THF(8 mL) 중 칼륨 tert-부톡시드(0.25 g, 2.23 mmol)의 용액을 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 45분 동안 교반하였다. 그 다음 물을 첨가하고, 이어서 DCM(50 mL \times 3)으로 추출하였다. 조합된 추출물을 무수 황산 나트륨 위에서 건조시켰다. 용매를 회전 증발, 이어서 컬럼 크로마토그래피(실리카겔; 헥산/DCM(9:1))에 의해 제거하여, 표적 생성물의 노란색 고체(0.245 g; 51% 수율)를 수득하였다. 더 많은 생성물(0.082 g)을 별도의 분획으로 분리하였다. 전체 수율 68%. 결정화에 의한 추가 정제가 디에틸 에테르를 사용하여 수행되었다. 오렌지색 결정을 여과 및 건조 후에 얻었다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (d, J = 7.5 Hz, 4H), 7.38 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 7.28 (dd, J = 12.3, 5.0 Hz, 2H), 7.20 (dd, J = 10.0, 7.5 Hz, 4H), 7.00 - 6.91 (m, 6H), 6.86 (dd, J = 5.0, 3.6 Hz, 2H), 6.73 (dd, J = 3.6, 0.9 Hz, 2H), 6.39 (s, 2H).

[0307] 실시예 21: S039의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(4,4',5,5'-테트라메틸-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 31)



[0308]

[0309]

4-브로모-4',5,5'-트리메틸-2,2'-비티오펜(27)의 합성: n-BuLi(헥산 중의 2.5M) (10 mL, 25 mmol)를 -78℃에서 100 mL의 THF 중 4,5-디브로모-4',5'-디메틸-2,2'-비티오펜(3.37 g, 9.57 mmol)의 용액에 적가로 첨가하였다. 첨가 90분 후, 과량의 요오도메탄(3.6 g, 25 mmol)을 주사기에 의해 적가로 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반한 다음, 실온으로 가온하고 다른 3시간 동안 교반하였다. 용매를 증발시키고 잔류물을 물에 주입하였다. 혼합물을 헥산으로 추출하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 용매를 증발시켜 연노란색 고체(2.71 g, 9.43 mmol, 99% 수율)의 4-브로모-4',5,5'-트리메틸-2,2'-비티오펜을 얻었다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.85 (s, 1H), 6.82 - 6.76 (m, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 2.11 (s, 3H)

[0310]

4,4',5,5'-테트라메틸-2,2'-비티오펜(28)의 합성: n-BuLi(헥산 중의 2.5M) (5 mL, 12.5 mmol)를 -78℃에서 100 mL의 디에틸 에테르 중 4-브로모-4',5,5'-트리메틸-2,2'-비티오펜(2.71 g, 9.43 mmol)의 용액에 적가로 첨가하였다. 첨가 90분 후, 과량의 요오도메탄(2 g, 14 mmol)을 주사기에 의해 적가로 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 교반한 다음, 실온으로 가온하고, 밤새도록 교반하였다. 용매를 증발시키고 잔류물을 물에 주입하였다. 혼합물을 헥산으로 추출하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 용매를 증발시켜 연노란색 고체(1.684 g, 7.57 mmol, 80% 수율)의 4,4',5,5'-테트라메틸-2,2'-비티오펜을 얻었다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.77 (d, *J* = 15.0 Hz, 2H), 2.31 (s, 6H), 2.10 (s, 6H)

[0311]

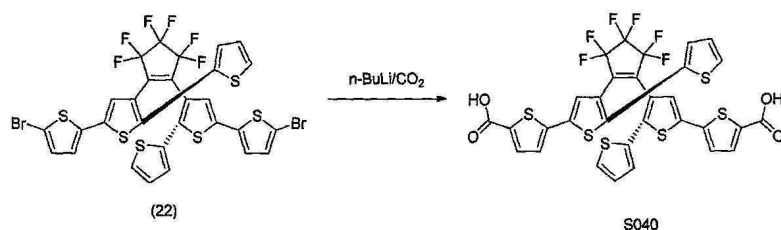
3-브로모-4,4',5,5'-테트라메틸-2,2'-비티오펜(29)의 합성: -10℃에서 클로로포름(80.0 mL) 중 28(3.618 g; 16.27 mmol)의 용액에 *N,N*-디브로모디메틸히단토인(2.373 g; 8.30 mmol)을 한번에 첨가하였다. 혼합물을 0.5시간 동안 교반하고(TLC 모니터링), NaOH 용액에 주입하고 DCM으로 추출하였다. 유기상을 분리하고, 물로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시켰다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하고 메탄올/DCM(10:1)에 분말화하여 29(4.23 g, 86%)를 무색 고체로서 얻었다.

[0312]

S039의 합성: S039를 프로토콜 G에 따라 0.26 mmol 규모(4% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.42 (s, 2H), 2.32 (s, 6H), 2.17 (s, 6H), 2.09 (s, 6H), 1.35 (d, *J* = 4.1 Hz, 6H).

[0313]

실시예 22: S040의 합성 - 4',4',4',4'-((퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스((2,2':5',2''-터티오펜)-5-카르복시산)) (하기 반응식 32)



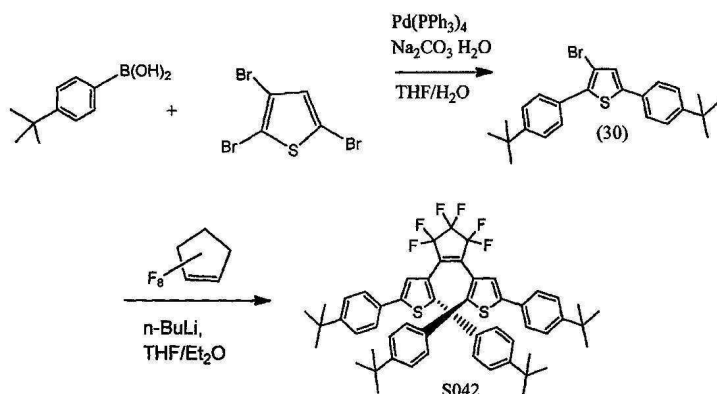
[0314]

[0315]

S040의 합성: 건조한 에테르(200 mL) 중 22(0.6 mmol, 0.5 g)의 용액을 아르곤으로 퍼징하고 -75°C 로 냉각시켰다. 천천히, $n\text{-BuLi}$ (1.27 mmol, 0.51 mL, 2.5M)를 첨가하고 반응 혼합물을 -75°C 에서 1.5시간 동안 교반하였다. 이산화탄소가 현탁액을 통해 버블링되었다(TLC 모니터링). 온도를 20°C 로 높이고 반응을 밤새도록 교반하고, 농축시키고, NaOH 용액(30 mL, 3 M)에 주입하고 격렬하게 진탕하였다. 에테르상을 폐기하고 수성 현탁액을 농축된 HCl로 산성화하였다. 어두운 녹색 고체를 여과에 의해 수집하고 공기에 건조시켜 미정제 이산(di-acid)을 얻었다. 클로로포름/에탄올(10%) 이어서 클로로포름/에탄올(10%)/아세트산(1%)을 갖는 플래시 크로마토그래피는 순수한 S040(1.7 g, 2.25 mmol, 73% 수율)을 제공하였다. ^1H NMR (600 MHz, DMSO) δ 13.30 (s, 2H), 7.68 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 7.55 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 3.8 Hz, 2H), 6.94 – 6.85 (m, 2H), 6.81 (d, J = 3.1 Hz, 2H), 6.57 (s, 2H).

[0316]

실시예 23: S042의 합성 (하기 반응식 33)



[0317]

[0318]

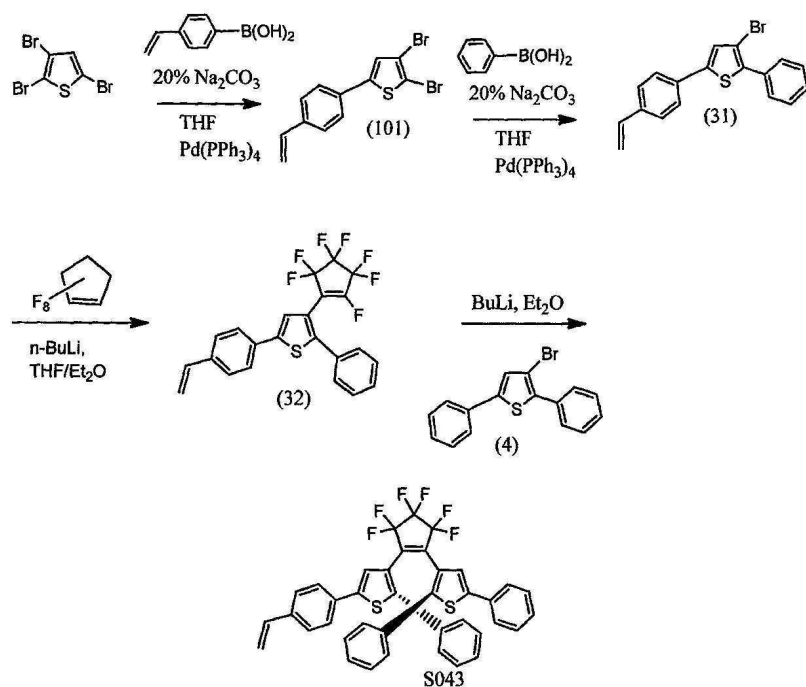
3-브로모-2,5-비스(4-(tert-부틸)페닐)티오펜(30)의 합성: (30)을 프로토콜 C에 따라 83 mmol 규모(89% 수율)로 제조하였다.

[0319]

S042의 합성: S042를 프로토콜 H2에 따라 6.16 mmol 규모(15% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.37 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.30 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.05 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.92 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 1.34 (s, 18H), 0.91 (s, 18H).

[0320]

실시예 24: S043의 합성 - 3-(2-(2,5-디페닐티오펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-2-페닐-5-(4-비닐페닐)티오펜 (하기 반응식 34)



[0321]

[0322]

2,3-디브로모-5-(4-비닐페닐)티오펜(101)의 합성: (101)을 프로토콜 D에 따라 19.4 mmol 규모(57% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.44 (d, J = 8.5, 2H), 7.42 (d, J = 8.5, 2H), 7.10 (s, 1H), 6.71 (dd, J = 17.6, 10.9, 1H), 5.79 (d, J = 17.6, 1H), 5.30 (d, J = 10.9, 1H).

[0323]

3-브로모-2-페닐-5-(4-비닐페닐)티오펜(31)의 합성: (31)을 프로토콜 D에 따라 18.8 mmol 규모(97%)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.70 (d, J = 7.1, 2H), 7.55 (d, J = 8.4, 2H), 7.47 - 7.42 (m, 4H), 7.39 (t, J = 7.4, 1H), 7.27 (s, 1H), 6.73 (dd, J = 17.6, 10.9, 1H), 5.80 (d, J = 17.6, 1H), 5.30 (d, J = 10.9, 1H).

[0324]

3-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-2-페닐-5-(4-비닐페닐)티오펜(32)의 합성. 화합물 31(6.41 g, 18.8 mmol)을 500 mL 무수 Et_2O 에 용해시키고 -25°C 로 냉각시켰다. $n\text{-BuLi}$ (헥산 중의 2.5 M, 9.8 mL, 24.4 mmol)을 45분에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 리튬 치환 반응은 약 7 mL의 첨가 후 TLC에 의해 완료되는 것이 측정되었다. 리튬화된 종이 용액으로부터 침전하였다. 옥타플루오로시클로펜텐(5.18 mL, 37.6 mmol)을 첨가하고 반응 혼합물을 -70°C 에서 1.5시간 동안 교반한 후, 천천히 -20°C 로 30분에 걸쳐, 0°C 로 30분 동안, 그 다음 실온으로 1시간 동안 가온하였다. 반응 혼합물을 물로 킁칭시키고 EtOAc (3×100 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 진공 하에서 농축시켰다. 컬럼 크로마토그래피에 의한 정제는 32(5.73 g, 67% 수율)를 제공하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.59 (d, J = 8.3, 2H), 7.46 (d, J = 8.2, 2H), 7.45 - 7.35 (m, 6H), 6.74 (dd, J = 17.6, 10.9, 1H), 5.81 (d, J = 17.6, 1H), 5.31 (d, J = 10.9, 1H).

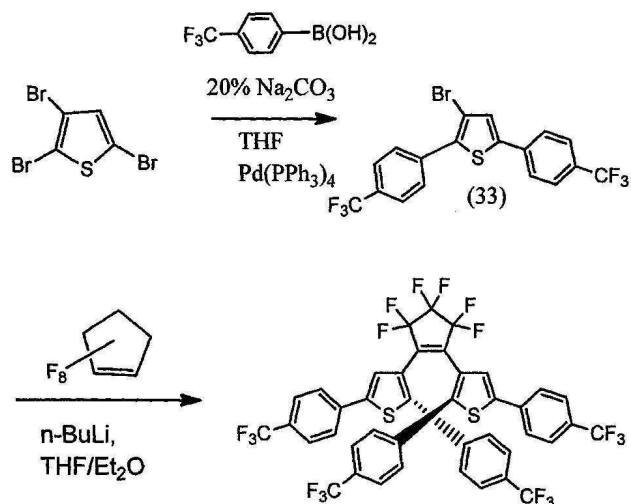
[0325]

S043의 합성: 화합물 4(1.61 g, 5.11 mmol)를 무수 Et_2O (100 mL)에 용해시키고 -25°C 로 냉각시켰다. BuLi (2.2 mL, 5.44 mmol, 헥산 중의 2.5 M)의 용액을 30분에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 리튬 치환 반응은 TLC(헥산)에 의해 모니터링되고 2.2 mL의 첨가 후 완료되는 것이 측정되었다. 화합물 32(1.55 g, 3.40 mmol)를 무수 에테르(50 mL)에 용해시키고 카놀라를 통해 -40°C 에서 리튬화된 혼합물에 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 16시간 동안 교반한 한편 천천히 실온으로 가온시켰다. 반응 혼합물을 물로 킁칭시키고 EtOAc (3×50 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 실리카겔 상에서 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피는 S043을 흰색 고체(1.02 g, 45% 수율)로서 수득하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.44 - 7.28 (m, 9H), 7.12 - 7.06 (m, 6H), 7.03 - 6.98 (m, 3H), 6.74 (dd, J = 17.6, 11.0, 1H), 6.28 (s, 2H), 5.81 (d, J = 17.6, 1H), 5.31 (d, J = 11.0, 1H).

[0326]

실시예 25: S044의 합성 -

3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-(트리플루오로메틸)페닐)티오펜) (하기 반응식 35)

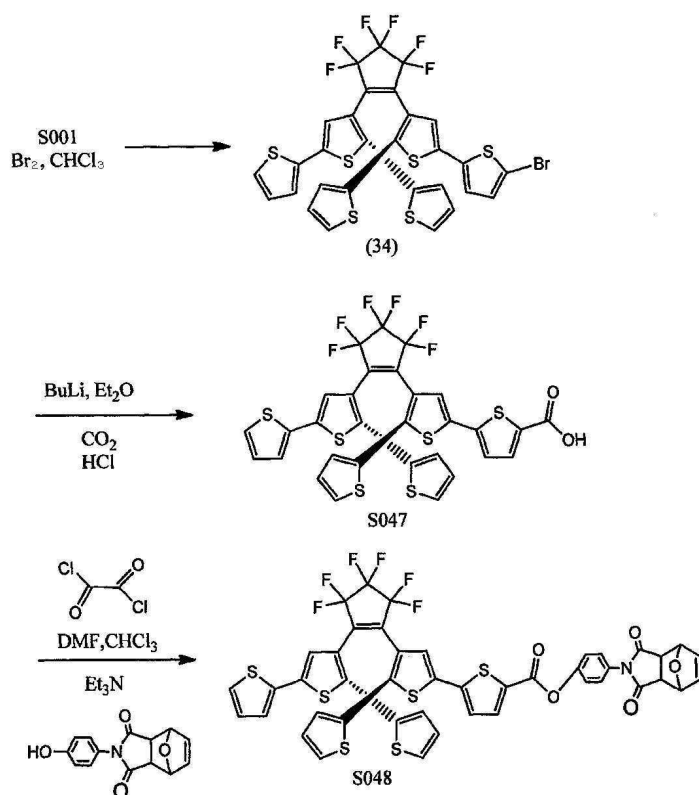


[0327]

[0328] (33)의 합성: (33)을 프로토콜 C에 따라 10 mmol 규모(32% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.83 (d, J = 8.1, 2H), 7.72 (d, J = 8.2, 2H), 7.69 (d, J = 8.8, 2H), 7.67 (d, J = 8.8, 2H), 7.37 (s, 1H).

[0329] 화합물 S044의 합성: S044를 프로토콜 A에 따라 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65 (d, J = 8.2, 4H), 7.44 (d, J = 8.1, 4H), 7.38 (d, J = 8.1, 4H), 7.14 (d, J = 8.0, 4H), 6.39 (s, 2H).

[0330] 실시예 26: S047 및 S048의 합성 (하기 반응식 36)



[0331]

[0332] 3'-(2-([2,2':5',2''-터티오펜]-3'-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-5''-브로모-2,2':5',2''-터티오펜(34)의 합성: S001(7.00 g, 10.5 mmol)을 CHCl_3 (250 mL)에 용해시켰다. Br_2 (1.67 g, 10.47 mmol)를 100 mL CHCl_3 에 용해시키고 S001 용액에 3시간에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 물(100

mL) 이어서 염수(2×50 mL)로 세척하였다. 용액을 MgSO_4 위에서 건조시키고 실리카겔 상에서 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(95:5 헥산/ CHCl_3)는 34(4.30 g, 55%)를 제공하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.27 - 7.25 (m, 1H), 7.19 (dd, $J = 5.1, 1.2$, 1H), 7.16 (dd, $J = 5.1, 1.2$, 1H), 7.07 (dd, $J = 3.6, 1.1$, 1H), 7.02 (dd, $J = 5.1, 3.6$, 1H), 6.98 (d, $J = 3.8$, 1H), 6.85 (dd, $J = 5.1, 3.6$, 1H), 6.84 - 6.80 (m, 2H), 6.72 - 6.70 (m, 2H), 6.37 (s, 1H), 6.30 (s, 1H).

[0333]

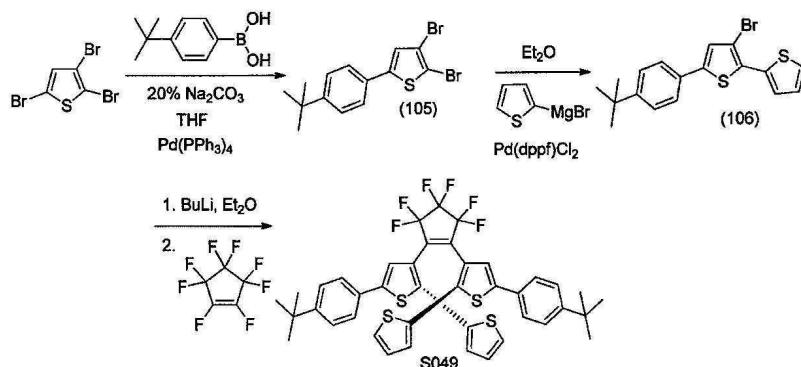
S047(4'-(2-([2,2':5',2''-터티오펜]-3'-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-[2,2':5',2''-터티오펜]-5-카르복시산)의 합성: 화합물 34(4.30 g, 5.75 mmol)를 무수 Et_2O (600 mL)에 용해시키고 -78°C 로 냉각시켰다. BuLi (2.4 mL, 6.0 mmol, 헥산 중의 2.5 M 용액)를 30분에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 리튬 치환 반응은 TLC(95:5 헥산/ CHCl_3)에 의해 모니터링되고 완료되지 않게 측정되어서 다른 0.5 당량의 $n\text{-BuLi}$ 를 첨가하였다. 혼합물을 다른 20분 동안 교반하도록 남겨두고 다시 TLC에 의해 모니터링하였다. 최종 0.5 mL BuLi 를 첨가하고 리튬 치환 반응은 완료된 것으로 측정되었다. 이산화탄소 가스를 H_2SO_4 를 함유한 버블러 이어서 Drierite의 플러그에 통과시킨 다음 반응 혼합물을 통해 16시간 동안 버블링하였다. 혼합물을 그 다음 5% HCl (수성)로 퀀칭시키고 농축시켜 Et_2O 를 제거하였다. 혼합물을 CHCl_3 (3×100 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 진공 하에서 농축시켜 건조하였다. 플래시 크로마토그래피(CHCl_3)는 1.8 g의 S047을 수득하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, $J = 4.0$, 1H), 7.30 - 7.22 (m, 1H), 7.23 - 7.13 (m, 2H), 7.11 - 7.05 (m, 2H), 7.05 - 6.98 (m, 1H), 6.89 - 6.81 (m, 2H), 6.78 - 6.68 (m, 2H), 6.50 (s, 1H), 6.38 (s, 1H).

[0334]

S048(4-(1,3-디옥소-3a,4,7,7a-테트라히드로-1H-4,7-에폭시이소인돌-2(3H)-일)페닐 4'-(2-([2,2':5',2''-터티오펜]-3'-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-[2,2':5',2''-터티오펜]-5-카르복실레이트)의 합성: 염화옥살릴(0.83 mL, 9.84 mmol)을 CHCl_3 (100 mL) 중의 S047(1.40 g, 1.97 mmol)에 첨가하였다. 산은 염화아실의 형성되기 시작할 때까지 완전히 용해되지 않았다. 이 혼합물에 단일 액적의 DMF를 첨가하였다. 반응 플라스크에는 버블러가 장착되어 반응이 진행됨에 따라 방출된 가스의 양이 모니터링되었다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 이 시간에서 염화아실 형성이 TLC(CHCl_3)에 의해 완료된 것으로 측정되었다. 반응 혼합물을 그 다음 농축시켜 건조하였다. 염화아실을 그 다음 무수 THF(120 mL)에 용해시켰다. 이 용액에 6 mL $\text{Et}_3\text{N}(\text{Ac}_2\text{O})$ 로 환류 이어서 증류시킨 다음 사용하기 12일에 앞서 제2 증류시킴으로써 정제됨)을 첨가하였다. 무수 THF(50 mL) 중 페놀(0.76 g, 2.96 mmol)의 용액을 염화아실 용액에 30분에 걸쳐 이동하고 실온에서 20시간 동안 교반하였다. 혼합물을 그 다음 농축시켜 건조하고 CHCl_3 (200 mL)에 재용해시키고 5% HCl 로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 증발시켜 건조하였다. 미정제 생성물을 플래시 컬럼 크로마토그래피(CHCl_3 중의 2% MeOH, 2개의 연속적인 컬럼)에 의해 정제하여 0.77 g의 S048을 수득하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.88 (d, $J = 4.0$, 1H), 7.42 - 7.34 (m, 4H), 7.28 - 7.25 (m, 1H), 7.19 (dd, $J = 5.1, 1.1$, 2H), 7.11 (d, $J = 3.9$, 1H), 7.07 (dd, $J = 3.6, 1.2$, 1H), 7.02 (dd, $J = 5.1, 3.6$, 1H), 6.87 - 6.82 (m, 2H), 6.75 (dd, $J = 3.6, 1.2$, 1H), 6.72 (dd, $J = 3.6, 1.2$, 1H), 6.59 (s, 2H), 6.52 (s, 1H), 6.38 (s, 1H), 5.42 (s, 2H), 3.04 (s, 2H).

[0335]

실시예 27: S049의 합성 - 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-(tert-부틸)페닐)-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 37)



[0336]

[0337]

2,3-디브로모-5-(4-(tert-부틸)페닐)티오펜(105)의 합성: 105를 프로토콜 D에 따라 12.3 mmol 규모(44% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.45 - 7.39 (m, 4H), 7.07 (s, 1H), 1.34 (s, 9H).

[0338]

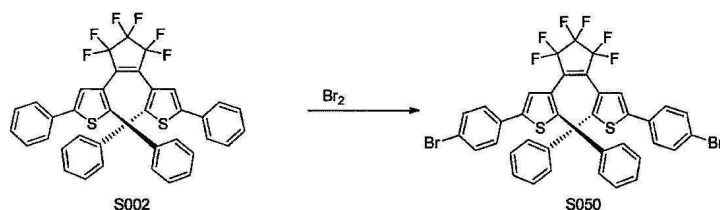
3-브로모-5-(4-(tert-부틸)페닐)-2,2'-비티오펜(106)의 합성: (106)을 프로토콜 B에 따라 4.2 mmol 규모(79%)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.54 - 7.40 (m, 5H), 7.36 (dd, J = 5.1, 1.1, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.10 (dd, J = 5.1, 3.7, 1H), 1.36 (s, 9H).

[0339]

S049의 합성: S049를 프로토콜 G에 따라 0.36 mmol 규모(17.3% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.21 (dd, J = 4.9, 1.4, 1H), 7.13 (d, J = 8.4, 2H), 7.04 - 6.98 (m, 2H), 6.92 (d, J = 8.4, 2H), 6.08 (s, 2H), 1.04 (s, 18H).

[0340]

실시예 28: S050의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-브로모페닐)-2-페닐티오펜) (하기 반응식 38)



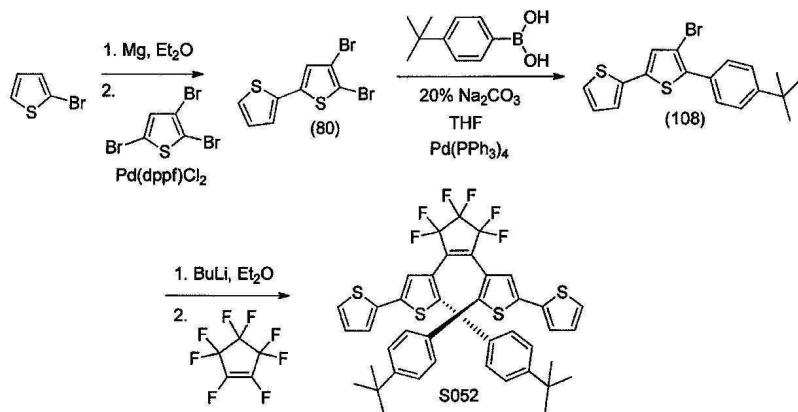
[0341]

[0342]

S050의 합성: S002를 US 7,777,055에 기술된 바와 같이 제조하였다. 아세트산(10.0 mL) 및 DCM(10.0 mL)의 혼합물 중 S002(0.306 g; 0.475 mmol)의 용액에 브롬(0.05 mL; 0.973 mmol)을 DCM(3 mL) 중의 용액으로서 첨가하였다. 질산암모늄을 촉매로서 첨가하고 혼합물을 밤새도록 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, DCM을 진공 하에서 제거하였다. 나머지 아세트산 용액을 물에 주입하고 DCM으로 추출하였다. 유기층을 분리하고, 티오황산나트륨 용액 및 물로 세척하고, 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(헥산)는 S050(0.36 g; 94%)을 제공하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.15 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.05 - 6.98 (m, 6H), 6.95 - 6.88 (m, 4H), 6.19 (s, 2H).

[0343]

실시예 29: S052의 합성 - 4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-(tert-부틸)페닐)-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 39)

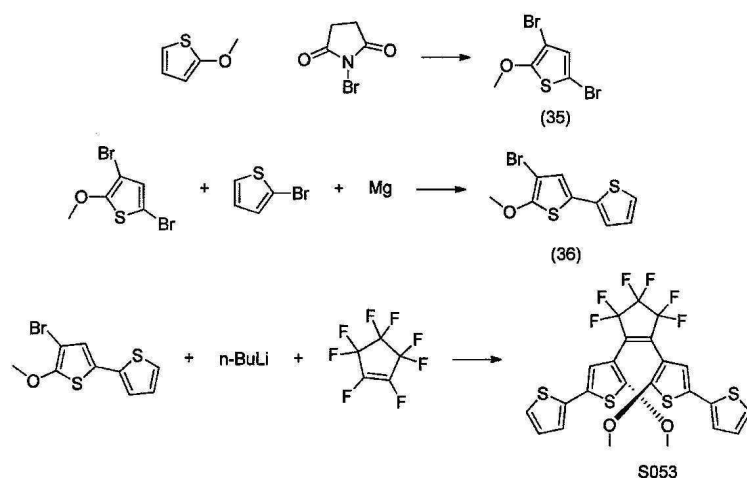


[0344]

[0345] 4-브로모-5-(4-(tert-부틸)페닐)-2,2'-비티오펜(108)의 합성: (108)을 프로토콜 D에 따라 5.5 mmol 규모(100% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.63 (d, J = 8.6, 2H), 7.47 (d, J = 8.6, 2H), 7.26 (dd, J = 5.1, 1.1, 1H), 7.19 (dd, J = 3.6, 1.1, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.04 (dd, J = 5.1, 3.6, 1H), 1.37 (s, 9H).

[0346] S052의 합성: S052를 프로토콜 G에 따라 0.091 mmol 규모(3.3% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (d, J = 8.5, 4H), 7.35 (d, J = 8.5, 4H), 7.11 (dd, J = 5.1, 1.1, 2H), 6.80 (dd, J = 5.1, 3.6, 2H), 6.72 (dd, J = 3.6, 1.1, 2H), 6.50 (s, 2H), 1.36 (s, 18H).

[0347] 실시예 30: S053의 합성 - 4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-메톡시-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 40)



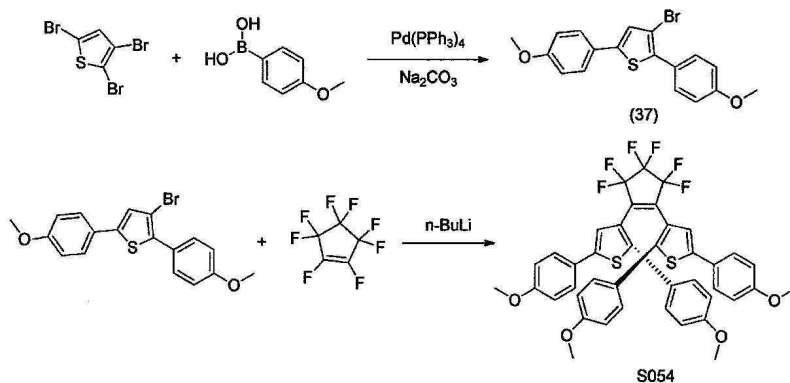
[0348]

[0349] 3,5-디브로모-2-메톡시티오펜(35)의 합성: (35)를 프로토콜 F1에 따라 22.1 mmol 규모(85% 수율)로 제조하였다.

[0350] 4-브로모-5-메톡시-2,2'-비티오펜(36)의 합성: (36)을 프로토콜 B에 따라 13 mmol 규모(59% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.16 (dd, J = 5.1, 1.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, J = 3.6, 1.2 Hz, 1H), 6.97 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.82 (s, 1H), 3.97 (s, 3H).

[0351] S053의 합성: S053을 프로토콜 G에 따라 0.56 mmol 규모(15% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.17 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 2H), 7.04 (dd, J = 3.6, 1.1 Hz, 2H), 7.00-6.96 (m, J = 4.8 Hz, 4H), 3.69 (s, 6H).

[0352] 실시예 31: S054의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-메톡시페닐)티오펜) (하기 반응식 41)

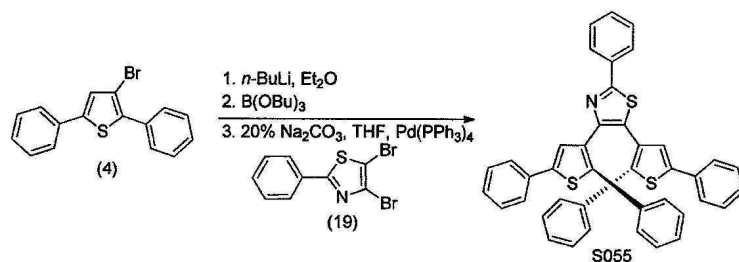


[0353]

[0354] 3-브로모-2,5-비스(4-메톡시페닐)티오펜(37)의 합성: (37)을 프로토콜 C에 따라 13 mmol 규모(65% 수율)로 제조하였다.

[0355] S054의 합성: S054를 프로토콜 G에 따라 5.82 mmol 규모(41% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.32 (d, $J = 8.7$ Hz, 4H), 6.91 (dd, $J = 8.7, 2.4$ Hz, 9H), 6.60 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H), 6.25 (s, 2H), 3.85 (s, 6H), 3.41 (s, 6H).

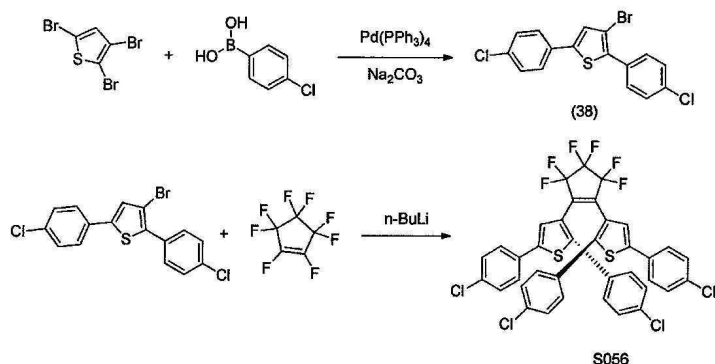
[0356] 실시예 32: S055의 합성 - 4,5-비스(2,5-디페닐티오펜-3-일)-2-페닐티아졸 (하기 반응식 42)



[0357]

[0358] S055의 합성. (4) (5.93 g, 18.8 mmol)를 Et_2O (100 mL)에 용해시키고 -30°C 로 냉각시켰다. BuLi(8.8 mL, 22 mmol, 헥산 중의 2.5 M)를 30분에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 추가 30분 동안 교반한 후, $\text{B}(\text{OBu})_3$ (5.6 mL, 20.7 mmol)를 첨가하고 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한 한편 -30°C 에서 0°C 로 가온하였다. 냉욕을 그 다음에 제거하고 반응 혼합물을 다른 1시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 그 다음 농축시켜 건조하고 THF(60 mL)에 재용해시켰다. 반응 혼합물에 20% Na_2CO_3 (수성) (60 mL), 화합물(19) (2 g, 6.27 mmol)를 첨가하고 혼합물은 그 다음 아르곤으로 30분 버블링함으로써 탈산소화되었다. 이 혼합물에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.2 g, 0.2 mmol)를 첨가하고 반응 혼합물을 16시간 동안 환류로 가열하였다. 냉각시킨 후, 층들을 분리하고 수층을 EtOAc (2 \times 50 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 분획들을 염수(50 mL)로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 실리카겔 상에서 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(8:2 헥산/클로로포름 이어서 1:1 헥산/클로로포름)는 3.86 g(98%)을 제공하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.04 - 7.98 (m, 2H), 7.51 - 7.43 (m, 5H), 7.43 - 7.34 (m, 6H), 7.33 - 7.27 (m, 2H), 7.11 - 6.98 (m, 10H), 6.80 (s, 1H), 6.47 (s, 1H).

[0359] 실시예 33: S056의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-클로로페닐)티오펜) (하기 반응식 43)

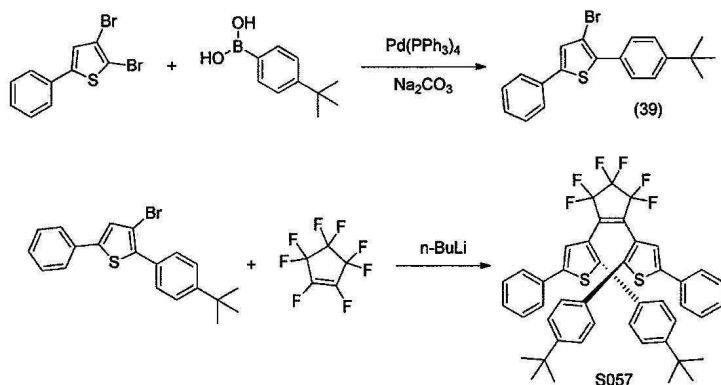


[0360]

[0361] 3-브로모-2,5-비스(4-클로로페닐)티오펜(38)의 합성: (38)을 프로토콜 C에 따라 13 mmol 규모(34% 수율)로 제조하였다.

[0362] S056의 합성: S056을 프로토콜 G에 따라 3.2 mmol 규모(46% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 - 7.31 (m, 9H), 7.15 - 7.04 (m, 4H), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.37 (s, 2H).

[0363] 실시예 34: S057의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-tert-부틸페닐)-5-페닐티오펜) (하기 반응식 44)

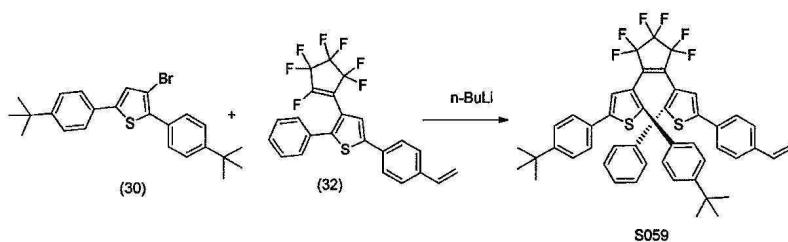


[0364]

[0365] 3-브로모-2-(4-tert-부틸페닐)-5-페닐티오펜(39)의 합성: (39)를 프로토콜 D에 따라 24.1 mmol 규모(81%)로 제조하였다.

[0366] S057의 합성: S057을 프로토콜 G에 따라 4.14 mmol 규모(34% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (td, J = 8.5, 4.5 Hz, 8H), 7.19 (dd, J = 9.3, 4.3 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.86 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 0.87 (s, 18H).

[0367] 실시예 35: S059의 합성 - 3-(2-(2,5-비스(4-tert-부틸페닐)티오펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-에닐)-2-페닐-5-(4-비닐페닐)티오펜 (하기 반응식 45)

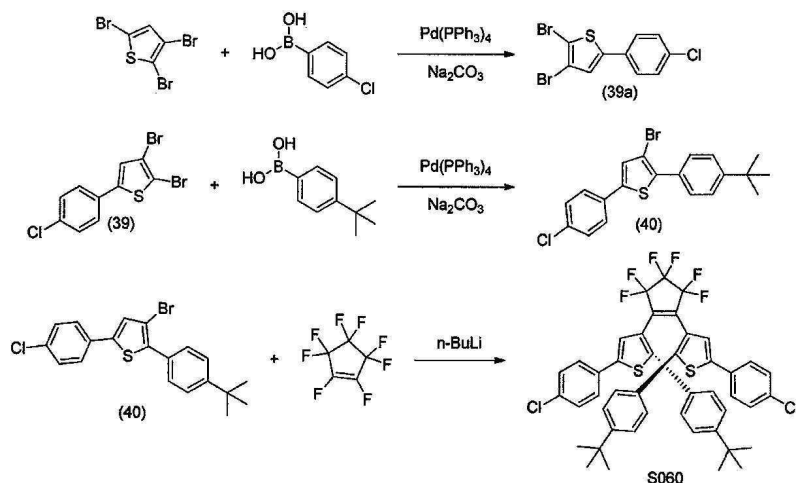


[0368]

[0369] S059의 합성: 화합물(30) (3.47 g; 8.11 mmol)을 무수 디에틸 에테르(250 mL)에 용해시키고 -25°C 로 냉각시켰다. n-BuLi(3.6 mL; 8.9 mmol; 헥산 중의 2.5 M)를 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하였다. 화합물(32) (3.35 g; 7.37 mmol)를 에테르 용액(50 mL)으로서 10분에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 천천히 밤새도록 가온하도록 허용한 다음, 10% 수성 HCl(50 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 유기층을 분리하고; 수상을

EtOAc(150 mL)로 추출하였다. 용매를 증발시키고 미정제 재료는 헥산으로 용리하는 컬럼에 의해 정제되었다. 수집된 생성물을 메탄올에서 초음파처리하고 얻은 노란색 분말을 여과하고 공기에 건조시켰다(3.464 g; 1.87 mmol; 수율 60%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.43 - 7.36 (m, 5H), 7.47 - 7.29 (m, 8H), 7.34 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.30 - 7.26 (m, 2H), 7.12 - 7.10 (m, 2H), 7.11 (dd, J = 6.2, 3.0 Hz, 5H), 7.09 (s, 2H), 7.01 (dd, J = 6.5, 2.9 Hz, 2H), 7.01 (dd, J = 6.5, 2.9 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.72 (dd, J = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 6.25 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 5.77 (d, J = 17.6 Hz, 1H), 5.28 (d, J = 11.0 Hz, 1H), 1.36 (s, 9H), 0.97 (s, 9H).

[0370] **실시예 36: S060의 합성** - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)-5-(4-클로로페닐)티오펜 (하기 반응식 46)



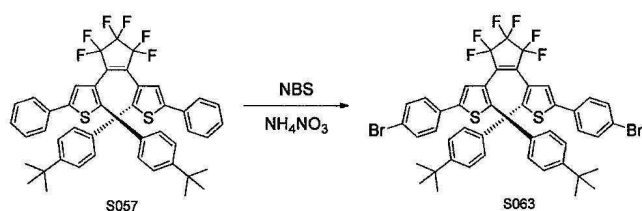
[0371]

[0372] 2,3-디브로모-5-(4-클로로페닐)티오펜(39a)의 합성: (39a)를 프로토콜 D에 따라 15 mmol 규모(38% 수율)로 제조하였다.

[0373] 3-브로모-2-(4-tert-부틸페닐)-5-(4-클로로페닐)티오펜(40)의 합성: (40)을 프로토콜 D에 따라 22.2 mmol 규모(76% 수율)로 제조하였다.

[0374] S060의 합성: S060을 프로토콜 G에 따라 3.75 mmol 규모(34% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 - 7.29 (m, 8H), 7.08 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.91 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.19 (s, 2H), 0.99 (s, 18H).

[0375] **실시예 37: S063의 합성** - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-브로모페닐)-2-(4-tert-부틸페닐)티오펜) (하기 반응식 47)



[0376]

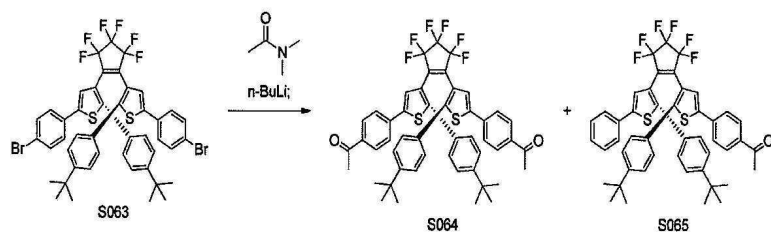
[0377] 2,3-디브로모-5-(4-클로로페닐)티오펜(39a)의 합성: (39a)를 프로토콜 D에 따라 15 mmol 규모(38% 수율)로 제조하였다.

[0378] 3-브로모-2-(4-tert-부틸페닐)-5-(4-클로로페닐)티오펜(40)의 합성: (40)을 프로토콜 D에 따라 22.2 mmol 규모(76% 수율)로 제조하였다.

[0379] S060의 합성: S060을 프로토콜 G에 따라 3.75 mmol 규모(34% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.35 - 7.29 (m, 8H), 7.08 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.91 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.19 (s, 2H), 0.99 (s, 18H).

[0380] **실시예 38: S064**(1,1'-((4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-(tert-부틸)페닐)티오펜-4,2-디일))비스(4,1-페닐렌))디에탄온) 및 **S065**((1-(4-(5-(4-tert-부틸페닐)-4-(2-(2-(4-tert-부틸페닐)-5-페닐티오

펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔일)티오펜-2-일)페닐)에탄온))의 합성 (하기 반응식 48)



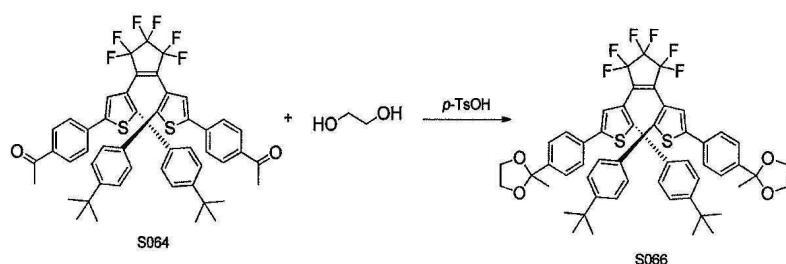
[0381]

[0382]

S064+S065의 합성: 에테르(20 mL) 중의 S063(0.66 g, 0.72 mmol)의 용액을 -5℃로 냉각시키고 헥산 중의 n-BuLi(0.75 mL, 2.5 M, 1.9 mmol)의 용액을 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 0 내지 -10℃에서 15분 동안 교반하였다. 무수 N,N'-디메틸아세트아미드(1 mL)를 에테르 용액(15 mL)으로서 -5℃에서 천천히 첨가하고 혼합물을 90분 동안 교반하고 10% HCl 용액으로 킁칭시켰다. 유기층을 분리하고, 수층을 EtOAc로 추출하고; 유기 분획들을 모으고 용매를 증발시켰다. 플래시 크로마토그래피(헥산 내지 30% EtOAc/헥산)는 S064를 46% 수율로 그리고 S065를 22% 수율로 제공하였다. S064: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.46 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.08 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.94 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.34 (s, 2H), 2.62 (s, 6H), 0.95 (s, 18H). S065: ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.95 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.40 - 7.33 (m, 4H), 7.30 - 7.27 (m, 1H), 6.34 (s, 1H), 6.21 (s, 1H), 2.63 (s, 3H), 0.96 (s, 9H), 0.95 (s, 9H).

[0383]

실시예 39: S066의 합성 - 2,2'-((4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-(tert-부틸)페닐)티오펜-4,2-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(2-메틸-1,3-디옥솔란) (하기 반응식 49)



[0384]

[0385]

S066의 합성: 50 mL 플라스크를 1 mg의 p-톨루엔술포산 1수화물, 25 mL의 벤젠, 1 g(16 mmol)의 에틸렌 글리콜, 및 0.2 g(0.238 mmol)의 S064로 충전하였다. 용액에는 딤-스타크 장치에서 물 수집을 갖는 환류가 주어졌다. 환류에서 30시간 후, 혼합물을 실온으로 냉각시키고 80 mL의 10% 수성 NaOH에 주입하였다. 벤젠 층을 25 mL의 염수로 세척하고, MgSO_4 위에서 10분 동안 건조시키고, 여과하였다. 용매의 제거 및 메탄올에서 잔류물의 초음파처리하는 열은 노란색 고체를 제공하였는데, 이것을 여과하고 진공 하에서 건조시켰다. 수율 0.22 g(0.237 mmol; 100%). ^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ 7.51 - 7.45 (m, 4H), 7.40 - 7.36 (m, 4H), 7.08 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.94 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.22 (s, 2H), 4.06 - 4.00 (m, 4H), 3.80 - 3.72 (m, 4H), 1.63 (s, 6H), 0.90 (s, 18H).

[0386]

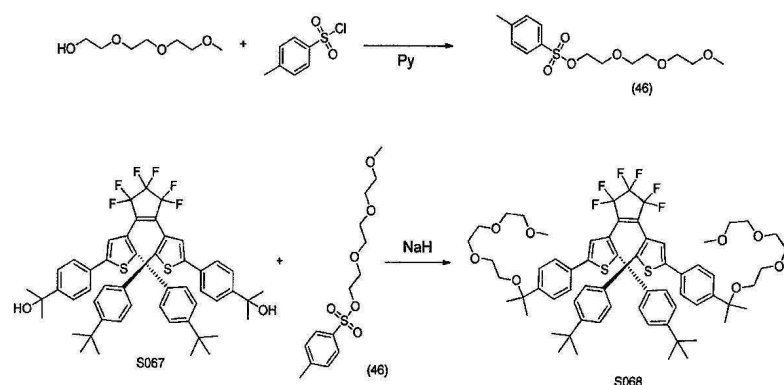
실시예 40: S067의 합성 - 2,2'-((4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-(tert-부틸)페닐)티오펜-4,2-디일)비스(4,1-페닐렌))비스(프로판-2-올) (반응식 50)

[0387]

에테르(100 mL) 중 S064(0.64 g, 0.76 mmol)의 용액을 -5℃로 냉각시키고 에테르 중 MeLi의 용액(12.5 mL, 1.6 M, 20 mmol)을 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 -5℃에서 15분 동안 교반한 다음, 실온으로 가온하도록 허용하고, 밤새도록 교반하였다. TLC는 2개의 스팟을 표시한다. 다른 8 당량의 MeLi(12.5 mL)를 2-메틸테트라히드로푸란(35 mL)과 함께 실온에서 첨가하고, 혼합물을 16시간 동안 계속 교반하고 10% HCl 용액으로 킁칭시켰다. 유기층을 분리하고 수성부를 아세트산에틸로 추출하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하고 플래시 크로마토그래피(헥산 내지 40% EtOAc/헥산)는 S067(1.44 g, 1.65 mmol)을 66% 수율로 제공하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.06 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.93 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.17 (s, 2H), 1.72 (s, 2H), 1.60 (s, 12H), 0.92 (s, 18H).

[0388]

실시예 41: S068의 합성 - 12,12'-((4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-(tert-부틸)페닐)티오펜-4,2-디일))비스(4,1-페닐렌))비스(12-메틸-2,5,8,11-테트라옥사트리데칸) (하기 반응식 51)



[0389]

[0390]

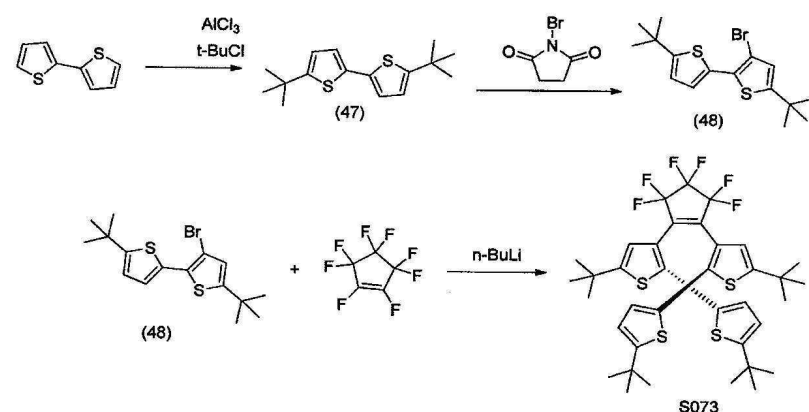
2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠 술포네이트(46)의 합성: 20 mL의 피리딘 중 염화 p-톨루엔술포닐 (3.17 g, 19.3 mmol)의 용액에 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에탄올(4 g, 21 mmol)을 첨가하였는데, 이것을 그 다음 0°C에서 12시간 동안 및 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 이 현탁액에, 물, 헥산, 및 아세트산에틸을 첨가하고 분리하였다. 유기층을 회석 염산으로 중화하고 다시 분리하였다. 유기층을 황산마그네슘 및 중탄산나트륨으로 건조시키고, 여과하고, 감압 하에서 농축시켜 4.87 g, 15.3 mmol(79%)의 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)-에틸 4-메틸벤젠 술포네이트를 무색 오일로서 얻었다.

[0391]

S068의 합성: 수소화 나트륨(0.24 g, 6 mmol, 오일 중의 60% 분산물)을 헥산(6 mL)으로 세척하고 THF(25 mL) 중 S067(1.33 g, 1.52 mmol)의 용액을 아르곤 하에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 결과되는 현탁액에 무수 DMF(12 mL) 중 (46)(1.06 g, 3.35 mmol)의 용액을 한번에 첨가하고 혼합물을 48시간 동안 교반하였다. 반응을 염수(100 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시키고 EtOAc(3 × 100 mL)로 추출하였다. 유기층을 물(2 × 100 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 증발시켜 건조하였다. 플래시 크로마토그래피(헥산/EtOAc 1:1)는 1.24 g(1.06 mmol; 70%)을 제공하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.44 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.09 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.96 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.21 (s, 2H), 3.72 - 3.68 (m, 12H), 3.66 (t, J = 5.3 Hz, 5H), 3.61 - 3.57 (m, 4H), 3.43 - 3.37 (m, 10H), 1.58 (s, 12H), 0.95 (s, 18H).

[0392]

실시예 42: S073의 합성 - 3,3'-((퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5'-디-tert-부틸-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 52)



[0393]

[0394]

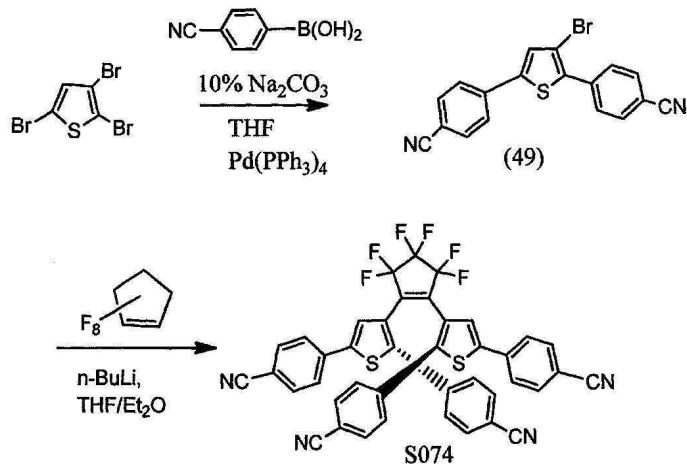
5,5'-디-tert-부틸-2,2'-비티오펜(47)의 합성: (47)을 프로토콜 E에 따라 57 mmol 규모(95% 수율)로 제조하였다.

[0395]

3-브로모-5,5'-디-tert-부틸-2,2'-비티오펜(48)의 합성: (48)을 프로토콜 F2에 따라 37.7 mmol 규모(66% 수율)로 제조하였다.

[0396] S073의 합성: S073을 프로토콜 G에 따라 0.49 mmol 규모(6% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.61 - 6.51 (m, 2H), 6.45 - 6.37 (m, 2H), 6.15 - 6.06 (m, 2H), 1.35 (d, J = 12.5 Hz, 18H), 1.26 (s, 18H).

[0397] 실시예 43: S074의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-시아노페닐)티오펜) (하기 반응식 53)

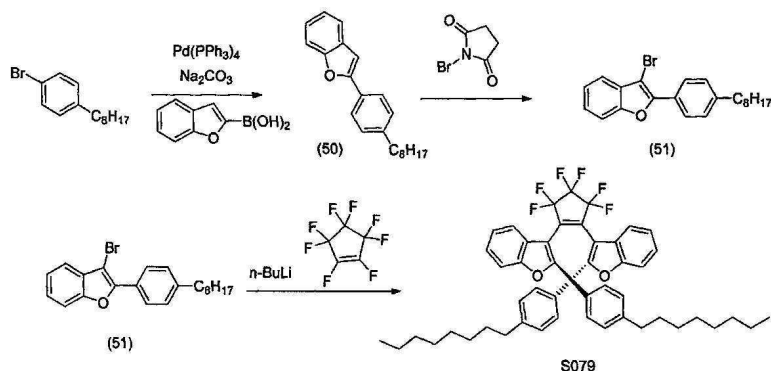


[0398]

[0399] 4,4'-(3-브로모티오펜-2,5-디일)디벤조니트릴(49)의 합성: (49)를 프로토콜 C에 따라 46 mmol 규모(78% 수율)로 제조하였다.

[0400] S074의 합성: S074를 프로토콜 H3에 따라 0.29 mmol 규모(13% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 7.92 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.78 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.59 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.22 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.83 (s, 2H).

[0401] 실시예 44: S079의 합성 - 1,2-비스(2-(4-n-옥틸페닐)-1-벤조푸란-3-일)퍼플루오로시클로펜텐 (하기 반응식 54)



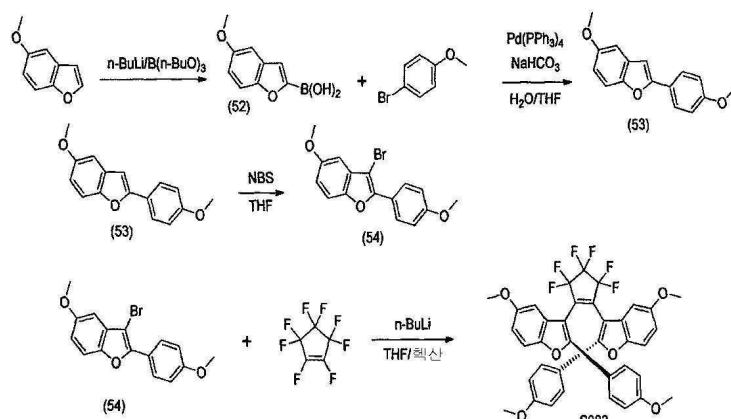
[0402]

[0403] 2-(4-n-옥틸페닐)-1-벤조푸란(50)의 합성: (50)을 프로토콜 D에 따라 20.4 mmol 규모(66% 수율)로 제조하였다.

[0404] 3-브로모-2-(4-n-옥틸페닐)-1-벤조푸란(51)의 합성: (51)을 프로토콜 F3에 따라 8.8 mmol 규모(43% 수율)로 제조하였다.

[0405] S079의 합성: S079를 프로토콜 H3에 따라 0.92 mmol 규모(21% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.30 - 7.22 (m, 4H), 7.18 - 7.09 (m, 4H), 7.07 - 6.97 (m, 6H), 6.78 (d, J = 8.0 Hz, 4H), 2.37 - 2.23 (m, 4H), 1.49 - 1.39 (m, 4H), 1.35 - 1.22 (m, 21H), 0.90 (t, J = 6.8 Hz, 6H).

[0406] 실시예 45: S083의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-메톡시-2-(4-메톡시페닐)-벤조푸란 (하기 반응식 55)



[0407]

[0408]

5-메톡시벤조푸란-2-일보론산(52)의 합성: 5-메톡시벤조푸란(5.3 g, 35.8 mmol)을 무수 THF(120 mL)에 용해시키고 -30℃로 냉각시켰다. 용액을 30분에 걸쳐 n-BuLi(18 mL, 45 mmol, 헥산 중의 2.5 M)로 처리하고, 첨가 동안 내부 온도를 -30℃에서 유지하여 노란색 용액을 얻었다. -30℃에서 1시간 후, 트리부틸 보레이트(12.2 mL, 45.1 mmol)를 10분에 걸쳐 첨가하고 용액은 옅은 노란색이 되었다. 결과되는 용액을 14℃로 12시간에 걸쳐 천천히 가온하도록 허용한 다음, 6 M HCl(50 mL)로 퀀칭시키고 EtOAc(150 mL)로 추출하였다. 유기물을 물, 그 다음 염수로 세척하고 MgSO₄ 위에서 건조시켰다. 여과 후, 유기 용액을 농축시키고 보론산을 헥산의 첨가에 의해 침전시켰다. 고체를 여과하고 헥산으로 세척하여 회백색 고체(3.95 g, 48%)를 얻었다.

[0409]

5-메톡시-2-(4-메톡시페닐)벤조푸란(53)의 합성: (52)을 프로토콜 D에 따라 8.8 mmol 규모(56% 수율)로 제조하였다.

[0410]

3-브로모-5-메톡시-2-(4-메톡시페닐)벤조푸란(54)의 합성: (53)을 프로토콜 F4에 따라 9.6 mmol 규모(83% 수율)로 제조하였다.

[0411]

S083의 합성: 하기 제외를 갖는 S083을 프로토콜 H3에 따라 1.1 mmol 규모(22% 수율)로 제조하였는데: 이는 플래시 크로마토그래피 단계에서 정지상으로서 실리카겔을 사용하는 대신에, 염기성 알루미늄을 사용하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.17 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.01 - 6.96 (m, 4H), 6.75 (dd, *J* = 8.9, 2.6 Hz, 2H), 6.54 (s, 2H), 6.48 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 3.79 (d, *J* = 4.6 Hz, 6H), 3.67 (s, 6H).

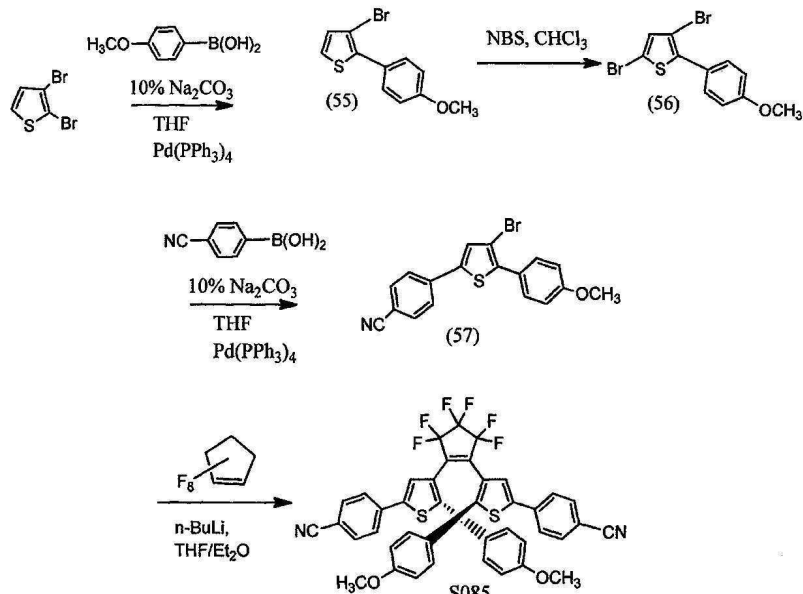
[0412]

실시예 46: S084의 합성 - 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-히드록시페닐)티오펜) (반응식 56)

[0413]

0℃에서 150 mL의 디클로로메탄 중 S054(3.29 g, 4.3 mmol)의 용액에 BBr₃(DCM 중의 1.0 M, 26 mL, 1.5 당량)를 첨가하였다. 결과되는 혼합물을 실온으로 가온하도록 허용하고 12시간 동안 교반하였다. 메탄올을 그 다음 천천히 첨가하여 0℃에서 반응을 퀀칭시키고 혼합물을 물(300 mL)에 주입하고 EtOAc로 추출하였다. 유기 용매를 진공 하에서 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에서 초음파처리하여 정제하고 여과하였다. 회색 고체를 건조시켜 2.81 g의 S084를 얻었다. 수율 92%. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 9.68 (s, 2H), 9.57 (s, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 6.77 (dd, *J* = 15.5, 8.3 Hz, 8H), 6.55 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 6.20 (s, 2H).

[0414] 실시예 47: S085, S086 및 S087의 합성 (반응식 57a, b, c)



[0415]

[0416] 반응식 57a

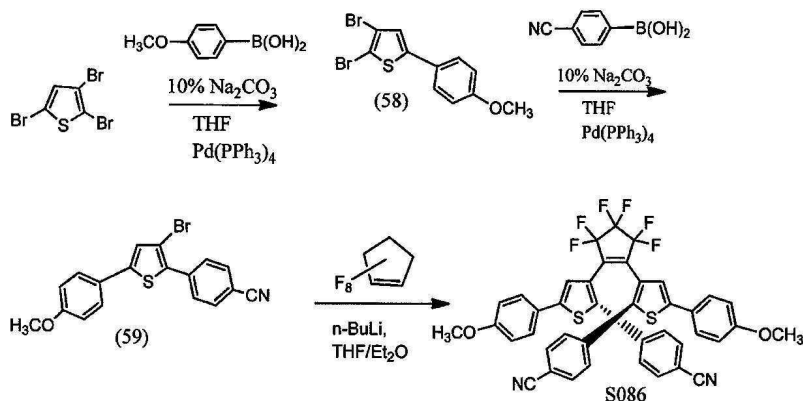
[0417] 3-브로모-2-(4-메톡시페닐)티오펜(55)의 합성: (55)를 프로토콜 D에 따라 85 mmol 규모(82% 수율)로 제조하였다.

[0418] 3,5-디브로모-2-(4-메톡시페닐)티오펜(56)의 합성: (56)을 프로토콜 F4에 따라 59 mmol 규모(70% 수율)로 제조하였다.

[0419] 4-(4-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)벤조니트릴(57)의 합성: (57)을 프로토콜 D에 따라 28.4 mmol 규모(86% 수율)로 제조하였다.

[0420] S085의 합성: S085를 프로토콜 H3에 따라 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.67 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.46 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.92 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.59 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 6.47 (s, 2H), 3.42 (s, 6H).

[0421] S086(4,4'-(3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-메톡시페닐)티오펜-3,2-디일))디벤조니트릴)의 제조:



[0422]

[0423] 반응식 57b

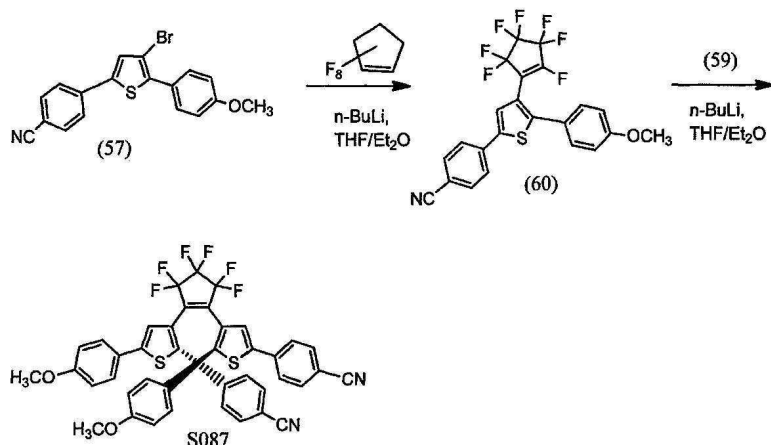
[0424] 2,3-디브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜(58)의 합성: (58)을 프로토콜 D에 따라 26.4 mmol 규모(40% 수율)로 제조하였다.

[0425] 4-(3-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)벤조니트릴(59)의 합성: (59)를 프로토콜 D에 따라 17 mmol 규모(64%

수율)로 제조하였다.

[0426] S086의 합성: S086을 프로토콜 H3에 따라 0.39 mmol 규모(9.7% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.38 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.30 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 7.09 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.99 (d, J = 8.8 Hz, 4H), 6.23 (s, 2H), 3.87 (s, 6H).

[0427] S087(4-(3-(2-(5-(4-시아노페닐)-2-(4-메톡시페닐)티오펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)벤조니트릴)의 제조: S087을 S085 및 S085의 합성에 따라 제조된 전구체를 사용하여 두 단계로 제조한다.



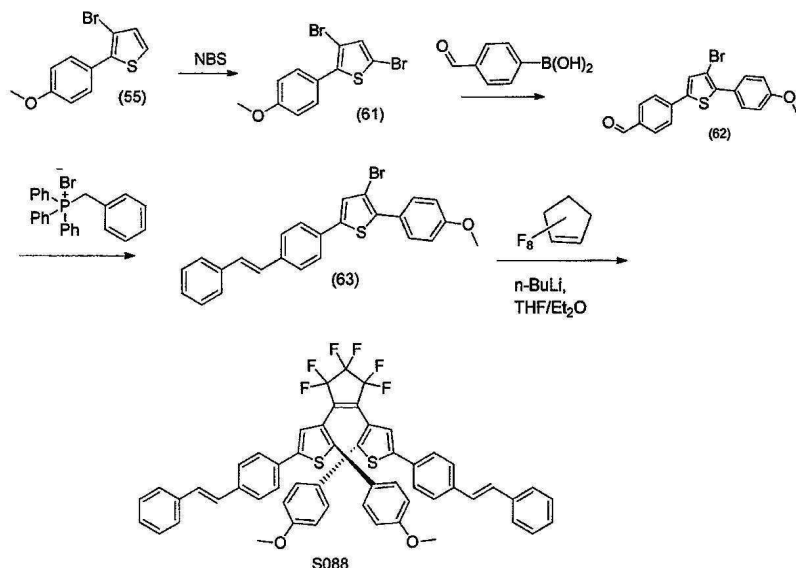
[0428]

[0429] 반응식 57c

[0430] 4-(5-(4-메톡시페닐)-4-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)티오펜-2-일)벤조니트릴(60)의 합성: 건조한 THF(300 mL) 중 (57) (5.0 g, 13.50 mmol)의 용액에 -50°C 에서 아르곤 분위기 하에서 천천히 n-BuLi 헥산 용액(2.0 M, 7.43 mL, 14.85 mmol)을 첨가하였다. 용액을 -50°C 에서 15분 동안 교반하였다. 옥타플루오로시클로펜텐(5.44 mL, 40.5 mmol)의 첨가 후, 반응 혼합물을 2시간 동안 교반하였다. 반응을 메탄올의 첨가에 의해 퀀칭시키고 실온으로 가온하였다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하고 플래시 크로마토그래피(헥산 중의 10% EtOAc)는 어두운 노란색 오일(4.0 g, 61.3%)을 제공하였다.

[0431] S087의 합성: -50°C 에서 아르곤 분위기 하에서 건조한 THF(190 mL) 중 (59) (2.66 g, 7.20 mmol)의 용액에 n-BuLi 헥산 용액(2.0 M, 3.96 mL, 7.91 mmol)을 천천히 첨가하였다. 용액을 -50°C 에서 15분 동안 교반하고, 화합물(60) (50 mL의 건조한 THF 중의 4.0 g, 8.27 mmol)을 아르곤 하에서 첨가하고, 반응 혼합물을 추가 2시간 동안 교반하고, 그것을 메탄올로 퀀칭시킴으로써 멈추었다. THF 및 에테르를 그 다음 진공 하에서 제거하였다. EtOAc 및 물을 반응 미정제물에 첨가하였다. 생성물을 EtOAc로 추출하고 유기층을 MgSO_4 위에서 건조시키고 진공 하에서 농축시켰다. 결과되는 갈색 고체를 컬럼 크로마토그래피(실리카겔; 헥산 중의 20% EtOAc)에 의해 정제하여 갈색/황색 고체 543 mg(10.0%)을 얻었다. 이 고체를 DCM에 용해시키고 다시 컬럼 크로마토그래피(산화알루미늄)에 의해 정제하고 먼저 헥산으로, 이어서 극성의 점진적인 증가(헥산 중의 3%, 6%, 10% 및 20%의 EtOAc)로 처리하고 - 생성물을 헥산 중의 20% EtOAc에서 수집하였다. 헥산 중 20% EtOAc의 혼합물을 사용하는 예비 TLC에 의해 최종 정제를 수행하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.73 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.46 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.36 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 11.4 Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.92 (t, J = 8.2 Hz, 4H), 6.63 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.42 (s, 1H), 6.30 (s, 1H), 3.86 (s, 3H), 3.42 (s, 3H).

[0432] 실시예 48: S088의 합성 - (E)-3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-메톡시페닐)-5-(4-(E)-스티릴)페닐)티오펜) (하기 반응식 58)



[0433]

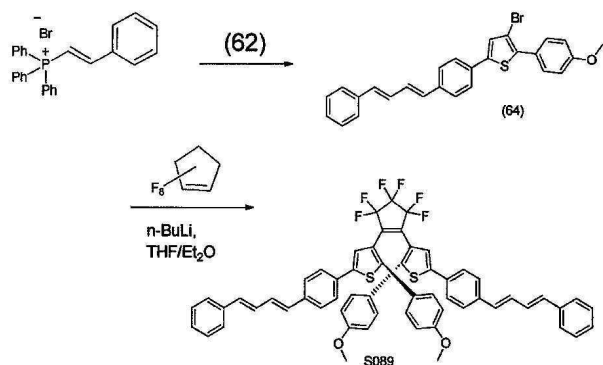
[0434] 3,5-디브로모-2-(4-메톡시페닐)티오펜(61)의 합성: (61)을 프로토콜 F4에 따라 90.2 mmol 규모(97% 수율)로 제조하였다.

[0435] 4-(4-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)벤즈알데히드(62)의 합성: (62)를 프로토콜 D에 따라 67.2 mmol 규모(74% 수율)로 제조하였다.

[0436] (E)-3-브로모-2-(4-메톡시페닐)-5-(4-스티릴페닐) 티오펜(63)의 합성: 브롬화벤질트리페닐포스포늄(23.7 g, 54.7 mmol) 및 (62)(17 g, 45.5 mmol)의 혼합물을 클로로포름(300 mL)에 분산시키고 실온에서 아르곤 분위기 하에서 15분 동안 교반하였다. 무수 THF(80 mL) 중 t-BuOK(10.3 g, 91 mmol)의 용액을 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하였다. 그 다음 물을 첨가하고, 이어서 클로로포름으로 추출하였다. 조합된 추출물을 무수 MgSO₄ 위에서 건조시키고 용매를 회전 증발에 의해 그것의 초기 부피의 반으로 증발시키고; 결과되는 밝은 노란색 침전을 여과하고 건조시켰다(9.63 g; 47% 수율).

[0437] S088의 합성: -35°C에서 (63)(6.12 g, 13.7 mmol)을 함유한 교반된 THF 현탁액(350 mL)에, 7.2 mL의 2.5 M n-BuLi hexan 용액(17.8 mmol)을 천천히 첨가하고, 용액을 15분 동안 교반하였다. 옥타플루오로시클로펜텐(0.92 mL, 6.84 mmol)을 반응 혼합물에 한번에 첨가하고 20°C로 16시간에 걸쳐 점진적으로 가온하면서 교반하였다. 침전을 여과하고 여과액을 진공 하에서 증발시켰다. 미정제 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산/클로로포름 20 내지 50%)에 의해 정제하여 0.92 g의 S088을 14.8% 수율로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.64 - 7.51 (m, 8H), 7.47 - 7.34 (m, 8H), 7.29 (dt, J = 11.4, 4.7 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 3.2 Hz, 4H), 6.99 - 6.91 (m, 4H), 6.65 - 6.58 (m, 4H), 6.43 (s, 2H), 3.38 (s, 6H).

[0438] 실시예 49: S089의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜텐-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-메톡시페닐)-5-(4-((1E,3E)-4-페닐부타-1,3-디엔-1-일)페닐)티오펜) (하기 반응식 59)



[0439]

[0440] 3-브로모-2-(4-메톡시페닐)-5-(4-((1E,3E)-4-페닐부타-1,3-디엔-1-일)페닐)티오펜(64)의 합성: 10.83 g(23.6

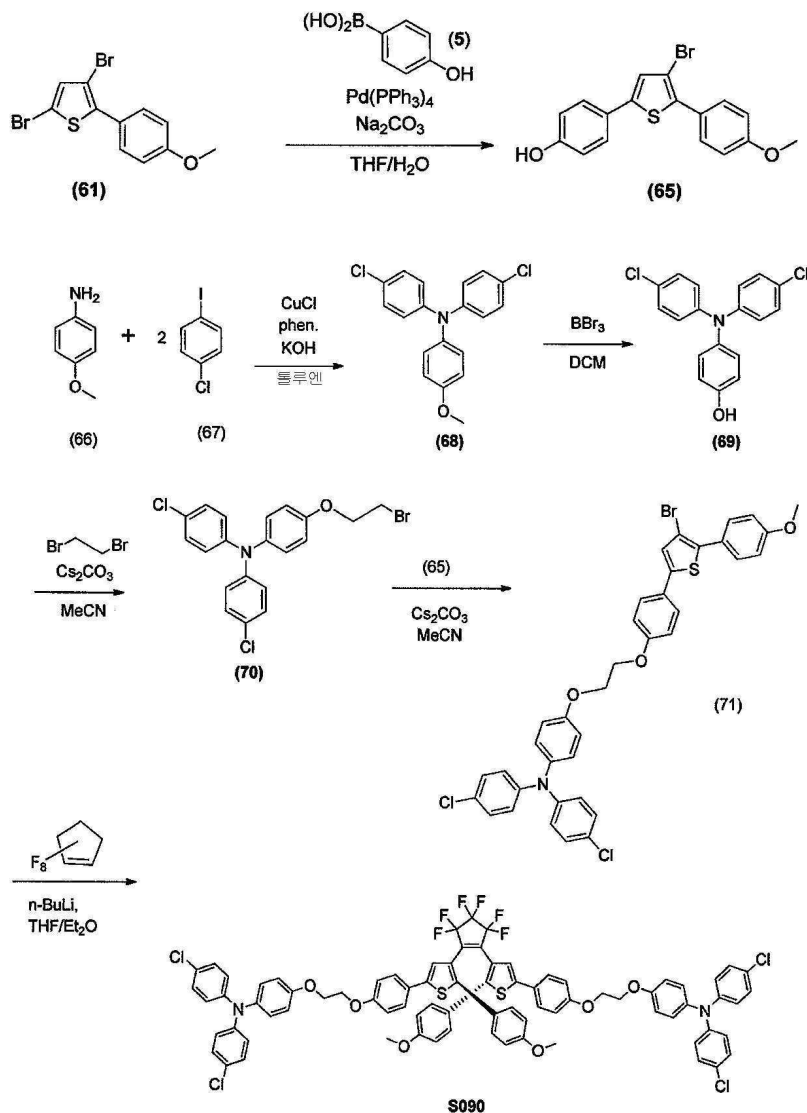
mmol)의 브롬화신나밀트리페닐포스포늄을 100 mL THF 중 2.70 g(24.10 mmol)의 *t*-BuOK에 첨가하고 결과되는 용액을 실온에서 30분 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 0℃로 냉각시키고 8 g(21.4 mmol)의 알데히드(62)를 35 mL THF에 첨가하였다. 용액을 실온으로 가온하고 5시간 동안 교반하였다. 용액을 200 mL 물에 주입하였다. 침전된 생성물을 여과에 의해 분리하여 7.5 g(74% 수율)의 순수한 표적 분자를 얻었다.

[0441]

S089의 합성: -30℃에서 3-브로모-2-(4-메톡시페닐)-5-(4-((1E,3E)-4-페닐부타-1,3-디엔)페닐)티오펜(7.47 g, 15.78 mmol)을 함유한 교반된 THF 용액(400 mL)에, 8.2 mL의 2.5 M *n*-BuLi hexan 용액(20.5 mmol)을 천천히 첨가하고, 용액을 15분 동안 교반하였다. 옥타플루오로시클로펜텐(1.1 mL, 7.9 mmol)을 반응 혼합물에 한번에 첨가하고 20℃로 12시간에 걸쳐 가온하면서 교반하였다. 반응 혼합물을 10% HCl 용액의 첨가에 의해 퀀칭시키고 EtOAc로 추출하였다. 유기상을 분리하고 침전을 여과시켰다. 여과액을 진공 하에서 증발시켰다. 미정제 생성물을 실리카겔 상의 컬럼 크로마토그래피(헥산/클로로포름 20 내지 50% 구배)에 의해 정제하여 1.14 g의 S089를 15% 수율로 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 7.56 - 7.48 (m, 8H), 7.46 - 7.36 (m, 8H), 7.29 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.13 - 7.02 (m, 4H), 6.98 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.83 - 6.71 (m, 4H), 6.64 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.45 (s, 2H), 3.41 (s, 6H).

[0442]

실시예 50: S090의 합성 - 4,4'-((((4,4'-(피플루오로시클로펜텐-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-메톡시페닐)티오펜-4,2-디일))비스(4,1-페닐렌))비스(옥시))비스(에탄-2,1-디일))비스(옥시))비스(N,N-비스(4-클로로페닐)아닐린) (하기 반응식 60)



[0444]

[0445]

4-(4-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)페놀(65)의 합성: (65)를 프로토콜 D에 따라 18.1 mmol 규모(62% 수율)로 제조하였다. **4-클로로-N-(4-클로로페닐)-N-(4-메톡시페닐)아닐린(68)의 합성:** 4-메톡시아닐린(66, 7.75

g, 62.9 mmol), 1-클로로-4-요오도벤젠(67, 33 g, 138 mmol), 페난트롤린(0.419 g, 2.33 mmol) 및 염화제1구리(0.23 g, 2.33 mmol)를 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 첨가하고 톨루엔(60 mL)을 첨가하였다. 수산화칼륨(27.5 g, 491 mmol)을 첨가하고, 반응을 18시간 동안 환류로 가열하였다. 회색/자주색 고체가 관찰되었지만, 반응은 완료되지 않아서, 추가 50 mL의 톨루엔을 첨가하고 반응을 추가 30시간 동안 환류로 재가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 EtOAc(500 mL) 및 물(400 mL)에 주입하였다. 수층을 분리하고 EtOAc(250 mL)로 추출하였다. 조합된 유기 부분을 물(3 × 500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과시키고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 자주색 액체를 얻었다. 플래시 크로마토그래피(헥산 내지 5% EtOAc/헥산)는 68을 투명한, 밝은 노란색, 점성 오일로서, 10.79 g(50%) 제공하였다.

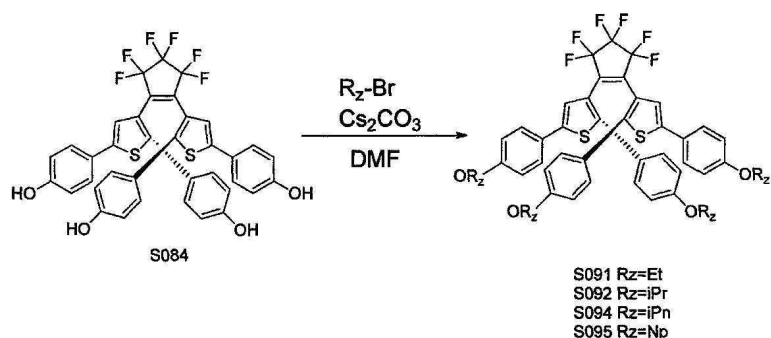
[0446] 4-(비스(4-클로로페닐)아미노)페놀(69)의 합성: 4-클로로-N-(4-클로로페닐)-N-(4-메톡시페닐)아닐린(68, 10.79 g, 31.3 mmol)을 무수 DCM(120 mL)에 용해시키고, BBr₃(1.0 M, 38 mL, 37.6 mmol)를 ~20분의 기간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 아르곤 분위기 하에서 18시간 동안 교반하도록 허용하였다. 반응 혼합물을 물(500 mL)에 천천히 주입하고 30분 동안 교반하였다. 자주색 유기층을 분리하고 수층을 DCM(100 mL)으로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피(15% EtOAc/헥산)는 69를 투명한, 밝은 녹색 점성 오일로서, 9.41g(91%) 제공하였다.

[0447] 4-(2-브로모에톡시)-N,N-비스-(4-클로로페닐)아닐린(70)의 합성: 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 탄산세슘(4.93 g, 15.14 mmol) 및 무수 아세트니트릴(50 mL)을 첨가하였다. 아세트니트릴(25 mL) 중 4-(비스(4-클로로페닐)아미노)페놀(69, 2.5 g, 7.57 mmol)의 용액을 첨가하고, 즉각적인 밝은 자주색 색상이 관찰되었다. 1,2-디브로모에탄(7.11 g, 37.9 mmol)을 첨가하고 반응을 5일 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물(250 mL)에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 수성 부분을 EtOAc(2 × 100 mL)로 추출하고 조합된 유기물을 물(2 × 500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 플래시 크로마토그래피(2% EtOAc/헥산)는 70을 투명한, 무색 오일(1.42 g, 43%)로서 제공하였다.

[0448] 4-(2-(4-(4-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)페녹시)에톡시)-N,N-비스-(4-클로로페닐)아닐린(71)의 합성: 4-(2-브로모에톡시)-N,N-비스-(4-클로로페닐)아닐린(70, 1.40 g, 3.20 mmol) 및 4-(4-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)페놀(65, 1.16 g, 3.20 mmol)을 아세트니트릴(40 mL)에 용해시키고 탄산세슘(2.09 g, 6.41 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 20시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 DCM(100 mL) 및 물(150 mL)에 주입하였다. 혼합물을 잘 혼합하고 수성 부분을 DCM(2 × 100 mL)으로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(2 × 150 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 회백색 고체를 MeOH(100 mL)에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켜 TLC에 의해 일부 소량의 불순물을 여전히 함유한 회백색 분말을 얻었다. 이 재료를 EtOH(150 mL)를 15분 동안 환류하면서 교반하도록 허용하고, 약간 냉각시키고, 여과하고, 공기 건조시켜 71을 회백색 분말(1.60 g, 70%)로서 얻었다.

[0449] S090의 합성: S090을 프로토콜 H3에 따라 0.021 mmol 규모(2% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 7.18 (d, J = 8.9 Hz, 8H), 7.05 (d, J = 8.9 Hz, 4H), 6.98 - 6.90 (m, 20H), 6.60 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.26 (s, 2H), 4.35 (m, 8H), 3.43 (s, 6H).

[0450] 실시예 51: S091, S092, S094 및 S095의 합성 (하기 반응식 61)



[0451]

[0452] S084(1당량) 및 탄산세슘(10 당량)을 무수 DMF(120 mL)에 용해시키고 브롬화알킬(R₂-Br) (R₂ = S091을 위한 에

틸; S092를 위한 이소프로필; S094를 위한 이소펜틸; 또는 S095를 위한 네오펜틸)을 (20 당량) 첨가하였다. 반응 혼합물을 90℃로 가열하고 18-36시간 동안 교반하였다. 완료를 TLC에 의해 확인하고 - 필요하면 추가 12-16 당량의 R-Br을 첨가하고, 가열 및 교반을 계속하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물에 주입하고 DCM(S091, S094) 또는 EtOAc(S092, S095)로 추출하였다. 조합된 유기물을 물로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 진공에 의해 제거하였다.

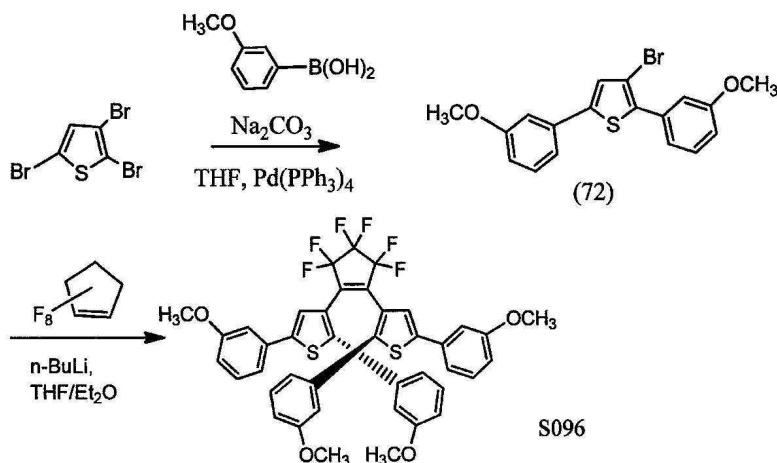
[0453] S091(3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-에톡시페닐)티오펜)): 플래시 크로마토그래피 (10% EtOAc/헥산)는 노란색 고체를 제공하였는데, 이것을 MeOH(100 mL)에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켰다(1.58 g). 이 고체의 일부를 예비 TLC(헥산 중의 25% DCM)에 의해 정제하여 127 mg의 S091을 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.30 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.89 (d, *J* = 7.5 Hz, 8H), 6.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.24 (s, 2H), 4.07 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H), 3.51 (m, 4H), 1.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 1.27 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H).

[0454] S092(3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-이소프로폭시페닐)티오펜)): 플래시 크로마토그래피(10% EtOAc/헥산)는 녹색/노란색 고체를 제공하였는데, 이것을 MeOH(30 mL)에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켜 노란색 고체, 0.80 g을 얻었다. 이 고체의 일부를 예비 TLC(헥산 중의 25% DCM)에 의해 정제하여 145 mg의 S092를 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.29 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.22 (s, 2H), 4.57 (sept, *J* = 6.1 Hz, 2H), 4.11 (sept, *J* = 6.0 Hz, 2H), 1.37 (d, *J* = 6.1 Hz, 12H), 1.18 (d, *J* = 6.0 Hz, 12H).

[0455] S094(3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-(이소펜틸옥시)페닐)티오펜)): 결과되는 어두운 녹색 액체를 고진공 펌프에서 건조시켜 잔류 DMF를 제거하였다. 어두운 녹색 오일에 MeOH(50 mL)를 첨가하고 2시간 동안 정치시킨 후, 어두운 녹색 재료는 고화하였다. 고체를 여과하고, 절구와 절구공이로 분쇄하고, MeOH(50 mL)로 세척하고, 여과하고, 공기-건조시켜 녹색 분말 고체를 얻었다. 이 고체의 일부를 예비 TLC(헥산 중의 25% DCM)에 의해 정제하여 100 mg의 S094를 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.30 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.90 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 6.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.24 (s, 2H), 4.00 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 3.48 (s, 4H), 1.86 (sept, *J* = 6.7 Hz, 2H), 1.71 (m, 6H), 0.99 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H), 0.92 (d, *J* = 6.6 Hz, 12H).

[0456] S095(3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(4-(네오펜틸옥시)페닐)티오펜)): 이 재료의 일부를 예비 TLC(헥산 중의 25% DCM)에 의해 정제하여 60 mg의 S095를 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.30 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.90 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 6.88 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.59 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 6.21 (s, 2H), 5.30 (s, 3H), 3.60 (s, 4H), 1.07 (s, 18H), 0.93 (s, 18H).

[0457] 실시예 52: S096의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(3-메톡시페닐)티오펜) (하기 반응식 62)

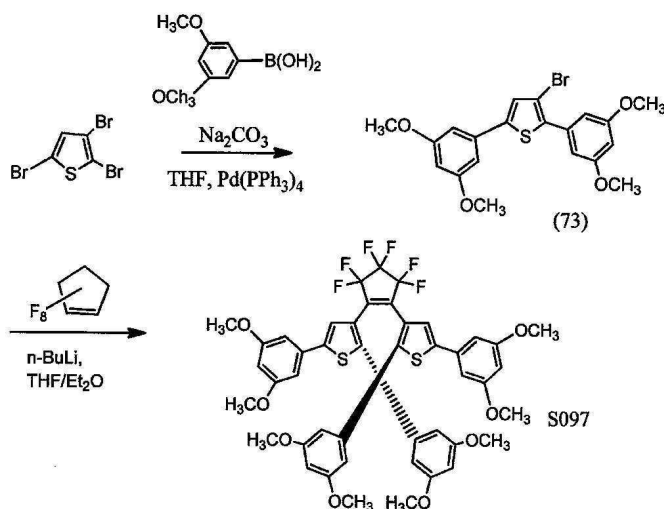


[0458] 3-브로모-2,5-비스(3-메톡시페닐)티오펜(72)의 합성: (72)를 프로토콜 C에 따라 55 mmol 규모(74%)로 제조하였

다.

[0460] S096의 합성: S096을 프로토콜 H3에 따라 3.53 mmol 규모(53% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.29 (t, J = 8.0 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 14.8 Hz, 2H), 7.01 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 6.95 - 6.91 (m, 2H), 6.85 (dd, J = 8.2, 2.3 Hz, 2H), 6.60 (dd, J = 8.4, 2.1 Hz, 4H), 6.53 - 6.49 (m, 2H), 6.37 (s, 2H), 3.88 (s, 6H), 3.47 (s, 6H).

[0461] 실시예 53: S097의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2,5-비스(3,5-디메톡시페닐)티오펜) (하기 반응식 63)

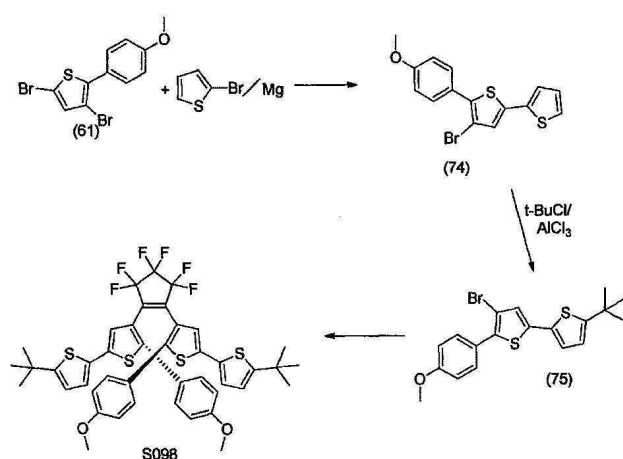


[0462]

[0463] 3-브로모-2,5-비스(3,5-디메톡시페닐)티오펜(73)의 합성: (73)을 프로토콜 C에 따라 29 mmol 규모(78%)로 제조하였다.

[0464] S097의 합성: S097을 프로토콜 H3에 따라 3.96 mmol 규모(69% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.58 (d, J = 2.2 Hz, 4H), 6.45 (s, 2H), 6.42 (t, J = 2.2 Hz, 2H), 6.14 (m, 6H), 3.87 (s, 12H), 3.51 (s, 12H).

[0465] 실시예 54: S098의 합성 - 4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-tert-부틸-5-(4-메톡시페닐)-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 64)



[0466]

[0467] 4-브로모-5-(4-메톡시페닐)-2,2'-비티오펜(74)의 합성: (74)를 프로토콜 B에 따라 93.9 mmol 규모(93% 수율)로 제조하였다.

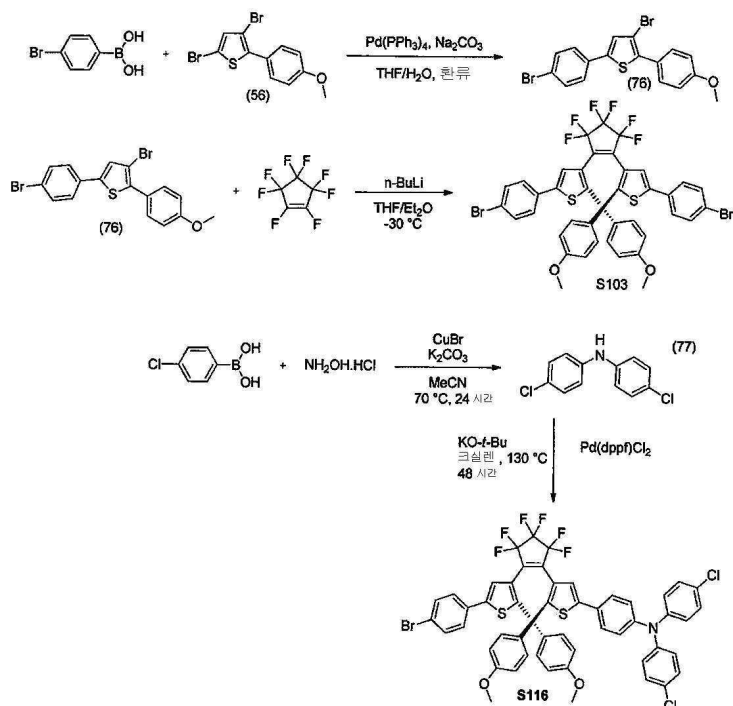
[0468] 4-브로모-5'-tert-부틸-5-(4-메톡시페닐)-2,2'-비티오펜(75)의 합성: (75)를 프로토콜 E에 따라 제조하였다.

[0469] S098의 합성: S098을 프로토콜 H1에 따라 15.5 mmol 규모(35% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2)

δ 6.93 - 6.89 (m, 4H), 6.87 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.76 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.68 - 6.63 (m, 4H), 6.14 (s, 2H), 3.48 (s, 6H), 1.41 (s, 18H).

[0470]

실시예 55: S103(3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-브로모페닐)-2-(4-메톡시페닐)티오펜)) 및 S116(4-(4-(2-(5-(4-브로모페닐)-2-(4-메톡시페닐)티오펜-3-일)-3,3,4,4,5,5-헥사플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)-N,N-비스(4-클로로페닐)아닐린)의 합성 (하기 반응식 65)



[0471]

[0472]

3-브로모-5-(4-브로모페닐)-2-(4-메톡시페닐)티오펜(76)의 합성: (76)을 프로토콜 D에 따라 24.6 mmol 규모 (86% 수율)로 제조하였다.

[0473]

S103의 합성: S103을 프로토콜 H3에 따라 0.58 mmol 규모(4.7% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.26 - 7.22 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.90 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.59 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.35 (s, 2H), 3.42 (s, 6H).

[0474]

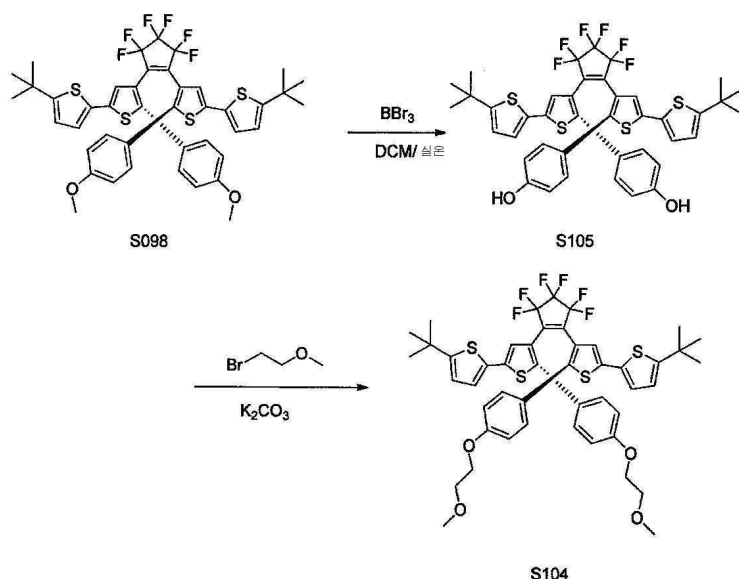
비스(4-클로로페닐)아민(77)의 합성: 공기 하에서, 500-mL 둥근 바닥 플라스크를 (4-클로로페닐)보론산(15.0 g, 96.0 mmol, 1 당량), $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ (8.0 g, 115 mmol, 1.2 당량), CuBr (2.75 g, 19.18 mmol, 0.2 당량), K_2CO_3 (19.89 g, 144.0 mmol, 1.5 당량), 및 CH_3CN (320 mL)으로 충전하였다. 반응 혼합물을 70°C에서 24시간 동안 교반하였다. 반응의 완료를 TLC에 의해 모니터링하였다. 용매를 감압 하에서 증발시키고 잔류물을 헥산 중의 10% - 20% EtOAc를 사용하여 실리카겔 상에서 플래시 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 생성물을 갈색 오일로서 얻었는데 이것은 진공 하에서 건조될 때 고화하였다.

[0475]

S116의 합성: S103(350 mg, 0.406 mmol, 1 당량)을 함유한 1-구 100-mL 둥근 바닥 플라스크에, 213 mg의 비스(4-클로로페닐)아민(0.893 mmol, 2.2 당량) 이어서 100 mg의 칼륨 tert-부톡사이드(0.893 mmol, 2.2 당량)를 첨가하였다. 크실렌(20 mL)을 그 다음 첨가하고 혼합물은 아르곤을 사용하여 1시간 동안 탈산소화되었다. Pd(dppf)Cl_2 (6.55 mg, 9.33 mmol, 0.023 당량)를 그 다음 반응 혼합물에 첨가하고 둥근 바닥 플라스크를 컨테이너에 연결하고, 여기서 반응을 130°C로 48시간 동안 가열하였다. 가열을 멈추고 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 허용하였다. 혼합물은 실리카를 통해 진공 여과하여 불용성 무기물/축매를 제거하고 DCM으로 세척하였다. 용매(크실렌 및 DCM)를 그 다음 진공 하에서 제거하여 노란색 오일을 제공하였다. 미정제물을 실리카 상에 부착시킨 다음 헥산 중 5% DCM의 혼합물을 사용하여 크로마토그래피 컬럼에 의해 정제하였다. 용매의 극성을 그 다음 정제의 진행에 따라 서서히 증가시켰다(헥산 중의 7.5%, 10%, 12.5%, 18.75%의 DCM). 생성물을 노란색 고체로서 6.03% 수율(~25 mg)로 단리하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.24 (s, 4H), 7.02 (d, J = 8.6 Hz, 5H), 6.91 (dd, J = 8.5, 7.0 Hz, 5H), 6.61 (dd, J = 17.5, 8.7 Hz, 4H), 6.35

(s, 1H), 6.26 (s, 1H), 3.51 (s, 3H), 3.42 (s, 3H).

[0476] 실시예 56: S104 및 S105의 합성 (하기 반응식 66)



[0477]

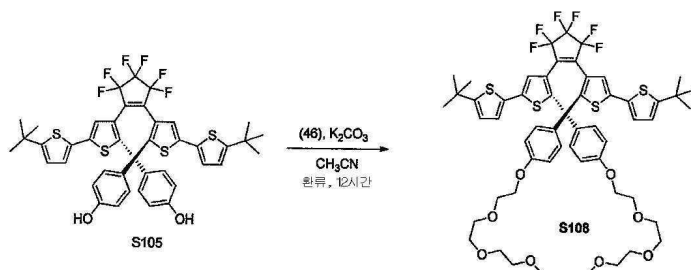
[0478] S105(4,4'-(4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5,4-디일))디페놀)의 합성: 실온에서 100 mL의 CH_2Cl_2 중 S098(1.36 g, 1.64 mmol)의 용액에 BBr_3 (1.0 M, 10 mL, 3 당량)를 첨가하였다. 결과되는 혼합물을 12시간 동안 교반하였다. MeOH를 그 다음 천천히 첨가하여 반응을 퀀칭시키고 혼합물을 물(300 mL)에 주입하고 EtOAc로 추출하였다. 유기 용매를 진공 하에서 제거하였다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피(헥산 - 5 내지 20% EtOAc 구매)에 의해 정제하였다. 노란색 고체를 얻었고 진공에서 건조시켜 0.97 g의 S105를 얻었다. 수율 74%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88 - 6.81 (m, 6H), 6.73 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.65 - 6.57 (m, 4H), 6.21 - 6.11 (m, 2H), 4.84 - 4.62 (m, 2H), 1.41 (d, J = 6.1 Hz, 18H).

[0479]

S104(4,4'-(4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-(tert-부틸)-5-(4-(2-메톡시에톡시)페닐)-2,2'-비티오펜))의 합성: 실온에서 100 mL의 아세토니트릴 중 S105(0.9 g, 1.12 mmol)의 용액에 탄산칼륨(1.56 g, 11.2 mmol)을 첨가하였다. 결과되는 혼합물을 0.5시간 동안 교반하고 2-브로모에틸 메틸 에테르(1.55 g, 11.2 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류로 가열하고 9시간 동안 교반하였다. 완료 후, 혼합물을 물(300 mL)에 주입하고 EtOAc로 추출하였다. 유기 용매를 진공 하에서 제거하였다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피(헥산 - 20% EtOAc)에 의해 정제하였다. 노란색 고체를 얻었고, 에테르/메탄올(10:1)에서 초음파처리하고, 진공에서 건조시켜 0.79 g(77%)의 S104를 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.87 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.83 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.73 - 6.71 (m, 2H), 6.68 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 3.73 (d, J = 4.4 Hz, 4H), 3.62 (dd, J = 9.0, 4.3 Hz, 4H), 3.42 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 1.40 (d, J = 4.7 Hz, 18H).

[0480]

실시예 57: S108의 합성 - 4,4'-(4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-(tert-부틸)-5-(4-(2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에톡시)페닐)-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 67)

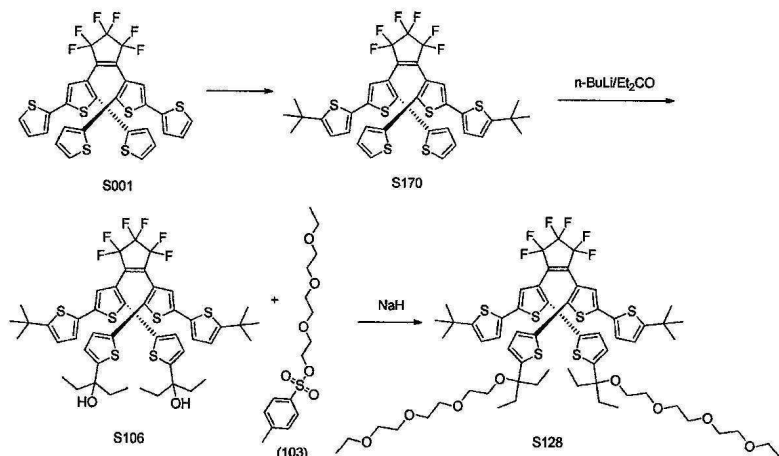


[0481]

[0482] S108의 합성: 탄산칼륨(25 g, 180 mmol, 3 당량)을 무수 아세토니트릴(800 mL) 중 S105(48.1 g, 60 mmol, 1당량) 및 2-(2-(2-메톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트(46) (38.2 g, 120 mmol, 2 당량)의 현탁액에

아르곤 하에서 첨가하고 혼합물을 환류에서 밤새도록 교반하였다. 반응을 냉각시키고 모든 고체를 여과하였다. 여과액을 농축시키고 플래시 크로마토그래피(CombiFlash, 20% EtOAc/헥산 내지 60% EtOAc/헥산)는 S108(44 g; 67%)을 진한 어두운 파란색 오일로서 제공하였다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.86 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.82 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.71 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.67 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.12 (s, 2H), 3.72 (m, 12H), 3.64 (m, 8H), 3.55 (m, 4H), 3.38 (s, 6H), 1.40 (s, 18H).

[0483] 실시예 58: S106, S128 및 S170의 합성 (하기 반응식 68)



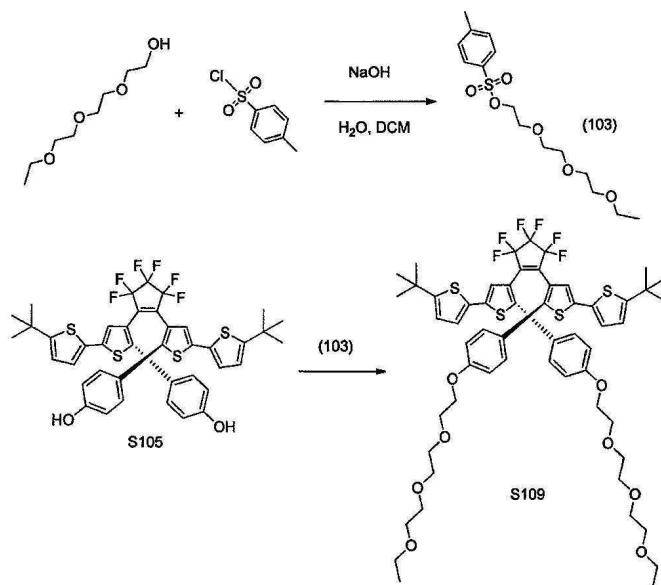
[0484]

[0485] S170의 합성. S170 4,4'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-tert-부틸-5-(티오펜일)-2,2'-비티오펜)을 프로토콜 E에 따라 17 mmol 규모(78% 수율)로 제조하였다.

[0486] S106(3,3'-(3',3''''-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5''-(tert-부틸)-[2,2':5',2''-터티오펜]-5,3'-디일))비스(펜탄-3-올))의 합성: -35°C 에서 THF(250 mL) 중 S170(6 g, 7.68 mmol)의 용액에 n-BuLi(헥산 중의 2.5 M, 10 mL; 25 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 20분 동안 교반하고 온도를 -10°C 에 도달시켰다. THF(25 mL) 중의 디-에틸 케톤(2 g, 23 mmol)을 반응에 첨가하였는데 이것을 실온으로 가온시키도록 허용하고 10% HCl로 퀀칭시키고, 에테르/EtOAc로 추출하였다. 유기 용액을 건조시키고 증발시켰다. 컬럼 정제는 표적 디-알콜(6.18 g, 6.48 mmol)을 84% 수율로 친철히 고화하는 액체로서 제공하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.90 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.76 - 6.72 (m, 2H), 6.60 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.56 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.44 (s, 2H), 1.72 (dd, J = 14.1, 7.4 Hz, 4H), 1.62 - 1.55 (m, 4H + 2H OH), 1.40 (s, 18H), 0.75 (t, J = 7.4 Hz, 12H)

[0487] S128(13,13'-(3',3''''-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5''-(tert-부틸)-[2,2':5',2''-터티오펜]-5,3'-디일))비스(13-에틸-3,6,9,12-테트라옥사펜타데칸))의 합성: NaH(0.1 g, 2.5 mmol, 오일 중의 60% 분산물)를 아르곤 하에서 THF(50 mL) 중 S106(0.95 g, 0.997 mmol)의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 0.25시간 동안 교반하였다. 결과되는 현탁액에 무수 THF(10 mL) 중 (103) (0.73 g, 2.5 mmol)의 용액을 한번에 첨가하고 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반한 다음 2시간 동안 환류시켰다. 반응을 포화된 염수(100 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시키고 에테르로 추출하였다. 유기층을 물로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 증발시켜 건조하였다. 잔류물을 용리액으로서 헥산/EtOAc 구배를 사용하여 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 S128(0.446 g, 0.35 mmol; 35%)을 진한 어두운 녹색 오일로서 얻었다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 6.84 (t, J = 4.3 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.56 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.53 - 6.50 (m, 2H), 6.46 (s, 2H), 3.64 (dq, J = 9.6, 3.7 Hz, 16H), 3.57 (qd, J = 8.2, 3.4 Hz, 14H), 3.53 - 3.45 (m, 9H), 3.26 (dd, J = 11.9, 6.8 Hz, 5H), 1.82 - 1.68 (m, 12H), 1.40 (d, J = 5.9 Hz, 21H), 1.23 - 1.16 (m, 14H), 0.79 - 0.69 (m, 16H).

[0488] 실시예 59: S109의 합성 - 4,4'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5''-(tert-부틸)-5-(4-(2-(2-(2-에톡시)에톡시)에톡시)페닐)-2,2'-비티오펜) (하기 반응식 69)



[0489]

[0490]

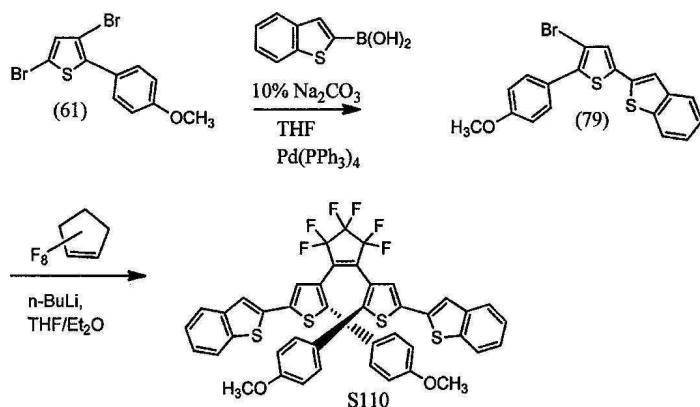
2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트(103)의 합성: 3-구, 2 L 둥근 바닥 플라스크에, NaOH(135 g, 3.37 mol)를 물(1 L)에 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 실온으로 냉각시키고 DCM(2 L), 이어서 트리에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르(500 g, 2.81 mol)를 첨가하였다. 염화 p-톨루엔설포닐(535 g, 2.81 mol)을 일부씩 10분의 기간에 걸쳐 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 환류시켰다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 물(2 L)에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 유기상을 물(2×2 L)로 세척하고, $MgSO_4$ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 투명한, 무색 오일을 실온에서 10% 수성 NaOH 용액(1 L)으로 교반하여 미반응된 염화 p-톨루엔설포닐을 가수분해하였다. 18시간 후, 재료를 물(1 L)에 주입하고, 클로로포름(500 mL)으로 추출하고, 분리시켰다. 유기 부분을 물(2 L), 10% HCl(2 L) 및 물(2 L)로 세척하였다. 재료를 무수 $MgSO_4$ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 (103)을 투명한, 무색 오일(595 g, 64%)로서 얻었다.

[0491]

S109의 합성: 아세토니트릴(1.2 L) 중의 S105(70.0 g, 80 mmol), 탄산칼륨(44.2 g, 320 mmol) 및 요오드화칼륨(2.7 g, 16.0 mmol)을 (103) (55.8 g, 168 mmol)과 조합하고 반응을 16시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 재료를 셀라이트의 패드를 통해 여과하고, 여과액을 EtOAc(500 mL)로 세척하고 조합된 유기물을 회전 증발에 의해 농축시켜 건조하였다. 건조된 재료를 DCM(500 mL)에 재용해시키고 실리카겔 상에 건조-로딩하고, 플래시 크로마토그래피(Combi-flash; 15% 헥산 내지 40% EtOAc/헥산)에 의해 정제하여 어두운 녹색 오일 70.0 g(78%)을 얻었다. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 6.86 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.82 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.71 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.67 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.12 (s, 2H), 3.77 - 3.64 (m, 20H), 3.61 - 3.57 (m, 4H), 3.52 (q, J = 7.0 Hz, 4H), 1.40 (s, 18H), 1.21 (t, J = 7.0 Hz, 6H)

[0492]

실시예 60: S110의 합성 - 2,2'-(4,4'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5-(4-메톡시페닐)티오펜-4,2-디일))비스(벤조[b]티오펜) (하기 반응식 70)

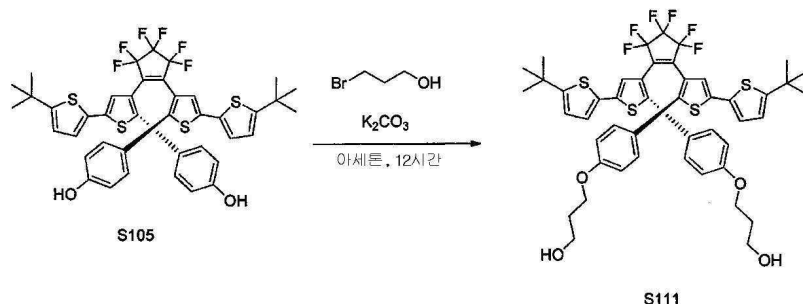


[0493]

[0494] 2-(4-브로모-5-(4-메톡시페닐)티오펜-2-일)벤조[b]티오펜(79)의 합성: (79)를 프로토콜 D에 따라 (61)로부터 24.2 mmol 규모(56% 수율)로 제조하였다.

[0495] S110의 합성: S110을 프로토콜 H3에 따라 2.45 mmol 규모(39% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.80 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.74 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.39 - 7.30 (m, 4H), 7.27 (s, 2H), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.65 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.35 (s, 2H), 3.34 (s, 6H).

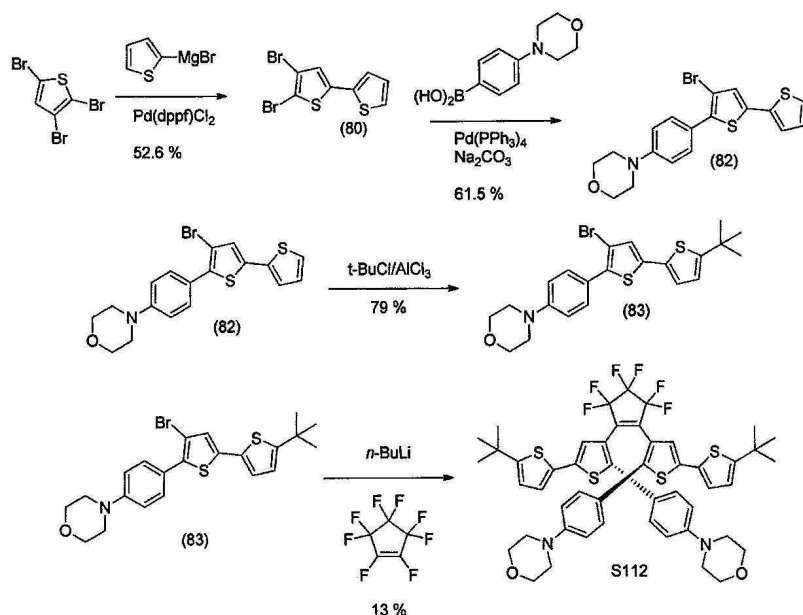
[0496] 실시예 61: S111의 합성 - 3,3'-(4,4'-(4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-tert-부틸-2,2'-비티오펜-5,4-디일))비스(4,1-페닐렌)비스(옥시))디프로판-1-올 (하기 반응식 71)



[0497]

[0498] 실온에서 100 mL의 아세톤 중 S105(2 g, 2.5 mmol)의 용액에 탄산칼륨(1.56 g, 11.2 mmol) 및 18-크라운-6(6.6 g, 25 mmol)를 첨가하였다. 결과되는 혼합물을 0.5시간 동안 교반하고 3-브로모프로판올(1.4 g, 10 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류로 가열하고 9시간 동안 교반하였다. 완료 후 혼합물을 물(300 mL)에 주입하고 헥산으로 추출하였다. 유기 용매를 진공 하에서 제거하였다. 잔류물을 플래시 크로마토그래피(헥산 - 40% EtOAc)에 의해 정제하였다. 2가지 어두운 녹색 오일을 얻었고 진공에서 건조시켰다. 상부 한 가지는 적은 양의 클로로포름의 첨가에 의해 고화하였고 헥산/에테르 혼합물(5:1)에서 초음파처리되었다. 밝은 노란색 고체를 그 다음 여과하고 공기에서 건조시켜 1.46 g의 S111을 얻었다. 수율 41%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.90 - 6.86 (m, 4H), 6.83 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.73 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.69 - 6.65 (m, 4H), 6.14 (s, 2H), 3.83 - 3.75 (m, 8H), 1.93 (p, J = 5.9 Hz, 4H), 1.41 (s, 17H).

[0499] 실시예 62: S112의 합성 - 4,4'-((4,4'-(4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5,4-디일))비스(4,1-페닐렌))디모르폴린 (하기 반응식 72)



[0500]

[0501] 4,5-디브로모-2,2'-비티오펜(80)의 합성: (80)을 프로토콜 B에 따라 20.3 mmol 규모(53% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.27 (dd, J = 5.5, 1.5 Hz, 1H), 7.13 (dd, J = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.02 (dd, J

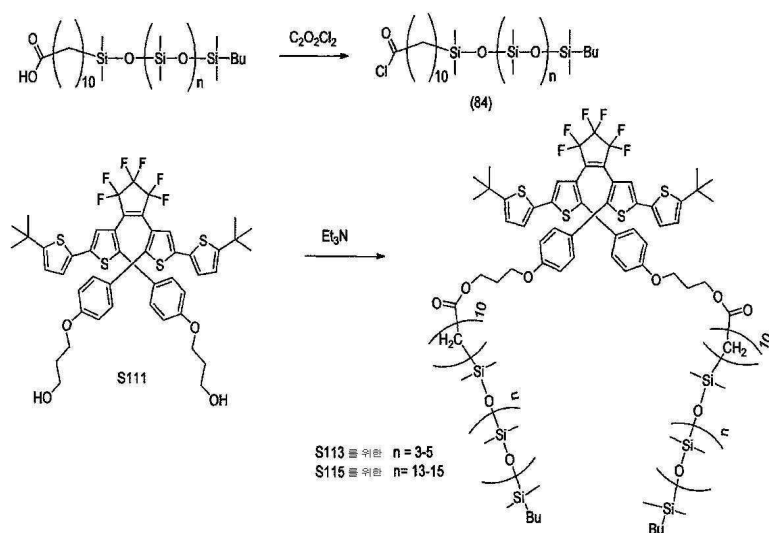
= 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H).

[0502] 4-(4-(4-브로모-[2,2'-비티오펜]-5-일)페닐)모르폴린(82)의 합성: (82)를 프로토콜 D에 따라 25.3 mmol 규모 (62% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.25 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.17 (dd, J = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.03 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 3.93 - 3.85 (m, 4H), 3.27 - 3.20 (m, 4H).

[0503] 4-(4-(4-브로모-5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5-일)페닐)모르폴린(83)의 합성: (83)을 프로토콜 E에 따라 23 mmol 규모(79% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.59 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 7.02 (s, 1H), 6.97 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 3.90 - 3.85 (m, 4H), 3.25 - 3.21 (m, 4H), 1.40 (s, 9H).

[0504] S112의 합성: S112를 프로토콜 G에 따라 1.38 mmol 규모(13% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.86 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.62 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.12 (s, 1H), 3.77 - 3.70 (m, 4H), 2.88 - 2.83 (m, 4H), 1.41 (s, 9H).

[0505] 실시예 63: S113 및 S115의 합성 (하기 반응식 73)

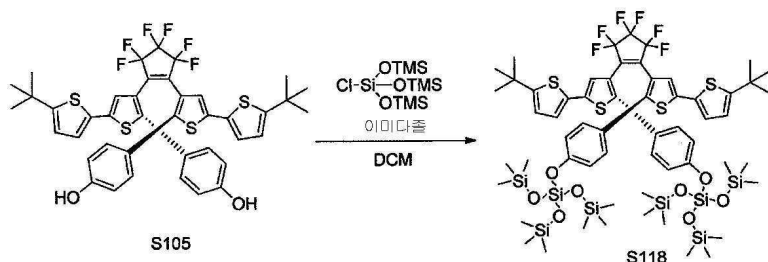


[0506]

[0507] 염화카르복시산 말단 폴리(디메틸실록산) (84)의 합성: 카르복시산 말단 폴리(디메틸실록산) (15 g, 약 10 mmol)을 질소 하에서 건조한 DCM(100 mL)에 용해시키고 작은 액적의 DMF를 첨가하였다. 혼합물에 염화옥살릴(6 mL)을 한번에 첨가하였다. 혼합물을 30분 이하 동안 실온에서 교반하였다. 용매 및 과량의 시약을 진공 하에서 제거하고 잔류 미량의 염화옥살릴을 1,2-디클로로에탄의 증발의 도움으로 제거하였다. 염화산(acid chloride) 생성물(84)을 즉시 사용하였다.

[0508] S113 및 S115의 합성: S111(4.1 g, 4.47 mmol)을 아르곤 하에서, 건조한 DCM(150 mL)에 용해시키고 이어서 트리에틸아민(1.2 g, 1.6 mL, 11.7 mmol)을 첨가하였다. 염화산 단부-관능화된 PDMS(84)를 그 다음 1,2-디클로로에탄(10 mmol)에 적가로 첨가하고 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하도록 남겨두었다. 용매를 그 다음 진공 하에서 제거하고, 잔류물을 디에틸 에테르-헥산(1:1)에 재용해시키고 혼합물을 실리카겔의 플러그를 통해 여과하였다. 용매를 제거하고 나머지 오일 잔류물을 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 헥산:EtOAc 8:1)에 의해 정제하여 순수한 PDMS 접합체를 점성 오일로서 얻었다: 분획 1(S115) - 17 g; 분획 2(S113) - 1.4 g. S113: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.90 - 6.85 (m, 4H), 6.82 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.72 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.68 - 6.62 (m, 4H), 6.13 (s, 2H), 4.20 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 3.71 (t, J = 5.9 Hz, 4H), 2.30 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 2.04 - 1.94 (m, 5H), 1.68 - 1.51 (m, 10H), 1.40 (s, 18H), 1.31 - 1.19 (m, 30H), 0.91 - 0.84 (m, 7H), 0.07 (d, J = 3.5 Hz, 25H).

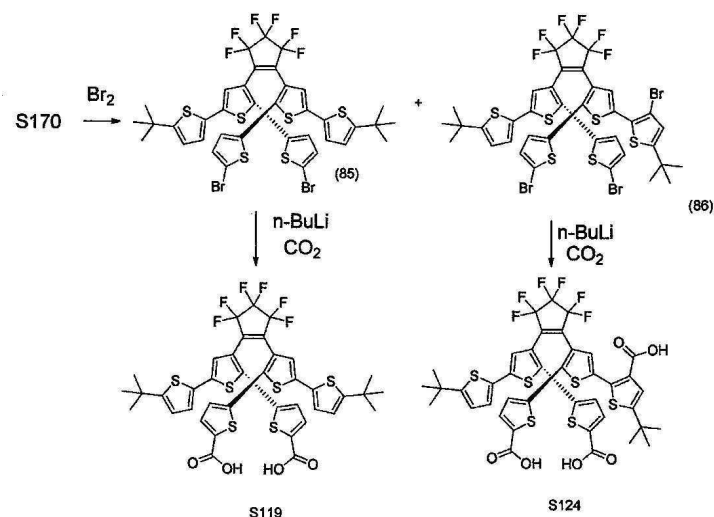
[0509] 실시예 64: S118의 합성 (하기 반응식 74)



[0510]

[0511] S118의 합성: 교반 막대가 장착된 100 mL 둥근 바닥 플라스크에, S105(0.99 g, 1.24 mmol) 및 이미다졸(0.37 g, 5.44 mmol)을 DCM(50 mL)에 용해시켰다. 트리스(OTMS)클로로실란(1.7 mL)을 첨가하고 즉각적인 흰색 침전물이 관찰되었다. 반응 혼합물을 실온에서 10분 동안 교반하도록 허용한 다음, 물(200 mL)에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 수상을 DCM(50 mL)으로 추출하고 조합된 유기물을 물(250 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 오일을 미세한 노란색 분말이 침전될 때까지 MeOH(50 mL)에서 초음파처리하였는데, 이것을 여과하고 공기-건조시켰다. 1.20 g(70%). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.86 – 6.81 (m, 6H), 6.75 – 6.69 (m, 6H), 6.14 (s, 2H), 1.40 (s, 18H), 0.11 (s, 54H).

[0512] 실시예 65: S119 및 S124의 합성 (하기 반응식 75)



[0513]

[0514] S170의 브로마화: 아세트산(30.0 mL) 및 DCM(30.0 mL)의 혼합물 중 S170(1.06 g; 1.357 mmol)의 용액에 브롬(0.434 g; 2.71 mmol)을 DCM(20 mL) 중의 용액으로서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 20분 동안 교반하였다(TLC). DCM을 증발시켰다. 아세트산으로부터 침전하기 시작한 생성물을 물에 주입하고 여과하고, 물로 세척하고 공기에서 건조시켜 1.26 g(1.34 mmol; 99% 수율)의 분리 불가능한 혼합물의 2가지 화합물 (85) 및 (86)을 얻었다. 혼합물을 다음 단계에 사용하였다.

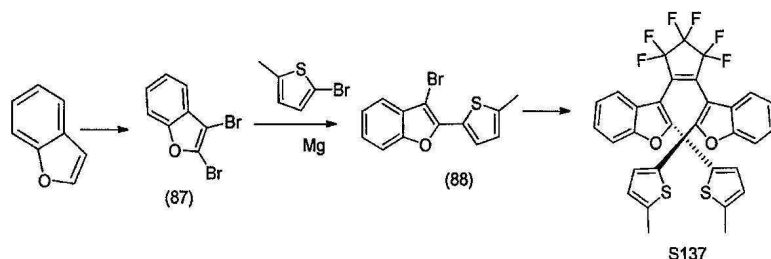
[0515]

S119 + S124의 합성: -74°C에서 에테르(150 mL) 중 브로마화 단계로부터의 혼합물(2.75 g, 2.93 mmol)의 용액에 n-BuLi(2.58 mL; 6.45 mmol)를 헥산 중의 용액으로서 교반하면서 첨가하였다. 혼합물을 20분 동안 교반하였다(TLC). 드라이아이스를 에테르로 린스하고 냉 반응에 첨가하였는데 이것을 실온으로 가온하도록 허용하고 10% HCl로 퀀칭시키고, 에테르/EtOAc로 추출하였다. 유기 용액을 건조시키고 증발시켰다. 컬럼 정제는 표적 S119(0.75 g, 0.86 mmol)를 46% 수율로 제공한다. S124를 35% 수율(0.6 g, 0.66 mmol)로 분리시켰다. S119: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 13.17 (s, 2H), 7.43 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.40 (s, 2H), 1.38 (s, 18H). S124: ¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 13.14 (s, 3H), 7.48 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.43 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 7.19 – 7.13 (m, 1H), 7.05 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 6.83 (dd, *J* = 6.0, 3.8 Hz, 3H), 6.73 (s, 1H), 6.38 (s, 1H), 1.38 (d, *J* = 3.8 Hz, 9H), 1.37 (s, 9H).

[0516] **실시예 66: S135의 합성** - 3',3'''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5'-비스(트리메틸실일)-2,2':5',2''-터티오펜) (반응식 76)

[0517] 리튬 디이소프로필아미드(LDA)는 0℃에서 BuLi(3.21 mL, 8.03 mmol)를 무수 THF(8 mL) 중 디이소프로필아민(1.158 mL, 8.21 mmol)의 용액에 첨가함으로써 만들어지고 용액은 이 온도에서 30분 동안 교반하였다. LDA 용액을 그 다음 0℃에서 THF(12 mL) 중 S001(1.22 g, 1.824 mmol)의 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 0℃에서 30분 동안 교반한 다음 -78℃로 냉각시키고 클로로트리메틸실란(1.389 mL, 10.94 mmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간에 걸쳐 실온으로 가온시키면서 교반하고 실온에서 18시간 동안 교반하였다. 반응을 물(10 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 유기물을 디에틸 에테르(2 × 30 mL)로 추출하고, 염수(10 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 감압 하에서 농축시켰다. 미정제 생성물을 헥산으로 용리하는 실리카겔 상에서 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여 표제 화합물을 노란색 고체(1.0 g, 57%)로서 수득하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.11 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.70 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 6.37 (s, 1H), 0.34 (s, 9H), 0.15 (s, 9H).

[0518] **실시예 67: S137의 합성** - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(5-메틸티오펜-2-일)벤조푸란) (하기 반응식 77)



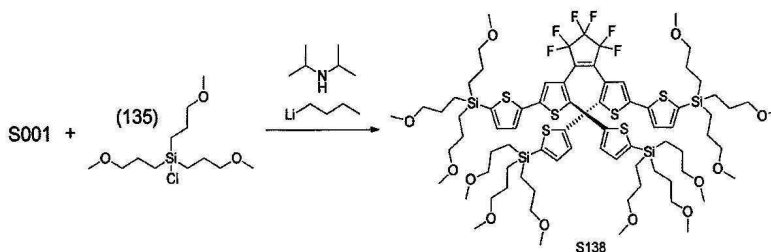
[0519]

[0520] 2,3-디브로모벤조푸란(87)의 합성: 20℃에서 벤조푸란(24 g, 203 mmol) 및 아세트산 칼륨(40 g, 408 mmol)을 함유한 교반된 DCM 용액(200 mL)에 64.9 g의 브롬(406 mmol)을 DCM(100 mL) 중의 용액으로서 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 실온에서 밤새도록 교반하고, 티오황산나트륨 용액에 주입하고 DCM으로 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO₄ 위에서 건조시키고, 용액을 증발시켰다. CombiFlash 크로마토그래피(헥산)는 33.6 g의 표적 생성물을 60% 단리된 수율로 제공하였다.

[0521] 3-브로모-2-(5-메틸티오펜-2-일)벤조푸란(88)의 합성: (88)을 프로토콜 B에 따라 41.8 mmol 규모(96% 수율)로 제조하였다.

[0522] S137의 합성: S137을 프로토콜 H3에 따라 4.6 mmol 규모(33% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.34 - 7.28 (m, 4H), 7.24 - 7.18 (m, 2H), 7.11 (dd, *J* = 11.2, 4.2 Hz, 2H), 6.77 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.25 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 2.17 (s, 6H).

[0523] **실시예 68: S138의 합성** (하기 반응식 78)



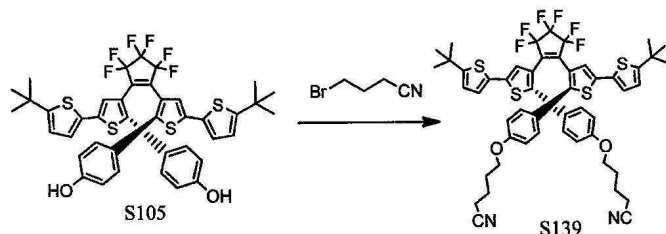
[0524]

[0525] -20℃에서 THF(100 mL) 중의 3.43 g의 S001(0.75 mmol)에 n-BuLi(9.4 mL, 23.3 mmol, 4.5 당량)의 용액을 첨가하고 -20℃에서 10분 동안 교반하고, 이어서 THF(50 mL) 중의 (135) (6.6 g, 23.3 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 실온으로 가온시키고, 물(30 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 유기물을 에테르(2 × 100 mL)로 추출하고, 염수(100 mL)로 세척하고, 감압 하에서 농축시켰다. 플래시 크로마토그래피(헥산/아세

트산에틸)는 S138(1.2 g, 14%)을 제공하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.15 - 7.12 (m, 2H), 7.12 - 7.09 (m, 2H), 6.88 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 6.70 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 6.40 (s, 2H), 3.38 - 3.28 (m, 60H), 1.69 - 1.62 (m, 12H), 1.56 (m, 12H), 0.91 - 0.82 (m, 12H), 0.75 - 0.68 (m, 12H).

[0526]

실시예 69: S139의 합성 - 5,5'-(((4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-(tert-부틸)-[2'',2'''-비티오펜]-5'',4-디일))비스(4,1페닐렌))비스(옥시)) 디펜탄니트릴 (하기 반응식 79)



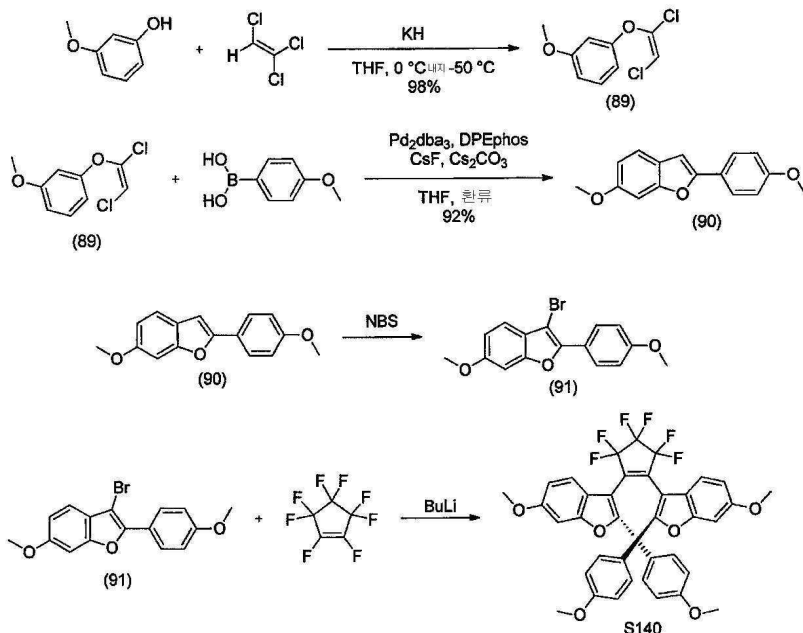
[0527]

[0528]

S139의 합성: 500-mL 3-구 둥근 바닥 플라스크에, 10 g의 S105(12.49 mmol, 1 당량) 및 415 mg의 요오드화칼륨 (2.497 mmol, 0.2 당량)을 실온에서 아르곤 하에서 250 mL의 아세토니트릴에 용해시켰다. 이것에, 5-브로모발레로니트릴(3.21 mL, 4.45 g, 27.5 mmol, 2.2 당량)을 한번에 첨가하고 반응 혼합물을 환류로 가열하였다. S105를 용해시킬 때, 탄산칼륨(6.90 g, 49.9 mmol, 4 당량)을 첨가하고 혼합물을 환류에서 16시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키도록 허용하고, 소결된(fritted) 깔때기를 통해 여과하였다. 생성물을 DCM에 재용해시키고 실리카겔 상에 부착시키고 컬럼 크로마토그래피(Combi Flash Rf (120 g 골드 컬럼))에 의해 정제하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.83 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.73 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 3.64 (m, 4H), 2.42 (t, J = 6.6 Hz, 4H), 1.89 - 1.76 (m, 8H), 1.41 (s, 18H).

[0529]

실시예 70: S140의 합성 - 3,3'-((퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(6-메톡시-2-(4-메톡시페닐)벤조푸란) (하기 반응식 80)



[0531]

[0532]

(E)-1-((1,2-디클로로비닐)옥시)-3-메톡시벤젠(89)의 합성: (89)를 프로토콜 I에 따라 1461 mmol 규모(97%)로 제조하여 (E)-1-((1,2-디클로로비닐)옥시)-3-메톡시벤젠(19.5 g, 89 mmol, 73.7% 수율)을 무색 오일로서 얻었다.

[0533]

6-메톡시-2-(4-메톡시페닐)벤조푸란(90)의 합성: (90)을 프로토콜 J에 따라 28.4 mmol 규모(62.2%)로 제조하고, 올레핀(89)을 사용하여 6-메톡시-2-(4-메톡시페닐)벤조푸란(7.22 g, 28.4 mmol, 62.2% 수율)을 얻었다.

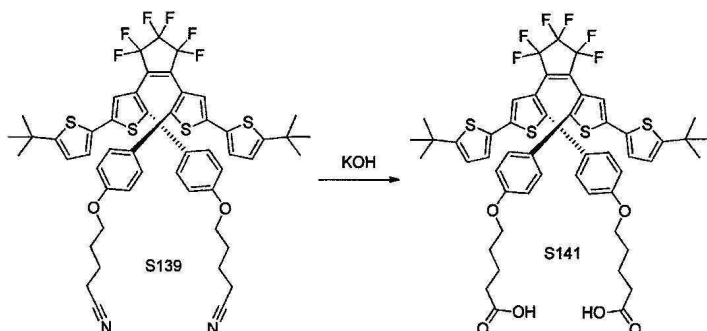
[0534]

3-브로모-6-메톡시-2-(4-메톡시페닐)벤조푸란(91)의 합성: (91)을 프로토콜 F4에 따라 21 mmol 규모(74%)로 제

조하였다.

[0535] S140의 합성: S140을 프로토콜 H2에 따라 0.74 mmol 규모(16% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.05 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 6.81 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.68 (dd, J = 8.7, 2.3 Hz, 2H), 6.45 (d, J = 8.7 Hz, 4H), 3.83 (s, 6H), 3.63 (s, 6H).

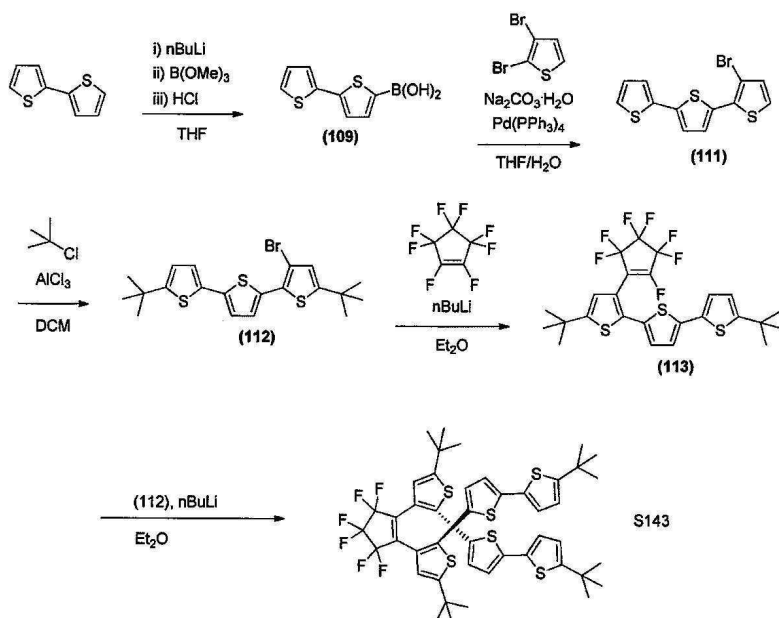
[0536] 실시예 71: S141의 합성 - 5,5'-(4,4'-(4,4'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5'-tert-부틸-2,2'-비티오펜-5,4-디일))비스(4,1-페닐렌)비스(옥시))디펜탄산 (하기 반응식 81)



[0537]

[0538] S141의 합성: 물 에탄올 혼합물(1:1; 150 mL) 중 S139(7.3 g, 7.58 mmol) 및 KOH(8.76 g, 152 mmol)의 현탁액을 환류에서 2주일 동안 가열하였다. 용액을 실온으로 냉각시키도록 허용하고, 혼합물을 감압 하에서 농축시켰다. 수성 현탁액을 200 mL의 물로 희석시키고, 에테르로 추출한 다음, 6 N HCl로 산성화하였다. 고체가 형성되고 이것을 여과하고, 물로 세척하고 건조시킨 다음, 에테르/헥산에서 초음파처리하고 여과하였다. 노란색 고체를 진공 하에서 건조시켜 5.8 g(76%)의 순수한 S141을 얻었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.87 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.82 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 6.72 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 6.65 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.13 (s, 2H), 3.64 (s, 4H), 2.43 (d, J = 6.6 Hz, 4H), 1.76 (s, 8H), 1.40 (s, 18H).

[0539] 실시예 72: S143의 합성 - 3,3'''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(5,5''-디-tert-부틸-2,2':5',2''-티오펜) (하기 반응식 82)



[0540]

[0541] (2,2'-비티오펜)-5-일-보론산(109)의 합성: 화염-건조된, 3-구, 250 mL 둥근 바닥 플라스크에, 2,2'-비티오펜 (5.0 g, 30.1 mmol)을 무수 THF(100 mL)에 용해시키고 -78°C(드라이아이스/아세톤)로 냉각시켰다. 헥산 중 n-BuLi의 용액(2.5 M, 12.6 mL, 31.6 mmol)을 ~5분의 기간에 걸쳐 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78°C에서 15분 동안 교반하도록 허용한 다음, 붕산 트리메틸(10.1 mL, 90 mmol)를 5분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하였다.

반응을 -78℃에서 2시간 동안 교반하도록 허용한 다음, 실온으로 가온시키고 추가 1시간 동안 교반하였다. 노란색 반응 혼합물은 그것을 10% HCl 용액(250 mL)에 주입시킴으로써 퀀칭되었다. 혼합물을 에테르(2 × 100 mL)로 추출하고 조합된 유기 부분을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 노란색 고체를 물로 세척하고, 여과하고, 공기 건조시켜 (109) (6.15 g, 97%)를 얻었다. 재료를 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

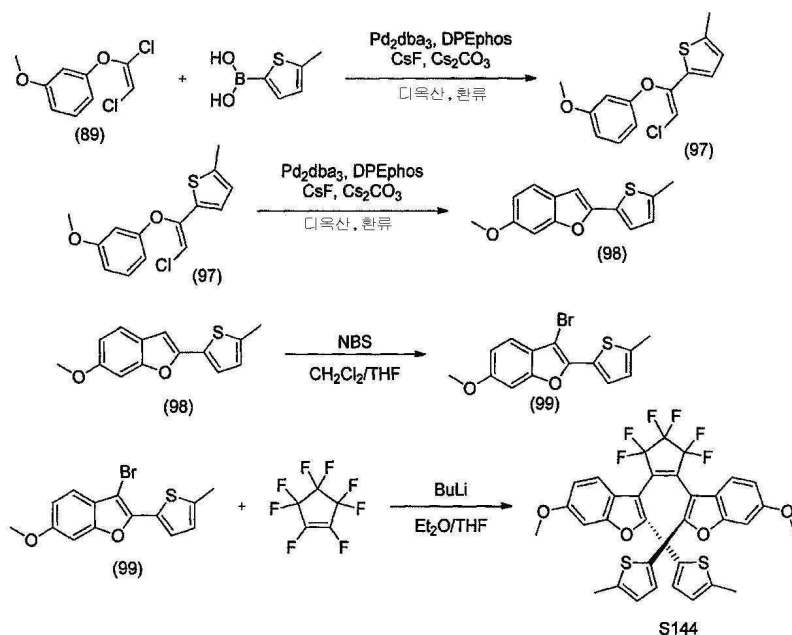
[0542] 3-브로모-2,2':5',2''-터티오펜(111)의 합성: (111)을 프로토콜 D에 따라 21.6 mmol 규모(37% 수율)로 제조하였다.

[0543] 3-브로모-5,5-디-tert-부틸-2,2':5',2''-터티오펜(112)의 합성: (112)를 프로토콜 E에 따라 3.66 mmol 규모(98% 수율)로 제조하였다.

[0544] 5,5''-디-tert-부틸-3-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1-일)-2,2':5',2''-터티오펜(113)의 합성: 화염-건조된, 1 L 둥근 바닥 플라스크에, 3-브로모-5,5''-디-tert-부틸-2,2':5',2''-터티오펜(112, 4 g, 9.10 mmol)을 무수 디에틸 에테르(400 mL)에 용해시키고 -48℃(드라이아이스/아세톤)로 냉각시켰다. n-BuLi(헥산 중의 2.5 M, 1.5 mL, 3.82 mmol)를 5분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하였다. 결과되는 노란색 용액을 20분 동안 교반하도록 허용한 다음, 옥타플루오로시클로펜텐(0.24 mL, 1.82 mmol)을 한번에 첨가하였다. 반응 혼합물을 -45℃로 가온시켰다. 반응 혼합물을 혼합하도록 허용하고 천천히 5℃로 가온시킨 다음, 물(300 mL)에 주입하고 잘 혼합한 다음, 10% HCl(100 mL)로 산성화하였다. 수상을 분리하고 EtOAc(2 × 100 mL)로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 어두운 오렌지색 오일을 클로로포름에 재용해시키고 실리카겔 상에 건조-로딩하였다. 플래시 크로마토그래피(헥산)는 노란색 오일을 제공하였는데, 이것을 메탄올에서 초음파처리하고, 여과하고, 공기 건조시켜 113을 밝은 노란색, 분말 고체(3.62 g, 72%)로서 얻었다.

[0545] S143의 합성: S143을 프로토콜 H1에 따라 1.90 mmol 규모(42% 수율)로 제조하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.90 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.71 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.55 (d, *J* = 3.7 Hz, 2H), 6.27 (s, 2H), 1.39 (s, 18H), 1.14 (d, *J* = 6.1 Hz, 18H).

[0546] 실시예 73: S144의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(6-메톡시-2-(5-메틸티오펜-2-일)벤조푸란) (하기 반응식 83)



[0547]

[0548] (Z)-2-(2-클로로-1-(3-메톡시페녹시)비닐)-5-메틸티오펜(97)의 합성: (97)을 프로토콜 J에 따라 21.01 mmol 규모(48.5%)로 제조하였다.

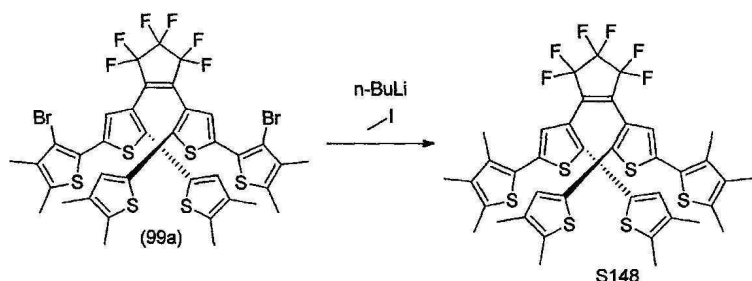
[0549] 6-메톡시-2-(5-메틸티오펜-2-일)벤조푸란(98)의 합성: (Z)-2-(2-클로로-1-(3-메톡시페녹시)비닐)-5-메틸티오펜

(97) (4.7 g, 16.74 mmol), Pd_2dba_3 (0.178 g, 0.399 mmol), (옥시비스(2,1-페닐렌))비스(디페닐포스핀) (0.429 g, 0.797 mmol), 불화세슘(7.27 g, 47.8 mmol) 및 탄산세슘(15.58 g, 47.8 mmol)을 250-mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 위치시키고, 격막으로 밀봉시키고, 아르곤으로 20-30분 동안 퍼징하였다. 100 mL 디옥산을 첨가하였다. 용액을 격렬하게 교반하고 18시간 동안 환류가 주어지고 냉각시켰다. 층들을 분리하고 수층을 DCM으로 한번 더 추출하였다. 조합된 유기층을 염수로 세척하고, 무수 MgSO_4 로 건조시키고, 여과하고, 농축시켰다. 생성물을 컬럼에 의해 정제하여 (98) (3.38 g, 13.83 mmol, 87% 수율)을 제공하였다.

[0550] 3-브로모-6-메톡시-2-(5-메틸티오펜-2-일)벤조푸란 (99)의 합성: (99)를 프로토콜 F4에 따라 13.5 mmol 규모 (100% 수율)로 제조하였다.

[0551] S144의 합성: S144를 프로토콜 H3에 따라 1.3 mmol 규모(19% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.16 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 6.85 (d, J = 2.2 Hz, 2H), 6.75 (dd, J = 8.8, 2.3 Hz, 2H), 6.72 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 6.27 (dd, J = 3.5, 1.0 Hz, 2H), 3.83 (s, 6H), 2.19 (s, 6H).

[0552] 실시예 74: S148의 합성 - 4',4''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(3,4,4'',5,5''-펜타메틸-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 84)

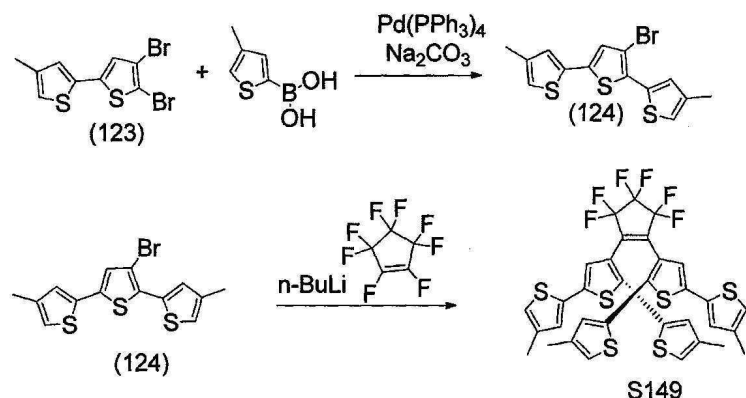


[0553]

[0554] 4',4''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(3-브로모-4,4'',5,5''-테트라메틸-2,2':5',2''-터티오펜) (99a)의 합성: -20°C 에서 건조한 DCM 중 S011(0.56 g, 0.78 mmol)의 용액에 브롬(0.23 g, 1.437 mmol)의 용액을 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 5시간 동안 교반하고, 물로 세척하고, 에테르로 추출하였다. 유기층을 분리하고 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 잔류물을 에테르/메탄올(1:5)에서 초음파처리하고, 여과하고, 건조시켜 노란색 고체(0.51 g, 76%)를 얻었다.

[0555] S148의 합성: n-BuLi(헥산 중의 2.5 M, 0.45 mL, 1.13 mmol)를 -30°C 에서 THF(35 mL) 중 화합물 99a(0.41 g, 0.437 mmol)의 용액에 첨가하였다. 10분 후, 요오도메탄(1 mL, 16.1 mmol)을 첨가하고 혼합물을 교반하고 실온으로 가온한 다음, 다른 30분 동안 교반하고 용매를 증발시켰다. 잔류물을 물로 세척하고 헥산으로 추출하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 용매를 증발시켜 S148를 노란색 고체(0.341g, 0.421 mmol, 97% 미정제 수율)로서 얻었다. 발색단은 용리액으로서 헥산/DCM(25%)을 사용하여 예비 TLC에 의해 정제되었다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.42 (s, 2H), 6.41 (s, 2H), 2.37 (s, 6H), 2.23 (s, 6H), 2.10 (s, 6H), 2.06 (s, 6H), 1.91 (s, 6H).

[0556] 실시예 75: S149의 합성 - 3',3''''-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(4,4''-디메틸-2,2':5',2''-터티오펜) (하기 반응식 85)

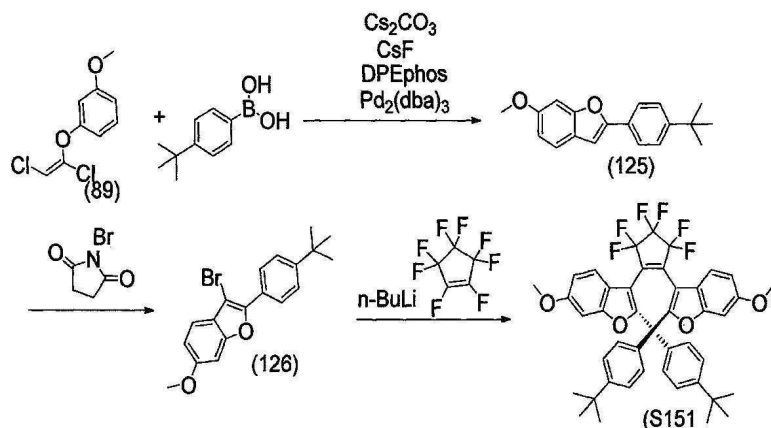


[0557]

[0558] 3'-브로모-4,4'-디메틸-2,2':5',2''-터티오펜(124)의 합성: (124)를 프로토콜 D에 따라 29 mmol 규모(66% 수율)로 제조하였다.

[0559] S149의 합성: S149를 프로토콜 H1에 따라 4.79 mmol 규모(33% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.88 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 6.81 (s, 2H), 6.72 (s, 2H), 6.48 (d, $J = 1.3$ Hz, 2H), 6.40 (s, 2H), 2.26 (s, 6H), 1.98 (s, 6H).

[0560] 실시예 76: S151의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)-6-메톡시벤조푸란) (하기 반응식 86)



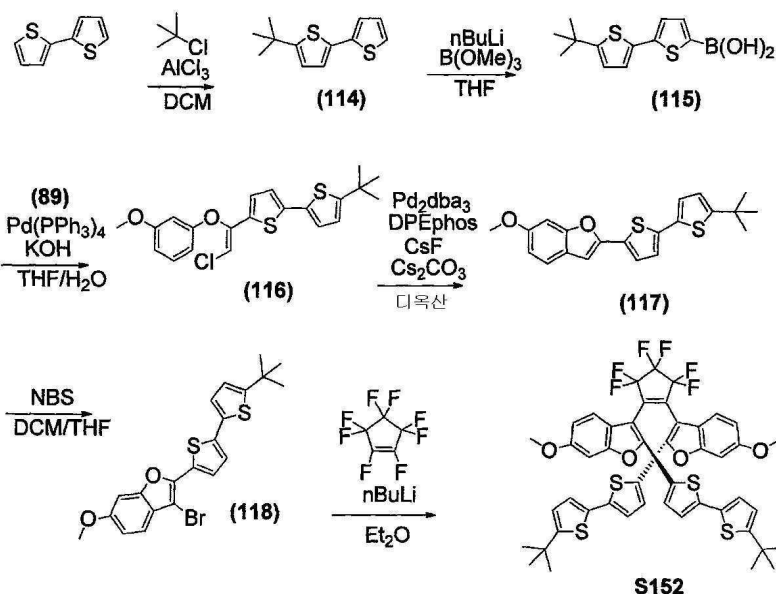
[0561]

[0562] 2-(4-tert-부틸페닐)-6-메톡시벤조푸란(125)의 합성: (125)를 프로토콜 J에 따라 13.0 mmol 규모(52%)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.79 - 7.71 (m, 2H), 7.48 - 7.45 (m, 2H), 7.43 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.08 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.87 (dd, $J = 8.5, 2.1$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.36 (s, 9H).

[0563] 3-브로모-6-메톡시-2-(5-메틸티오펜-2-일)벤조푸란(126)의 합성: (126)을 프로토콜 F4에 따라 12.8 mmol 규모(98% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.11 - 8.02 (m, 2H), 7.54 - 7.48 (m, 2H), 7.40 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 2.1$ Hz, 1H), 6.94 (dd, $J = 8.6, 2.1$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.37 (s, 9H).

[0564] S151의 합성: S151을 프로토콜 H3에 따라 0.73 mmol 규모(14% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.16 - 7.03 (m, 10H), 6.77 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 6.65 (dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, 2H), 3.78 (s, 6H), 1.16 (s, 18H).

[0565] 실시예 77: S152의 합성 - 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5-일)-6-메톡시벤조푸란) (하기 반응식 87)



[0566]

[0567]

5-(tert-부틸)-2,2'-비티오펜(114)의 합성: 2,2'-비티오펜(10 g, 60.1 mmol)을 DCM(300 mL)에 용해시키고 2-클로로-2-메틸프로판(7.95 g, 72.2 mmol)을 첨가하였다. 염화알루미늄(8.82 g, 66.2 mmol)을 한번에 첨가하고, 무색 용액은 즉시 녹색/갈색 색상으로 변하였다. 반응 혼합물을 실온에서 30분 동안 교반한 다음, 물(500 mL)에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 수성 부분을 DCM(200 mL)으로 추출하고 조합된 유기물을 염수(2 × 400 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 투명한, 녹색 오일(13.3 g, 99%)을 얻었는데 이것을 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.17 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.10 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1H), (dd, *J* = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.98 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 1.40 (s, 9H).

[0568]

(5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5-일)보론산(115)의 합성: 화염-건조된, 500 mL 둥근 바닥 플라스크에, 5-(tert-부틸)-2,2'-비티오펜(U152-001로부터, 13 g, 58.5 mmol)을 무수 THF(200 mL)에 용해시키고 용액을 -78°C(드라이아이스/아세톤)로 냉각시킨다. n-부틸 리튬(헥산 중의 2.5 M, 25.7 mL, 64.3 mmol)을 10분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하고, 결과되는 녹색 용액을 15분 동안 교반하도록 허용하였다. 붕산 트리메틸(19.6 mL, 175 mmol)을 10분의 기간에 걸쳐 적가로 첨가하고, 결과되는 밝은 노란색 용액을 -78°C에서 2시간 동안 교반한 다음, 실온으로 가온하도록 허용하고 1시간 동안 교반하였다. 반응은 그것을 10% HCl(500 mL)에 주입함으로써 퀀칭되었다. 유기상을 분리하고 수상을 에테르(250 mL)로 추출하였다. 조합된 유기물을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 녹색 고체를 진공 하에서 건조시켜 15 g(96% 수율)을 얻었는데, 이것을 추가 정제 없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0569]

(Z)-5-(tert-부틸)-5'-(2-클로로-1-(3-메톡시페녹시)비닐)-2,2'-비티오펜(116)의 합성: 3-구, 1 L 둥근 바닥 플라스크에, (5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5-일)보론산(10.5 g, 39.4 mmol), (E)-1-((1,2-디클로로비닐)옥시)-3-메톡시벤젠(8.2 g, 37.6 mmol)을, THF(200 mL)에 용해시키고 물(130 mL) 중의 KOH(4.4 g, 79 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물은 용액을 통해 아르곤을 1시간 동안 버블링함으로써 탈산소화되었다. 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0) (2.17 g, 1.9 mmol)을 첨가하고 반응 혼합물을 18시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 혼합물을 물(500 mL)에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 수성 부분을 에테르(250 mL)로 추출하고 조합된 유기물을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO₄ 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 오렌지색 슬러리를 DCM에 재용해시키고 실리카 상에 부착시켰다. 플래시 크로마토그래피(combi-flash, 헥산)는 노란색, 분말 고체(2.97 g, 20%)를 제공하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.20 - 7.15 (m, 1H), 6.97 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 3.8 Hz, 1H), 6.71 (d, *J* = 3.7 Hz, 1H), 6.62 - 6.57 (m, 3H), 6.34 (s, 1H), 3.78 (s, 3H), 1.37 (s, 9H).

[0570]

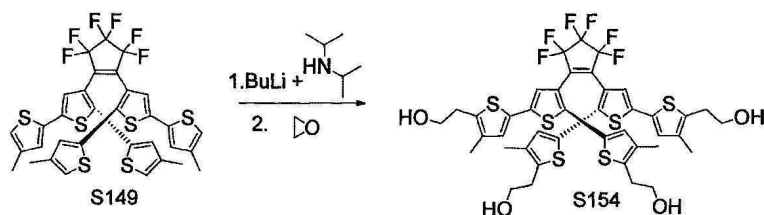
2-(5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5-일)-6-메톡시벤조푸란(117)의 합성: (Z)-5-(tert-부틸)-5'-(2-클로로-1-(3-메톡시페녹시)비닐)-2,2'-비티오펜(2.9 g, 7.16 mmol) 및 DPEphos(0.19 g, 0.36 mmol)를 무수 1,4-디옥산

(40 mL)에 용해시켰다. 탄산세슘(7.0 g, 21.5 mmol) 및 불화세슘(3.3 g, 21.5 mmol)을 첨가하고 반응 혼합물은 그것을 통해 아르곤으로 1시간 동안 버블링함으로써 탈산소화되었다. 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (0.16 g, 0.18 mmol)을 첨가하고 반응 혼합물을 20시간 동안 환류로 가열하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과하고, 물(250 mL)에 주입하고, 잘 혼합하고, 분리하였다. 수성 부분을 에테르(2×200 mL)로 추출하고 조합된 유기물을 물(500 mL)로 세척하고, MgSO_4 위에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거하였다. 결과되는 갈색 고체를 DCM(250 mL)에 재용해시키고 실리카겔 상에 부착하였다. 플래시 크로마토그래피(combi-flash, 헥산)는 노란색, 분말 고체, 1.53 g(58%)을 제공하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.40 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7.29 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.07 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.04 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.86 (dd, $J = 8.5, 2.2$ Hz, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.75 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 1.41 (s, 9H).

[0571] 3-브로모-2-(5'-(tert-부틸)-[2,2'-비티오펜]-5-일)-6-메톡시벤조푸란(118)의 합성: (118)을 프로토콜 F4에 따라 3.4 mmol 규모(85% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ 7.64 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.36 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 7.06 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.01 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 6.93 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, 1H), 6.76 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 1.41 (s, 9H).

[0572] S152의 합성: S152를 프로토콜 H2에 따라 9.9 μmol 규모(0.6% 수율)로 제조하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.20 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 6.80 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.79 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.75 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 6.72 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.64 (dd, $J = 8.8, 2.3$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 1.42 (s, 9H).

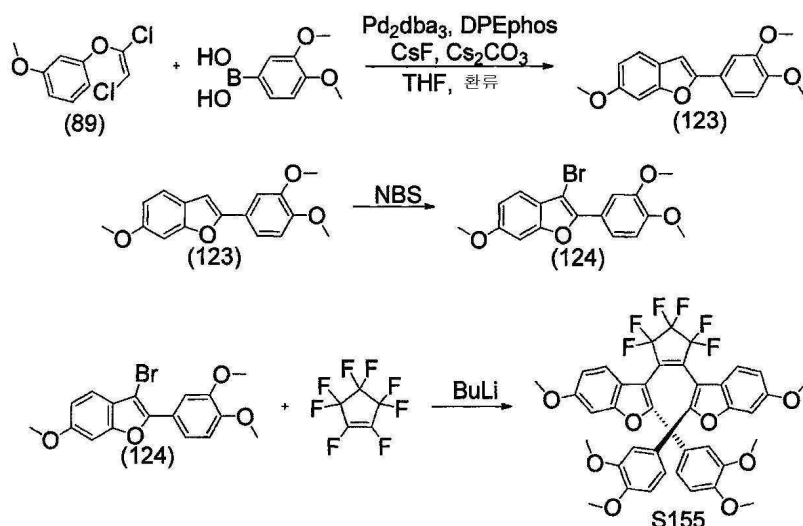
[0573] 실시예 78: S154의 합성 (하기 반응식 88)



[0574]

[0575] S154의 합성: LDA는 0°C에서 BuLi(0.9 mL, 2.25 mmol)를 THF(10 mL) 중 디이소프로필아민(0.25 mL, 2.25 mmol)의 용액에 10분 동안 교반하면서 첨가함으로써 만들어졌다. THF(25 mL) 중의 S149(0.365 g, 0.5 mmol)를 0°C에서 교반하면서 추가 10분 동안 첨가하고 -78°C로 냉각시켰다. 옥시란(0.11 g, 2.5 mmol)을 첨가하고, 실온으로 점진적으로 가온시키면서 2시간 동안 교반하였다. 반응을 물(30 mL) 및 10% HCl 용액으로 퀀칭시켰다. 유기물을 에테르(2×100 mL)로 추출하고, 염수(10 mL)로 세척하고, 감압 하에서 농축시켰다. 미정제 생성물을 헥산/아세트산에틸로 용리하는 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제하여, S154를 얻었다. 수율 50 mg(11%). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 6.81 (s, 1H), 6.42 (s, 1H), 6.39 (s, 1H), 3.87 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 3.55 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.97 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H), 2.70 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.18 (s, 3H), 1.96 (s, 3H), 1.88 (s, 4H).

[0576] 실시예 79: S155의 합성 - 3,3'-(피콜루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(3,4-디메톡시페닐)-6-메톡시벤조푸란) (하기 반응식 89)



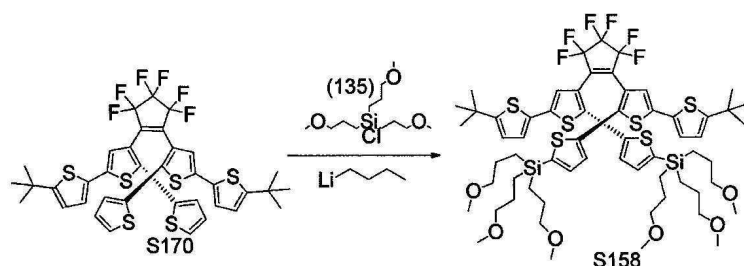
[0577]

[0578] 2-(3,4-디메톡시페닐)-6-메톡시벤조푸란(123)의 합성: (123)을 프로토콜 J에 따라 26.4 mmol 규모(76.0%)로 제조하였다.

[0579] 3-브로모-2-(3,4-디메톡시페닐)-6-메톡시벤조푸란(124)의 합성: (124)를 프로토콜 F4에 따라 24.53 mmol 규모(93%)로 제조하였다.

[0580] S155의 합성: 3-브로모-2-(3,4-디메톡시페닐)-6-메톡시벤조푸란(2 g, 5.51 mmol)을 함유한, 100-mL 둥근 바닥 플라스크에, 무수 *tert*-부틸 메틸 에테르(비: 2, 부피: 40 ml) 및 THF(비: 1.000, 부피: 20.00 ml)의 혼합물을 아세톤/드라이아이스 욕에서 -78℃로 냉각시켰다. 부틸리튬(2.313 ml, 5.78 mmol) 이어서 퍼플루오로시클로펜트-1-엔(0.369 ml, 2.75 mmol)을 천천히 첨가하였다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한 한편, 온도를 서서히 증가시켰다. 반응을 염수의 첨가에 의해 멈추고, 혼합물을 분별 깔때기로 이동하였다. 유기층을 아세트산에틸로 추출하고 무수 황산마그네슘 위에서 건조시켰다. 생성물을 순수한 헥산으로 용리하는 Combi Flash *Rf*를 사용하는 크로마토그래피 컬럼에 의해 정제한 다음, 에탄올로부터 결정화하여 3,3'-(퍼플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(3,4-디메톡시페닐)-6-메톡시벤조푸란) (0.408 g, 0.551 mmol, 20% 수율)을 노란색 고체로서 제공한다. ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 6.98 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.83 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H), 6.71 (dd, *J* = 8.7, 2.2 Hz, 2H), 6.60 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 6.59 (s, 2H), 6.32 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 3.84 (s, 6H), 3.82 (s, 6H), 3.70 (s, 6H).

[0581] 실시예 80: S158의 합성 (하기 반응식 90)

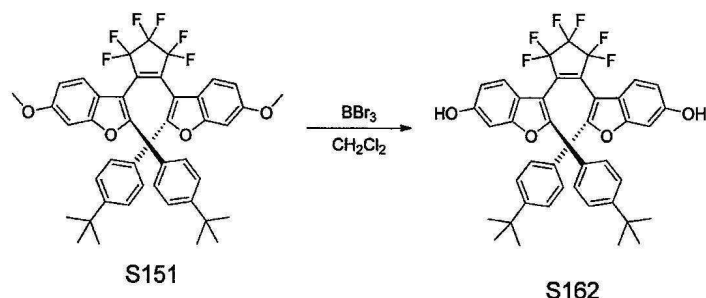


[0582]

[0583] -10 - -15℃에서 THF/에테르(100 mL; 1:1) 중 S170(2 g, 2.56 mmol)의 용액에 *n*-BuLi(2.4 mL, 5.63 mmol)의 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물은 갈색으로 변하고, 15-20분 동안 교반한 후 클로로트리스(3-메톡시프로필)실란(화합물 (135); 1.6 g, 5.66 mmol)을 첨가하였다. 혼합물을 -10 - -15℃에서 1시간 동안 교반하고(TLC) 메탄올(6 mL) 이어서 물(6 mL)에 의해 원청시켰다. 포화된 염화나트륨(30 mL)을 그 다음 첨가하였다. 혼합물을 에테르로 추출하고, 염수로 세척하고, 감압 하에서 농축시켰다. CombiFlash 크로마토그래피(용리액 헥산/아세트산에틸; 40%로 구배)는 S158의 1.7 g(1.335 mmol; 52% 수율)을 제공하였다. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 6.91 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.72 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 6.69 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.30 (s, 2H), 3.33 - 3.29 (m, 30H), 1.63 - 1.53 (m, 12H), 1.41 (s, 18H), 0.77 - 0.69 (m,

12H).

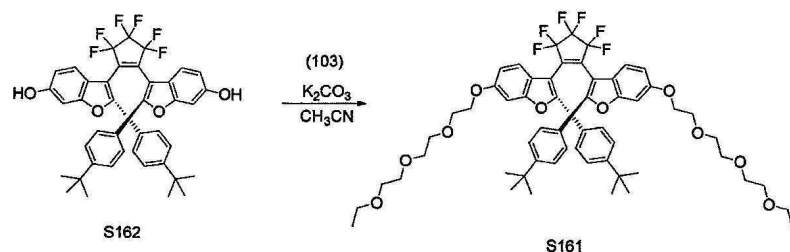
[0584] **실시예 81: S162의 합성** - 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)벤조푸란-6-올) (하기 반응식 91)



[0585]

[0586] **S162의 합성:** 실온에서 무수 디클로로메탄(비: 1, 부피: 50 ml) 중 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)벤조푸란-6-메톡시벤조푸란) (1 g, 1.365 mmol)의 용액을 함유한 1-구 둥근 바닥 플라스크에 트리브로모보란(1.8 ml, 18.68 mmol)을 적가로 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 환류에서 교반하였다. 2시간 후 TLC는 모든 출발 재료가 소비된 것을 나타냈다. 반응을 메탄올로 쿼칭시켰다(격렬한 반응). 미정제물을 10% HCl의 수용액으로 세척하고, DCM으로 추출한 다음, 무수 황산마그네슘 위에서 건조시켰다. 얻어진 고체를 실리카겔 상에 부착하고 순수한 DCM으로 용리하는 CombiFlash Rf를 사용하는 크로마토그래피 컬럼에 의해 정제하여 생성물 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)벤조푸란-6-올) (0.96 g, 1.362 mmol, 100% 수율)을 플로피(fluffy) 노란색 고체로서 얻었다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.1 (AB, $J = 8.4$ Hz, 8H), 7.06 (m, 2H), 6.73 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.54 (dd, $J = 8.6, 2.2$ Hz, 2H), 4.77 (s, 2H), 1.18 (s, 18H).

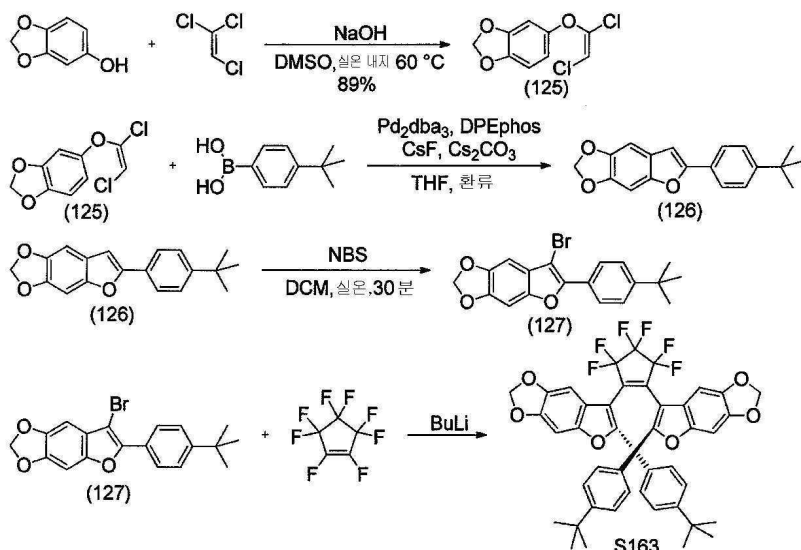
[0587] **실시예 82: S161의 합성** - 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)벤조푸란-6-(2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에톡시)벤조푸란) (하기 반응식 92)



[0588]

[0589] **S161의 합성:** 1-구 둥근 바닥 플라스크에, 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)벤조푸란-6-올) (0.9 g, 1.277 mmol)을 실온에서 아르곤 하에서 아세토니트릴(비: 1, 부피: 50 ml)에 용해시킨 다음, 탄산칼륨(0.706 g, 5.11 mmol)을 첨가하였다. 결과되는 현탁액에 무수 아세토니트릴 중 2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에틸 4-메틸벤젠설포네이트(103) (1.061 g, 3.19 mmol)의 용액을 한번에 첨가하고 혼합물을 환류에서 밤새도록 교반하였다. 반응 혼합물은 실온으로 냉각시키도록 허용하고, 물을 함유한 분별 깔때기에 주입하였다. 유기층을 아세트산에틸로 추출하고 황산마그네슘 위에서 건조시켰다. 여과액을 농축시켜 미정제 생성물을 빨간색/갈색 오일로서 얻었다. 미정제물을 용액으로서 크로마토그래피 컬럼에 로딩하고 CombiFlash Rf(헥산 중의 10% 아세트산에틸로 시작하여 헥산 중의 40% 아세트산에틸이 될 때까지)를 사용하여 정제하여 생성물 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)벤조푸란-6-(2-(2-(2-에톡시에톡시)에톡시)에톡시)벤조푸란) (1.2 g, 1.171 mmol, 92% 수율)을 진한 빨간색 오일(어두운 상태)로서 제공하였다. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.12 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.07 (m, 6H), 6.78 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.66 (dd, $J = 8.8, 2.2$ Hz, 2H), 4.08 (t, $J = 4.68$ Hz, 4H), 3.85 (t, $J = 5.20$ Hz, 4H), 3.74 (m, 4H), 3.72 - 3.63 (m, 8H), 3.60 (m, 4H), 3.53 (q, $J = 7.0$ Hz, 4H), 1.21 (t, $J = 7.0$ Hz, 6H), 1.16 (s, 18H).

[0590] **실시예 83: S163의 합성** - 7,7'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(6-(4-(tert-부틸)페닐)-[1,3]디옥솔로[4,5-f]벤조푸란) (하기 반응식 93)



[0591]

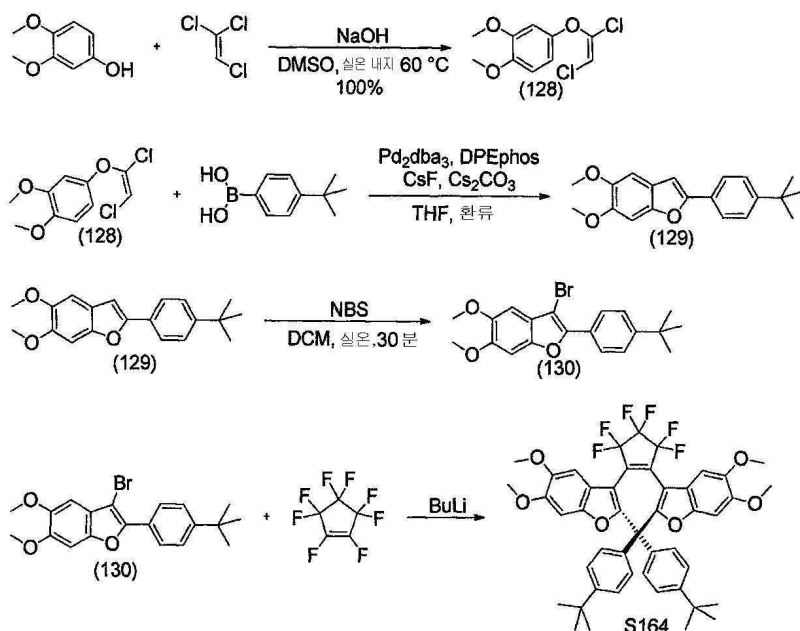
[0592] (E)-5-((1,2-디클로로비닐)옥시)벤조[d][1,3]디옥솔(125)의 합성: (125)를 프로토콜 I에 따라 644 mmol 규모 (89%)로 제조하였다.

[0593] 6-(4-(tert-부틸)페닐)-[1,3]디옥솔로[4,5-f]벤조푸란(126)의 합성: (126)을 프로토콜 J에 따라 43.1 mmol 규모(68.2%)로 제조하였다. (126)을 2가지 이성질체의 혼합물(H NMR 스펙트럼에 따라 41:59 비의 생성물:부산물)로서 얻었다.

[0594] 7-브로모-6-(4-(tert-부틸)페닐)-[1,3]디옥솔로[4,5-f]벤조푸란(127)의 합성: (127)을 프로토콜 F1에 따라 38.59 mmol 규모(84.0%)로 제조하였다. (127)을 2가지 이성질체의 혼합물(H NMR 스펙트럼에 따라 42:58 비)로서 얻었다. 2가지 이성질체를 다중 크로마토그래피 컬럼에 의해 분리하였다. 전체적으로, 이것은: 8-브로모-7-(4-(tert-부틸)페닐)-[1,3]디옥솔로[4,5-e]벤조푸란(8.4 g, 22.51 mmol, 49.0% 수율) 및 7-브로모-6-(4-(tert-부틸)페닐)-[1,3]디옥솔로[4,5-f]벤조푸란(6.0 g, 16.08 mmol, 35.0% 수율)을 얻었다.

[0595] S163의 합성: S163을 프로토콜 H3에 따라 2.01 mmol 규모(25.0%)로 제조하였다. 부산물(131)이 또한 발생되었다 (구조에 대한 반응식 95 참조). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.14 - 7.09 (A₂, 8H), 6.73 (s, 2H), 6.62 (s, 2H), 5.93 (s, 4H), 1.20 (s, 18H).

[0596] 실시예 84: S164의 합성 - 3,3'-(피플루오로시클로펜트-1-엔-1,2-디일)비스(2-(4-(tert-부틸)페닐)-5,6-디메톡시벤조푸란) (하기 반응식 94)



[0597]

[0598] (E)-4-((1,2-디클로로비닐)옥시)-1,2-디메톡시벤젠(128)의 합성: (128)을 프로토콜 I에 따라 162 mmol 규모 (100%)로 제조하였다.

[0599] 2-(4-(tert-부틸)페닐)-5,6-디메톡시벤조푸란(129)의 합성: (129)를 프로토콜 J에 따라 19.33 mmol 규모 (40.1%)로 제조하였다.

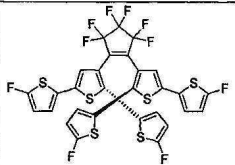
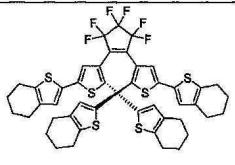
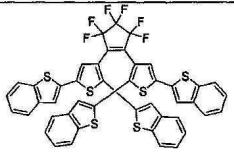
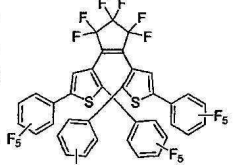
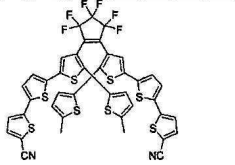
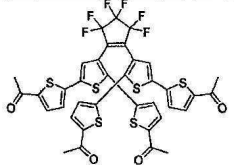
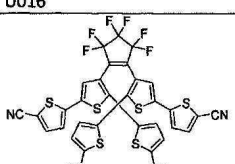
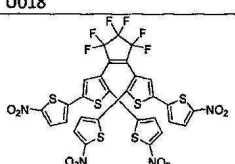
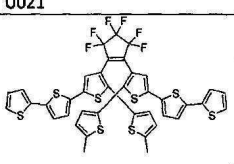
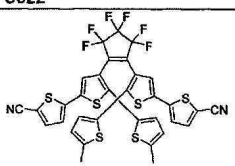
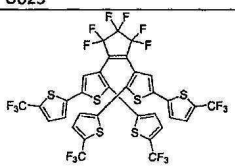
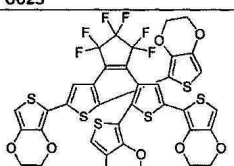
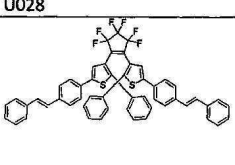
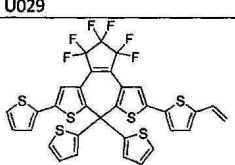
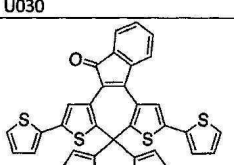
[0600] 3-브로모-2-(4-(tert-부틸)페닐)-5,6-디메톡시벤조푸란(130)의 합성: (130)을 프로토콜 F2에 따라 19.27 mmol 규모(100%)로 제조하였다.

[0601] S164의 합성: S164를 프로토콜 H3에 따라 2.65 mmol 규모(27.5%)로 제조하였다. 부산물(139)이 또한 발생되었다 (구조에 대한 반응식 96 참조). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.13 - 7.05 (A₂, 8H), 6.81 (s, 2H), 6.75 (s, 2H), 3.86 (s, 6H), 3.76 (s, 6H), 1.12 (s, 18H).

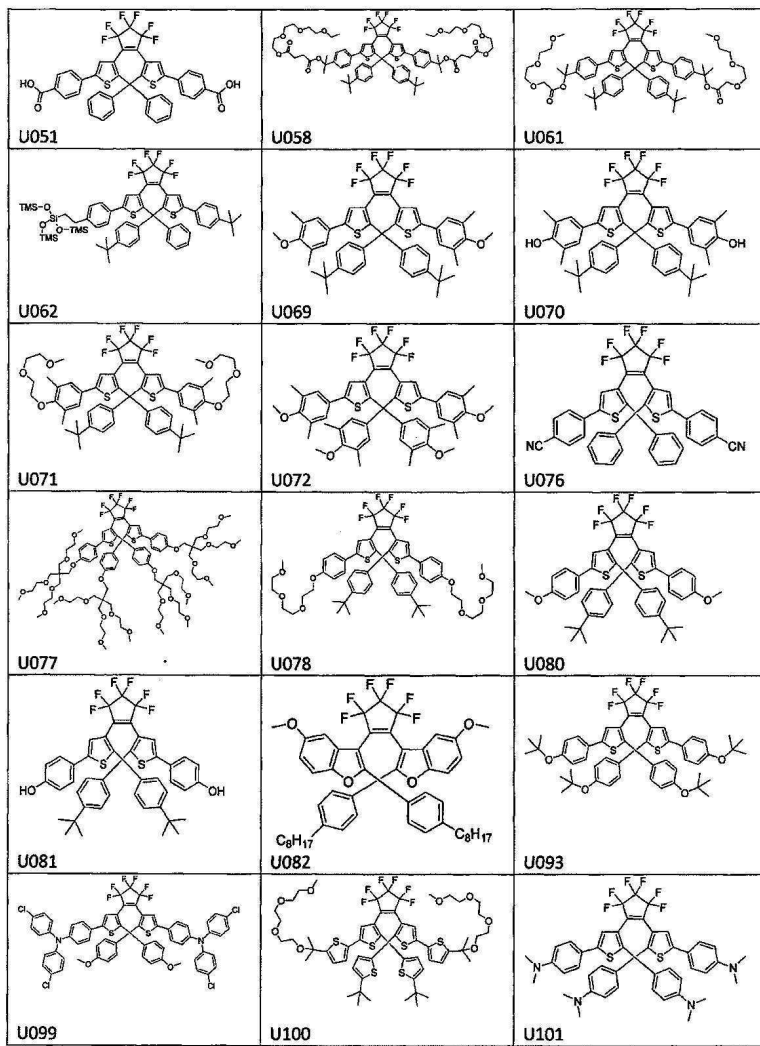
[0602] 실시예 85: 다른 화합물

[0603] 식 I-X에 따른 다른 화합물을 표 8에 예시한다.

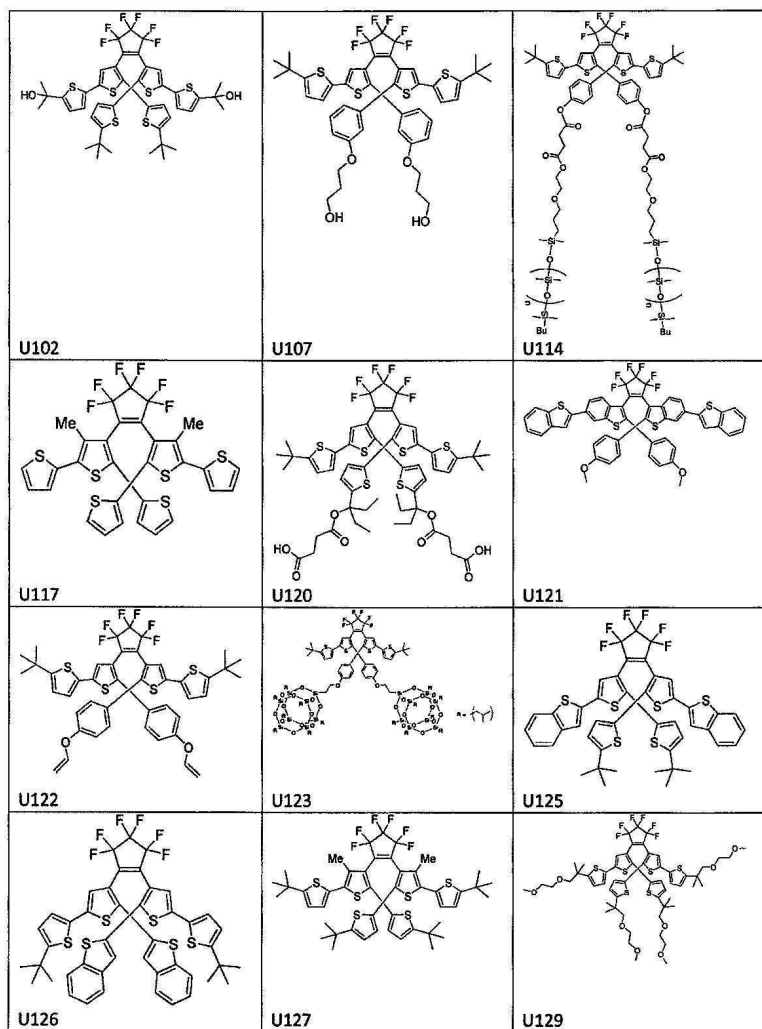
표 8

 U008	 U009	 U010
 U016	 U018	 U021
 U022	 U023	 U025
 U028	 U029	 U030
 U031	 U041	 U045

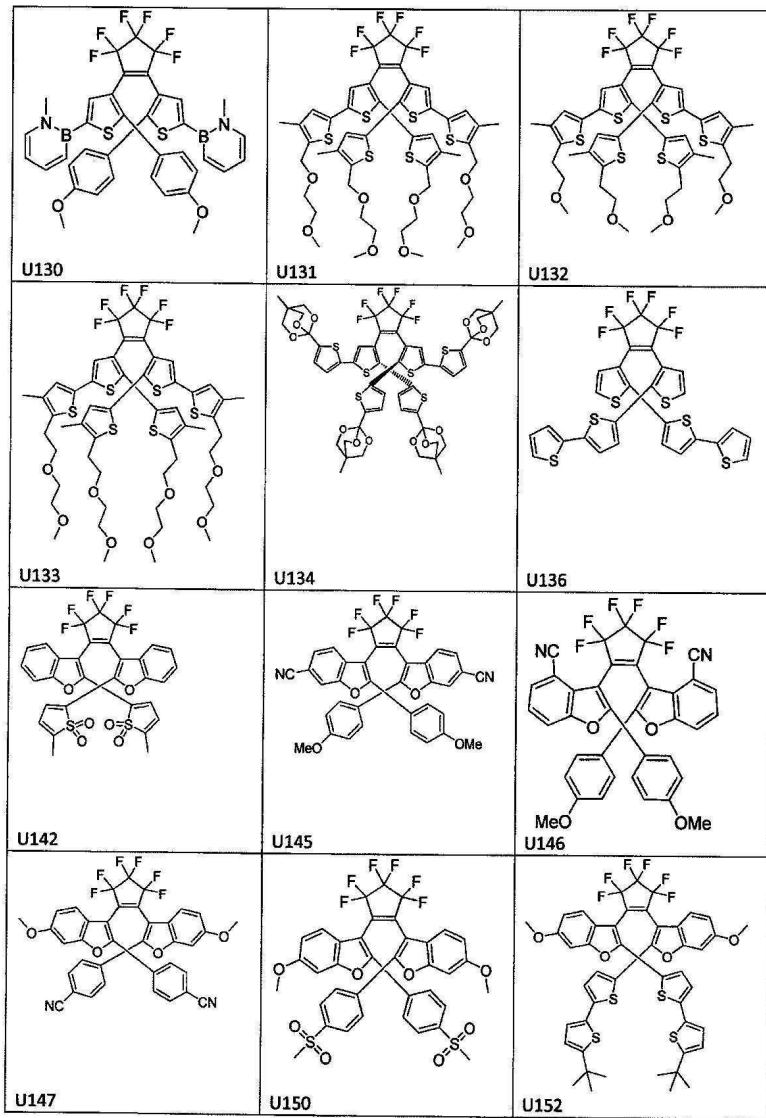
[0604]



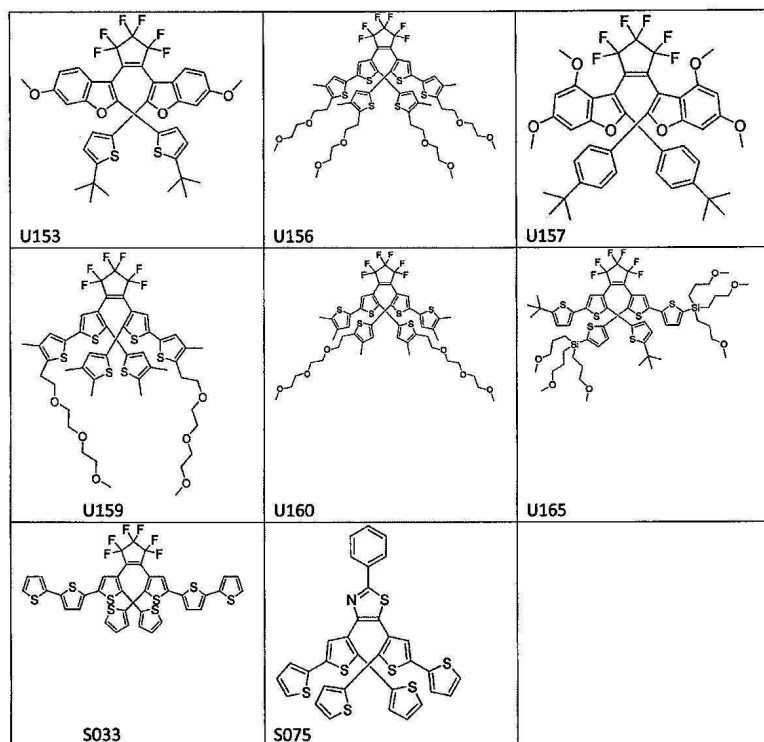
[0605]



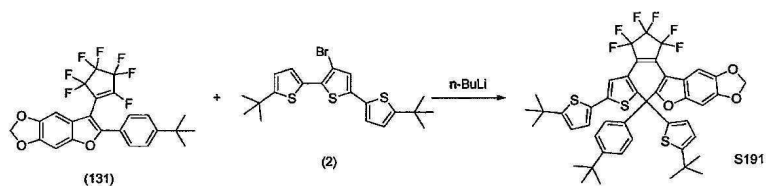
[0606]



[0607]

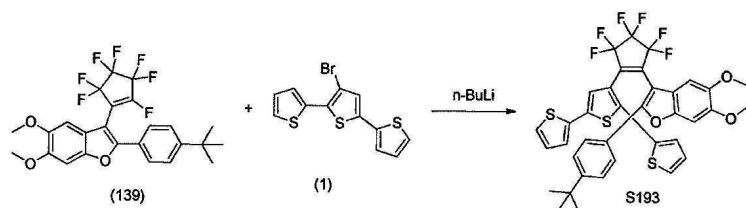


실시예 86: S191의 합성 (하기 반응식 95)



무수 디에틸 에테르(15 mL) 중 (2) (0.67 g; 1.53 mmol)의 용액을 -78°C 로 냉각시켰다. n-부틸 리튬(0.67 mL; 1.66 mmol; 헥산 중의 2.5 M)을 첨가하였다. 혼합물을 이 온도에서 10분 동안 교반하였다. (139) (0.62 g; 1.28 mmol)의 용액을 에테르(10 mL) 중의 용액으로서 5분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 10분 동안 교반하고 밤새도록 교반하면서 실온으로 가온하도록 허용하였다. 반응을 10% 수성 HCl(5 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시키고, 유기 분획을 분리하고, 생성물을 예비 TLC를 사용하여 분리시켰다(수율: 0.14 g).

실시예 87: S193의 합성 (하기 반응식 96)



무수 디에틸 에테르(15 mL) 중 (1) (0.82 g; 2.5 mmol)의 용액을 -78°C 로 냉각시켰다. n-부틸 리튬(1.05 mL; 2.63 mmol; 헥산 중의 2.5 M)을 첨가하였다. 혼합물을 10분 동안 교반하고, 에테르(10 mL) 중 (139) (0.628 g; 1.25 mmol)의 용액을 5분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 15분 동안 교반하고 10% HCl(5 mL)의 첨가에 의해 퀀칭시켰다. 생성물을 컬럼 정제에 의해 얻었다. 수율 0.44 g (48.2%).

실시예 88: PSS 및 광 조성물

광원 타입의 함수로서 PSS의 차이를 조사하였다. 광원은 태양 직사광(창문 유리를 통해 여과됨) 및 내부 조명을 포함하였다. 광원의 방사조도(irradiance) 정보 및 스펙트럼 프로파일을 각각 표 9 및 도 2에 제공한다. 6개의 화합물(트리글라이머 중의 S096, S094, S079, S044, S042 및 S035의 2×10^{-4} M 용액)을 조사하고 태양광과 내부

조명 조건 사이에서 어두워지는 능력의 최대 차이를 기초로 하여 성능을 비교하였다. 어두워지는 능력은 발색단의 고리-달린 이성질체에 대한 가시광선 광 스펙트럼에서 λ_{\max} 에서의 흡광도에 의해 표시된다.

표 9

조명 조건 및 강도의 설명

조건	하루의 추정 시간	온도(℃)	전체 스펙트럼 광 강도 (W/m ²)
광평형 상태 (도 3)			
A - 내부 조명만 ¹	17:15	22.2	29
B - 태양광 + 내부 조명 ²	16:20	24.6	73
C - 태양광 ³	15:05	24.7	114
광평형 상태에 도달하기 위한 시간 (도 4)			
A - 내부 조명만 ¹	12:45	24.1	29
B - 태양광 + 내부 조명 ²	12:03	23.6	40-43
C - 태양광 ³	12:14	22.4	32-70

¹ 샘플은 모든 창문 셔터가 태양광을 차단하기 위해 단단히 폐쇄된 실험실에서 할로겐 전구(Philips Master Line 75 Watt Flood)로부터의 광으로 조사되었다.

² 샘플은 상기 기술된 같은 실험실에서 조사되었지만 셔터는 태양광이 실험실에 들어오도록 허용하도록 개방되었다. 샘플과 창문 사이의 거리는 300cm였다.

³ 샘플은 상기 기술된 같은 실험실에서 조사되었지만 셔터는 태양광이 실험실에 들어오도록 허용하도록 개방되었다. 샘플과 창문 사이의 거리는 20cm였다.

샘플은 창문으로부터 20cm 거리에서 태양광으로 먼저 조사되었는데, 이것은 샘플의 가장 어두운 착색을 가져왔다. 샘플을 그 다음 창문으로부터 이동시켜(창문으로부터 300cm, 내부 조명을 켜) 태양광 성분을 감소시킴으로써 광 조성물을 변경하였다. 이것은 도 3에 나타난 가시광선-광 유도된 광변색(샘플은 광원으로부터 보호될 때 주위 온도에서 열적으로 안정하고 몇 시간의 기간에 걸쳐 착색이 변하지 않아야 함)으로 인하여 샘플의 퇴색을 가져왔다. 마지막으로, 샘플을 태양광 조건 하에서 가장 어두운 상태로 다시 조사한(창문으로부터 20cm) 다음 내부 조명 조건만 받고(태양광을 블라인드로 차단함), 샘플을 도 3에 나타난 이들 조명 조건에 특이적인 더 낮은 PSS로 퇴색시키도록 허용한다.

화합물 S094 및 S042는 광원의 변동에 반응하여 착색의 정도에서 가장 큰 변화를 나타낸다. 샘플의 어두워지는 시간은 1분 미만인 한편, 샘플의 광퇴색 시간은 20분만큼 높은 범위에 있었다. 도 4는 S094를 위한 태양광+내부 조명, 및 내부 조명 단독에 대한 시간 및 흡광도를 나타낸다. 이 실험은 광의 조성물에 대하여 선택된 화합물의 PSS에서 상이한 '민감성' 및 효과를 예시한다(태양광은 UV 성분을 가지는데, 이것은 도 2에 예시된, 내부 조명이 부재임).

다른 구체예

본 명세서에 논의된 어떤 구체예는 어떤 다른 구체예, 방법, 조성물 또는 양태에 대해 시행되거나 또는 조합되며 그 역도 성립할 수 있다는 것으로 생각된다. 도면은 달리 표시되어 있지 않는 한 스케일로 도시되지 않는다.

본 발명은 하나 또는 그 이상의 구체예에 대하여 기술되었다. 그러나, 수많은 변동 및 변형은 청구범위에 한정된 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 행해질 수 있다는 것이 당업자에게 분명할 것이다. 그러므로, 본 발명의 여러 가지 구체예가 본원에 개시되지만, 많은 개조 및 변형은 당업자의 공통의 일반적인 지식에 따라 본 발명의 범위 내에서 행해질 수 있다. 이러한 변형은 같은 결과가 실질적으로 같은 방식으로 달성되기 위해 본 발명의

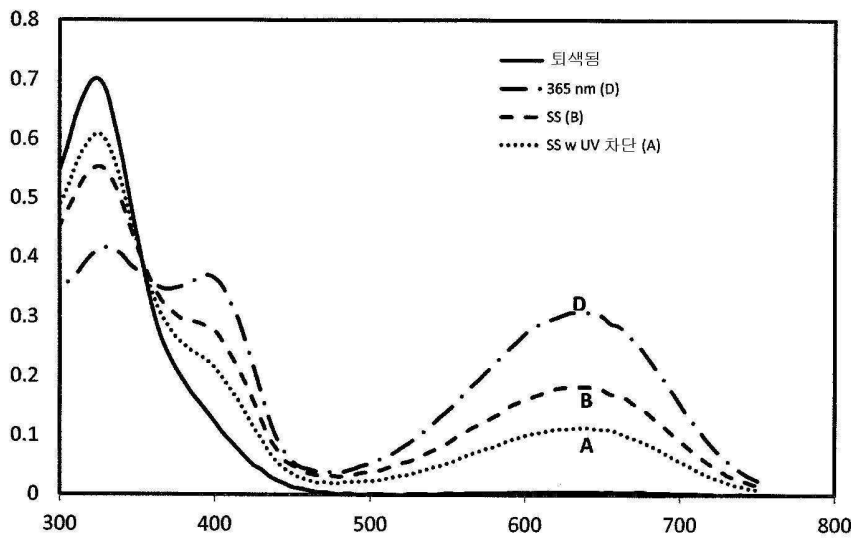
어떤 양태를 위한 공지된 등가물의 치환을 포함한다. 수치 범위는 범위를 한정하는 숫자들을 포함한다. 본 명세서에서, 단어 "포함하는"은 개방형 용어로서 사용되고, 실질적으로 문구 "포함하나 이에 제한되지 않는"과 같고, 단어 "포함한다"는 해당 의미를 가진다. 본원에 사용된, 단일 형태 "하나", "하나의" 및 "그"는 달리 본문에 명확하게 지시되지 않는 한 복수형 지시대상을 포함한다. 본원에 참고문헌의 인용은 이러한 참고문헌이 본 발명에 대한 종래 기술인 용인으로서, 또는 참고문헌의 내용 또는 날짜에 대한 어떤 용인으로서도 편성되지 않을 것이다. 모든 간행물은 각 개별 간행물이 본원에 참고문헌으로 포함되는 것으로 구체적으로 및 개별적으로 표시된 것처럼 그리고 본원에 전체로 제시된 것처럼 본원에 참고문헌으로 포함된다. 본 발명은 실질적으로 상기 기술된 모든 구체에 및 변동을 포함하고 실시예 및 도면을 참조한다.

[0626]

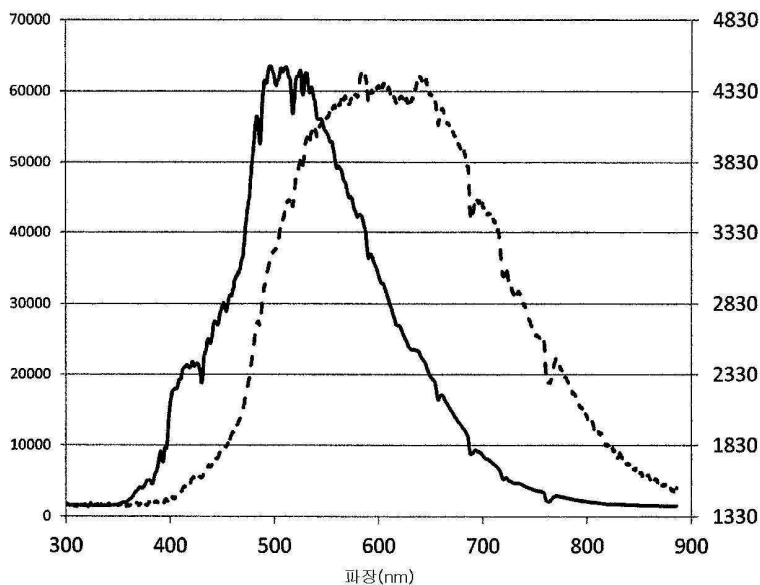
달리 한정되지 않는 한, 본원에 사용된 모든 기술적 및 화학적 용어는 본 발명이 속한 당업자에 의해 흔히 이해되는 같은 의미를 가진다. 본 섹션에 제시된 정의가 본원에 참고문헌으로 포함된 문헌에 제시된 정의와 반대이거나 또는 달리 불일치하면, 본원에 제시된 정의는 본원에 참고문헌으로 포함된 정의에 우세한다.

도면

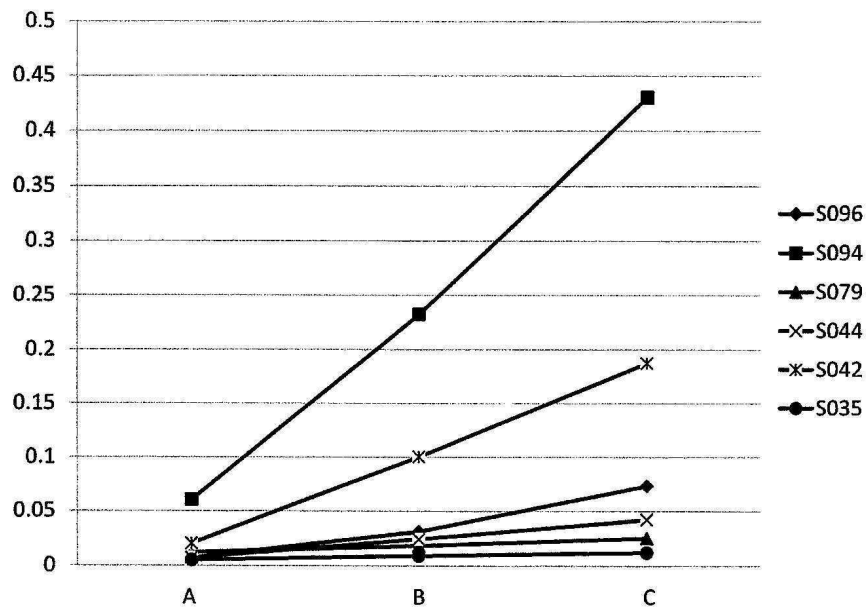
도면1



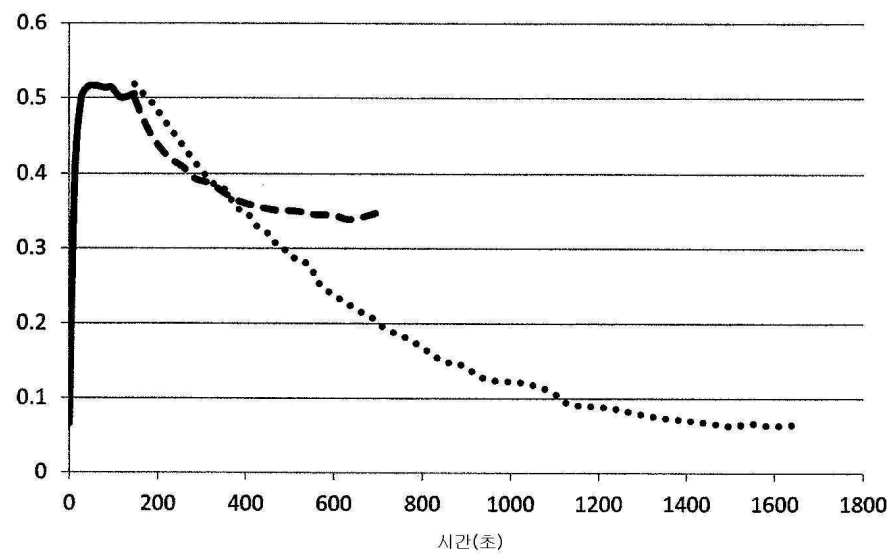
도면2



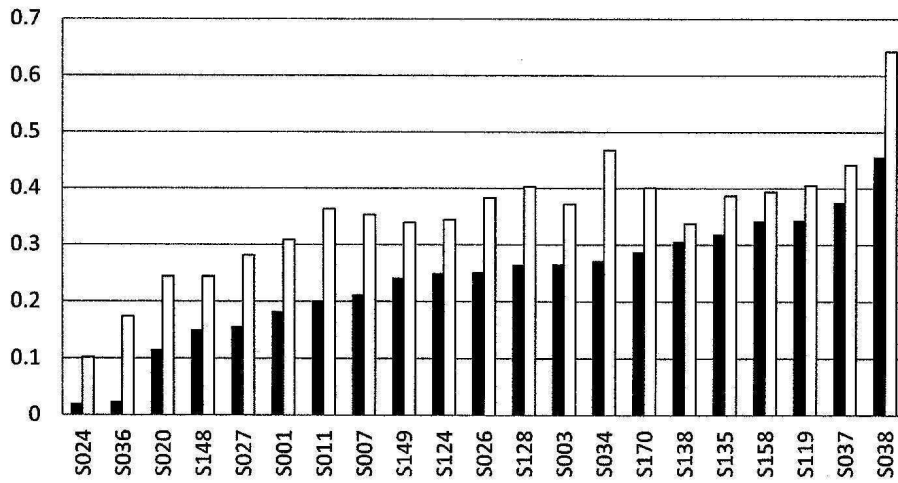
도면3



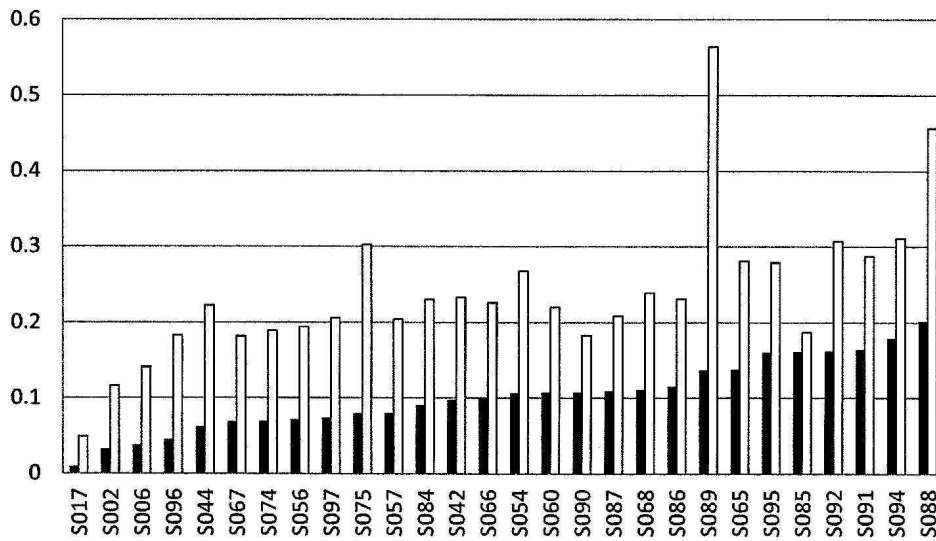
도면4



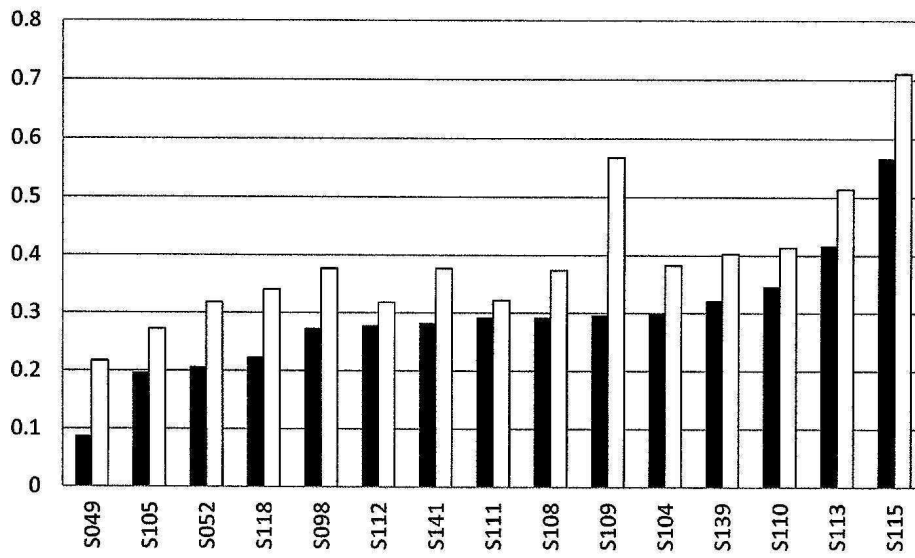
도면5



도면6



도면7



도면8

