



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년10월30일
(11) 등록번호 10-1195916
(24) 등록일자 2012년10월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 19/32 (2006.01) C09K 19/34 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0124795
(22) 출원일자 2010년12월08일
심사청구일자 2010년12월08일
(65) 공개번호 10-2012-0063704
(43) 공개일자 2012년06월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR101043634 B1
KR1020060034692 A
JP2007119415 A

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김진수
대전광역시 유성구 오룡1길 39 (탑립동)
이미혜
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 엑스포A 207동
304호 (전민동)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

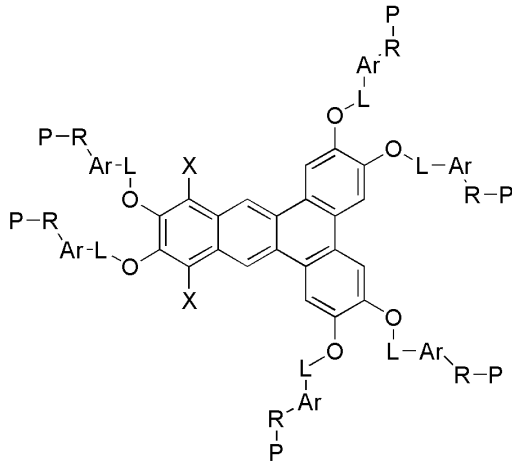
심사관 : 정두한

(54) 발명의 명칭 광학 이방성을 갖는 중합성 액정 화합물

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 상기 신규 중합성 액정 화합물은 투명하고 광학 이방성을 가지므로 광학 보상 필름과 같은 광학 이방성 필름으로 유용하게 사용될 수 있다:

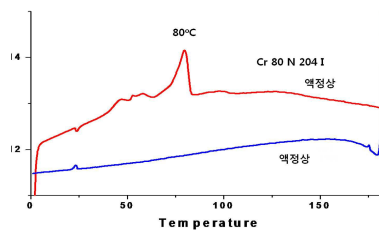
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

X, L, Ar, R 및 P는 본 명세서에서 기재한 바와 같다.)

대표도 - 도1



(72) 발명자

가재원

대전광역시 유성구 대덕대로 549, 8동 103호 (도룡동, 공동관리아파트)

박지민

대전광역시 유성구 유성대로730번길 17-6 (장대동)

이계형

대전광역시 유성구 어은로 57, 한빛A 119동 1104호 (어은동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 K00013494_15107

부처명 지식경제부

연구사업명 부품소재기술개발사업

연구과제명 메조페이즈 화합물의 분자설계 및 필름 특성 제어 기술(4차)

주관기관 한국화학연구원

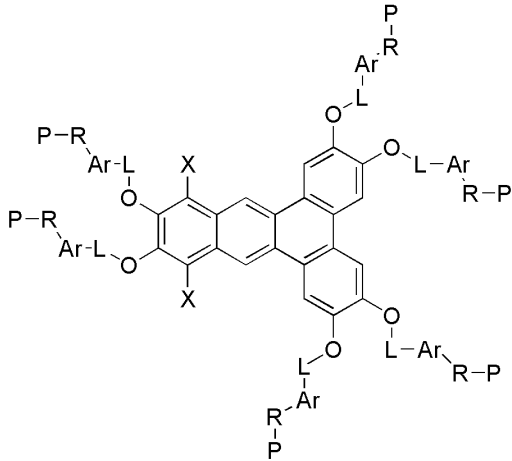
연구기간 2010.06.01 ~ 2011.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물:

[화학식 1]



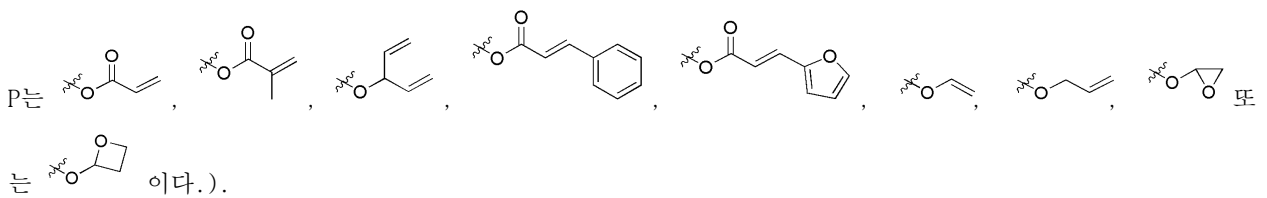
(상기 화학식 1에서,

X는 독립적으로 수소 및 C₁~C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 중에서 선택될 수 있고, 여기서 상기 알킬기 중 1 이상의 -CH₂-는 O, S, -(C=O)-, CF₂로 치환될 수 있고;

L은 -(C=O)-, -(C=O)-O-, -(C=O)-CH=CH-, -(C=O)-C≡C-, 또는 -(C=O)-NR¹-, 여기서, R¹은 수소 또는 C₁~C₅의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고;

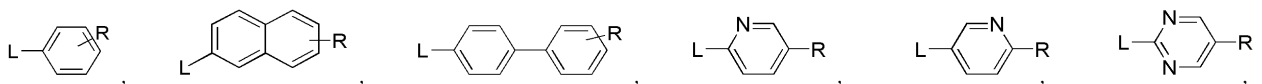
Ar은 C₆~C₁₂의 모노아릴기 또는 바이아릴기; 또는 N, O 또는 S를 포함하는 C₅~C₁₀의 헤테로아릴기이고;

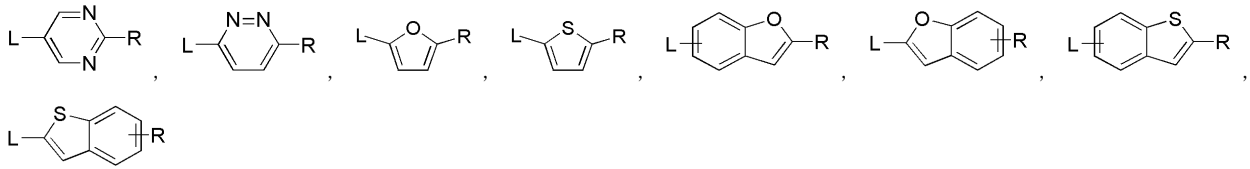
R은 독립적으로 수소 및 C₁~C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 중에서 선택될 수 있고, 여기서 상기 알킬기 중 1 이상의 -CH₂-는 O, S, -(C=O)-, CF₂로 치환될 수 있고;



청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 L, Ar 및 R은 Ar에 해당하는 C₆~C₁₂의 모노아릴기 또는 바이아릴기; 또는 N, O 또는 S를 포함하는 C₅~C₁₀의 헤테로아릴기가 L 및 R에 직접 연결되는 L-Ar-R의 연결 구조를 가지며, 상기 L-Ar-R은 하기 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물:



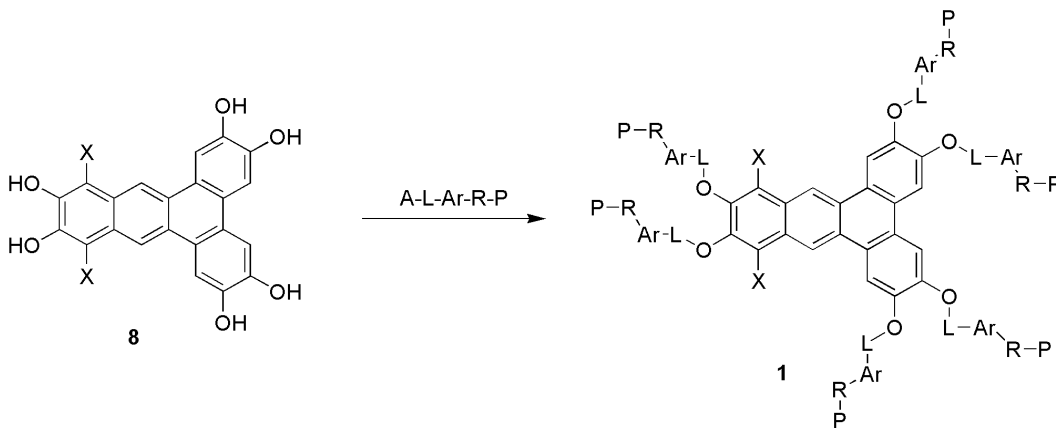


청구항 3

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

출발물질인 화학식 8의 화합물을 A-L-Ar-R-P와 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 제 1항의 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

X, L, Ar, R 및 P는 제 1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

A는 하이드록시기(OH), 클로로기(Cl), 메탄술폰닐옥시기(CH₃SO₃) 및 파라톨루엔술폰닐옥시기(p-CH₃-Ph-SO₃)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 이탈기이다).

청구항 4

하기 반응식 2에 나타난 바와 같이,

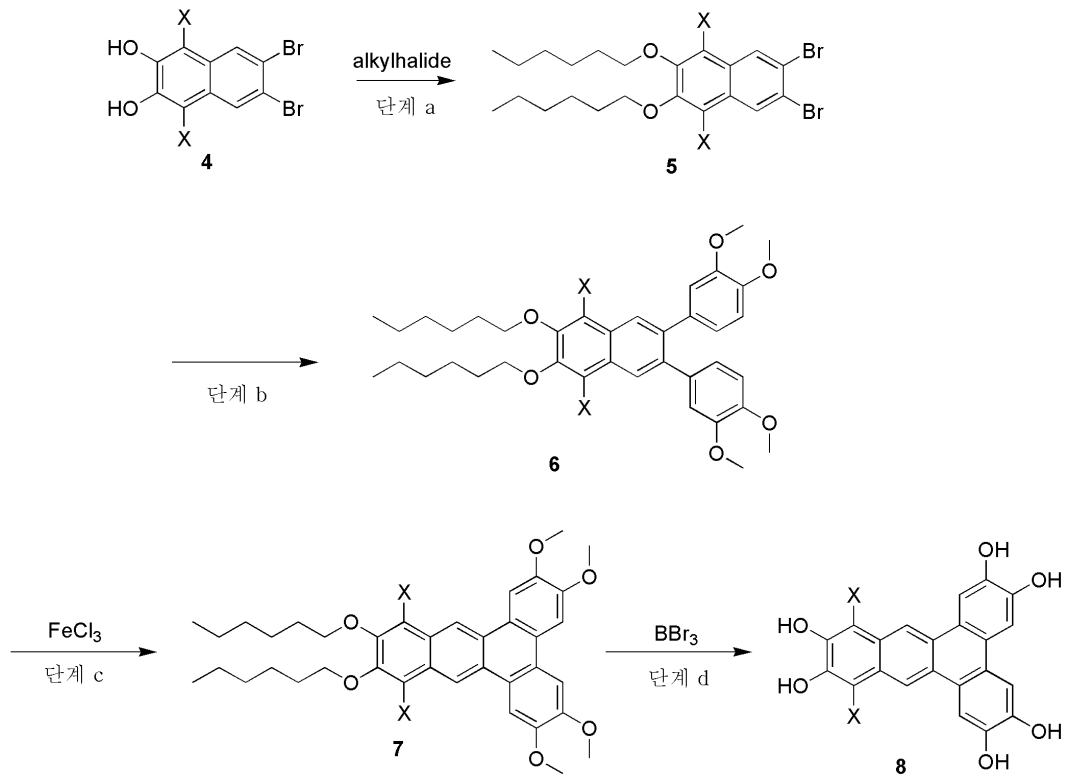
화학식 4의 화합물을 아이오도헥산과 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계(단계 a);

상기 단계 a에서 제조된 화학식 5의 화합물을 페닐 보론산 화합물과 스즈키(Suzuki) 커플링반응시켜 화학식 6의 화합물을 제조하는 단계(단계 b);

상기 단계 b에서 제조된 화학식 6의 화합물을 FeCl₃와 반응시켜 분자내 산화커플링반응으로 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계(단계 c); 및

상기 단계 c에서 제조된 화학식 7의 화합물을 BBr₃와 반응시켜 화학식 8의 화합물을 제조하는 단계(단계 d)를 포함하는 제 3항의 출발물질인 화학식 8의 화합물의 제조방법:

[반응식 2]

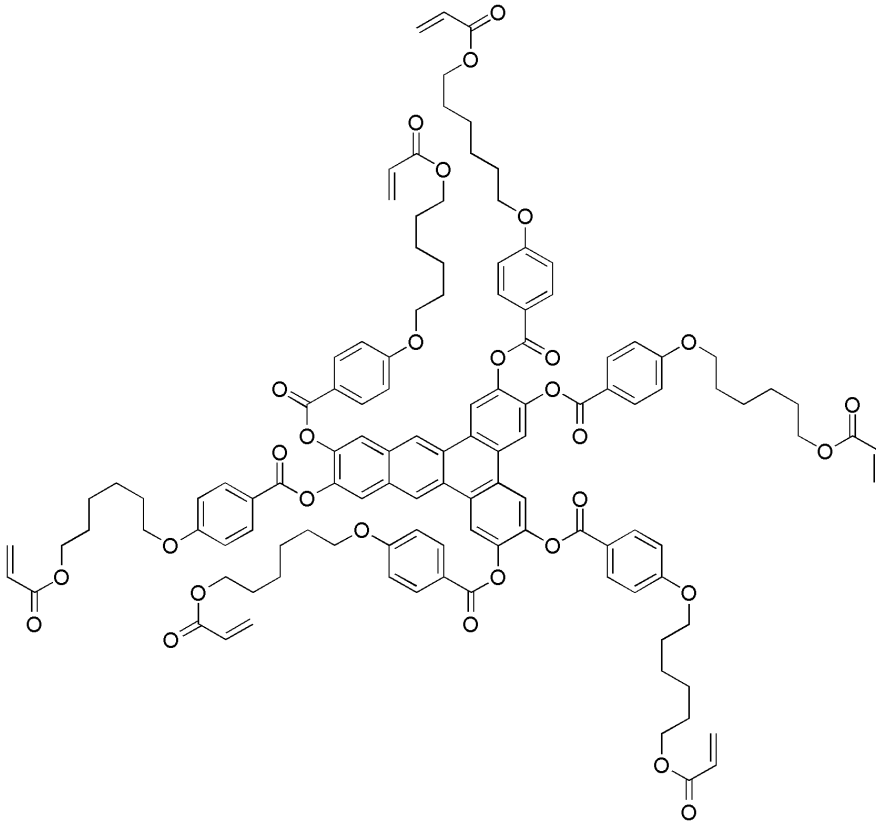


(상기 반응식 2에서,
X는 제 1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같다.).

청구항 5

하기 화학식 1a로 표시되는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물:

[화학식 1a]

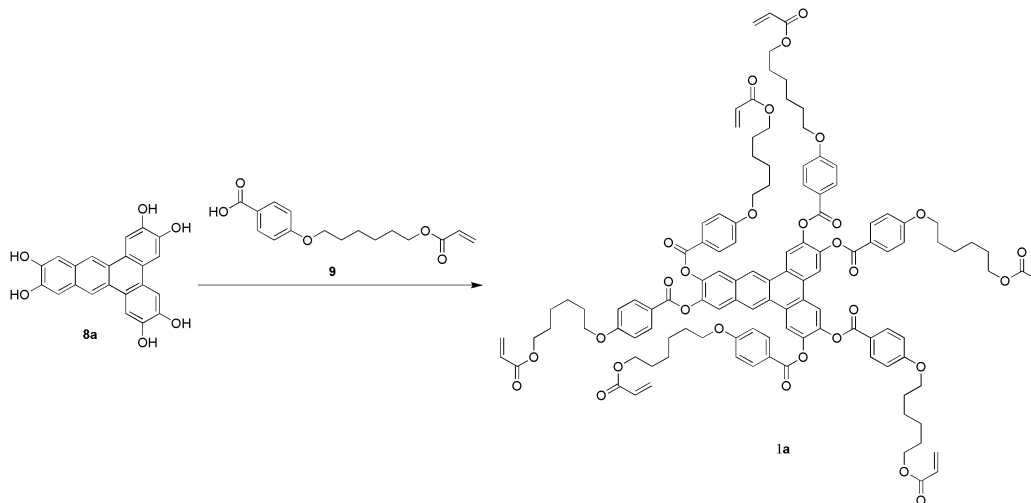


청구항 6

하기 반응식 3에 나타난 바와 같이,

출발물질인 화학식 8a의 화합물을 화학식 9의 화합물과 반응시켜 화학식 1a의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 제 5항의 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법:

[반응식 3]



청구항 7

하기 반응식 4에 나타난 바와 같이,

화학식 2의 2,3-디하이드록시나프탈렌을 브로민과 반응시켜 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조된 화학식 3의 화합물을 틴클로라이드(tin chloride)와 반응시켜 화학식 4a의 화합물을 제조하는 단계(단계 2);

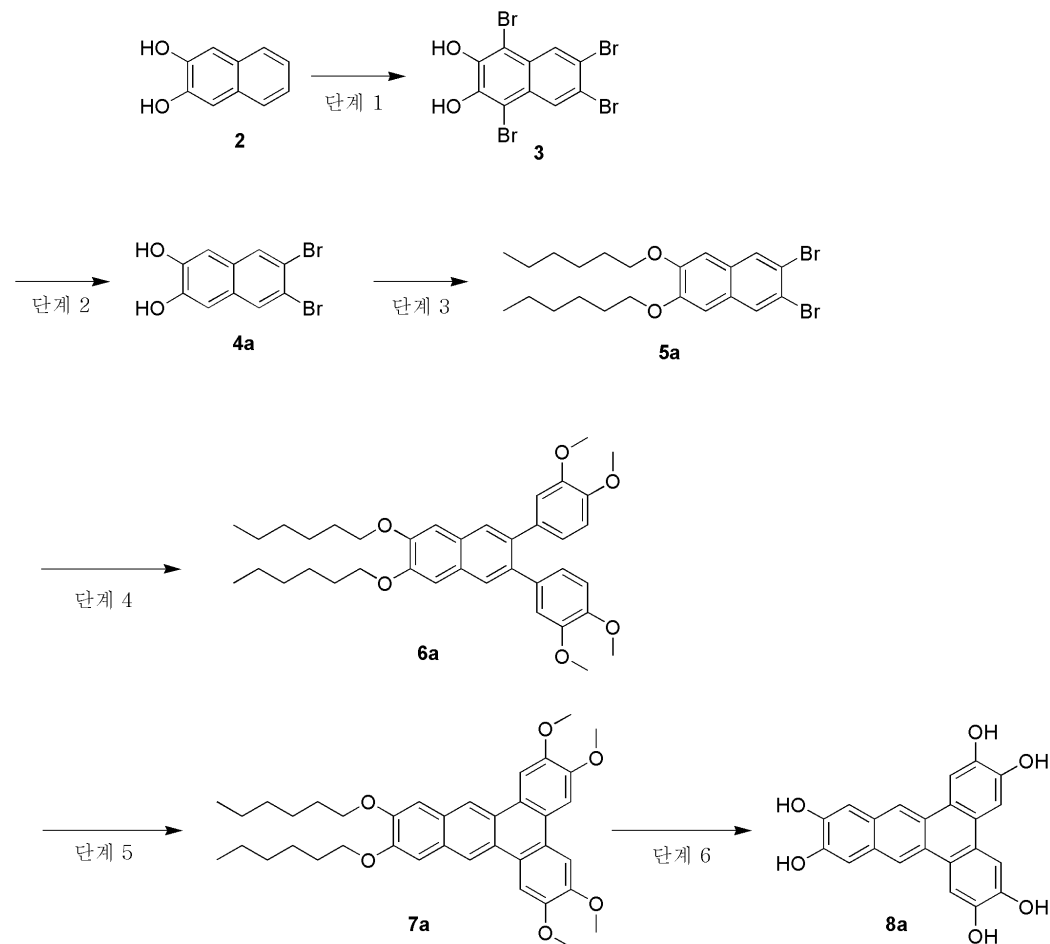
상기 단계 2에서 제조된 화학식 4a의 화합물을 아이오도헥산과 반응시켜 화학식 5a의 화합물을 제조하는 단계(단계 3);

상기 단계 3에서 제조된 화학식 5a의 화합물을 페닐 보론산 화합물과 스즈키(Suzuki) 커플링반응시켜 화학식 6a의 화합물을 제조하는 단계(단계 4);

상기 단계 4에서 제조된 화학식 6a의 화합물을 FeCl₃와 반응시켜 분자내 산화커플링반응으로 화학식 7a의 화합물을 제조하는 단계(단계 5); 및

상기 단계 5에서 제조된 화학식 7a의 화합물을 BBr₃와 반응시켜 화학식 8a의 화합물을 제조하는 단계(단계 6)를 포함하는 제 5항의 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법:

[반응식 4]



청구항 8

제 1항의 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 포함하는 고분자 필름.

청구항 9

제 8항의 고분자 필름을 이용한 광학 이방성 필름.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 광학 이방성을 갖는 중합성 액정 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 워드프로세서나 노트북, PC 용 모니터 등의 OA 기기, 휴대 단말, 텔레비전 등에 사용되는 표시 장치로서는, CRT(Cathode Ray Tube)가 지금까지 주로 사용되어 왔다. 그러나, 최근에 액정 표시 장치(LCD)가 CRT에 비하여 저소비 전력으로 인해 배터리로 수 시간 구동할 수 있고, 부피가 적어 차지하는 공간이 좁으며, 무게가 가벼워 휴대가 용이한 점 등의 이유로 빠른 속도로 보급이 확산되고 있다. 상기 액정 표시 장치(LCD)는 액정 셀 및 편광판을 가진다. 편광판은 보호 필름 및 편광막으로 이루어져있고, 이는 폴리비닐알코올 필름으로 이루어지는 편광막을 요오드로 염색하고, 연신을 실시하여 양면을 보호 필름으로 적층하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 투과형 LCD에서는, 상기 편광판을 액정 셀의 양측에 장착하고, 나아가서는 1 장 이상의 광학 이방성층을 갖는 광학 보상 시트를 배치하는 경우도 있다. 한편, 반사형 LCD에서는 반사판, 액정 셀, 1 장 이상의 광학 보상 시트, 및 편광판의 순서대로 배치한다. 액정 셀은 액정 분자, 그것을 봉입하기 위한 2 장의 기판 및 액정 분자에 전압을 가하기 위한 전극층으로 이루어진다. 액정 셀은 액정 분자의 배향 상태의 차이로 ON, OFF 표시를 실시하고, 투과형 및 반사형 중 어느 것에도 적용할 수 있어, TN(Twisted Nematic), IPS(In-Plane Switching), OCB(Optically Compensatory Bend), VA(Vertically Aligned), ECB(Electrically Controlled Birefringence), STN(Super Twisted Nematic)과 같은 다양한 액정 모드의 디스플레이가 개발되고 있다. 이들 각각의 모드는 고유한 액정 배열을 하고 있으며, 고유한 광학 이방성을 갖고 있다. 따라서, 이들 액정 모드의 광학 이방성으로 인해 선형 편광된 빛의 광축의 변화를 보상하기 위해서는 다양한 광학 이방성의 보상 필름이 요구되고 있는 실정이다.

[0003] 종래의 액정표시장치로서는, 주로 유전율 이방성이 플러스의 마그네틱 액정을 이용한 트위스트 네마틱(TN)모드의 액정표시소자(LCD)가 실용화되어 있다. 이 TN모드의 LCD는, 기판면에 대해 수직방향으로 전계를 인가함으로써, 액정분자를 그 장축이 전계방향에 평행하게 되도록 배향변화시켜 구동시키는 것이다.

[0004] 또한, TN모드의 LCD는 최근 특히 고정세화의 진전에 따라, 화소의 세소화가 진행되고 있다. 그러나, 화소의 세소화는, 전압인가시에 화소전극의 말단 부근에서 버스타인(전극선)과의 사이에 발생하는 횡전계의 영향이 문제가 되었다. 한편, 종래의 LCD에 있어서는, 착색현상을 방지하는 관점에서, 일반적으로 배향막에 의해 액정분자를 저프리틸트각으로 배향시켜 인접하는 화소에서 횡전계의 영향을 받기 쉽게 되며, 이것이 리버스티лт 등의 배향이상을 유지하고 있었다. 이 배향이상은, 특히 화소영역의 주연부에서 현저하게 보인다. 이러한 배향이상이 주연부와 주연부 이외의 화소영역과의 경계에서 디스크리네이션을 발생시키는 것으로 되었다. 그 결과, 종래의 TN모드의 LCD에서는, 콘트라스트가 저하하는 등, 표시특성의 열화를 일으킨다는 문제가 있다. 또한, 다른 화소에서의 횡전계에 의한 리버스티лт를 방지하기 위해서는, 화소 전체의 극각 앵커링 에너지(anchoring energy)를 크게 하고 있었다. 그러나, 주연부 이외의 화소영역은, 횡전계의 영향이 작다. 한편, 주연부 이외의 화소영역에서, 극각 앵커링 에너지가 크면, 착색현상을 생기게 한다는 문제가 존재한다.

[0005] 이에, 본 발명자는 배향된 액정분자가 중합에 의하여 고정되어 광학보상과 같은 기능을 갖는 다양한 종류의 광학 이방성을 갖는 중합성 액정 화합물을 개발하고 이로부터 제조된 중합성 액정 조성물은 고콘트라스트 및 광시야각 성능을 제공하는 LCD를 포함하는 디스플레이용 광학필름으로 사용될 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

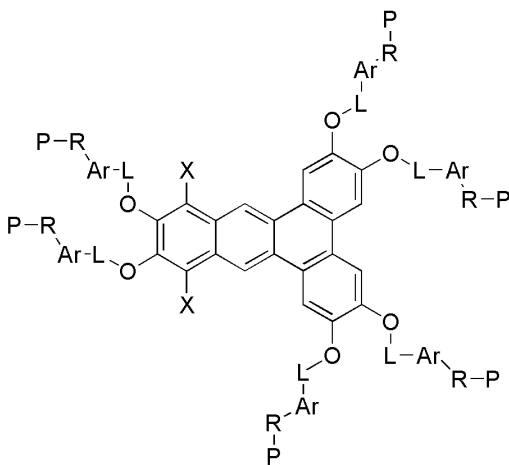
해결하려는 과제

- [0006] 본 발명의 목적은 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 제공하는데 있다.
- [0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 만들기 위한 전구체인 헥사하이드록시 벤조트리페닐렌의 제조방법을 제공하는데 있다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 상기 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 고분자 필름을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 제공한다:

[0011] [화학식 1]

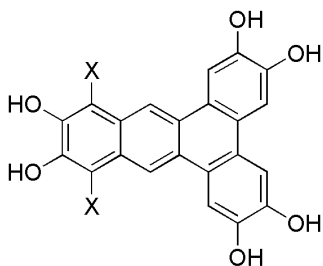


[0012] (상기 X, L, Ar, R 및 P는 본 명세서에서 기재한 바와 같다.).

[0013] 또한, 본 발명은 상기 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0014] 나아가, 본 발명은 상기 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 만들기 위한 전구체 중의 하나인 하기 화학식 8의 헥사하이드록시 벤조트리페닐렌의 제조방법을 제공한다:

[0016] [화학식 8]



[0017] (상기 X는 본 명세서에서 기재한 바와 같다.).

[0019] 또한, 본 발명은 상기 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 고분자 필름을 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 화학식 1의 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물은 실온을 포함하는 넓은 액정상

온도 범위, 높은 등방상 전이온도, 광학 이방성, 다른 액정과 우수한 상용성, 뛰어난 배향 특성 및 우수한 고분자화도를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명의 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물은 타 액정과 혼합에 의해 중합성 액정 조성물을 제공하고, 이는 코팅-배향-광경화 공정으로 내화학성 및 내열성이 큰 광학 이방성 필름 제조가 가능하여 TN-LCD 디스플레이용 광학보상시트의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0022]

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물인 벤조[b]트리페닐렌-2,3,6,7,11,12-헥사일헥사키스(4-(6-(아크릴로일옥시)헥실옥시)벤조에이트)의 시차주사 열량분석(DSC) 결과이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물인 벤조[b]트리페닐렌-2,3,6,7,11,12-헥사일헥사키스(4-(6-(아크릴로일옥시)헥실옥시)벤조에이트)의 편광 현미경 사진(POM)이다.

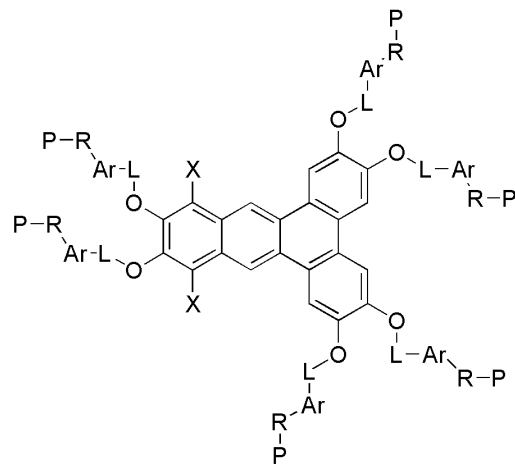
도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 중합성 액정 화합물인 벤조[b]트리페닐렌-2,3,6,7,11,12-헥사일헥사키스(4-(6-(아크릴로일옥시)헥실옥시)벤조에이트)의 UV-visible 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 제공한다:

화학식 1



[0026]

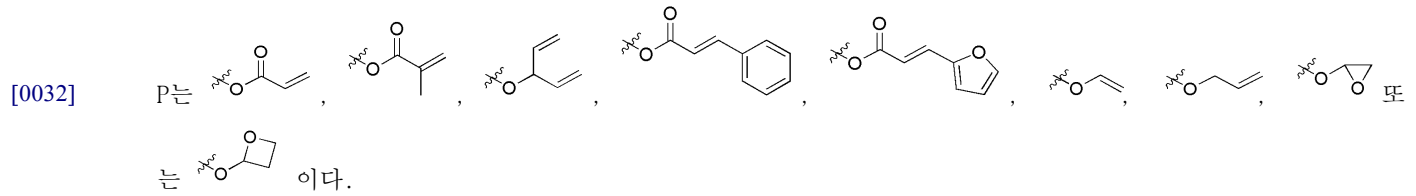
[0027] 상기 화학식 1에서,

[0028] X는 독립적으로 수소 및 C₁~C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 중에서 선택될 수 있고, 여기서 상기 알킬기 중 1 이상의 -CH₂-는 O, S, -(C=O)-, CF₂로 치환될 수 있고;

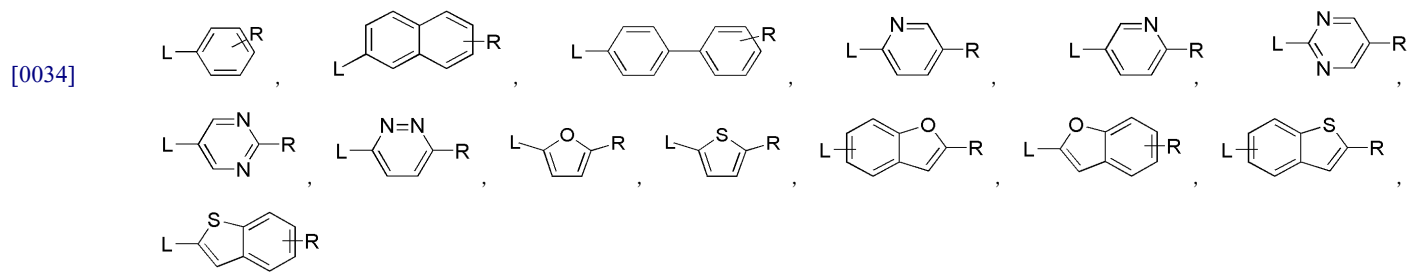
[0029] L은 -(C=O)-, -(C=O)-O-, -(C=O)-CH=CH-, -(C=O)-C≡C-, -(C=O)-NR¹-, 여기서, R¹은 수소 또는 C₁~C₅의 직쇄 또는 측쇄 알킬이고;

[0030] Ar은 하기와 같이 L과 R에 직접 연결된 C₆~C₁₂의 모노아릴기 또는 바이아릴기; 또는 N, O 또는 S를 포함하는 C₅~C₁₀의 헤테로아릴기 중의 하나이고;

[0031] R은 독립적으로 수소 및 C₁~C₁₂의 직쇄 또는 측쇄 알킬 중에서 선택될 수 있고, 여기서 상기 알킬기 중 1 이상의 -CH₂-는 O, S, -(C=O)-, CF₂로 치환될 수 있고;



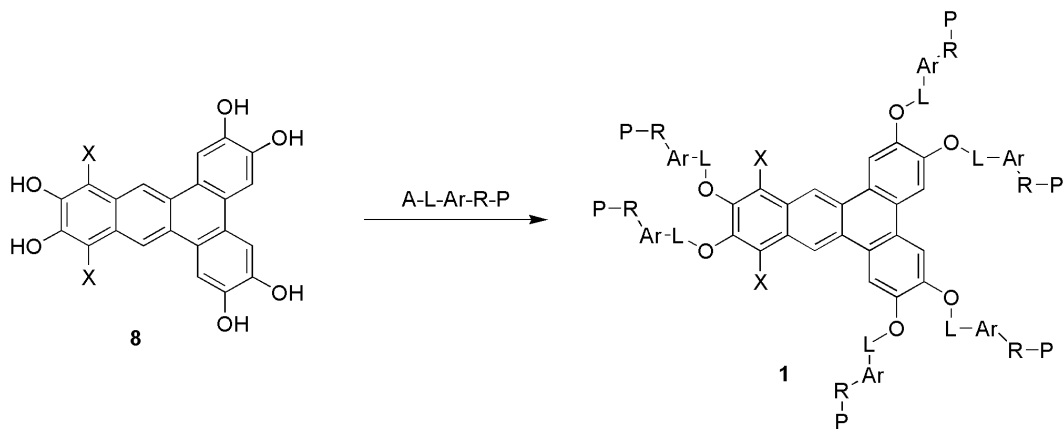
[0033] 본 발명에 따른 상기 화학식 1에서, 상기 L, Ar 및 R은 Ar에 해당하는 C₆~C₁₂의 모노아릴기 또는 바이아릴기; 또는 N, O 또는 S를 포함하는 C₅~C₁₀의 헤테로아릴기가 L 및 R에 직접 연결되는 L-Ar-R의 연결 구조를 가지며, 상기 L-Ar-R은 하기 군으로부터 선택될 수 있다:



[0035] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0036] 출발물질인 화학식 8의 화합물을 A-L-Ar-R-P와 반응시켜 화학식 1의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 상기 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법을 제공한다. 여기서, A는 이탈기이고, 바람직하게 하이드록시기(OH), 클로로기(Cl), 메탄술포닐옥시기(CH₃SO₃) 또는 파라톨루엔술포닐옥시기 (*p*-CH₃-Phe-SO₃)를 사용할 수 있다:

[0037] [반응식 1]



[0038]

[0039] (상기 반응식 1에서,

[0040] X, L, Ar, R 및 P는 제 1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0041] 상기 반응식 1의 출발물질인 화학식 8의 화합물은 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이,

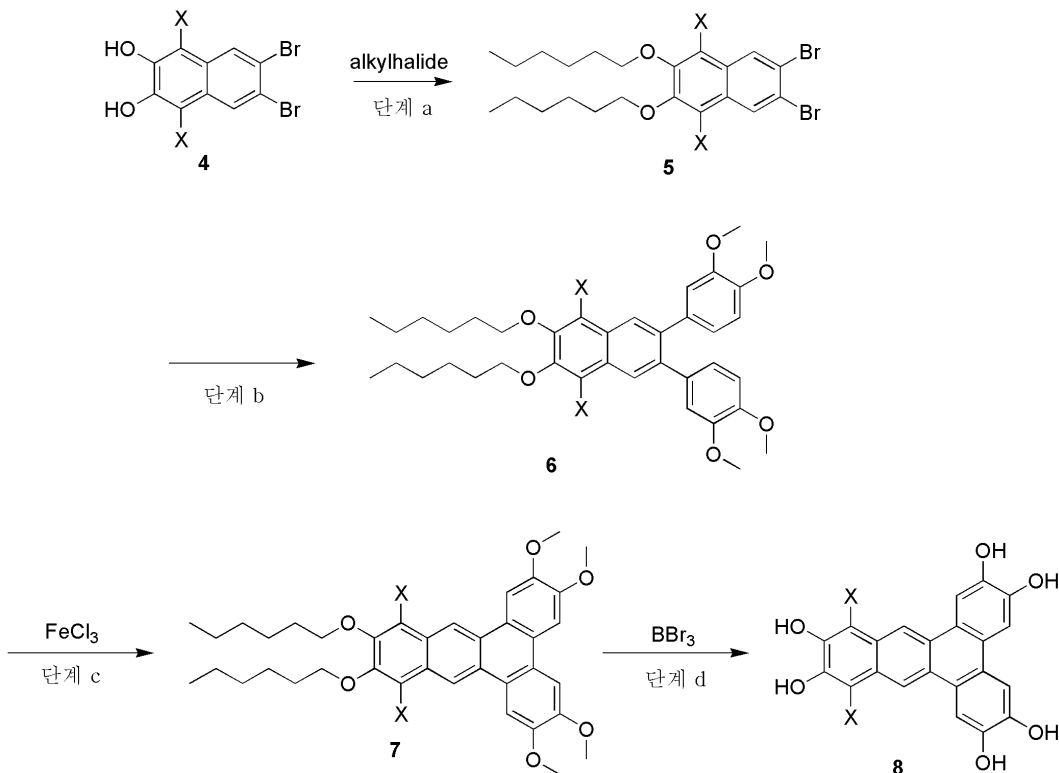
[0042] 화학식 4의 화합물을 아이오도hex산과 반응시켜 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계(단계 a);

[0043] 상기 단계 a에서 제조된 화학식 5의 화합물을 페닐 보론산 화합물과 스즈키(Suzuki) 커플링반응시켜 화학식 6의 화합물을 제조하는 단계(단계 b);

[0044] 상기 단계 b에서 제조된 화학식 6의 화합물을 FeCl₃와 반응시켜 분자내 산화커플링반응으로 화학식 7의 화합물을 제조하는 단계(단계 c); 및

[0045] 상기 단계 c에서 제조된 화학식 7의 화합물을 BBr₃와 반응시켜 화학식 8의 화합물을 제조하는 단계(단계 d)를 포함하는 제조방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0046] [반응식 2]



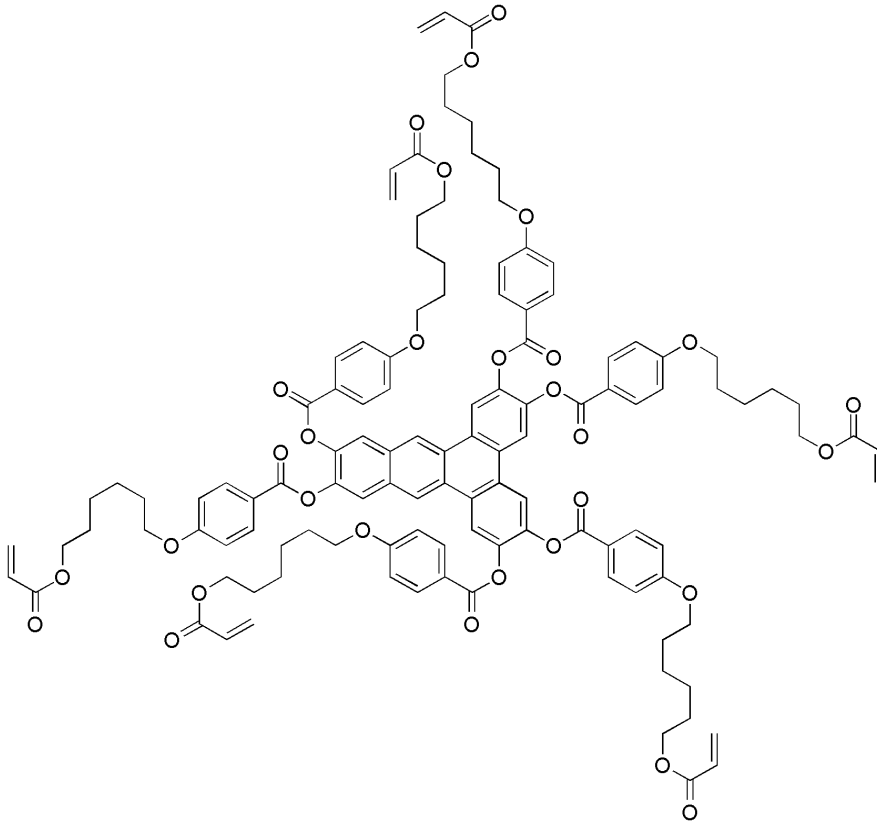
[0047]

[0048] (상기 반응식 2에서,

[0049] X는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.)

[0050] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1a로 표시되는 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물을 제공한다:

[0051] [화학식 1a]

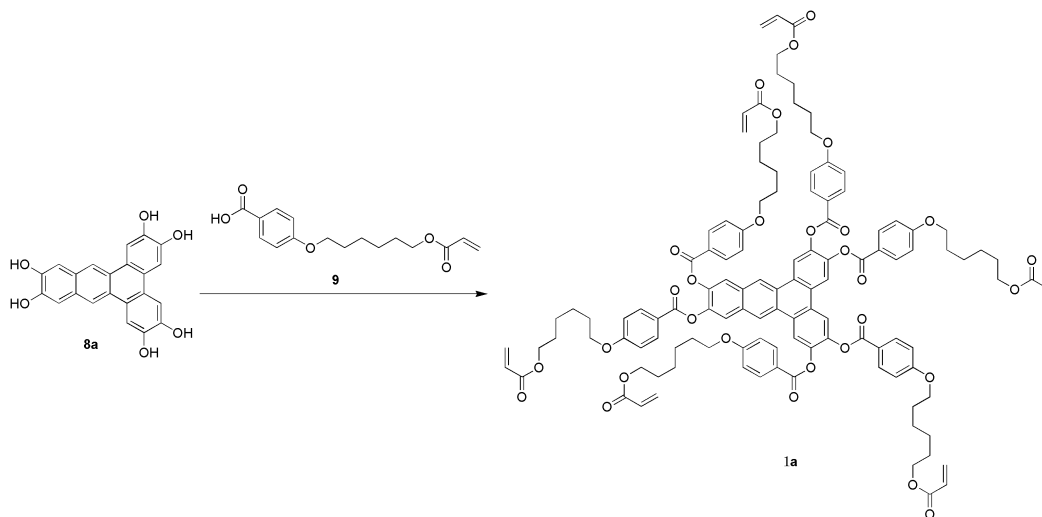


[0052]

[0053] 또한, 본 발명은 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이,

[0054] 출발물질인 화학식 8a의 화합물을 화학식 9의 링커 (A-L-Ar-R-P)와 반응시켜 화학식 1a의 화합물을 제조하는 단계를 포함하는 상기 분자 중심에 벤조트리페닐렌이 도입된 신규 중합성 액정 화합물의 제조방법을 제공한다:

[0055] [반응식 3]



[0056]

[0057] 상기 반응식 3의 출발물질인 화학식 8a의 화합물은 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이,

[0058] 화학식 2의 2,3-디하이드로나프탈렌을 브로민과 반응시켜 화학식 3의 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0059] 상기 단계 1에서 제조된 화학식 3의 화합물을 틴클로라이드(tin chloride)와 반응시켜 화학식 4a의 화합물을 제조하는 단계(단계 2);

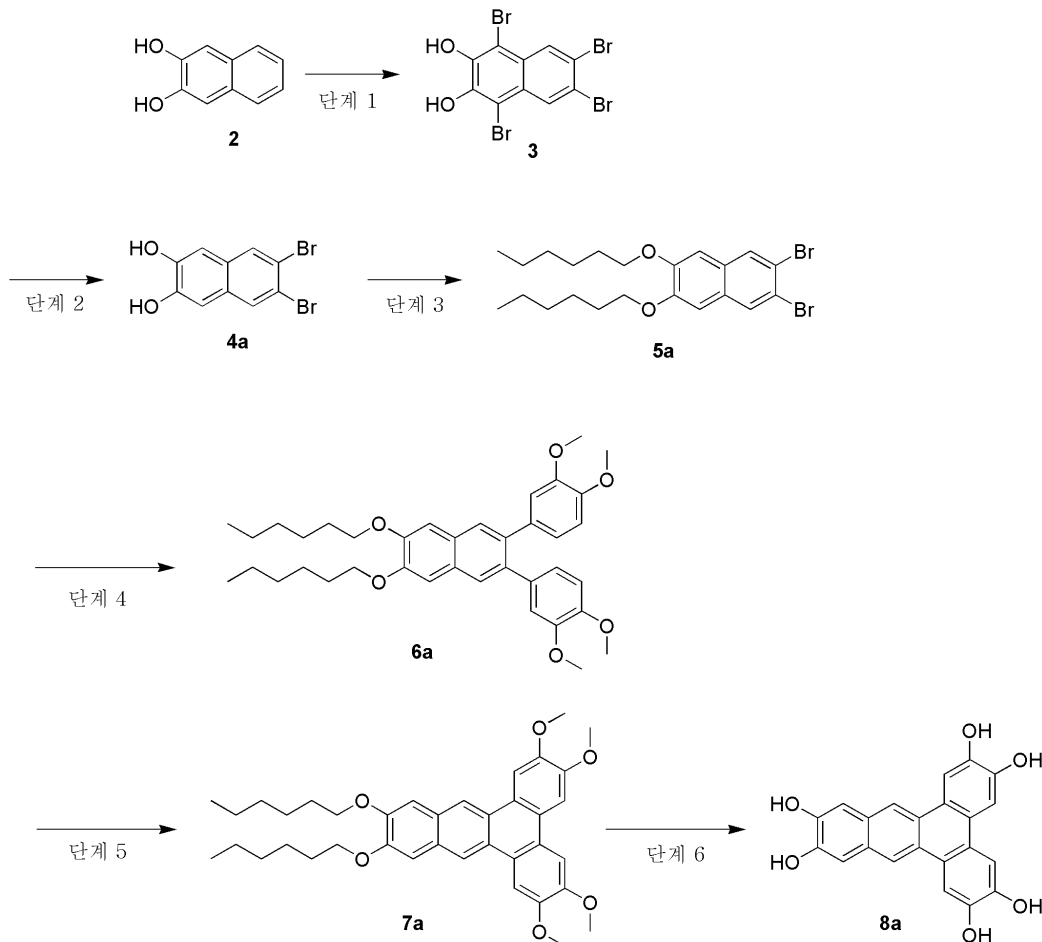
[0060] 상기 단계 2에서 제조된 화학식 4a의 화합물을 아이오도hex산과 반응시켜 화학식 5a의 화합물을 제조하는 단계 (단계 3);

[0061] 상기 단계 3에서 제조된 화학식 5a의 화합물을 페닐 보론산 화합물과 스즈키(Suzuki) 커플링반응시켜 화학식 6a의 화합물을 제조하는 단계(단계 4);

[0062] 상기 단계 4에서 제조된 화학식 6a의 화합물을 FeCl₃와 반응시켜 분자내 산화커플링반응으로 화학식 7a의 화합물을 제조하는 단계(단계 5); 및

[0063] 상기 단계 5에서 제조된 화학식 7a의 화합물을 BBr₃와 반응시켜 화학식 8a의 화합물을 제조하는 단계(단계 6)를 포함하여 제조할 수 있다:

[0064] [반응식 4]



[0065]

[0066] 나아가, 본 발명에 따른 신규 중합성 액정 화합물은, 실온을 포함하는 넓은 액정상 온도 범위, 높은 등방상 전이 온도, 다른 액정과의 우수한 상용성, 뛰어난 배향 특성, 광학 이방성 및 우수한 고분자화도를 제공한다.

[0067] 따라서, 단일 성분의 중합성 액정 화합물만으로도 실온을 포함하는 광범위한 온도 범위에서 액정상을 유지하는 중합성 액정 조성물을 간편하게 제조할 수 있고, 실온을 포함한 넓은 온도 범위에서 자외선 및/또는 열 중합 공정을 통하여 광보상 필름 등의 광학 필름용 고분자 필름을 제조할 수 있다.

[0068] 또한, 상기 중합성 액정 화합물은 단일화합물 또는 타 액정과의 혼합으로 중합성 액정 화합물 조성물을 제공한다.

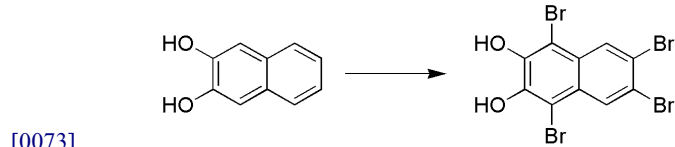
[0069] 상기 중합성 액정 화합물을 포함하는 고분자 필름은 광학 이방 특성을 유기하고 배향 후 가교결합으로 내열성, 방수성, 높은 기체 차단성과 같은 뛰어난 기능성을 추가로 발현할 수 있다. 따라서, 제조된 고분자 필름은 TN-

LCD용 광보상 필름을 포함하여 다양한 디스플레이 소자의 광학 이방성 필름으로 사용될 수 있다.

[0070] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0071] <제조예 1> 2,3,6,7,11,12-헥사하이드록시벤조[b]트리페닐렌(2,3,6,7,11,12-hexahydroxybenzo[b]triphenylene)의 제조

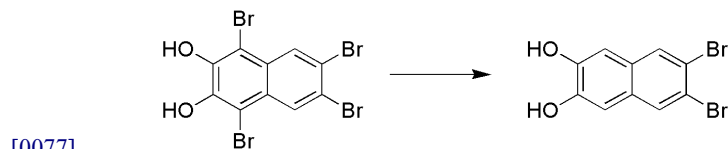
[0072] 단계 1: 1,4,6,7-테트라브로모나프탈렌-2,3-디올(1,4,6,7-tetrabromonaphthalene-2,3-diol)의 제조



[0074] 빙초산(120 mL)에 2,3-디하이드록시나프탈렌(8.0 g, 50.0 mmol)을 녹인 후 브로민(Bromine) (10.3 mL, 199.8 mmol)을 천천히 넣고 가열 환류하여 45분 동안 교반하였다. 상온으로 천천히 냉각하고 반응혼합물을 얼음물에 부어 생성된 고체를 여과한 후 디에틸이써(diethyl ether)로 녹인 후 물과 소금물로 씻어주었다. 유기층은 MgSO₄로 건조시킨 후 감압 농축하였다. 초산으로 재결정한 후 목적물인 1,4,6,7-테트라브로모나프탈렌-2,3-디올을 수득하였다(23.0 g, 수율 84%).

[0075] ¹H NMR(300MHz, Aceton-d₆, δ) 8.39 (s, 2H).

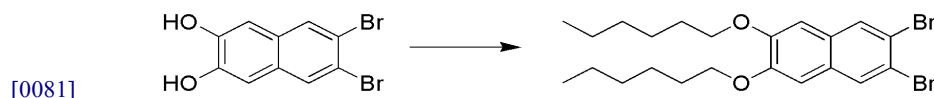
[0076] 단계 2: 6,7-디브로모나프탈렌-2,3-디올(6,7-dibromonaphthalene-2,3-diol)의 제조



[0078] 상기 단계 1에서 얻은 1,4,6,7-테트라브로모나프탈렌-2,3-디올(17 g, 35.7 mmol)을 빙초산(200 mL)에 녹이고 틴(tin)(II) 클로라이드(67.8 g, 357.3 mmol)를 가하였다. 반응 혼합물을 100 °C로 온도를 올리고 염산을 넣은 후 40분 동안 가열환류 시켰다. 상기 반응물을 상온으로 냉각시키고 물(800 mL) 및 염산(50 mL)을 추가하였다. 생성된 침전을 여과하고 톨루엔으로 재결정하여 목적물인 6,7-디브로모나프탈렌-2,3-디올을 수득하였다(10.5 g, 수율 92.4%).

[0079] ¹H NMR(300MHz, Aceton-d₆, δ) 8.96 (br s, 2H), 8.01 (s, 2H), 7.21 (s, 2H).

[0080] 단계 3: 2,3-디브로모-6,7-비스(헥실옥시)나프탈렌(2,3-dibromo-6,7-bis(hexyloxy)naphthalene)의 제조

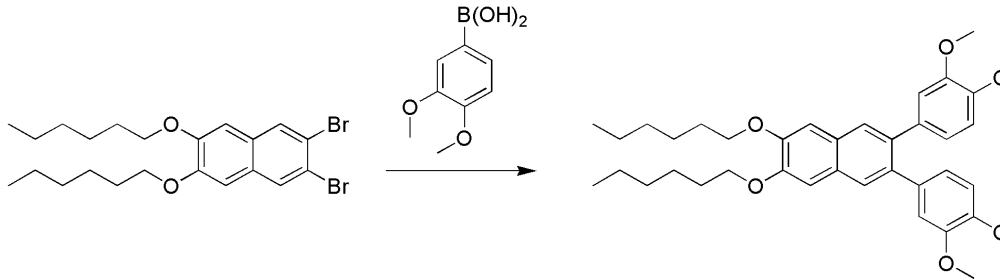


[0082] 상기 단계 2에서 얻은 6,7-디브로모나프탈렌-2,3-디올(8.6 g, 27.1 mmol)을 디메틸포름아미드(200 mL)에 녹이고 K₂CO₃(24.7 g, 178.5 mmol)를 넣었다. 온도를 약 50 °C로 올린 뒤 1시간 동안 교반하였다. 이 후 아이오도헥산(Iodohexane)(9.6 mL, 64.9 mmol)을 디메틸포름아미드에 희석시켜 천천히 넣고 반응 혼합물을 125 °C로 올리고

3일 동안 가열 교반하였다. 반응 종료 후 상온으로 냉각하고 과량의 물반응을 마무리(quenching) 한 후 에틸아세테이트로 추출하여 물과 소금물로 씻어주었다. MgSO₄로 건조 후 감압농축하고 컬럼 정제하여 목적물인 2,3-디브로모-6,7-비스(헥실옥시)나프탈렌을 수득하였다(9.0 g, 수율 70.0 %).

[0083] ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 7.92 (s, 2H), 6.96 (s, 2H), 4.05 (t, 4H), 1.91 ~ 1.84 (m, 4H), 1.54 ~ 1.49 (m, 4H), 1.39 ~ 1.34 (m, 8H), 0.89 (t, 6H).

[0084] 단계 4: 2,3-비스(3,4-디메톡시페닐)-6,7-비스(헥실옥시)나프탈렌(2,3-bis(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-bis(hexyloxy)naphthalene)의 제조

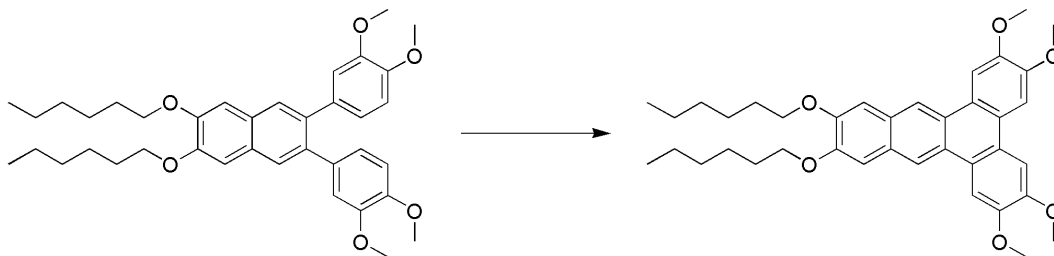


[0085]

[0086] 상기 단계 3에서 얻은 2,3-디브로모-6,7-비스(헥실옥시)나프탈렌(9.5 g, 19.5 mmol)을 디메틸에틸/물(250/125 mL)의 혼합용매에 녹이고 Na₂CO₃(12.9 g, 122.1 mmol)를 가하였다. 차례로 3,4-디메톡시보로닉산(10.7 g, 58.6 mmol) 및 Pd(PPh₃)₄ (1.4 g, 1.2 mmol)를 넣었다. 상기 반응 혼합물을 90 °C로 승온하고 24 시간 동안 가열 교반 후 실온으로 냉각하고 물로 반응을 마무리하였다. 디클로로메탄으로 3번 추출한 후 디클로로메탄층을 물과 소금물로 충분히 씻어주었다. MgSO₄로 건조시킨 뒤 감압 농축하고 컬럼 정제하여 목적물인 2,3-비스(3,4-디메톡시페닐)-6,7-비스(헥실옥시)나프탈렌을 수득하였다(8.5 g, 수율: 72.4%).

[0087] ¹H NMR(300MHz, CDCl₃, δ) 7.70 (s, 2H), 7.15 (s, 2H), 6.86 ~ 6.78 (m, 4H), 6.67 (d, 2H), 4.11 (t, 4H), 3.87 (s, 6H), 3.62(s,6H), 1.94 ~ 1.89 (m, 4H), 1.56 ~ 1.51 (m, 4H), 1.41 ~ 1.36 (m, 8H), 0.90 (t, 6H).

[0088] 단계 5: 2,3,6,7-테트라메톡시-11,12-디헥실옥시벤조[b]트리페닐렌(2,3,6,7-tetramethoxy-11,12-dihexyloxybenzo[b]triphenylene)의 제조

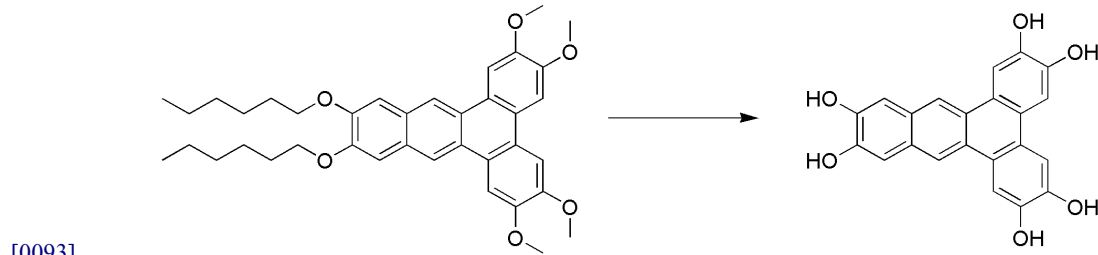


[0089]

[0090] 상기 단계 4에서 얻은 2,3-비스(3,4-디메톡시페닐)-6,7-비스(헥실옥시)나프탈렌(8 g, 13.3 mmol)을 디클로로메탄(500 mL)에 녹이고 0 °C하에서 FeCl₃ (4.3 g, 26.6 mmol)를 천천히 넣었다. 실온으로 온도를 올린 후 3일 동안 교반하였다. 반응 종료 후 물로 반응을 마무리(quenching) 한 뒤 1N 소듐하이드록사이드(NaOH)로 염기화(basify)하였다. 디클로로메탄층을 MgSO₄로 건조 후 감압 농축하고 컬럼 정제하여 목적물인 2,3,6,7-테트라메톡시-11,12-디헥실옥시벤조[b]트리페닐렌을 수득하였다(5.7 g, 수율:71.5%).

[0091] ^1H NMR(300MHz, CDCl_3 , δ) 8.67 (s, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.71 (s, 2H), 7.32 (s, 2H), 4.18 (t, 4H), 4.16 (s, 6H), 4.11 (s, 6H), 1.99 ~ 1.94 (m, 4H), 1.57 ~ 1.53 (m, 4H), 1.41 ~ 1.39 (m, 8H) 0.92 (t, 6H).

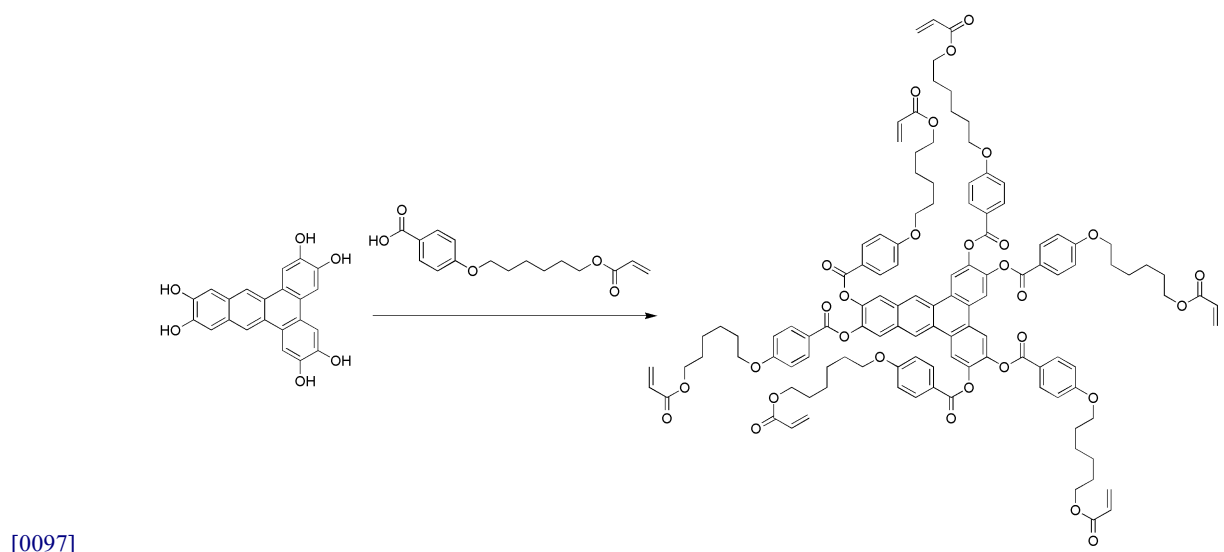
[0092] 단계 6: 2,3,6,7,11,12-헥사하이드록시벤조[b]트리페닐렌(2,3,6,7,11,12-hexahydroxybenzo[b]triphenylene)의 제조



[0094] 상기 단계 5에서 얻은 2,3,6,7-테트라메톡시-11,12-디헥실옥시벤조[b]트리페닐렌(5.5 g, 9.2 mmol)을 디클로로메탄(500 mL)에 녹이고 0 °C에서 BBr_3 (92 mL, 91.9 mmol)를 천천히 넣고 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 종료 후 생성된 고체를 여과하고 물로 충분히 씻은 후 건조하여 목적물인 2,3,6,7,11,12-헥사하이드록시벤조[b]트리페닐렌을 수득하였다(3.0 g, 수율: 87%).

[0095] ^1H NMR(300MHz, DMSO-d_6 , δ) 9.61 (s, 2H), 9.46 (s, 2H), 9.20 (s, 2H), 8.51 (s, 2H), 8.01 (s, 2H), 7.61 (s, 2H), 7.29 (s, 2H).

[0096] <실시예 1> 벤조[b]트리페닐렌-2,3,6,7,11,12-헥사일헥사키스(4-(6-(아크릴로일옥시)헥실옥시)벤조에이트)(Benzo[b]triphenylene-2,3,6,7,11,12-hexaylhexakis(4-(6-(acryloyloxy)hexyloxy)benzoate))의 제조



[0098] 4-(6-아크릴로일옥시헥실옥시)-벤조익산(15 g, 51.3 mmol)을 디메틸에탄 (100 mL)에 녹이고 온도를 0 °C로 내린 후 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (5.0 mL, 51.3 mmol)를 가한 후 디메틸에탄 60 mL에 희석한 트리에틸아민(24.9 mL, 178.7 mmol)을 천천히 넣고 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 0 °C로 냉각한 후, 디메틸아미노피리딘(0.78 g, 6.4 mmol)을 넣고 상기 제조예 1에서 얻은 HHBzTP(헥사하이드록시벤조[b]트리페닐렌) (2.0 g, 5.4 mmol)를 디메틸에탄(40 mL)에 녹인 용액을 적가 후 교반하였다. 반응 종료 후 얼음물에 반응 혼합물을 부어 마무리(quenching)하고 디클로

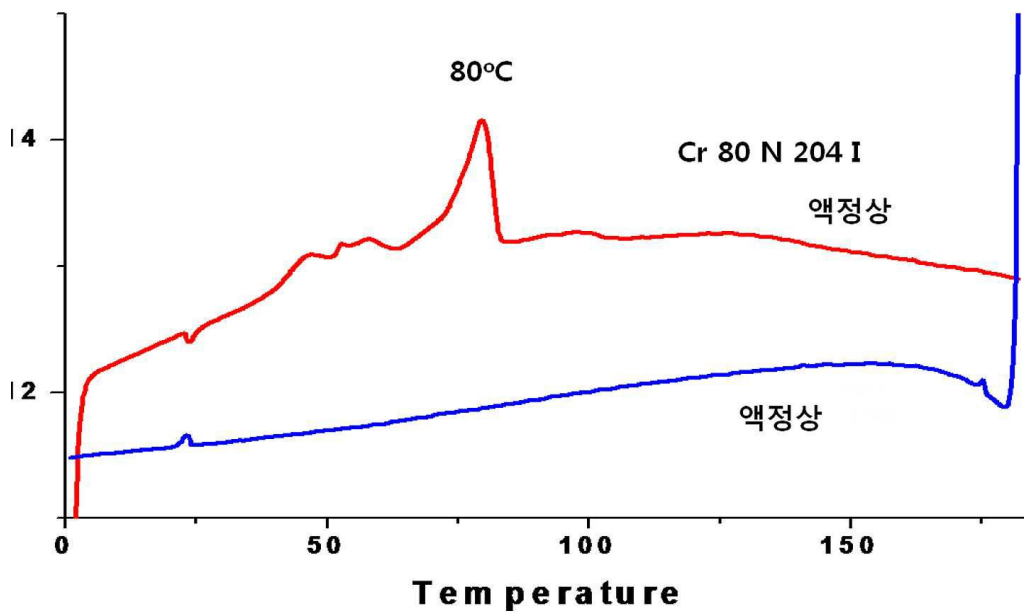
로메탄으로 추출하였다. 추출한 유기층을 물과 소금물로 씻고 MgSO₄로 건조시켜 감압농축 후 컬럼 정제하여 목적물인 벤조[b]트리페닐렌-2,3,6,7,11,12-헥사일헥사키스(4-(6-(아크릴로일옥시)헥실옥시)벤조에이트)를 수득하였다(3.6 g, 수율: 33.3%).

[0099]

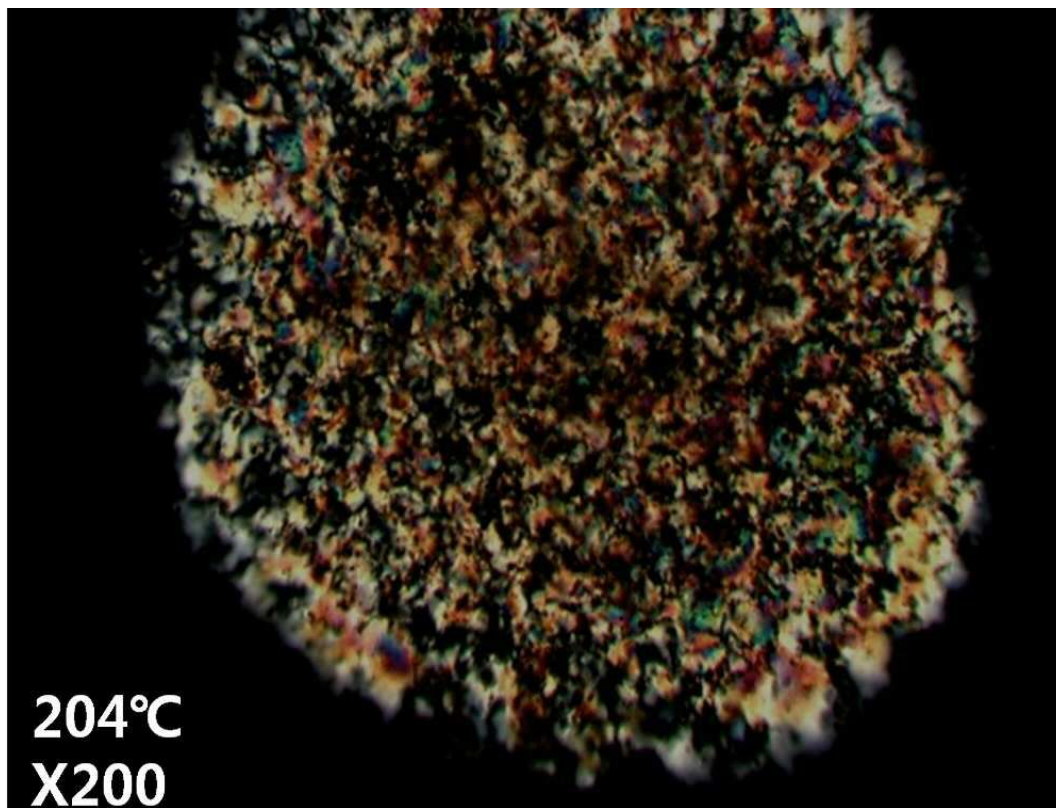
¹H NMR (300MHz, CDCl₃, δ) 8.61 (s, 2H), 8.46 (br s, 2H), 7.98 (d, 4H), 7.87 ~ 7.85 (m, 8H), 7.69 (d, 4H), 6.65 ~ 6.57 (m, 12H), 6.36 (dd, 6H), 6.07 (dd, 6H), 5.79 (dd, 6H), 4.15 (t, 12H), 3.87 (q, 8H), 3.79 (t, 4H), 1.80 ~ 1.69 (m, 24H), 1.47 ~ 1.46 (m, 24H).

도면

도면1



도면2



도면3

