

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0088523 (43) 공개일자 2015년08월03일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 241/04 (2006.01) C07C 243/10 (2006.01)		(71) 출원인 서강대학교산학협력단 서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(21) 출원번호 10-2014-0008949		(72) 발명자 허남희 서울특별시 서초구 방배로32길 71, 302호 (방배동, 방배택슬)
(22) 출원일자 2014년01월24일 심사청구일자 2014년01월24일		이병노 서울특별시 중랑구 동일로101길 88 (면목2동)
		(74) 대리인 특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **하이드라자이드의 제조 방법**

(57) 요약

본원은 하이드라자이드의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물을 유기산 또는 술폰산 화합물과 반응시켜 하이드라자이드 유도체 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013K000326

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 첨단의료기기 사업본부

연구사업명 신기술융합형 성장동력사업

연구과제명 방사성의약품 표지 원천 요소 기술 개발

기 여 율 30/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013035853

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국이산화탄소포집및처리연구개발센터

연구사업명 KOREA CCS2020 사업

연구과제명 히드라진 기반 이산화탄소 흡수제 개발

기 여 율 40/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2014.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A12043256

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 일반연구자지원사업

연구과제명 히드라진 기반 무기 및 유기 형광 물질 연구

기 여 율 30/100

주관기관 서강대학교 산학협력단

연구기간 2013.09.01 ~ 2014.08.31

명세서

청구범위

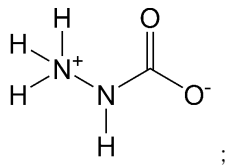
청구항 1

하기 화학식 I 또는 I'로서 표시되는 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물과 하기 화학식 II, III, IV 또는 V로서 표시되는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII 또는 XIII으로서 표시되는 화합물을 합성하는 것

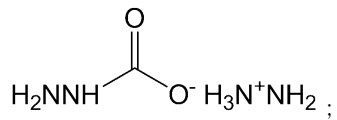
을 포함하는,

하이드라자이드 (Hydrazide) 유도체 화합물의 제조 방법:

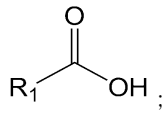
[화학식 I]



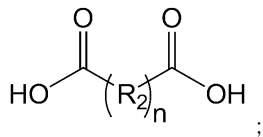
[화학식 I']



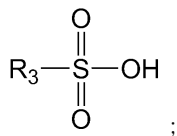
[화학식 II]



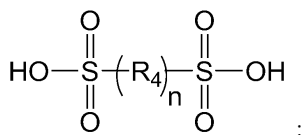
[화학식 III]



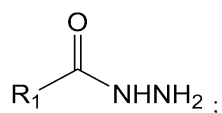
[화학식 IV]



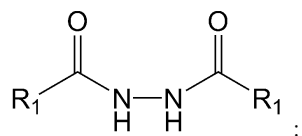
[화학식 V]



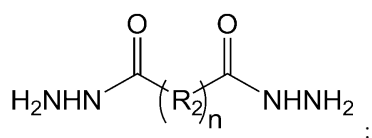
[화학식 VI]



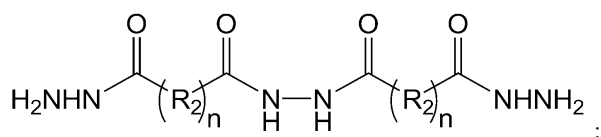
[화학식 VII]



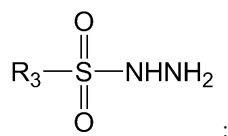
[화학식 VIII]



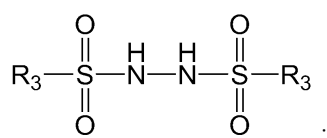
[화학식 IX]



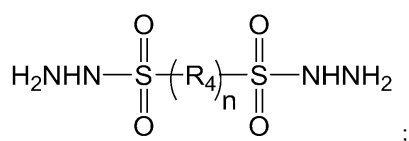
[화학식 X]



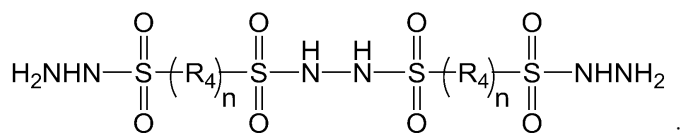
[화학식 XI]



[화학식 XII]



[화학식 XIII]



상기 식들에서,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족(aliphatic) 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족(aromatic) 고리기, 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족(aromatic) 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것, 또는 Si, O, S, Se,

N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하고,

R_5 및 R_6 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족 고리기, 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함함.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

R_2 및 R_4 는, 각각 독립적으로, O, S, NR_5 및 PR_6 로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 용매를 사용하지 않고 수행되는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 반응은 100℃ 내지 170℃의 온도에서 수행되는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 반응은 용매의 존재 하에서 수행되는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 용매는 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 용매의 사용량이 하이드라자이드 유도체 화합물의 총 중량에 대하여 70 중량% 이하인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨, 폴리올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 에테르는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 다이옥신, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것인, 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본원은, 하이드라자이드의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로는 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물을 유기산 또는 술폰산 화합물과 반응시켜 하이드라자이드 유도체 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

하이드라진 (N_2H_4)은 암모니아 (NH_3) 기체와 비슷한 화학적 성질을 갖지만 상온에서 투명한 액체로서 물과 비슷한 녹는점, 끓는점, 및 밀도를 갖는다. 하이드라진은 카르보하이드라자이드 (carbohydrazide) 등의 형태로 카르보닐기를 포함하거나 에폭시기를 포함하는 고분자들 (예를 들어, 폴리 아크릴레이트, 폴리 카보네이트 또는 에폭시레진 등)의 물성 향상을 위한 가교제 및 고분자에 기공을 만드는 발포제, 농약이나 의약을 만드는데 필요한 전구체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 그리고 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다. 이렇듯 유용한 액체 하이드라진은 누출로 인한 화재 발생 및 주변 금속이나 물질과의 급격한 반응으로 오염을 야기시킬 수 있으며, 대부분의 경우 하이드라진 하이드레이트 형태로 다량의 수분을 포함하고 있어 그 응용에 많은 제한이 따른다.

[0003]

액체 하이드라진이 가지고 있는 이러한 문제점들을 줄이기 위한 한 방안으로서, 액체 하이드라진을 황산이나 염산과 반응시켜서 만든 고체 하이드라진 염 (hydrazinium salt)을 액체 하이드라진 대용으로 사용하는 것이 제안되었으나, 반응성이 떨어지고 반응 후 남은 음이온 제거 등과 같은 단점들로 인해서, 하이드라진 염들은 그 종류가 다양하게 많이 개발되었음에도 불구하고 응용이 아주 제한적으로만 이루어지고 있다.

[0004]

상기 문제점을 해결하기 위하여, 미국 등록특허 제3,551,226호 및 제2,878,103호에는 난연성 기체인 이산화탄소를 이용해서 고체 하이드라진을 제조하는 것이 개시되어 있다. 그러나 이 생성물은 고체 내에 수분을 포함하고 있으며 주로 카르바즈 산 (carbazic acid, $HCO_2N_2H_3$)과 하이드라지늄 카바제이트 (hydrazinium carbazate, $N_2H_5CO_2N_2H_3$)로 구성되어 있어 하이드라진과 이산화탄소의 비율이 일정하지 않아서 활용에 많은 제약이 있다.

[0005]

한편, 수용액 상태의 액체 하이드라진을 사용하는 경우는 추가로 에탄올 또는 아세트산 등의 유기 용매를 사용해야 하고, 반응 후 중화 과정, 용매 제거 및 생성물 분리 과정을 통해서 생성물을 얻게 된다. 따라서 용매 사용에 의한 휘발성 유기 화합물 (volatile organic chemicals; VOCs) 등이 수반되며, 이에 따른 유독한 폐수 발생도 필연적이었다. 또한 대부분의 경우에서 반응물을 전체 부피의 5 중량% 내지 20 중량% 이내로 사용하므로 생성물의 양에 비해 상대적으로 매우 커다란 반응기 및 부대 장치를 사용하여야만 하는 단점이 있다. 또한, 이

들로부터 생성물을 얻기 위한 분리 및 정제를 위한 공정 장치 등이 필요하므로, 제조 공정이 복잡해지고 제조 단가가 증가하게 된다.

[0006]

하이드라자이드 유도체 화합물들은 상기한 액상의 하이드라진을 이용하여 합성하는 대표적 물질들이다. 예를 들면, 유기산을 기초 원료로서 사용하여 합성하는 아디프산 디하이드라자이드 (ADH, adipic dihydrazide)는 고분자 가교 물질 등으로 다양하게 사용된다. 아디프산 디하이드라자이드의 합성을 위해 아디프산과 하이드라진을 직접 반응시키면, 수율도 낮고 부생성물이 다량 발생하므로, 반응을 효율적으로 진행하기 위해 통상 i) 아디프산을 산 촉매 존재 하에서 알코올 (메탄올 또는 에탄올 등)과 반응하는 에스테르화 반응을 통해 디메틸아디페이트 또는 디에틸아디페이트로 전환하거나, ii) SOCl_2 등과 반응하여 아디포일 클로라이드 같은 아실클로라이드로 전환한 후 액상의 하이드라진 하이드레이트를 알코올 용매 하에서 환류 (reflux) 하여 합성한 후 정제 과정을 거친다. 특히 ii)의 경로로 합성하는 경우 유독한 SOCl_2 를 사용하는데 제약이 따르고, 부산물로 생성되는 Cl^- 이온 제거를 위해 과량의 하이드라진이 필요하며, 정제 시 단점이 있어 대부분 i)의 경로로 합성을 하지만, i)의 경로로 합성하는 경우에 있어서도, 에스테르를 합성하는 공정이 필요하고, 합성된 에스테르의 물 질량이 크며, 용매를 사용하므로, 아디프산을 직접 사용하고 무용매로 반응하는 경우보다 경제성이 매우 낮아진다. 한편, 고가의 발포제로서 이용되는 술폰닐 하이드라자이드, 예를 들면, OBSH (4,4'-oxydibenzenesulfonohydrazide)의 경우는 4,4'-옥시디벤젠-1-술폰닐 클로라이드를 반응시키기 위해 용매를 사용하고, 생성되는 하이드라지늄 클로라이드 때문에 4,4'-옥시디벤젠-1-술폰닐 클로라이드 1 당량에 대하여 4 당량 이상의 하이드라진이 필요하며, 복잡한 정제 과정을 거쳐야 하므로 단가가 높아지는 요인이 된다.

[0007]

일반적으로 하이드라자이드 유도체 화합물들은 카르보닐기를 포함하거나 에폭시기를 포함하는 고분자들 (예를 들면, 폴리 아크릴레이트, 폴리 카보네이트 또는 에폭시레진 등)의 물성 향상을 위한 가교제 및 고분자에 기공을 만드는 발포제, 농약이나 의약을 만드는데 필요한 전구체, 보일러 물의 산소 제거제, 연료 전지, 그리고 로켓의 연료 등으로 다양하게 사용되고 있다.

[0008]

종래의 하이드라자이드 생산 공정에서, 유기산 ($-\text{COOH}$) 및 술폰산 ($-\text{SO}_3\text{H}$)을 출발 물질로서 사용하고 하이드라진 하이드레이트와 반응시켜 하이드라자이드 유도체 화합물을 얻는 경우 수율이 매우 낮거나 반응이 잘 진행되지 않는다. 종래의 합성법의 경우, 이를 해결하기 위하여 유기산 ($-\text{COOH}$) 및 술폰산 ($-\text{SO}_3\text{H}$)의 $-\text{OH}$ 기를 탄소 수 1~6 의 알코올을 이용하여 유기산 에스테르 및 술폰산 에스테르를 만들고, 하이드라진 하이드레이트와 반응시켜 하이드라자이드를 얻을 수 있음이 알려져 있다. 이 경우 알코올이 부생성물로 생성되며, 용매를 사용하게 되므로 높은 농도로 반응 하기 어렵고, 부생성물의 제거, 생성물 분리 및 낮은 생산성 등의 단점이 있다. 한편, 상기한 유기산 ($-\text{COOH}$) 및 술폰산 ($-\text{SO}_3\text{H}$)의 $-\text{OH}$ 기를 SOCl_2 같은 물질과 반응하여 아실클로라이드 또는 술폰닐 클로라이드 등의 물질로 변환한 후 하이드라진 하이드레이트와 반응하여 하이드라자이드 화합물을 생성함도 알려져 있으나, 과량의 하이드라진을 사용하여야 하며, 하이드라진 염 등의 부생성물이 다량 발생한다. 또한 상기한 기존의 방법들은 본원의 발명에 비하여, 유기산 ($-\text{COOH}$) 및 술폰산 ($-\text{SO}_3\text{H}$)을 다른 화합물로 전환한 후, 다시 하이드라진 하이드레이트와 반응하므로 여러 단계의 공정이 필요하고, 용매를 사용하므로 생산성이 낮고, 부생성물이 다량 발생하므로 분리 및 정제 공정이 추가로 필요할 뿐 아니라, 사용한 용매에 의한 VOCs 발생이 필연적으로 수반된다. 이는 생산 원가의 상승과도 밀접하게 연관된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

이에, 본원은 하이드라진-이산화탄소 결합 고체 화합물을 유기산 ($-\text{COOH}$) 및 술폰산 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 작용기를 갖는 유기물질과 반응시켜 우수한 선택성과 수율을 갖는 유기 하이드라자이드 (organic hydrazide) 유도체 화합물을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0010]

그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

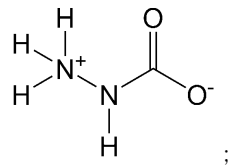
과제의 해결 수단

[0011]

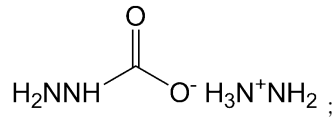
본원의 일 측면은, 하기 화학식 I 또는 I'로서 표시되는 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물과 하기 화학식 II, III, IV 또는 V로서 표시되는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII 또는 XIII으로

서 표시되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 하이드라자이드 (Hydrazide) 유도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

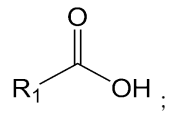
[화학식 I]



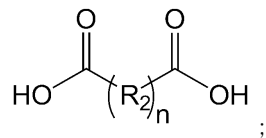
[화학식 I']



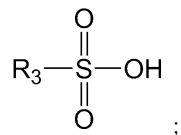
[화학식 II]



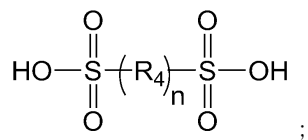
[화학식 III]



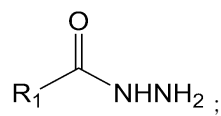
[화학식 IV]



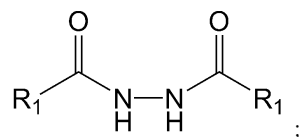
[화학식 V]



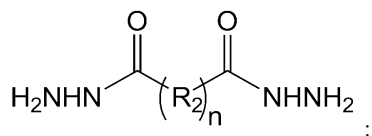
[화학식 VI]



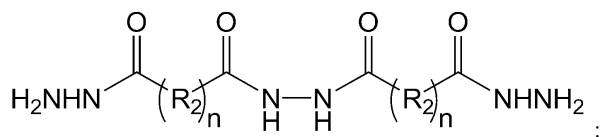
[화학식 VII]



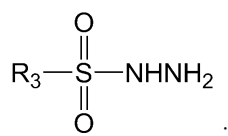
[화학식 VIII]



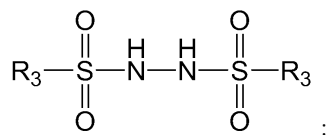
[화학식 IX]



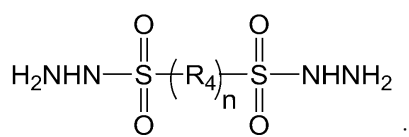
[화학식 X]



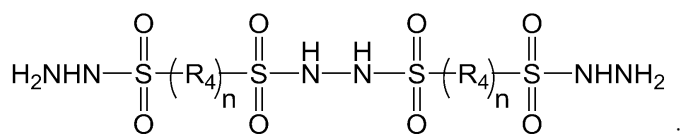
[화학식 XI]



[화학식 XII]



[화학식 XIII]



상기 식들에서,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족(aliphatic) 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족(aromatic) 고리기, 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족(aromatic) 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것, 또는 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하고,

R_5 및 R_6 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리기, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족 고리기, 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포

함된 C₃₋₃₀ 지방족 고리기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C₃₋₃₀ 헤테로 지방족 고리기, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C₅₋₃₀ 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함함.

발명의 효과

[0043] 본원에 따른 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법은 하이드라진을 이산화탄소와 반응시켜 얻은 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물들을 전구체로서 사용하여 고상 또는 무용매 반응을 가능하게 함으로써, 기존의 용액 상 공정들이 갖는 문제점들을 해소할 수 있다. 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물을 카르복실기 (-COOH) 또는 술폰기 (-SO₃H)의 작용기를 갖는 유기물들과 고체 상태 또는 무용매 상태에서 반응시켜 수율과 선택성 모두 95% 이상을 갖는 하이드라자이드 (hydrazide) 유도체 화합물을 합성할 수 있다.

[0044] 본원의 방법은 매우 작은 소형의 반응 용기를 사용할 수 있으며, 이산화탄소 및 물을 제외한 부산물이 거의 없이 생성물을 정량적으로 얻을 수 있고, 고체 또는 무용매 반응 공정을 제공할 수 있어, 생산 장비 및 생산 시간을 간소화할 수 있다. 또한, 용매를 사용하는 경우에 있어서도, 총 생성물에 대하여 약 70 중량% 이하로 용매를 사용함으로써, 과량의 용매 (80 중량% 이상)를 사용하는 경우보다 반응 속도가 빠르고 선택성도 높은 효율적 공정을 제공할 수 있다. 본원의 방법은, 기존의 액상 기반 반응 공정에 비해서 부수 장비 설치, 용매 분리 비용, 폐수 처리 비용 등이 필요 없기 때문에 경제성이 우수하고 제조비용이 절감될 뿐만 아니라, 용매를 거의 사용하지 않는 친환경 공정 기술이다.

[0045] 특히, 본원의 방법은 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물들을 전구체로서 사용하여 카르복실기 (-COOH) 또는 술폰기 (-SO₃H)의 작용기를 갖는 유기물들과 무용매 또는 고체 반응을 하여 하이드라자이드 유도체 화합물을 합성함으로써, 하기와 같은 효과를 제공할 수 있다: 1) 용매를 사용하지 않거나 최소한의 용매를 사용함으로써 매우 작은 반응 용기로 많은 생성물을 얻을 수 있기 때문에 생산성이 높고, 2) 유독한 부수 유기 화합물의 생성이 거의 없으며, 3) 생성물의 수율 및 순도가 매우 높으며, 4) 유기산으로부터 합성된 에스테르 화합물[-C(O)-O-], 아실할라이드 (acylhalide: -C(O)X; X = Cl, Br, I 등) 또는 술폰할라이드 (-SO₂X; X = Cl, Br, I 등)를 사용하지 않으므로 경제적이며, 5) 용매 사용에 의한 VOC 등의 발생이 거의 없으며, 6) 별도의 분리 및 정제 공정이 필요 없고, 7) 생산 설비 및 생산 부지에 대한 투자비가 획기적으로 절감되어, 8) 매우 경제적이고 친환경적인 생산 공정을 제공한다. 이러한 효과는, 기존의 액상 공정에서와 같이 과량의 용매를 사용할 경우에는 달성할 수 없고 무용매 공정을 개발하여 사용하거나 반응물의 농도를 최대한 높인 (약 30 중량% 이상) 공정을 사용할 경우에만 가능한 발명의 효과인데, 이는 용매를 과량 사용하는 경우, 즉 반응물의 농도가 약 5 중량% 내지 약 20 중량%의 경우에는 동일한 조건에서 선택성이 오히려 낮아지거나, 반응 속도가 늦어 전환율이 매우 낮아지기 때문이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 아래에서는 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0047] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0048] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 상에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0049] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0050] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0051] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.

- [0052] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 이들의 조합(들)의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0053] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0054] 본원의 명세서 전체에 있어서, "지방족(aliphatic) 탄화수소기"는 탄소수 1 내지 30의 포화 또는 불포화 탄화수소기를 의미하고, C₁₋₃₀ 알킬기, C₂₋₃₀ 알케닐기, C₂₋₃₀ 알키닐기 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0055] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알킬"은 각각, 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형의, C₁₋₃₀ 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운테실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코사닐 등, 및 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. C₁₋₃₀ 알킬기가 치환된 경우 치환체의 탄소수는 상기 알킬기의 탄소수에 포함되지 않은 것이다.
- [0056] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알케닐"은 탄소수 2 내지 30을 가지는 선형 또는 분지형의 비치환 또는 치환된 불포화 탄화수소기를 나타내며, 예를 들어, 에테닐, 비닐, 프로페닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 이소부테닐, t-부테닐, n-펜테닐, n-헥세닐 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0057] 본원의 명세서 전체에 있어서, "알키닐"은 탄소수 2 내지 30을 가지는 선형 또는 분지형의 비치환 또는 치환된 불포화 탄화수소기를 나타내며, 예를 들어, 에티닐, 프로피닐, 부티닐, 펜티닐, 헥시닐, 헵티닐, 옥티닐, 노니닐, 데시닐 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0058] 본원의 명세서 전체에 있어서, "지방족(aliphatic) 고리기"는 탄소수 3 내지 30의 불포화 또는 포화 탄소수소 고리기를 나타내며, 이는 예를 들어, 시클로알칸, 시클로파라핀 등을 포함하는 화합물로부터 형성된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0059] 본원의 명세서 전체에 있어서, "시클로알칸"은 탄소수 3 내지 30을 가지는 치환 또는 비치환된 포화 탄화수소 고리 화합물을 의미하며, 예를 들어, 시클로프로판, 시클로부탄, 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헵탄, 시클로옥탄, 시클로노난, 시클로데칸 등을 포함한다.
- [0060] 본원의 명세서 전체에 있어서, "할로젠" 또는 "할로"는 VIIa 족 원소, 예컨대, 염소(Cl), 브롬(Br), 플루오르(F) 또는 요오드(I)를 포함한다.
- [0061] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아민" 또는 "아미노"는 질소 원자가 하나 이상의 탄소 또는 헤테로 원자에 공유 결합된 화합물을 포함한다.
- [0062] 본원의 명세서 전체에 있어서, "방향족 고리기"는 탄소수 6 내지 30의, 아릴 화합물, 헤테로 아릴, 아릴 알킬 및 접합 아릴기 등을 포함하는 화합물로부터 형성된 것이다.
- [0063] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아릴"은 전체적으로 또는 부분적으로 불포화된 치환 또는 비치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 탄소 고리를 의미한다. C₆₋₃₀ 아릴은 탄소수 6 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 아릴기를 의미하며, C₆₋₃₀ 아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 바람직하게는 아릴은 모노아릴 또는 비아릴이다. 모노아릴은 탄소수 5-6을 갖는 것이 바람직하며, 비아릴은 탄소수 9-10을 갖는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는 상기 아릴은 치환 또는 비치환된 페닐이다. 모노아릴, 예컨대, 페닐이 치환되는 경우에는, 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예컨대, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C₁-C₄ 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 또는 C₁-C₄ 선형 또는 분지형 알콕시에 의해 치환될 수 있다.
- [0064] 본원의 명세서 전체에 있어서, "헤테로아릴"은 헤테로사이클릭 방향족기로서, 헤테로원자로서 Si, O, S, Se, N, P 또는 As을 포함하는 것이다. C₃₋₃₀ 헤테로아릴은 탄소수 3 내지 30의 탄소 고리 원자를 가지는 헤테로아릴기를 의미하며, C₃₋₃₀ 헤테로아릴이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 헤테로 원자의 개수는 바람직하게는 1-2이다. 헤테로아릴에서 아릴은 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이고, 가장 바람직하게는 모노아릴이다. 헤테로아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로, 하이드록시,

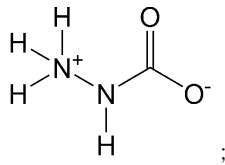
니트로, 시아노, C₁-C₄ 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬, C₁-C₄ 선형 또는 분지형 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

[0065] 본원의 명세서 전체에 있어서, "아릴알킬"은 아릴기로 치환된 알킬기를 의미한다. C₆₋₃₀ 아릴알킬은 탄소수 6 내지 30의 아릴알킬 유닛을 가지는 아릴알킬을 의미하며, C₆₋₃₀ 아릴알킬이 치환된 경우 치환체의 탄소수는 포함되지 않은 것이다. 아릴알킬에서 아릴은 바람직하게는 모노아릴 또는 비아릴이고, 알킬은 바람직하게는 C₁₋₃ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁ 알킬이다. 아릴알킬에서 아릴은 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환될 수 있으며, 예컨대, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C₁-C₄ 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬, C₁-C₄ 선형 또는 분지형 알콕시 또는 알킬카르복실니트로에 의해 치환될 수 있다

[0066] 본원의 명세서 전체에 있어서, "접합 아릴기"는 접합(fused)된 다중 아릴 고리로 이루어진 고리형을 의미하며, 나프탈렌, 페난트렌, 안트라센, 벤조[a]피렌, 벤조[b]피렌, 벤조[e]피렌, 아세나프탈렌, 아세나프텐, 벤조[b]플루오란센, 벤조[j]플루오란센, 크리센, 플루오란센, 플루오렌, 피렌 등이 있으며, 이는 치환 또는 비치환된 접합아릴기이다. 다양한 위치에서 다양한 치환체에 의해 치환이 이루어질 수 있으며, 예컨대, 할로, 하이드록시, 니트로, 시아노, C₁-C₄ 치환 또는 비치환된 선형 또는 분지형 알킬 또는 C₁-C₄ 선형 또는 분지형 알콕시에 의해 치환될 수 있다.

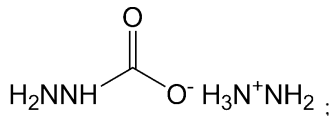
[0067] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 I 또는 I'로서 표시되는 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물과 하기 화학식 II, III, IV 또는 V로서 표시되는 화합물을 반응시켜, 하기 화학식 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII 또는 XIII 으로서 표시되는 화합물을 합성하는 것을 포함하는, 하이드라자이드 (Hydrazide) 유도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0068] [화학식 I]



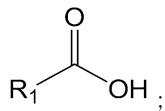
[0069] ;

[0070] [화학식 I']



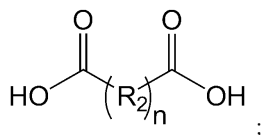
[0071] ;

[0072] [화학식 II]



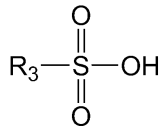
[0073] ;

[0074] [화학식 III]



[0075] ;

[0076] [화학식 IV]

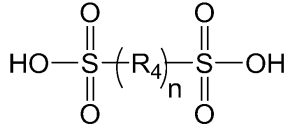


[0077]

;

[0078]

[화학식 V]

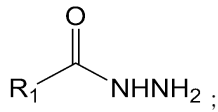


[0079]

;

[0080]

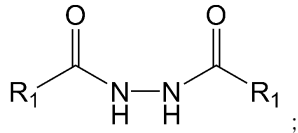
[화학식 VI]



[0081]

[0082]

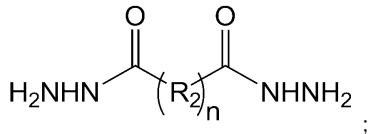
[화학식 VII;



[0083]

[0084]

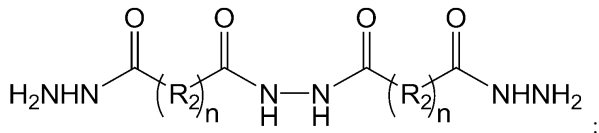
[화학식 VIII]



[0085]

[0086]

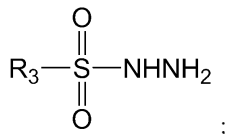
[화학식 IX]



[0087]

[0088]

[화학식 X]

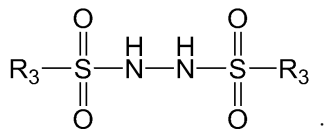


[0089]

;

[0090]

[화학식 XI]

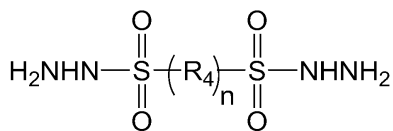


[0091]

;

[0092]

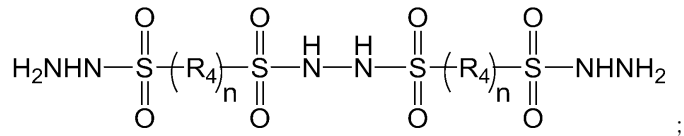
[화학식 XII]



[0093]

;

[0094] [화학식 XIII]



[0095] ;

[0096] 상기 식들에서,

[0097] R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는, 각각 독립적으로, 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족(aliphatic) 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족(aromatic) 고리, 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족(aromatic) 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것, 또는 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하고,

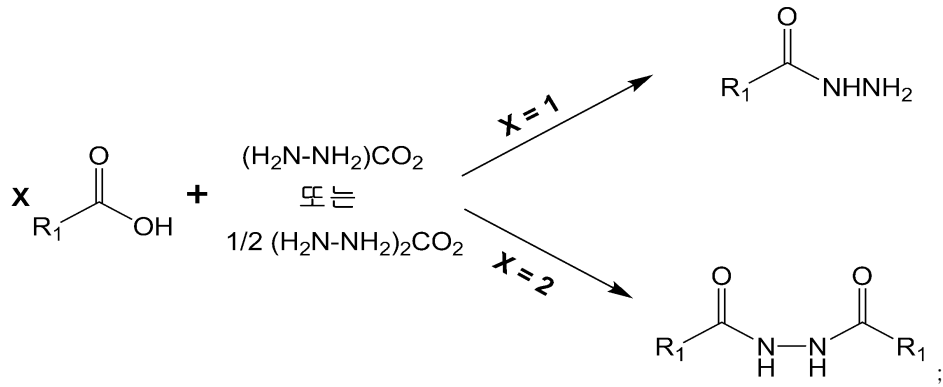
[0098] R_5 및 R_6 는, 각각 독립적으로, 수소, 치환될 수 있는 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, 치환될 수 있는 C_{3-30} 지방족 고리, 치환될 수 있는 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리, 치환될 수 있는 C_{5-30} 방향족 고리, 및 치환될 수 있는 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{1-30} 지방족 탄화수소기, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 지방족 고리, Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{3-30} 헤테로 지방족 고리, 및 Si, O, S, Se, N, P, As, F, Cl, Br 또는 I가 적어도 하나 이상 포함된 C_{5-30} 헤테로 방향족 고리기로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함함.

[0099] 본원의 일 구현예에 있어서, R_2 및 R_4 는, 각각 독립적으로, O, S, NR_5 및 PR_6 로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

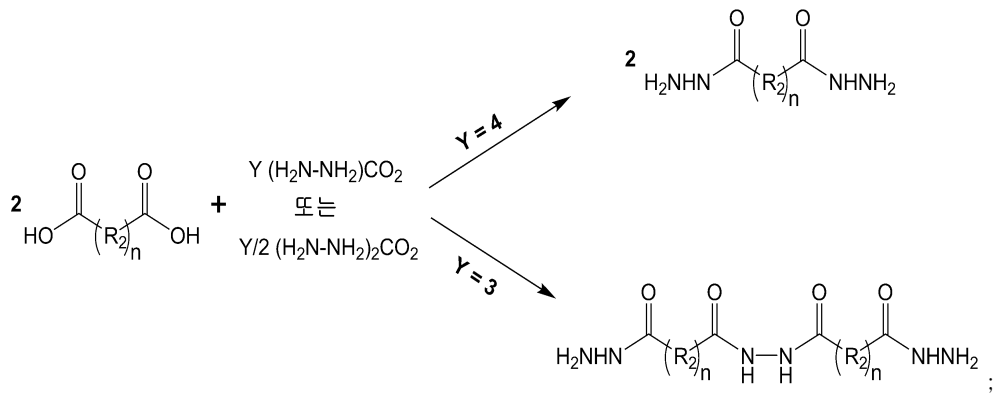
[0100] 본원은 ADH 계열 및 OSH 계열의 하이드라자이드 유도체 화합물들의 제조에, 하이드라진과 이산화탄소와의 반응을 통해 생성된 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물을 하이드라진 대신 사용함으로써, 물 질량이 작은 유기산 및 술폰 산을 그 유도체인 유기산 에스테르 또는 아실할라이드 및 술폰산할라이드 등으로의 전환 과정 없이 그대로 사용하며, 용매를 사용하지 않을 수 있게 되므로, 가장 단순한 공정을 이용하며, 용매를 사용하지 않고 정제과정이 없으므로 매우 친환경적이고 경제성이 높은 하이드라자이드 유도체 화합물들을 합성할 수 있을뿐만 아니라, 종래 하이드라자이드 생산 공정의 단점을 극복하여, 가장 경제적이고, 친환경적이며, 생산 시설이 별도로 필요하지 않은 장점을 갖는다.

[0101] 본원에 따른 하이드라자이드 유도체 화합물은 하기 반응식 I 내지 IV에 나타난 반응을 통하여 상기 화학식 VI 내지 XIII으로서 표시되는 화합물들을 합성할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 이때 상기 반응 과정에서 물과 이산화탄소가 발생될 수 있다. 여기서 상기 이산화탄소는, 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물의 제조 공정에 포함된 것이 해리된 것으로서, 상기 반응에서 추가적인 이산화탄소의 생성은 없으며, 다른 부산물은 거의 생성되지 않는다 (전환율: 약 100%, 선택도: 97% 이상). 따라서 매우 친환경적이고 경제적이다 할 수 있다.

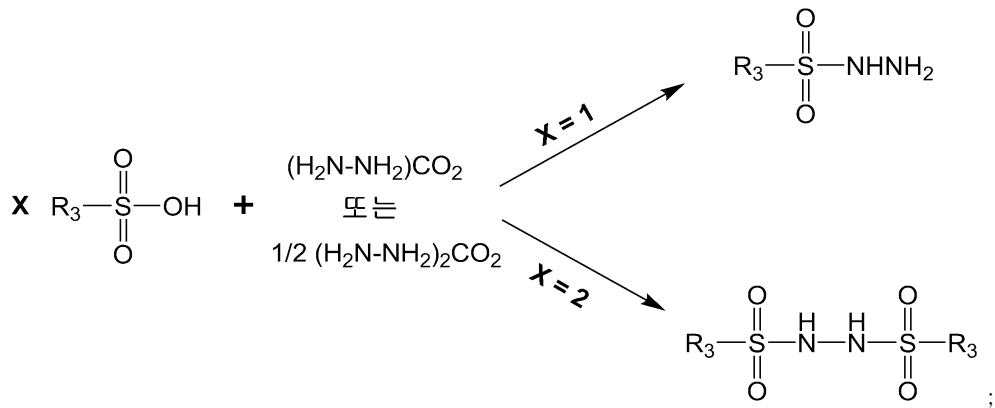
[0102] [반응식 I]



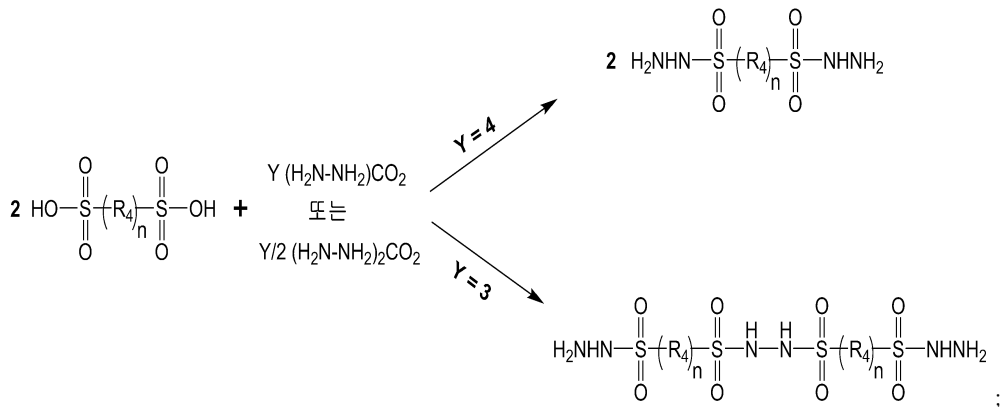
[반응식 II]



[반응식 III]



[반응식 IV]



- [0110] 상기 반응식 I 내지 IV에서, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 상기에서 정의된 바와 동일함.
- [0111] 비제한적 예로서, 상기 하이드라자이드 유도체 화합물의 제조 방법은, 산 촉매, 금속 촉매, 또는 탈수제의 사용 없이, 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물을 전구체로서 사용해서 카르복실기 ($-COOH$) 또는 술폰닐기 ($-SO_3H$)의 작용기를 갖는 유기물들과 고체 반응 또는 무용매 반응 또는 높은 농도 (30 중량% 이상)의 반응물 조건을 통해서 하이드라자이드 유도체 화합물들을 매우 높은 수율로 제조할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물이 고체상으로 존재하는 경우, 고체상에서도 용매 없이 반응물인 고체 분말 간의 그라인딩 (grinding) 또는 접촉 (contact)에 의해서도 하이드라자이드의 제조 반응이 진행될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0112] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 약 $100^{\circ}C$ 내지 약 $170^{\circ}C$ 의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 온도는 약 $100^{\circ}C$ 내지 약 $170^{\circ}C$, 약 $100^{\circ}C$ 내지 약 $150^{\circ}C$, 약 $100^{\circ}C$ 내지 약 $130^{\circ}C$, 약 $100^{\circ}C$ 내지 약 $110^{\circ}C$, 약 $110^{\circ}C$ 내지 약 $170^{\circ}C$, 약 $110^{\circ}C$ 내지 약 $150^{\circ}C$, 약 $110^{\circ}C$ 내지 약 $130^{\circ}C$, 약 $130^{\circ}C$ 내지 약 $170^{\circ}C$, 약 $130^{\circ}C$ 내지 약 $150^{\circ}C$, 또는 약 $150^{\circ}C$ 내지 약 $170^{\circ}C$ 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0113] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 용매를 사용하지 않고 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 반응에서, 반응물이 모두 고체인 경우 고체 분말 간의 그라인딩 (grinding) 또는 접촉 (contact)에 의해서 반응이 진행될 수 있어, 생성물의 분리 또는 정제 과정이 거의 필요 없으며, 부산물 생성이 거의 없어 친환경적인 무용매 건식 합성을 가능하게 할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 제조방법은 용매를 사용하지 않는 무용매 반응을 수행함으로써, 반응 속도 및 선택성을 증가시킬 수 있다.
- [0114] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 반응은 용매의 존재 하에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 반응이 용매 존재 하에 수행되는 경우, 상기 용매의 사용량이 하이드라자이드 유도체 화합물의 총 중량에 대하여 약 70 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 0.1 중량% 내지 약 70 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 60 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 50 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 40 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 1 중량% 내지 약 70 중량%, 약 10 중량% 내지 약 70 중량%, 약 20 중량% 내지 약 70 중량%, 약 30 중량% 내지 약 70 중량%, 약 40 중량% 내지 약 70 중량%, 약 50 중량% 내지 약 70 중량%, 또는 약 60 중량% 내지 약 70 중량%일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 용매를 약 70 중량% 이하로 사용할 경우, 약 80 중량% 내지 약 95 중량%의 용매를 사용하는 종래 방법에 비해 반응 속도와 선택성을 증가시킬 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0115] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 용매는 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0116] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 1 내지 15의 알코올을 용매로서 사용하는 경우, 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올, n-펜탄올, 이소펜탄올, sec-펜탄올, tert-펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 펜타데칸올, 에틸렌글리콜, 글리세롤, 에리쓰리톨, 자일리톨, 만니톨, 폴리올, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0117] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 2 내지 16의 에테르를 용매로서 사용하는 경우, 상기 에테르는 디메틸 에테르, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 다이옥신, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0118] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소를 용매로서 사용하는 경우, 상기 지방족 탄화수소는 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 트리데칸, 테트라데칸, 펜타데칸 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0119] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소를 용매로서 사용하는 경우, 상기 방향족 탄화수소는 벤젠, 톨루엔, 페놀, 벤조산, 니트로벤젠, 자일렌, 나프탈렌 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0120] 비제한적 예로서, 상기 화학식 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII 또는 XIII 로서 표시되는 화합물의 선택도가 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0121] 비제한적 예로서, 상기 화학식 VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII 또는 XIII 로서 표시되는 화합물의 수율이 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 약 80% 이상, 약 90% 이상, 또는 약 95% 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0122] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

[0124] 상기 화학식 I 또는 I' 를 카르복실기 (-COOH) 또는 술폰닐기 (-SO₃H)의 작용기를 갖는 유기물들과 각각 반응시키면, 하이드라자이드 유도체 화합물이 생성되며 부산물은 물과 이산화탄소뿐이다.

[0125] 본원에 따른 하이드라자이드 유도체 화합물들은, 제조 시 용매를 전혀 사용하지 않고 합성될 수 있으며, 카르복실기 (-COOH) 또는 술폰닐기 (-SO₃H)의 작용기를 갖는 유기 반응물의 특성에 따라서, 하이드라자이드 유도체 화합물의 총 중량에 대하여 약 70 중량% 이하의, 탄소수 1 내지 15의 알코올, 탄소수 2 내지 16의 에테르, 탄소수 5 내지 15의 지방족 탄화수소, 탄소수 6 내지 15의 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물을 용매로서 사용해서 합성될 수 있다. 고체 반응 또는 용매를 사용한 액상 반응 모두 하이드라자이드 유도체 화합물의 수율이 약 95% 이상이다.

[0126] 상기 용매를 과량 사용하여 반응물의 농도가 약 5 중량% 내지 20 중량%가 되는 경우에는 동일한 조건에서 선택성이 오히려 낮아지거나, 반응 속도가 감소되어 같은 반응시간 동안 전환율이 매우 낮아진다.

실시예 1

[0128] 고체 하이드라진 (H₃N⁺HCO₂⁻) 7.6 g (100.0 mmole)과 아디프산 7.3 g (50.0 mmol)을 용매 없이 모르타르에서 10 분간 혼합하고 100℃ 에서 5 시간 동안 교반하였다. 이 과정에서 생성된 생성물의 구조 및 조성을 확인하기 위하여 400 MHz NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 및 원소 분석(elemental analysis)을 이용하여 분석하였다.

[0129] 분석 결과 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 [adipohydrazide (C₆H₁₄N₄O₂)] 이었으며, 그 전환율은 96% 이상, 그 수율은 95% 이상이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0130] 수율 (8.27 g, 96% 이상);

[0131] 원소 분석 (측정치: C, 41.21; H, 7.98; N, 31.02. C₆H₁₄N₄O₂ 계산치: C, 41.37; H, 8.10; N, 32.16 %);

[0132] ¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 1.43 (s, 4H, CH₂), 1.98 (s, 4H, CH₂), 4.14 (br s, 4H, NH₂), 8.90 (s, 2H, NH);

[0133] ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 25.4 (CH₂), 33.7 (CH₂), 171.9 (C=O).

실시예 2

[0135] 반응 온도 및 시간을 140℃ 및 1 시간으로 조절된 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 (C₆H₁₄N₄O₂) 이었으며, 그 전환율은 98% 이상이고 그 수율은 94% 이상이었다.

[0136] **실시예 3**

[0137] 용매로서 테칸 10 g을 사용하고 110℃에서 12 시간 동안 교반한 것 및 여과와 분리 과정을 수행하는 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 여과 및 분리과정은 통상의 알려진 방법을 이용하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며, 그 전환율은 97%였고, 그 수율은 93%이었다.

[0138] **실시예 4**

[0139] 용매로서 헥산을 10 g을 사용하고 110℃에서 15 시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며, 전환율은 90% 였고, 수율은 81% 이었다.

[0140] **실시예 5**

[0141] 용매로서 디페닐에테르 10 g을 사용하고 110℃에서 12 시간 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며, 전환율은 96%였고, 수율은 92% 이었다.

[0142] **비교예 1**

[0143] 고체 하이드라진 대신에 하이드라진 하이드레이트 5.0 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며, 전환율은 45 %였고, 수율은 40%이었다.

[0144] **실시예 6**

[0145] 고체 하이드라진 대신에 젤 상태의 하이드라진-이산화탄소 결합 화합물 [$(H_2NNH_2)_2CO_2$] 5.4 g (50.0 mmole)을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며 [상기 반응식 I 에서 X = 1의 경로를 따름], 전환율은 98% 이상이었고, 수율은 96% 이상이였다.

[0146] **비교예 2**

[0147] 고체 하이드라진 대신에 하이드라진 하이드레이트 2.5 g을 사용하고, 용매로서 THF 10 g을 사용한 것 및 60℃에서 12 시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 3과와 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며, 전환율은 30%였고, 수율은 23% 이하이었다.

[0148] **비교예 3**

[0149] 고체 하이드라진 대신에 하이드라진 하이드레이트 5.0 g (100.0 mmol)을 사용하고 아디프산 대신에 디에틸아디페이트 (diethyl adipate) 10.12 g (100.0 mmol)을 사용하였으며 용매로서 에탄올 10 g을 사용한 것 및 75℃에서 5 시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 상기 생성물은 아디포하이드라자이드 ($C_6H_{14}N_4O_2$) 이었으며, 전환율은 89%였고, 수율은 83% 이었다.

[0150]

비교예 4

[0151]

고체 하이드라진 대신에 하이드라진 하이드레이트 5.0 g (100.0 mmol) 을 사용하고 아디프산 대신에 디메틸아디페이트 (dimethyl adipate) 8.71 g (100.0 mmol)을 사용하였으며 용매로서 메탄올 10 g을 사용한 것 및 60℃에서 5 시간 동안 교반한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 상기 생성물에 대한 분석 결과, 전환율은 87%였고, 수율은 81%이었다.

[0152]

실시예 7

[0153]

고체 하이드라진 ($\text{H}_3\text{N}^+\text{HCO}_2^-$) 5.7 g (75.0 mmole)과 아디프산 7.3 g (50.0 mmol)을 사용하였으며, 나머지는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 N^1 -(6-하이드라지닐-6-옥소헥사노닐)아디포하이드라자이드 [N^1 -(6-hydrazinyl-6-oxohexanoyl)adipohydrazide]이었으며, 그 전환율은 99% 이상이었고, 그 수율은 97% 이상이였다. 아래에 이 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0154]

수율 (7.67 g, 97%);

[0155]

원소 분석 (측정치: C, 45.33; H, 7.87; N, 26.43. $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_4$ 계산치: C, 45.56; H, 7.65; N, 26.57 %);

[0156]

^1H NMR (400 MHz; DMSO-d_6 ; TMS) δ (ppm) 1.57 (m, 8H, CH_2), 2.02 (s, 8H, CH_2), 3.81 (br s, 6H, NH-NH , NH_2), 8.61 (br s, 2H, NH);

[0157]

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d_6 ; TMS) δ (ppm) 29.6 (CH_2), 33.2 (CH_2), 154.7, 171.8 (C=O).

[0158]

실시예 8

[0159]

아디프산 대신에 3-메틸헥산디오익 산 [3-methylhexanedioic acid] 8.1 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 3-메틸헥산 디하이드라자이드 [3-methylhexanedihydrazide] 이었으며, 그 선택도는 97% 이상이었고, 그 수율은 95% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0160]

수율 (8.94 g, 95%);

[0161]

원소 분석 (측정치: C, 44.58; H, 8.42; N, 29.81. $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ 계산치: C, 44.67; H, 8.57; N, 29.77 %);

[0162]

^1H NMR(400 MHz; DMSO-d_6 ; TMS) δ (ppm) 1.02 (d, 3H, CH_3) 1.82 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$), 1.93 (m, 1H, CH), 2.08 (t, 2H, $-\text{CHCH}_2\text{C(O)}$), 2.12 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C(O)}$) 4.17 (br s, 4H, NH_2), 8.80 (s, 2H, NH);

[0163]

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO-d_6 ; TMS) δ (ppm), 21.4 (CH_3), 32.2 (CH), 33.9, 36.4, 46.1 (CH_2), 172.3 (C=O).

[0164]

실시예 9

[0165]

아디프산 대신에 데칸디오익산 [decanedioic acid] 10.2 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 데칸디하이드라자이드 [decanedihydrazide] 이었으며, 그 선택도는 97% 이상이었고, 그 수율은 96%이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0166]

수율 (11.05 g, 96%);

[0167]

원소 분석 (측정치: C, 52.05; H, 9.52; N, 23.96. $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ 계산치: C, 52.15; H, 9.63; N, 24.33 %);

[0168]

^1H NMR(400 MHz; DMSO-d_6 ; TMS) δ (ppm) 1.31 (m, 8H, CH_2), 1.58 (m, 4H, CH_2), 2.48 (t, 4H, $-\text{C(O)CH}_2$) 4.10

(br s, 4H, NH_2), 8.87 (s, 2H, NH);

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 26.4, 30.1, 41.2 (CH_2), 172.9 (C=O).

실시예 10

아디프산 대신에 에이코산디오익산 [eicosanedioic acid] 17.13 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 에이코산디하이드라자이드 [eicosanedihydrazide]이었으며, 그 선택도는 97% 이상이었고, 그 수율은 95%이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

수율 (17.6 g, 95%);

원소 분석 (측정치: C, 64.65; H, 11.52; N, 15.21. For $C_{20}H_{42}N_4O_2$ 계산치: C, 64.82; H, 11.42; N, 15.12 %);

1H NMR(400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 1.31 (m, 20H, CH_2), 1.38 (m, 8H, CH_2), 1.61 (m, 4H, CH_2), 2.43 (t, 4H, $-C(O)CH_2$) 4.12 (br s, 4H, NH_2), 8.89 (s, 2H, NH);

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 26.3, 29.4, 30.6, 39.2 (CH_2), 171.2 (C=O).

실시예 11

아디프산 대신에 헥산오익산 [hexanoic acid] 11.61 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 헥산하이드라자이드 [hexanehydrazide]이었으며, 그 선택도는 97% 이상이었고, 그 수율은 95%이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

수율 (12.35 g, 95%);

원소 분석 (측정치: C, 54.97; H, 11.02; N, 21.31. $C_6H_{14}N_2O$ 계산치: C, 55.35; H, 10.84; N, 21.52 %);

1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 1.10 (t, 3H, CH_3), 1.35 (m, 2H, CH_2), 1.38(m, 2H, CH_2), 1.72 (m, 2H, CH_2), 2.53 (m, 2H, $-CH_2C(O)$), 4.12 (br s, 2H, NH_2), 8.56 (s, 1H, NH);

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 16.2, 25.2, 29.1, 32.6, 39.9 (CH_2), 173.3 (C=O).

실시예 12:

아디프산 대신에 헥산오익산 [hexanoic acid] 23.2 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 N'-헥사노일헥산하이드라자이드 [N'-hexanoylhexanehydrazide]이었으며, 그 선택도는 98% 이상이었고, 그 수율은 96% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

수율 (10.96 g, 96 %);

원소 분석(측정치: C, 63.23; H, 10.51; N, 12.11. $C_{12}H_{24}N_2O_2$ 계산치: C, 63.12; H, 10.59; N, 12.27 %);

1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 1.08 (t, 6H, CH_3), 1.32 (m, 4H, CH_2), 1.37 (m, 4H, CH_2), 1.72 (m, 4H, CH_2), 2.49 (m, 4H, $-CH_2C(O)$), 4.12 (br s, 4H, NH);

[0187] ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 15.4, 24.3, 27.1, 32.6, 39.9 (CH_2), 161.3 ($\text{C}=\text{O}$).

[0188] **실시예 13**

[0189] 아디프산 대신에 테레프탈릭산 [terephthalic acid] 8.36 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 테레프타로하이드라자이드 [terephthalohydrazide] 이었으며, 그 선택도는 98% 이상이었고, 그 수율은 97% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0190] 수율 (9.42 g, 97%);

[0191] 원소 분석 (측정치: C, 50.05; H, 5.12; N, 28.74. $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$ 계산치: C, 49.48; H, 5.19; N, 28.85 %);

[0192] ^1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 4.34 (br s, 4H, NH_2), 8.23 (s, 4H, C-H phenyl), 8.95 (s, 2H, NH);

[0193] ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 128.4 (CH phenyl), 137.3 (C phenyl), 168.9 ($\text{C}=\text{O}$).

[0194] **실시예 14:**

[0195] 아디프산 대신에 테레프탈릭산 [terephthalic acid] 8.36 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 7 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 N^1 -(4-(하이드라진카보닐)벤조일) 테레프타로하이드라자이드 [N^1 -(4-(hydrazinecarbonyl)benzoyl) terephthalohydrazide] 이었으며, 그 선택도는 97% 이상 이었고, 그 수율은 95% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0196] 수율 (8.46 g, 95%);

[0197] 원소 분석 (측정치: C, 54.21; H, 4.42; N, 23.71. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_4$ 계산치: C, 53.93; H, 4.53; N, 23.58 %);

[0198] ^1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 4.34 (br s, 4H, NH_2), 8.33 (s, 8H, C-H phenyl), 8.68 (s, 4H, NH);

[0199] ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 129.4 (CH phenyl), 136.5 (C phenyl), 160.6, 168.4 ($\text{C}=\text{O}$).

[0200] **실시예 15**

[0201] 아디프산 대신에 2-클로로 테레프탈릭산 [2-chloroterephthalic acid] 10.03 g 을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 2-클로로 테레프타로하이드라자이드 [2-chloroterephthalohydrazide] 이었으며, 그 선택도는 95% 이상이었고, 그 수율은 93% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0202] 수율 (10.61 g, 93%);

[0203] 원소 분석 (측정치: C, 42.24; H, 4.14; N, 24.71. $\text{C}_8\text{H}_9\text{ClN}_4\text{O}_2$ 계산치: C, 42.03; H, 3.97; N, 24.50 %);

[0204] ^1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 4.54 (br s, 4H, NH_2), 8.1-8.3 (m, 4H, C-H phenyl), 8.92 (s, 2H, NH);

[0205] ^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 126.3, 127.9, 129.1, 133.2, (CH phenyl) 137.2, 140.3 (C phenyl), 165.2, 168.9 ($\text{C}=\text{O}$).

실시예 16

아디프산 대신에 2-메틸테레프탈릭산 [2-methylterephthalic acid] 9.08 g 을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 2-메틸 테레프타로하이드라자이드 [2-methylterephthalo-hydrazide]이었으며, 그 선택도는 98% 이상였고, 그 수율은 97% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

수율 (10.1 g, 97 %);

원소 분석(측정치: C, 52.02; H, 5.74; N, 26.85. $C_9H_{12}N_4O_2$ 계산치: C, 51.92; H, 5.81; N, 26.91 %);

1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 2.54 (s, 3H, CH_3), 4.32 (br s, 4H, NH_2), 8.01-8.25 (m, 3H, C-H phenyl), 8.91 (s, 2H, NH);

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 20.1 (CH_3), 125.2, 126.9, 129.4 (CH phenyl) 138.2, 141.3 (C phenyl), 166.3, 168.1 (C=O).

실시예 17

아디프산 대신에 4-메틸벤젠설포닉산 [4-methylbenzenesulfonic acid] 17.21 g 을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 4-메틸벤젠설포노하이드라자이드 [4-methylbenzenesulfono-hydrazide]이었으며, 그 선택도는 96% 이상이었고, 그 수율은 94% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

수율(17.48 g, 94%);

원소 분석(측정치: C, 45.35; H, 5.66; N, 15.25 S, 17.01. $C_7H_{10}N_2O_2S$ 계산치: C, 45.15; H, 5.41; N, 15.04; S, 17.22 %);

1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 2.43 (s, 3H, CH_3), 4.16 (br s, 3H, NH , NH_2), 7.45, 7.81 (m, 4H, C-H phenyl);

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 22.1 (CH_3), 129.4, 130.8 (CH phenyl), 134.2, 138.3 (C phenyl).

실시예 18

아디프산 대신에 4-메틸벤젠설포닉산 [4-methylbenzenesulfonic acid] 8.61 g 을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 4-메틸-N'-토실벤젠설포노하이드라자이드 [4-methyl-N'-tosylbenzenesulfonohydrazide]이었으며, 그 선택도는 97%이었고, 그 수율은 95% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

수율(8.08 g, 95%);

원소 분석(측정치: C, 49.31; H, 4.48; N, 8.15 S, 19.03. $C_{14}H_{16}N_2O_4S_2$ 계산치: C, 49.40; H, 4.74; N, 8.23; S, 18.84 %);

1H NMR (400 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 2.53 (s, 6H, CH_3), 4.03 (br s, 2H, NH), 7.45 (d, 4H, C-H phenyl), 7.81 (d, 4H, C-H phenyl);

^{13}C NMR (100 MHz; DMSO- d_6 ; TMS) δ (ppm) 23.2 (CH_3), 130.1, 131.6 (CH phenyl), 135.3, 139.6 (C phenyl).

[0224] 실시예 19

[0225] 아디프산 대신에 2,4,6-트리아이소프로필벤젠설포닉산 [2,4,6-triisopropylbenzenesulfonic acid] 14.22 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 2,4,6-트리아이소프로필벤젠설포노하이드라자이드 [2,4,6-triisopropylbenzenesulfonohydrazide]이었으며, 그 선택도는 97% 이상이었고, 그 수율은 95% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0226] 수율(14.18 g, 95%);

[0227] 원소 분석 (측정치: C, 60.23; H, 8.96; N, 9.22 S, 10.62. C₁₅H₂₆N₂O₂S 계산치: C, 60.37; H, 8.78; N, 9.39; S, 10.74 %);

[0228] ¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 1.32 (d, 18H, CH₃), 2.92 (sep. 3H, CH), 4.21 (br s, 3H, NH, NH₂), 7.43 (s, 2H, C-H phenyl);

[0229] ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 23.7 (CH₃), 34.6 (CH), 123.2 (CH phenyl), 140.4, 151.3, 152.2 (C phenyl).

[0230] 실시예 20

[0231] 아디프산 대신에 4,4'-옥시디벤젠설포닉산 [4,4'-oxydibenzenesulfonic acid] 16.66 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드 [4,4'-oxydibenzenesulfono-hydrazide]이었으며, 그 선택도는 98% 이상이었고, 그 수율은 97% 이었다. 아래에 상기 생성물의 분석 결과들을 명시하였다:

[0232] 수율(17.38 g, 97%);

[0233] 원소 분석(측정치: C, 40.37; H, 3.69; N, 15.71 S, 18.03. C₁₂H₁₄N₄O₅S₂ 계산치: C, 40.22; H, 3.94; N, 15.63; S, 17.89 %);

[0234] ¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 4.06 (br s, 6H, NH, NH₂), 7.41 (d, 2H, C-H phenyl), 7.78 (d, 2H, C-H phenyl);

[0235] ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 119.4, 125.6 (CH phenyl), 131.2, 161.3 (C phenyl).

[0236] 실시예 21

[0237] 고체 하이드라진 대신에 겔 상태의 하이드라진-이산화탄소 결합물 [(H₂NNH₂)₂CO₂] 5.4 g (50.0 mmole) 을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 20 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드이었으며, 그 전환율은 99% 이상이었고, 그 수율은 98% 이상이였다.

[0238] 실시예 22

[0239] 4,4'-옥시디벤젠-1-설포닐 클로라이드 [4,4'-oxydibenzene-1-sulfonyl chloride] 9.19 g을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 20 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드 [4,4'-oxydibenzenesulfono-hydrazide]와 하이드라지늄 클로라이드 [hydrazinium chloride] 이었으며, 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드의 선택도는 96% 이상이었고, 물을 사용하여 하이드라지늄 클로라이드를 완전히 제거한 후의 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드의 수율은 91% 이었다.

[0240] 비교예 5

[0241] 4,4'-옥시디벤젠-1-설포닐 클로라이드 9.19 g과 하이드라진 하이드레이트 100% (하이드라진 함량 64%) 5.2 g을 20 g 의 물에 녹여 60℃에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응을 통해 수득된 화합물은 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드와 하이드라지늄 클로라이드이였으며, 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드의 전환율은 약 90%이었고, 그 선택도는 약 95%이었다. 물을 사용하여 하이드라지늄 클로라이드를 완전히 제거한 후의 4,4'-옥시디벤젠설포노하이드라자이드의 수율은 약 79% 이었다.

[0242] **실시예 23**

[0243] 아디프산 대신에 4,4'-옥시디벤젠설포닉산 [4,4'-oxydibenzenesulfonic acid] 16.66 g 을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 7 과 동일한 방법을 수행하여 생성물을 수득하였다. 분석 결과 상기 생성물은 4-(4-(하이드라지닐설포닐)-페녹시)-N'-(4-(4-(하이드라지닐설포닐)페녹시)페닐설포닐)-벤젠설포노하이드라자이드 [4-(4-(hydrazinylsulfonyl)-phenoxy)-N'-(4-(4-(hydrazinylsulfonyl)phenoxy)phenylsulfonyl)-benzenesulfonohydrazide]이였으며, 그 선택도는 97% 이상이었고, 그 수율은 95% 이었다. 아래에 이 화합물의 분석 결과들을 명시하였다.

[0244] 수율(16.3 g, 95 %);

[0245] 원소 분석 (측정치: C, 42.28; H, 3.59; N, 12.17 S, 18.59. C₂₄H₂₄N₆O₁₀S₄ 계산치: C, 42.10; H, 3.53; N, 12.27; S, 18.73 %);

[0246] ¹H NMR (400 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 3.74 (br s, 8H, NH, NH₂), 7.52 (d, 8H, C-H phenyl), 7.83 (d, 8H, C-H phenyl);

[0247] ¹³C NMR (100 MHz; DMSO-d₆; TMS) δ (ppm) 118.3, 126.6 (CH phenyl), 132.4, 162.2 (C phenyl).

[0248] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0249] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.