



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년01월12일
(11) 등록번호 10-0877938
(24) 등록일자 2009년01월05일

(51) Int. Cl.

C07C 23/10 (2006.01) C07C 205/10 (2006.01)

C07C 205/07 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0086827

(22) 출원일자 2007년08월29일

심사청구일자 2007년08월29일

(56) 선행기술조사문헌

Synthesis 2007

KR100424205 B1

KR1019960008644 B1

(73) 특허권자

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

(72) 발명자

지기환

울산 중구 우정동 385 선경아파트 104동 903호

빅터 필리모노프

레베데바 스트리트., 11, 아파트.28, 634061 톰스크, 러시아

(74) 대리인

김수진, 윤의섭

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 이준혁

(54) 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지를 사용하여 방향족아민으로부터 방향족 요오드화합물을 합성하는 신규의 방법

(57) 요약

본 발명은 설폰산기(-SO₃H)를 갖는 양이온 교환수지를 사용하여 방향족 아민(aryl amines)으로부터 방향족 요오드화합물(aryl iodides)을 합성하는 새로운 방법에 관한 것이다.

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-0193

부처명 울산대학교

연구사업명 자유공모

연구과제명 안정한 아릴디아조니움염의 합성 및 유기반응에의 응용

주관기관 울산대학교

연구기간 2007년 3월 1일 ~ 2008년 2월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 아민으로부터, NaNO_2 또는 KNO_2 및 KI 또는 NaI를 포함하는 반응물을 사용하여, 방향족 요오드화합물을 합성하는데 있어서, 산촉매로 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지를 사용하고 용매로 물을 사용하여 상온 또는 그 이하의 반응온도에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 방향족 요오드화합물의 합성방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 방향족 아민화합물 1당량에 대해 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지(설폰산기 기준)는 1-5당량, NaNO_2 또는 KNO_2 는 1-5당량, KI 또는 NaI는 1-5당량으로 사용되는 것을 특징으로 하는 방향족 요오드화합물의 합성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 설폰산기($-\text{SO}_3\text{H}$)를 갖는 양이온 교환수지를 사용하여 방향족 아민(aryl amines)으로부터 방향족 요오드화합물(aryl iodides)을 합성하는 새로운 방법에 관한 것이다. 더 상세히는 생체활성 물질 및 전자재료 또는 그 중간체의 합성 시 유용한 물질로 활용되는 방향족 요오드화합물을 방향족 아민화합물로부터 합성하는 방법으로서, 유기용매를 사용하지 않고 수용액 상에서 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지를 사용하여 방향족 아민으로부터 방향족 요오드화합물을 합성하는 것을 특징으로 한다.

배경 기술

<2> 지금까지 알려진 방향족 아민화합물로부터 방향족 요오드화합물을 합성하는 방법으로는, 소위 Sandmeyer 방법 이외에도 DMSO용매 상에서 HI/KNO_2 를 처리한다든가 CH_3CN 용매 상에서 $\text{KI}/\text{NaNO}_2/p\text{TsOH}$ 를 처리하는 방법 등이 최근 보고된 바 있다. 그러나 기 개발된 기술은 유기용매를 반응용매로 사용하거나, 다량의 강산을 사용하고, 또는 구리(Cu)염 등 유해한 반응물을 사용하는 등의 환경적 문제를 야기하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<3> 본 발명의 목적은 방향족 아민화합물로부터 방향족 요오드화합물을 효과적으로 합성하는 것으로서, 상온 또는 그 이하의 반응온도에서 물을 용매로 사용하고, 일반적인 무유기산 대신 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지를 사용함으로써 디아조화반응(diazotization)과 요오드화반응(iodination)을 단계적으로 진행시켜 높은 수득률로 최종 생성물의 제조가 가능하도록 하는 것이다.

과제 해결수단

<4> 본 발명은 방향족 요오드화합물을 방향족 아민화합물로부터 합성하는 방법으로서, 유기용매를 사용하지 않고 수용액 상에서 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지를 사용하여 방향족 아민으로부터 방향족 요오드화합물을 합성하는 것을 특징으로 한다. 반응물로는 방향족 아민화합물, 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지, NaNO_2 (또는 KNO_2), KI(또는 NaI)가 사용된다. 본 발명에서는 상온 또는 그 이하의 온도에서 양이온 교환수지, 방향족 아민, NaNO_2 (또는 KNO_2)를 물에 첨가하고 일정시간 교반 후, KI(또는 NaI)를 첨가하고 또 다시 일정시간 교반하는 간단한 방법으로 방향족 요오드화합물을 제조할 수 있다.

효 과

<5> 본 발명의 특징으로는, 제조방법이 매우 간단하고 반응조건이 온화하며 최종 생성물의 분리 및 정제가 용이하다는 것이다. 또한, 용매로 물을 사용하며 사용된 양이온 교환 수지는 처리과정을 거쳐 재사용이 가능하다는 점에서 환경친화적인 합성기술이라는 장점이 있다. 본 기술을 사용하면 전자를 주는 기 (실시 예 6, 11)는 물론 당기는 기 (실시 예 1-5, 7-10)로 치환된 방향족 아민화합물로부터 해당 방향족 요오드화합물을 성공적으로 합성할 수 있다. 또한 강산에 예민한 치환기를 갖는 방향족 아민화합물에도 본 발명의 적용이 가능하다. (실시 예 6, 10)

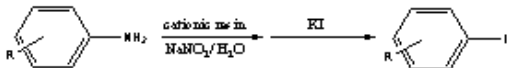
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<6> 이하, 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다.

<7> 실시예 1-11

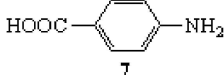
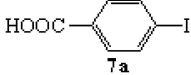
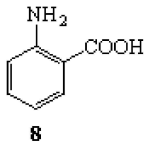
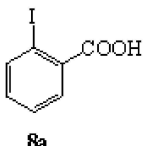
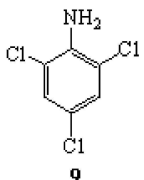
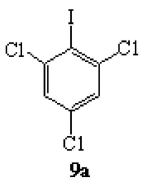
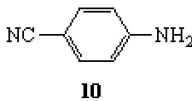
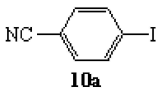
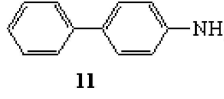
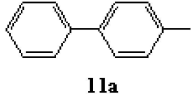
<8> 본 발명에 사용된 반응물과 반응물의 당량비는 방향족 아민(1당량 기준), 설펜산기를 갖는 양이온 교환 수지(설펜산기 기준, 1-5당량), NaNO₂(또는 KNO₂, 1-5당량), KI(또는 NaI, 1-5당량)와 물이다.

<9> 상온(단, 실시 예 6의 반응온도는 5-10℃)에서 비이커에 물(50 ml), 방향족 아민(2 mmol), 양이온 교환 수지인 Trilite SPC160H(5 g)와 NaNO₂(4 mmol)를 첨가하고 25-420분 동안 교반 후 KI(5 mmol)를 첨가하고 추가로 50-600분 동안 저어주었다. 반응이 완료된 용액에 환원제인 Na₂SO₃를 적당량 첨가 후 고체 생성물과 양이온교환수지를 여과하였다. 최소량의 아세톤을 사용하여 이들로부터 생성물을 용해분리한 후, 용매는 증류제거함으로써 하기 표 1과 같이 50-98%의 수득률로 순수한 방향족 요오드화합물을 제조하였다. 액체 생성물의 경우는 반응 후 에테르 등의 유기용매를 사용하여 수용액으로부터 추출하여 분리정제한다.



<10>

실시 예	반응물(Aryl Amine)	반응시간 (분)		생성물(Aryl Iodide)	수득률 (%)
		디아조화 반응	요오드화반 응		
1	 1	25	65	 1a	81
2	 2	30	60	 2a	71
3	 3	40	50	 3a	75
4	 4	55	300	 4a	50
5	 5	45	95	 5a	90
6	 6	40	60	 6a	61

7		140	600		98
8		180	190		65
9		420	100		53
10		100	80		56
11		100	85		50

산업이용 가능성

<12>

본 발명의 기술에서는, 유사반응 시 일반적으로 사용되는 강한 유무기산 대신 설폰산기를 갖는 양이온 교환수지를 사용하고, 상온 또는 그 이하의 반응온도에서 수용액 상태의 반응물을 일정시간 교반함으로써 비교적 높은 수득률의 방향족 요오드화합물을 방향족 아민화합물로부터 효과적으로 합성할 수 있다. 본 합성 기술은 적용방법이 간단하며, 반응조건은 온화하고 친환경적이다. 또한, 최종 생성물의 분리정제가 용이하며 양이온 교환 수지는 반응 후 재사용이 가능하다는 장점이 있다. 본 발명의 기술을 적용하면 전자를 주는 기는 물론 당기는 기로 치환된 다양한 방향족 아민화합물로부터 해당 방향족 요오드화합물을 성공적으로 합성할 수 있다. 또한 강산에 예민한 치환기를 갖는 방향족 아민에도 본 발명 기술의 적용이 가능하다.

<13>

본 발명에 의해 합성된 방향족 요오드 화합물은 생체활성 물질 및 전자재료 또는 그 중간체의 합성 시 유용한 물질로 활용된다.