(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0021919
(43) 공개일자 2009년03월04일

(51) Int. Cl.
C07C 205/11 (2006.01) *C07C 23/10* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0086825
(22) 출원일자 2007년08월29일
심사청구일자 2007년08월29일

(71) 출원인
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 4 항

(54) 물-반죽상태에서 방향족 아민으로부터 방향족요오드화합물을 합성하는 신규의 방법

(57) 요 약

본 발명은 방향족 아민으로부터 방향족 요오드화물을 합성하는 신규의 방법에 관한 것으로, 유기용매 등을 사용하지 않고 최소량의 물만을 반응물에 첨가하여 물-반죽 상태에서 반응하여 최종생성물을 얻는 것을 특징으로 한다. 반응물로는 방향족 아민, $NaNO_2$(또는 KNO_2), *p*-톨루엔 술폰산(*p*TsOH), KI(또는 NaI)가 사용된다.

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 아민화합물을 유기 용매를 사용하지 않고 금속요오드화물을 포함하는 반응물과 상온에서 물-반죽 상태로 반응시키는 것을 특징으로 하는 방향족 요오드화합물을 합성하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 반응촉매로 *p*-톨루엔술폰산을 사용하는 것을 특징으로 하는 방향족 요오드화합물을 합성하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 금속요오드화물을 포함하는 반응물은 $NaNO_2$ 또는 KNO_2 및 KI 또는 NaI인 것을 특징으로 하는 방향족 요오드화합물을 합성하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 방향족 아민화합물 1당량에 대해 *p*-톨루엔술폰산은 1-5당량), $NaNO_2$ 또는 KNO_2는 1-5당량, KI 또는 NaI는 1-5당량 사용하고 물은 200ml 이하의 소량으로 사용하는 것을 특징으로 하는 방향족 요오드화합물을 합성하는 방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 본 발명은 방향족 아민(aryl amines)으로부터 방향족 요오드화합물(aryl iodides)을 효과적으로 합성하는 새로운 방법에 관한 것이다. 더 상세히는 생체활성 물질 및 전자재료 또는 그 중간체의 합성 시 유용한 물질로 활용되는 방향족 요오드화합물을 방향족 아민화합물로부터 유기 용매를 사용하지 않고 물-반죽(paste) 상태에서 합성하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 지금까지 알려진 방향족 아민으로부터 방향족 요오드화합물을 합성하는 방법으로는, 소위 Sandmeyer 방법 이외에도 DMSO용매 상에서 HI/KNO_2 를 처리한다든가 CH_3CN용매 상에서 $KI/NaNO_2/p$TsOH를 처리하는 방법 등이 최근 보고된 바 있다. 그러나 기 개발된 기술은 유기용매를 반응용매로 사용하거나, 다량의 강산을 사용하고, 또는 구리염 등 유해한 반응물을 사용하는 등의 환경적 문제를 야기하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<3> 본 발명은 방향족 아민화합물로부터 방향족 요오드화합물을 효과적으로 합성하는 기술로서, 상온에서 유기용매와 강한 무기산을 사용하지 않고 물-반죽 상태로 반응물을 일정시간 섞어 높은 수득률로 최종 생성물을 제조하는 매우 간단하고 반응조건이 온화하며 환경친화적인 합성기술이다.

과제 해결수단

<4> 본 발명은 유기용매 등을 사용하지 않고 최소량의 물만을 반응물에 첨가하여 물-반죽 상태에서 방향족 아민과 금속요오드화물을 반응시켜 방향족 요오드화물을 얻는 것을 특징으로 한다. 반응물로는 방향족 아민, $NaNO_2$(또는 KNO_2), *p*-톨루엔 술폰산(*p*TsOH), KI(또는 NaI)가 사용된다.

<5> 본 발명은 방향족 아민에 *p*TsOHH_2O와 소량의 물을 첨가해 반죽상태를 만든 후 $NaNO_2$(또는 KNO_2)를 첨가하고 막대주걱으로 일정시간 섞은 후 KI(또는 NaI)를 첨가하고 일정시간 저어주는 간단한 방법으로 방향족 요오드화합물

을 제조할 수 있는 기술이다.

효 과

<6> 본 발명에서는 방향족 아민의 디아조화반응(diazotization)과 중간체인 디아조늄 토실레이트(diazonium tosylate)의 요오드화반응(iodination)이 단계적으로 진행되어야 성공적인 결과가 기대되는 이유로 KI(또는 NaI)는 디아조화반응이 완결된 후 첨가하여야 좋은 결과를 얻을 수 있다. 본 기술을 사용하면 전자를 주는 기(실시 예 13-14)는 물론 당기는 기 (실시 예 1-12, 15)로 치환된 방향족 아민화합물로부터 해당 방향족 요오드화합물을 성공적으로 합성할 수 있다. 또한 강산에 예민한 치환기를 갖는 방향족 아민화합물에도 본 발명의 적용이 가능하다. (실시 예 11-13)

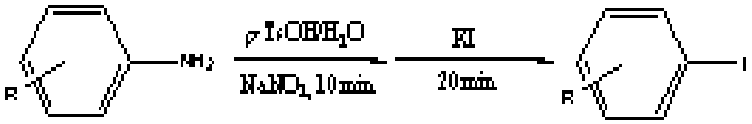
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<7> 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

<8> 실시예 1-16

<9> 본 발명에 사용된 반응물과 반응물의 당량비는 방향족 아민(1당량 기준), *p*TsOHH2O(1-5당량), $NaNO_2$(또는 KNO_2, 1-5당량), KI(또는 NaI, 1-5당량)와 소량의 물이다. 실시 예[표 1]의 구체적 합성방법으로는, 상온에서 agate 막대사발에 방향족 아민(2 mmol), *p*TsOHH2O(6 mmol)과 소량의 물(0.2 ml)을 첨가해 반죽상태를 만든 후 $NaNO_2$(5 mmol)를 첨가하고 막대주걱으로 10-20분 동안 섞은 후 KI(5 mmol)를 첨가하고 10-30분 동안 추가로 저었다.

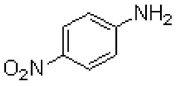
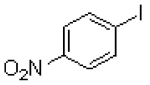
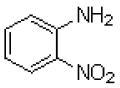
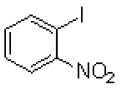
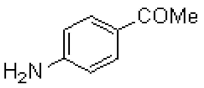
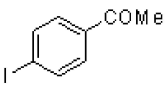
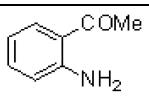
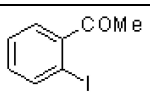
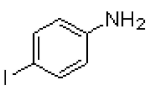
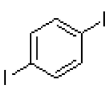
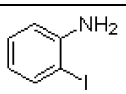
<10> 이렇게 얻은 반응생성물에 Na_2SO_3 수용액을 처리함으로써 과량의 반응물과 부산물을 수용액 상으로 녹여 제거하여 하기 표 1과 같이 38-87%의 수득률로 순수한 방향족 요오드화합물을 제조하였다. 추가로, 재결정이나 관 크로마토그래피 방법을 적용하여 생성물을 정제하면 더 순수한 최종 생성물의 제조가 가능하다.

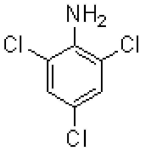
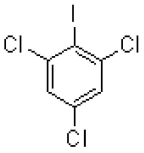
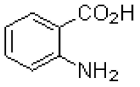
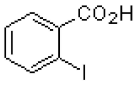
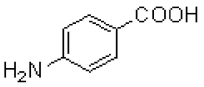
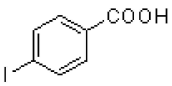
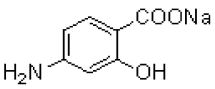
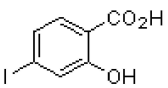
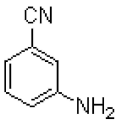
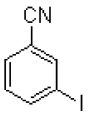
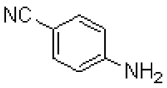
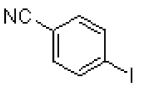
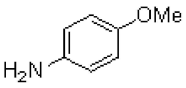
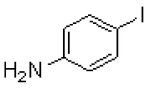
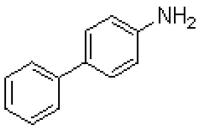
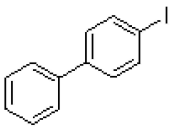
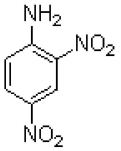
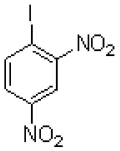
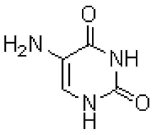
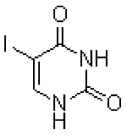


<11>

<12> [표 1]

<13>

실시예	반응물(aryl amines)	생성물(aryl iodides)	수득률 (%)
1			72
2			72
3			75
4			87
5			87
6			79

7			63
8			67
9			80
10			77
11			85
12			79
13			70
14			81
15			38
16			41

<14>

산업이용 가능성

<15> 본 발명의 기술을 사용하면 유기용매와 강한 무기산을 사용하지 않고, 상온에서 물-반죽 상태로 반응물을 일정시간 섞어 비교적 높은 수득률로, 방향족 아민화합물로부터 방향족 요오드화합물을 효과적으로 합성할 수 있다. 본 합성 기술은 적용방법이 간단하며, 반응조건은 온화하고 친환경적이다. 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 아민화합물에도 본 발명 기술의 적용이 가능하다.

<16> 본 발명에 의해 합성된 방향족 요오드 화합물은 생체활성 물질 및 전자재료 또는 그 중간체의 합성 시 유용한 물질로 활용된다.