



- (51) **국제특허분류:**
C07D 209/82 (2006.01) **H01L 51/50** (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) **B01J 23/72** (2006.01)

(21) **국제출원번호:** PCT/KR2016/003313

(22) **국제출원일:** 2016년 3월 31일 (31.03.2016)

(25) **출원언어:** 한국어

(26) **공개언어:** 한국어

(30) **우선권정보:**
10-2015-0048354 2015년 4월 6일 (06.04.2015) KR
10-2016-0038989 2016년 3월 31일 (31.03.2016) KR

(71) **출원인: 한양대학교 에리카산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY ERICA CAMPUS)** [KR/KR]; 15588 경기도 안산시 상록구 한양대학로 55, Gyeonggi-do (KR).

(72) **발명자: 이하준 (RHEE, Hakjune);** 16936 경기도 용인시 수지구 상현로 88, 상현마을현대성우 3 차아파트 284 동 1102 호, Gyeonggi-do (KR). **안현석 (AHN, Hyunseok);** 15805 경기도 군포시 산본천로 229 번길 61, Gyeonggi-do (KR). **백정현 (BAEK, Junghyun);** 21377 인천시 부평구 부영로 165, 우성아파트 116 동 302 호, Incheon (KR).

(74) **대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);** 06242 서울시 강남구 역삼로 3길 11, 광성빌딩 신관 4~6 층, Seoul (KR).

(81) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

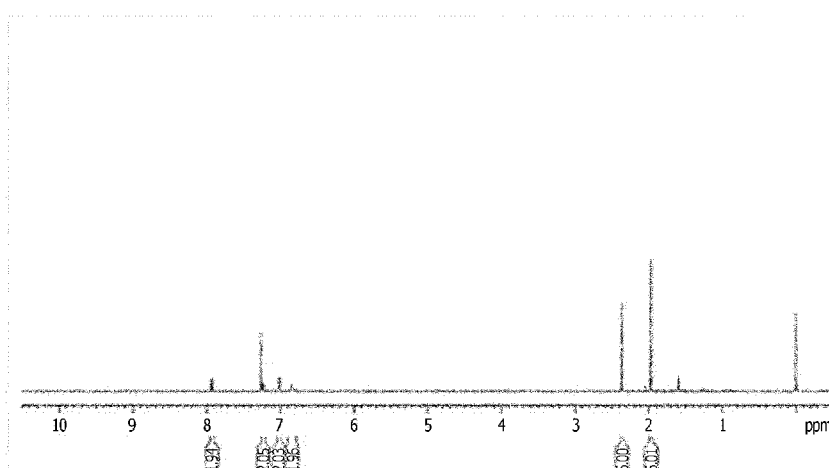
 - 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
 - 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도로 공개함 (규칙 48.2(h))

- (54) Title:** EFFICIENT SYNTHESIS METHOD FOR CARBAZOLE DERIVATIVES

- (54) 발명의 명칭 : 효율적인 카바졸 유도체의 합성 방법



- (S7) Abstract:** The present invention relates to a synthesis method for carbazole derivatives, the method comprising the steps of: 1) substituting an amino group with an amide group or a nitro group by acetylating or oxidizing a compound represented by formula 1; 2) synthesizing the compound comprising an amide group or a nitro group into a biphenyl compound by means of Ullmann coupling; and 3) synthesizing carbazole derivatives by adding a phosphoric acid to the biphenyl compound.

- (57) **요약서:** 본 발명은 1) 화학식 1로 표시되는 화합물을 아세틸화 반응시키거나 또는 산화시켜 아미노기를 아마이드기 또는 나이트로기로 치환시키는 단계; 2) 상기 아마이드기 또는 나이트로기를 포함하는 화합물을 울만(ullmann) 커플링 반응시켜 바이페닐 화합물로 합성하는 단계; 및 3) 상기 바이페닐 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계를 포함하는 카바졸 유도체의 합성 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 효율적인 카바졸 유도체의 합성 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 유기발광다이오드 (Organic Light Emitting Diode)에 사용되는 카바졸 유도체들의 핵심중간체인 이치환-9H-카바졸의 합성 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 유기전자소재가 전자 산업에서 사용되는 분야로서는, 유기 발광 다이오드(OLED)에 사용하는 분야, 유기 태양 전지(유기 태양광 전지)에 사용하는 분야, 그리고 스위칭 소자로 (유기 트랜지스터) 유기 FET 및 유기 TFT에 사용하는 분야가 있다.
- [3] 이들 중 유기 발광 다이오드(OLED) 분야에서는 유기화합물이 전류에 의해 여기될 때 재료가 발광하는 특성을 이용하는 것이다. OLED는 기존의 평면 시각 디스플레이 유닛 제조시 음극선관 및 액정 디스플레이에 대한 대안으로 주목 받고 있으며 OLED를 포함하는 장치들은 크기가 작고 전력 소모가 낮기 때문에 이동형 기기인 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, MP3 플레이어 등과, 조명 기구 등에 사용할 수 있다. 유기 발광 다이오드(OLED) 분야에서 카바졸 유도체는 정공 수송성의 성질을 갖는 것, 내열성이 높은 구조인 것을 이용하여, 전자 사인 감광체의 전하 수송 재료나 유기 EL(Organic Electro Luminescence) 소자용 재료 등으로 응용되고 있다.
- [4] 한편, 종래 카바졸 유도체의 제조방법으로는 9H-카바졸을 출발물질로 하여 브로미네이션(bromination) 반응과 n-BuLi을 이용하여 3,6-디메틸 카바졸을 합성하는 반응이 통상적이었으나(선행기술문헌 2) 이는 nBuLi과 tBuLi을 이용한 카바졸 합성방법인바, 사용하는 물질의 가격이 비싸고, 위험하기 때문에 비경제적이며 비효율적인 합성방법이다. 또한 선행기술문헌 1에 개시된 카바졸 합성방법은 3,6-다이브로모-9H-카바졸을 출발물질로 Ni을 이용한 carbazole 합성 방법이나, 수율이 낮아 경제성이 떨어진다. 선행기술문헌 3은 트라이페닐 포스핀을 이용한 카바졸 합성법을 개시한다. 그러나 R기가 기존 2번과 7번위치가 아닌 3번 6번에 붙어있을 경우 위치선택적인 반응을 하지 못하여, 부생성물이 생성되는 단점이 있다. 선행기술문헌 4에 개시된 방법 역시 전체 수율이 낮아 비효율적이며, 사용하는 물질의 가격이 비싸, 비경제적인 합성방법이다.
- [5] 이와 같이, 기존의 카바졸 합성법은 위치선택적인 반응이 불가능하여 부생성물이 얻어져 효율성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.
- [6] 한편, 스즈키 커플링 반응 (Suzuki coupling reaction)은 할로젠화 아릴 화합물과 아릴 보로닉산 화합물 (arylboronic acid)을 이용하여 비대칭 디아릴 화합물을 단일 단계로 합성하는 커플링 반응으로 알려져 있다. 이러한 스즈키 커플링

반응에서는 일반적으로 포스핀(phosphine)계 팔라듐 촉매 주로 사용해 왔으며, 최근에는 팔라듐 나노입자, 수용성 포스핀 리간드, 친핵성 카르벤 리간드(nucleophilic carbene ligand) 등의 다양한 촉매를 사용하거나, 마이크로웨이브(microwave) 기술 등을 이용하여 촉매의 효율성을 향상시키는 방법들이 다양하게 연구되고 있다. 그러나, 이러한 경우에도, 단가가 높은 사차 암모늄(quaternary ammonium) 염인 TBAB 등을 반드시 첨가하여야 함은 물론 매우 높은 온도에서 반응을 수행하여야 하는 등 반응 조건이 까다로운 문제가 있으며, 위치선택적 반응이 불가능해 부생성물이 대량 얻어지는 문제점이 있다.

- [7] 이에 본 발명자들은 종래 카바졸 유도체 합성의 출발물질과는 다른 물질을 사용하여, 유기발광다이오드에 적용하기 위한 카바졸 유도체의 신규 합성방법을 개발하기에 이르렀다.
- [8] (특허문헌 1) 1.WO 2014021569 A1
- [9] (비특허문헌 1)2. Inorg. Chem., 2003, 42 (11), pp 3454-3465, Britovsek, G. J. P. et. al.,
- [10] (비특허문헌 2)3. J. Org. Chem., 2005, 70 (13), pp 5014-5019, Adam W. Freeman et. al.
- [11] (비특허문헌 3)4. J. Org. Chem., 2013, 78 (13), pp 6688-6701, Benito Alcaide et. al.

발명의 상세한 설명

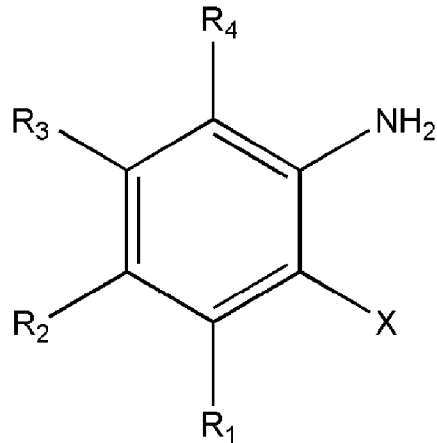
기술적 과제

- [12] 본 발명의 목적은 카바졸 유도체의 합성 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은,
- [14] 1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 아세틸화 반응시키거나 또는 산화시켜 아미노기를 아마이드기 또는 나이트로기로 치환시키는 단계; 2) 상기 아마이드기 또는 나이트로기를 포함하는 화합물을 울만(ullmann) 커플링 반응시켜 바이페닐 화합물로 합성하는 단계; 및 3) 상기 바이페닐 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계;를 포함하는 카바졸 유도체의 합성 방법을 제공한다.
- [15] [화학식 1]

[16]

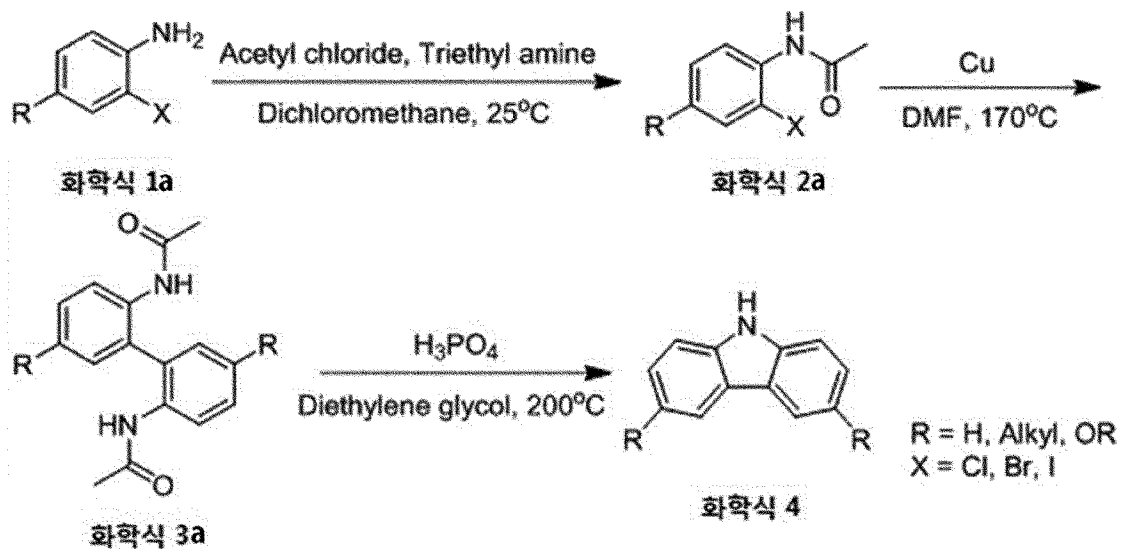


[17] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2~C25의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5~C25의 헤테로아릴기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, X는 할로젠원자이다.)

[18] 본 발명의 전체 제조방법은 이에 제한되는 것은 아니나, 하기 반응식 1 또는 반응식 2로 나타낼 수 있다. 하기 반응식 1 또는 반응식 2에서 R₁ 내지 R₄를 대표하여 한 개의 R기를 나타내었으나, 이는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

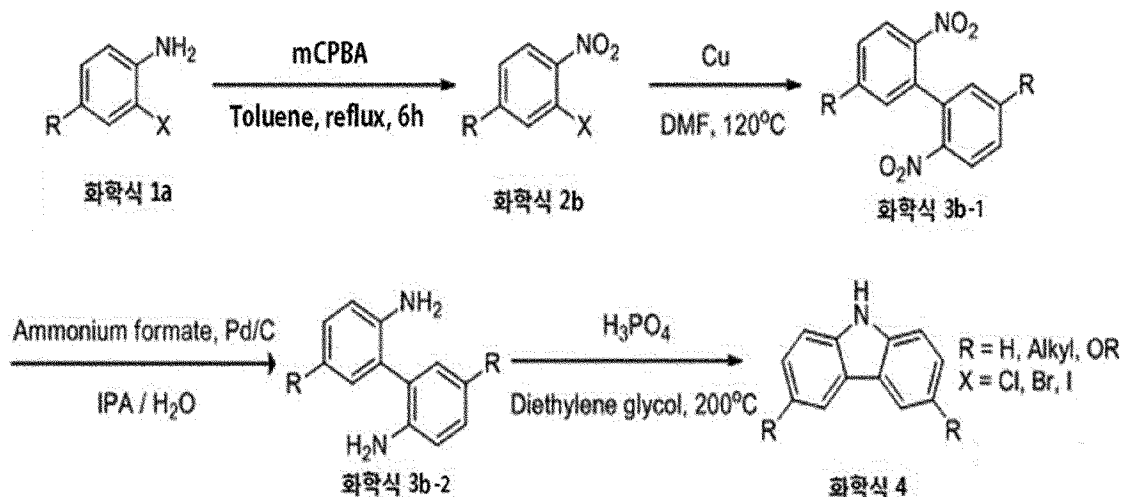
[19] [반응식 1]

[20]



[21] [반응식 2]

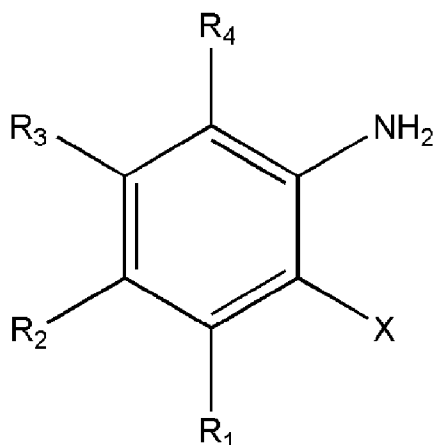
[22]



[23] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 카바졸 유도체의 합성 방법은 1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 아세틸화 반응시켜 아미노기를 아마이드기로 치환시키는 단계; 2) 상기 아마이드기를 포함하는 화합물을 울만(ullmann) 커플링 반응시켜 바이페닐 화합물로 합성하는 단계; 및 3) 상기 바이페닐 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[24] [화학식 1]

[25]

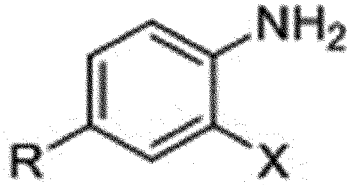


[26] (상기 화학식 1에서, **R₁** 내지 **R₄**는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 **C1~C25**의 알킬기, 치환 또는 비치환된 **C2~C25**의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 **C1~C25**의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 **C6~C30**의 아릴기, 치환 또는 비치환된 **C5~C25**의 헤테로아릴기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, **X**는 할로젠원자이다.)

[27] 상기 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다:

[28] [화학식 1a]

[29]



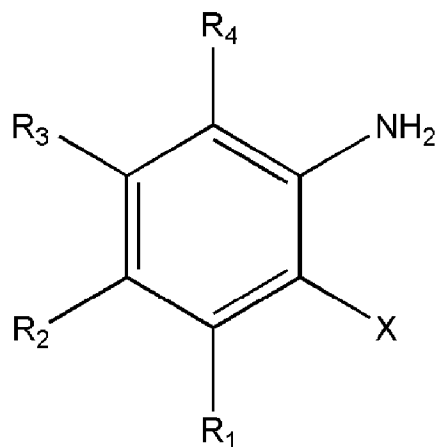
- [30] (상기 화학식 1a에서, R은 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2~C25의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5~C25의 헤테로아릴기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, X는 할로젠원자이다.)
- [31] 상기 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 예를 들어 3-브로모-4-메틸아닐린일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [32] 본 발명의 "아세틸화(Acetylation) 반응"은 유기화합물의 하이드록시기(-OH) 또는 아미노기(-NH₂) 등의 수소원자를 아세틸기(CH₃CO-)로 치환하는 반응의 총칭이다.
- [33] 상기 1) 단계의 아세틸화 반응은, 통상적인 아세틸화 반응 조건에 따라 염화아세틸, 아세트산무수물, 아세트산, 케텐, 브로민화아세틸 등을 사용하여 수행할 수 있다. 그리고, 상기 아세틸화 반응 단계는 유기용매와 같은 용매 내에서 진행될 수 있다. 구체적으로, 상기 아세틸화 반응은 염화아세틸(Acetyl chloride) 및 트리에틸아민(Triethyl amine)을 사용하여 수행할 수 있다.
- [34] 보다 구체적으로, 상기 아세틸화 반응은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 디클로로메탄, 트리에틸아민 및 염화아세틸을 첨가하고 교반함으로써 수행할 수 있다. 상기 아세틸화 반응 수행결과, 아미노기가 아마이드기로 치환되어 아세트아마이드 화합물, 바람직하게 상기 화학식 2a로 표시되는 아세트아마이드 화합물을 얻을 수 있다.
- [35] 본 발명의 "울만 커플링"은 할로젠화 아릴 화합물 간의 커플링 반응으로, 높은 온도에서 구리 촉매 등을 정량적으로 사용해 대칭적인 디아릴 화합물을 형성하는 방법이다.
- [36] 상기 2) 단계의 울만 커플링 반응은, 통상적인 울만 커플링 반응 조건에 따라 sodium methoxide, sodium ethoxide 또는 potassium methoxide 등의 염기의 존재 하에 진행될 수 있다. 그리고, 상기 커플링 반응 단계는 물 또는 이를 포함하는 수용매 내에서 진행될 수 있다. 바람직하게 상기 울만 커플링 반응은 구리 촉매 존재하에 100~200 °C, 150~200 °C, 160~180 °C로 수행하는 것일 수 있다.
- [37] 본 발명의 구체예에서, 상기 울만 커플링 반응은 바람직하게 DMF에 구리 및 요오드를 소량 첨가하여 교반시키고, 상기 화학식 2a로 표시되는 물질을 첨가하여 교반함으로써 수행되는 것일 수 있다. 상기 울만 커플링 수행결과, 바이페닐 화합물, 구체적으로 바이페닐 다이아세트아마이드 화합물, 바람직하게 상기 화학식 3a로 표시되는 바이페닐 다이아세트아마이드 화합물을

얻을 수 있다.

- [38] 상기 3) 단계는 바이페닐 화합물, 구체적으로 바이페닐 다이아세트아마이드 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계로, 상기 합성은 바람직하게 타우버 카바졸 합성방법(Tauber Carbazole Synthesis)으로 수행하는 것일 수 있다. 이때 용매는 디에틸렌글리콜을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 최종산물인 카바졸 유도체는 구체적으로 이치환된 카바졸 유도체일 수 있고, 보다 구체적으로, 1,8-이치환-9H-카바졸 유도체, 2,7-이치환-9H-카바졸 유도체, 3,6-이치환-9H-카바졸 유도체 또는 4,5-이치환-9H-카바졸 유도체일 수 있고, 바람직하게 상기 화학식 4로 표시되는 3,6-이치환-9H-카바졸 유도체일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니고 R_1 내지 R_4 의 종류에 따라 다양한 치환기를 가지는 카바졸 유도체가 가능하다. 본 카바졸 유도체 합성 단계에서는 상기 바이페닐 화합물의 아미노기가 붙어있는 탄소 자리에서 5각형의 카바졸 링이 형성되므로, 위치선택적으로 카바졸 유도체의 합성이 가능하다.
- [39] 본 발명의 다른 구체예에서, 상기 카바졸 유도체의 합성 방법은 1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 산화시켜 아미노기를 나이트로기로 치환시키는 단계; 2) 상기 나이트로기를 포함하는 화합물을 울만(ullmann) 커플링 반응시켜 바이페닐 화합물로 합성하는 단계; 및 3) 상기 바이페닐 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[40] [화학식 1]

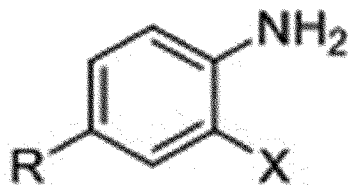
[41]



- [42] (상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2~C25의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5~C25의 헤테로아릴기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, X는 할로젠원자이다.)
- [43] 상기 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다:

[44] [화학식 1a]

[45]



- [46] (상기 화학식 1a에서, R은 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2~C25의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5~C25의 헤테로아릴기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, X는 할로젠원자이다.)
- [47] 상기 구체예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 예를 들어 3-아이오도-4-메틸아닐린일 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [48] 본 발명의 "산화(oxidation) 반응"은 분자, 원자, 이온이 전자를 잃고 산화수(oxidation number)가 증가하는 것을 의미하는 것으로, 본 방법에서는 아미노기를 나이트로기로 산화시키는 것을 의미한다.
- [49] 상기 1) 단계의 산화 반응은 통상적인 산화 반응 조건에 따라 공지의 산화제를 사용하여 수행할 수 있다. 그리고, 상기 산화 반응 단계는 유기용매와 같은 용매 내에서 진행될 수 있다. 구체적으로, 상기 1) 단계의 산화는 m-CPBA(meta-Chloroperoxybenzoic acid)를 사용하여 수행할 수 있다.
- [50] 보다 구체적으로, 상기 산화 반응은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 m-CPBA 및 톨루엔을 첨가하고 교반함으로써 수행할 수 있다. 상기 산화 반응 수행결과, 아미노기가 나이트로기로 치환되어 나이트로기를 포함하는 화합물, 바람직하게 상기 화학식 2b로 표시되는 나이트로기를 포함하는 화합물을 얻을 수 있다.
- [51] 상기 2) 단계의 울만 커플링 반응은, 통상적인 울만 커플링 반응 조건에 따라 sodium methoxide, sodium ethoxide 또는 potassium methoxide 등의 염기의 존재 하에 진행될 수 있다. 그리고, 상기 커플링 반응 단계는 물 또는 이를 포함하는 수용매 내에서 진행될 수 있다. 바람직하게 상기 울만 커플링 반응은 구리 촉매 존재하에 100~200 °C, 100~150 °C, 110~130 °C로 수행하는 것일 수 있다.
- [52] 본 발명의 구체예에서, 상기 울만 커플링 반응은 바람직하게 DMF에 구리 및 요오드를 소량 첨가하여 교반시키고, 상기 화학식 2b로 표시되는 물질을 첨가하여 교반함으로써 수행되는 것일 수 있다. 상기 울만 커플링 수행결과, 바이페닐 화합물, 구체적으로 다이나이트로 바이페닐 화합물, 바람직하게 상기 화학식 3b-1로 표시되는 다이나이트로 바이페닐 화합물을 얻을 수 있다.
- [53] 상기 2) 단계 이후에 2') 바이페닐 화합물을 환원시켜 나이트로기를 아미노기로 치환시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 환원은 바람직하게 포름산 암모늄 및 Pd/C 촉매를 사용하여 환원시키는 것일 수 있다. 구체적으로,

출발물질:포름산 암모늄: Pd/C(10wt%)의 최적 물비는 1:19~20:0.01~0.2, 더욱 구체적으로, 1:19~20:0.1로 나타날 수 있다. 이 때, 용매는 물 및 이소프로필 알코올의 혼합물을 부피비는 1~20:1의 비율로 첨가하여 사용하는 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 구체적으로 5~15:1의 비율로, 더욱 구체적으로, 10:1의 비율로 첨가하여 사용하는 것일 수 있다. 상기 반응을 통해 다이나이트로 바이페닐 화합물의 나이트로기는 아미노기로 치환되어 다이아미노 바이페닐 화합물, 바람직하게 상기 화학식 3b-2으로 표시되는 다이아미노 바이페닐 화합물의 제조가 가능하다.

- [54] 상기 3) 단계는 바이페닐 화합물, 구체적으로 다이아미노 바이페닐 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계로, 상기 합성은 바람직하게 타우버 카바졸 합성방법(Tauber Carbazole Synthesis)으로 수행하는 것일 수 있다. 이때 용매는 디에틸렌글리콜을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 최종산물인 카바졸 유도체는 구체적으로 이치환된 카바졸 유도체일 수 있고, 보다 구체적으로, 1,8-이치환-9H-카바졸 유도체, 2,7-이치환-9H-카바졸 유도체, 3,6-이치환-9H-카바졸 유도체 또는 4,5-이치환-9H-카바졸 유도체일 수 있고, 바람직하게 상기 화학식 4로 표시되는 3,6-이치환-9H-카바졸 유도체일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니고 R_1 내지 R_4 의 종류에 따라 다양한 치환기를 가지는 카바졸 유도체가 가능하다. 본 카바졸 유도체 합성 단계에서는 상기 바이페닐 화합물의 아미노기가 붙어있는 탄소 자리에서 5각형의 카바졸 링이 형성되므로, 위치선택적으로 카바졸 유도체의 합성이 가능하다.

- [55] 본 발명의 구체예에서는, 유기발광다이오드(Organic Light Emitting Diode)에 사용되는 카바졸 유도체들의 핵심중간체인 3,6-이치환-9H-카바졸을 합성하였다. 출발물질로는 2-브로모-4-메틸아닐린 또는 2-아이오도-4-메틸아닐린을 사용하였으며, 아세틸화 반응(또는 산화 반응), 울만 커플링 반응, (환원 반응), 타우버 카바졸 합성을 이용해 최종 3,6-이치환-9H-카바졸을 합성하였다. 본 발명의 상기 방법은 종래의 카바졸 합성 출발 물질과는 다른 물질로부터 새로운 합성법을 개발하였으며, 위치선택적인 반응을 하여 생산 수율이 높다. 또한, 출발 물질인 아닐린 화합물은 가격이 저렴하고 당업계에서 구하기 쉬운 물질인 바, 비용 면에서 유리하여 대량 생산이 가능할 것으로 예상된다.

- [56] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

발명의 효과

- [57] 본 발명의 합성방법은 위치선택적인 반응을 하여 효율적으로 카바졸의 합성이 가능하며, 생산 수율이 높아 효율성 및 경제성이 있다. 또한 본 발명의 최종

산물인 이치환-9H-카바졸은 유기 발광 다이오드 제조에 핵심 중간체로 이용가능하다. 뿐만 아니라 출발 물질이 구하기 쉽고 비용이 저렴하여 이치환-9H-카바졸의 대량 생산이 가능할 것으로 예상된다.

도면의 간단한 설명

- [58] 도 1은 3-아이오도-4-나이트로톨루엔에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [59] 도 2는 5,5'-디메틸-2,2'-다이아이트로-1,1'-바이페닐에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [60] 도 3은 5,5'-디메틸-2,2'-다이아이트로-1,1'-바이페닐에 대한 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.
- [61] 도 4는 5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이아민에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [62] 도 5는 5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이아민에 대한 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.
- [63] 도 6은 3,6-디메틸-9H-카바졸에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [64] 도 7은 3,6-디메틸-9H-카바졸에 대한 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.
- [65] 도 8은 N-(2-브로모-4-메틸페닐)아세트아마이드에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [66] 도 9는 N,N'-(5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일)-다이아세트아마이드에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [67] 도 10은 N,N'-(5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일)-다이아세트아마이드에 대한 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.
- [68] 도 11은 3,6-디메틸-9H-카바졸에 대한 ¹H-NMR 스펙트럼이다.
- [69] 도 12는 3,6-디메틸-9H-카바졸에 대한 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.
- [70]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [71] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.
- [72] 실시예 1: 3,6-디메틸-9H-카바졸의 제조 1
- [73] 실시예 1-1: 3-아이오도-4-나이트로톨루엔의 제조
- [74] 화학식 1(2-아이오도-4-메틸아닐린) 2 mL와 m-CPBA (meta-chloroperbenzoic acid) 13.9 g을 톨루엔(toluene) 100 mL에 녹여 250 mL 둥근 바닥 플라스크(round bottom flask)에 넣고, 환류(Reflux) 온도 (120 °C)에서 6시간 동안 교반시켰다. ice bath를 이용하여 식혀준 후, 생성된 고체를 에터(ether)로 씻어주면서 여과하였다. 여과액은 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide) (10%)로 pH 7로 중성화시켰다. 중성화시킨 여과액을 분별 깔때기(separatory funnel)로 옮긴 후 브라인 용액(brine

solution)을 이용해 추출하였다. 분리된 유기층은 MgSO_4 를 이용하여 잔여수분을 제거한 후 셀라이트(celite)를 이용해 여과하였다. 여과액은 감압 하에서 용매를 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(Column chromatography)를 이용하여 생성물을 분리하였다 (hexane:EA = 9:1). 진공 건조 후 3-아이오도-4-나이트로톨루엔 (3-iodo-4-nitrotoluene)을 3.42 g(수율: 75%) 얻었다(도 1).

[75] 본 실시예에 따라 각각의 단계에서 목적물질로 수득된 화합물에 대하여 핵자기 공명(NMR) 데이터를 분석한 결과를 도 1 내지 12로 나타내었다. 이 때 핵자기 공명(NMR)의 측정조건은 다음과 같다.

[76] 1. 장치 : 핵자기 공명 스펙트럼 분석(장치 : Bruker 400MHz)

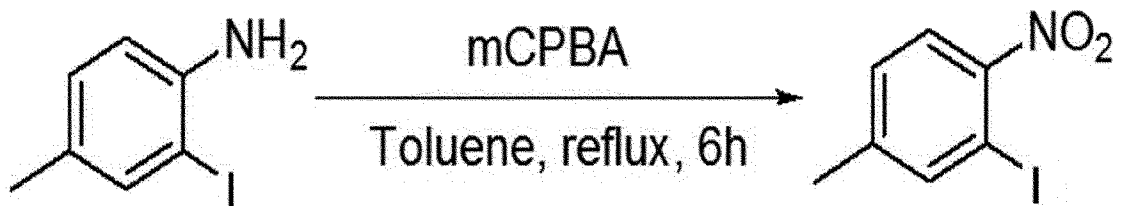
[77] 2. 측정범위 : -0.5 ~ 10.5ppm (1H); 0 ~ 200ppm (13C)

[78] 3. 스캔 횟수 : 16 (1H); 50 (13C)

[79] 본 반응의 개략적인 반응식은 하기 반응식 3과 같다.

[80] [반응식 3]

[81]



[82] 실시예 1-2: 5,5'-디메틸-2,2'-다이나이트로-1,1'-바이페닐의 제조

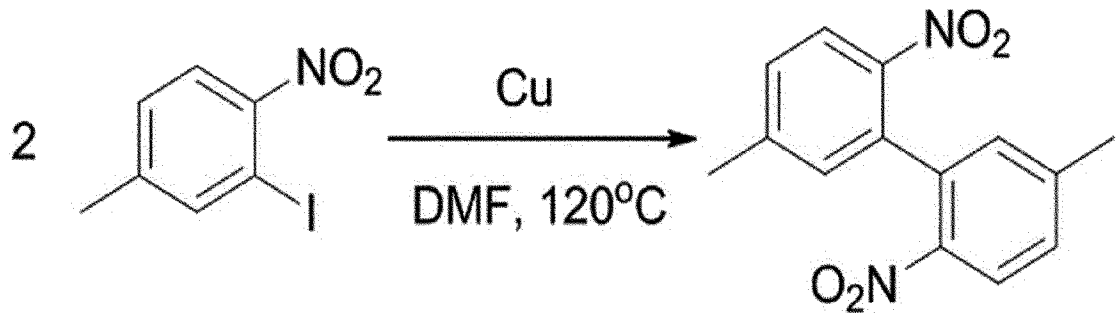
[83] 환류 냉각기(reflux condensor)를 설치 후 이너트 조건 하에

디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 50mL에 Cu 3.87g과 I_2 를 소량 첨가한 후 5분간 교반시켰다. 상기 혼합물에 상기 실시예 1-2에서 제조한 3-아이오도-4-나이트로톨루엔 (3-Iodo-4-nitrotoluene) 2.1g을 첨가하고, 120°C 에서 1시간 동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후 혼합물을 식히고, icebath에서 물 20mL에 녹인 소듐바이카보네이트(Sodiumbicarbonate) 1g을 천천히 첨가하였다. 혼합물을 감압여과하여 침전물을 제거하고, 여과액을 분별 깔때기(Seperate Funnel)에 옮긴 후 디클로로메탄 15mL와 브라인 용액(Brine solution) 15mL를 첨가 한 후 흔들고, 물층과 디클로로메탄층을 분리하였다. 물 층에 생성물이 남아있지 않을 때까지 추출하였다 (15mL x 3번). 이 후, 디클로로메탄층을 분리하여 MgSO_4 로 물을 제거한 후 감압여과하였다. 그 후, 이베포레이션(Evaporation)으로 디클로로메탄을 증발시켰다. 이후, 컬럼 크로마토그래피(Column Chromatography)를 이용하여 생성물을 분리하였다 (Hexane:EA = 10:1). 최종적으로, 진공 건조 후 노란색 고체의 목적 화합물인 5,5'-디메틸-2,2'-다이나이트로-1,1'-바이페닐 (5,5'-dimethyl-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl) 1.8g(수율 85%)을 얻었다(도 2, 3).

[84] 본 반응의 개략적인 반응식은 하기 반응식 4과 같다.

[85] [반응식 4]

[86]



[87] 실시예 1-3: 5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이아민의 제조

[88] Pd/C (Palladium, 10 wt.% on activated carbon) 0.03g을 이소프로필 알코올(Isopropyl Alcohol) 10mL에 첨가하였다. 물 2mL에 포름산 암모늄(ammonium formate) 0.38g을 녹인 후, 상기 혼합물에 첨가하여 2분간 교반시켰다. 이소프로필 알코올 10mL에 상기 실시예 1에서 제조한 5,5'-디메틸-2,2'-다이아미노-1,1'-바이페닐 0.08g을 녹인 후, 2번 혼합물에 천천히 첨가하고, 이들 혼합물을 15분동안 교반시켰다. 반응이 끝난 후, 셀라이트(Celite)를 이용하여 혼합물을 감압여과하였다. 여과액을 이베포레이션(evaporation)을 이용하여 모두 증발시킨 후 디클로로메탄(Dichloromethane) 10mL와 브라인 용액(brine solution) 10mL를 첨가한 후, 흔들고 디클로로메탄층을 분리하였다. 이 후, 물 층에 생성물이 남아있지 않을 때까지 추출하였다 (10mL x 2번). 그 후, 디클로로메탄층을 분리하여 MgSO₄로 물을 제거한 후 감압여과하였다. 이베포레이션으로 디클로로메탄을 증발시키고, 컬럼 크래마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하였다 (Hexane:EA = 4:1). 최종적으로, 진공 건조 후 연노란색의 끈적한 목적 화합물인 5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이아민 (5,5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diamine) 0.06g (수율 96%)을 얻었다(도 4, 5). 마찬가지로 포름산 암모늄, 이소프로필 알코올, Pd/C의 물비를 바꾸어 2번의 실험을 더 진행하였다(표 1).

[89] [표1]

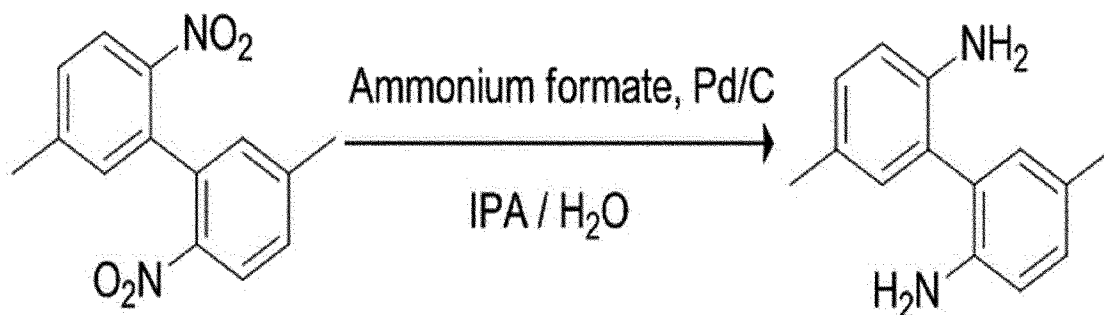
포름산 암모늄을 이용한 NO₂의 환원반응

Entry	Substrate	Ammonium Formate	Pd/C	Isopropyl Alcohol	H ₂ O	Reaction time	Yield(%)
1	0.0786 g(0.3mmol)	0.3758 g(5.8mmol)	0.0308g(0.03mmol)	10mL	1mL	15 min	96
2	0.7677 g(2.8mmol)	3.7 g(56mmol)	0.3g(0.28mmol)	40mL	4mL		95
3	0.5561 g(2.04mmol)	2.78 g(41mmol)	0.218g(0.204mmol)	30ml	3mL		90

[90] 본 환원반응의 개략적인 반응식은 다음과 같다.

[91] [반응식 5]

[92]



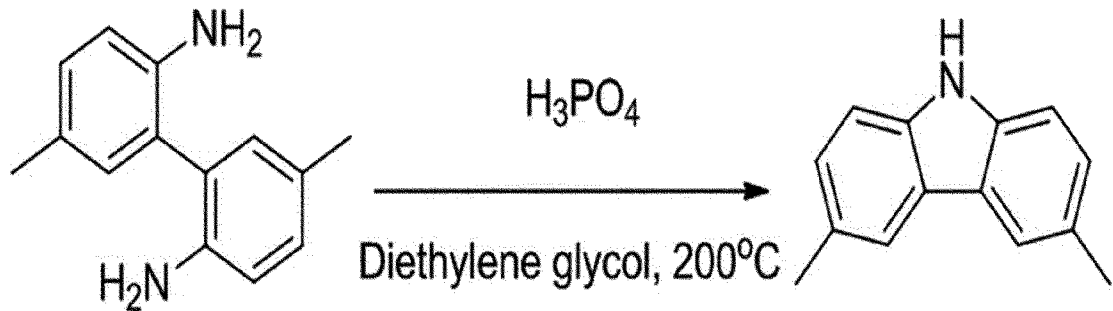
[93] 실시예 1-4: 3,6-디메틸-9H-카바졸의 제조

[94] 디에틸렌 글리콜(Diethylene glycol) 8mL에 상기 실시예 1-3에서 제조한 5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이아민 0.13g과 Conc. 인산(Phosphoric acid) 1mL를 첨가하였다. 환류 냉각기를 설치한 후 200°C에서 24시간동안 교반시키고 반응이 끝난 후, 상온에서 혼합물을 식혀주었다. Icebath에서 물 10mL에 NaOH 0.5g을 녹인 용액을 천천히 첨가한 후, 디클로로메탄 10mL를 이용하여 추출하였다 (10mL x 2번). 분리한 디클로로메탄층을 MgSO₄로 물을 제거한 후 감압여과하고, 이베포레이션으로 디클로로메탄을 증발시켰다. 이 후, 컬럼 크래마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하였다 (Hexane:EA = 5:10). 최종 진공 건조 후 금색빛의 고체인 목적 화합물인 3,6-디메틸-9H-카바졸 0.103g(수율 85%)를 얻었다(도 6, 7).

[95] 본 환원반응의 개략적인 반응식은 다음과 같다.

[96] [반응식 6]

[97]



[98] 실시예 2: 3,6-디메틸-9H-카바졸의 제조 2

[99] 실시예 2-1: N-(2-브로모-4-메틸페닐)아세트아마이드의 제조

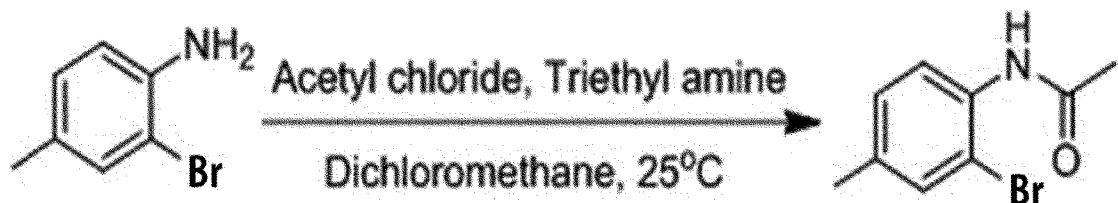
[100] 50 mL 둥근 바닥 플라스크(round bottom flask)에 화학식

1(2-브로모-4-메틸아닐린)을 첨가한 후 디클로로메탄(Dichloromethane) 20mL와 트리에틸아민(Triethylamine) 0.9 mL를 첨가하였다. ice bath 하에서 염화아세틸(Acetyl chloride)을 0.46 mL를 천천히 첨가한 후 ice bath를 제거하고 상온에서 10분간 교반시켰다. 반응이 끝난 후 소듐 하이드록사이드(sodium hydroxide) 1M 용액으로 혼합액의 pH를 7~8로 맞춰주었다. 혼합액을 분별 깔때기(Seperatory funnel)로 옮긴 후 브라인 용액(brine solution)을 20 mL 첨가한 후, 흔들어서 물층과 디클로로메탄(dichloromethane) 층을 분리하였으며, 물 층에 생성물이 남아있지 않을 때까지 추출하였다. 디클로로메탄(dichloromethane)층은 MgSO_4 로 물을 제거한 후 감압여과하였다. 증발기(Evaporator)를 이용하여 디클로로메탄(dichloromethane)을 증발시켰다. 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(Silica-gel column chromatography)를 이용하여 생성물을 분리하였다 (Hexane:EA= 8:1(v/v)). 진공 건조 후 흰색 고체인 목적 화합물인 N-(2-브로모-4-메틸페닐)아세트아마이드 (N-(2-bromo-4-methylphenyl)acetamide) 1.2g(수율 100%)을 얻었다(도 8).

[101] 본 반응의 개략적인 반응식은 하기 반응식 7과 같다.

[102] [반응식 7]

[103]



[104] 실시예 2-2: N,N'-(5,5'-디메틸-[-1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일)-다이아세트아마이드의 제조

[105] 환류 냉각기(reflux condensor)를 설치 후 이너트 조건 하에 디메틸포름아마이드(Dimethylformamide, DMF) 7mL에 Cu 0.27g과 I_2 를 소량 첨가한 후 5분간 교반시켰다. 상기 혼합물에 상기 실시예 2-1에서 제조한 N-(2-브로모-4-메틸페닐)아세트아마이드 0.47g을 첨가하고, 170°C에서 30분 동안

교반시켰다. 반응이 끝난 후 혼합물을 식히고, icebath에서 물 10mL에 녹인 소듐바이카보네이트(Sodiumbicarbonate)를 천천히 첨가하였다. 혼합물을 감압여과하여 침전물을 제거하고, 여과액을 Seperate Funnel에 옮긴 후 디클로로메탄 15mL와 브라인 용액(Brine solution) 15mL를 첨가 한 후 흔들고, 물층과 디클로로메탄층을 분리하였다. 물 층에 생성물이 남아있지 않을 때까지 추출하였다. 이 후, 디클로로메탄층을 분리하여 $MgSO_4$ 로 물을 제거한 후 감압여과하였다. 그 후, 이베포레이션(Evaporation)으로 디클로로메탄을 증발시켰다. 이후, 컬럼 크로마토그래피(Column Chromatography)를 이용하여 생성물을 분리하였다 (Hexane:EA = 1:1). 최종적으로, 진공 건조 후 흰색 고체의 목적 화합물인 N,N'

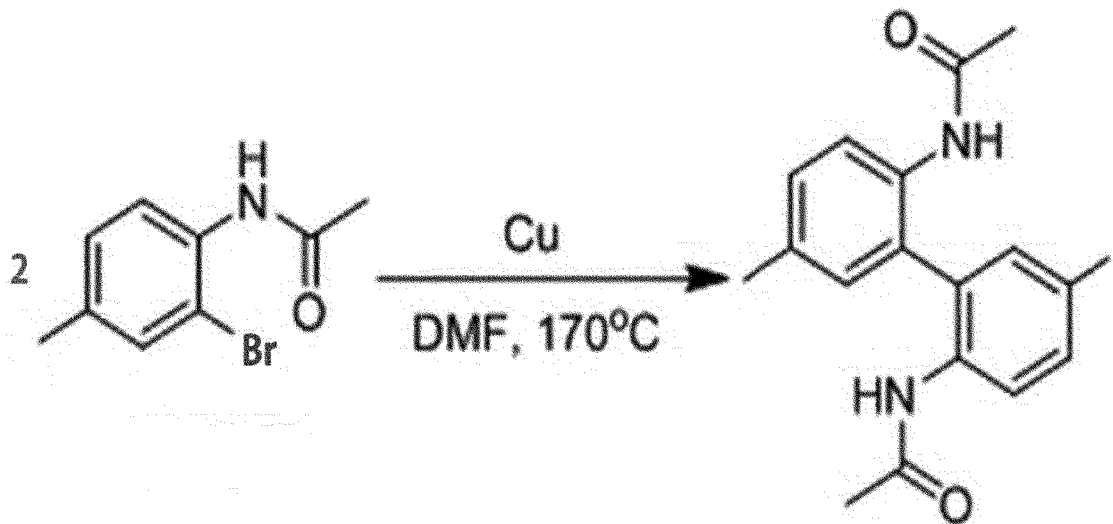
-(5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일)-다이아세트아마이드 (N,N'

-(5,5'-dimethyl-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)-diacetamide) 0.23g(수율 78%)를 얻었다(도 9, 10).

[106] 본 반응의 개략적인 반응식은 하기 반응식 8과 같다.

[107] [반응식 8]

[108]



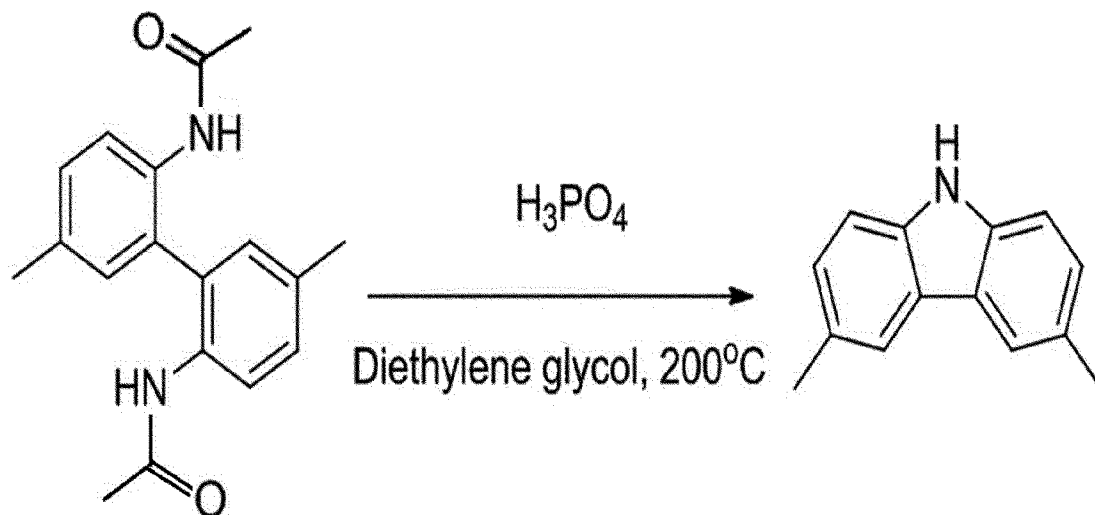
[109] 실시예 2-3: 3,6-디메틸-9H-카바졸의 제조

[110] 디에틸렌 글리콜(Diethylene glycol) 8mL에 상기 실시예 2-2에서 제조한 N,N' -(5,5'-디메틸-[1,1'-바이페닐]-2,2'-다이일)-다이아세트아마이드 0.13g과 Conc. 인산(Phosphoric acid) 0.39mL를 첨가하였다. 환류 냉각기를 설치한 후 200°C에서 24시간동안 교반시키고 반응이 끝난 후, 상온에서 혼합물을 식혀주었다. Icebath에서 물 10mL에 NaOH 0.5g을 녹인 용액을 천천히 첨가한 후, 디클로로메탄 10mL를 이용하여 추출하였다 (10mL x 2번). 분리한 디클로로메탄층을 $MgSO_4$ 로 물을 제거한 후 감압여과하고, 이베포레이션으로 디클로로메탄을 증발시켰다. 이 후, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 생성물을 분리하였다 (Hexane:EA = 8:1) 최종 진공 건조 후 금색빛의 고체인 목적 화합물인 3,6-디메틸-9H-카바졸 0.05g(수율 78%)를 얻었다(도 11, 12).

[111] 본 환원반응의 개략적인 반응식은 다음과 같다.

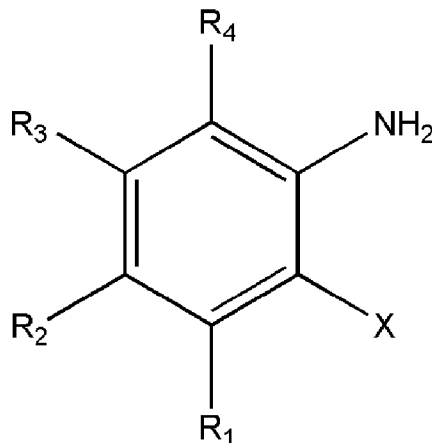
[112] [반응식 9]

[113]



청구범위

- [청구항 1] 1) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 아세틸화 반응시키거나 또는 산화시켜 아미노기를 아마이드기 또는 나이트로기로 치환시키는 단계;
 2) 상기 아마이드기 또는 나이트로기를 포함하는 화합물을 울만(ullmann) 커플링 반응시켜 바이페닐 화합물로 합성하는 단계; 및
 3) 상기 바이페닐 화합물에 인산을 첨가하여 카바졸 유도체를 합성하는 단계;
 를 포함하는 카바졸 유도체의 합성 방법:
 [화학식 1]

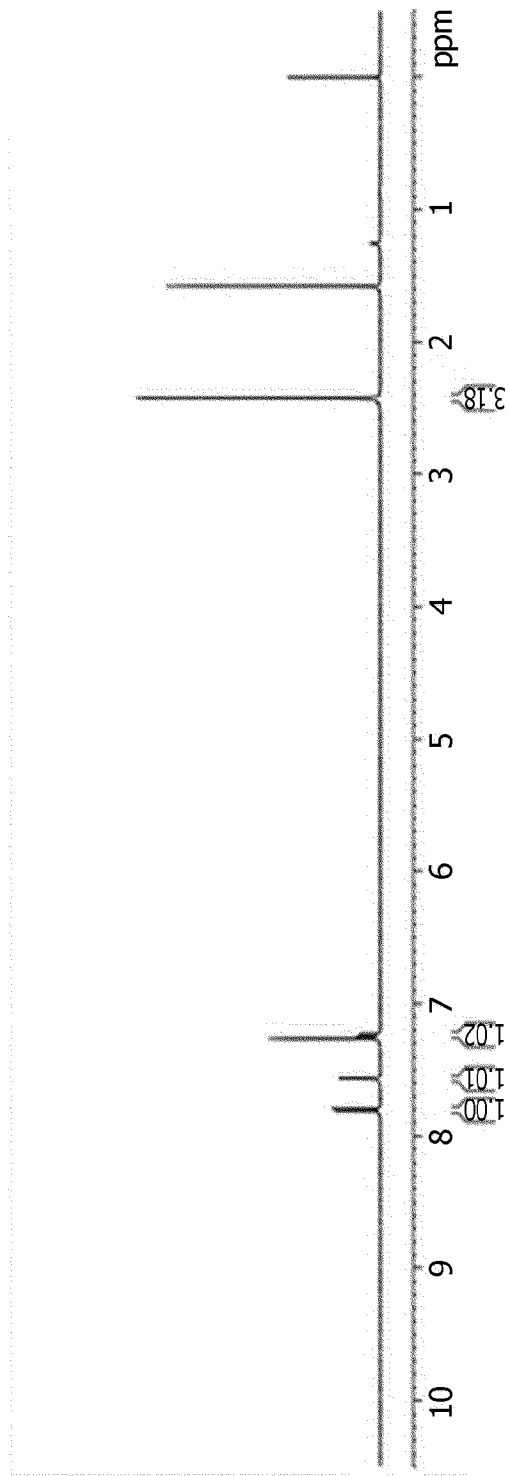


(상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 중수소 원자, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2~C25의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C1~C25의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 C6~C30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 C5~C25의 헤테로아릴기, 클로로메틸기, 디클로로메틸기, 플루오로메틸기, 디플루오로메틸기 또는 트리플루오로메틸기이며, X는 할로젠원자이다.)

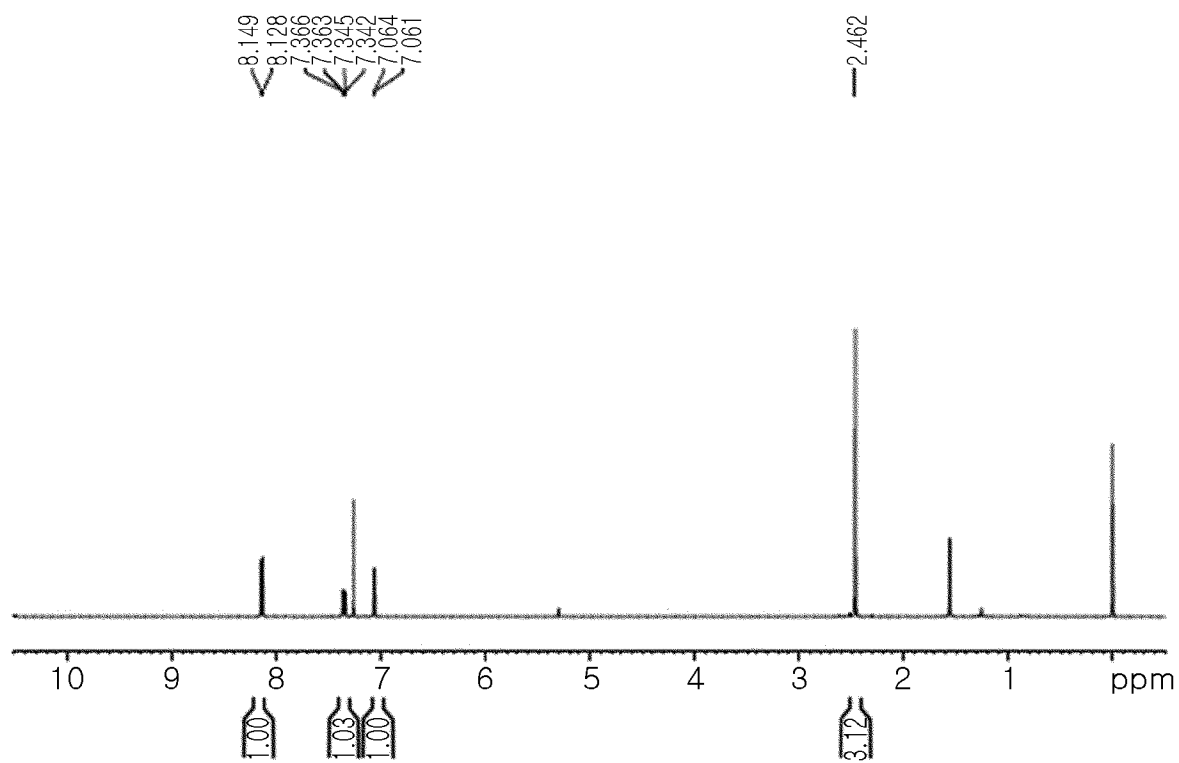
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 1) 단계의 아세틸화 반응은 염화아세틸 및 트리에틸아민을 사용하여 수행하는 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 1) 단계의 산화는 m-CPBA (meta-Chloroperoxybenzoic acid)를 사용하여 수행하는 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 2) 단계는 구리 촉매 존재하에 100~200 °C로 수행하는 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 2) 단계에서 나이트로기를 포함하는 화합물을 울만 커플링 반응시킨 경우, 상기 2) 단계 이후에 2') 바이페닐 화합물을 환원시켜 나이트로기를 아미노기로 치환시키는 단계;를 더 포함하는 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 환원은 포름산 암모늄 및 Pd/C 촉매를 사용하여

- 수행하는 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 환원 단계에서 사용하는 용매는 물 및 이소프로필 알코올의 혼합물인 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 물 및 이소프로필 알코올의 부피비는 1~20:1인 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 3) 단계의 용매는 디에틸렌글리콜인 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2-브로모-4-메틸아닐린 또는 2-아이오도-4-메틸아닐린인 카바졸 유도체의 합성 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 카바졸 유도체는 3,6-이치환-9H-카바졸 유도체인 카바졸 유도체의 합성 방법.

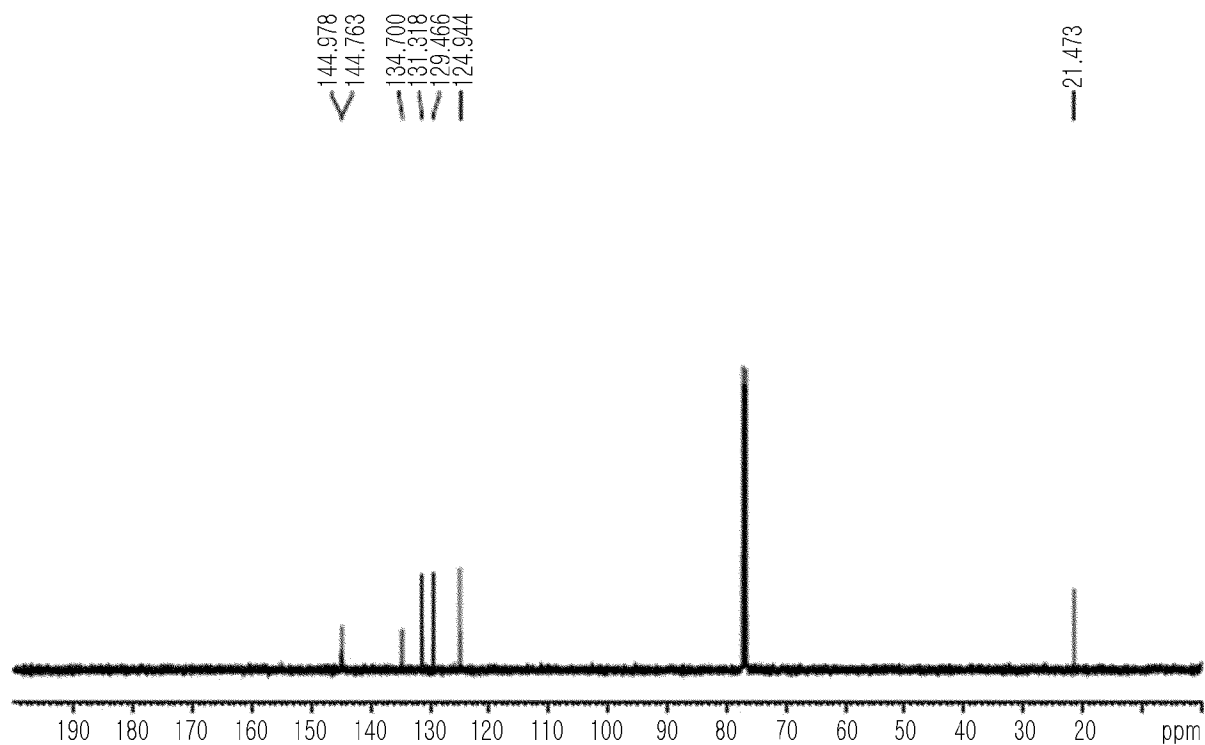
[도1]



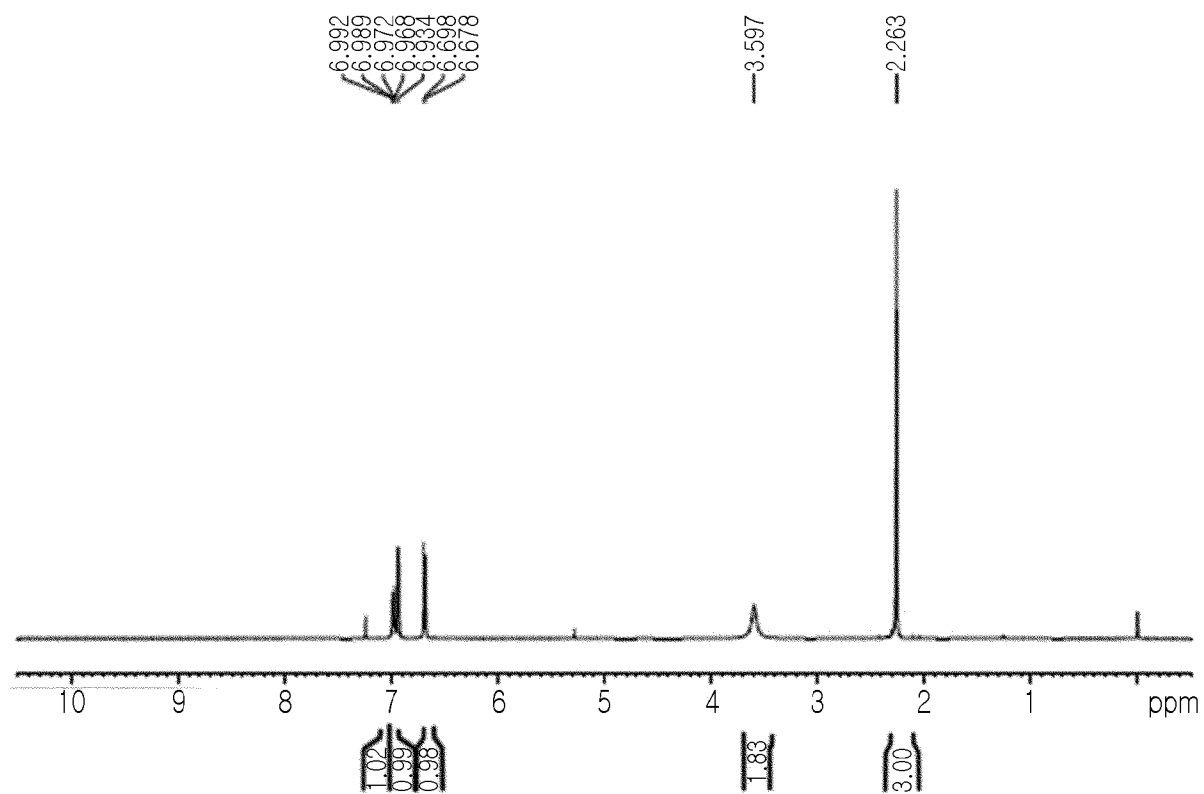
[도2]



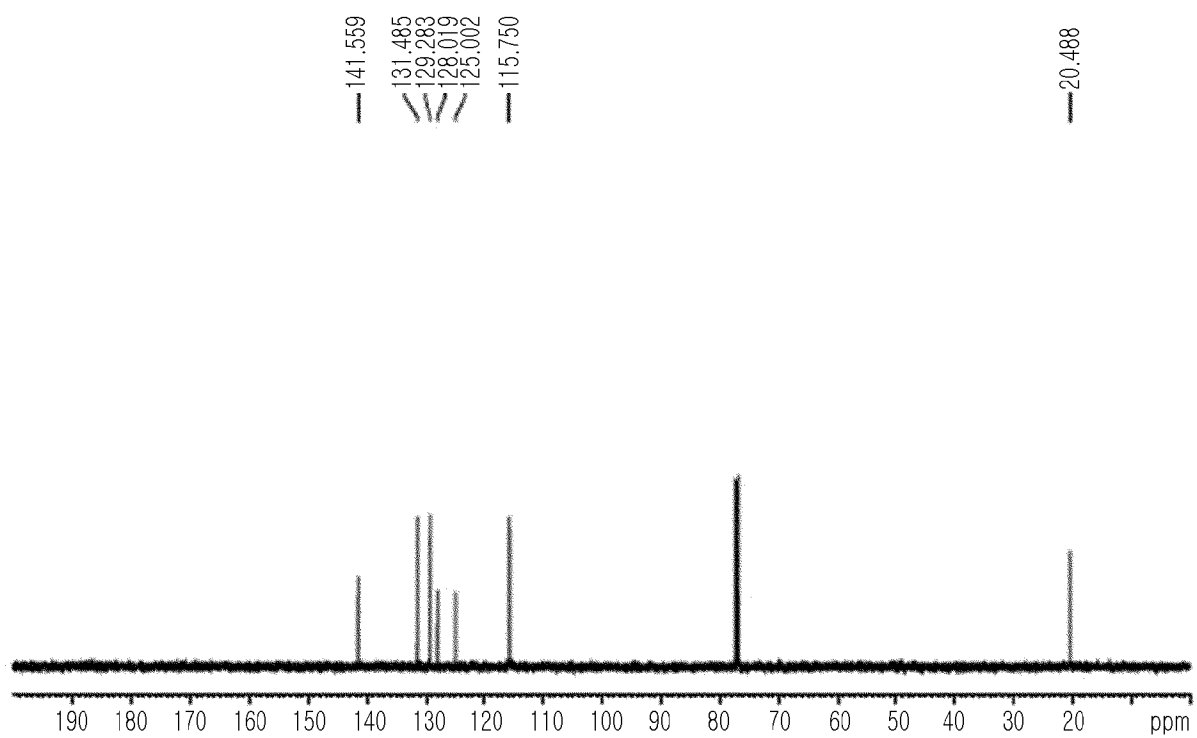
[도3]



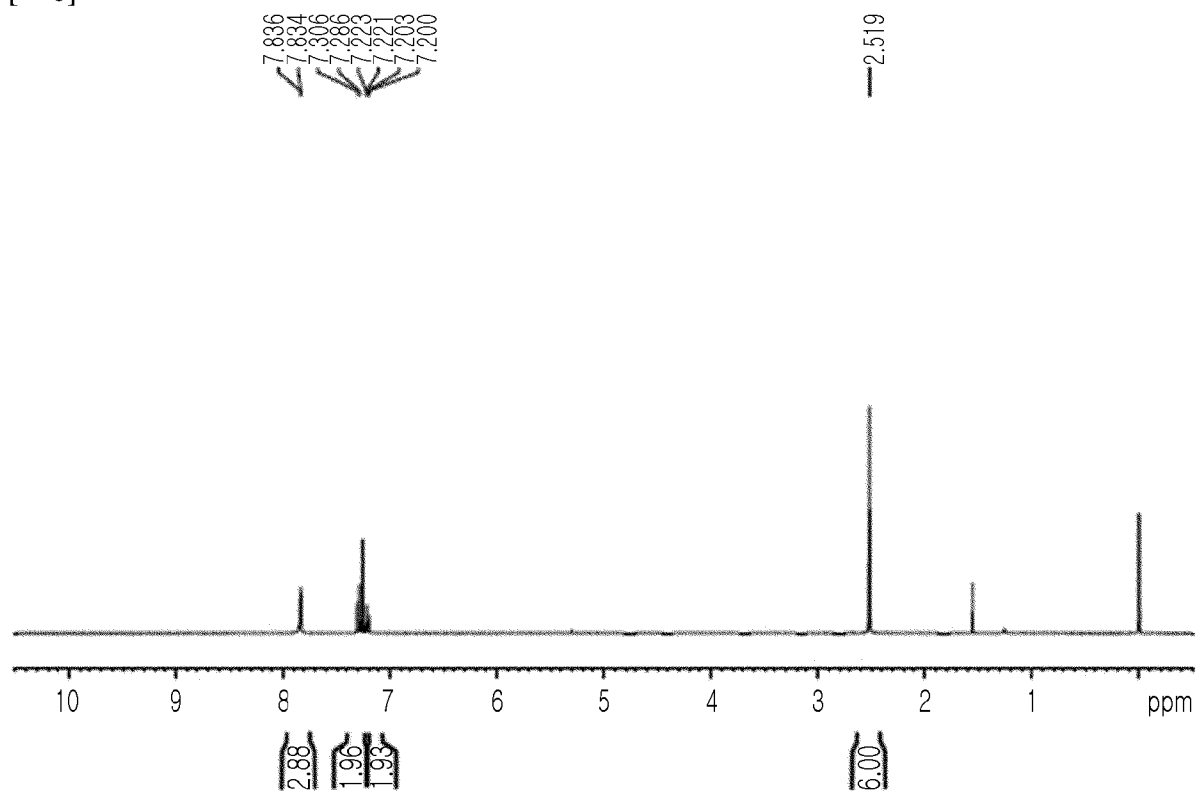
[도4]



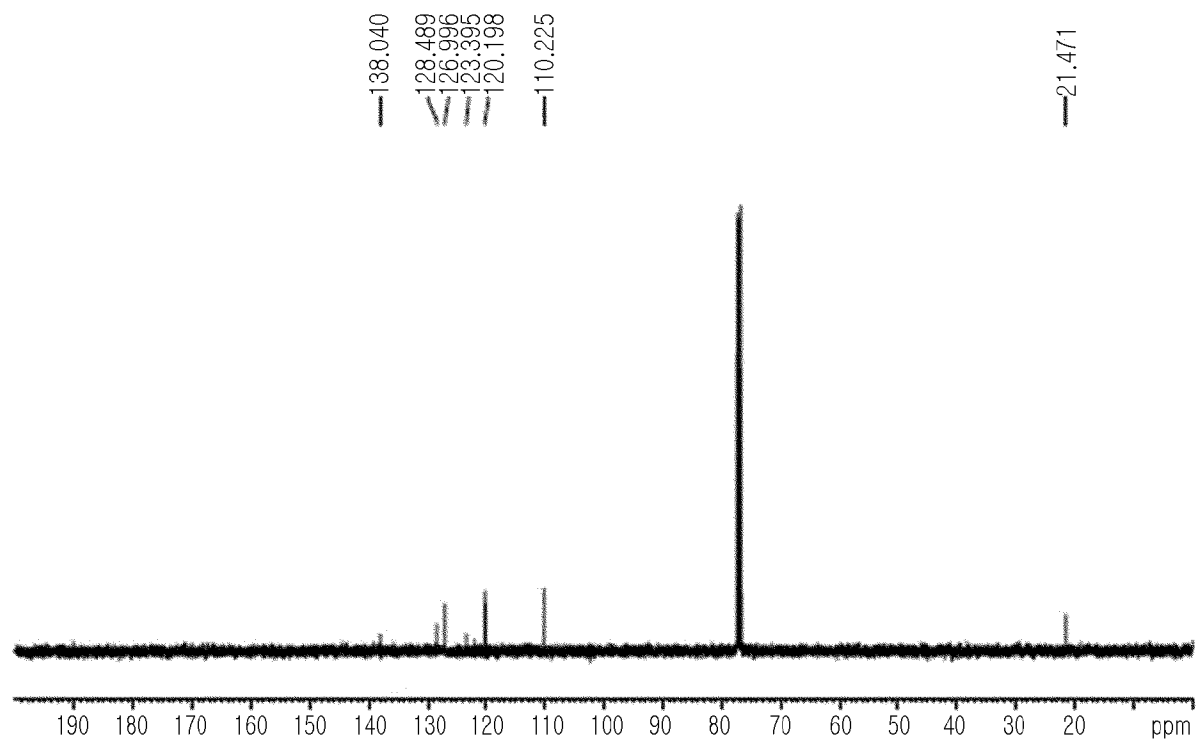
[도5]



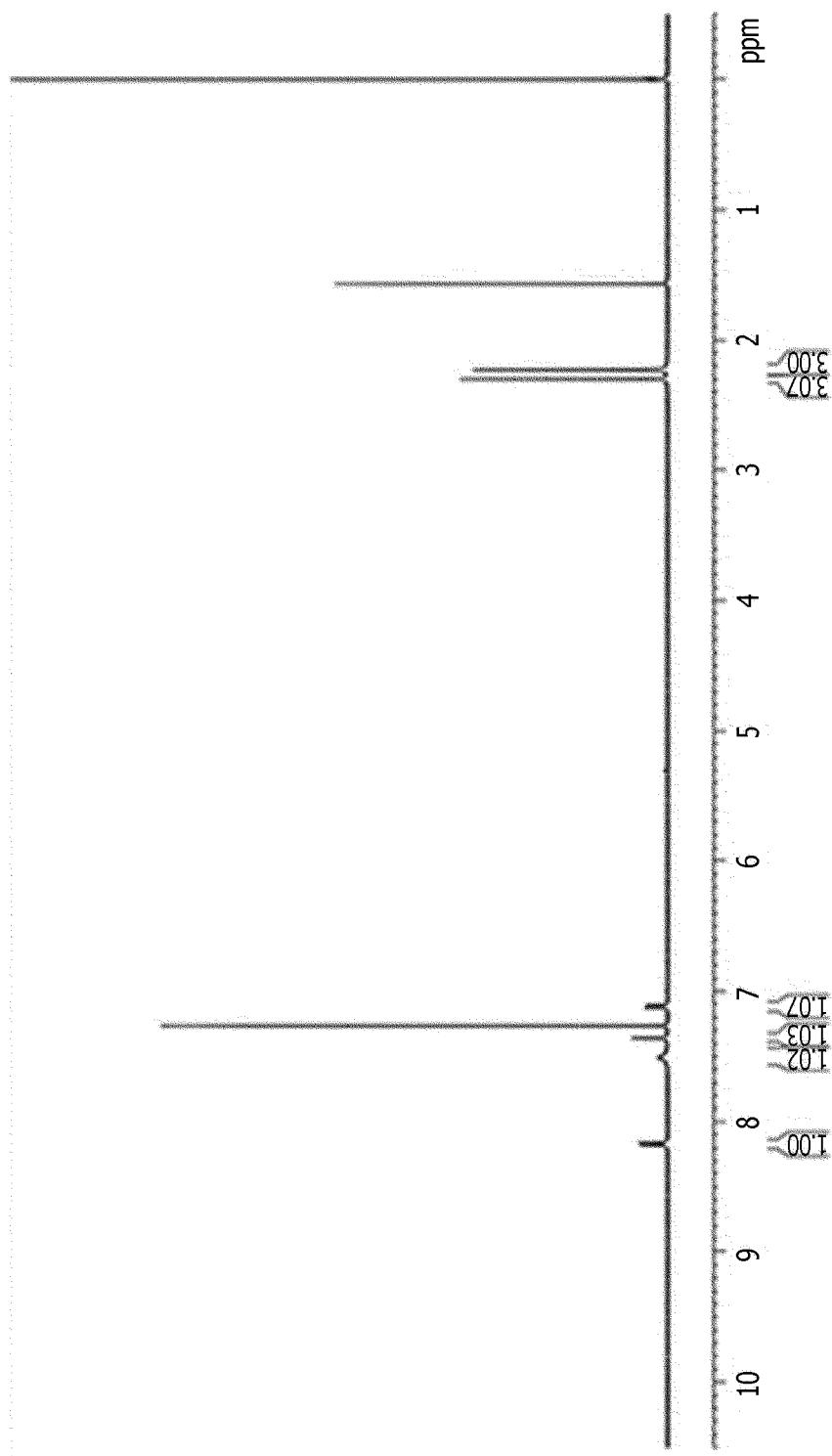
[도6]



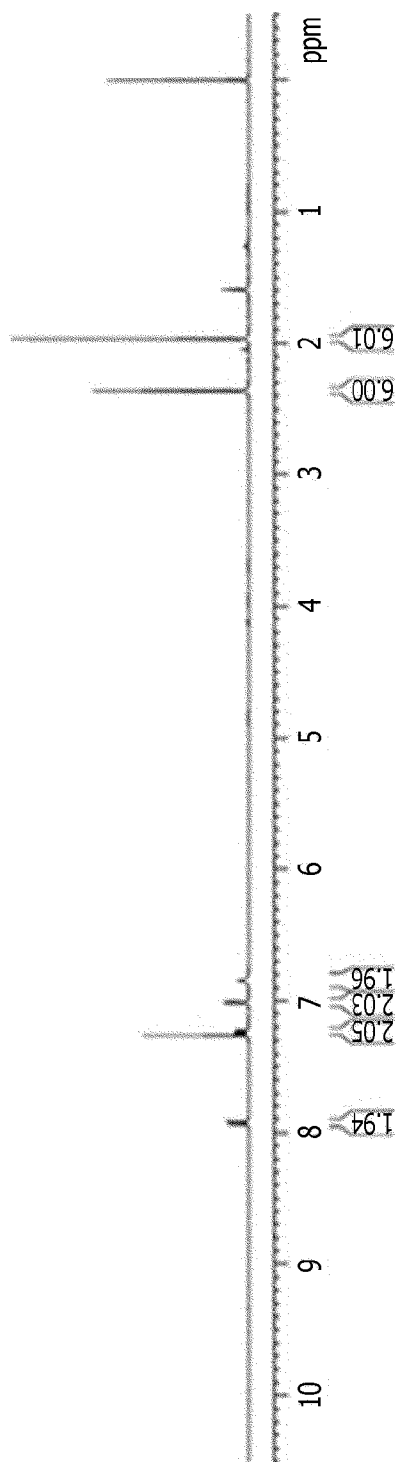
[도7]



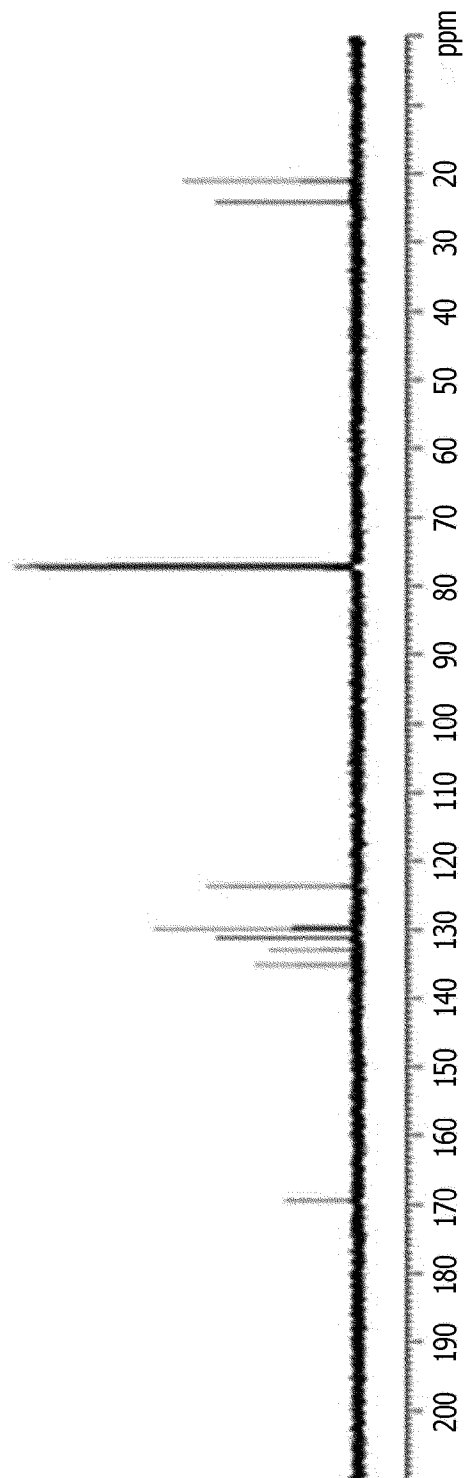
[도8]



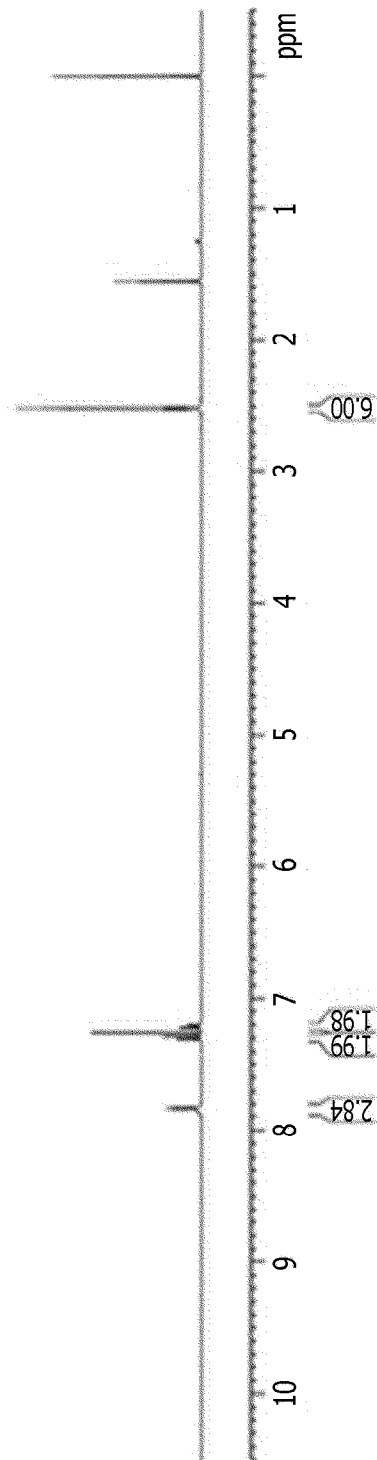
[도9]



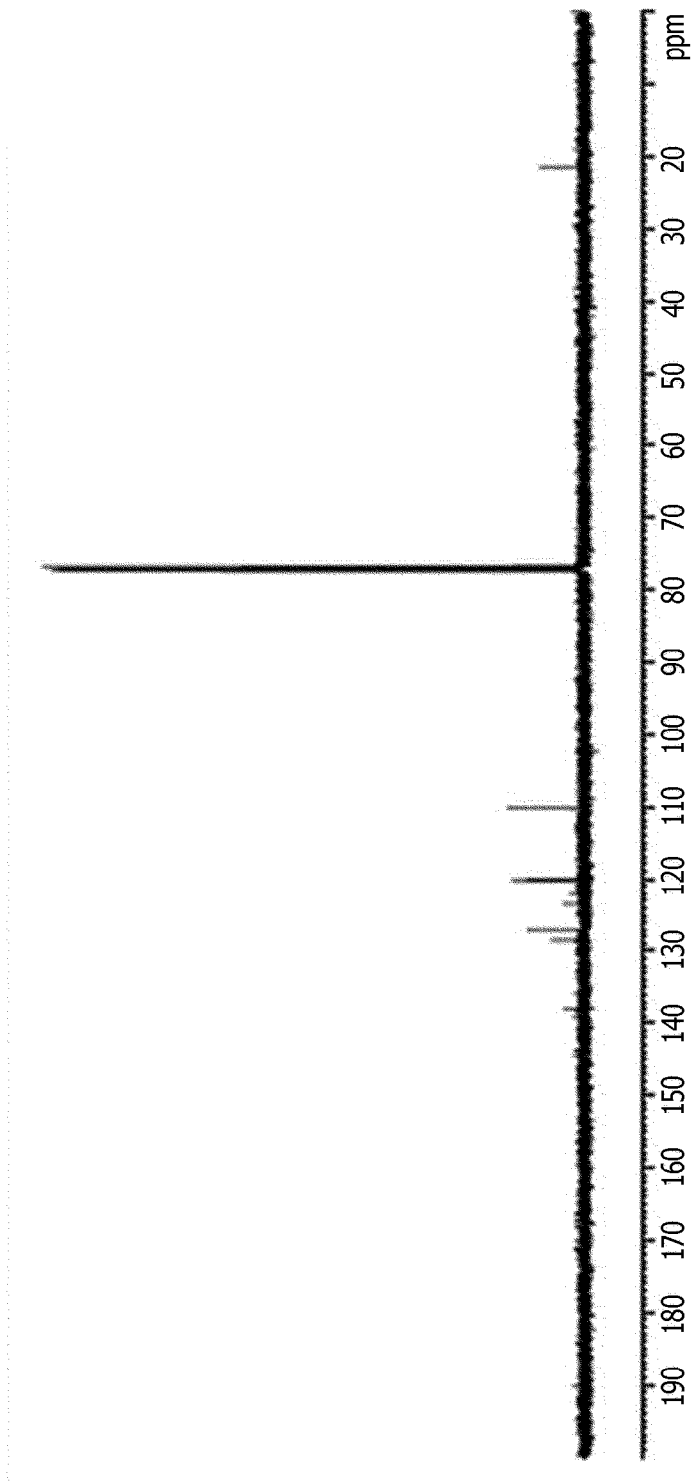
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003313**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****C07D 209/82(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 209/82; C07D 209/80; C09K 11/06; H01L 51/50; B01J 23/72

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN(Registry, CAplus), Google & Keywords: carbazole, 2-halogen-aniline, acetylation, oxidation, ullmann reaction, biphenyl compound, phosphoric acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2010-0117947 A (DUKSAN HIGH METAL CO., LTD.) 04 November 2010 See claim 4; and paragraphs [0061]-[0072].	1-11
A	SONNTAG, Martin et al., "Novel 2,7-linked Carbazole Trimers as Model Compounds for Conjugated Carbazole Polymers", Chemical of Materials, 2004, vol. 16, no. 23, pages 4736-4742 See page 4737, chart 2.	1-11
A	YAMATO, Takehiko et al., "Organic Reactions Catalyzed by Solid Superacids. 10. Perfluorinated Sulfonic Acid Resin (Nafion-H) Catalyzed Ring Closure Reaction of 2,2'-Diaminobiphenyls. A Preparative Route to Carbazoles", Journal of Organic Chemistry, 1991, vol. 56, pages 6248-6250 See page 6248, diagram 1.	1-11
A	FU-MIN, Zhai et al., "Studies on the Synthesis of Methodology of 1,2,6,7-Tetramethoxyl-9H-Carbazole and 2,3,6,7-Tetramethoxyl-9H-Carbazole", Chinese Journal of Medicinal Chemistry, 2000, vol. 13, no. 5, pages 280-282 See page 280, figure 1.	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 SEPTEMBER 2016 (02.09.2016)

Date of mailing of the international search report

02 SEPTEMBER 2016 (02.09.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003313

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	REDDY, K. Rajender et al., "Selective Oxidation of Aromatic Amines to Nitro Derivatives using Potassium Iodide-Tert-Butyl Hydroperoxide Catalytic System", Advanced Synthesis & Catalysis, 2009, vol. 351, pages 93-96 See page 94, table 1.	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003313

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0117947 A	04/11/2010	KR 10-1094691 B1	20/12/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07D 209/82(2006.01)i, C09K 11/06(2006.01)i, H01L 51/50(2006.01)i, B01J 23/72(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07D 209/82; C07D 209/80; C09K 11/06; H01L 51/50; B01J 23/72

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Cplus), Google & 키워드: 카바졸, 2-할로겐-아닐린, 아세틸화 반응, 산화, 올만 반응, 바이페닐 화합물, 인산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2010-0117947 A (덕산하이메탈(주)) 2010.11.04 청구항 4; 및 단락 [0061]-[0072] 참조.	1-11
A	SONNTAG, MARTIN 등, "Novel 2,7-linked carbazole trimers as model compounds for conjugated carbazole polymers," Chemical of Materials, 2004, 16권, 23호, 페이지 4736-4742 페이지 4737, 차트 2 참조.	1-11
A	YAMATO, TAKEHIKO 등, "Organic reactions catalyzed by solid superacids. 10. Perfluorinated sulfonic acid resin (Nafion-H) catalyzed ring closure reaction of 2,2'-diaminobiphenyls. A preparative route to carbazoles," Journal of Organic Chemistry, 1991, 56권 페이지 6248-6250 페이지 6248, 도식 I 참조.	1-11
A	FU-MIN, ZHAI 등, "Studies on the synthesis of methodology of 1,2,6,7-tetramethoxyl-9H-carbazole and 2,3,6,7-tetramethoxyl-9H-carbazole," Chinese Journal of Medicinal Chemistry, 2000, 13권, 5호, 페이지 280-282 페이지 280, 도면 1 참조.	1-11

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 09월 02일 (02.09.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 09월 02일 (02.09.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한술

전화번호 +82-42-481-5580



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	REDDY, K. RAJENDER 등, "Selective oxidation of aromatic amines to nitro derivatives using potassium iodide-tert-butyl hydroperoxide catalytic system," Advanced Synthesis & Catalysis, 2009, 351권, 페이지 93-96 페이지 94, 표 1 참조.	1-11

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2010-0117947 A

2010/11/04

KR 10-1094691 B1

2011/12/20