

## Copper 촉매를 이용한 *p*-phenylenediamine (PPD) 합성에 관한 연구

김정석\*\*\* · 이상용\*\*\* · 이정호\* · 최원춘\* · 강나영\* · 박선영\* · 김기웅\* · 임종성\*\* · 박용기\* · 서희민\*†

\*한국화학연구원 탄소자원전환연구센터  
34114 대전시 유성구 가정로 141  
\*\*서강대학교 화공생명공학과  
04107 서울특별시 마포구 백범로 35

(2015년 12월 2일 접수, 2016년 2월 2일 수정본 접수, 2016년 2월 5일 채택)

### A Study on the Synthesis of *p*-phenylenediamine (PPD) Using Copper Catalyst

Jungsuk Kim\*\*\*, Sang-yong Lee\*\*\*, Jungho Lee\*, Won Choon Choi\*, Na Young Kang\*, Sunyoung Park\*, Kiwoong Kim\*,  
Jong Sung Lim\*\*, Yong-Ki Park\* and Hwimin Seo\*†

\*Center for Carbon Resources Conversion, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34114, Korea

\*\*Chemical and Biomolecular Engineering, Sogang University, 35, Baekbeom-ro, Mapo-gu, Seoul, 04107, Korea

(Received 2 December 2015; Received in revised form 2 February 2016; accepted 5 February 2016)

#### 요 약

액체 암모니아와 *p*-diiodobenzene (PDIB)을 반응물로, Cu계 화합물을 촉매로 사용하는 Aromatic amination을 이용하여 *p*-phenylenediamine (PPD)을 합성하였다. 촉매의 종류와 양, 환원제의 종류, 암모니아의 양, 반응 온도가 생성물의 분포에 미치는 영향을 조사하였다. Cu(I) 화합물과 Cu 분말은 촉매로서 작용한 반면 Cu(II) 화합물은 촉매로서 작용하지 않았다. 촉매의 양이 증가할수록 반응속도는 빨라지지만 부반응물인 aniline의 생성량도 증가하였다. Aniline 생성량은 또한 사용한 암모니아의 양이 증가할수록 감소하였다. 촉매 사용량을 줄이기 위해 환원제인 ascorbic acid, hydrazine, dihydroxyfumaric acid를 조촉매로 사용하면 반응속도가 크게 향상되었으나 부반응물인 aniline의 생성량 또한 증가하였다. 사용한 조촉매 중에서는 ascorbic acid와 dihydroxyfumaric acid를 사용하였을 경우가 hydrazine을 사용하였을 경우보다 반응속도가 빨랐고, dihydroxyfumaric acid를 사용하였을 경우 가장 적은 양의 aniline이 생성되었다.

**Abstract** – *p*-Phenylenediamine (PPD) was synthesized by aromatic amination of *p*-diiodobenzene (PDIB) using liquid ammonia and Cu-catalysts. The effects of the catalyst, reductant, ammonia quantity and reaction temperature on PPD production were investigated. Cu(I) compounds and Cu powder were selected as catalyst due to a higher selectivity than Cu(II) compounds. As the catalyst quantity increased, rate of PPD production as well as side reaction of aniline decreased with increasing the quantity of ammonia. Reductants such as ascorbic acid, hydrazine and dihydroxyfumaric acid were tested to lower the catalyst loading. The use of reductants resulted in increasing the reaction rate but also increased the amount of aniline. The rate of reaction using ascorbic acid or dihydroxyfumaric acid was faster than that using hydrazine. The lowest side reaction of aniline was found in dihydroxyfumaric acid of reductants investigated.

**Key words:** *p*-phenylenediamine, *p*-diiodobenzene, copper(I) catalysts, amination, dehalogenation

#### 1. 서 론

*p*-Phenylenediamine (PPD)은 폴리이미드, 오존분해 방지용 고무 첨가제, 산화방지용 연료 첨가제 등 산업적으로 다양한 분야에서 원료로 널리 쓰이고 있다[1]. 특히 PPD는 *p*-aramid 섬유의 주원료로 그 수급에 따라 아라미드 섬유의 생산이 좌우되는 핵심 원료이다.

일반적인 PPD 합성 방법은 *p*-chloronitrobenzene과 암모니아를 반응시킨 후, 수소와 반응시키는 제조법이 알려져 있으나[2] Dupont사는 aniline에서 출발하는 기술을 채택하여 aniline을 아조화하여 커플링 반응을 거쳐 diazoaminobenzene을 얻고 이를 수소화 분해하는 방법을 사용한다[3]. 위와 같은 상업화된 반응들과 경쟁할 수 있는 효율적인 신타믹 방법으로 방향족 아민을 합성하는 방법으로 할로젠이 치환된 방향족 화합물의 할로젠 작용기를 아민 작용기로 치환시키는 방법을 생각해 되었다[4]. 이러한 aromatic amination 반응은 매우 간단한 반응이지만 할로젠의 종류에 따라 반응성 차이가 매우 크다. 일반적으로 I > Br > Cl의 순으로 반응성이 높으며 가격 또한 같은 순서를 따른다. Aromatic amination에 아민 작용기로 치환된 할로젠

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hmseo@kriict.re.kr

‡ 이 논문은 KAIST 우정일 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

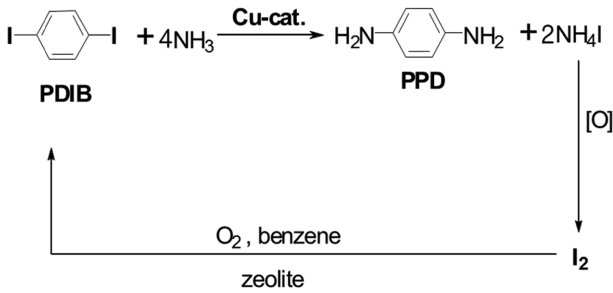


Fig. 1. Entire process of PPD synthesis using iodine recycling.

은 음이온 형태의 부산물로 남는다. 요오드로 치환된 방향족 화합물을 반응물로 사용하면 iodide가 부산물로 남게 되는데 이 iodide를 재활용하여 다시 원료인 요오드로 치환된 방향족 화합물을 재생한다면 높은 반응성과 함께 경제성도 얻을 수 있을 것이다. 이러한 생각을 바탕으로 Fig. 1과 같이 *p*-diiodobenzene (PDIB)으로부터 PPD를 합성하고 부산물인  $\text{NH}_4\text{I}$ 를 재활용하여 PDIB를 만드는 공정을 구상하였고 촉매로는 가격이 낮은 Cu계 촉매를 사용하기로 하였다[5]. 부산물인  $\text{NH}_4\text{I}$ 로부터  $\text{I}_2$ 를 회수하는 공정[6,7]과  $\text{I}_2$ 에서 PDIB를 합성하는 공정은 이미 알려져 있고[8,9], 본 논문에서는 전체 공정 중에서 PDIB로부터 PPD를 만드는 반응에 대해서 논하고자 한다. PDIB로부터 PPD를 합성할 때에는 암모니아를 이용하여 PDIB의 요오드를 치환해야 한다. 할로젠을 포함한 방향족 화합물의 aromatic amination 중에서 암모니아를 치환하는 반응이 가장 어려운 것으로 알려져 있다[10]. Pd계 촉매 및 Cu계 촉매를 이용하는 반응이 모두 알려져 있고, Cu계 촉매를 사용하는 경우 주로 암모니아 수용액과 극성이고 비양자성인 NMP, DMF, DMSO 등을 용매로 하고 이온성 염기를 사용한다[11-13]. 이러한 방법들은 사용하는 이온성 염기의 높은 가격과 물과 함께 사용하는 용매의 높은 가격 및 분리 비용으로 인해 경제적인 합성법이 아니라고 생각하여 반응이 더 용이하고 생성물들의 분리가 쉬운 방법을 탐색하던 중 반응물인 암모니아를 용매로 사용하고 Cu(I) 화합물을 촉매로 사용하는 경우 이온성 염기를 사용하지 않고도 높은 수율로 암모니아를 치환할 수 있는 합성법이 발표되었음을 발견하였다[14]. 본 연구에서는 이 합성법을 이용한 PDIB로부터 PPD의 합성에 대해 논의하고자 한다. 본 연구의 일환으로 반응온도 130 °C 이상의 초임계 암모니아를 이용한 연구를 진행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 시약

연구에 사용한 사용한 화합물은 다음과 같고 추가의 정제 과정 없이 구입한 그대로 사용하였다. *p*-diiodobenzene (SK chemical, >99.9%), *p*-phenylenedimine (Sigma-Aldrich, 99%), *p*-iodoaniline (Sigma-Aldrich, 98%), aniline (Sigma-Aldrich, 99%), 1,2,4,5-tetramethylbenzene (Sigma-Aldrich, 98%), copper iodide (Daejung, 98%), copper(I) bromide (Sigma-Aldrich, 99.9%), copper(I) thiophene-2-carboxylate (Sigma-Aldrich, 98%), copper(I) oxide (Sigma-Aldrich, 99%), copper(II) bromide (Sigma-Aldrich, 99%), copper (3 $\mu\text{m}$ ) (Sigma-Aldrich, 98%), dihydroxyfumaric acid (Sigma-Aldrich, 98%), ascorbic acid (Sigma-Aldrich, 99%), hydrazine monohydrate (Wako, 98.5%), ammonia (PSG, 99.9999%), 1,4-dioxane (Samchun, 99.5%).

### 2-2. 실험장치 및 실험방법

Stainless steel로 만들어진 고압반응기에 PDIB와 Cu 촉매 및 조촉매를 넣고 질소로 반응기 안의 공기를 제거한 후 암모니아를 채웠다. 온도조절이 가능한 교반기 위에 oil bath를 놓고 반응을 진행하고자 하는 온도로 맞춘 후 고압반응기를 oil bath에 넣어 반응이 진행되도록 하였다. 교반속도는 200 rpm으로 진행하였다. 반응이 끝난 후에 고압반응기에 달린 밸브를 열어 암모니아를 제거한 후 반응기를 열었다. 액체 암모니아를 사용하였기 때문에 Cu 촉매가 암모니아에 녹아 푸른색을 띠는걸 눈으로 확인 할 수 있었다. 시간이 조금 지나면 액체 암모니아가 증발하며 색깔이 서서히 갈색으로 변하면서 고체가 남았다. 1,4-dioxane으로 모든 유기물들을 녹인 후 약 1시간 정도 내부표준물질인 1,2,4,5-tetramethylbenzene (TMB)을 넣고 교반한 다음 Gas Chromatography (GC, AgilentTech. 5890N)를 사용하여 생성물을 분석하였다. 컬럼은 Agilent사 HP-50+를 사용하였고, PDIB의 전환율과 생성물의 수율은 다음의 식을 통해 산출하였다.

$$\text{PDIB Conversion(\%)} = \frac{\text{mole of output PDIB}}{\text{moles of input PDIB}} \times 100$$

$$\text{PPD yield(\%)} = \frac{\text{mole of formed PPD}}{\text{moles of input PDIB}} \times 100$$

$$\text{PIA yield(\%)} = \frac{\text{mole of formed PIA}}{\text{moles of input PDIB}} \times 100$$

$$\text{Aniline yield(\%)} = \frac{\text{mole of formed Aniline}}{\text{moles of input PDIB}} \times 100$$

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. Cu계 촉매의 종류와 리간드에 따른 반응성 연구

1가 구리 화합물과 0가 구리 분말 및 2가 구리 화합물의 반응성을 비교하기 위해 stainless steel로 만들어진 고압반응기에 PDIB, Cu 촉매 (10 mol%), 리간드 (10 mol%) 또는 환원제 (10 mol%)를 넣은 후 암모니아 (PDIB 대비 30 당량)를 채우고 상온에서 12시간 동안 반응을 진행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응 결과 1가 구리 이온을 함유한 화합물 (CuI, CuBr, CuTc,  $\text{Cu}_2\text{O}$ )들은 촉매로 작용하여 PPD를 생성시켰고, PPD로 전환되기 전의 중간체인 (*p*-iodoaniline (PIA))을

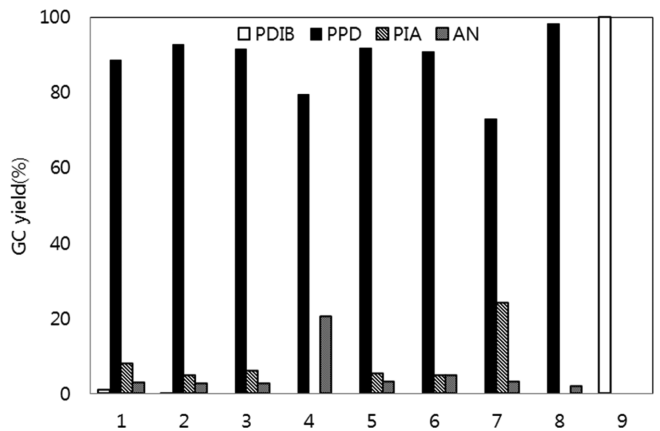


Fig. 2. Product distribution in the reactions using different Cu catalysts and ligands. 1: CuI 2: CuI + diaminocyclohexane 3: CuI + bipyridyl 4: CuI + ascorbic acid 5: CuBr 6: CuTc 7:  $\text{Cu}_2\text{O}$  8: Cu (dendritic 3  $\mu\text{m}$ ) 9:  $\text{CuBr}_2$  (Cu catalyst (10 mol%), ligand or reductant (10 mol%),  $\text{NH}_3$  (30 equiv.), 40 °C, 12 h).

미량 생성시켰다. 또한 부반응물로 *aniline*이 생성되었다. 1가 구리 이온을 포함한 촉매를 사용한 경우 반응을 더 진행시켜 20시간 후에 GC로 분석하면 반응이 모두 진행되어 PPD와 *aniline*만 남았다. 2가 구리 이온을 함유한 화합물로  $\text{CuBr}_2$ 를 촉매로 사용하였으나 반응이 전혀 진행되지 않았고, 크기가 약  $3 \mu\text{m}$ 인 dendritic Cu 분말은 촉매로서 좋은 활성을 나타내었다. 이상의 결과로 1가 Cu 염과 구리 분말은 촉매로서 작용하나 2가 Cu 염은 촉매로 작용하지 않음을 알 수 있었다. 문헌에 알려진 바에 의하면 aromatic amination의 촉매는 1가 Cu 염이며 Cu 분말의 경우 반응물인 할로젠을 함유한 방향족 화합물에 전자를 주고 Cu(I) 화합물로 산화되어 반응을 진행시키는 것으로 알려져 있다[15]. 1가 Cu 염들은 그 종류에 관계없이 비슷한 반응성을 보였고 1가 구리 이온과 배위결합을 이루는 대표적인 두 화합물인 diamine과 bipyridine 화합물을 리간드로 사용했을 경우에도 반응성에 큰 차이는 없었다. 문헌에 의하면 ascorbic acid를 환원제로 사용하면 2가 Cu로 산화되어 비활성화된 촉매를 1가 Cu로 다시 재생하여 적은 양의 촉매를 사용하고도 높은 반응성을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있어[14], 10 mol%의 Cu와 함께 10 mol%의 ascorbic acid를 넣은 결과 반응은 완결되었으나 부반응물인 *aniline*이 20 mol%나 생성되었다.

### 3-2. CuI 촉매 및 환원제 효과에 따른 반응성 연구

#### 3-2-1. CuI 촉매의 반응성 및 환원제의 필요성

Fig. 2에 나타난 실험 결과 Cu 분말과 Cu(I) 화합물들이 본 반응의 촉매역할을 함을 알 수 있었고 다소 차이는 있으나 거의 비슷한 반응성을 보였다. 이에 촉매량과 반응 시간에 따른 생성물의 변화를

비교하기 위해 상온에서 PDIB와 CuI (5, 10, 20 mol%), 암모니아 (PDIB 대비 30 당량), 내부표준물질로 TMB (5 mol%)를 반응 용기에 넣고 반응 시간에 따라 반응용액을 샘플링하여 GC로 분석하였다.

Fig. 3은 촉매량의 변화에 따른 생성물의 수율 변화를 나타낸 것이다. 촉매량이 증가할수록 PPD의 수율이 빠르게 증가하였고, PIA는 PDIB에서 PPD로 변하기 위해 거치는 중간물질로 촉매량이 증가할수록 더 빠른 시간에 최대치에 도달하였다가 반응이 진행됨에 따라 그 양이 줄어들었다. 부반응물인 *aniline*은 반응 초기에 주로 생성된 후 반응 시간이 지나도 그 양이 더 증가하지 않았고 촉매량에 비례하여 생성되는 양이 증가하였다. 또한 iodobenzene이 관찰되었는데 iodobenzene은 반응 초기에 생성된 후, 반응이 진행됨에 따라 사라진다. 결과적으로 촉매의 양이 많아질수록 반응은 빠르게 진행되나 부산물인 *aniline*의 생성량이 많아졌다. 촉매의 사용량을 어디까지 줄일 수 있는지 알아보기 위하여 60 °C에서 1 mol%의 CuI를 사용하여 반응을 진행하였고 그 결과를 Fig. 4(a)에 나타내었다. 반응은 매우 느리게 진행되었고, 170시간 경과 후 모든 PDIB가 소진되었으며 290시간이 지나면 약 90%의 PDIB가 PPD로 전환되었다. 10 mol%의 CuI를 사용하였을 때 10 mol%정도 생성되었던 *aniline*은 생성되지 않았다. 반응 조건을 동일하게 하고 ascorbic acid를 환원제로 사용한 결과를 Fig. 4(b)에 보였다. 60시간만에 90 mol%의 PDIB가 PPD로 전환되었고, 이것은 환원제를 사용하지 않을 때보다 5배 정도 반응 속도가 빠른 결과이다. 하지만 환원제를 사용하지 않았을 때 생성되지 않았던 *aniline*이 약 2% 정도 생성되었다.

#### 3-2-2. 환원제 종류에 따른 반응성 비교

Ascorbic acid를 환원제로 사용하여 반응하였을 때, 반응 속도는

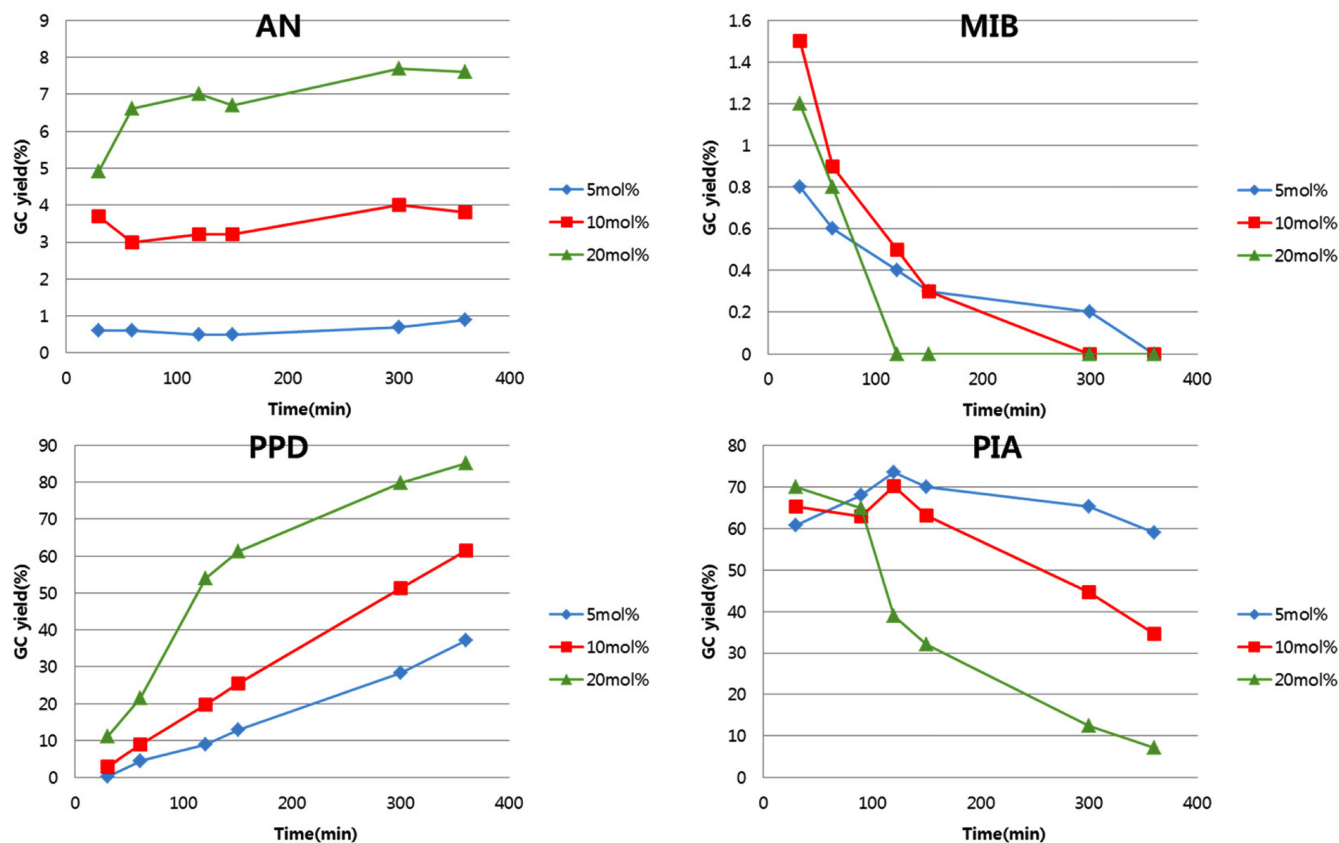


Fig. 3. Changes in product distribution in the reaction using various amount of CuI ( $\text{NH}_3$  (30 equiv.), 40 °C) AN: *aniline*, MIB: iodobenzene, PPD: *p*-phenylenediamine, PIA: *p*-iodoaniline, PDIB: *p*-diiodobenzene.

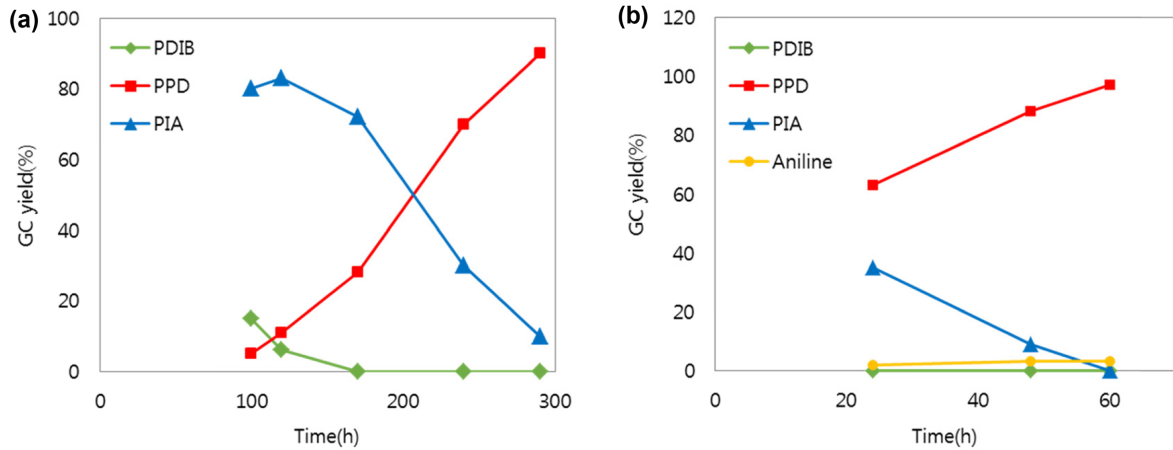


Fig. 4. Changes in product distribution in the reaction of a. catalyst only [CuI catalyst (1 mol%)] b. in the mixture of CuI catalyst (1 mol%) and reductant, ascorbic acid (1 mol%).

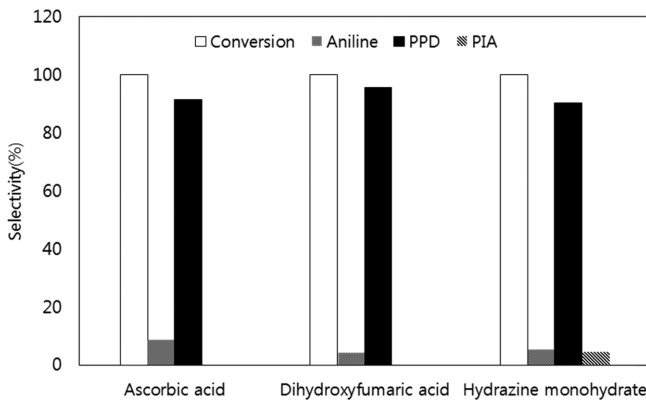


Fig. 5. Changes in product distribution in the reactions using various reductants; ascorbic acid, dihydroxyfumaric acid and hydrazine monohydrate (CuI (5 mol%), reductant (5 mol%),  $\text{NH}_3$  (30 equiv.), 40 °C, 12 h).

증가하였으나 Aniline의 생성량 또한 증가하는 것으로 나타났다. Ascorbic acid뿐만 아니라 dihydroxyfumaric acid, hydrazine monohydrate 또한 2가 Cu를 1가로 환원하는 것으로 알려져 있어서 이들 3종의 환원제를 조촉매로 사용한 반응을 진행하여 반응 특성을 비교하였

다. PDIB와 함께 CuI (5 mol%) 및 환원제(5 mol%)를 넣고, PDIB 대비 30 당량의 암모니아를 사용하여 40 °C에서 12시간 동안 진행하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 conversion은 PDIB의 소모량을 나타내고, 다른 그래프들은 소모된 PDIB에서 생성된 화합물들의 비율을 나타낸다. 반응 중간물질인 PIA가 hydrazine monohydrate를 환원제로 사용했을 때에는 남아있는 것으로 보여 24 시간으로 반응을 진행해 보았을 때 중간체인 PIA가 PPD로 반응이 모두 진행됨을 알 수 있었다. 이로서 ascorbic acid나 dihydroxyfumaric acid를 환원제로 사용했을 때의 반응속도가 hydrazine을 사용했을 때보다 더 빠름을 알 수 있다. Aniline 생성량을 보면 ascorbic acid를 사용하였을 때는 약 9 mol%가 생성되었고, hydrazine monohydrate를 사용하였을 때는 5 mol%, dihydroxyfumaric acid를 사용하였을 때는 약 4 mol%가 생성되어 이들 환원제 중에서는 dihydroxyfumaric acid가 가장 적은 aniline을 만드는 것으로 나타났다.

### 3-3. 암모니아 양의 영향

암모니아 양을 반응물 대비 30당량과 200당량을 넣어 시간에 따라 반응을 진행한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 암모니아를 PDIB 대비 30 당량 넣은 경우 3시간 이후 PPD 전환율이 90%에 이르지만,

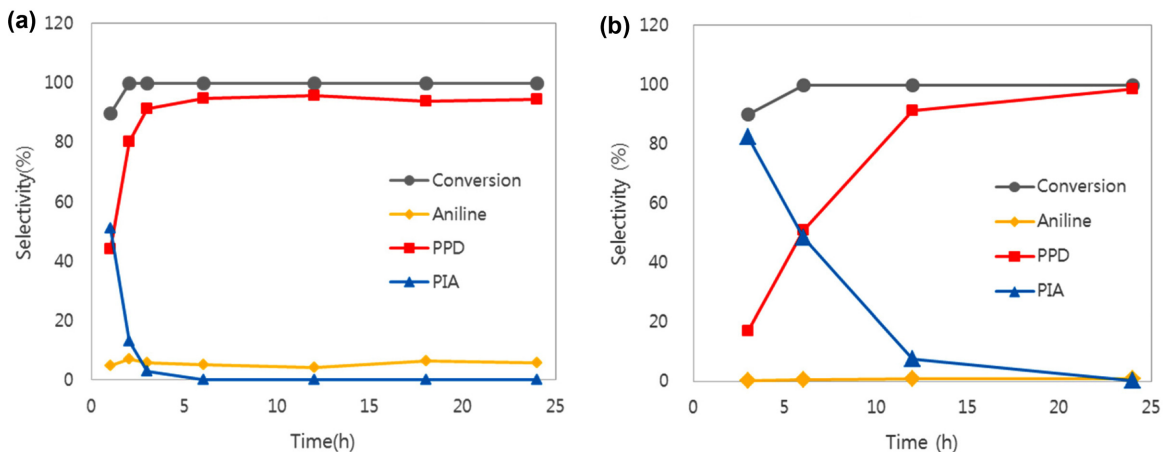


Fig. 6. Changes in product distribution in the reaction of various amount of  $\text{NH}_3$ . a. 30 equiv. b. 200 equiv. (CuI (5 mol%), dihydroxyfumaric acid (5 mol%), 40 °C).

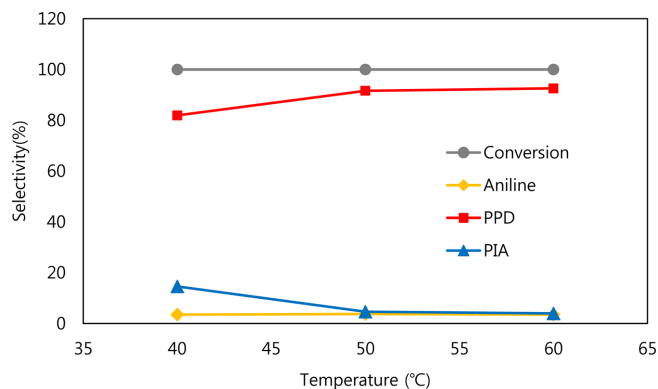


Fig. 7. Product distribution by reaction temperature (CuI (5 mol%), dihydroxyfumaric acid (5 mol%), NH<sub>3</sub> (30 equiv.), 12 h).

200 당량을 넣으면 12시간이 지나야 90%에 도달하는 것으로 보아 암모니아의 양이 많아질수록 반응속도가 느려지는 것을 알 수 있었다. 하지만 부산물인 aniline의 생성량은 암모니아를 많이 사용할수록 낮아져 aniline의 생성량이 암모니아를 30 당량 넣었을 때 5 mol%에서 200 당량 넣었을 때는 1 mol%로 감소하였다. 반응속도 측면에서는 암모니아를 적게 사용하는 것이 유리하지만, 부산물의 생성 억제 측면에서 본다면 암모니아를 많이 사용하는 것이 유리하다. 이는 aniline이 생성되는 dehalogenation이 암모니아로 치환되는 aromatic amination과 경쟁관계에 있기 때문이라 생각된다.

### 3-4. 반응온도 영향

온도에 따른 반응성을 관찰하기 위해서 oil bath의 온도를 40, 50, 60도로 12시간 동안 반응을 진행하였다. 고압 반응기에 PDIB, CuI (5mol%), dihydroxyfumaric acid (5 mol%)를 넣고 암모니아(반응물 대비 30, 200당량)를 채워 각각 다른 배치로 온도에 따라서 반응을 진행하였다. Fig. 7는 암모니아 양을 반응물대비 30 당량을 넣어 온도에 따라 3시간 동안 반응을 진행한 결과이다. 그 결과 PIA와 PPD의 수율로 보아 40도의 결과보다 50과 60도에서의 반응속도가 증가하였다는 것을 알 수 있었다. Aniline 생성량은 온도에 따라 큰 차이가 나지 않았다. 본 연구의 일환으로 진행된 초임계 암모니아를 이용한 실험에서는 200 °C까지는 온도가 올라갈수록 PPD의 생성량이 증가하였고, 250 °C 이상에서는 PPD의 열분해가 관찰되었다[16].

### 3-5. Aniline 생성 경로

파라 아라미드 섬유의 중합에 있어서 아민기를 하나만 보유하고 있는 화합물은 중합반응을 멈추게 하여 중합도를 낮추는 chain terminator로 작용하므로 반응 원료인 PPD에서 이들 불순물을 완벽히 제거하는 것이 필요하다. PDIB로부터 PPD를 제조하는 반응에서의 부산물인 aniline도 chain terminator로 작용하게 되므로 완벽히 제거되어야 한다. PPD와 aniline은 끓는점의 차이가 커서 분별증류를 이용하여 분리할 수 있지만 바람직하게는 합성 단계에서부터 생성되지 않도록 해야 한다. Aniline의 생성 경로는 Fig. 8에서와 같이 두 가지가 있을 수 있다. PDIB의 요오드 하나가 암모니아로 치환된 PIA가 생성된 후 deiodination이 일어나는 경우(path 1)와 PDIB에서 deiodination에 의해 iodobenzene이 생성된 후 나머지 요오드가 암모니아로 치환되는 경우(path 2)이다. Fig. 3를 보면 iodobenzene은 초기에 생성되었다가 사라지고 aniline은 초기에 생성된 양이 반응 종료

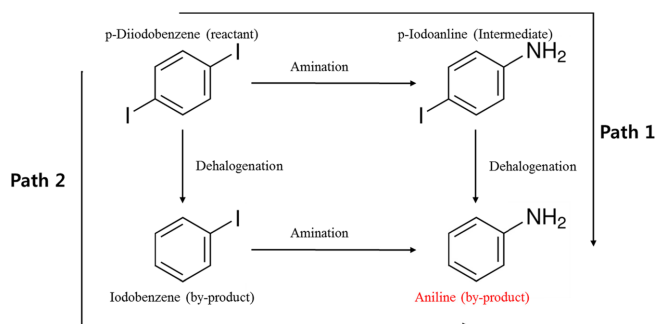


Fig. 8. Possible conversion pathways from *p*-diiodobenzene to aniline.

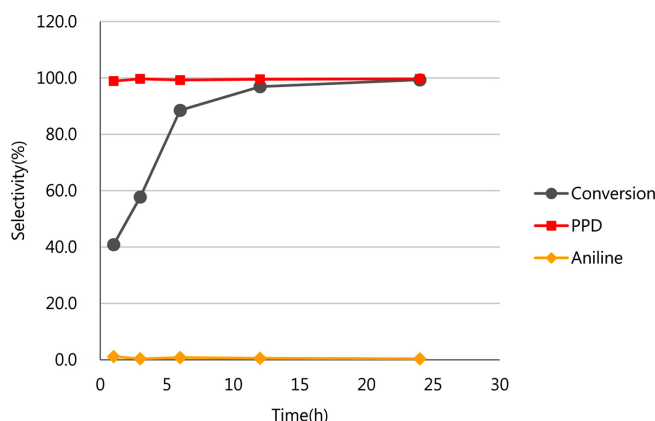


Fig. 9. Changes in product distribution from the conversion reaction of PIA (in order to investigate the reaction mechanism) (CuI (5 mol%), dihydroxyfumaric acid (5 mol%), NH<sub>3</sub> (30 equiv.), 40 °C).

시까지 큰 변화없이 유지되는 것으로 보아 PDIB에서 iodobenzene이 생성된 후 aniline이 생성되는 경로(Path 2)가 주된 aniline의 생성 경로로 여겨진다.

이를 확인하기 위해 PIA를 반응물로 하여 실험을 진행하였고, 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 고압반응기에 PIA, CuI (5 mol%), dihydroxyfumaric acid (5 mol%)를 넣고 암모니아(30 당량)를 채운 후 반응 시간에 따라 생성물의 조성을 분석 하였다. 시간이 경과함에 따라 PIA는 PPD로 변하였다. 반응 초기에 PIA에서 약 0.5 mol%의 aniline이 생성되었으며 시간이 경과함에 따라 이 수치는 거의 변하지 않았다. 동일한 조건에서 PDIB로부터 반응을 진행하였을 때는 4%에 가까운 aniline이 생성되었으나 PIA로부터 생성된 aniline의 양은 0.5%로 PDIB로부터의 생성량에 비해 매우 작다. 따라서 일부의 aniline은 PDIB로부터 PIA를 거쳐 생성되었을 수 있으나 대부분의 aniline은 PDIB로부터 iodobenzene을 거쳐 생성되었다고 판단된다. Cu계 촉매를 이용한 요오드로 치환된 방향족 화합물의 aromatic amination에서 aniline의 생성에 대한 예는 찾아볼 수 없었고, 본 연구에서처럼 암모니아를 용매로 사용하고 Cu계 촉매를 사용하여 다양한 요오드로 치환된 방향족 화합물들의 aromatic amination을 진행한 논문에서도 aniline의 생성에 대한 언급은 전혀 없었다[14]. 이는 아마도 생성되는 aniline의 양이 적어서 인지하지 못했기 때문으로 보인다. Aromatic amination은 아니지만 Cu(I)계 촉매를 사용한 할로겐으로 치환된 방향족 화합물의 다른 작용기로서의 치환 반응에서 dehalogenation 반응이 일어난 경우가 보고되었고[17,18], 전기화학

이용하여 용액 내에서 생성된 Cu(0)-phenanthroline에 의해 dehalogenation이 발생한 경우에 대해 보고된 적이 있으나[15] 그 생성 기작에 대한 자세한 연구결과는 발표된 적이 없다.

#### 4. 결 론

PDIB로부터 aromatic amination을 통한 PPD의 합성에서 1가 Cu염과 구리 분말은 촉매작용을 하는데 반해 2가 Cu염은 촉매작용을 하지 못했다. 원하는 생성물인 PPD 외에 부반응물인 aniline이 생성되었으며 aniline은 반응 초기에 대부분 생성된 후, 반응 시간이 지나도 그 양이 더 증가하지 않으나 촉매량에 비례하여 최종 수득율이 증가하였다. 환원제를 사용하면 반응속도가 빨라지지만 aniline 생성량이 증가하는 경향을 보였다. 사용한 환원제 중 dihydroxyfumaric acid가 빠른 반응속도를 나타내면서도 aniline 생성량이 가장 적어 PPD 합성 공정에 가장 적합한 환원제라고 판단하였다. Cu계 촉매와 환원제를 사용하여 PDIB로부터 PPD를 합성하는 반응은 적은 양의 촉매로 매우 높은 수득율을 얻을 수 있어 부산물인 NH<sub>4</sub>I로부터 I<sub>2</sub>를 회수하여 PDIB를 만드는 반응과 결합하면 PPD를 제조하는 경제적 공정이 될 수 있다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부 슈퍼소재융합제품산업화사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사합니다.

#### References

1. Stojanovic, D. B., Zrilic, M., Jancic-Heinemann, R., Zivkovic, L., Kojovic, A., Uskokovic, P. S. and Aleksic, R., "Mechanical and Anti-Stabbing Properties of Modified Thermoplastic Polymers Impregnated Multiaxial *p*-Aramid Fabrics," *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 772-776(2013).
2. Lee, H. J., "Method for the Preparation of *p*-Phenelynediamine," Korea Patent No. 2014032191(2014).
3. Smiley, R. A. *Phenylene- and Toluenediamines* in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim (2002).
4. Beletskaya, I. P. and Chepracov, A. V., "The Complementary Competitors: Palladium and Copper in C-N Cross-Coupling Reactions," *Organometallics*, **31**, 7753-7808(2012).
5. Seo, H. M., Park, Y. K., Song, B. S. and Noh, H. D., "Method for Manufacturing Phenylenediamine Containing Recovery Process of Iodine," Korea Patent No. 10-1482664(2015).
6. Shimizu, A. and Yamataka, K., "Method for Producing Iodine or Iodine Derivatives," U.S. Patent No. 4487752(1984).
7. Herkelmann, R., Rudolph, W. and Seffer, D., "Method of Recovering Iodine," U.S. Patent No. 5356611(1994).
8. Rule, M., Lane, D. W., Larkins, Jr. T. H. and Tustin, G. C., "Process for Preparing Iodinated Aromatic Compounds", U.S. Patent No. 4746758(1988).
9. Kim, H. S., Cha, I. H. and Lim, J. B., "Method of Preparing Iodinated Aromatic Compounds with High Yield," Korea Patent No. 10-1123148(2012).
10. Aubin, Y., Fischmeister, C., Thomas, C. M. and Renaud, J.-L., "Direct Amination of Aryl Halides with Ammonia," *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 4130-4145(2010).
11. Xu, H. and Wolf, C., "Efficient Copper-Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides, Bromides and Iodides with Aqueous Ammonia," *Chem. Commun.*, 3035-3037(2009).
12. Wang, D., Qian, A. B., Cai, A. and Ding, K., "An Efficient Copper-Catalyzed Amination of Aryl Halides by Aqueous Ammonia," *Adv. Synth. Catal.*, **351**, 1722-1726(2009).
13. Xu, H. J., Liang, Y. F., Cai, Z. Y., Qi, H. X., Yang, C. Y. and Feng, Y. S., "CuI-Nanoparticles-Catalyzed Selective Synthesis of Phenols, Anilines, and Thiophenols from Aryl Halides in Aqueous Solution," *J. Org. Chem.*, **76**, 2296-2300(2011).
14. Ji, P., John, H. A. and Michael, I. P., "Copper(I)-Catalyzed Amination of Aryl Halides in Liquid Ammonia," *J. Org. Chem.*, **77**, 7471-7478(2012).
15. Mansour, M., Giacomazzi, R., Ouali, A., Taillefer, M. and Jutand, A., "Activation of Aryl Halides by Cu<sup>0</sup>/1,10-Phenanthroline: Cu<sup>0</sup> as Precursor of CuI Catalyst in Cross-Coupling Reactions," *Chem. Commun.*, 6051-6053 (2008).
16. Cho, H.-K. and Lim, J. S., "Synthesis of *p*-Phenylenediamine (PPD) Using Supercritical Ammonia," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**, 53-56(2015).
17. Tye, J. W., Weng, Z., Giri, R. and Hartwig, J. F., "Copper(I) Phenoxide Complexes in the Etherification of Aryl Halides," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2185-2189(2010).
18. Fier, P. S., Luo, J. and Hartwig, J. F., "Copper-Mediated Fluorination of Arylboronate Esters. Identification of a Copper(III) Fluoride Complex," *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 2552-2559(2013).