



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0112045
(43) 공개일자 2011년10월12일

(51) Int. Cl.

C07C 29/50 (2006.01) C07C 35/37 (2006.01)

C07C 29/78 (2006.01) C07C 29/80 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0031437

(22) 출원일자 2010년04월06일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

(72) 발명자

지기환

울산광역시 중구 우정동 선경아파트 104-903

이영민

울산광역시 남구 신정5동 347-21번지 5층

(74) 대리인

성정현, 위병갑

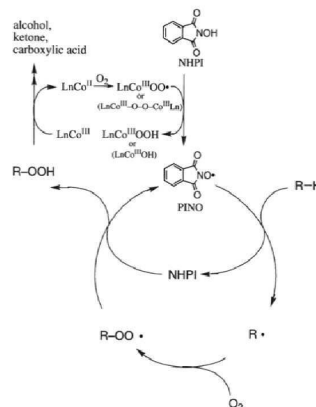
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 아다만탄 디올로부터 아다만탄 디올을 합성 및 정제하는 방법

(57) 요약

본 발명은 아다만탄 디올의 합성 및 정제방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 복합 조촉매를 사용함으로써 짧은 반응 시간으로도 아다만탄의 하이드록시 반응을 통해 높은 수율로 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 선택적으로 합성할 수 있다. 또한, 정제과정이 종래의 방법에 비해 간단하며, 좀 더 효율적으로 고순도의 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 얻을 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20080702113136

부처명 한국산업기술재단

연구관리전문기관

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 고성능 포토레지스트 제조용 핵심 원료 개발

기여율

주관기관 (주)위즈캠

연구기간 2009년 5월 1일~2010년 4월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 조촉매는 Co, Mn, V 및 Ru 중에서 선택된 원소를 포함하는 산화물, 유기산염, 무기산염, 할로겐화물, 착제, 헤테로폴리산 및 헤테로폴리산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 복합 조촉매인 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 N-히드록시프탈이미드는 5 ~ 15 mol%로 사용하는 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 조촉매는 0.2 ~ 1.5 mol%로 사용하는 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법.

청구항 5

N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시키는 단계;

상기 히드록시화 반응 혼합물을 감압 증류하여 농축시킨 후, 증류수를 첨가하여 1 ~ 2시간 동안 교반하는 단계;

상기 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 여과액을 분리하는 단계;

상기 여과액에 에스테르류 또는 케톤류 용매를 넣고 16 ~ 18시간 추출하는 단계;

상기 추출하여 얻은 혼합액을 감압 증류하고, 에스테르류 용매를 첨가하여 50 ~ 70℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반한 후, 재결정화하는 단계;

상기 재결정화하여 얻은 결정에 클로로폼을 첨가하여 60 ~ 80℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반하는 단계; 및

상기 교반 후 얻은 혼합물을 다시 재결정화하는 단계

를 포함하는 아다만탄-1,3-디올을 정제하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 추출은 연속추출법을 사용하는 것을 특징으로 하는 아다만탄-1,3-디올을 정제하는 방법.

청구항 7

N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시키는 단계;

상기 히드록시화 반응 혼합물을 감압 증류하여 농축시킨 후, 증류수를 첨가하여 1 ~ 2시간 동안 교반하는 단계;

상기 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 여과물을 분리하는 단계;

상기 여과물에 헥산을 첨가하여 50 ~ 70℃에서 2 ~4시간 동안 교반하여 잔류물질을 제거하는 단계;

상기 잔류물질이 제거된 혼합물을 재결정화하는 단계

를 포함하는 아다만탄-1-올을 정제하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 재결정화는 24 ~ 72시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 아다만탄-1-올을 정제하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 아다만탄의 하이드록시 반응을 통해 높은 수율로 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 선택적으로 합성 및 정제할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 아다만탄(adamantane)은 무색의 결정성 화합물로, 다른 이름으로 트리사이클로 데칸(tricyclo[3.3.1.1]decane)이라고도 한다. 분자식은 $C_{10}H_{16}$ 이고, 3차원적 대칭 구조를 가지며, $C_{10}H_{16}$ 의 이성질체 중에서 가장 안정한 화합물이다. 그리고 가장 간단한 다이아몬드(diamondoid) 유도체 중의 하나이다.

[0003] 아다만탄은 1933년에 석유에서 처음 발견되었으며, 1941년 Prelog에 의해서 처음으로 합성되었다. 아다만탄을 합성하는 편리한 방법은 디사이클로펜타디엔(dicyclopentadiene)의 수소첨가반응으로, 1957년에 Schleyer에 의해 발견되었다. 아다만탄은 방향적으로 무질서한 아다만탄 분자를 포함하는 입방 구조에서 결정화되고 대개 수소화탄소(hydrocarbons)에서 잘 녹는다.

[0004] 아다만탄은 시클로헥산 고리가 4개가 바구니 형태로 축합된 구조를 가지고 있어, 대칭성이 높으며 안정적인 화합물이다. 이러한 아다만탄 유도체는 특이한 기능을 나타내기 때문에, 의약품 원료나 고기능성 공업 재료의 원료 등으로써 유용한 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 아다만탄 유도체는 광학 특성이나 내열성 등을 갖기 때문에, 광디스크 기판, 광섬유 혹은 렌즈 등에 사용하는 것도 시도되고 있다. 또한, 아다만탄-에스테르류를 산 감응성, 드라이 에칭 내성, 자외선 투과성 등을 이용하여, 포토레지스트용 원료로써 사용하는 것도 시도되고 있다.

[0005] 한편, 최근 전자·광학 재료 분야에서는 액정이나 유기 일렉트로루미네선스(유기 EL) 등을 이용한 플랫 패널 디스플레이의 고시야각화 및 고화질화, 발광다이오드(LED) 등의 광 반도체를 이용한 광원의 고휘도와 단파장화 및 백색화, 전자 회로의 고주파수화, 광을 이용한 회로·통신 등 광학·전자 부품의 고성능화나 개량을 위한 검토가 진행되고 있다.

[0006] 아다만탄은 앞서 설명한 바와 같이, 3차원적으로 대칭 구조를 가지며, 각 환이 서로 안정화된 구조를 가지고 있기 때문에 특이한 기능을 갖는다. 아다만탄에 히드록실기를 도입하여 필요에 따라 아크릴산 유도체 또는 카르보네이트 등으로 유도함으로써 기능성을 높인 각종 공중합체를 얻을 수가 있다.

[0007] 이와 같은 아다만탄 유도체로부터 얻어지는 중합체는 일반적으로 기능성이 높아, 예를 들면 도광 손실성, 굴절률, 복굴절률 등의 광학적 특성, 내습성, 내열성, 열팽창률 등의 특성에서 종래의 폴리머로는 달성할 수 없는 높은 수준을 가지고 있다. 따라서, 상기 중합체는 광섬유, 광학용 소자, 광학 렌즈, 홀로그램, 광디스크, 콘택트 렌즈 등의 광학 재료, 유기 유리용 투명 수지 코팅제, 도전성 폴리머, 사진 감광성 재료, 형광성 재료 등으로서의 이용이 검토되고 있다. 또한, 아다만탄의 알코올체로부터 유도되는 아미노 유도체는 높은 약리 활성을 나타내는 각종 의약, 농약을 유도하는 데에 유용하여, 예를 들면 파킨슨씨병의 치료약 '신메트렐' 등에 이용되고 있다.

[0008] 이와 같이, 히드록실기 등의 관능기를 갖는 아다만탄은 넓은 용도로 적용되고 있다. 아다만탄의 알코올류를 제

조하는 방법으로서 아다만탄의 브롬화물을 가수 분해하는 방법, 크롬산을 사용하여 아다만탄을 산화하는 방법, 촉매로서 코발트염을 사용하여 용해 아다만탄을 산소 산화하는 방법, 생화학적인 방법 등이 제안되어 있다. 그러나 이러한 방법으로는 아다만탄에 히드록실기(특히 복수의 히드록실기)를 도입하기는 곤란하며, 효과적으로 아다만탄 디올을 합성하는 방법에 대한 필요성이 대두되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 이에 본 발명자들은 상기 종래 문제점들을 해결하기 위하여, 본 발명자들은 NHPI와 다양한 조촉매를 사용하여 아다만탄에서 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 합성하고, 반응 혼합물로부터 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 높은 수율로 분리 및 정제할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 복합 조촉매를 사용하여 높은 수율로 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 합성하고, 반응혼합물로부터 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 분리 및 정제하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 조촉매는 Co, Mn, V 및 Ru 중에서 선택된 원소를 포함하는 산화물, 유기산염, 무기산염, 할로젠화물, 착제, 헤테로폴리산 및 헤테로폴리산염으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상의 복합 조촉매일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 N-히드록시프탈이미드는 5 ~ 15 mol% 로 사용할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 조촉매는 0.2 ~ 1.5 mol% 로 사용할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명은 N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시키는 단계; 상기 히드록시화 반응 혼합물을 감압 증류하여 농축시킨 후, 증류수를 첨가하여 1 ~ 2시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 여과액을 분리하는 단계; 상기 여과액에 에스테르류 또는 케톤류 용매를 넣고 16 ~ 18시간 추출하는 단계; 상기 추출하여 얻은 혼합액을 감압 증류하고, 에스테르류 용매를 첨가하여 50 ~ 70℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반한 후, 재결정화하는 단계; 상기 재결정화하여 얻은 결정에 클로로폼을 첨가하여 60 ~ 80℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반하는 단계; 및 상기 교반 후 얻은 혼합물을 다시 재결정화하는 단계를 포함하는 아다만탄-1,3-디올을 정제하는 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 추출은 연속추출법을 사용할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시키는 단계; 상기 히드록시화 반응 혼합물을 감압 증류하여 농축시킨 후, 증류수를 첨가하여 1 ~ 2시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 여과물을 분리하는 단계; 상기 여과물에 헥산을 첨가하여 50 ~ 70℃에서 2 ~ 4시간 동안 교반하여 잔류물질을 제거하는 단계; 및 상기 잔류물질이 제거된 혼합물을 재결정화하는 단계를 포함하는 아다만탄-1-올을 정제하는 방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 재결정화는 24 ~ 72시간 동안 수행할 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성 및 정제하는 방법은 복합 조촉매를 사용함으로써 짧은 반응 시간으로도 아다만탄의 하이드록시 반응을 통해 높은 수율로 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 선택적으로 합성할 수 있다. 또한, 정제과정이 종래의 방법에 비해 간단하며, 좀 더 효율적으로 고순도의 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 얻을 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

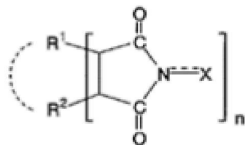
- [0020] 도 1은 NHPI와 Co(II) 촉매의 사용 시 예상 가능한 알칸의 호기성 산화반응 경로를 모식화하여 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 복합 조촉매를 사용한 아다만탄의 산화반응에서 아다만탄의 GC 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 복합 조촉매를 사용한 아다만탄의 산화반응에서 Co(acac)₃와 V(acac)₃을 사용하였을 때 반응 혼합물의 GC 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 복합 조촉매를 사용한 아다만탄의 산화반응에서 Mn(acac)₃와 V(acac)₃을 사용하였을 때 반응 혼합물의 GC 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 5는 반응혼합물로부터 아다만타놀 및 디올의 분리과정을 나타낸 모식도이다.
- 도 6은 반응혼합물로부터 분리된 여과물로부터 분리한 아다만탄-1-올의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 7은 반응혼합물로부터 분리된 여과물로부터 분리한 아다만탄-1-올의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 8은 반응혼합물로부터 분리된 여과물로부터 분리한 아다만탄-1-올의 GC-MS 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 9는 반응혼합물로부터 분리된 여과액으로부터 분리한 아다만탄-1,3-디올의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 10은 반응혼합물로부터 분리된 여과액으로부터 분리한 아다만탄-1,3-디올의 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 11은 반응혼합물로부터 분리된 여과액으로부터 분리한 아다만탄-1,3-디올의 GC-MS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 고집적 반도체의 필수 포토레지스트 모노머로 유용함은 물론 치·의료용 고성능 고분자 제조용 모노머이면서 합성윤활유, 가소제, 광디스트 기관, 광섬유, 렌즈 등의 원료로써도 활용이 가능한 아다만탄 알콜의 아크릴화 에스터, 노르보넨 카르복실화 에스터 유도체의 제조 시 반드시 필요한 원료인 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 아다만탄으로부터 경제적이고 효과적으로 합성하고 정제하는 방법을 제공함에 그 특징이 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면 N-히드록시프탈이미드(이하, 'NHPI'라고 함)와 다양한 조촉매를 사용하여 아다만탄으로부터 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 높은 수율로 합성할 수 있으며, 반응혼합물로부터 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 효과적으로 분리 및 정제할 수 있다.
- [0023] N-히드록시프탈이미드(이하, 'NHPI'라고 함)를 촉매로 사용한 아다만탄의 산화반응을 통해 아다만탄-1-올, 아다만탄-1,3-디올, 소량의 아다만타놀과 아다만탄-1,3,5-트리올을 선택적으로 얻을 수 있다. 그러나 이러한 아다만탄 유도체들은 화학적 특성이 매우 유사하기 때문에 효율적으로 분리하는 것이 쉽지 않다.
- [0024] 이러한 아다만탄 유도체들을 효율적으로 분리하기 위해서는 다음과 같은 조건을 생각하여 분리를 시도할 수 있다.
- [0025] (1) 아다만탄 디올과 3개의 하이드록시 작용기를 가지는 아다만탄 트리올은 몇몇 특정 용매들의 조합을 이용하여 추출하면 효과적으로 분리할 수 있을 것이다.
- [0026] (2) 아다만탄-1-올, 아다만탄-1,3-디올, 아다만탄-1,3,5-트리올은 몇몇의 특정 용매를 선택적으로 사용하면 각각의 결정을 얻을 수 있을 것이다.
- [0027] 아다만탄 폴리올(adamantane polyol) 류에는 아다만탄 디올, 아다만탄 트리올, 아다만탄 테트라올 등이 포함되며, 히드록시기의 위치는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 아다만탄-1,3-디올, 아다만탄-1,3,5-트리올, 아다만탄-1,3,5,7-테트라올 등을 들 수 있다. 여기서 아다만탄 디올 및 아다만탄 트리올은 치환기를 가지고 있어도 좋고, 치환기의 위치는 특별히 제한되지 않는다.
- [0028] 아다만탄 폴리올류는 디브로모 아다만탄, 트리브로모 아다만탄 등의 복수의 브롬 원자를 가지는 아다만탄류의

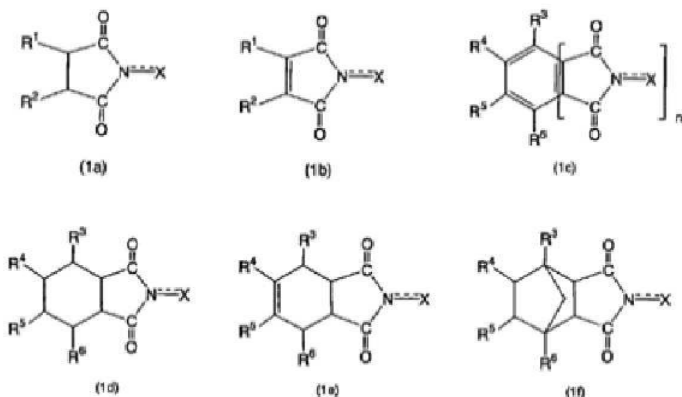
가수분해를 통해서도 얻을 수 있다. 가장 효과적인 합성 방법은, 하기 화학식 1과 같은 일반적인 구조를 갖는 이미드 화합물(예를 들면, N-히드록시프탈이미드, NHPI)을 촉매로 사용하고 아다만탄류의 산화반응에 의해 아다만탄 폴리올류를 얻을 수 있다.

[0029] <화학식 1>



[0030] 상기 <화학식 1>의 이미드 화합물의 구조에서 치환기 R1 및 R2는 동일하거나 달라도 된다. 또한, R1 및 R2는 서로 결합하고, 이중 결합, 방향족 또는 비방향족 고리를 형성해도 되지만, 적절한 방향족 또는 비방향족의 고리는 6 ~ 10각형을 포함하고 있어야 하며 일반적으로는 방향족 고리로 구성되어 있는 경우가 많다. 하기 <화학식 2>에 다양한 이미드 화합물의 구조를 나타내었다.

[0032] <화학식 2>



[0033] 상기 <화학식 2>의 이미드 화합물의 구조에서, X는 산소 원자 또는 하이드록실기가 일반적이다. n은 보통 1 ~ 3 정도이지만, 1 또는 2가 가장 적당하다. 산화반응에서 상기 이미드 화합물들은 한 종 또는 두 종 이상 사용할 수 있다.

[0035] 산화 촉매는 단일 이미드 화합물을 사용하거나, 이미드 화합물과 조촉매를 함께 사용할 수 있다. 조촉매로는 전이 금속 화합물이나 붕소 화합물 등으로 구성될 수 있으며, 전이 금속화합물에는 Ce, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Cu 등의 원소를 포함하는 금속 산화물을 포함한다.

[0036] 이러한 산화 촉매를 사용하여 아다만탄류를 산화하면, 아다만타놀, 아다만탄 디올, 아다만탄 트리올, 아다만탄 테트라올 등이 생성되고, 반응 시간이 길어질수록 아다만탄 폴리올의 생성량이 증가된다. 즉, 반응 시간에 따라 아다만타놀, 아다만탄 디올, 아다만탄 트리올, 아다만탄 테트라올 등의 생성량을 조절할 수 있다. 따라서 이와 같은 산화 반응으로 높은 전환률 및 선택율로 아다만탄-1,3-디올을 효율적으로 생성할 수 있다.

[0037] 따라서, 본 발명은 보다 구체적으로 N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시키는 것을 특징으로 하는 아다만탄으로부터 아다만탄 디올을 합성하는 방법을 제공한다.

[0038] 본 발명에서는 조촉매로 단일 조촉매 또는 복합 조촉매를 사용할 수 있으며, 조촉매는 Co, Mn, V 및 Ru 중에서 선택된 원소를 포함하는 산화물, 유기산염, 무기산염, 할로젠화물, 착제, 헤테로폴리산 및 헤테로폴리산염으로 이루어진 그룹에서 선택하여 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서는, Co(acac)₂과 RuCl₃ · xH₂O, VO(acac)₂, V(acac)₃의 조합, Co(acac)₃과 Mn(acac)₂, V(acac)₃의 조합, Co(OAc)₂과 RuCl₃ · xH₂O, Mn(acac)₂의 조합, Mn(acac)₂과 VO(acac)₂, V(acac)₃의 조합 및 Mn(acac)₃과 V(acac)₃의 조합의 복합 조촉매를 사용하였을 때,

아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 50% 이상으로 나타났다. 특히, $\text{Co}(\text{acac})_3$ 과 $\text{V}(\text{acac})_3$ 의 조합 및 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 과 $\text{V}(\text{acac})_3$ 의 조합에서는 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 64%로 증가하는 결과가 나타났으며, 이를 통해 $\text{V}(\text{acac})_3$ 과 다른 조촉매의 조합이 가장 최적의 조건임을 확인하였다.

[0039] 본 발명에서 NHPI는 5 ~ 15 mol% 로 사용하는 것이 바람직하며, 조촉매는 0.2 ~ 1.5 mol% 로 사용하는 것이 바람직하다.

[0040] 본 발명에서 NHPI와 조촉매의 사용에 의한 아다만탄의 하이드록시화 반응 경로는 도 11에 나타난 NHPI와 $\text{CO}(\text{OAc})_2$ 의 사용에 의한 예상 가능한 알칸의 호기성 산화반응 경로와 비슷하게 진행될 것이라 예상할 수 있다. 산소에 의해 금속-산소 복합체(metal-oxygen complex)가 형성되고, 이 복합체와 NHPI의 반응에 의해 PINO가 생성될 것이다. PINO는 R-H(이하, R : 아다만탄)로부터 R· 형태로의 수소 탈취 반응이 일어날 것이다. 이렇게 생성된 R· 은 산소에 의해 R-OO· 형태로 변하고 다시 NHPI에 의해 R-OOH 형태로 변하고, 생성된 R-OOH는 몇 단계를 거치고 최종적으로 아다만탄-1-올로 변하게 될 것이다.

[0041] 또한, 아다만탄이 아다만탄-1-올 및 아다만탄-1,3-디올로 전환되는 과정에서 반응 초기에는 아다만탄-1-올이 주 생성물로 나타나지만, 아다만탄-1-올의 수율(GC yield)이 줄어들면서 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 아다만탄으로부터 아다만탄-1-올로의 전환이 계속해서 진행되면서, 아다만탄 뿐만 아니라 아다만탄-1-올도 PINO와 반응할 것으로 예상할 수 있다. 즉, R-H(이하, R : 아다만탄-1-올)로부터 R· 형태로의 PINO에 의한 수소 탈취 반응이 일어나고, 이렇게 생성된 R· 은 산소에 의해 R-OO· 형태로 변하고 다시 NHPI에 의해 R-OOH 형태로 변한다음, 몇 단계를 거치고 최종적으로 아다만탄-1,3-디올로 변하게 되는 것이다.

[0042] 본 발명에 따르면, 복합 조촉매를 첨가함으로써 단일 조촉매를 첨가하였을 때보다 더 높은 수율(GC yield)로 아다만탄-1,3-디올을 얻을 수 있다. 이와 같은 경우의 정확한 메커니즘은 규명하기가 어렵지만, 복합 조촉매를 사용하면 산소에 의해 형성된 금속-산소 복합체가 더 많아지게 되고, 이와 같이 증가된 복합체가 NHPI와 반응하여 더 많은 PINO를 생성하게 될 것이다. 그리고 R-H로부터 R· 형태로의 PINO에 의한 수소 탈취 반응이 더욱 활성화될 것이라 예측할 수 있다.

[0043] 한편, 산화 반응에 의해 얻을 수 있는 반응혼합물에는 아다만탄 디올, 미반응 아다만탄 또는 아다만탄 유도체(예를 들어, 아다만타놀, 아다만타논 등의 부생성물)등이 포함된다. 또한, 반응혼합물에는 반응 용매, NHPI와 같은 촉매나 조촉매 등을 함유하고 있다. 그러므로 아다만탄 디올과 아다만탄 폴리올을 분리하기 전에 반응 혼합물을 전처리하고, 미리 아다만탄 폴리올류 이외의 성분을 제거하는 것이 유용하다.

[0044] 아다만탄 폴리올 류 이외의 성분(소수성 성분)은 에테르 및 탄화수소로부터 선택되는 유기 용매(세척 용매)에 가용성이며, 아다만탄 폴리올류(친수성 성분)는 세척 용매에 불용성이다. 그 때문에 반응 혼합물로부터 용매를 증류에 의해 제거하고 얻어진 잔류 성분을 세척 용매를 이용하여 세척 또는 추출을 통해 반응혼합물로부터 소수성 성분을 제거할 수 있다.

[0045] 상기 전처리에 의한 친수성 성분에는 아다만탄 디올, 아다만탄 트리올 및 아다만탄 테트라올 등이 포함된다. 아다만탄 디올은 양성자성 용매(초산, 프로피온산 등의 카르복산류 또는 메탄올, 에탄올 등의 알코올류 등)에 용해되고, 아다만탄 폴리올은 양성자성 용매에 가용성이지만 잘 용해되지는 않는다. 이러한 이유로 적어도 물을 포함하는 수성 용매와, 이 수성 용매에 대하여 분액 가능한 에스테르 및 케톤으로부터 선택되는 유기 용매(분액 용매)를 이용하고, 친수성 성분과 동시에 처리하고 분액하면, 아다만탄 폴리올은 수성 용매층에, 아다만탄 디올은 분액 용매층에 각각 분배된다. 이렇게 하여 아다만탄 디올과 아다만탄 폴리올을 분리할 수 있다.

[0046] 따라서, 본 발명은 N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시키는 단계; 상기 히드록시화 반응 혼합물을 감압 증류하여 농축시킨 후, 증류수를 첨가하여 1 ~ 2시간 동안 교반하는 단계; 상기 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 여과액을 분리하는 단계; 상기 여과액에 아세트이트를 넣고 16 ~ 18시간 추출하는 단계; 상기 추출하여 얻은 혼합액을 감압 증류하고, 에틸아세트이트 또는 메탄올/에틸아세트이트를 첨가하여 50 ~ 70℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반한 후, 재결정화하는 단계; 상기 재결정화하여 얻은 결정에 클로로폼을 첨가하여 60 ~ 80℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반하는 단계; 및 상기 교반 후 얻은 혼합물을 다시 재결정화하는 단계를 포함하는 아다만탄-1,3-디올을 정제하는 방법을 제공한다.

[0047] 아다만탄-1,3-디올의 정제방법을 보다 구체적으로 살펴보면, 우선, N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시킨다. 그리고 히드록시화 반응혼합물을 감압 증류하

여 농축시킨 후, 증류수를 첨가하여 1 ~ 2시간 동안 교반한다. 여기서, 반응혼합물을 농축할 때, 진공장치로 용매를 날려도 되고, 회전식 감압 증류기(rotary evaporator)를 이용해도 상관없다. 만약, 농축 과정에서 너무 많은 양의 용매를 날려버리면 반응 혼합물로부터 분리된 여과물에 아다만탄-1,3-디올의 함량이 증가하게 되고, 반대로 농축된 반응 혼합물에 너무 많은 양의 용매가 포함되어 있으면 여과액에 아다만탄-1-올의 함량이 증가하게 된다. 이로 인해 분리 및 정제과정이 복잡해 질 수 있는 문제점이 있다. 또한, 물을 첨가하고 교반하는 시간은 1 ~ 2시간 정도가 적당하다.

[0048] 다음으로, 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 여과액을 분리한 후, 여과액에 에스테르류 또는 케톤류 용매를 넣고 16 ~ 18시간 추출한다. 이때, 추출은 에틸아세테이트로 연속 추출하는 것이 바람직한데, 에틸아세테이트 대신 다른 종류의 에스테르류(예를들어, 메틸아세테이트, 프로필아세테이트, 알릴아세테이트 등)나 케톤류(예를들어, 메틸에틸케톤, 다이에틸케톤 등)를 사용할 수도 있다. 만약 일반적인 추출을 시도하면 최종적으로 얻을 수 있는 아다만탄-1,3-디올의 회수율이 떨어질 뿐만 아니라, 유기층에 아다만탄-1-올 등의 함량이 증가하게 되어 분리 및 정제과정이 복잡해 질 수 있는 문제점이 있다.

[0049] 다음으로, 추출하여 얻은 혼합액을 감압 증류하고, 에스테르류 용매를 첨가하여 50 ~ 70℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반한 다음, 재결정화한다. 재결정화할 때 에스테르류 용매로는 에틸아세테이트, 알릴아세테이트 등을 사용할 수 있지만, 에틸아세테이트를 사용하는 것이 바람직하다. 연속추출 후 얻은 혼합물을 감압 증류하여 농축할 때, 혼합물에 아다만탄-1,3-디올 이외의 성분 (아다만탄-1-올, 2-아다만타논 및 아다만탄-1,3,5-트리올)의 함량이 높을 경우에는, 에틸아세테이트를 사용하지 않고 10% 메탄올/에틸아세테이트로 재결정을 시도하는 것이 좋다.

[0050] 다음으로, 재결정화하여 얻은 결정에 클로로폼(chloroform)을 첨가하여 60 ~ 80℃에서 0.5 ~ 2시간 동안 교반한다. 재결정화하여 얻은 결정은 주로 아다만탄-1,3-디올이며, 매우 소량의 아다만탄-1-올 등이 포함되어 있다. 하지만, 아다만탄-1-올은 아다만탄-1,3-디올보다 클로로폼에 잘 녹기 때문에, 단순히 클로로폼을 첨가하여 재결정을 시도함으로써 아다만탄-1-올을 제거할 수 있다. 하지만, 결정을 클로로폼에 녹이기 위해서는 비교적 높은 온도를 필요로 하므로, 60℃이상에서 녹이는 것이 바람직하다.

[0051] 마지막으로, 교반 후 얻은 혼합물을 다시 재결정화하면 아다만탄-1,3-디올을 반응혼합물로부터 효과적으로 분리 및 정제할 수 있다. 이때, 재결정화는 24 ~ 72시간 동안 진행하는 것이 바람직하다.

[0052] 하지만 아다만탄의 하이드록시화 반응으로 얻은 반응혼합물에 포함된 아다만탄-1-올, 2-아다만타논, 아다만탄-1,3-디올 등의 함량에 따라 상기에서 설명한 분리방법이 다양하게 변할 수 있다. 그렇기 때문에 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC Yield)이 60% 정도일 때, 본 발명에 따른 분리방법을 시도하는 것이 바람직할 것이다.

[0053] 또한, 본 발명은 반응혼합물로부터 아다만탄-1-올을 분리 및 정제하는 방법을 제공한다.

[0054] 아다만탄-1-올의 정제방법을 보다 구체적으로 살펴보면, 우선, N-히드록시프탈이미드 및 조촉매의 존재 하에서 아다만탄 화합물과 산소를 접촉시켜 히드록시화 반응시키고, 반응 혼합물을 감압 증류하여 농축시키고 교반하는 과정까지는 상기 아다만탄-1,3-디올의 정제방법과 동일하다. 단지, 아다만탄-1,3-디올의 정제과정에서는 교반 후 얻은 침전물을 여과한 여과액을 사용하여 정제하였으나, 아다만탄-1-올의 정제과정에서는 여과물(침전물)을 사용한다.

[0055] 반응혼합물로부터 분리된 여과물에는 주로 아다만탄-1-올과 소량의 아다만탄-1,3-디올 및 2-아다만타논이 포함되어 있다. 이러한 여과물에 헥산을 첨가하고 50 ~ 70℃에서 2 ~ 4시간 동안 교반시킨 후, 남아있는 잔류물질을 여과하여 제거한다. 이때, 온도가 너무 낮으면 헥산에 아다만탄-1-올이 거의 녹지 않아 여과물로부터 최종적으로 얻을 수 있는 아다만탄-1-올의 회수율이 떨어지게 되는 문제점이 있다.

[0056] 다음으로, 잔류물질을 제거한 혼합물을 재결정화하면 아다만탄-1-올을 반응혼합물로부터 효과적으로 분리 및 정제할 수 있다. 이때, 재결정 과정이 너무 길어지면 여과액에 포함되어 있는 아다만탄-1-올 뿐만 아니라, 불순물(다른 아다만타놀 류) 또한 생성될 수 있으므로, 재결정화는 24 ~ 72시간 동안 진행하는 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따르면 복합 조촉매를 사용함으로써 짧은 반응 시간으로도 아다만탄의 하이드록시 반응을 통해 높은 수율로 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 선택적으로 합성할 수 있는 장점이 있으며, 또한, 정제과정이 종래의 방법에 비해 간단하며, 좀 더 효율적으로 고순도의 아다만탄-1,3-디올 및 아다만탄-1-올을 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0058] 따라서, 본 발명을 통해 얻은 아다만탄-1,3-디올은 고집적 반도체의 필수 포토레지스트 모노머로써 유용할 뿐만

아니라, 치·의료용 고성능 고분자 제조용 모노머이면서 합성유효유, 가소제, 광디스크 기판, 광섬유, 렌즈 등의 원료로서 활용이 가능한 아다만탄 알코올의 아크릴화 에스터, 노르보넨 카르복실화 에스터 유도체의 제조시 반드시 필요한 원료로써 사용될 수 있다.

[0059] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0060] <실험재료>

[0061] <1-1> 시약

[0062] 화합물의 합성에 사용된 대부분의 시약들은 Aldrich 사의 제품을 구입하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 생성물의 분리 및 정제 과정에 사용된 헥산(hexane), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 클로로폼(chloroform)은 기존에 알려진 방법에 따라 정제하여 사용하였다.

[0063] <1-2> 분석기기

[0064] 생성물의 확인을 위해 가스크로마토그래피 확인은 Varian CP-3800 Gas Chromatograam을 이용하였다. 적외선 스펙트럼은 Varian FT-IR을 이용하였고, 1H-NMR(300MHz) 스펙트럼은 Brucker AM-300(MHZ)을 사용하였다. NMR 분석을 위해 사용한 용매는 Aldrich 사의 시약을 사용하였고, 모두 메탄올-d4를 사용하였다. 질량스펙트럼은 Varian 220-MS Ion Trap GC/MS system을 사용하였다. 녹는점 측정은 Laboratory Devices, Inc 사의 MELTEMP II를 이용하였으며, 온도계는 보정하지 않았다.

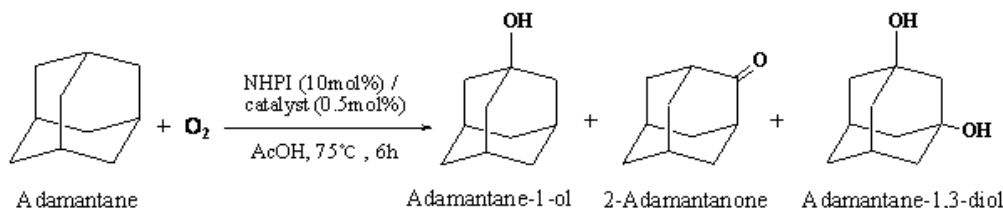
[0065] <실시예 1>

[0066] 단일 조촉매를 사용한 아다만탄-1,3-디올의 합성

[0067] 본 발명자들은 N-히드록시프탈이미드(N-hydroxyphthalimide)와 다양한 조촉매를 사용하여 아다만탄으로부터 아다만탄-1,3-디올의 합성을 시도하였다.

[0068] N-히드록시프탈이미드와 단일 조촉매를 사용하여 아다만탄을 하이드록시화하는 반응을 하기 반응식 1에 나타내었다.

[0069] <반응식 1>



[0070]

[0071] 3개의 가지달린 50ml 플라스크에 아다만탄(3mmol), N-히드록시프탈이미드(0.3mmol), 조촉매(Co, Mn, V 등, 0.015mmol)를 8ml 아세트산에 약 75°C에서 6시간 동안 산소 조건 하에서 교반시켰다. 합성 후 GC분석을 통해 아다만탄-1-올, 2-아다만타논, 아다만탄-1,3-디올의 생성 여부를 확인하였으며, GC 분석의 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[0072]

단일 조촉매를 사용한 아다만탄 산화반응의 결과

촉매	전환율(%)	아다만탄-1-올(%)	2-아다만타논(%)	아다만탄-1,3-디올(%)
Co(acac) ₂	>99	47.4	5.6	37.4
Co(acac) ₃	95	76.3	3.5	12.8
Co(OAc) ₂	91	71.1	4.5	11.9
VO(acac) ₂	97	55.3	11.1	23.8
Mn(acac) ₃	96	79.4	6	7
Mn(acac) ₂	93	72.9	5.4	11.2
V(acac) ₃	>99	53.7	10.4	30.6
RuCl ₃ · xH ₂ O	>99	42	14.7	33.1
SnCl ₂ · 2H ₂ O	94	66.6	6.2	6.2
Mn(OAc) ₂ · 4H ₂ O	13	Trace	Trace	Trace
Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	9	1.5	Trace	Trace
Mn(C ₅ HF ₆ O ₂) ₂ · 3H ₂ O	No reaction	-	-	-

[0073]

그 결과, 조촉매로 Co(acac)₂를 첨가하여 아다만탄의 하이드록시화 반응을 진행시켰을 때, 높은 전환율로 아다만탄-1-올(47.4%), 2-아다만타논(5.6%), 아다만탄-1,3-diol(37.4%)의 수율(GC yield)을 가진 생성물을 얻었다. 또한, V(acac)₃과 RuCl₃ · xH₂O를 조촉매로 사용하였을 경우에도 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 30% 이상이었다.

[0074]

하지만 다른 조촉매(예를 들어, Co(acac)₃, Co(OAc)₂, VO(acac)₂, Mn(acac)₂, Mn(acac)₃, SnCl₂ · 2H₂O)를 첨가하였을 경우에는, 아다만탄-1-올이 주로 생성되고 아다만탄-1,3-디올은 낮은 수율로 생성되었다. 게다가, 물 분자를 많이 가지고 있는 Mn(OAc)₂ · 4H₂O와 Co(OAc)₂ · 4H₂O를 조촉매로 첨가하였을 경우에는 아다만탄이 아다만탄-1-올, 2-아다만타논 및 아다만탄-1,3-디올로 거의 전환되지 않았다.

[0075]

한편, Mn(C₅HF₆O₂)₂ · 3H₂O를 촉매로 첨가하였을 경우에는 반응이 일어나지 않았다.

[0076]

상기와 같은 결과를 통해, 대부분의 반응 조건에서 아다만탄-1-올이 주생성물로 생성된다는 것을 알 수 있었다. 또한, 2-아다만타논은 어떤 조촉매를 첨가하더라도 낮은 수율로 생성됨을 알 수 있었다. 특히, 물 분자가 많이 포함된 조촉매인 경우에는 전환율이 매우 낮기 때문에, 본 연구의 아다만탄의 하이드록시화 반응에서 조촉매로 사용하는 것은 적합하지 않음을 확인할 수 있었다.

[0077]

<실시예 2>

[0078]

복합 조촉매를 사용한 아다만탄-1,3-디올의 합성

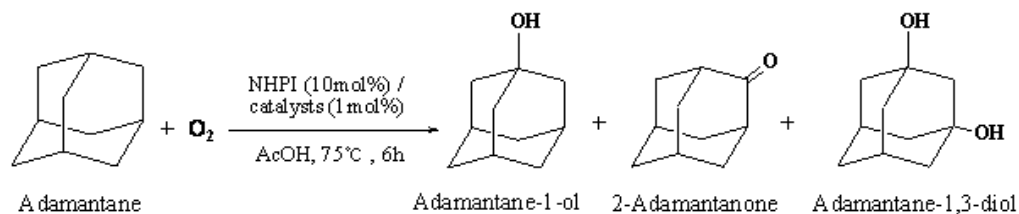
[0079]

본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 아다만탄의 하이드록시화 반응에 단일 조촉매를 첨가하였을 경우 아다만탄-1-올이 주로 생성된다는 것을 확인하였다. 하지만 몇몇 조촉매들의 경우에는, 아다만탄의 하이드록시화에 의해 아다만탄-1,3-디올의 생성이 증가됨을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 두 종류의 조촉매 조합으로 아다만탄의 하이드록시화 반응에 첨가하여 아다만탄으로부터 아다만탄-1,3-디올의 합성을 시도하였다.

[0080]

N-히드록시프탈이미드와 복합 조촉매를 사용하여 아다만탄을 하이드록시화하는 반응을 하기 반응식 2에 나타내었다.

[0081] <반응식 2>



[0082]

[0083] 3개의 가지달린 50ml 플라스크에 아다만탄(3mmol), N-히드록시프탈이미드 (0.3mmol), 두 종류의 조촉매(Co, Mn, V 등, 각 0.5mmol)를 8ml 아세트산에 약 75°C에서 6시간 동안 산소 조건 하에서 교반시켰다. 합성 후 GC분석을 통해 아다만탄-1-올, 2-아다만타논, 아다만탄-1,3-디올의 생성 여부를 확인하였으며, GC 분석의 결과는 하기 표 2에 나타내었으며, 순수한 아다만탄, Co(acac)₃과 V(acac)₃의 조합 및 Mn(acac)₂과 V(acac)₃의 조합을 사용하였을 때 반응 혼합물의 GC 스펙트럼을 도 2 내지 도 4에 각각 나타내었다.

[0084] -GC 분석(min)-

[0085] 7.608(아다만탄); 9.384,9.427(아다만탄-1-올); 9.981,10.024 (2-아다만타논); 10.852,10.896(아다만탄-1,3-디올)

표 2

[0086] 복합 조촉매를 사용한 아다만탄 산화반응의 결과

촉매	전환율(%)	아다만탄-1-올(%)	2-아다만타논(%)	아다만탄-1,3-디올(%)
Co(acac) ₂ +RuCl ₃ · xH ₂ O	>99	25.1	6.8	53.7
Co(acac) ₂ +VO(acac) ₂	>99	25.8	9.5	54.4
Co(acac) ₂ +Mn(acac) ₃	>99	41.7	6.5	44.9
Co(acac) ₂ +Mn(acac) ₂	>99	51.9	6.3	37.9
Co(acac) ₂ +V(acac) ₃	>99	15.2	6.6	53.9
Co(acac) ₂ +Co(OAc) ₂	>99	44.0	8.3	41.8
Co(acac) ₂ +Co(acac) ₃	90	58.5	6.8	18.7
Co(acac) ₂ +SnCl ₂ · 2H ₂ O	>99	21.5	3.3	26.4
Co(acac) ₃ +RuCl ₃ · xH ₂ O	>99	11.1	3.9	36.9
Co(acac) ₃ +VO(acac) ₂	>99	40.9	8.0	48.2
Co(acac) ₃ +Mn(acac) ₃	>99	54.7	6.0	32.8
Co(acac) ₃ +Mn(acac) ₂	>99	33.9	4.8	56.0
Co(acac) ₃ +V(acac) ₃	>99	15.2	5.4	64.2
Co(acac) ₃ +Co(OAc) ₂	98	47.7	6.3	28.3
Co(acac) ₃ +SnCl ₂ · 2H ₂ O	93	74.0	5.0	8.0
Co(OAc) ₂ +RuCl ₃ · xH ₂ O	>99	21.6	7.7	53.6
Co(OAc) ₂ +VO(acac) ₂	>99	36.5	11.1	45.8
Co(OAc) ₂ +Mn(acac) ₃	>99	25.0	3.0	44.9

$\text{Co(OAc)}_2 + \text{Mn(acac)}_2$	>99	16.6	3.0	56.2
$\text{Co(OAc)}_2 + \text{V(acac)}_3$	>99	49.6	5.8	41.3
$\text{Mn(acac)}_2 + \text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	>99	6.0	7.0	49.1
$\text{Mn(acac)}_2 + \text{VO(acac)}_2$	94	16.2	7.0	51.3
$\text{Mn(acac)}_2 + \text{Mn(acac)}_3$	95	46.2	4.0	23.4
$\text{Mn(acac)}_2 + \text{V(acac)}_3$	>99	17.5	6.6	64.0
$\text{Mn(acac)}_3 + \text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	>99	26.7	6.8	48.8
$\text{Mn(acac)}_3 + \text{VO(acac)}_2$	>99	30.3	6.7	47.7
$\text{Mn(acac)}_3 + \text{V(acac)}_3$	98	12.0	6.1	52.7
$\text{Mn(acac)}_3 + \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	71	43.2	4.0	6.0
$\text{V(acac)}_3 + \text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	95	34.6	2.9	41.3

[0087] 그 결과, 대부분의 반응에서 단일 조촉매를 첨가하였을 때보다 아다만탄-1-올의 수율(GC yield)이 감소되고 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 증가되는 것을 확인하였다. 전환율 또한 복합 조촉매를 첨가하였을 때, 대부분의 반응 조건에서 100%에 가까운 전환율을 보였다.

[0088] 반응 조건에서 Co(acac)_2 과 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, VO(acac)_2 , V(acac)_3 의 조합, Co(acac)_3 과 Mn(acac)_2 , V(acac)_3 의 조합, Co(OAc)_2 과 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Mn(acac)_2 의 조합, Mn(acac)_2 과 VO(acac)_2 , V(acac)_3 의 조합 및 Mn(acac)_3 과 V(acac)_3 의 조합의 조촉매를 첨가하였을 때, 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 50% 이상이었다. 특히, Co(acac)_3 과 V(acac)_3 의 조합 및 Mn(acac)_2 과 V(acac)_3 의 조합에서는 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 64%로 증가되었다. 이러한 결과를 통해 일반적으로 V(acac)_3 과 다른 조촉매의 조합이 본 발명에서 최적의 조건임을 확인할 수 있었다.

[0089] 또한, 본 실시예에서는 아다만탄이 아다만탄-1-올 및 아다만탄-1,3-디올로 전환되는 과정을 확인하기 위해, 매 반응 시간마다 반응 혼합물의 GC 분석을 통해 아다만탄-1-올, 2-아다만탄논 및 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield) 변화를 확인하였다. 그 결과, 반응 초기에는 아다만탄-1-올이 주생성물로 나타났지만, 반응이 진행될수록 아다만탄-1-올의 수율(GC yield)이 줄어들면서 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 아다만탄으로부터 아다만탄-1-올로의 전환이 계속해서 진행되면, 아다만탄 뿐만 아니라 아다만탄-1-올도 PINO와 반응하여 R·를 생성하고, 산소에 의해 R-OO· 형태로 변한 다음 다시 NHPI에 의해 R-OOH 형태로 변하고, 몇 단계를 거쳐 최종적으로 아다만탄-1,3-디올로 변하게 되기 때문인 것으로 사료된다.

[0090] 상기와 같은 결과를 통해, 본 발명에서와 같이 복합 조촉매를 첨가하였을 때, 단일 조촉매를 첨가하였을 때보다 더 높은 수율(GC yield)로 아다만탄-1,3-디올을 얻을 수 있었다.

[0091] <실시예 3>

[0092] 아다만탄-1,3-디올의 분리 및 확인

[0093] 본 발명자들은 아다만탄의 하이드록시화 반응으로 아다만탄-1,3-디올의 수율(GC yield)이 가장 높은 조건들(Co(acac)_3 과 V(acac)_3 의 조합 및 Mn(acac)_2 과 V(acac)_3 의 조합의 조촉매를 첨가한 반응 조건)을 5배로 스케일을 높여 합성을 한 후, 반응 혼합물로부터 아다만탄-1-올 및 아다만탄-1,3-디올의 분리를 시도하였다.

[0094] 우선, 아다만탄의 하이드록시화 반응에 의해 얻은 반응 혼합물(약 40mL)을 50℃에서 감압 증류하여 약 15mL까지 농축시켰다. 농축시킨 혼합물을 상온에서 식히고, 증류수 약 45mL(보통 농축된 혼합물의 3배)를 혼합물에 첨가하여 상온에서 2시간 동안 교반시켰다. 교반 후 얻은 침전물을 여과하여 침전물과 수층을 분리하였다.

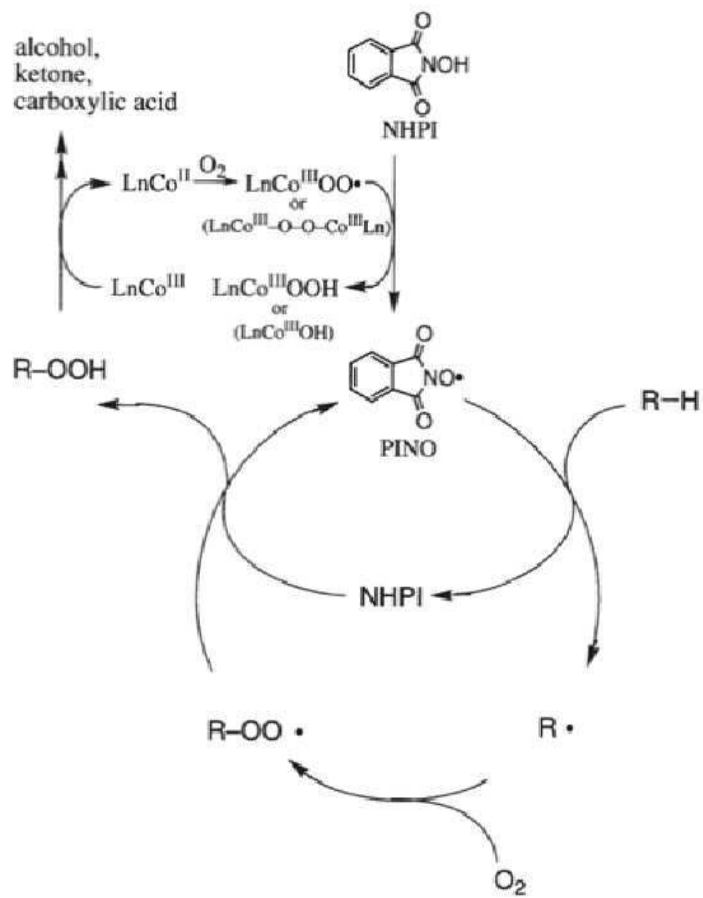
[0095]

[0096] <3-1> 반응혼합물로부터 분리된 여과물로부터 아다만탄-1-올의 분리

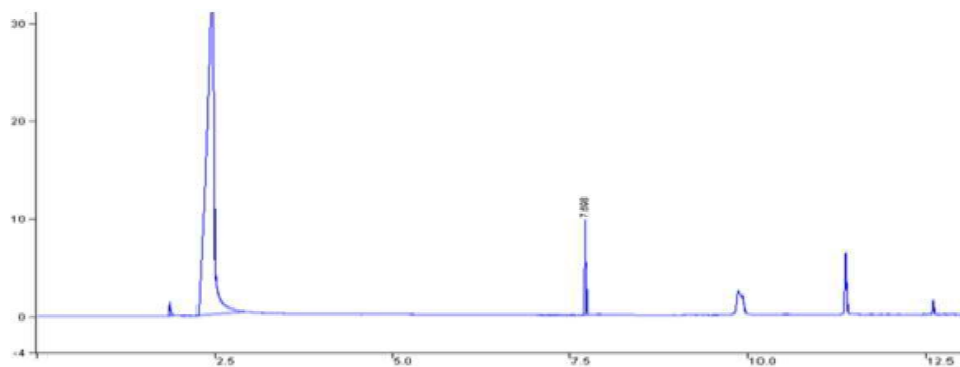
- [0097] 반응혼합물로부터 분리된 여과물에는 주로 아다만탄-1-올과 소량의 아다만탄-1,3-디올 및 2-아다만타논이 포함되어 있다. 이 여과물을 약 40ml의 헥산(hexane)에 녹이고 60℃에서 3시간 동안 교반시켰다. 교반 후 남아있는 잔류물질은 여과하여 제거하고 혼합물을 얻었다. 이렇게 얻은 혼합물을 상온에서 빛이 없는 환경에서 재결정을 시도하여 7%의 수율로 아다만탄-1-올을 얻었다. 얻어진 생성물은 ¹H-NMR, IR 및 GC-MS를 통해 확인하였으며, 그 결과는 각각 도 6 내지 도 8에 나타내었다.
- [0098] 그 결과 백색의 고체물질이 얻어졌으며, 녹는점(mp)은 245 ~ 247℃로 나타났다.
- [0099] ¹H-NMR, IR 및 GC-MS 분석결과는 다음과 같다.
- [0100] ¹H-NMR(300MHz, MeOD); d 2.10(s, 3H), 1.70(d, 6H, J=3.0Hz), 1.65(t, 5H, J=3.3Hz), 1.60(s, 1H)
- [0101] IR(cm⁻¹); 3292, 2916, 1450, 1351, 1115, 1087
- [0102] MS(m/z); 40.8, 77.0, 79.0, 94.1, 94.9, 108.8, 134.8, 136.0, 150.5, 151.4
- [0103]
- [0104] **<3-2> 반응혼합물로부터 분리된 여과액으로부터 아다만탄-1,3-디올의 분리**
- [0105] 앞의 반응혼합물로부터 분리된 여과액에는 주로 아다만탄-1,3-디올과 아다만탄-1-올, 소량의 2-아다만타논 및 아다만탄-1,3,5-트리올이 포함되어 있다. Convertible liquid-liquid continuous extractor에 여과액을 넣고 150ml의 에틸아세테이트로 16 ~ 18시간 동안 연속추출을 시도하였다. 연속추출 후 얻은 혼합액을 감압 증류로 용매를 날리고, 남은 잔류물에 약 20ml의 에틸아세테이트를 첨가하여 60℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 교반 후 얻은 혼합물을 상온에서 빛이 없는 환경에서 재결정을 시도하였다. 재결정을 통해 얻은 결정에는 아다만탄-1,3-디올과 소량의 아다만탄-1-올이 포함되어 있다. 여기에 클로로폼 20ml를 첨가하여 60 ~ 80℃에서 1시간 동안 교반시켰다. 교반 후 얻은 혼합물을 상온에서 빛이 없는 환경에서 다시 재결정을 시도하여 14%의 수율로 아다만탄-1,3-디올을 얻었다. 얻어진 생성물은 ¹H-NMR, IR 및 GC-MS를 통해 확인하였으며, 그 결과를 각각 도 9 내지 도 11에 나타내었다.
- [0106] 그 결과 상아색의 고체물질이 얻어졌으며, 녹는점(mp)은 261 ~ 263℃로 나타났다.
- [0107] ¹H-NMR, IR 및 GC-MS 분석결과는 다음과 같다.
- [0108] ¹H-NMR(300MHz, MeOD); d 2.24(s, 2H), 1.67(s, 2H), 1.63(d, 8H, J=3.0Hz), 1.51(t, 2H, J=2.7Hz)
- [0109] IR(cm⁻¹); 3231, 2926, 1451, 1335, 1133, 1029
- [0110] MS (m/z); 42.9, 64.9, 95.0, 111.0, 111.9, 150.8, 167.0
- [0111] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

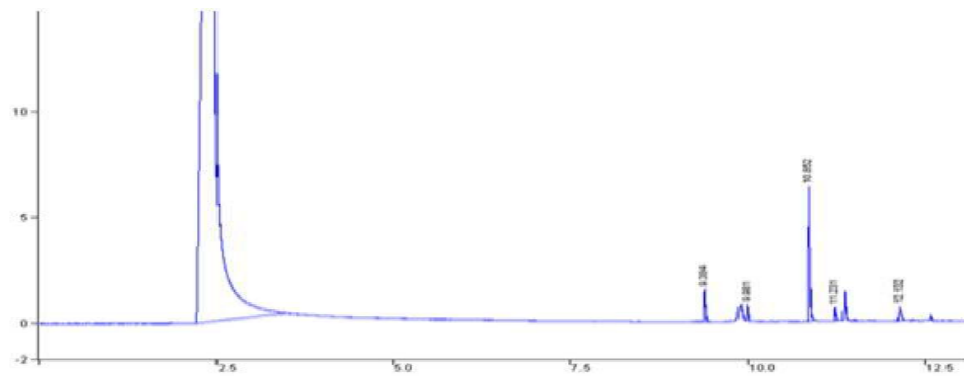
도면1



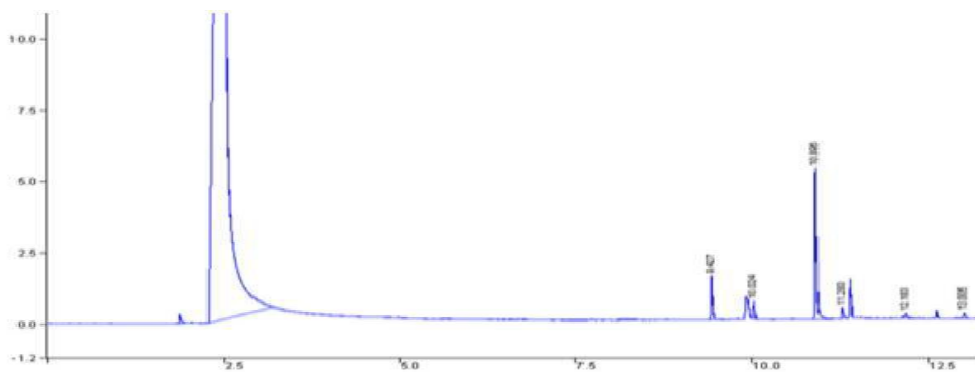
도면2



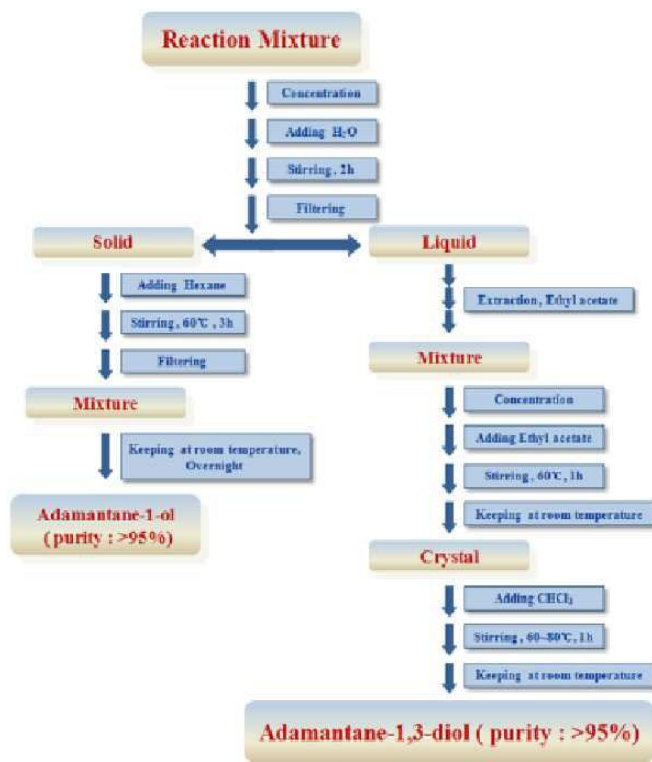
도면3



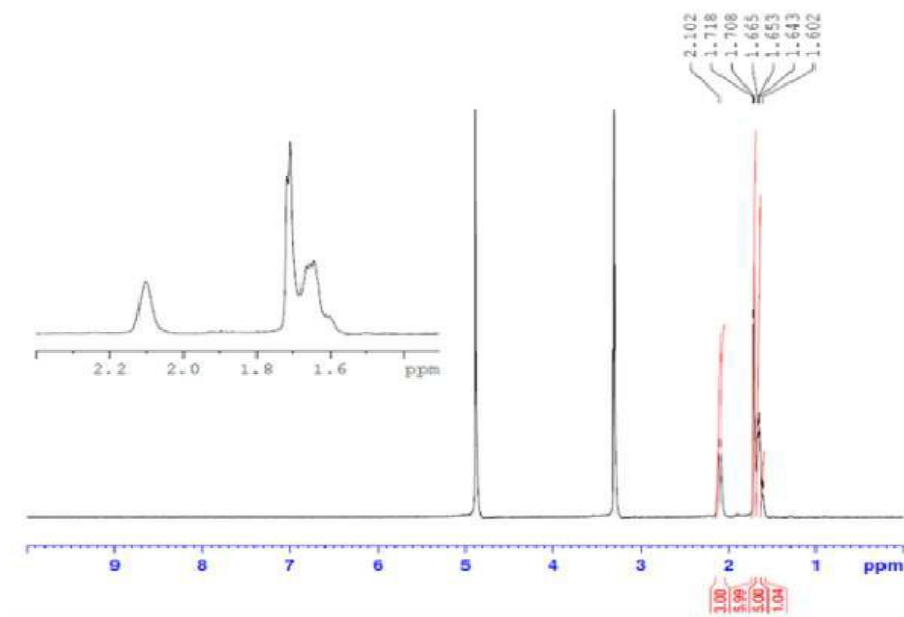
도면4



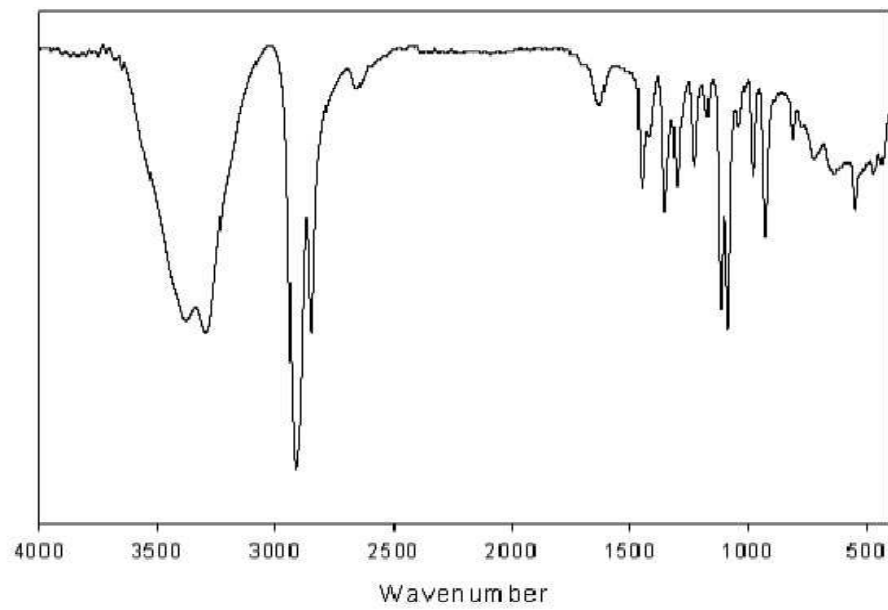
도면5



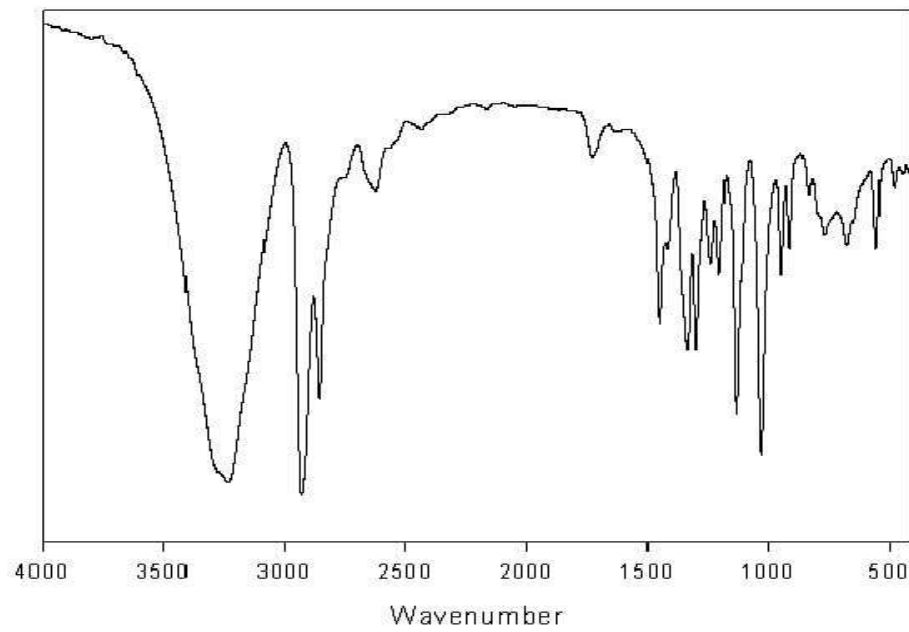
도면6



도면7



도면10



도면11

