



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월13일

(11) 등록번호 10-1511235

(24) 등록일자 2015년04월06일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  <b>C07C 209/84</b> (2006.01) <b>B01J 23/60</b> (2006.01)  <b>C07C 211/61</b> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 <b>10-2013-0045007</b></p> <p>(22) 출원일자 <b>2013년04월23일</b>                  심사청구일자 <b>2013년04월23일</b></p> <p>(65) 공개번호 <b>10-2014-0126874</b></p> <p>(43) 공개일자 <b>2014년11월03일</b></p> <p>(56) 선행기술조사문헌                  JP2012181527 A                  KR1020100110656 A</p>	<p>(73) 특허권자  <b>한국화학연구원</b>                  대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)</p> <p>(72) 발명자  <b>김진수</b>                  대전 유성구 오룡1길 39, (탑립동)  <b>원종찬</b>                  대전 서구 둔산남로 127, 204동 302호 (둔산동, 목련아파트)                  (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인  <b>이원희</b></p>
---	---

전체 청구항 수 : 총 7 항

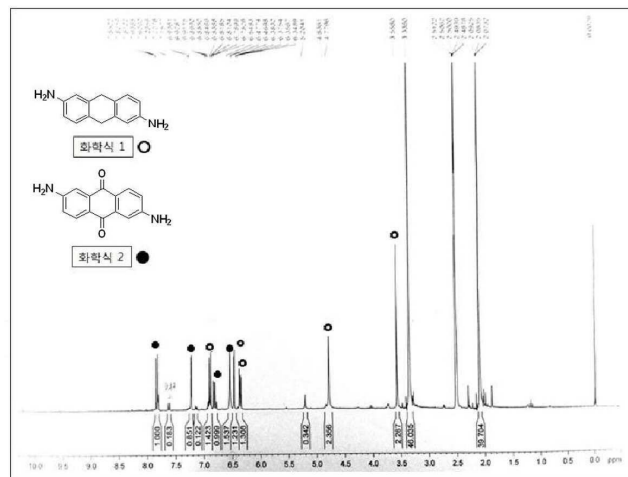
심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 고순도로 정제하는 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 고순도로 정제하는 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 방법은 2,6-다이아미노안트라퀴논(이하, "화학식 2"로 표시함)을 출발 물질로 하여, 아연 촉매 하에 환원 반응시켜, 화학식 2 및 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센(이하, "화학식 1"로 표시함)을 제조하는 종래 방법에서, 화학식 1로 표시되는 화합물만을 선택적으로 정제하는 방법에 관한 것으로, 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물의 전기음성도 차이에 기인하는 아민기의 반응성을 이용하여 화학식 1로 표시되는 화합물에 유기용매에서 잘 용해되는 용해도 향상을 높은 선택성으로 도입시킴으로써, 추출의 과정을 통해 화학식 1로 표시되는 화합물을 고순도로 얻을 수 있는 효과가 있다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**가재원**

서울 관악구 남부순환로249길 22, 202호 (봉천동, 동남빌라)

**김병각**

대전 서구 월평동로 83, 105동 1105호 (월평동, 다모아아파트)

**이성구**

대전 유성구 어은로 57, 110동 1201호 (어은동, 한빛아파트)

**김용석**

대전 유성구 엑스포로 448, 203동 1304호 (전민동, 엑스포아파트)

**유영재**

서울 송파구 오금로35길 17, 28동 1303호 (오금동, 현대아파트)

**김윤호**

대전광역시 유성구 궁동 KAIST APT 210호

**장광석**

충북 청주시 상당구 우암로30번길 11, (우암동)

**박노균**

대전광역시 서구 월평서로 6번길 29-11번지 영빌라 301호

**김희주**

경북 상주시 외답5길 35, (외답동)

**신은혜**

경상북도 구미시 봉곡남로 148, 106동 1002호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 KK-1302-D0  
 부처명 산업기술연구회  
 연구관리전문기관 산업기술연구회  
 연구사업명 기관고유사업  
 연구과제명 모바일산업용 고내열 핵심 화학소재 개발  
 기여율 70/100  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 100400352\_15107  
 부처명 지식경제부  
 연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원  
 연구사업명 부품소재기술개발사업  
 연구과제명 고속응답(5ms) LCD용 VA형 광반응성 액정 및 광배향막 개발(2단계\_2차)  
 기여율 30/100  
 주관기관 한국화학연구원  
 연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

---

명세서

청구범위

청구항 1

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

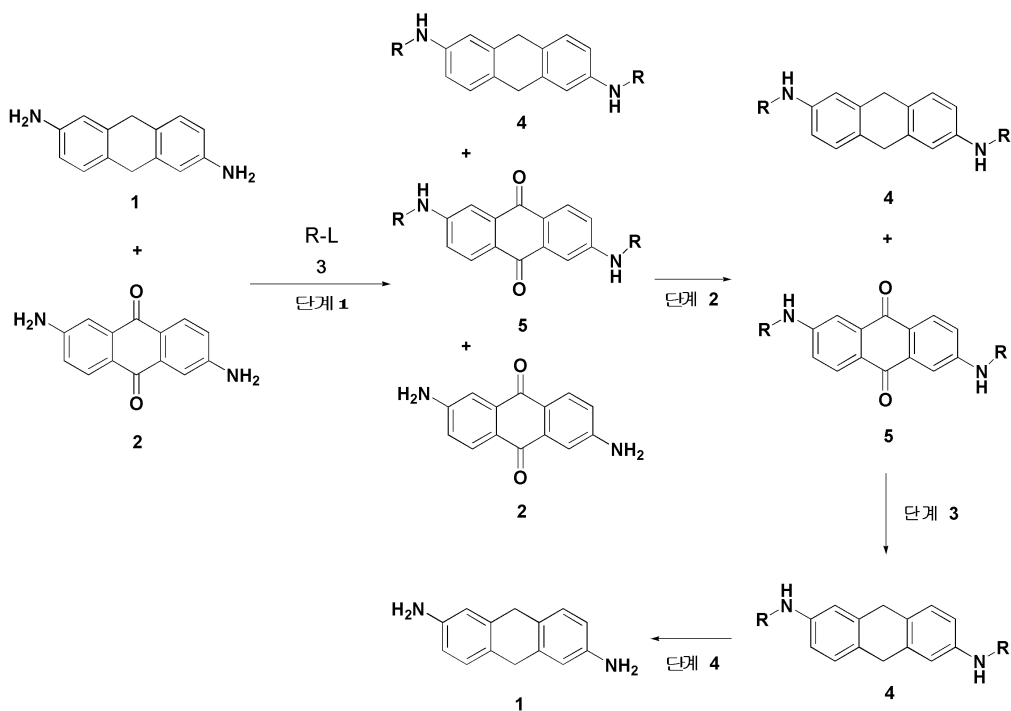
화학식 1로 표시되는 화합물 및 이의 전구체 화합물인 화학식 2로 표시되는 화합물이 혼재하는 미정제된 혼합물을 포함하는 산성 수용액에, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 용해시킨 반응용액을 준비한 다음, 상기 산성 수용액에 적가하면서 반응시킨 후, 물을 첨가하여 반응을 종료하고 여과하여 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 추출용매에 분산시키고, 고체로 존재하는 화학식 2로 표시되는 화합물을 여과하여, 추출용매에 용해되어 있는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻고 감압농축하여 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 얻은 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 존재하는 고체를 정제하여 화학식 4로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 산성 조건에서 가수 분해하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 4);를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물을 고순도로 정제하는 방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

R은 용해성 향상기로써, R<sup>1</sup>(C=O)-이고,

L은 이탈기로써, 할로겐 또는 -O(C=O)R<sup>1</sup>이고,

R<sup>1</sup>은 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O- 또는 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-이고,

n은 1-10의 정수이다).

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 산성 수용액의 산(acid)은 아세트산, 염산 및 황산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 다이-tert-부틸다이카보네이트, 다이-알릴다이카보네이트, 다이-벤질다이카보네이트, 아세틱안하이드라이드, 펜타노익안하이드라이드, 헥사노익안하이드라이드, 헵타노익안하이드라이드, 아세틸 클로라이드, 펜타노일클로라이드, 펜타노일브로마이드, 헥사노일클로라이드, 헥사노일브로마이드, 헵타노일클로라이드, 헵타노일브로마이드, 벤조일클로라이드, 플루오레닐메톡시카보닐 클로라이드 및 벤질 클로로포메이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 단계 1의 반응용액의 용매는 1,4-다이옥산, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 다이클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 단계 2의 추출용매는 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸에테르, 1,4-다이옥산, 테트라하이드로퓨란, 다이클로로메탄 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 단계 4의 산성 조건은 플루오로아세트산, 염산 및 황산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 산을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 단계 4의 과정 이후에 다이클로로메탄, 클로로포름, 디에틸에테르 및 에틸아세테이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종의 추출용매를 이용하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 추출하고 정제하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 고순도로 정제하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 안트라센은 목재의 살충제나 보존안정제, 도료 등 이외에, 에폭시 수지나 카본블랙의 제조 원료, 안트라퀴논 염료의 합성 원료 등의 다양한 용도에 이용되고 있다. 또한, 안트라센은 벤젠환이 3개 축합한 축합 다환방향족 화합물이기 때문에, 구조적인 경도, 탄소밀도의 높이, 고융점, 고굴절율 등의 특징에 더해, 자외선조사에 의해  $\pi$  전자가 작용하여 형광을 발하는 등의 유용한 특성을 가지고 있다(특허문헌 1). 이러한 특성을 부가가치로 하여 추가적인 활용을 도모하기 위해, 안트라센의 다양한 응용 전개가 시험되고 있다. 지금까지도 각종의 안트라센 유도체가 다방면에 걸친 기술분야에서 부가가치가 높은 재료로서 개발되고 있다.

[0003] 예를 들면, 안트라센의 9, 10 위치에 (메타)아크릴레이트기를 도입하고, 중합성 모노머로 함으로써, 광라디칼 중합의 증감제로서 작용하는 광경화 폴리머나(특허문헌 2), 자외선 흡수능이나 난연성을 가지는 폴리머(특허문헌 3)를 제조할 수 있다.

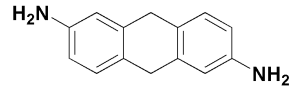
[0004] 또한, 포토레지스트의 분야에 있어서도, 안트라센을 사용하고, 고감도, 고해상성, 고에칭내성, 저승화성 등의 이점을 가지는 감방사성 수지 조성물(특허문헌 4)이나, 레지스트 수지와와의 인터믹싱을 방지하는 반사 방지막 등을 얻을 수 있다(특허문헌 5).

[0005] 나아가, 안트라센을 전자 수송 재료 또는 발광 재료로 하여, 유기 감광체(OPC), 유기 일렉트로루미네센스 소자, 유기 태양 전지, 유기 발광 다이오드 등의 용도로의 응용도 기대되고 있다(특허문헌 6).

[0006] 또한, 안트라센이 고굴절율을 가진다는 특징을 살려, 광학 재료로서의 이용 외에, 고굴절율 재료, 저굴절율 재료 및 증감 색소 등을 혼합하고, 노광에 의해 간섭 줄무늬를 기록하는 홀로그래프 기록 재료로서의 이용도 행해지고 있다(특허문헌 7).

[0007] 이와 같이, 안트라센계 화합물은 반응이 다양하며, 다방면에 걸친 응용 전개를 가능하게 하는 범용성을 가지고 있는 점에서 특히 주목되고 있다. 따라서, 재료의 고기능화나 새로운 특성의 부여를 가능하게 하는 신규한 안트라센 골격을 가지는 화합물의 개발이 활발하게 이루어지고 있다.

[0008] 상기의 "안트라센 골격을 가지는 화합물"의 출발물질로 하기에 나타난 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센이 널리 사용되고 있어 이를 높은 순도로 대량 생산하기 위한 방법의 개발이 필요한 실정이다.



[0009]

[0010]

비특허문헌 1에서는 2,6-디아미노안트라퀴논을 출발 물질로 하여 아연 촉매 하에 수산화나트륨 수용액 조건으로 환원 반응시키면, 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센 및 2,6-디아미노안트라센의 제조방법이 개시되어 있다.

[0011]

그러나, 상기 조건의 환원반응은 출발 물질인 2,6-디아미노안트라퀴논의 유기 용매에 대한 낮은 용해도와 낮은 반응성으로 인해, 목적 화합물인 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센으로 생성되지 않고 40-50% 정도의 출발 물질이 남아있게 된다.

[0012]

따라서, 반응 종결 후 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센만을 고순도로 정제하는 과정이 중요하다.

[0013]

이에, 본 발명자들은 2,6-디아미노안트라퀴논(이하, "화학식 2"로 표시함)을 출발 물질로 하여, 아연 환원제 하에 환원 반응시켜, 화학식 2 및 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센(이하, "화학식 1"로 표시함)을 제조하는 종래 방법에서, 화학식 1로 표시되는 화합물만을 선택적으로 정제하는 방법에 관한 것으로, 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물의 전기음성도 차이에 기인하는 아민기의 반응성을 이용하여 화학식 1로 표시되는 화합물에만 유기용매에서 잘 용해되는 용해도 향상을 선택적으로 도입시킴으로써, 추출의 과정을 통해 화학식 1로 표시되는 화합물만을 고순도로 정제할 수 있는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0014]

- (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 2012-0086320호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허 제 2007-99637호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허 제 2008-1637호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허 제 2005-346024호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 공개특허 제 평7-82221호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 공개특허 제 2009-40765호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 공개특허 제 평9-328534호 공보

#### 비특허문헌

[0015]

- (비특허문헌 0001) Tetrahedron Letters, 52, (2011), 5083-5085
- (비특허문헌 0002) J.Chem.Soc.,Chem. Commun., (1993) 519-520

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0016]

본 발명의 목적은 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 고순도로 정제하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0017]

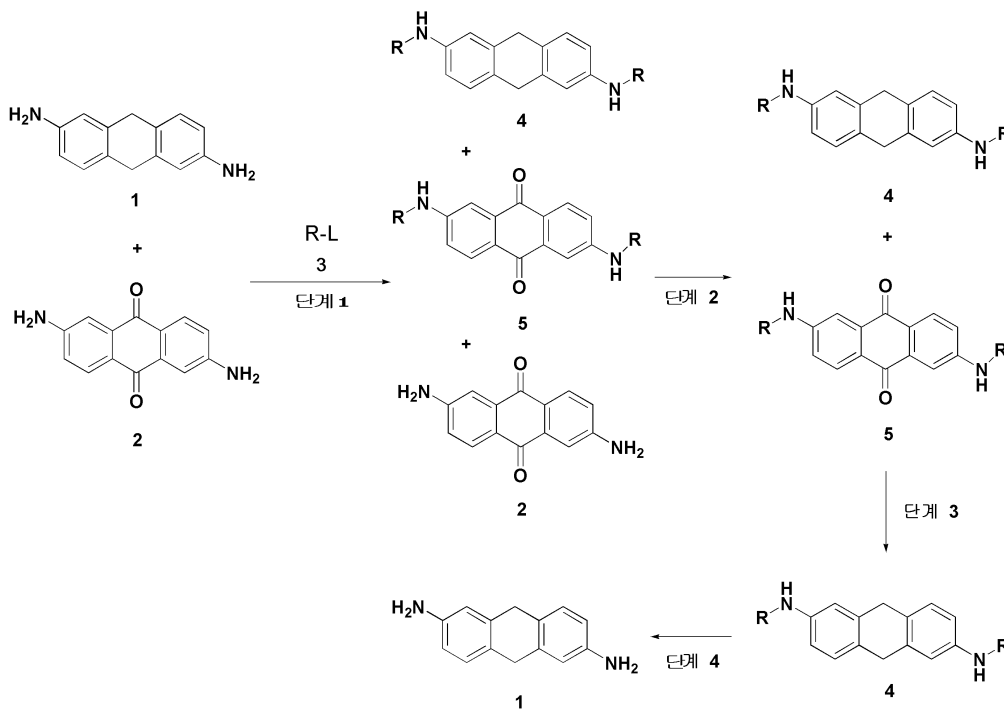
본 발명의 다른 목적은 상기의 방법에 의해 제조되는 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 포함하는 전자소자용 유기절연막을 제공하는 데 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 방법에 의해 제조되는 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 포함하는 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film)을 제공하는 데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0019] 상기의 목적을 달성하기 위하여,  
 [0020] 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,  
 [0021] 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이의 전구체 화합물인 화학식 2로 표시되는 화합물이 혼재하는 미정제된 혼합물을 포함하는 산성 수용액에, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 용해시킨 반응용액을 준비한 다음, 상기 산성 수용액에 적가하면서 반응시킨 후, 물을 첨가하여 반응을 종료하고 여과하여 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계(단계 1);  
 [0022] 상기 단계 1에서 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 추출용매에 분산시키고, 고체로 존재하는 화학식 2로 표시되는 화합물을 여과하여, 추출용매에 용해되어 있는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻고 감압농축하여 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계(단계 2);  
 [0023] 상기 단계 2에서 얻은 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 존재하는 고체를 정제하여 화학식 4로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻는 단계(단계 3); 및  
 [0024] 상기 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 산성 조건에서 가수 분해하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 4);를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물을 고순도로 정제하는 방법을 제공한다:

[0025] [반응식 1]

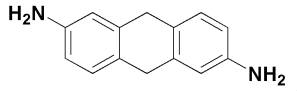


[0026]  
 [0027] (상기 반응식 1에서,  
 [0028] R은 용해성 향상기로서, R<sup>1</sup>(C=O)-이고,  
 [0029] L은 이탈기로서, 할로겐 또는 -O(C=O)R<sup>1</sup>이고,  
 [0030] R<sup>1</sup>은 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O- 또는 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-이고,

[0031] n은 1-10의 정수이다).

[0032] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자소자용 유기절연막을 제공한다:

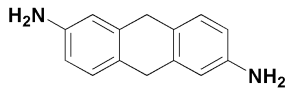
[0033] [화학식 1]



[0034]

[0035] 나아가, 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 연성금속박적층 필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film)을 제공한다:

[0036] [화학식 1]



[0037]

**발명의 효과**

[0038] 본 발명에 따른 방법은 2,6-다이아미노안트라퀴논(이하, "화학식 2"로 표시함)을 출발 물질로 하여, 아연 촉매 하에 환원 반응시켜, 화학식 2 및 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센(이하, "화학식 1"로 표시함)을 제조하는 종래 방법에서, 화학식 1로 표시되는 화합물만을 선택적으로 정제하는 방법에 관한 것으로, 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물의 전기음성도 차이에 기인하는 아민기의 반응성을 이용하여 화학식 1로 표시되는 화합물에 유기용매에서 잘 용해되는 용해도 향상을 높은 선택성으로 도입시킴으로써, 추출의 과정을 통해 화학식 1로 표시되는 화합물을 고순도로 얻을 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0039] 도 1은 제조예 1에서 얻은 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물의 혼합물에 대한 1H NMR(DMSO-d6) 그래프이다.  
 도 2는 실시예 1의 단계 2에서 얻은 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 혼합물에 대한 1H NMR(DMSO-d6) 그래프이다.  
 도 3은 실시예 1의 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 대한 1H NMR(DMSO-d6) 그래프이다.  
 도 4는 실시예 1의 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 대한 원소분석 결과이다.  
 도 5는 실시예 1의 단계 4에서 얻은 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 1H NMR(DMSO-d6) 그래프이다.  
 도 6은 실시예 1의 단계 4에서 얻은 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 원소분석 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0040] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[0041] 본 발명은 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 고순도로 정제하는 방법을 제공한다.

[0042] 구체적으로, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,  
 [0043] 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이의 전구체 화합물인 화학식 2로 표시되는 화합물이 혼재하는 미정제된 혼합물



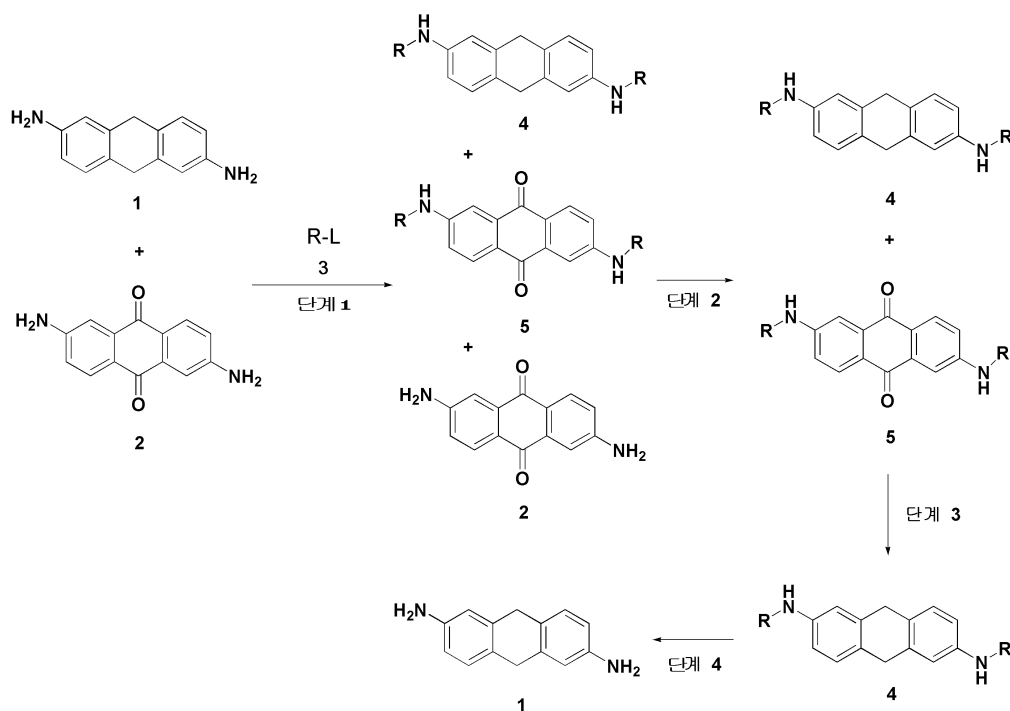
을 포함하는 산성 수용액에, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 용해시킨 반응용액을 준비한 다음, 상기 산성 수용액에 적가하면서 반응시킨 후, 물을 첨가하여 반응을 종료하고 여과하여 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계(단계 1);

[0044] 상기 단계 1에서 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 추출용매에 분산시키고, 고체로 존재하는 화학식 2로 표시되는 화합물을 여과하여, 추출용매에 용해되어 있는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻고 감압농축하여 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계(단계 2);

[0045] 상기 단계 2에서 얻은 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 정제하여 화학식 4로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻는 단계(단계 3); 및

[0046] 상기 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 산성 조건에서 가수 분해하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계(단계 4);를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물을 고순도로 정제하는 방법을 제공한다:

[0047] [반응식 1]



[0048] 상기 반응식 1에서,  
[0049] R은 용해성 향상기로서, R<sup>1</sup>(C=O)-이고,

[0050] L은 이탈기로서, 할로젠 또는 -O(C=O)R<sup>1</sup>이고,  
[0051] R<sup>1</sup>은 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O- 또는 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-이고,

[0052] R<sup>1</sup>은 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O- 또는 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-이고,  
[0053] n은 1-10의 정수이다.

[0054] 바람직하게는, R은 R<sup>1</sup>(C=O)-이고,

[0055] L은 -O(C=O)R<sup>1</sup>이고,

[0056] R<sup>1</sup>은 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C-O-이다.

- [0057] 이하, 본 발명에 따른 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센을 고순도로 정제하는 방법에 대하여 단계별로 상세히 설명한다.
- [0058] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 화학식 1로 표시되는 화합물 및 이의 전구체 화합물인 화학식 2로 표시되는 화합물이 혼재하는 미정제된 혼합물을 포함하는 산성 수용액에, 화학식 3으로 표시되는 화합물을 용해시킨 반응용액을 준비한 다음, 상기 산성 수용액에 적가하면서 반응시킨 후, 물을 첨가하여 반응을 종료하고 여과하여 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계이다.
- [0059] 여기서, 상기 산성 수용액의 산(acid)은 아세트산, 염산, 황산 등을 사용할 수 있고, 아세트산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 또한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 다이-tert-부틸다이카보네이트, 다이알릴다이카보네이트, 다이벤질다이카보네이트, 아세틱안하이드라이드, 펜타노익안하이드라이드, 헥사노익안하이드라이드, 헵타노익안하이드라이드, 펜타노일클로라이드, 펜타노일브로마이드, 헥사노일클로라이드, 헥사노일브로마이드, 헵타노일클로라이드, 헵타노일브로마이드, 벤조일클로라이드, 플루오레닐메톡시카보닐 클로라이드, 벤질 클로로포메이트 등을 사용할 수 있고, 다이-tert-부틸다이카보네이트, 헥사노일클로라이드 또는 헵타노일클로라이드를 사용하는 것이 바람직하고, 다이-tert-부틸다이카보네이트를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0061] 나아가, 상기 반응용액의 용매는 반응에 악영향을 미치지 않는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 1,4-다이옥산, 디에틸에테르, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄, 클로로포름 등을 사용할 수 있고, 1,4-다이옥산을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 단계 1은 실온에서 수행할 수 있다.
- [0062] 여기서, 화학식 2로 표시되는 화합물은 전기음성도가 큰 작용기인 케톤기가 있어 2 및 6위치의 아민의 친핵성을 감소시키므로, 화학식 3으로 표시되는 화합물의 "R"기를 도입하는 반응성이 현저히 낮아서 화학식 2로 표시되는 화합물 그대로 존재하거나, "R"기가 도입된 화학식 5로 표시되는 화합물이 소량으로 생성될 수 있다.
- [0063] 반면, 화학식 1로 표시되는 화합물은 전기음성도가 큰 작용기인 케톤기가 없어 2 및 6 위치의 아민의 친핵성이 유지되므로 화학식 3으로 표시되는 화합물의 "R"기를 도입하는 반응성이 현저히 높아 "R"기가 도입된 화학식 4로 표시되는 화합물이 생성되는데 화학식 5로 표시되는 화합물보다 높은 비율로 생성된다(도 2 및 표 2 참조).
- [0064] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 추출용매에 분산시키고, 고체로 존재하는 화학식 2로 표시되는 화합물을 여과하여, 추출용매에 용해되어 있는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻고 감압농축하여 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻는 단계이다.
- [0065] 여기서, 상기 추출용매는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물만을 선택적으로 용해시킬 수 있는 유기용매라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디에틸에테르, 1,4-다이옥산, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄, 클로로포름 등을 사용할 수 있고, 아세톤 또는 디에틸에테르를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 여기서, 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 "R"기는 유기 용매에서 용해도를 향상시키는 역할을 한다. 즉, 상술한 바와 같이, 화학식 2로 표시되는 화합물보다 화학식 1로 표시되는 화합물에 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 "R"기가 선택적으로 도입되는 원리를 이용하여, "R"기가 도입되지 않은 화학식 2로 표시되는 화합물은 추출과정에서 유기 용매에 대한 용해도가 낮아 고체로 존재하므로, 유기 용매에 대한 용해도가 향상되는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물을 유기 용매를 이용하여 선택적으로 추출할 수 있는 것이다.
- [0067] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 얻은 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 존재하는 고체를 정제하여 화학식 4로 표시되는 화합물을 선택적으로 얻는 단계이다.
- [0068] 여기서, 상기 정제는 컬럼크로마토그래피, 재결정, 승화 결정 등과 같은 종래의 정제 방법을 사용할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물을 산성 조건에서 가수 분해하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 얻는 단계이다.

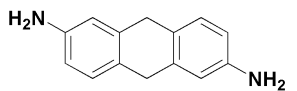
[0070] 여기서, 산성 조건은 화학식 4로 표시되는 화합물에서 "R"로 표시되는 용해성 향상기를 제거할 수 있는 산(acid)이라면 제한 없이 사용할 수 있으나, 플루오로아세트산, 황산, 염산 등을 사용할 수 있고, 플루오로아세트산을 사용하는 것이 바람직하다.

[0071] 추가로, 상기 단계 4의 과정 이후에 순도를 더욱 향상시키기 위한 목적으로, 다이클로로메탄, 클로로포름, 디에틸에테르, 에틸아세테이트 등을 이용하여 화학식 1로 표시되는 화합물을 추출하고 정제하는 단계를 더 포함할 수도 있다.

[0072] 여기서, 상기 정제는 컬럼크로마토그래피, 재결정, 승화 결정 등과 같은 종래의 정제 방법을 사용할 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자소자용 유기절연막을 제공한다:

[0074] [화학식 1]



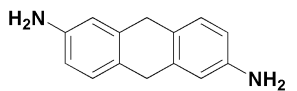
[0075]

[0076] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 전자소자용 유기절연막은 스피노코팅법, 바코팅 법, 잉크젯 프린팅법 또는 딥핑법에 의하여 제조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0077] 상기 전자소자용 유기절연막은 고온에서 분해되지 않고, 안정적으로 형태를 유지할 뿐만 아니라, 낮은 유전율을 통한 우수한 전기적 절연특성을 가지므로 고밀도집적회로(LSI:Large Scale Integration), 시스템 고밀도 집적회로(LSI), DRAM, SDRAM, RDRAM, D-RDRAM 등의 반도체 소자용 층간 절연막, 반도체 소자 층간 캡핑막(capping layer), 하드 마스크막(hard mask layer), 에치스톱막(etch stop layer) 등의 용도로 사용하기 좋다. 이 밖에 여러 용도의 보호막 및 절연막으로도 사용가능하며, 예를 들면, 반도체 소자 표면 코팅막 등에 사용할 수 있다.

[0078] 나아가, 본 발명은 상기의 방법에 의해 제조되는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 연성금속박적층필름(FMCL, flexible metal-clad laminate film)을 제공한다:

[0079] [화학식 1]



[0080]

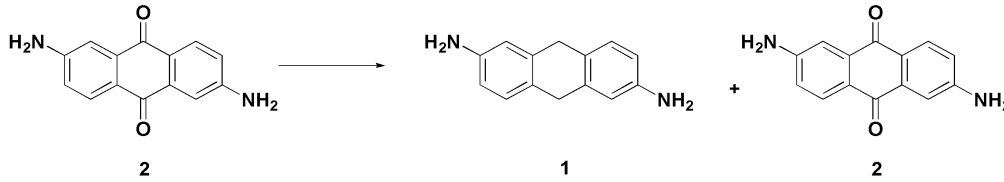
[0081] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 연성금속박적층필름(FMCL)은 통상의 전도성 금속으로 이루어진 필름 기재상에 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 폴리이미드 중합체의 중간체 화합물들을 도포하고 당업계에 공지된 경화방법에 따라, 예를 들어 약 80℃ 내지 400℃의 온도 범위로 단계적으로 가열하여 열적으로 폴리이미드화시켜 금속 필름 상에 폴리이미드 중합체 필름을 적층시켜 폴리이미드 중합체를 포함하는 연성금속박적층필름(FMCL)을 제조할 수 있다.

[0082] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 2,6-디아미노안트라퀴논(이하, "화학식 2"로 표시함)을 출발 물질로 하여, 아연 촉매 하에 환원 반응시켜, 화학식 2 및 2,6-디아미노-9,10-다이하이드로안트라센(이하, "화학식 1"로 표시함)을 제조하는 종래 방법에서, 화학식 1로 표시되는 화합물만을 선택적으로 정제하는 방법에 관한 것으로, 화학식 1 및 2로 표시되는 화합물의 전기음성도 차이에 기인하는 아민기의 반응성을 이용하여 화학식 1로 표시되는 화합물에 유기용매에서 잘 용해되는 용해도 향상기를 높은 선택성으로 도입시킴으로써, 추출의 과정을 통해 화학식 1로 표시되는 화합물을 고순도로 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0083] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0084] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0085] <제조예 1> 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센 혼합물의 제조



[0086]

[0087] 2 L 삼구 반응기에 화학식 2로 표시되는 2,6-다이아미노-9,10-안트라퀴논 (20 g, 84 mmol), 아연 (80 g, 1224 mmol) 및 물 (140 mL)을 주입하고, 90℃까지 가열한 후 28% 암모니아수 (600 mL)를 72시간 동안 적가하면서 교반하였다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 여과하여 얻은 고체혼합물을 건조하였다. 건조된 고체 혼합물을 다이메틸 포름아마이드 (400 mL)에 풀어서 실온에서 1시간 교반하고, 여과하여 불용분을 제거하였다. 여액을 물에 적가하여 생성된 고체를 여과하여 분리하고, 물로 세척 건조하여 미반응하고 남은 화학식 2로 표시되는 2,6-다이아미노-9,10-안트라퀴논과 화학식 1로 표시되는 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센 목적화합물이 혼합된 고형물(15 g)을 얻었다. 제조된 고형물의 <sup>1</sup>H-NMR(도 1 참조)을 분석하여 각 화합물의 무게와 몰수를 환산하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

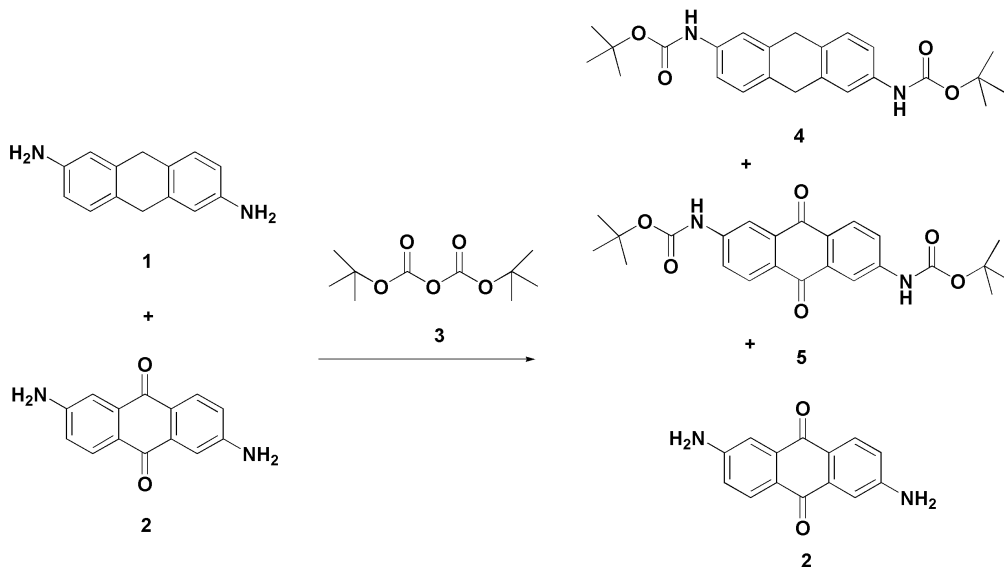
표 1

[0088]

	화학식 2의 화합물	화학식 1의 화합물
<sup>1</sup> H-NMR 상의 몰비	1	1.2
분자량	238	210
무게인자	$\{1/(1+1.2)\} \times 238 = 107$	$\{1.2/(1+1.2)\} \times 210 = 116$
무게비	$107/(107+116) = 0.48$	$1 - 0.48 = 0.52$
환산 무게(g)	$15 \times 0.48 = 7.2 \text{ g}$	$15 - 0.48 = 7.8 \text{ g}$
환산 몰 수	30 mmol	37 mmol

[0089] <실시예 1> 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로 안트라센의 정제

[0090] 단계 1: 용해성 향상기 도입

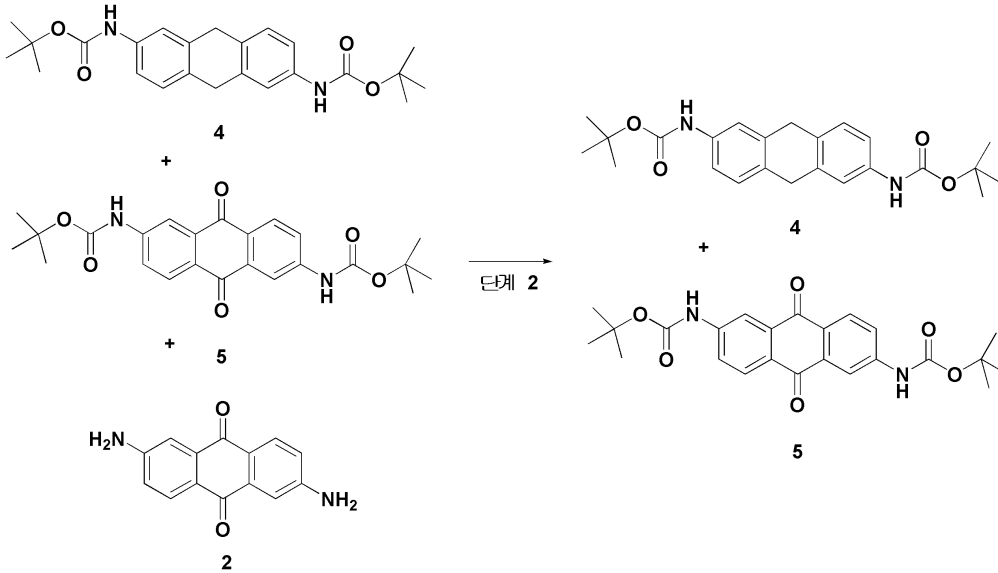


[0091]

[0092] 3구 반응기에 10% 초산 (80 mL)을 주입하고, 상기 제조예 1에서 얻은 화학식 1로 표시되는 2,6-다이아미노-9,10-다이하이드로안트라센(4.2 g, 20 mmol) 및 화학식 2로 표시되는 2,6-다이아미노안트라퀴논(3.8 g, 16 mmol)의 혼합물(8 g)을 용해시킨 후, 유기 용매에서의 용해성을 향상시키기 위한 화학식 3으로 표시되는 다이-

tert-부틸다이카보네이트(17.4 g, 79 mmol)를 용해시킨 1,4-다이옥산 용액을 적가하였다. 다음으로, 화학식 1로 표시되는 화합물이 모두 유기 용매에서의 용해성 향상기(부틸카보네이트기(Boc-))가 도입된 화학식 4로 표시되는 화합물로 전환될 때까지 실온에서 24시간 동안 교반한 다음, 물(20 mL)을 첨가하여 반응을 종료하고 여과하여, 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 얻었다.

[0093] 단계 2: 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 추출



[0094]

[0095]

상기 단계 1에서 얻은 화학식 2, 4 및 5로 표시되는 화합물이 혼재하는 고체를 아세톤(400 mL)에 분산시키고 1시간 동안 교반한 후 여과하여 고체로 존재하는 화학식 2로 표시되는 화합물(2.7 g) 및 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물이 용해되어 있는 아세톤 용액을 분리하였다.

[0096]

상기 과정에서, 아세톤 용매에 용해되지 않고 고체로 존재하는 물질이 화학식 2로 표시되는 화합물이라는 것을 <sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)로 확인하였다.

[0097]

화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 부틸카보네이트기(-Boc)는 아세톤에서의 용해도를 향상시키는 역할을 하므로 부틸카보네이트기(-Boc)가 도입되지 않은 화학식 2로 표시되는 화합물은 아세톤에 대한 용해도가 낮아 고체로 존재하게 되고, 부틸카보네이트기(-Boc)가 도입되어 아세톤에 대한 용해도가 향상된 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물만을 선택적으로 추출할 수 있었다.

[0098]

나아가, 상기에서 아세톤에 용해되어 있는 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 용액을 감압 농축하여 10 g의 고형분을 얻었고, 그 결과를 도 2 및 표 2에 나타내었다.

[0099]

도 2는 실시예 1의 단계 2에서 얻은 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 혼합물에 대한 <sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) 그래프이다.

표 2

[0100]

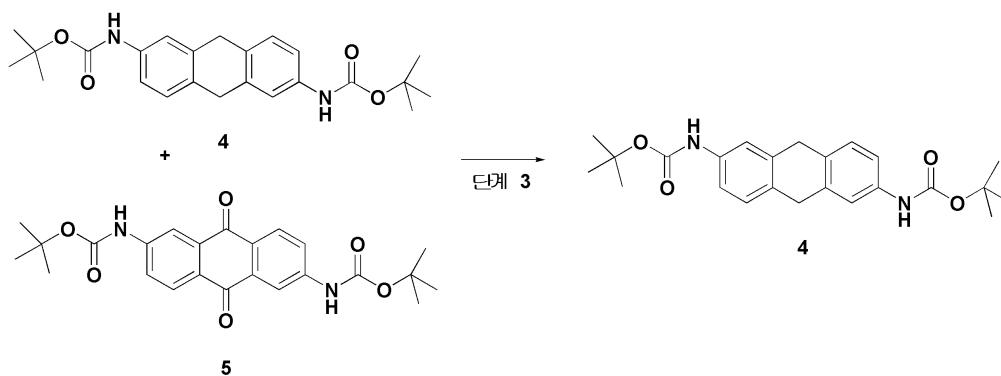
	화학식 4	화학식 5
생성비율		
	2.8 이상	1.0 이하

[0101] 상기 표 2는 도 2의 <sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) 그래프 상에서 화학식 4 및 5로 표시되는 화합물의 생성 비율을 계산하여 나타내었다.

[0102] 도 2 및 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 화학식 2로 표시되는 화합물은 전기음성도가 큰 작용기인 케톤기가 있어 2 및 6위치의 아민의 친핵성을 감소시키므로, 화학식 3으로 표시되는 화합물의 부틸카보네이트기(-Boc)를 도입하는 반응성이 현저히 낮아서 화학식 2로 표시되는 화합물 그대로 존재하거나, 부틸카보네이트기(-Boc)가 도입된 화학식 5로 표시되는 화합물이 소량 생성되었다.

[0103] 또한, 화학식 1로 표시되는 화합물은 전기음성도가 큰 작용기인 케톤기가 없어 2 및 6위치의 아민의 친핵성이 유지되므로 부틸카보네이트기(-Boc)를 도입하는 반응성이 현저히 높아 부틸카보네이트기(-Boc)가 도입된 화학식 4로 표시되는 화합물이 화학식 5로 표시되는 화합물에 비해 약 2.8 배 이상의 비율로 생성된 것을 알 수 있었다.

[0104] 단계 3: 화학식 4로 표시되는 화합물의 정제



[0105]

[0106] 상기 단계 2에서 얻은 고체를 컬럼크로마토그래피로 정제하여, 원소 분석 결과, 탄소(C) 기준으로 계산값과 측정값을 비교하여 99% 이상의 순도인 화학식 4로 표시되는 화합물(5.7 g, 70%)을 얻었고, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

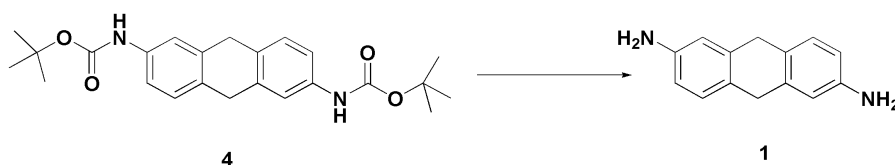
[0107] 도 3은 실시예 1의 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 대한 <sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) 그래프이다.

[0108] 도 4는 실시예 1의 단계 3에서 얻은 화학식 4로 표시되는 화합물에 대한 원소분석 결과이다.

[0109] <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>): δ 9.21 (s, 2H), 7.42-7.41 (d, 2H), 7.24-7.20 (dd, 2H), 7.18-7.15 (d, 2H), 3.76 (s, 4H), 1.47 (s, 18H);

[0110] 원소분석(Elemental Analysis): (계산값) C 70.22, H 7.37, N 6.82; (측정값) C 70.69, H 7.10, N 6.44.

[0111] 단계 4: 용해성 향상기 제거



[0112]

[0113] 3구 반응기에 다이클로로메탄(30 mL)을 주입하고 상기 단계 3에서 제조된 화학식 4로 표시되는 화합물(5 g, 12 mmol)을 용해시킨 다음, 용해성 향상기(부틸카보네이트기(Boc-))를 제거하기 위해, 트라이플루오로 아세트산(TFA, 1.8 mL, 24 mmol)을 첨가하고 가수 분해될 때까지 교반하여 반응을 종결하였다. 다음으로, 10% 소듐바이카보네이트(NaHCO<sub>3</sub>) 수용액을 가하여 pH 7로 중화시키고, 다이클로로메탄으로 추출하여 얻은 유기층을 마그네슘 설페이트(MgSO<sub>4</sub>)로 건조하고, 감압 증류한 후 승화 정제하여 원소 분석 결과 탄소(C) 기준으로 계산값과 측정값을 비교하여 99% 이상의 순도로 화학식 1로 표시되는 화합물(1.8 g, 71%)을 얻었다. 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0114] 도 5는 실시예 1의 단계 4에서 얻은 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 1H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) 그래프이다.

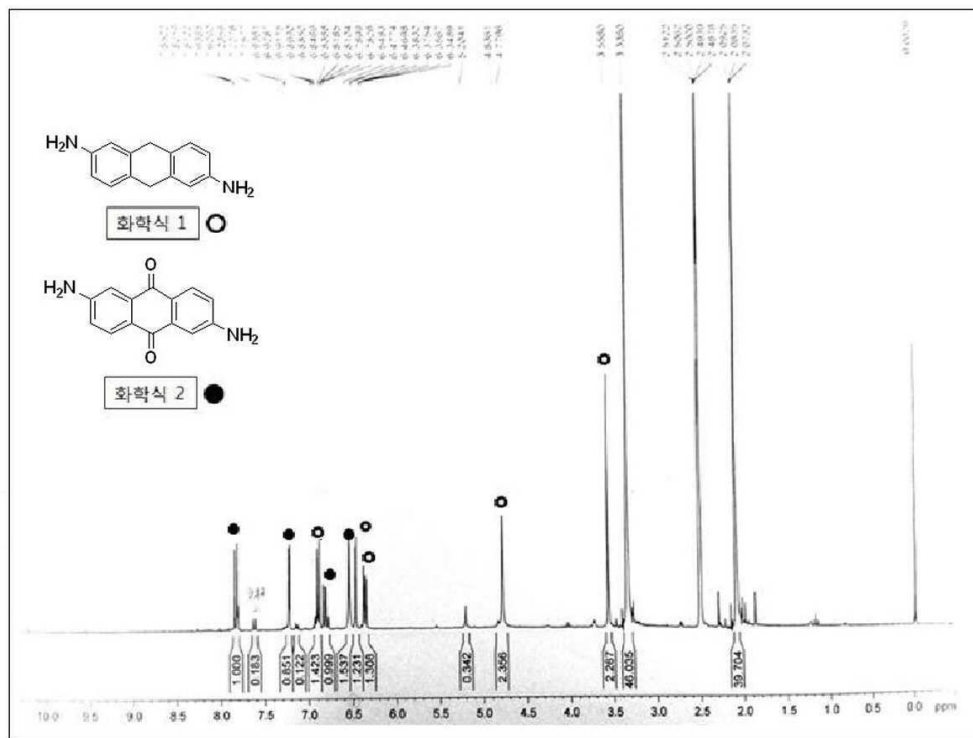
[0115] 도 6은 실시예 1의 단계 4에서 얻은 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 원소분석 결과이다.

[0116] <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, dmsO-d<sub>6</sub>): δ 6.91-6.89 (d, 2H), 6.48-6.47 (d, 2H), 6.38-6.35 (dd, 2H), 3.56 (s, 4H);

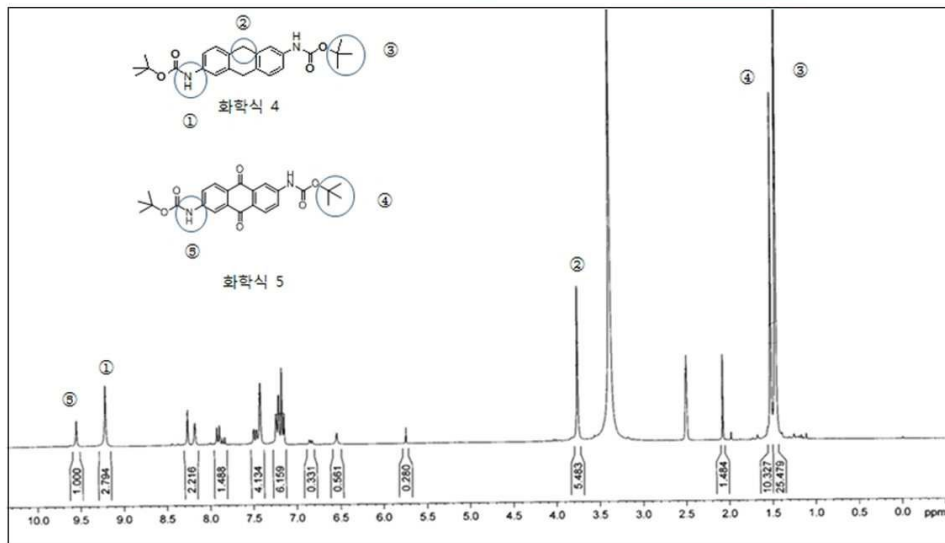
[0117] 원소분석(Elemental Analysis): (계산값) C 79.97, H 6.72, N 13.32; (측정값) C 79.49, H 6.78, N 12.89.

**도면**

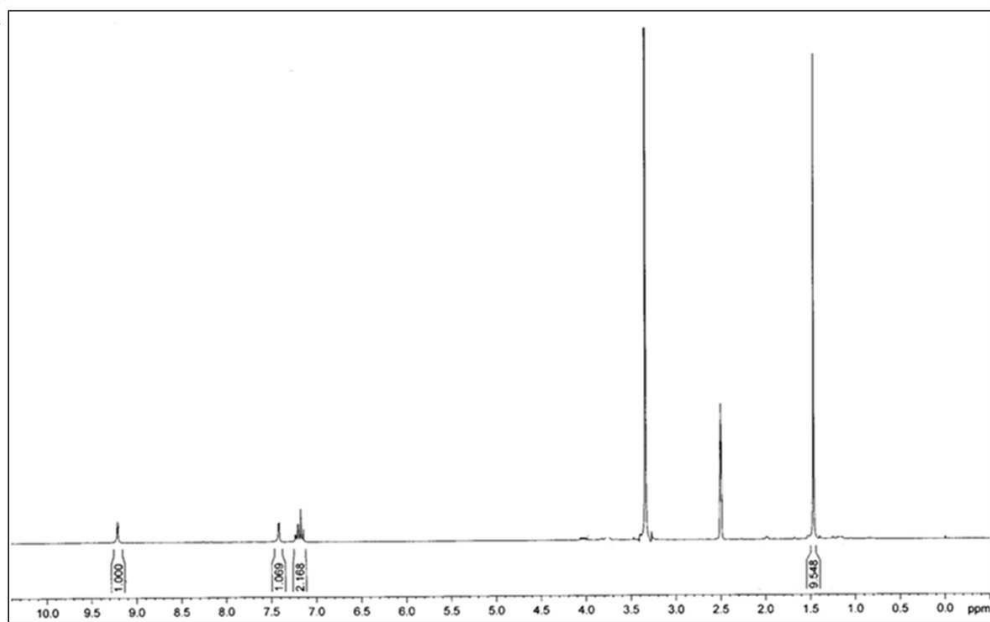
**도면1**



도면2



도면3





도면4

Eager Xperience Summarize Results

Date : 2011-12-15 at 08:22:44

Method Name : NCHS

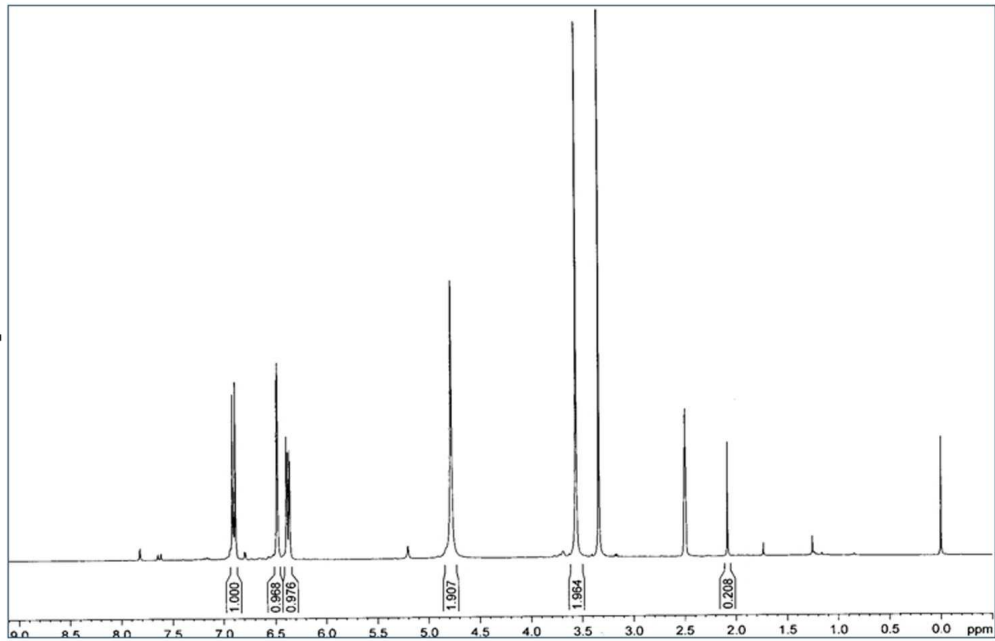
Method Filename : 2011-12-01.mth

Group No : 1	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
BOC-1	6.480299473	70.3261261	7.454464436	0
BOC-1	6.47910881	70.22864532	7.470572472	0
BOC-1	6.355723858	70.14072418	7.407166481	0

3 Sample(s) in Group No : 1

Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	6.43837738	0.07158	1.1118	0.0051
Carbon	70.23183187	0.09274	0.1321	0.0086
Hydrogen	7.444067796	0.03296	0.4427	0.0011
Sulphur	0	0.00000	0.0000	0.0000

도면5



도면6

**Eager Xperience Summarize Results**

Date : 2012-01-04 at 08:54:33  
 Method Name : NCHS  
 Method Filename : 2011-12-01.mth

Group No : 1	Element %			
Sample Name	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
DADHA	12.98614883	79.52745819	6.740645885	0
DADHA	12.97471333	79.48640442	6.781461239	0
DADHA	12.67105103	79.44721222	6.77762413	0

3 Sample(s) in Group No : 1				
Component Name	Average	Std. Dev.	% Rel. S. D.	Variance
Nitrogen	12.8773044	0.17871	1.3878	0.0319
Carbon	79.48702494	0.04013	0.0505	0.0016
Hydrogen	6.766577085	0.02254	0.3331	0.0005
Sulphur	0	0.00000	0.0000	0.0000