

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C07C 317/10 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년04월12일 10-0570235 2006년04월05일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2003-7007816	(65) 공개번호	10-2003-0061434
(22) 출원일자	2003년06월11일	(43) 공개일자	2003년07월18일
번역문 제출일자	2003년06월11일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2001/010978	(87) 국제공개번호	WO 2002/48098
국제출원일자	2001년12월14일	국제공개일자	2002년06월20일

(30) 우선권주장	JP-P-2000-00381537	2000년12월15일	일본(JP)
	JP-P-2000-00381539	2000년12월15일	일본(JP)
	JP-P-2001-00283216	2001년09월18일	일본(JP)
	JP-P-2001-00283217	2001년09월18일	일본(JP)

(73) 특허권자 도꾸리쓰교세이호징 가가꾸 기쥬쓰 신키꼬 기꼬
 일본 사이따마켄 가와구찌시 혼쵸 4쵸메 1방 8고

(72) 발명자 이시하라 가즈아키
 일본 아이치, 코난시, 한나쵸 히가시야마 78

 야마모토 히사시
 미국 일리노이주 60637 시카고 1700이스트 56번가 Apt.2901

(74) 대리인 황이남

심사관 : 김용

(54) 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄 및 그 금속염, 및그들의 제조방법

요약

종래에 합성이 곤란하였던 부피가 큰 아릴기나 전자구인성 아릴기를 갖는 다양한 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 고효율로 제조하는 방법과, 부제촉매, 각종 기능성재료 등으로의 폭넓은 응용이 가능한 신규의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄과, 이들의 금속염을 제공하며, 우수한 촉매를 제공하는 것이다,

아릴할로메탄과 트리플루오로메탄술포산나트륨을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸트리플론을 t-BuLi 등과 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸트리플론의 리튬염을 트리플루오로메탄술포산무수물과 반응시킴으로써 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등의 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄을 고수율로 얻는다.

색인어

아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄

명세서

기술분야

본 발명은 트리플릴원으로서의 구전자반응제(求電子反應劑)로서 트리플루오로메틴술폰산 나트륨과 트리플루오로메탄술폰산 무수물을 사용한 아릴비스(트리플릴)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법과, 이와 같은 제조방법에 의해 얻어지는 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등의 신규의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄에 관한 것이다.

또, 본 발명은 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염, 즉 금속아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메티드와, 이와 같은 화합물의 제조방법과, 이와 같은 화합물을 유효성분으로 하는 루이스산촉매 등의 촉매와, 이와 같은 촉매를 사용한 유기화합물의 합성방법에 관한 것이다.

배경기술

트리플루오로메탄술폰닐(-SO₂CF₃; 트리플릴, Tf)기는 가장 강한 전자구인성 기의 하나로서 알려져 있으며, α위치의 프로톤산성을 높이는 기능이 있다(J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974, Synthesis, 691, 1997. J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994). 예를 들면, 비스(트리플릴)메탄(CH₂Tf₂; Pk_a(H₂O)=-1)(J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984)과, 페닐비스(트리플릴)메탄(PhCHTf₂; pK_a(MeCN)=7.83)(J. Org. Chem. 63, 7868, 1998)은 산화력이 없는 강산이다. Koppel들에 의해 견적된 고유산성도 ΔG_{acid}(기체상태)는 다음과 같이 되어 있다(J. Am. Chem. Soc. 116, 3047, 1994) : MeSO₃H(315.0) < CH₂Tf₂(310.5) < PhCHTf₂(310.3) < TfOH(299.5) < NHTf₂(291.8) < CHTf₃(289.0). 이들 휘발성 결정성고체는 유기금속 히드라이드를 프로톤화하여 양이온성 유기금속 디히드라이드를 조제할 때의 반응제가 된다는 것이 알려져 있다(J. Am. Chem. Soc. 106, 1510, 1984, J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun. 1675, 1987, Inorg. Chem. 27, 1593, 1988, Inorg. Chem. 27, 2473, 1988, Organometallics 9, 1290, 1990). 이와 같은 사실로부터 상기 페닐비스(트리플릴)메탄 등의 아릴비스(트리플릴)메탄에 있어서의 방향족기의 입체 및 전자적효과는 그 브린스테드산성이나 이들의 유기금속착체의 특성에 큰 영향을 줄 수 있다.

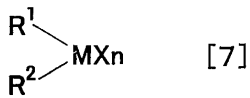
상기 페닐비스(트리플릴)메탄의 합성방법으로서는 종래, 두가지의 방법이 알려져 있다(J. Org. Chem. 38, 3358, 1973, Heteroatom Chem. 5, 9, 1994, J. Fluorine Chem. 64, 47, 1993, J. Fluorine Chem. 106, 139, 2000). 하나의 방법은, 벤질마그네슘클로라이드와 트리플릴플루오리드와의 반응에 의해 페닐비스(트리플릴)메탄을 합성하는 방법이며(40%의 수율)(J. Org. Chem. 38, 3358, 1973), 또 하나의 방법은 요오드벤젠비스(트리플릴메티드)와 벤젠과의 광반응이다(61%의 수율)(Heteroatom Chem. 5, 9, 1994). 전자는 입수가 곤란한 트리플릴플루오리드가(bp=-21℃)를 트리플릴원으로서 필요로 하며, 후자는 반응제인 벤젠을 용매로서 대과잉으로 필요로 한다. 또, 후자의 경우, 플루오로벤젠과 같은 전자구인기를 갖는 아렌과의 광반응에서는 아릴비스(트리플릴)메탄은 형성되지 않는다.

또한, Hendrickson들에 의해 벤질트리플론의 합성방법이 보고되어 있으나(J. Am. Chem. Soc. 96, 2275, 1974, Synthesis, 691, 1997, J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994), 방향족기가 전자구인기로 비활성화되어 있는 경우에는 아릴메틸트리플론을 수율 좋게 합성할 수 없다는 문제점이 있었다(Synthesis, 691, 1997).

또, 유기합성의 면에 있어서 가장 잘 사용되고 있는 촉매로서, 루이스산촉매가 알려져 있다. 이 루이스산촉매는 유기화합물의 특성의 관능기와 회합하여, 복합체를 만들고, 특정한 반응만을 행하도록 조성할 수 있다. 루이스산이란 반응하는 상대로부터 전자쌍을 수용하는 것을 말한다. 유기화합물에는 일반적으로 관능기를 가지며, 이와 같은 관능기는 보통 루이스염기이며, 루이스산과 서로 끌어당긴다. 이와 같이 하여 디자인된 루이스산촉매는 유기화합물의 관능기와 복합체(complex)를 만들고, 일어나기를 바라는 반응으로 곧바로 유도해 간다. 이와 같은 점때문에 루이스산촉매는 인공의 효소라고도 비유되고 있으나, 종래의 루이스산촉매는 효소를 사용한 경우와 같이 반응성이나 선택성은 그다지 높지 않으며, 충분한 것이 아니었다. 이 때문에, 뛰어난 선택성이나 반응성을 가지며, 또한 온화한 조건하에서 반응이 가능한 루이스산촉매가 요구되고 있다.

종래, 루이스산촉매로서는, 일반식 M[RfSO₂-N-SO₂Rf]_n 혹은 [RfSO₂-N-SO₂Rf]_n·mH₂O(Rf 및 Rf')는 탄소원자수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알카리금속, 알카리토륨금속, 천이금속, 희토류, 알루미늄, 갈륨, 이리듐, 타

륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 셀렌, 텔루루로부터 선택된 원소를 나타내며, n은 해당하는 금속의 원자와 동등한 수의 정수를 나타내며, m은 0.5~20의 자연수를 나타낸다.)로 표시되는 화합물로부터 이루어지는 루이스산촉매(일본국 특개평 7-246338호 공보)와, 다음식



[식 [7]중, X는 -N(Tf¹)Tf²[Tf¹은 -SO₂Rf¹을 나타내고, Tf²는 -SO₂Rf²(Rf¹ 및 Rf²는 각각 독립적으로 불소원소 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)를 나타낸다.]를 나타내고, R¹은 치환 혹은 비치환의 시클로펜타디에닐기, -OR³ 또는 -N(Tf³)R⁴를 나타내며, R²는 치환 혹은 비치환의 시클로펜타디에닐기, -OR⁵ 또는 -N(Tf⁴)R⁶[Tf³는 -SO₂Rf³를 나타내고, Tf⁴는 -SO₂Rf⁴(Rf³ 및 Rf⁴는 각각 독립적으로 불소원자 또는 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)를 나타내며, R³, R⁴, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 저급알킬기를 나타내거나, 또는 R³ 및 R⁵, R³ 및 R⁶, R⁴ 및 R⁵, 혹은 R⁴ 및 R⁶이 함께 되어 2개의 기를 형성한다.]를 나타내며, M은 알칼리토류금속, 희토류원소, 천이금속, 붕소, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 타륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 셀렌 또는 텔루루로부터 선택되는 원소를 나타내고, n은 해당하는 M의 원자가 -2의 정수를 나타내며, -N(Tf¹)Tf², -N(Tf³)R⁴ 또는 -N(Tf⁴)R⁶의 적어도 하나를 갖는다.]로 표시되는 루이스산촉매(일본국 특개평 9-571110호 공보) 등이 알려져 있다.

또 상기 이외에, 일반식 M⁺(X₁⁻)_q(식 중, M은 주기율표 IIIA족으로부터 VB족의 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 금속을 나타내고, X₁은 할로젠원자를 나타내고, q는 M의 원자가수와 동일한 정수를 나타낸다.)로 표시되는 금속할로젠화물과 4급염형 음이온 교환수지로 이루어지는, 물공존하에서도 사용할 수 있는 고효성의 루이스산촉매(일본국 특개평 9-262479호 공보)와, 다음식 [(RfSO₂)₃C]_nM₂(단, Rf는 탄소수 1이상의 퍼플루오로알킬기, M₂는 알칼리금속, 알칼리토류금속, 희토류를 포함하는 천이금속, 아연, 카드뮴, 알루미늄, 갈륨, 인듐, 타륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 셀렌, 텔루루로부터 선택되는 원소를 나타낸다. n은 M₂의 원자가와 동일한 수의 정수를 나타낸다.)로 표시되는 트리소(퍼플루오로알킬술폰)메티드의 금속염으로 이루어지는 산촉매(일본국 특개 2000-219692호 공보)도 고효성의 산촉매로서 개시되어 있다.

종래, 트리플릴기를 갖는 유기산으로서, TfOH, Tf₂NH, Tf₂CH, Tf₃CH가 이미 알려져 있으나, 이들의 분자는 화학수식이 용이하지 않고 분자에 새로운 기능을 갖게하는 것이 곤란하다. 그 때문에, 의약품, 농약, 부제촉매(不齊觸媒), 각종 기능성 재료 등을 제조할 때의 원료로서 적합한 것이라고 할 수가 없었다. 또, 최근에 의약이나 농약분야에서 키랄테크놀로지(Chiral Technology)나, 키랄인더스트리(Chiral Industry)로 불리우고 있는 부제합성(不齊合成)을 용이하게 실시할 수 있는 촉매의 개발이 의약품, 농약, 각종 기능성 재료 등의 개발이나 응용의 면에서 기대되고 있다.

본 발명의 과제는, 종래에 그 합성이 곤란하였던 부피가 큰 아릴기나 전자구인성 아릴기를 갖는 다양한 아릴비스(트리플릴)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 간편하면서도 고효율로 제조할 수 있는 방법과, 부제촉매, 각종 기능성재료 등으로의 폭넓은 응용이 가능한 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등의 신규의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 제공하는 것과, 이와 같은 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 사용한, 뛰어난 선택성과 반응성을 가지며, 또한 온화한 조건하에서 반응할 수가 있으며, 또 다양한 아릴기를 도입할 수 있는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염, 즉, 금속아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메티드의 제조방법과, 이와 같은 제조방법에 의해 얻어지는 금속아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메티드와, 이와 같은 화합물로 이루어지는 루이스산촉매 등의 촉매와, 이와 같은 촉매를 사용한 유기화합물의 합성방법을 제공하는 데 있다.

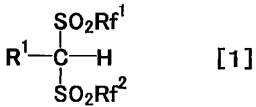
발명의 상세한 설명

본 발명자들은 입수가 용이한 아릴할로메탄을 출발원료로 사용하고, 트리플릴원으로서의 구전자반응체에 트리플루오로메탄술폰산나트륨(TfNa)을 사용하여, 10mol%의 테트라부틸암모늄요오드화물촉매의 존재하에 프로피온리튬을 용매로서 가열환류함으로써 구핵치환반응을 실시하여 아릴메틸트리플루오로메틸술폰을 고수율로 생성시키고, 생성된 아릴메틸트

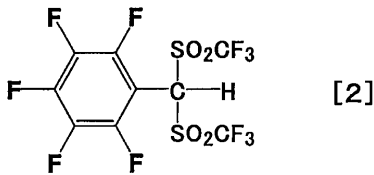
리플루오로메틸술포네 대하여 2.2.당량의 tert-부틸리튬(t-BuLi)과 1.1당량의 트리플루오로메틸술포산 무수물(Tf₂O)를 순차적으로 첨가함으로써 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄이 고수율로 생성되는 것을 발견하여 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

또 본 발명자들은 상기의 과제를 해결하기 위하여 예의연구하여, 상기 기재의 방법과 동일하게 TfNa와 Tf₂O를 사용하는 것에 의하여 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 합성하고, 얻어진 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 산화스칸듐(Sc₂O₃)과 수증에서 가열환류하는 것에 의하여 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 제조하고, 이와 같은 화합물을 루이스산 촉매로하여 멘톨과 안식향산무수물과의 벤조일화반응과, 메타크롤레인과 시클로펜타디엔과의 디일스-알더(Diels-Alder)반응에 사용한 결과, 기존의 루이스산보다 뛰어난 촉매활성을 갖는다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하는데 이르렀다.

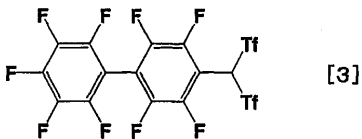
즉, 본 발명은 이하의 일반식[1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄



(식 [1] 중, R¹은 치환 또는 비치환의 아릴기(단, 페닐기를 제외한다). Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 1)와, R¹가 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, 또는 퍼플루오로페닐기인 것을 특징으로 하는 청구항 1기재의 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 2)과, Rf¹ 및 Rf²가 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 청구항 1기재의 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄(청구항 3)과, 식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄 또는 그 파라위치 치환체

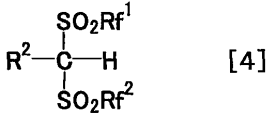


(청구항 4)와, 식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 또는 그 4' 위치치환체

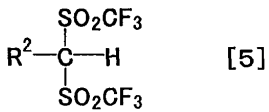


(청구항 5)에 관한 것이다.

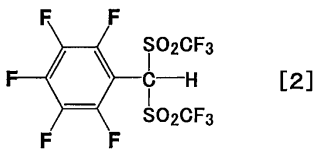
또, 본 발명은 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포핀산염을 반응시키고, 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염을 퍼플루오로알킬술포산 무수물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조 방법



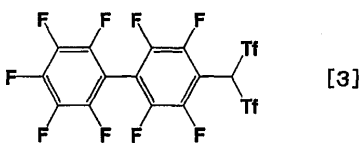
(식 [4] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 6)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을, 촉매존재 하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 6기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법 (청구항 7)과, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 7기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법(청구항 8)과, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 7기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법(청구항 9)과, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰에 대하여 1.7~2.4당량의 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 6기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법(청구항 10)과, 아릴할로메탄이 벤질브로미드, 2-브로모메틸나프탈렌, 1,-클로로메틸나프탈렌, 2,4,6-트리메틸페닐메틸클로라이드, 4-(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 펜타플루오로페닐메틸브로미드, 또는 4-(프로모메틸)퍼플루오로페닐인 것을 특징으로 하는 청구항 6기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법(청구항 11)과, 퍼플루오로알킬술폰산염이 트리플루오로메탄술폰산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 6기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법(청구항 12)과, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염이, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 청구항 6기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법(청구항 13)과, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄이 일반식 [5]로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄인 것을 특징으로 하는 청구항 6기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법



(식 [5]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타낸다.) (청구항 14)과, 일반식 [5]로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄이 식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플루오로메틸술폰)메탄인 것을 특징으로 하는 청구항 14기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법

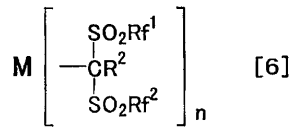


(청구항 15)와, 일반식 [5]로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄이 식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플루오로메틸)메탄인 것을 특징으로 하는 청구항 14기재의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법



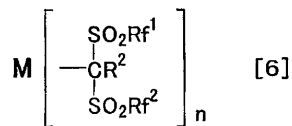
(청구항 16)에 관한 것이다.

본 발명은 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염

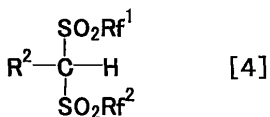


(식 [6]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기(단, 페닐기를 제외한다), Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알칼리금속원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내며, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.) (청구항 17)에 관한 것으로, 천이금속원소가 스칸듐, 이트륨, 란타노이드, 동, 은, 티탄, 지르코늄 또는 하프늄으로부터 선택되는 어느 하나의 금속원소인 것을 특징으로 하는 청구항 17기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염(청구항 18)과, Rf¹ 및 Rf²가 함께 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 청구항 17기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염(청구항 19)과, R²가 페닐기, 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, 또는 퍼플루오로페닐기인 것을 특징으로 하는 청구항 17기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염(청구항 20)과, 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염이 페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄의 금속염, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄의 금속염, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 또는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 17기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염(청구항 21)과, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염이 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드 또는 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드인 것을 특징으로 하는 청구항 21기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염(청구항 22)과, {4-(펜타플루오로페닐)2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 금속염이 스칸듐(III){4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드 또는 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드인 것을 특징으로 하는 청구항 21기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염(청구항 23)에 관한 것이다.

또, 본 발명은 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식[4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄과, 금속의 수산화물을 중화반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염의 제조방법

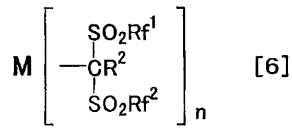


(식 [6]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알칼리금속원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)

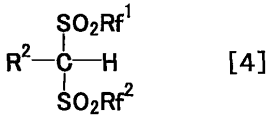


(식 [4]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 24)과, 금속의 수산화물이 알칼리금속 또는 알칼리토류금속으로부터 선택되는 금속의 수산화물인 것을 특징으로 하는 청구항 24기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 25)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 퍼플루오로알킬술폰산수수물과 반응시키는 것에 의하여 얻

어지는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 24기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 26)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 촉매 존재 하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 26기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 27)과, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 27기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 28)과, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 27기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 29)과, 퍼플루오로알킬술포닐산염이 트리플루오로메탄술포닐산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 26기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 30)과, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염이 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 청구항 26기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 31)과, 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄과, 천이금속의 염 또는 산화물을 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬)메탄의 금속염의 제조방법

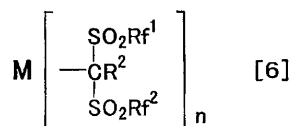


(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알카리금속 원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)

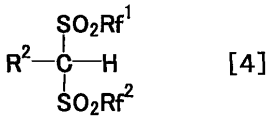


(식 [4]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 32)과, 천이금속의 염 또는 산화물이 란타노이드금속염 또는 스칸듐산화물인 것을 특징으로 하는 청구항 32기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 33)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 반응시키고, 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염을 퍼플루오로알킬술포닐산무수물과 반응시키는 것에 의하여 얻어지는, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 32기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 34)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 촉매 존재 하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 34기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 35)과, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 35기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 36)과, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 35기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 37)과, 퍼플루오로알킬술포닐산염이 트리플루오로메탄술포닐산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 34 중 어느 하나에 기재된 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 38)과, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염이 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 청구항 34기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 39)에 관한 것이다.

또 본 발명은, 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염과, 금속종류가 다른 금속의 할로젠화물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법

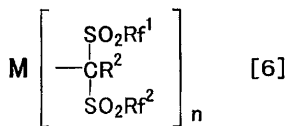


(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아틸기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알카리금속 원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내며, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)

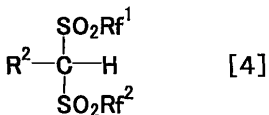


(식 [4] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아틸기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 40)과, 일반식 [6]으로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염이 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 은염(銀鹽)인 것을 특징으로 하는 청구항 40기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 41)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 반응시키고, 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염을 퍼플루오로알킬술포닐산무수물과 반응시키는 것에 의하여 얻어지는 일반식 [4]로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 40기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 42)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류함으로써 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 42기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 43)과, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 43기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 44)과, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 43기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 45)과, 퍼플루오로알킬술포닐산염이 트리플루오로메탄술포닐산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 42기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 46)과, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염이 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 청구항 42기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 47)에 관한 것이다.

또 본 발명은 일반식 [6]으로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식 [4]로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄과, 탄산은을 차광하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법



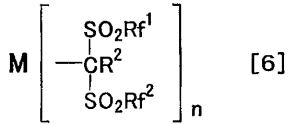
(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아틸기(단, 페닐기를 제외한다), Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알카리금속원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M의 원소와 동등한 수치를 나타낸다.)



(식 [4] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아틸기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.) (청구항 48)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염을 퍼플루오로알킬술포닐산무수물과 반응시키는 것에 의하여 얻어지는, 일반식 [4]로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 48기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 49)과, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 청구항 49기재의 아틸비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 50)과, 촉매로서

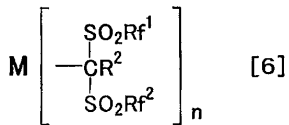
테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 50기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 51)과, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 청구항 50기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 52)과, 퍼플루오로알킬술포산염이 트리플루오로메탄술포산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 청구항 49기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 53)과, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포의 금속염이 아릴메틸퍼플루오로알킬술포의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 청구항 49기재의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법(청구항 54)에 관한 것이다.

또 본 발명은 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 유효성분으로 하는 촉매



(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알카리금속 원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)(청구항 55)과, 루이스산촉매인 것을 특징으로 하는 청구항 55기재의 촉매(청구항 56)에 관한 것이다.

또한 본 발명은 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 유효성분으로 하는 촉매를 사용하는 유기화합물의 합성방법에 있어서, 상기 촉매의 존재하, 촉매반응을 용매중에서 실시하는 것을 특징으로 하는 유기화합물의 합성방법



(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알카리금속 원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)(청구항 57)과, 촉매반응이 벤조일화반응, 디일스-알더 반응, 알돌형반응, 프리델-크라프트형반응, 마니히형반응, 글리코실화반응, 에스테르화반응, 엔반응, 카티온중합반응 또는 알릴반응인 것을 특징으로 하는 청구항 57기재의 유기화합물의 합성방법(청구항 58)에 관한 것이다.

실시예

본 발명의 일반식[1](식 [1] 중, R¹은 치환 또는 비치환의 아릴기(단, 페닐기를 제외한다.), Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄에 있어서의 R¹으로는 치환기를 갖는 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 치환기를 갖는 아릴기, α-나프틸기, β-나프틸기, 비페닐기 등의 비치환 페닐기 이외의 아릴기를 들 수 있으며, 이 경우의 치환기로서는 메틸기 등의 C1~4의 알킬기, 트리플루오로메틸기 등의 C1~4의 할로젠화 알킬기, 불소 등의 할로젠원자, 알콕시기, 술포닐기, 아미노기 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 R¹으로는 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-톨릴기, m-톨릴기, 메시틸기, 크실릴기, 비페닐기, 퍼플루오로비페닐기, p-클로로페닐기, o-클로로페닐기 등을 구체적으로 들 수가 있다.

본 발명의 일반식 [4](식 [4] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법으로는, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포산염을 반응시키고, 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포를 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포의 금속염을 무수퍼플루오로알킬술포산과 반응시키는 방법이라면 특별히 제한되는 것은 없으며, 또 이와 같은 방법에 의해 얻어지는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄에, 알킬리튬 등의 알킬음이온, 알콕시리튬 등의 알콕시음이온 등을 다시 반응시켜서 얻어지는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법도 본 발명의

제조방법에 포함된다. 상기식 [4] 중의 R²로는, 치환 또는 비치환의 페닐기, 나프틸기, 비페닐기 등의 아릴기를 들 수 있으며, 이 경우의 치환기로는 메틸기 등의 C1~4의 알킬기, 트리플루오로메틸기 등의 C1~4의 할로젠화알킬기, 불소 등의 할로젠원자, 알콕시기, 술폰기, 아미노기 등을 예시할 수 있다. 이와 같은 R²로는 페닐기, 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, p-톨릴기, m-톨릴기, 메틸기, 크실릴기, 비페닐기, 퍼플루오로비페닐기, p-클로로페닐기, o-클로로페닐기 등을 들 수 있다.

상기 일반식 [1] 과 [4]에 있어서의 Rf¹ 및 Rf²는 서로 동일하거나 다를 수도 있는 퍼플루오로알킬기, 바람직하게는 C1~8의 퍼플루오로알킬기를 나타내며, 이들을 포함하는 -SO₂Rf¹과 -SO₂Rf²로는, 트리플루오로메틸술폰기, 퍼플루오로메틸술폰기, 퍼플루오로프로필술폰기, 퍼플루오로이소프로필술폰기, 퍼플루오로부틸술폰기, 퍼플루오로이소부틸술폰기, 퍼플루오로펜틸술폰기, 퍼플루오로이소펜틸술폰기, 퍼플루오로네오펜틸술폰기 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

본 발명의 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄으로는, 예를 들면 2-나프틸비스(트리플릴)메탄, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, 식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3, 5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등을 구체적으로 들 수가 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 화합물로서는 상기 식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 치환체, 예를 들면 p-페닐-2,3,5,6-테트라플루오로페닐-비스(트리플릴)등의 파라위치 알킬치환체, p-헥사녹시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐-비스(트리플릴)등의 파라위치 알콕시치환체 등과, 식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 4'위치 치환체, 예를 들면, [4-(4-페닐-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)등의 4'위치의 알킬치환체, [4-(4-헥사녹시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등의 4'위치의 알콕시치환체 등을 들 수가 있다.

본 발명의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법에 있어서의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄으로는, 일반식 [5](식 [5]중, R²는 상기의 아릴기를 나타낸다.)로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄, 예를 들어 페닐비스(트리플릴)메탄, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄, 식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄, 식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 등을 구체적으로 예시할 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

본 발명의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법에 사용되는 아릴할로메탄으로는, 치환 또는 비치환의 아릴기와 할로젠원자에 의해 치환된 메탄이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로는 벤질브로미드, 2-브로모메틸나프탈렌, 1-클로로메틸나프탈렌, 2,4,6-트리메틸페닐메틸클로라이드, 4-(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 3, 5-비스(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 펜타플루오로페닐메틸브로미드, 4-(브로모메틸)퍼플루오로페닐(퍼플루오로비페닐메틸브로미드) 등을 들 수 있다.

본 발명의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법에 사용되는 퍼플루오로알킬술폰산염으로는, 트리플루오로메틸술폰산, 퍼플루오로에틸술폰산, 퍼플루오로프로필술폰산, 퍼플루오로이소프로필술폰산, 퍼플루오로부틸술폰산, 퍼플루오로이소부틸술폰산, 퍼플루오로펜틸술폰산, 퍼플루오로이소펜틸술폰산, 퍼플루오로네오펜틸술폰산 등의 C1~8의 퍼플루오로알킬술폰산의 금속산염을 바람직한 것으로 예시할 수 있으며, 또 금속염으로는 알카리금속염이나 알카리토륨금속염을 예시할 수 있으나, 나트륨염 등의 알카리금속염이 바람직하다.

본 발명의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 제조방법에 있어서의 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염과의 구핵치환반응은 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 등, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 고효율로 합성할 수 있는 조건으로 실시하는 것이 바람직하다.

상기 반응계에서의 아릴할로메탄의 몰농도는 0.2~0.4M이 바람직하고, 트리플루오로메탄술폰산 나트륨염 등의 퍼플루오로알킬술폰산염은 아릴할로메탄의 1.0~1.5당량, 특히 1.3당량정도 사용하는 것이 바람직하다. 또, 촉매를 사용하는 경우는 테트라부틸암모늄요오드화물, 요오드화칼륨 등의 요오드화물로 이루어지는 촉매를 바람직하게 사용할 수 있으며, 이들

촉매의 사용량은 아릴할로메탄에 대하여 2~20mol%, 바람직하게는 5~10mol%을 예시할 수 있다. 또, 용매로서는 아세트니트릴, 프로피오니트릴, 니트로메탄, 니트로프로판 등의 용매를 들 수 있으나, 극성과 비점이 적합하다는 점에서 프로피오니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 합성반응은 건조불활성가스분위기중, 예를 들면 아르곤 또는 질소분위기중의 가열환류하에서 실시하는 것이 바람직하고, 80~150℃, 특히 100~120℃에서 12~48시간 가열환류하에서 반응을 실시하는 것이 바람직하다. 이들의 합성반응에 의해 얻어지는 아릴메틸트리플론의 정제방법으로는, 예를 들면 상기의 조건하에서 반응하여 얻어지는 반응용매를 여과하는 것에 의하여 염을 제거하고, 전개용매로서 헥산과 아세트산에틸(EtOAc)를 사용한 실리카겔칼럼크로마토그래피나, 헥산과 톨루엔을 사용한 재결정조작 등의 방법을 들 수가 있다.

이어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염과의 구핵치환반응에 의해 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 퍼플루오로알킬술폰산무수물과 반응시키는 것에 의하여, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 제조할 수가 있는 바, 상기 탈프로톤화제로서는 탈프로톤화작용을 갖는 유기금속 또는 금속염이라면 특별히 제한되지 않으며, 저급알킬의 알카리금속염과 알카리토류금속염, 구체적으로는 t-BuLi와 t-BuMgCl을 바람직하게 예시할 수가 있다. 또 상기 퍼플루오로알킬술폰산무수물로는 트리플루오로메탄술폰산무수물(Tf₂O), 퍼플루오로에탄술폰산무수물, 퍼플루오로프로판술폰산무수물, 퍼플루오로이소프로판술폰산무수물, 퍼플루오로부탄술폰산무수물, 퍼플루오로이소부탄술폰산무수물, 퍼플루오로펜탄술폰산무수물, 퍼플루오로이소펜탄술폰산무수물, 퍼플루오로네오펜탄술폰산무수물 등의 C1~8의 퍼플루오로알킬술폰산무수물을 바람직하게 예시할 수가 있으나, 특히 Tf₂O가 바람직하다.

상기의 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 알킬리튬, 아킬마그네슘클로라이드 등의 탈프로톤화제와 Tf₂O 등의 퍼플루오로알킬술폰산 무수물과 반응시키는 방법으로서, 고수율로 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 생성할 수 있는 방법이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면 아릴메틸트리플론 등의 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 디에틸에테르 등의 용매에 용해한 후, 알킬리튬을 -78℃에서 첨가하여, 5~10분간 반응시키고, 반응후에 Tf₂O를 첨가하여 실온에서 1~2시간 반응시키는 방법과, 알킬마그네슘클로라이드를 -78℃에서 첨가하여 30분간, 0℃에서 30분간 반응시키고, 반응후에 -78℃에서 Tf₂O를 첨가하여 실온에서 1~2시간 반응시키는 방법 등을 들 수 있으나, 수율을 향상시킨다는 점때문에 이와 같은 조작을 복수회 반복하는 것이 바람직하다.

또, 고수율로 아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메탄 등의 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 얻기 위하여, 아릴메틸트리플론 등의 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰에 대하여 1.7~2.4당량의 알킬리튬 등의 유기금속이나 1.0~1.2당량의 Tf₂O 등의 퍼플루오로알킬술폰산무수물을 반응시키는 것이 바람직하다. 예를 들면, 벤질트리플론에 대하여 t-BuLi(1.2당량)을 사용하면, 페닐비스(트리플릴)메탄은 벤질트리플론보다 훨씬 강한 산이기 때문에, 생성하는 페닐비스(트리플릴)메탄은 벤질트리플론의 리튬염에 의해 곧 탈프로톤화를 받아, 페닐비스(트리플릴)메탄은 리튬염이 되며, 얻어진 페닐비스(트리플릴)메탄의 리튬염은 Tf₂O과의 반응에 의해 페닐트리스(트리플릴)메탄으로 변환되어, 벤질트리플론과 페닐트리스(트리플릴)메탄의 몰비가 거의 1:1이 되며, 페닐비스(트리플릴)메탄은 극히 조금밖에 합성되지 않으나, 벤질트리플론에 대하여 2.2당량의 t-BuLi를 사용하면 생성되는 페닐비스(트리플릴)메탄은 t-BuLi에 의해 탈프로톤화를 받아서, 벤질트리플론이 정량적으로 페닐비스(트리플릴)메탄의 리튬염으로 변환된다.

그러나, 펜타플루오로메틸브로미드를 사용하여 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제조하는 경우, 1:1의 비율로 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이 함께 얻어지는(수율은 각각 45%)것 때문에, 이 경우는 1.0당량의 t-BuLi과 0.5당량의 Tf₂O를 사용하면 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 생성이 완전히 억제되어, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이 Tf₂O를 베이스로 고수율로 얻을 수 있다.

본 발명의 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염[금속아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메티드라는 경우도 있다.]에 있어서의 R²는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타내고, R¹ 및 R²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알카리금속원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트 또는 텔루루로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다. 여기서, 금속아릴비스(트리플루오로메틸술폰)메티드의 금속종류로는 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘 등의 알카리금속원소, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐 등의 알카리토류금속원소, 스칸듐, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴, 네오디뮴, 프로메튬, 사마륨, 유로퓸, 가돌리늄, 테르븀, 디스프로슘, 홀뮴, 에르븀, 툴륨, 이테르

븀, 루테튬, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 니오브, 탄탈, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 루테튬, 오스뮴, 코발트, 로듐, 이리듐, 니켈, 파라듐, 붕소, 알루미늄, 백금, 동, 은, 금, 아연, 카드뮴, 수은 등의 천이금속원소, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 비소, 안티몬, 비스무트, 또는 텔루루 등의 금속종류를 들 수가 있으며, 이들 중에서도 특히 리튬, 스칸듐, 은, 규소 등이 바람직하다.

상기 식 [6]에 있어서의 R^2 로서는, 본 발명의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법에 있어서의 일반식 [4]로 표시되는 R^2 와는 동일한 것이며, 상기 일반식 [6]에 있어서의 Rf^1 및 Rf^2 는 본 발명의 일반식 [1]과, [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄에 있어서의 Rf^1 및 Rf^2 와 동일한 것이다.

본 발명의 금속아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄으로서, 예를 들면, 페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄의 금속염, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄의 금속염, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 금속염 등을 구체적으로 들 수가 있으나, 이들 중에서도 리튬염, 스칸듐염 등의 금속염이 바람직하고, 특히 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 스칸듐염과 리튬염이 촉매활성 등의 점에 있어서 바람직하다.

본 발명의 금속아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄의 제조방법으로서, 예를 들면, 상기의 본 발명의 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄과, ① 금속의 수산화물과의 중화반응, ② 천이금속의 염 또는 산화물과의 가열환류하에서의 반응, ③ 탄산염과의 차광하에서의 반응을 들 수가 있다. 또, 그 밖의 제조방법으로서, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 은염 등의 금속염과, 금속종류가 다른 금속의 할로겐화물을 반응시키는 금속종류의 교환 반응을 예시할 수가 있다. 상기 ①의 중화반응에 있어서의 금속의 수산화물로서는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리금속의 수산화물과, 수산화칼슘 등의 알칼리토류금속의 수산화물을 구체적으로 예시할 수가 있으며, 이들 금속의 수산화물을 디에틸에테르 등의 용매에 용해한 용액을 사용하여, 10분~10수시간 반응시키는 방법을 예시할 수가 있다. 상기 ②의 가열환류하에서의 반응에서의 천이금속염의 염 또는 산화물로는 란타나나 세륨의 염화물 등의 란타노이드 금속염과 Sc_2O_3 등의 스칸듐산화물을 구체적으로 예시할 수가 있으며, 수용액중의 가열환류를 10분~10수시간 실시하는 방법을 예시할 수가 있다.

본 발명의 금속아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄의 제조방법에 있어서의 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄에 있어서의 R^2 및 Rf^1 및 Rf^2 는 상기 일반식 [6]에 있어서의 R^2 및 Rf^1 나 Rf^2 와 동일한 기를 나타내고, 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법으로는 본 발명의 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄의 제조방법에서의 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄의 제조방법을 적용할 수가 있다.

본 발명의 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염으로 이루어지는 루이스산촉매 등의 촉매로는, 적어도 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염을 유효성분으로서 함유하고 있는 것이라면 어떠한 것이라도 좋으며, 예를 들면, 담체에 담지된 것이나, 고분자화합물에 고정된 것이나, 분자내에 소수성원자단과 친수성원자단을 존재시키는 것으로서 계면활성기를 갖는 것을 구체적으로 들 수가 있다. 이들 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염으로 이루어지는 루이스산촉매 등의 촉매는 기존의 루이스산을 상회하는 촉매활성을 갖기 때문에, 높은 수율과 뛰어난 선택성으로 유기화합물의 합성반응에 사용할 수가 있다.

또, 상기 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염으로 이루어지는 루이스산촉매 등을 사용하는 것에 의하여, 의약품, 농약, 불제촉매, 각종 기능성재료 등의 유기화합물을 합성할 수가 있다. 이와 같은 합성방법으로서, 상기 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염으로 이루어지는 루이스산 촉매 등의 촉매의 존재하, 수용액중, 유기용액중, 또는 물과 유기용매와의 혼합계 용매중에서 촉매반응을 실시하는 방법을 구체적으로 들 수가 있다. 상기 촉매반응으로서는 벤조일화반응, 디일스-알드반응, 알돌형반응, 프리델-크라프트형반응, 마니히형반응, 글리코실화반응, 에스테르화반응, 엔반응, 카티온중합반응, 알릴화반응, 에스테르교환반응, 마니히타입반응, 마이컬부가반응, 아실화반응, 공역부가(共役付加)반응, 탈수반응, 탈수축합반응, 중합반응 등을 구체적으로 예시할 수가 있다.

이하에, 실시예를 들어 본 발명을 다시 구체적으로 설명하는 바, 본 발명의 범위는 이들 예시에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 ; [분석방법 및 재료]

적외선스펙트럼은 Shimadzu FTIR-9100으로 측정하였다. ¹H NMR스펙트럼은 Varian Gemini-300(300MHz) 핵자기공명장치로 측정하였다. ¹H NMR의 화학시프트는 내부표준(0ppm에 있어서의 테트라메틸시란)으로서의 용제를 사용한 ppm으로 나타내었다. 분열패턴은 일중항(1重項)을 s, 이중항을 d, 삼중항을 t, 사중항을 q, 다중항을 m, 브로드피크를 br로 표시하였다. ¹³C NMR스펙트럼은 Varian Gemini-300(125MHz) 핵자기공명장치로 측정하고 내부표준(77.0ppm에 있어서의 CDCl₃)으로서의 용제를 사용한 ppm으로 나타내었다. ¹⁹F NMR스펙트럼은 Varian Gemini-300(282MHz) 핵자기공명장치로 측정하고, 내부표준(-64.0ppm에 있어서의 CF₃C₆H₅)으로서의 용제를 사용한 ppm으로 나타내었다. 고도액체의 크로마토그래피(HPLC)분석은 Shimadzu LC-10 AD기기와 SPD-M10A UV검출기로 키랄칼럼(Daicel, AS 또는 OD-H)을 사용하여 실시하였다. 이하의 실험에는 모두 오븐에서 건조시킨 유리기기중에서 마그네틱스탈라를 사용하여 실시하였다. 반응생성물은 실리카겔 E.Merck9385 또는 실리카겔 60엑시스트라퓨어상에서 플래시크로마토그래피에 의해 정제하였다. 고분해능질량(HRMS)분석은 Daikin Industries, Ltd.의 것을 사용하였다.

실시에 2 ; [아릴메틸트리플론의 합성]

표 1에 나타내는 각종 아릴할로메틸(10mmol), 트리플루오로메틸술폰산 나트륨(2.0g : 13mmol), 프로피오니트릴(30ml), 테트라부틸암모늄요오드화물(0.37g : 1mmol)의 혼합용액을 약 1일간 아르곤분위기하에서 가열환류하였다. 가열환류 후, 반응용액을 실온에서 냉각하고, 여과에 의해 염을 제거한 후, 농축하였다. 얻어진 조생성물을 실리카겔컬럼크로마토그래피(전개용매 : 헥산 -EtOAc) 혹은 재결정조작(헥산-톨루엔)에 의해 정제하고, 아릴메틸트리플론을 얻었다. 각 아릴메틸트리플론의 수율을 표 1에 나타내고, 각 아릴메틸트리플론의 물성을 이하에 나타낸다. 표 1로부터 트리플릴원으로서의 구전자반응체에 트리플루오로메탄술폰산나트륨(TfNa)을 사용하여, 테트라부틸암모늄요오드화물 촉매의 존재하에서 프로피오니트릴을 용매로 사용하여 아릴할로메탄과 가열환류시키는 것에 의하여, Hendrickson등의 방법(Synthesis, 691, 1997)에 의해 고수율로 아릴메틸트리플론을 얻을 수가 있다는 것을 알았다.

[표 1]

아릴할로메탄	아릴메틸트리플론	[수율(%)]
PhCH ₂ Br	PhCH ₂ Tf	94
2-NaphCH ₂ Br	2-NaphCH ₂ Tf	>99
1-NaphCH ₂ Cl	1-NaphCH ₂ Tf	99
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Cl	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf	90
4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Br	4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf	>99
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Br	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf	76
C ₆ F ₅ CH ₂ Br	C ₆ F ₅ CH ₂ Tf	89

벤질트리플론(2-Benzyl Triflone; J. Fluorine Chem. 66, 301, 1994) : IR(KBr) 1362, 1347, 1223, 1198, 1188, 1125, 776, 698, 640, 525, 507 cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz)δ4.48(s, 2H), 7.42-7.47(m, 5H) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282 MHz)δ-77.6(s, 3F, CF₃).

2-나프틸메틸트리플론(2-Naphthylmethyl Triflone) : IR(KBr)1358, 1345, 1221, 1194, 1125, 831, 756, 658, 608, 486 cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz)δ 4.65(s, 2H), 7.50(dd, J=1.8, 8.4Hz, 1H), 7.54-7.58(m, 2H), 7, 86-7.94(m, 4H); ¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz)δ56.3, 119.8(q, J_{CF}=326Hz, 1C), 120.3, 126. 9, 127. 4, 127.5, 127. 8, 128.1, 129.2, 131. 5, 133.1, 133.6; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz)δ-77.6(s, 3F, CF₃). Anal. Calcd for C₁₂H₉O₂F₃ S : C, 52.55 ; H, 3.31 ; F, 20.78; S, 11.69. Found C, 52. 51 ; H, 3.33 ; F, 20.81 ; S, 11. 65

1-나프틸메틸트리플론(1-Naphthylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1510, 1358, 1223, 1200, 804, 776, 658, 486 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.99(s, 2H), 7.53(dd, J=7.8, 8.4Hz, 1H), 7.62(d, J=7.8 Hz, 1H), 7.58(ddd, J=0.9, 6.9, 8.3Hz, 1H), 7.65(ddd, J=1.5, 6.9, 8.4Hz, 1H), 7.93(dd, J=1.5, 8.3Hz, 1H), 7.98(dd, J=8.4Hz, 1H), 8.04(dd, J=0.9, 8.4Hz, 1H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 53.0, 119.2, 120.0 (q, $J_{\text{CF}}=326\text{Hz}$, 1C), 123.3, 125.3, 126.5, 127.5, 129.0, 131.1, 131.5, 132.3, 134.0; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -78.1(s, 3F, CF_3), Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$; C, 52.55; H, 3.31; F, 20.78; S, 11.69. Found C, 52.53; H, 3.29; F, 20.75; S, 11.73.

2,4,6-트리메틸페닐메틸트리플론(2,4,6-Trimethylphenylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1358, 1206, 1117, 864, 619, 550, 500, 469 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 2.29(s, 3H), 2.43(s, 6H), 4.62(s, 2H), 6.96(s, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 125MHz) δ 20.3, 21.0(2C), 49.8, 117.0, 120.0(q, $J_{\text{CF}}=326\text{ Hz}$, 1C, CF_3), 129.9(2C), 139.7(2C), 139.8; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -79.7(s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{F}_3\text{S}$: C, 49.62; H, 4.92; F, 21.40; S, 12.04. Found C, 49.58; H, 4.53; F, 21.35; S, 12.06.

4-(트리플루오로메틸)페닐메틸트리플론(4-(Trifluoromethyl)phenylmethyl Triflone; Synthesis, 691, 1997) : IR (KBr) 1356, 1341., 1227, 1210, 1144, 1121, 855, 658, 513 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.53(s, 2H), 7.58(d, J=8.0 Hz, 2H), 7.72(d, J=8.0 Hz, 2H); ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -77.5(s, 3F, CF_3), -64.3(s, 3F, CF_3).

3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐메틸트리플론(3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylmethyl Triflone) : IR(KBr) 1376, 1362, 1277, 1175, 1117, 918, 910, 669 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.60(s, 2H), 7.91(s, 2H), 8.01(s, 1H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 55.0, 119.6(q, $J_{\text{CF}}=326\text{ Hz}$, 1C, CF_3), 122.6(q, $J_{\text{CF}}=272\text{ Hz}$, 2C, 2CF_3), 124.2(septet, $J_{\text{CF}}=4\text{ Hz}$, 1C), 126.1, 131.3(2C), 132.9(q, $J_{\text{CF}}=34\text{ Hz}$, 2C); ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -77.4(s, 3F, CF_3), -64.3 (s, 6F, 2CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}_2\text{F}_9\text{S}$: C, 33.53; H, 0.84; F, 47.74; S, 8.95. Found C, 33.48; H, 0.91; F, 47.87; S, 8.89.

펜타플루오로페닐메틸트리플론(Pentafluorophenylmethyltriflone) : IR(KBr) 1509, 1374, 1210, 1121, 995 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 4.64; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 44.3, 100.0(dt, $J_{\text{CF}}=4$, 17Hz, 1C, ipso-C), 119.5(q, $J_{\text{CF}}=326\text{Hz}$, 1C, CF_3), 137.9(d, $J_{\text{CF}}=251\text{Hz}$, 2C, 2m-C), 142.8(d, $J_{\text{CF}}=258\text{Hz}$, 1C, p-C), 145.9(d, $J_{\text{CF}}=252\text{Hz}$, 2C, 2o-C); ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -160.0(d, J=15.2 Hz, 2F, 2m-F), 149.0(s, 1F, p-F), 139.4(d, J=15.2 Hz, 2F, 2o-F), -78.3(s, 3F, CF_3). Anal. Calcd for $\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_2\text{F}_8\text{S}$; C, 30.59; H, 0.64; F, 48.38; S, 10.21. Found C, 30.49; H, 0.73; F, 48.37; S, 10.18.

실시예 3; [아릴비스(트리플릴)메탄의 합성법의 검토]

실시예 2에 의해 얻어진 벤질트리플론(0.5mmol)을 디에틸에테르(3ml)에 용해하고, 이 용액을 -78°C 까지 냉각한 후 2.2당량(1.1mmol)의 t-BuLi(0.34ml, 1.6M의 메탄용액)를 첨가하고, 0.5시간 교반하였다. 이어서 Tf_2O (46 μl , 0.55mmol)을 가하고, 반응용액을 실온까지 올려서 다시 1시간 교반하였다. 그 후, 물을 첨가하여 반응을 정지시키고, 중화한 후, 헥산으로 세정하였다. 이들 수상(水相)을 4M의 염산으로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 2회 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 아릴비스(트리플릴)메탄[PhCHTf₂]을 고체로서 얻을 수가 있으며(수율 79%), 페닐트리스(트리플릴)메탄[PhCHTf₃]은 미량밖에 생성되지 않았다. 한편, 2.2당량의 t-BuLi를 대신하여 1.1당량의 t-BuLi를 사용하는 것 이외는 상기와 동일한 반응을 실시한 결과, PhCHTf₂의 수율은 6%, PhCHTf₃의 수율은 46%이었다.

실시예 4; [아릴비스(트리플릴)메탄의 합성]

실시에 2에 의해 얻어진 아릴메틸트리플론(0.5mmol)을 디에틸에테르(3ml)에 용해하고 각각의 용액을 조제하였다. 이들의 용액을 -78℃까지 냉각한 후 1.1당량(0.55mmol)의 t-BuLi(0.34ml, 1.6M의 메탄용액)를 첨가하고, 10분간 교반하였다. 이어서 Tf₂O(46μl, 0.275mmol)를 첨가하고, 반응용액을 실온까지 올려서 다시 1시간 교반하였다. 다시 -78℃까지 냉각한 후, 1.1당량(0.55mmol)의 t-BuLi(0.34ml, 1.6M의 메탄용액)를 첨가하여 10분간 교반한 후, Tf₂O(46μl, 0.275mmol)를 첨가하여 반응용액을 실온까지 올려서 다시 1시간 교반하였다. 그 후, 물을 첨가하여 반응을 정지시키고, 중화한 후, 헥산으로 세정하였다. 이들 수상을 4M의 염산으로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 2회 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조, 여과, 농축하여 아릴비스(트리플릴)메탄을 고체로서 얻었다. 또 다른 정제는 필요로 하지 않았다. 각 아릴메틸트리플론의 수율을 표2에 나타내고, 각 아릴메틸트리플론의 물성을 이하에 나타낸다.

[표 2]

아릴메틸트리플론	아릴비스(트리플릴)메탄	[수율(%)]
2-NaphCH ₂ Tf	2-NaphCHTf ₂	84
1-NaphCH ₂ Tf	1-NaphCHTf ₂	98
2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CH ₂ Tf	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ CHTf ₂	89
4-CF ₃ C ₆ H ₄ CH ₂ Tf	4-CF ₃ C ₆ H ₄ CHTf ₂	87
3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ Tf	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃ CHTf ₂	75
C ₆ F ₅ CH ₂ Tr	C ₆ F ₅ CHTf ₂	45

페닐비스(트리플릴)메탄(Phenylbis(triflyl)methane ; J. Org. Chem. 38, 3358, 1973, Heteroatom Chem. 5, 9, 1994) : IR(KBr) 2950, 1381, 1242, 1219, 1184, 1102, 806, 695, 660, 608, 585, 507 cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) 85.97(s, 1H), 7.54-7.68(m, 5H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 125MHz) 80.7, 119.3, 119.3(q, J_{CF}=329 Hz, 2C, 2CF₃), 130.0(2C), 131.8(br), 132.9(2C) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) -73.8(s, 6F, 2CF₃).

2-나프틸비스(트리플릴)메탄(2-Naphthylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1393, 1381, 1244, 1213, 1103, 646, 586 cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) 86.10(s, 1H), 7.61-7.71(m, 3H), 7.92-7.99(m, 2H), 8.03(d, J=8.4 Hz, 2H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 75MHz) 80.9, 116.3, 119.3(q, J_{CF}=329Hz, 2C, 2CF₃), 127.7, 128.0, 128.8, 129.1, 130.1, 132.8, 133.4, 134.7 ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-73.6(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS(EI) calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂ [M]⁺ 405.9768, found 405.9761.

1-나프틸비스(트리플릴)메탄(1-Naphthylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1389, 1383, 1215, 1111, 770, 650, 504 cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) 86.87(s, 1H), 7.62-7.80(m, 4H), 8.02(d, J=8.4 Hz, 1H), 8.16(d, J=8.4Hz, 1H), 8.37(d, J=7.5Hz, 1H) ; ¹³C NMR(CDCl₃, 75MHz) 874.6, 114.1(s, 1C, ipso-C), 119.4(q, J_{CF}=328Hz, 2C, 2CF₃), 119.9, 125.4, 127.0, 128.9, 130.1, 131.5, 131.7, 133.8, 134.0 ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ -74.2(s, 6F, 2CF₃) ; HRMS (EI) calcd for C₁₃H₈O₄F₆S₂ [M]⁺ 405.9768, found 405.9761.

2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄(2,4,6-Trimethylphenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1397, 1383, 1217, 1119, 1107, 642, 590 cm⁻¹ ; ¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) 82.33(s, 3H), 2.35(s, 3H), 2.61(s, 3H), 6.48(s, 1H), 7.00(s,

1H), 7.08(2, 1H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 75MHz) δ 20.2, 21.1, 22.2, 77.7, 115.9, 119.4(q, $J_{\text{CF}}=328\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 130.4, 132.2, 140.0, 142.2, 142.6 ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -76.3(s, 6F, 2CF_2) : HRMS(EI) calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{F}_6\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 398. 0081, found 398. 0089.

4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄(4-Trifluoromethylphenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1393, 1383, 1327, 1231, 1171, 1136, 1111, 860, 671, 610 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 5.98(s, 1H), 7.84(s, 4H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 80.4, 120.0(q, $J_{\text{CF}}=329\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 128.8(q, $J_{\text{CF}}=271\text{Hz}$, 1C, CF_3) ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.5(s, 6F, 2CF_3), -64.7(s, 3F, CF_3) : HRMS(EI) calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{F}_9\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 423. 9486, found 423. 9471.

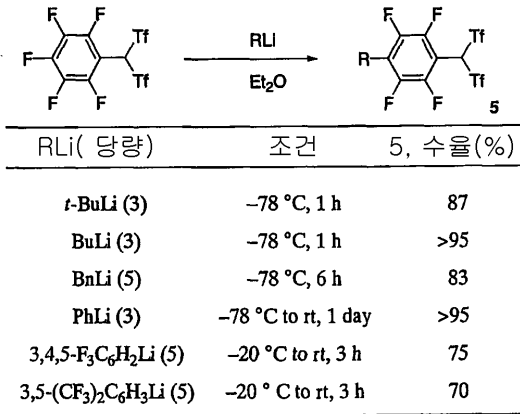
3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄(3,5-Bis(Trifluoromethyl)phenylbis(triflyl)methane) : IR(KBr) 1395, 1374, 1285, 1223, 1194, 1179, 1144, 1105, 936, 909, 629, 519 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 6.05(s, 1H), 8.13(s, 2H), 8.18(s, 1H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 78.9, 119.2(q, $J_{\text{CF}}=329\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 122.2(q, $J_{\text{CF}}=271\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 122.9, 126.7(septet, $J_{\text{CF}}=4\text{Hz}$), 131.6(s, 2C), 133.8(q, $J=35\text{Hz}$, 2C) ; ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282 MHz) δ -73.2(s, 6F, 2CF_3), -64.3(s, 6F, 2CF_3) : HRMS(EI) calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_4\text{F}_{12}\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 472. 9375, found 472. 9372.

펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(Pentafluorophenylbis(triflyl)methane) : Mp. 86~87 $^\circ\text{C}$; IR(KBr) 1522, 1501, 1347, 1321, 1198, 1127, 1024, 988, 613 cm^{-1} ; ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 6.21(brs, 1H) ; ^{13}C NMR(CDCl_3 , 125MHz) δ 70.4, 98.0(s, 1C, ipso-c), 119.2(q, $J_{\text{CF}}=330\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 137.8(d, $J_{\text{CF}}=258\text{Hz}$, Hz, 1C, m-c), 138.6(d, $J_{\text{CF}}=257\text{Hz}$, Hz, 1C, m-c), 144.7(d, $J_{\text{CF}}=264\text{Hz}$, 1C, p-c), 145.4(d, $J_{\text{CF}}=262\text{Hz}$, 1C, o-c), 147.2(d, $J_{\text{CF}}=262\text{Hz}$, 1C, o-c) ; ^{13}C NMR(CD_3OD (δ 49.0), 125MHz) δ 56.2, 109.1(dt, $J=6.19\text{Hz}$, 1C, ipso-c), 122.4(q, $J_{\text{CF}}=324\text{Hz}$, 2C, 2CF_3), 138.5(d, $J_{\text{CF}}=250\text{Hz}$, 2C, 2m-c), 143.0(d, $J_{\text{CF}}=251\text{Hz}$, 1C, p-c), 150.0(d, $J_{\text{CF}}=245\text{Hz}$, 1C, o-c) ; ^{19}F NMR (CDCl_3 , 282 MHz) δ -157.9(dt, $J=6.2, 21.5\text{Hz}$, 1F, m-F), -156.8(dt, $J=6.2, 21.5\text{Hz}$, 1F, m-F), -142.6(tt, $J=5.9, 21.5\text{Hz}$, 1F, p-F), -140.3(br, 1F, o-F), -127.7(ddd, $J=5.9, 15.2, 21.5\text{Hz}$, 1F, o-F), -75.2(s, 6F, 2CF_3) : HRMS (EI) calcd for $\text{C}_9\text{HO}_4\text{F}_{11}\text{S}_2$ $[\text{M}]^+$ 445. 9141, found 445. 9137.

실시예 5 ; [펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 특이적인 구핵치환]

또, 표 2에 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 수율이 45%로 기재되어 있는 바와 같이, 펜타플루오로메틸블로미드를 사용하여 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제조하는 경우, 1:1의 비율로 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄이 함께 얻어지는 것을 알았다(수율은 각각 45%). 그러나, 1.0당량의 t-BuLi과 0.5당량의 Tf_2O 를 사용한 경우에는 4-tert-부틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 생성이 완전하게 제어되며, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄은 Tf_2O 를 베이스로 95%의 수율로 얻어지는 것을 알았다. 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 특이적인 구핵치환의 일반성과 범위를 조사하기 위하여, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 각종 알킬리튬시약과의 반응에 대하여 조사하였다. 알킬리튬시약의 종류와 반응조건과 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 치환체의 수율을 표 3에 나타낸다. 또한, 표 3에 나타낸 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 치환체는 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄과 알킬리튬시약과의 반응생성물을 염산용액으로 세정하는 것에 의해 얻어지며, 표 3중 [Bn]은 벤질기를 나타낸다.

[표 3]



실시에 6 ; [4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 합성]

4-메틸퍼플루오로페닐의 합성;

퍼플루오로페닐(10g, 30mmol)을 용해한 THF(50ml) 용액에 아르곤분위기하의 -78°C에서 메틸리튬의 디에틸에테르용액 (13ml, 15mmol)을 0.5시간에 걸쳐서 적하하였다. 다시, 동일온도에서 2시간 교반한 후, 실온에서 다시 2시간 교반하였다. 물을 첨가하여 반응을 정지시킨 후, 디에틸에테르를 사용하여 추출하고, 그 유기상(有機相)을 황산마그네슘으로 건조하여 여과한 후, 용매를 감압제거하고, 4-메틸퍼플루오로비페닐, 4,4'-디메틸퍼플루오로비페닐, 퍼플루오로비페닐의 혼합물 (몰비, 30 : 3 : 67)을 조생성물로서 얻었다.

4-(브로모메틸)퍼플루오로비페닐의 합성;

상기 4-메틸퍼플루오로비페닐을 포함하는 혼합물, N-브로모호박산이미드(NBS)(26.7g, 150mmol), AIBN(0.99g, 6mmol), 4염화탄소(100ml)의 혼합용액을 1주일동안 가열환류하였다. 그 사이 반응의 진행상황을 TLC로 확인하고, 적시에 NBS와 AIBN을 추가하였다. 최종적으로 285mmol의 NBS, 15mmol의 AIBN을 첨가하였다. 반응종료 후, 실온까지 냉각하여 용매를 감압제거하였다. 조생성물을 실리카겔컬럼크로마토그래피(전개용매:헥산-아세트산에틸= 100:1)에 의해 정제하고, 4-(브로모메틸)퍼플루오로비페닐(7.35g, 18mmol, 메틸리튬으로부터의 총수율 60%)을 단리하였다.

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ4.58(s, 2H, CH₂Br) : ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-138.02(dd, J=10.6, 19.8Hz, 2F), -138.56(dt, J=9.1, 20.3Hz, 2F), -142.36(dd, J=10.6, 19.8 Hz, 2F), -150.59(t, J=20.3 Hz, 1F), -161.08(dt, J=7.1, 20.3 Hz, 2F).

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}(트리플릴)메탄의 합성;

4-브로모부틸퍼플루오로비페닐(3.68g, 9mmol)과 트리플루오로메탄술폰산나트륨(1.69g, 10.8mmol)을 프로피온니트릴 (30ml)에 용해하고, 12시간 가열환류하였다. 반응 후, 실온까지 냉각하고, 물을 첨가하여 아세트산에틸로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조하여 여과한 후, 용매를 감압제거하였다. 조생성물을 실리카겔컬럼크로마토그래피(헥산-아세트산에틸= 20:1~8:1~1:1)로 정제하여 목적으로 하는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}(트리플릴)메탄 (3.91g, 8.46mmol, 94%수율)을 단리하였다.

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ4.75(s, 2H, CH₂Tf) : ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-78.24(s, 3F, CF₃), -136.82~-136.62(m, 1F), -137.72(dd, J=10.7, 18.3Hz, 2F), -138.84(ddd, J=10.7, 18.3Hz, 2F), -149.69(t, J=21.3 Hz, 1F), -160.63(dt, J=6.1, 21.3 Hz, 2F).

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 합성;

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}(트리플릴)메탄(4.6g, 10mmol)을 용해한 디에틸에테르(120ml)의 용액에 아르곤분위기하, -78℃에서 tert-부틸마그네슘클로라이드(5ml, 10mmol, 2.0M의 디에틸에테르용액)를 첨가하였다. 반응용액을 -78℃에서 0.5시간 교반한 후, 다시 0℃에서 0.5시간 교반하였다. 다시, -78℃까지 냉각하여 트리플루오로메탄술폰산무수물(0.84ml, 5mmol)를 첨가하고, 실온에서 2시간 교반하였다. 연속하여, -78℃에서 tert-부틸마그네슘클로라이드(3.75ml, 7.5mmol, 2.0M의 디에틸에테르용액)을 가하였다. 반응용액을 -78℃에서 0.5시간 교반한 후, 0℃에서 0.5시간 교반하였다. 다시 -78℃까지 냉각하여 트리플루오로메탄술폰산무수물(0.84ml, 5mmol)을 가하고, 실온에서 2시간 교반하였다. 반응종료 후, 물을 첨가하여, 다시 1M의 염산수로 중화하고, 헥산으로 수상을 세정하였다. 이어서, 그 수상을 4M의 염산수로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조하고 여과한 후, 용매를 감압제거하였다. 조생성물을 승화(8~9Pa, 150℃)하여, 목적의 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(2.79g, 4.7mmol, 47%수율)을 단리하였다.

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ6.32(s, 1H, CH) : ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-75.1(s, 6F, 2CF₃), -127.72~127.58(m, 1F), -133.43(dt, J=10.2, 21.3 Hz, 1F), -134.60(dt, J=9.4, 21.3Hz, 1F), -137.08~-137.35(m, 2F), -140.07(br, 1F), -148.38(t, J=21.3 Hz, 1F), -160.01(dt, J=6.2, 21.3 Hz, 2F).

실시에 7 ; [{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 4'위치 알킬치환체의 합성]

{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(59mg, 0.1mmol)을 용해한 디에틸에테르(1ml)용액에 아르곤분위기하, -78℃에서 페닐리튬(0.28ml, 0.3mmol, 1.06M의 시클로헥산-디에틸에테르혼합용액)을 첨가하였다. 반응용액을 천천히 -40℃까지 승온하고, 1시간 교반하였다. 반응은 물로 정지시키고, 1M의 염산수로 중화하고, 헥산으로 수상을 세정하였다. 이어서, 4M의 염산수로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 추출하였다. 유기상을 황산마그네슘으로 건조하여, 여과한 후, 용매를 감압제거하였다. 수득된 생성물은 목적하는 화합물{4-(4-페닐-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(57.2mg, 0.088mmol, 88% 수율)이며, 또 다른 정제를 필요로 하지 않았다.

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ6.33(s, 1H, CH), 7.54(s, 5H, C₅H₅) : ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-75.15(s, 6F, 2CF₃), -128.03(dt, J=10.5, 21.2 Hz, 1F), -133.35(dt, J=10.5, 21.2 Hz, 1F), -134.52(dt, J=10.5, 21.2 Hz, 1F), -138.73~-138.53(m, 2F), -140.42(br, 1F), -142.66~-142.53(m, 2F).

실시에 8 ; [{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 4'위치 알콕시치환체의 합성]

미네랄오일함유의 60% 수소화나트륨(0.56g, 14mmol)을 용해한 피리딘(10ml)용액에 헥사놀(1.5ml, 12mmol)을 0℃에서 첨가하여, 실온에서 1시간 교반하였다. -20℃까지 냉각한 후, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(1.2g, 2mmol)을 첨가하였다. 반응용액을 -20℃에서 5시간 교반하였다. 반응 후, 4M의 염산수로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조한 후, 여과하고 용매를 감압제거하였다. 조생성물을 승화(0.2~0.3torr, 80℃)에 의해 정제하고, {4-(4-헥사녹시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄을 94%수율(1.27g, 1.88mmol)로 얻었다.

¹H NMR(CDCl₃, 300MHz) δ0.83~094(m, 3H), 1.26(br, 2H), 1.33~1.38(m, 2H), 1.45~1.52(m, 2H), 1.84(5, J=6.8 Hz, 2H), 4.38(t, J=6.8 Hz, 2H), 4.32(s, 1H) ; ¹⁹F NMR(CDCl₃, 282MHz) δ-75.0(s, 6F, 2CF₃), -128.4~128.3(m, 1F), -133.6(dt, J=9.1, 21.3 Hz, 1F), -134.8(dt, J=9.1, 21.3Hz, 1F), -139.8~-139.6(m, 2F), -140.07(br, 1F), -156.5(d, J=19.7 Hz, 2F).

실시에 9 ; [펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치 알콕시치환체의 합성]

미네랄오일함유의 60%수소화나트륨(0.56g, 14mmol)을 용해한 피리딘(10ml)용액에 헥사놀(1.5ml, 12mmol)을 0℃에서 첨가하고, 실온에서 1시간 교반하였다. -20℃까지 냉각한 후, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(0.89g, 2mmol)을 첨가하였다. 반응용액을 -20℃에서 5시간 교반하였다. 반응 후, 4M의 염산수로 산성으로 하고, 디에틸에테르로 추출하였다. 황산마그네슘으로 건조한 후, 여과하고 용매를 감압제거하였다. 조생성물을 승화(0.2~0.3 torr, 65℃)에 의해 정제하고, 4-헥사녹시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 99%수율(1.02g, 1.98mmol)로 얻었다.

^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) δ 0.91(t, $J=7.1$ Hz, 3H), 1.32~1.37(m, 4H), 1.43~1.51(m, 2H), 1.83(quintet, $J=6.8$ Hz, 2H), 4.44(t, $J=6.8$ Hz, 2H), 6.19(s, 1H) : ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -75.35(s, 6F, 2CF_3), -130.64(dt, $J=9.9, 21.2$ Hz, 1F), -143.16(br, 1F), -155.31(dt, $J=21.1, 2\text{Hz}$, 1F).

실시에 10 ; [리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 합성]

실시에 4에서 얻어진 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(1mmol)과, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1mmol)을 디에틸에테르(10ml)로 용해하여 실온에서 12시간 교반한 후, 농축 건조하여 백색분말의 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 얻었다(100% 수율). 얻어진 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 물성을 이하에 나타낸다.

리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(Lithium pentafluorophenylbis(triflyl)methide) : ^{13}C NMR(CD_3OD , 125MHz) δ 56.1, 109.0(dt, $J=4, 19\text{Hz}$, 1C, .ipso-C), 122.3(q, $J_{\text{CF}}=324\text{Hz}$, 2C, 2CF_2), 138.5(d, $J_{\text{CF}}=247\text{Hz}$, 2C, 2m-C), 143.0(d, $J_{\text{CF}}=251\text{Hz}$, 1C, p-C), 149.5(d, $J_{\text{CF}}=245\text{Hz}$, 2C, 2o-C).

실시에 11 ; [리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드의 합성]

실시에 6에서 얻어진 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄(1mmol)과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1mmol)을 디에틸에테르(10ml)에 용해하여 실온에서 12시간 교반한 후, 농축 건조하여 백색고체의 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드를 얻었다(100% 수율).

실시에 12 ; [은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 합성]

알루미늄호일로 빛을 차단한 반응플라스크내에서 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(0.20g, 0.40mmol)의 수용액(3 ml)에 Ag_2CO_3 (66mg, 0.24mmol)을 첨가하여 실온에서 12시간 교반한 후, 고체가 남아 있을 때에는 여과한 후 농축하여, 은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 백색고체를 얻었다(수율 99%이상). 얻어진 은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 물성을 이하에 나타낸다.

은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(Silver(I)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide) : ^{19}F NMR(CDCl_3 , 282MHz) δ -162.6(dt, $J=7.6, 21.4$ Hz, 2F, 2m-F), -150.6(t, $J=21.4$ Hz, 1F, p-F), -134.7-134.6(m, 2F, 2o-F), -79.5(s, 6F, 2CF_3).

실시에 13 ; [스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 합성(No.1)]

Sc_2O_3 (21mg, 0.155mmol)과 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄(0.277g, 0.62mmol)을 물(0.5ml)속에서 12시간 가열환류하였다. 그 후, 미반응의 Sc_2O_3 을 여과에 의해 제거하고 농축하였다. 얻어진 조생성물을 클로로포름으로 세정하고, 미반응의 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제거한 후 진공펌프로 감압하고, 100°C 에서 건조하여 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 백색분말을 얻었다(50%수율).

실시에 14 ; [스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 합성(No. 2)]

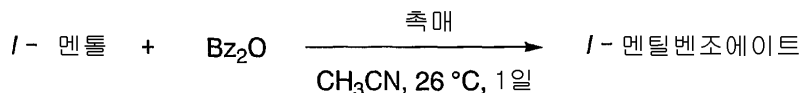
실시에 12에서 얻어진 은(I)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(0.19g, 0.34mmol)과 $\text{Sc(III)Cl}_3\cdot(\text{H}_2\text{O})_6$ (29mg, 0.11mmol)을 디에틸에테르(3ml)중, 실온에서 12시간 교반하였다. 그 후, 염화은을 여과에 의해 제거하고 농축하였다. 미반응의 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄을 제거하고, 진공펌프로 감압하여, 100°C 에서 건조하여 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메타드의 백색 분말을 얻었다(50%수율). 본 실시예와 실시예 13에서 얻어진 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 물성을 이하에 나타낸다.

스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드(Scandium(III)Pentafluorophenylbis(triflyl)methide) : Mp. > 250°C (decomposed) ; ¹⁹C NMR(CD₃OD(δ49.0), 125 MHz) δ56.2, 109. 0(dt, J_{CF}=2.20 Hz, 1C, ipso-C), 122.3(q, J_{CF}=324Hz, 2C, 2CF₃), 137.8(d, J_{CF}=247Hz, 2C, 2m-C), 142.3(d, J_{CF}=251Hz, 1C, p-C), 148.9(d, J_{CF}=245Hz, 2C, 2o-C) ; ¹⁹F NMR(CD₃OD, 282MHz) δ-166.4(dt, J=6.1, 21.2 Hz, 2F, 2m-F), -155.9(t, J=21.3 Hz, 1F, p-F), -134.9~134.9(m, 2F, 2o-F), -80.9(s, 6F, 2CF₃).

실시에 15 ; [멘톨의 벤조일화반응]

실시에 13과 실시에 14에서 얻어지는 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 루이스산촉매로서 사용한 멘톨의 벤조일화반응을 실시하였다(화학식 1). 1-멘톨(0.18g, 1mmol)과 안식향산무수물(0.34g, 1.5mmol)을 1mol%의 루이스산촉매로서의 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 존재하에 아세트니트릴(4.8ml)중 26°C에서 1일 동안 교반하면서 반응시켰다. 2~3방울의 트리에틸아민을 첨가하여 반응을 멈추게 하고, 5ml의 물을 첨가하여 농축, 건조하여, 생성한 안식향산멘틸을 디에틸에테르로 추출하여, 유기상을 ¹H NMR로 분석한 결과, 안식향산멘틸의 수율은 79%라는 고수율이었다. 상기 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 대신하여, 종래 공지된 루이스산촉매로서 스칸듐(III)트리플레이트[Sc(OTf)₃]를 사용하는 것 이외는 상기과 동일하게 반응시킨 결과, 안식향산멘틸의 수율은 48%에 지나지 않았다. 이와 같은 결과로부터 본 발명의 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드는 기존의 루이스산촉매를 훨씬 상회하는 촉매활성을 나타낸다는 것을 알았다.

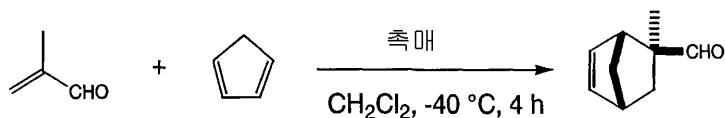
(화학식 1)



실시에 16 ; [메타클로레인의 디일스-알더(Diels-Alder)반응]

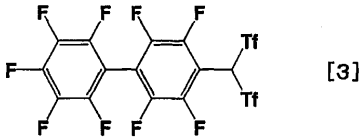
실시에 13과 실시에 14에서 얻어진 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 루이스산촉매로서 사용한 메타클로레인의 디일스-알더반응을 실시하였다(화학식 2). 메타클로레인(0.21ml, 2.6mmol)과 시클로펜타디엔(0.56ml, 6.8mmol)을 1mol% 루이스산촉매로서의 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드의 존재하, 3ml의 디시클로메탄 중의 -40°C에서 4시간교반하면서 반응시켰다. 2~3방울의 트리에틸아민을 첨가하여 반응을 그치게 하고, 5ml의 물을 첨가하여 생성한 5-노르보렌-2-알데히드를 펜탄으로 추출하고, 농축·건조시킨후의 조생성물을 ¹H NMR으로 분석한 결과, 5-노르보렌-2-알데히드의 수율은 95%(88% exo)로 고수율이었다. 상기 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드를 대신하여, 종래 공지된 루이스산촉매로서 스칸듐(III)트리플레이트[Sc(OTf)₃]를 사용하는 것 이외는 상기과 동일하게 반응시킨 결과, 5-노르보렌-2-알데히드는 거의 합성되지 않았다. 이어서, 이 스칸듐(III)트리플레이트를 2mol% 사용한 결과, 5-노르보렌-2-알데히드의 수율은 97%(89% exo)이었다. 이와 같은 결과로 본 발명의 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드는 기존의 루이스산촉매를 훨씬 상회하는 촉매활성을 나타낸다는 것을 알았다.

(화학식 2)



상기 실시에 5 및 9와 실시에 7 및 8로부터 알 수 있는 바와 같이, 알킬리튬은 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치에 위치특이적으로 구핵치환반응을 일으키는 것에 대하여, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄과의 반응에서는 그 4'위치에 선택적으로 구핵치환반응을 일으킨다. 또, 구핵반응제로서는 알킬리튬 등의 알킬음이온에 한정되지 않고, 알콕시음이온도 동일한 반응성을 나타낸다는 것을 알았다. 그리고, 이하의 구조식과 그 아래의 수치로 나타낸 pKa값(아세트산)에서도 알 수 있는 바와 같이, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 파라위치를

알킬기 또는 알콕시기 등의 전자공여성기로 치환하면 그 산성도는 저하하였으나, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 4'위치에 동일한 치환기를 도입하여도 그 산성도는 저하하지 않았다. 이같은 사실은 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 4'위치에로의 구핵치환반응을 이용하여 수지 등에 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄을 담지하여도 그 초강산성을 유지할 수 있다는 것을 나타내고 있으며, {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄은 초강산성을 이용한 다양한 유기재료 및 산촉매의 합성원료로서 극히 유용하다는 것을 알 수 있다.



산업상 이용 가능성

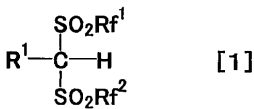
본 발명의 제조방법에 의해, 효율 좋고 간편하게 강산성을 갖는 아릴비스(트리플릴)메탄을 제조하는 것이 가능하다. 본 발명의 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄 등은 TfOH보다도 강한 유기산이기 때문에, 새로운 타입의 프로톤산 또는 금속염의 공역염기로서의 이용이 기대된다. 또, 아릴비스(트리플릴)메탄의 아릴기에 있어서는 다양한 아릴기를 도입할 수 있기 때문에, 부제촉매, 기능성재료 등으로의 폭넓은 응용이 가능하다.

또, 본 발명의 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드 등의 금속아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드는 기존의 루이스산촉매보다 뛰어난 촉매활성을 나타내고, 고수율로 간편하게 유기화합물을 합성할 수가 있으며, 본 발명의 금속아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메티드의 아릴기에는 다양한 아릴기를 도입할 수가 있기 때문에, 부제촉매나 기능성재료등으로의 폭넓은 응용이 기대된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

이하의 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.



(식 [1] 중, R¹은 치환페닐기(단, 파라위치가 메틸, 불소, 브로모, 요오드 또는 니트로로 치환된 페닐기를 제외한다). Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 2.

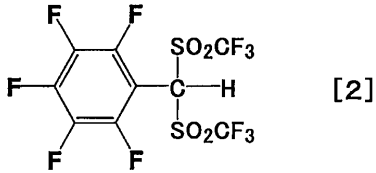
제1항에 있어서, R¹가 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, 또는 퍼플루오로비페닐기인 것을 특징으로 하는 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

청구항 3.

제1항에 있어서, Rf¹ 및 Rf²가 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 일반식 [1]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄.

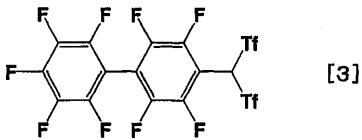
청구항 4.

식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄 또는 그 파라위치 치환체.



청구항 5.

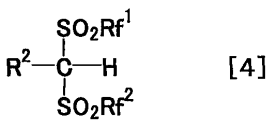
식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄 또는 그 4'위치 치환체.



Tf는 트리플릴이다.

청구항 6.

아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염을 퍼플루오로알킬술포닐산 무수물과 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.



(식 [4] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.).

청구항 7.

제6항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을, 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 8.

제7항에 있어서, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 일반식[4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 9.

제7항에 있어서, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 10.

제6항에 있어서, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐에 대하여 1.7~2.4당량의 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤 화제를 반응시키는 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 11.

아릴할로메탄이 벤질브로미드, 2-브로모메틸나프탈렌, 1-클로로메틸나프탈렌, 2,4,6-트리메틸페닐메틸클로라이드, 4-(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐메틸브로미드, 펜타플루오로페닐메틸브로미드, 또는 4-(프로모메틸)퍼플루오로페닐인 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 12.

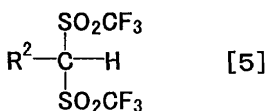
제6항에 있어서, 퍼플루오로알킬술포닐산염은 트리플루오로메탄술포닐산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 13.

제6항에 있어서, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염은 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.

청구항 14.

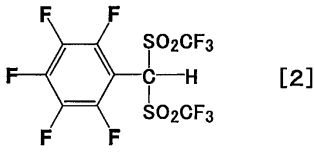
제6항에 있어서, 일반식[4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄이 일반식 [5]로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄인 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.



(식 [5]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기를 나타낸다.)

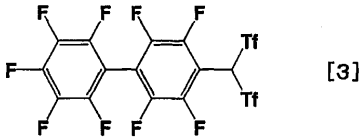
청구항 15.

제14항에 있어서, 일반식 [5]로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄이 식 [2]로 표시되는 펜타플루오로페닐비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄인 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.



청구항 16.

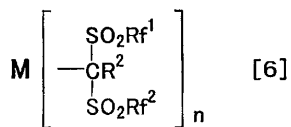
제14항에 있어서, 일반식 [5]로 표시되는 아릴비스(트리플루오로메틸술포닐)메탄이 식 [3]으로 표시되는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄인 것을 특징으로 하는 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 제조방법.



Tf는 트리플릴이다.

청구항 17.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.



(식 [6]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기(단, 페닐기를 제외한다), Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알칼리금속원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내며, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)

청구항 18.

제17항에 있어서, 천이금속원소가 스칸듐, 이트륨, 란타노이드, 동, 은, 티탄, 지르코늄 또는 하프늄으로부터 선택되는 어느 하나의 금속원소인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.

청구항 19.

제17항에 있어서, Rf¹ 및 Rf²가 트리플루오로메틸기인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.

청구항 20.

제17항에 있어서, R²가 페닐기, 나프틸기, 2,4,6-트리메틸페닐기, 4-(트리플루오로메틸)페닐기, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐기, 펜타플루오로페닐기, 또는 퍼플루오로알킬술포닐기인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.

청구항 21.

제17항에 있어서, 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염은 페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 2-나프틸비스(트리플릴)메탄의 금속염, 1-나프틸비스(트리플릴)메탄의 금속염, 2,4,6-트리메틸페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 4-(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염, 또는 {4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 금속염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.

청구항 22.

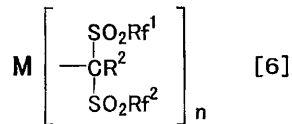
제21항에 있어서, 펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메탄의 금속염은 스칸듐(III)펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드 또는 리튬펜타플루오로페닐비스(트리플릴)메티드인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.

청구항 23.

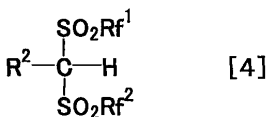
제21항에 있어서, {4-(펜타플루오로페닐)2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메탄의 금속염은 스칸듐(III){4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드 또는 리튬{4-(펜타플루오로페닐)-2,3,5,6-테트라플루오로페닐}비스(트리플릴)메티드인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염.

청구항 24.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식[4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄과, 금속의 수산화물을 중화반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.



(식 [6]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알칼리금속 원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)



(식 [4]중, R^2 는 치환 또는 비치환의 아틸기, Rf^1 및 Rf^2 는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.).

청구항 25.

제24항에 있어서, 금속의 수산화물은 알카리금속 또는 알카리토류금속으로부터 선택되는 금속의 수산화물인 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 26.

제24항에 있어서, 아틸할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아틸메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜, 얻어지는 아틸메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 퍼플루오로알킬술폰산무수물과 반응시키는 것에 의하여 얻어지는 일반식 [4]로 표시되는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 27.

제26항에 있어서, 아틸할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 28.

제27항에 있어서, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 29.

제27항에 있어서, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 30.

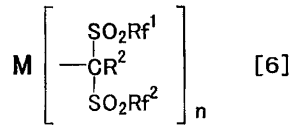
제26항에 있어서, 퍼플루오로알킬술폰산염은 트리플루오로메탄술폰산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 31.

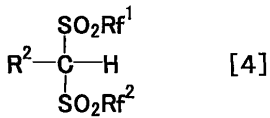
제26항에 있어서, 아틸메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염은 아틸메틸퍼플루오로알킬술폰의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 아틸비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 32.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄과, 천이금속의 염 또는 산화물을 가열환류함으로써 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬)메탄의 금속염의 제조방법.



(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내며, M은 알칼리금속 원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)



(식 [4]중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 33.

제32항에 있어서, 천이금속의 염 또는 산화물이 란타노이드금속염 또는 스칸듐산화물인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 34.

제32항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제와 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염을 퍼플루오로알킬술포닐산무수물과 반응시키는 것에 의하여 얻어지는, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 35.

제34항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술포닐산염을 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류함으로써 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 36.

제35항에 있어서, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 37.

제35항에 있어서, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 38.

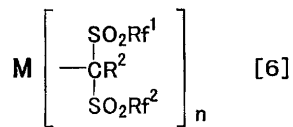
제34항에 있어서, 퍼플루오로알킬술포닐산염은 트리플루오로메탄술포닐산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 39.

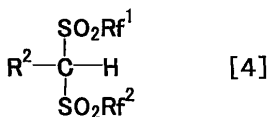
제34항에 있어서, 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 금속염은 아릴메틸퍼플루오로알킬술포닐의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 40.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염과, 금속종류가 다른 금속의 할로젠화물을 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법



(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알카리금속 원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내며, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)



(식 [4] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 41.

제40항에 있어서, 일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염은 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 은염(銀鹽)인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술포닐)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 42.

제40항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 퍼플루오로알킬술폰산무수물과 반응시킴으로써 얻어지는, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 43.

제42항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 촉매존재하 또는 비존재하에 용매를 사용하여 가열환류함으로써 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 44.

제43항에 있어서, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 45.

제43항에 있어서, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 46.

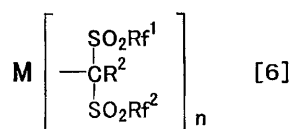
제42항에 있어서, 퍼플루오로알킬술폰산염은 트리플루오로메탄술폰산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 47.

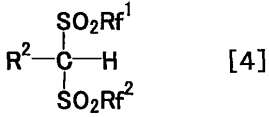
제42항에 있어서, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염은 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 48.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법에 있어서, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄과, 탄산염을 차광하에서 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.



(식 [6] 중, R²는 치환아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알카리금속원소, 알카리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M 원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)



(식 [4] 중, R²는 치환아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.)

청구항 49.

제48항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 반응시키고, 이어서 생성된 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰을 유기금속 또는 금속염으로 이루어지는 탈프로톤화제를 반응시켜, 얻어지는 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염을 퍼플루오로알킬술폰산무수물과 반응시킴으로써 얻어지는, 일반식 [4]로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 50.

제49항에 있어서, 아릴할로메탄과 퍼플루오로알킬술폰산염을 촉매존재하 또는 비존재하에서 용매를 사용하여 가열환류하는 것에 의하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 51.

제50항에 있어서, 촉매로서 테트라부틸암모늄요오드화물을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 52.

제50항에 있어서, 용매로서 프로피오니트릴을 사용하는 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 53.

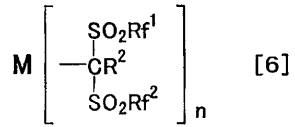
제49항에 있어서, 퍼플루오로알킬술폰산염은 트리플루오로메탄술폰산의 알카리금속염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 54.

제49항에 있어서, 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 금속염은 아릴메틸퍼플루오로알킬술폰의 리튬염 또는 마그네슘염인 것을 특징으로 하는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염의 제조방법.

청구항 55.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰)메탄의 금속염을 유효성분으로 하는 촉매.



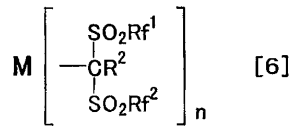
(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알칼리금속 원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)

청구항 56.

제55항에 있어서, 상기 촉매는 루이스산 촉매인 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 57.

일반식 [6]으로 표시되는 아릴비스(퍼플루오로알킬술폰닐)메탄의 금속염을 유효성분으로 하는 촉매를 사용하는 유기화합물의 합성방법에 있어서, 상기 촉매의 존재하, 벤조일화 반응 또는 디일스-알더 반응을 용매중에서 실시하는 것을 특징으로 하는 유기화합물의 합성방법.



(식 [6] 중, R²는 치환 또는 비치환의 아릴기, Rf¹ 및 Rf²는 서로 독립하여 퍼플루오로알킬기를 나타내고, M은 알칼리금속 원소, 알칼리토류금속원소, 천이금속원소, 붕소, 규소, 알루미늄, 주석, 아연 또는 비스무트로부터 선택되는 어느 하나의 원소를 나타내고, n은 M원소의 원자가와 동등한 수치를 나타낸다.)

청구항 58.

삭제