

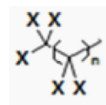
 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2015-0000576 (43) 공개일자 2015년01월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C07C 309/04</i> (2006.01) <i>C07C 303/04</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0072791 (22) 출원일자 2013년06월25일 심사청구일자 2013년06월25일 기술이전 희망 : 기술양도	(71) 출원인 창원대학교 산학협력단 경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동) (72) 발명자 신동수 경상남도 창원시 진해구 동진로21번길 12, 104동 702호 (이동, 미소지움아파트) 보두리, 벤카타 두르가 비제이 쿠마 인도, PIN-533255, 에이.피., 이.지.디티, 라마찬 드라푸람, 스리 람렛, 디. NO. 31-8-18 (뒷면에 계속) (74) 대리인 김중선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 신규 PFOS 대체물질 및 이들의 제조방법

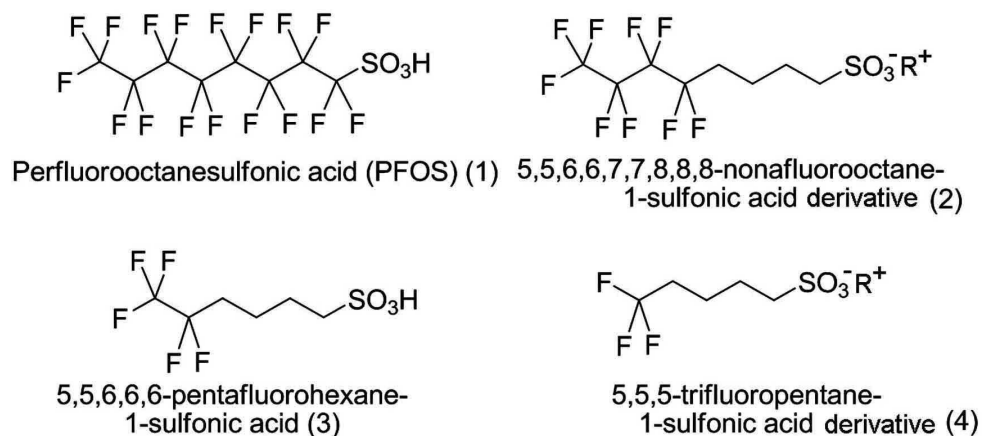
(57) 요약

본 발명은 퍼플루오로옥탄 술포산(PFOS)을 대체할 수 있는 신규 술포산 유도체 및 이들의 합성에 관한 것이다. 상기 술포산 유도체는 하기 화학식 (1)에 의해 표시된다:



상기 식에서, R_f 는 이고, X는 서로 독립적으로 수소원자 또는 불소원자이며, n은 0 내지 3의 정수이고, R은 금속원자, 암모늄 또는 알킬암모늄이다. 상기 술포산 유도체는 현저한 생분해성과 계면활성과 같은 환경, 보건과 산업적 측면에서 적절하면서 양호한 활성을 나타낸다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

수칼라, 제이 하사바르드한

인도, PIN-500003, 에이.피., 세컨드라바드, 벤티
랄 팻, 70 디-클래스, 에이치. NO. 6-7-12

베가리, 프렘 쿠마

인도, PIN-501101, 에이.피., 랑가레디
디스트릭트, 나바브팻, 아크나폴, 에이치. NO.
3-34

최경민

경상남도 창원시 의창구 의창대로139번길 29 (동
정동)

장기완

경상남도 김해시 장유면 변화1로 168, 1004동 130
4호 (한림리츠빌)

최봉인

서울특별시 강서구 까치산로6길 46, 105호 (화곡동, 성주맨션)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485011223

부처명 환경부

연구관리전문기관 한국환경산업기술원

연구사업명 차세대 에코이노베이션 사업(선진, 공공, 지식)

연구과제명 PFOS 대체물질 개발

기 여 율 1/1

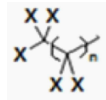
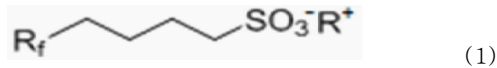
주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2013.04.01 ~ 2014.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식(1)에 의해 표시되는 술폰산 유도체:



상기 식에서, R_f 는 이고, X는 서로 독립적으로 수소원자 또는 불소원자이며, n은 0 내지 3의 정수이고, R은 금속원자, 암모늄 또는 알킬암모늄임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화학식(1)의 X가 모두 불소원자인 것을 특징으로 하는 술폰산 유도체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화학식(1)의 R은 Li, Na, K, NH_4 , $(C_2H_5)_4N$ 및 $(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2N$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 술폰산 유도체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 술폰산 유도체가 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술폰산($n=3$), 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술폰산($n=1$) 및 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술폰산($n=0$)의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 술폰산 유도체.

청구항 5

하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항에 따른 화학식(1)의 술폰산 유도체를 제조하기 위한 방법:

- (a) 페닐 비닐 술포네이트에 알킬 할로젠화물을 콘쥬게이션 첨가 반응시켜 페닐 술포네이트를 얻는 단계; 및
- (b) 상기 페닐 술포네이트를 가수분해하여 술폰산 금속염을 얻는 단계.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 술폰산 금속염이 암모늄염과 더 반응하여 암모늄 술포네이트가 얻어지는 것을 특징으로

하는 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 단계 (a)의 첨가 반응이 이온성 액체 중 아연과 요오드화구리(I)가 존재하는 상태에서 실시되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 단계 (a)에서 상기 알킬 할로겐화물이 부분적으로 과불소화된 요오드화 알킬이고, 상기 이온성 액체가 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로라이드([BMIM]Cl) 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트([EMIM]OAc)인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 단계 (b)에서 상기 페닐 술포네이트를 에탄올 중에서 금속 수산화물 수용액으로 가수분해하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 금속 수산화물이 수산화칼륨, 수산화리튬 또는 수산화나트륨인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 암모늄염이 테트라에틸 암모늄 클로라이드, 디데실디메틸암모늄 브로마이드 또는 수산화암모늄인 것을 특징으로 하는 제조방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 퍼플루오로옥탄술포산(PFOS) 대체물질로서의 불소계 술포산 유도체 및 이들의 합성에 관한 것으로, 보다 구체적으로 퍼플루오로옥탄 술포산에서 불소원자의 수를 줄여서, 환경, 보건과 산업적 측면에서 적절하면서 양호한 활성을 나타내는 신규 술포산 유도체 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

퍼플루오로알킬 물질은 전 세계적으로 모든 종류의 물, 동물과 인간의 혈액 등에서 검출되어 온 것으로, 그 중 퍼플루오로옥탄 술포산(PFOS)이 인간에게서 가장 만연해 있는 것으로 밝혀졌다. PFOS와 퍼플루오로옥탄산(PFOA)

관련 물질들은 내열성, 내화학성과 내마찰성을 포함하는 특별한 성질을 나타내기 때문에 많은 용도로 사용되고 있고, 표면처리용으로도 사용되고 있다. 불소계 계면활성제는 수소화 계면활성제에 비해 낮은 임계 미셀 농도(CMC) 값뿐 아니라, 낮은 표면장력으로 인해 계면활성이 우수하다. 불소계 계면활성제는 상업용 열록방지제, 소화용 발포제, 페인트, 피혁, 종이 코팅, 사진 유화제, 항공기 작동액, 약제의 제조와 전기도금 등에 사용되고 있다. PFOS 관련 물질의 고유한 특성은 산업적 용도와 소비자 용도로는 가치가 있지만, 비분해성인 이들 화합물들을 환경에 배출하는 것은, 지구 오염 관점에서 심각한 사안인 것으로 판명되었다. 이에 따라 비록 불소계 계면활성제가 주변에 흔하고, 인류가 불가피하게 사용할 수밖에 없음에도 불구하고, PFOS 유도체는 잔류성, 독성과 생체 축적성으로 인해, 2009년 5월 이후로 잔류성 유기 오염물질(POP)에 대한 스톡홀름 협약에 따라 주목받게 되었다[Rayne, S.; Forest, K.; Friesen, K. J. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **2008**, *43*, 1391-1401, Rayne, S.; Forest, K.; Friesen, K. J. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, **2009**, *44*, 866-879, Peden-Adams, M. M.; Keil, D. E.; Romano, T.; Mollenhauer, M. A. M.; Fort, D. J.; Guiney, P. D.; Houde, M.; Kannan, K. *Reproductive Toxicology* **2009**, *27*, 414-414 참고].

[0003] 따라서 활성은 그대로 유지하고 있으면서, 독성 효과가 감소된 PFOS 대체물질이 각광을 받고 있다. 최근에 생분해성/비-생체축적성 PFOS 대체 화합물에 대한 연구에 있어 큰 향상이 이루어졌다. 이들 양쪽성 화학종은 친수기인 과불소화 사슬과, 주로 술포산기 또는 카르복실산기인 친수성기로 구성되어 있다. 일반적으로 PFOS는 전기화학적 과불소화 공정, 불화비닐리텐의 단쇄중합 또는 불화비닐리텐과 3,3,3-트리플루오로프로펜의 라디칼 공중합 제어에 의해 제조되어 왔다.

[0004] 과불소화 사슬은 효소 또는 대사 분해 조건에서는 분해될 수 없으므로, 보다 오랜 기간동안 잔류하게 된다. 계면활성제는 이들 화합물의 구조에 효소적 또는 화학적 변형을 거쳐 분해될 수 있는 상당한 분해점이 있을 때에, 분해성이 현저할 것으로 기대될 수 있다. 학술적 조사에 따르면, 일단에 C₄F₉ 사슬을 가진 최초의 계면활성제를 합성한 3M사와 같은 산업계에서도, 이 분야에 적극적이다[Lehmler, J.H. *Chemosphere* **2005**, *58*, 1471-1496 참고].

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) [문헌 1] 한국등록특허 KR0932415(메르크 파텐트 게엠베하), 2009.12.09

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이러한 것들을 유념하여 본 발명자들은 계면활성제 PFOS에서 불소원자의 수를 줄이고 통상의 탄화수소를 도입하여, 분해가 가능한 PFOS 대체 화합물을 설계, 합성하고 특성을 분석하였다.

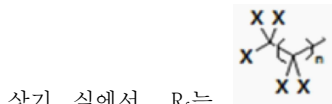
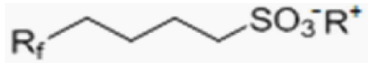
[0007] 따라서 본 발명의 목적은 계면활성제 퍼플루오로옥탄 술포산(PFOS)을 대체할 수 있는 새로운술포산 유도체를 합성하여 제조하는데 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 신규한 술포산 유도체를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 하기 화학식(1)에 의해 표시되는 새로운 술포산 유도체를 제공한다:

화학식 1



상기 식에서, R_f 는 이고, X는 서로 독립적으로 수소원자 또는 불소원자이며, n은 0 내지 3의 정수이고, R은 금속원자, 암모늄 또는 알킬암모늄이다.

본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식(1)의 X는 모두 불소원자인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 상기 화학식(1)의 R은 Li, Na, K, NH_4 , $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ 및 $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{N}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 상기 술폰산 유도체는 5,5,6,6,7,7,8,8-노나플루오로옥탄-1-술폰산($n=3$), 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술폰산($n=1$) 및 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술폰산($n=0$)의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.

상기 목적을 달성하기 위해서 본 발명은 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식(1)의 술폰산 유도체를 제조하기 위한 방법을 제공한다:

(a) 페닐 비닐 술포네이트에 알킬 할로겐화물을 콘주게이션 첨가 반응시켜 페닐 술포네이트를 얻는 단계; 및

(b) 상기 페닐 술포네이트를 가수분해하여 술폰산 금속염을 얻는 단계.

본 발명의 일 실시형태에서, 상기 술폰산 금속염이 암모늄염과 더 반응하여 암모늄 술포네이트가 얻어지는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a)의 첨가 반응은 이온성 액체 중 아연과 요오드화구리(I)가 존재하는 상태에서 실시되는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (a)에서 상기 알킬 할로겐화물은 부분적으로 과불소화된 것으로, 바람직하게는 부분적으로 과불소화된 요오드화 알킬이고, 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로라이드 ([BMIM]Cl) 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트 ([EMIM]OAc)인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 단계 (b)에서 상기 페닐 술포네이트를 에탄올 중에서 금속 수산화물 수용액으로 가수분해하는 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 상기 금속 수산화물은 수산화칼륨, 수산화리튬 또는 수산화나트륨인 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 실시형태에서, 상기 암모늄염은 테트라에틸 암모늄 클로라이드, 디테실디메틸암모늄 브로마이드 또는 수산화암모늄인 것을 특징으로 한다.

상기 화학식(1)의 술폰산 유도체는 술폰산 금속염 또는 암모늄염의 형태로 존재하며 물에 해리될 때 양이온과 음이온 형태가 된다.

발명의 효과

본 발명에 따른 새로운 술폰산 유도체는 현저한 생분해성을 갖는다. 따라서 종래의 불소계 계면활성제과 달리 잔류성, 독성과 생체 축적성이 감소된다. 또한 본 발명의 신규한 술폰산 유도체는 표면장력이 낮아 뛰어난 계면활성을 나타낸다. 따라서 상업용 얼룩방지제, 소화용 발포제, 페인트, 피혁, 종이 코팅, 사진 유화제, 항공기 작동액, 약제의 제조와 전기도금 등에 유용하게 사용될 수 있다[Buck, R. C.; Murphy, P. M.; Pabon, M. *Hdb.*

Env. Chem. 2012, 17, 1-24 참조].

도면의 간단한 설명

[0026]

도 1은 기존의 PFOS와 본 발명의 실시형태에 따른 PFOS 대체 화합물의 구조식이다.

도 2는 25℃의 수성 매질 중 실시 예 1-3에서 합성된 술폰산 칼륨(3a, 3b 및 3c)의 표면장력 변화 형태를 나타내는 그래프이다.

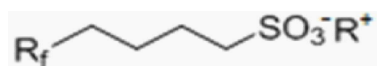
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027]

이하, 도면을 참고하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

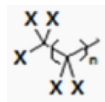
[0028]

본 발명의 일 측면은 하기 화학식(1)에 의해 표시되는 신규한 술폰산 유도체에 관한 것이다:

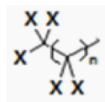


[0029]

(1)



[0030]

상기 식에서, R_f 는  이고, X는 서로 독립적으로 수소원자 또는 불소원자이며, n은 0 내지 3의 정수이고, R은 금속원자, 암모늄 또는 알킬암모늄이다.

[0031]

잔류성 유기 오염물질의 생분해성과 독성과 관련하여 본 발명의 술폰산 유도체는 잘 알려진 계면활성제인 퍼플루오로옥탄 술폰산(PFOS)에서 불소원자의 수를 줄인 양쪽성 화학종으로서, 환경, 보건과 산업적 측면에서 적정하면서 양호한 활성을 나타내는 PFOS를 대체할 수 있는 화합물이다.

[0032]

바람직한 일 실시형태에 있어서, 상기 화학식(1)의 X는 모두 불소원자이다. 본 발명의 술폰산 유도체는 전체가 불소화된 PFOS와 달리 부분적으로 과불소화된 화합물이다.

[0033]

바람직한 일 실시형태에서, 상기 화학식(1)의 R은 Li, Na, K, NH_4 , $(C_2H_5)_4N$ 및 $(CH_3)_2(C_{10}H_{21})_2N$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 술폰산 유도체는 술폰산 금속염 또는 암모늄염의 형태로 존재하며 물에 해리될 때 양이온과 음이온 형태가 된다.

[0034]

본 발명의 술폰산 유도체는 PFOS에 비해 불소원자의 수가 적고 통상의 탄화수소가 도입되는 화합물이다.

[0035]

바람직한 일 실시형태에서, 상기 술폰산 유도체는 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술폰산(n=3), 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술폰산(n=1) 및 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술폰산(n=0)의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 술폰산 유도체이다.

[0036]

바람직한 술폰산 유도체의 예들을 도 1에 각각 (2), (3), (4)로 나타내었다. 구체적으로 도 1에 나타낸 구조식 (2)은 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술폰산 유도체를 나타내고, 구조식 (3)은 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술폰산의 유도체를 나타내며, 구조식 (4)는 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술폰산의 유도체를 나타낸다.

[0037]

본 발명의 또 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 화학식(1)의 술폰산 유도체를 제조하기 위한 방법에 관한 것이다:

[0038] (a) 페닐 비닐 술포네이트에 알킬 할로젠화물을 콘쥬게이션 첨가 반응시켜 페닐 술포네이트를 얻는 단계;

[0039] (b) 상기 페닐 술포네이트를 가수분해하여 술포산 금속염을 얻는 단계.

[0040] 일 실시형태에 있어서, 상기 술포산 금속염은 암모늄염과 더 반응하여 암모늄 술포네이트를 얻을 수 있다.

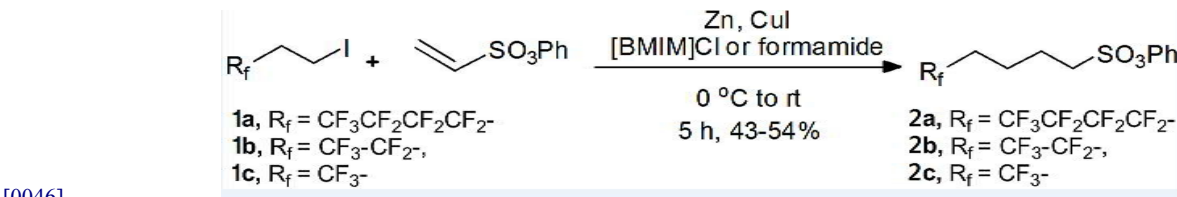
[0041] 이하, 본 발명의 제조방법을 각 단계별로 해당 반응식과 함께 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0042] 단계 (a)에서, 페닐 비닐 술포네이트에 알킬 할로젠화물을 콘쥬게이션 첨가 반응시켜 페닐 술포네이트를 얻는다.

[0043] 바람직한 일 실시형태에서, 단계 (a)의 첨가 반응은 이온성 액체 중 아연과 요오드화구리(I)가 존재하는 상태에서 실시된다.

[0044] 단계 (a)는 하기 반응식 1에 의해 표현될 수 있다.

[0045] 반응식 1 : 이온성 액체 및 포름아미드 내에서 알킬 할로젠화물의 콘쥬게이션 첨가 반응



[0047] 상기 식에서 R_f는 화학식(1)에서 정의한 바와 같다.

[0048] 상기 식에서 a는 R_f가 CF₃CF₂CF₂CF₂인 경우이고, b는 R_f가 CF₃CF₂CF₂인 경우, c는 R_f가 CF₃인 경우를 의미한다.

[0049] 바람직한 일 실시형태에서, 단계 (a)의 상기 알킬 할로젠화물은 부분적으로 과불소화된 것으로, 특히 부분적으로 과불소화된 요오드화 알킬이고, 상기 이온성 액체는 포름아미드, 1-부틸-3-메틸-이미다졸륨 클로라이드 ([BMIM]Cl) 또는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 아세테이트([EMIM]OAc)이다.

[0050] 이 콘쥬게이션 첨가 반응은 보고된 바와 상반되게 비양자성 뿐 아니라 양자성 이온성 액체에서도 성공적으로 진행되었다[Zhao, M. M.; Qu, C.; Lynch, J. E.; *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6944-6947 참조]. 그러나 결과적으로 표 1에 나타낸 바와 같은 용매의 혼합물과 함께 콘쥬게이션 첨가 반응에서는 36 내지 43% 범위의 낮은 수율이 얻어졌다.

표 1

[0051] 다양한 용매에서 반응식 1의 콘쥬게이션 첨가 반응

용매번호	용매	온도	시간	수율(%)
1	포름아미드	0℃-상온	5-8시간	71
2	[BMIM]Cl 	0℃-상온	5시간	43

3	[BMIM]Cl/H ₂ O(3:1)	0℃-상온	5시간	40
4	[EMIM]OAc 	0℃-상온	5시간	36
5	[BMIM]Cl/포름아미드(3:1)	0℃-상온	5시간	41
6	[EHEIM]Br 	0℃-상온	5시간	37

[0052] 이 반응이 다른 이온성 액체인 [EMIM]OAc와 1-에틸-3-히드록시에틸이미다졸륨 브로마이드([EHEIM]Br)에서 수행되었을 때에 유사한 결과가 관찰되었다. 이 반응에 대해 포름아미드가 최적화된 용매인 것으로 밝혀졌다. 그러나 본 발명에서는 이온성 액체가 수율은 낮지만 회수할 수 있는 이온성 액체를 포함하는 유해한 부생물이 없기 때문에 가장 친환경 반응조건을 가능하게 하였다.

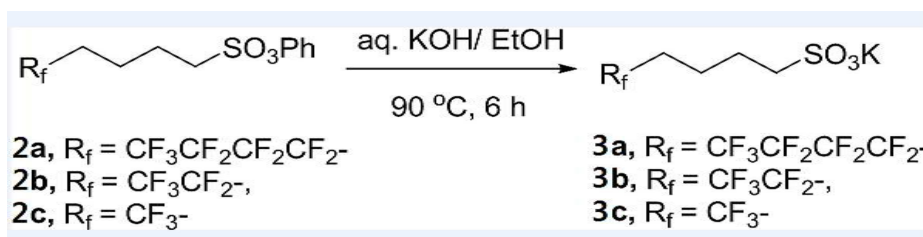
[0053] 구체적으로, 상기 콘쥬게이션 첨가 반응을 위한 실험과정은 이온성 액체 중에 침지된 Zn 가루에 CuI를 상온에서 (또한 0℃에서) 매우 서서히 첨가함으로써 [BMIM]Cl에서 Zn-Cu 쌍을 형성하는 것을 포함한다. 15 분 후에, 반응 혼합물에 페닐 비닐 술포네이트와 알킬 할로젠화물을 순차적으로 서서히 5 분 동안 첨가한다. 상온에서 4-6 시간 후에, 반응 혼합물에 에테르를 첨가하고 기울여 붓는 과정을 5번 반복하여 생성물을 얻는다. 남겨진 이온성 액체를 클로로포름에 용해하고 여과 제거하여 Zn-Cu 쌍을 분리하고 휘발성 물질을 제거한 후 재사용한다.

[0054] 단계 (b)에서, 상기 페닐 술포네이트를 가수분해하여 술포산 금속염을 얻는다.

[0055] 바람직한 일 실시형태에서, 단계 (b)에서 상기 페닐 술포네이트를 에탄올 중에서 금속수산화물 수용액으로 가수분해한다.

[0056] 단계 (b)는 반응식 2에 의해 표현될 수 있다.

[0057] 반응식 2: 페닐 술포네이트의 가수분해



[0058]

[0059] 상기 식에서 R_f는 화학식(1)에서 정의한 바와 같고, R은 금속원자이다.

[0060] 상기 식에서 a는 R_f가 CF₃CF₂CF₂CF₂인 경우이고, b는 R_f가 CF₃CF₂CF₂인 경우, c는 R_f가 CF₃인 경우를 의미한다.

[0061] 상기 금속 수산화물은 수산화칼륨, 수산화리튬 또는 수산화나트륨인 것이 바람직하다.

[0062] 구체적으로, 상기 페닐 술포네이트를 90℃에서 6 시간 동안 에탄올 중 KOH 수용액으로 가수분해하여 술포산 칼륨을 얻는다. 술포산 리튬염과 나트륨염은 각각 LiOH와 NaOH로 상응하는 페닐 술포네이트를 가수분해함으로써 합성한다. 상기 가수분해 반응 혼합물로부터 페놀의 제거는 거의 성공적이지만 에테르와 에틸 아세테이트를 이용한 세척 처리 후 상기 염 중에는 5-10%의 방향족 불순물이 남아 있을 수 있다. 이 경우, 반응 혼합물을 연속

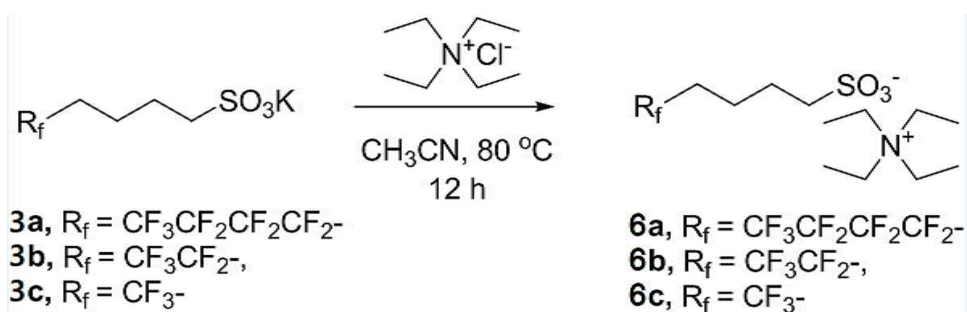
적으로 산/염기 처리하여 폐놀을 완전히 제거한다.

[0063] 상기 술폰산 금속염은 암모늄염과 더 반응하여 암모늄 술포네이트가 얻어진다. 반응 결과, 상기 금속 이온이 암모늄 이온으로 치환된다.

[0064] 바람직한 일 실시형태에서, 상기 암모늄염은 테트라에틸 암모늄 클로라이드, 디테실디메틸암모늄 브로마이드 또는 수산화암모늄이다.

[0065] 한 가지 예로, 상기 술폰산 금속염을 아세토니트릴 중에서 테트라에틸 암모늄 클로라이드와 함께 질소 분위기 환류 조건에서 12시간 동안 단순히 가열함으로써 합성된다(반응식 3). 무기염을 여과에 의해 분리하고 여액을 농축하여 정량적인 수율로 테트라에틸 암모늄 술포네이트를 수득한다.

[0066] 반응식 3: 테트라에틸암모늄 술포네이트의 합성

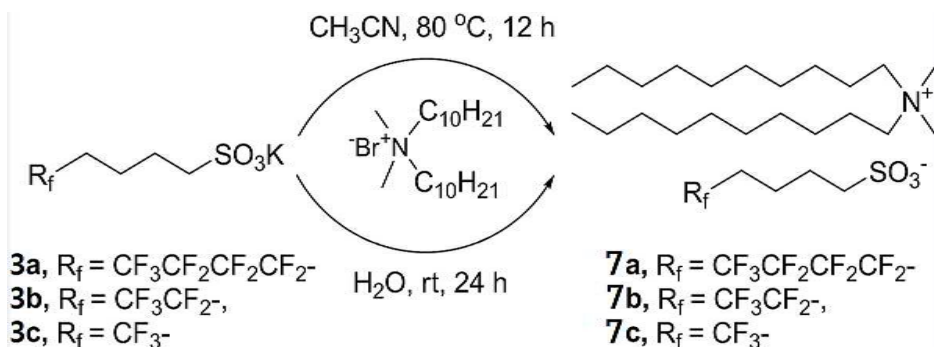


[0068] 상기 식에서 R_f 는 화학식(1)에서 정의한 바와 같고, R은 금속원자이다.

[0069] 상기 식에서 a는 R_f 가 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2^-$ 인 경우이고, b는 R_f 가 CF_3CF_2^- 인 경우, c는 R_f 가 CF_3^- 인 경우를 의미한다.

[0070] 또 다른 예로서, 80℃의 아세토니트릴에서 디테실디메틸암모늄 브로마이드와 함께 상기 술폰산 금속염을 12 시간 동안 가열함으로써 디테실디메틸암모늄 술포네이트를 얻을 수도 있다(반응식 4). 상기 염은 또한 술폰산 금속염 및 동일한 당량의 디테실디메틸암모늄 브로마이드를 24 시간 동안 상온의 수중에 첨가하여 제조할 수도 있다.

[0071] 반응식 4: 디테실디메틸암모늄 술포네이트의 합성

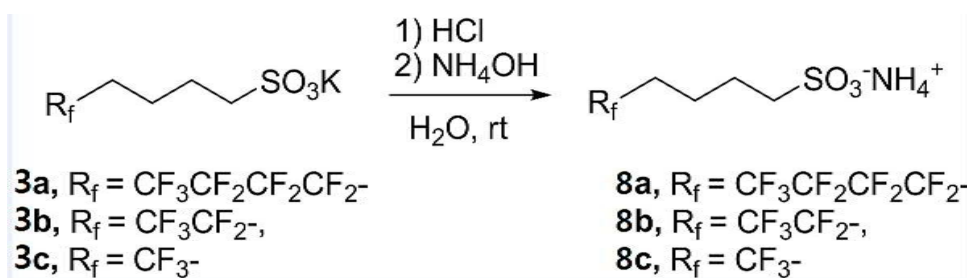


상기 식에서 R_f는 화학식(1)에서 정의한 바와 같고, R은 금속원자이다.

상기 식에서 a는 R_f가 CF₃CF₂CF₂CF₂인 경우이고, b는 R_f가 CF₃CF₂인 경우, c는 R_f가 CF₃인 경우를 의미한다.

또 다른 예로서, 하기 반응식 5에 나타난 바와 같이 술폰산 금속염의 중화 후 수중에서 NH₄OH로 염기성화하여 암모늄염을 제조할 수도 있다.

반응식 5: 암모늄 술포네이트의 합성



상기 식에서 R_f는 화학식(1)에서 정의한 바와 같고, R은 금속원자이다.

상기 식에서 a는 R_f가 CF₃CF₂CF₂CF₂인 경우이고, b는 R_f가 CF₃CF₂인 경우, c는 R_f가 CF₃인 경우를 의미한다.

후술하는 실시 예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시 예는 본 발명을 예시적으로 설명할 뿐 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

본 실시 예에서는 부분적으로 불소화된 새로운 유형의 술폰산과 이들의 유도체를 합성하여 특성을 분석하였다.

재료 및 방법:

부분적으로 과불소화된 알킬 할로겐화물은 Tokyo Chemical Industries 주식회사(일본)로부터 공급받았다. NMR

스펙트럼은 BRUKER AVANCE 400(BRUKER, 독일) 분광계를 이용하여 측정하였고, IR 스펙트럼은 FT-IR-6300(JASCO, 일본) 분광계로 기록하였고, MS 스펙트럼은 Thermo LCQ fleet MS 분광계(Thermo, USA)를 이용하여 측정하였다.

실시예 1

(1) 페닐 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트(이하, 2a)의 합성

방법 1: 세정 및 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에서 폼아미드(33 mL) 중 아연 가루(4.34 g, 66.8 mmol)와 요오드화구리(I)(2.54 g, 13.3 mmol)의 혼합물을 0-10℃에서 15 분간 교반하였다. 이 혼합물에 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로헥실 아이오다이드 **1a**(4.91 mL, 26.7 mmol)를 첨가한 후, 페닐 비닐 술포네이트 (10.0 g, 26.7 mmol)을 첨가하고 0℃에서 몇 시간 동안만 숙성시킨 다음, 상온까지 가온하고 반응 완료 시까지 교반하였다. 에틸 아세테이트(90 mL)로 희석하고, 여과 제거하여 1N HCl(60 mL)로 세척하였다. 여기에 헥산(90 mL)을 첨가하고 유기 층을 분리하여 Na₂SO₄로 건조, 농축하고 EA:헥산(1:9)을 이용한 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 **8a**(16.7 g, 수율 71.3%)를 얻었다.

방법 2: 세정 및 건조시킨 둥근 바닥 플라스크에서 [BMIM][Cl](3.3 mL) 중 아연 가루(0.434 g, 6.68 mmol)와 요오드화구리(I)(0.254 g, 1.33 mmol)의 혼합물을 0-10℃에서 15 분간 교반하였다. 이 혼합물에 알킬 할로젠화물 **1a**(0.491 mL, 2.67 mmol)를 첨가한 후, 페닐 비닐 술포네이트 (1.0 g, 2.67 mmol)을 첨가하고 0℃에서 몇 시간 동안만 숙성시킨 다음, 상온까지 가온하고 반응 완료 시까지 교반하였다. 여기에 디에틸에테르(3 x 10 mL)를 첨가하고 따라 내었다. 에테르층을 모아 농축하고, EA/헥산(1:9)을 이용한 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 **2a**(1.0 g, 수율 43%)를 얻었다.

합성된 2a의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

IR(neat) ν/cm^{-1} : 3459, 2967, 1605, 1505, 1379, 1238, 1196, 1149, 1133, 1023, 882, 724, 573;

¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.31-3.27(m, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);

¹⁹F NMR(CDCl₃, 376 MHz) δ -81.98(3F, tt, J₁ = 11.2 Hz, J₂ = 3.7 Hz), -115.37(2F, quintet, J = 15.0 Hz), -125.33~-125.36(2F, m), -126.89~-126.96(2F, m);

¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 149.10, 130.08, 127.38, 121.97, 50.07, 30.39(t), 23.24, 19.29(t);

MS(EI) m/z : 455(M+Na)⁺

(2) 칼륨 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트(이하, 3a)의 합성

방법 1: 에탄올(4 mL)과 THF(4 mL)에 용해시킨 화합물 **2a**(1.0 g, 2.31 mmol)에 KOH(H₂O 4 mL 중 0.4 g)를 첨가하고 80℃까지 5 시간 동안 가온하였다. 다음, 이 반응 혼합물을 농축하여 생성물을 얻었다. 냉각수로 세척하여 순수한 염 **3a**를 50%(0.46 g)의 수율로 얻었다.

[0095] **방법 2:** 에탄올(40 mL)과 H₂O(5 mL)에 용해시킨 화합물 **2a**(10.0 g, 23.1 mmol)에 KOH(H₂O 5 mL 중 4.0 g)를 첨가하고 80℃까지 5-6 시간 동안 가온한다. 다음에, 이 반응 혼합물을 농축하여 얻어진 생성물을 물(40 mL)에 용해시키고 1 N HCl로 산성화하였다. 그 다음에, 에테르로 추출하여 페놀을 분리하고 물층을 KOH로 약간 염기성화하였다. 모든 물을 진공에서 제거하여 얻어진 생성물을 메탄올로 재결정하여 순수한 염 **3a**를 96%(8.8 g)의 수율로 수득하였다.

[0096] 합성된 **3a**의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0097] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3414, 2961, 2880, 1585, 1404, 1362, 1225, 1205, 1132, 1052, 1021, 883, 719, 611

[0098] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 2.86-2.82(m, 2H), 2.27-2.13(m, 2H), 1.91-1.84(m, 2H), 1.79-1.71(m, 2H);

[0099] ¹⁹F NMR(CD₃OD, 376 MHz) δ -81.14(3F, tt, J₁ = 11.2 Hz, J₂ = 3.7 Hz), -115.00(2F, quintet, J = 15.0 Hz), -124.94~-124.96(2F, m), -126.65~-126.72(2F, m);

[0100] MS(EI) m/z : 433(M+K)⁺

[0101] (3) 리튬 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트(이하, **4a**)의 합성

[0102] 에탄올(4 mL)과 H₂O(5 mL)에 용해시킨 화합물 **2a**(1.0 g, 2.31 mmol)에 LiOH·H₂O(1 mL H₂O 중 0.145 g)를 첨가하고 80℃까지 5-6 시간 동안 가온하였다. 그 다음에, 이 반응 혼합물을 농축하여 생성물을 얻었다. 상기에서 얻어진 생성물 고체에 에테르(5 mL x 2)를 첨가하고, 2번을 따라 내어 페놀(>95%)을 제거하였다. 상기에서 얻어진 화합물을 메탄올로 재결정하여 백색의 광택 분말로서 순수한 염 **4a**를 93%(0.82 g)의 수율로 수득하였다.

[0103] 합성된 **4a**의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0104] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3582, 3453, 3307, 2905, 1588, 1268, 1246, 1215, 1170, 1128, 1069, 768, 719, 636

[0105] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 2.85-2.82(m, 2H), 2.28-2.12(m, 2H), 1.91-1.84(m, 2H), 1.80-1.71(m, 2H);

[0106] ¹⁹F NMR(CD₃OD, 376 MHz) δ -82.10~-82.17(3F, m), -114.96~-115.08(2F, m), -124.95~-124.97(2F, m), -126.66~-126.73(2F, m);

[0107] MS(EI) m/z : 369(M+Li)⁺

[0108] (4) 나트륨 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트(이하, **5a**)의 합성

[0109] 에탄올(40 mL)과 H₂O(5 mL)에 용해시킨 화합물 **2a**(10.0 g, 23.1 mmol)에 NaOH(5 mL H₂O 중 1.85g)를 첨가하고 80℃까지 5-6 시간 동안 가온하였다. 다음, 이 반응 혼합물을 농축하여 얻어진 조 고체를 물(40 mL)에 용해시키고 1 N HCl로 산성화한 후에 얻어진 화합물을, 에테르로 추출하여 페놀을 분리하고 물층을 NaOH로 약간 염기성화하였다. 모든 물을 진공에서 제거하여 얻어진 생성물을 메탄올로 재결정하여 순수한 염 **5a**를 96%(8.8 g)의 수율로 수득하였다.

[0110] 합성된 5a의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0111] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3540, 3479, 2956, 2884, 1629, 1477, 1229, 1220, 1179, 1134, 1050, 900, 723, 611

[0112] ^1H NMR(400 MHz, MD_3OD) δ 2.87~2.82(m, 2H), 2.28~2.12(m, 2H), 1.91~1.82(m, 2H), 1.80~1.71(m, 2H);

[0113] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376MHz) δ -81.15(3F, tt, $J_1 = 11.2$ Hz, $J_2 = 3.7$ Hz), -115.03(2F, quintet, $J = 15.0$ Hz), -124.95~-125.99(2F, m), -126.64~-126.70(2F, m);

[0114] MS(EI) m/z : 401($\text{M}+\text{Na}$)⁺

[0115] (5) 테트라에틸암모늄 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트(이하, 6a)의 합성

[0116] 환류 응축기를 구비한 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 10 mL의 아세토니트릴 중 칼륨 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트 3a(0.500 g, 1.26 mmol)와 테트라에틸암모늄 클로라이드(0.209 g, 1.26 mmol)를 넣었다. 교반기를 작동시키고 반응기를 80℃로 가열하였다. 5 시간 후에, 가열과 교반을 멈추고 깔때기를 통해 여과하여 KCl을 분리하고 농축하여, 액체 화합물인 테트라에틸 암모늄 술포네이트 6a를 96%(0.590 g)의 수율로 수득하였다.

[0117] 합성된 6a의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0118] IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3450, 2917, 2847, 1461, 1216, 1129, 1043, 748

[0119] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 3.40(q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 2.86~2.82(m, 2H), 2.16~2.01(m, 2H), 1.97~1.89(m, 2H), 1.78~1.69(m, 2H), 1.37(tt, $J = 7.3, 1.7$ Hz; 12H);

[0120] ^{19}F NMR(CDCl_3 , 376 MHz) δ -82.00~-82.06(3F, m), -115.33~-115.43(2F, m), -125.43~-125.46(2F, m), -126.94~-127.05(2F, m);

[0121] MS(EI) m/z : 615($\text{M}+\text{NEt}_4$)⁺

[0122] (6) *N*-데실-*N,N*-디메틸 데칸-1-아미늄 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트(이하, 7a)의 합성

[0123] **방법1:** 환류 응축기를 구비한 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 10 mL의 아세토니트릴 중 칼륨 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트 3a(0.500 g, 1.26 mmol)와 *N*-데실-*N,N*-디메틸 데칸-1-아미늄 브로마이드(0.510 g, 1.26 mmol)를 넣었다. 교반기를 작동시키고 반응기를 80℃로 가열하였다. 5 시간 후에, 가열과 교반을 멈추고, 깔때기를 통해 여과하여 KCl을 분리하고 농축하여 디메틸디데실 암모늄 술포네이트 7a를 92%(0.789 g)의 수율로 수득하였다.

[0124] **방법2:** 500 mL 2구 둥근 바닥 플라스크(RBF)에서 칼륨염 3a(50 g, 126.9 mmol)을 300 mL의 탈이온수에 용해시키고, 여기에 100 mL의 탈이온수 중 *N*-데실-*N,N*-디메틸 데칸-1-아미늄 브로마이드(51 g, 126.9 mmol) 용액을 첨가하였다. 반응 혼합물을 상온에서 17 시간 동안 교반하면서 방치하였다. 갈색 액체가 RBF의 바닥에

침전되었고, 분리 깔때기를 이용하여 분리하였다. 여기에 물(100 mL)을 첨가하고 에테르(2 x 100 mL)로 추출하였다. 에테르 층을 모아서 Na₂SO₄를 이용하여 건조하고, 농축하여 얻어진 염을 35℃에서 진공 건조하여 액체 화합물인 디메틸디데실 암모늄 술포네이트 **7a**를 97%(83.5 g)의 수율로 수득하였다.

[0125] 합성된 **7a**의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0126] IR(KBr) ν /cm⁻¹: 3450, 2923, 2847, 1471, 1227, 1135, 1043, 885, 748, 602

[0127] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 3.39-3.32(m, 4H), 3.25(s, 6H), 2.86-2.81(m, 2H), 2.14-1.99(m, 2H), 1.96-1.88(m, 2H), 1.77-1.69(m, 2H), 1.69-1.65(m, 4H), 0.87(t, J = 6.8 Hz, 6), 1.34-1.25(m, 28H);

[0128] ¹⁹F NMR(CDCl₃, 376 MHz) δ -82.01~-82.08(3F, m), -115.40~-115.48(2F, m), -125.42~-125.44(2F, m), -126.97~-127.04(2F, m);

[0129] MS(EI) m/z : 1008(M+Me₂(C₁₀H₂₁)₂N)⁺

[0130] (7) 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포산, 암모니아염(이하, **8a**)의 합성

[0131] 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 물(2 mL)에 용해시킨 칼륨 5,5,6,6,7,7,8,8,8-노나플루오로옥탄-1-술포네이트 **3a**(0.200 g, 0.50 mmol)를 1N HCl로 중화시킨 다음에, NH₄OH 수용액을 첨가하여 염기성화하고 2 시간 동안 가열하였다. 그런 다음에, 모든 물을 감압 하에서 제거하여 암모늄 술포네이트 **8a**를 80%(0.110 g)의 수율로 수득하였다.

[0132] 합성된 **8a**의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0133] IR(neat) ν /cm⁻¹: 3146, 3041, 1411, 1225, 1202, 1132, 1052, 880, 719, 615

[0134] ¹H NMR(400 MHz, D₂O) δ 2.80-2.75(m, 2H), 2.12-1.98(m, 2H), 1.70-1.61(m, 2H), 1.58-1.49(m, 2H);

[0135] ¹⁹F NMR(CD₃OD, 376 MHz) δ -81.48(3F, tt, J_1 = 11.2 Hz, J_2 = 3.7 Hz), -115.34~-115.36(2F, m), -125.43~-125.45(2F, m), -126.85~-126.92(2F, m);

[0136] MS(EI) m/z : 412(M+K)⁺

실시예 2

[0137] (1) 페닐 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술포네이트(이하, **2b**)의 합성

[0138] 화합물 **1a**대신 5,5,6,6,6-펜타플루오로부틸 아이오다이드 **1b**를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1-(1)의 방법 **1** 또는 **2**와 동일하게 실시하여 화합물 **2b**를 54%의 수율로 수득하였다.

[0139] 합성된 2b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0140] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3447, 3065, 2957, 2879, 1590, 1486, 1366, 1359, 1231, 1195, 1182, 1075, 1016, 799

[0141] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.44-7.39(m, 2H), 7.34-7.29(m, 1H), 7.28-7.25(m, 2H), 3.30-3.26(m, 2H), 2.16-2.03(m, 4H), 1.83-1.77(m, 2H);

[0142] ^{19}F NMR(CDCl_3 , 376 MHz) δ -86.36~-86.41(3F, m), -119.04(2F, t, J = 18.8 Hz);

[0143] ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 149.12, 129.97, 127.24, 121.86, 50.03(t), 30.14, 23.10, 19.26(t);

[0144] MS(EI) m/z : 355(M+Na) $^{+}$

[0145] **(2) 칼륨 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술포네이트(이하, 3b)의 합성**

[0146] 화합물 2a 대신 2b를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(2)의 방법 2와 동일하게 실시하여 화합물 3b를 91%의 수율로 수득하였다.

[0147] 합성된 3b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0148] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3432, 2950, 2887, 1658, 1578, 1393, 1261, 1236, 1198, 1158, 1020, 800, 618

[0149] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.29(t, J = 7.5, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);

[0150] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376 MHz) δ -86.47~-86.51(3F, m), -118.84(2F, t, J = 18.8 Hz);

[0151] MS(EI) m/z : 627(2M+K) $^{+}$

[0152] **(3) 리튬 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술포네이트(이하, 4b)의 합성**

[0153] 화합물 2a 대신 2b를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(3)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 4b를 90%의 수율로 수득하였다.

[0154] 합성된 4b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0155] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3453, 2944, 2877, 1578, 1442, 1344, 1305, 1232, 1208, 1187, 1069, 1012, 799

[0156] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.29(t, J = 7.5, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);

[0157] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376 MHz) δ -86.45~-86.49(3F, m), -118.81(2F, t, J = 18.8 Hz);

[0158] MS(EI) m/z : 269(M+Li)⁺

[0159] (4) 나트륨 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술포네이트(이하, 5b)의 합성

[0160] 화합물 2a 대신 2b를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(4)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 5b를 86%의 수율로 수득하였다.

[0161] 합성된 5b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0162] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3544, 3481, 2950, 1628, 1578, 1348, 1235, 1202, 1185, 1052, 1026, 987, 799

[0163] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.29(t, J = 7.5, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);

[0164] ¹⁹F NMR(CD₃OD, 376 MHz) δ -86.47~-86.52(3F, m), -118.82(2F, t, J = 18.8 Hz);

[0165] MS(EI) m/z : 317(M+K)⁺

[0166] (5) 테트라에틸암모늄 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술포네이트(이하, 6b)의 합성

[0167] 화합물 3a 대신 3b를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(5)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 6b를 98%의 수율로 수득하였다.

[0168] 합성된 6b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0169] IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3455, 2972, 2880, 1738, 1184, 1037, 744, 422

[0170] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 3.37(q, J = 7.3 Hz, 8H), 2.83-2.79(m, 2H), 2.11-1.97(m, 2H), 1.94-1.86(m, 2H), 1.75-1.67(m, 2H), 1.36(tt, J = 7.3, 1.7 Hz; 12H);

[0171] ¹⁹F NMR(CDCl₃, 376 MHz) δ -86.40~-86.44(3F, m), -119.01(2F, t, J = 18.8 Hz);

[0172] MS(EI) m/z : 515(M+NEt₄)⁺

[0173] (6) *N*-데실-*N,N*-디메틸 데칸-1-아미늄 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술포네이트(이하, 7b)의 합성

[0174] 화합물 3a 대신 3b를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(6)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 7b를 90%의 수율로 수득하였다.

[0175] 합성된 7b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0176] IR(KBr) ν/cm^{-1} : 2923, 2858, 1254, 754, 412

[0177] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 3.39-3.32(m, 4H), 3.25(s, 6H), 2.86-2.81(m, 2H), 2.14-1.99(m, 2H), 1.96-1.88(m, 2H), 1.77-1.69(m, 2H), 1.69-1.65(m, 4H), 0.87(t, $J = 6.8$ Hz, 6), 1.34-1.25(m, 28H);

[0178] ^{19}F NMR(CDCl_3 , 376 MHz) δ -85.44~-86.47(3F, m), -118.07(2F, t, $J = 18.8$ Hz);

[0179] MS(EI) m/z : 907($\text{M}+\text{Me}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{N}^+$)

[0180] (7) 5,5,6,6,6-펜타플루오로헥산-1-술폰산, 암모니아염(이하, 8b)의 합성

[0181] 화합물 3a 대신 3b를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(7)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 8b를 90%의 수율로 수득하였다.

[0182] 합성된 8b의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0183] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3180, 1396, 1257, 1232, 1201, 1162, 1135, 1082, 1051, 600

[0184] ^1H NMR(400 MHz, D_2O) δ 2.81-2.77(m, 2H), 2.14-2.01(m, 2H), 1.71-1.62(m, 2H), 1.59-1.50(m, 2H);

[0185] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376 MHz) δ -86.45~-86.49(3F, m), -118.22(2F, t, $J = 18.8$ Hz);

[0186] MS(EI) m/z : 312($\text{M}+\text{K}^+$)

실시예 3

[0187] (1) 페닐 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술포네이트(이하, 2c)의 합성

[0188] 화합물 1a 대신 5,5,5-트리플루오로프로필 아이오다이드 1c를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(1)의 방법 1 또는 2와 동일하게 실시하여 화합물 2c를 49%의 수율로 수득하였다.

[0189] 합성된 2c의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0190] IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3450, 2977, 2362, 1591, 1488, 1373, 1260, 1140, 1015, 863, 754, 689

[0191] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.37-7.32(m, 2H), 7.27-7.23(m, 1H), 7.21-7.18(m, 2H), 3.21-3.17(m, 2H), 2.14-2.04(m, 2H), 2.03-1.95(m, 2H), 1.74-1.66(m, 2H);

[0192] ^{19}F NMR (CDCl_3 , 376 MHz) δ -67.21(3F, t, $J = 11.28$ Hz);

- [0193] ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 149.12, 129.99, 127.26, 121.88, 50.02, 33.13(q), 22.73, 20.68(q);
- [0194] MS(EI) m/z : 305(M+Na) $^{+}$
- [0195] 상기 알킬 할로젠화물 **1b**와 **1c**의 반응은 이온성 액체와 포름아미드에서 수행되어 각각 **2b**와 **2c**를 제공할 때에는 수율에 있어 큰 차이를 보이지 않았다.
- [0196] 이 반응의 반응 메커니즘은 이온성 액체가 동종 커플링 반응 대신에, 콘쥬게이션 첨가 반응을 선호하고, Zn-Cu 쌍이 존재하는 상태에서, 양성자 공급원의 역할도 하는 라디칼 유형의 첨가 반응을 따를 것으로 기대되었다.
- [0197] (2) 칼륨 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술포네이트(이하, **3c**)의 합성
- [0198] 화합물 **2a** 대신 **2c**를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(2)의 방법 **2**와 동일하게 실시하여 화합물 **3c**를 93%의 수율로 수득하였다.
- [0199] 합성된 **3c**의 spectrum peak 값은 다음과 같다.
- [0200] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3446, 2954, 2882, 1578, 1348, 1194, 1086, 1058, 799, 614
- [0201] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.29(t, $J = 7.5$, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);
- [0202] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376 MHz) δ -67.52(3F, t, $J = 11.28$ Hz);
- [0203] MS(EI) m/z : 283(M+K) $^{+}$
- [0204] (3) 리튬 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술포네이트(이하, **4c**)의 합성
- [0205] 화합물 **2a** 대신 **2c**를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(3)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 **4c**를 85%의 수율로 수득하였다.
- [0206] 합성된 **4c**의 spectrum peak 값은 다음과 같다.
- [0207] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3446, 2954, 2881, 1594, 1576, 1447, 1309, 1215, 1203, 1179, 1149, 1072, 656
- [0208] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.29(t, $J = 7.5$, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);
- [0209] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376 MHz) δ -67.43(3F, t, $J = 11.28$ Hz);

[0210] MS(EI) m/z : 219(M+Li)⁺

[0211] (4) 나트륨 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술포네이트(이하, 5c)의 합성

[0212] 화합물 2a 대신 2c를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(4)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 5c를 80%의 수율로 수득하였다.

[0213] 합성된 5c의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0214] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3477, 2981, 2884, 1588, 1445, 1316, 1259, 1235, 1210, 1137, 1053, 1022, 802, 652

[0215] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.45-7.39(m, 2H), 7.35-7.31(m, 1H), 7.28-7.21(m, 2H), 3.29(t, J = 7.5, 2H), 2.21-2.05(m, 4H), 1.87-1.79(m, 2H);

[0216] ¹⁹F NMR(CD₃OD, 376 MHz) δ -67.66(3F, t, J = 11.28 Hz);

[0217] MS(EI) m/z : 251(M+Na)⁺

[0218] (5) 테트라에틸암모늄 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술포네이트(이하, 6c)의 합성

[0219] 화합물 3a 대신 3c를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(5)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 6c를 95%의 수율로 수득하였다.

[0220] 합성된 6c의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0221] IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3455, 2956, 1738, 1477, 1395, 1281, 1194, 1093, 748, 602

[0222] ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 3.46-3.39(q, J = 7.3 Hz, 8H), 2.82-2.78(m, 2H), 2.10-1.97(m, 2H), 1.94-1.86(m, 2H), 1.75-1.69(m, 2H), 1.38-1.35(m, 12H);

[0223] ¹⁹F NMR(CDCl₃, 376 MHz) δ -67.70(3F, t, J = 11.28 Hz);

[0224] MS(EI) m/z : 465(M+NEt₄)⁺

[0225] (6) *N*-데실-*N,N*-디메틸데칸-1-아미늄 5,5,5-트리플루오로펜탄-1-술포네이트(이하, 7c)의 합성

[0226] 화합물 3a 대신 3c를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(6)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 7c를 91%의 수율로 수득하였다.

[0227] 합성된 7c의 spectrum peak 값은 다음과 같다.

[0228] IR(KBr) ν/cm^{-1} : 3445, 2928, 2847, 2341, 1471, 1281, 1260, 1199, 754

[0229] ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 3.39-3.32(m, 4H), 3.25(s, 6H), 2.86-2.81(m, 2H), 2.14-1.99(m, 2H), 1.96-1.88(m, 2H), 1.77-1.69(m, 2H), 1.69-1.65(m, 4H), 0.87(t, $J = 6.8$ Hz, 6), 1.34-1.25(m, 28H);

[0230] ^{19}F NMR(CDCl_3 , 376 MHz) δ -67.32 (3F, t, $J = 11.28$ Hz);

[0231] MS(EI) m/z : 857($\text{M}+\text{Me}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_2\text{N}^+$)

[0232] (7) 5,5-트리플루오로펜탄-1-술폰산, 암모니아염(8c)의 합성

[0233] 화합물 3a 대신 3c를 사용한 것을 제외하고는, 실시 예 1-(7)의 방법과 동일하게 실시하여 화합물 8c를 87%의 수율로 수득하였다.

[0234] 합성된 8c의 peak 값은 다음과 같다.

[0235] IR(neat) ν/cm^{-1} : 3188, 1470, 1415, 1352, 1236, 1188, 1079, 1048, 796, 604

[0236] ^1H NMR(400 MHz, D_2O) δ 2.82-2.76(m, 2H), 2.16-2.00(m, 2H), 1.73-1.61(m, 2H), 1.60-1.52(m, 2H);

[0237] ^{19}F NMR(CD_3OD , 376 MHz) δ -66.98(3F, t, $J = 11.28$ Hz);

[0238] MS(EI) m/z : 262($\text{M}+\text{K}^+$)

[0239] [실험예] 표면장력 측정

[0240] 실시 예 1 내지 3에서 제조된 술폰산 유도체들의 계면활성을 평가하기 위해 서로 다른 농도의 술폰산 칼륨(3a, 3b 및 3c) 수용액의 표면장력을 측정하였다.

[0241] 상기 칼륨염 수용액의 표면장력은 하기 방정식 1에 주어진 식에 의해 근사 측정하였다.

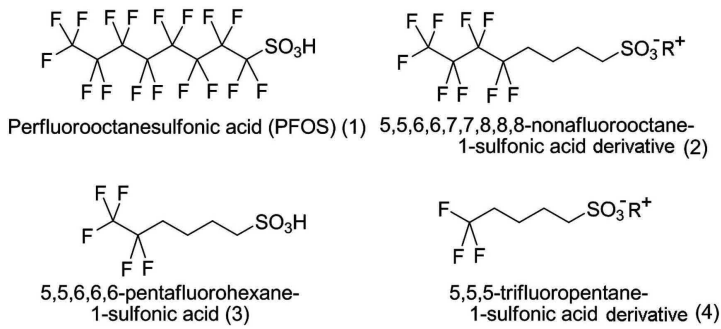
[0242]
$$m_1/\gamma_1 = m_2/\gamma_2 \quad (1)$$

[0243] 상기 식에서 m_1 와 γ_1 는 각각 물방울의 중량과 25℃에서의 표면장력이고, m_2 와 γ_2 는 각각 계면활성제 수용액의 중량과 동일 온도에서의 표면장력이다.

[0244] 도 2는 25℃의 수성 매질 중에서 술폰산 칼륨(3a, 3b 및 3c)의 표면장력 변화 형태를 보여주는 그래프로, 모든 술폰산 칼륨염의 표면장력은 기대한대로 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 도 2로부터 다른 술폰산 칼륨과 비교할 때 3a는 표면장력이 낮아 계면활성이 우수함을 알 수 있고 또한 기대한 바와 같이 사슬이 길어질수록 표면장력이 감소한다는 것을 관찰할 수 있다.

도면

도면1



도면2

