



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0005310
(43) 공개일자 2025년01월09일

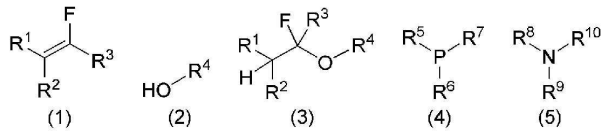
- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 41/06 (2006.01) C07C 43/12 (2006.01)
C07C 43/174 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07C 41/06 (2013.01)
C07C 43/12 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7038114</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년04월10일
심사청구일자 2024년11월15일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년11월15일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/014486</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/204066
국제공개일자 2023년10월26일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-069520 2022년04월20일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
다이킨 고교 가부시킴가이사
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스</p> <p>(72) 발명자
호시야 나오유키
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시킴가이사 내
하마다 도모히토
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스 다이킨 고교 가부시킴가이사 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 플루오로에테르의 제조 방법

(57) 요약

식 (4)로 표시되는 화합물, 및 식 (5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 존재 하에, 식 (1)로 표시되는 화합물을, 식 (2)로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정 A를 포함하는, 식 (3)으로 표시되는 화합물의 제조 방법이 개시된다(식 중, R¹ 내지 R¹⁰은, 명세서에 기재된 기호와 동일한 의미임).



(52) CPC특허분류

C07C 43/174 (2013.01)

(72) 발명자

야마우치 아키요시

일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1
초메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
다이킨 고교 가부시키키가이샤 내

기시카와 요스케

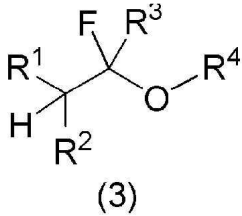
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1
초메 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
다이킨 고교 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

하기 식 (3):



(식 중,

R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로겐 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,

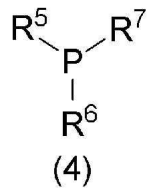
R^3 은, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,

R^2 및 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

R^4 는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아틸기임)

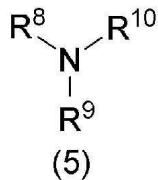
으로 표시되는 화합물의 제조 방법이며,

하기 식 (4):



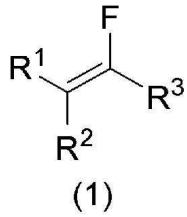
(식 중, R^5 , R^6 , 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 유기기이며, R^5 , R^6 , 및 R^7 중 임의의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨)

로 표시되는 화합물, 및 하기 식 (5):



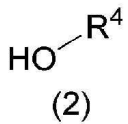
(식 중, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 유기기이며, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 중 임의의 2개 또는 3개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨)

로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 존재 하에서, 하기 식 (1):



(식 중, R¹, R², 및 R³은, 상기와 동일한 의미임)

로 표시되는 화합물을, 하기 식 (2):



(식 중, R⁴는, 상기와 동일한 의미임)

로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정 A를 포함하는, 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

R⁵, R⁶, 및 R⁷은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기이며,

R⁵, R⁶, 및 R⁷ 중 임의의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

R⁸, R⁹, 및 R¹⁰은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이며,

R⁸, R⁹, 및 R¹⁰ 중 임의의 2개 또는 3개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되는, 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

식 (4)로 표시되는 화합물, 및 식 (5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 사용량이, 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 0.1몰 이하인, 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

R¹ 및 R²가, 각각 독립적으로, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기인, 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

R¹ 및 R² 중, 한쪽이 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며, 다른 쪽이 불소 원자인, 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,
R³이 불소 원자인, 제조 방법.

청구항 7

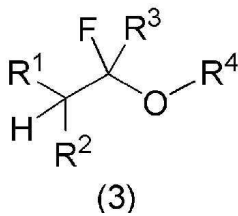
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,
공정 A가, Pd 촉매의 비존재 하, 또는 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0몰 초과 0.01몰 이하의 Pd 촉매의 존재 하에서 실시되는, 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,
공정 A가, 에테르계 용매, 술폭시드계 용매, 니트릴계 용매, 및 아마이드계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 용매의 존재 하에서 실시되는, 제조 방법.

청구항 9

하기 식 (3):



(식 중,

R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,

R³은, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,

R² 및 R³은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

R⁴는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기임)으로 표시되는 화합물, 및 물을 함유하는 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 플루오로에테르의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] α 위치 탄소가 불소화된 플루오로에테르(α-플루오로에테르)는, 냉매, 용제, 의약, 농약, 기능성 재료 등으로서 유용하다. α-플루오로에테르의 제조 방법은, 불소 함유 화합물을 에테르화하는 방법과, 탄화수소에테르를 불소화하는 방법으로 크게 구별된다. 전자의 방법은, 후자의 방법과 비교하여, 온화한 반응 조건을 채용할 수 있는 것, 특수한 장치가 불필요한 것, 불소 도입 위치의 제어가 용이한 것 등의 이점이 있다. 전자의 방법으로서, 예를 들어, 플루오로올레핀을 알코올과 반응시키는 방법을 들 수 있다. 당해 방법에는, 강염기를 사용하는 방법으로서, KOH 등을 사용하는 방법(예를 들어, 특허문헌 1), 강염기를 사용하지 않는 방법으로서, Pd 촉

매를 사용하는 방법 2(예를 들어, 특허문헌 2), 이온성 액체를 사용하는 방법(예를 들어, 특허문헌 3)이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 미국 특허 제3557294호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 제4009724호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2006-256967호 공보

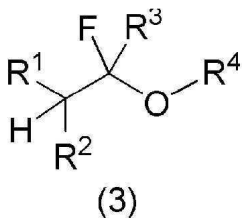
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 방법 1은, 안전성 및 환경 부하 등의 점에서 개선의 여지가 있다. 방법 2는, 고비용이며 지속이 곤란한, 희소 금속 Pd를 사용할 필요가 있다. 방법 3은, 공업 스케일로 취급되기 어려운, 고가의 이온성 액체를 사용할 필요가 있다.
- [0005] 본 개시는, 소정의 포스핀 및/또는 아민을 사용하는, α-플루오로에테르의 제조 방법을 제공하는 것을 주된 과제로 한다.

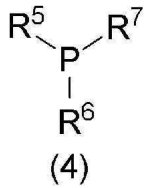
과제의 해결 수단

- [0006] 본 개시는, 다음의 양태를 포함한다.
- [0007] [항 1]
- [0008] 하기 식 (3):



- [0009]
- [0010] (식 중,
- [0011] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,
- [0012] R³은, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,
- [0013] R² 및 R³은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,
- [0014] R⁴는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기임)
- [0015] 으로 표시되는 화합물의 제조 방법이며,

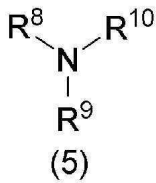
[0016] 하기 식 (4):



[0017]

[0018] (식 중, R^5 , R^6 , 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 유기기이며, R^5 , R^6 , 및 R^7 중 임의의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨)

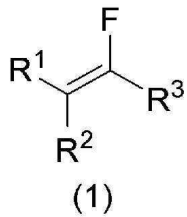
[0019] 로 표시되는 화합물, 및 하기 식 (5):



[0020]

[0021] (식 중, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 유기기이며, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 중 임의의 2개 또는 3개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨)

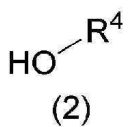
[0022] 로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 존재 하에서, 하기 식 (1):



[0023]

[0024] (식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 은, 상기와 동일한 의미임)

[0025] 로 표시되는 화합물을, 하기 식 (2):



[0026]

[0027] (식 중, R^4 는, 상기와 동일한 의미임)

[0028] 로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정 A를 포함하는, 제조 방법.

[0029] [항 2]

[0030] R^5 , R^6 , 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기이며,

[0031] R^5 , R^6 , 및 R^7 중 임의의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

[0032] R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이며,

- [0033] R^8 , R^9 , 및 R^{10} 중 임의의 2개 또는 3개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되는, 항 1에 기재된 제조 방법.
- [0034] [항 3]
- [0035] 식 (4)로 표시되는 화합물, 및 식 (5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 사용량이, 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 0.1몰 이하인, 항 1 또는 2에 기재된 제조 방법.
- [0036] [항 4]
- [0037] R^1 및 R^2 가, 각각 독립적으로, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기인, 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0038] [항 5]
- [0039] R^1 및 R^2 중, 한쪽이 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며, 다른 쪽이 불소 원자인, 항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0040] [항 6]
- [0041] R^3 이 불소 원자인, 항 1 내지 5 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0042] [항 7]
- [0043] 공정 A가, Pd 촉매의 비존재 하, 또는 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0몰 초과 0.01몰 이하의 Pd 촉매의 존재 하에서 실시되는, 항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0044] [항 8]
- [0045] 공정 A가, 에테르계 용매, 술폭시드계 용매, 니트릴계 용매, 및 아미드계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 용매의 존재 하에서 실시되는, 항 1 내지 7 중 어느 한 항에 기재된 제조 방법.
- [0046] [항 9]
- [0047] 하기 식 (3):
- $$\begin{array}{c}
 \text{F} \quad \text{R}^3 \\
 | \quad | \\
 \text{C} - \text{C} \\
 | \quad | \quad | \\
 \text{R}^1 \quad \text{H} \quad \text{R}^2 \quad \text{O} - \text{R}^4
 \end{array}$$
- [0048] (3)
- [0049] (식 중,
- [0050] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,
- [0051] R^3 은, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,
- [0052] R^2 및 R^3 은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,
- [0053] R^4 는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기임)
- [0054] 으로 표시되는 화합물, 및 물을 함유하는 조성물.

발명의 효과

- [0055] 본 개시에 의하면, 예를 들어 소정의 포스핀 및/또는 아민을 사용하는, α -플루오로에테르의 제조 방법이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 본 개시의 상기 개요는, 본 개시의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 실장을 기술하는 것을 의도하는 것은 아니다. 본 개시의 후기 설명은, 실례의 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.
- [0057] 본 개시의 몇 개의 개소에서는, 예시를 통해 가이드선스가 제공되고, 및 이 예시는, 다양한 조합에 있어서 사용할 수 있다. 각각의 경우에 있어서, 예시의 균은, 비배타적인, 및 대표적인 균으로서 기능할 수 있다.
- [0058] 본 명세서에서 인용한 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 그대로 인용에 의해 본 명세서에 포함된다.
- [0059] 1. 용어
- [0060] 본 명세서 중의 기호 및 약호는, 특별히 한정지 않는 한, 본 명세서의 문맥에 따라서, 본 개시가 속하는 기술분야에 있어서 통상 사용되는 의미로 이해할 수 있다.
- [0061] 본 명세서 중, 「함유한다」는, 「로 본질적으로 이루어진다」 및 「로 이루어진다」를 포함하는 것을 의도하여 사용된다.
- [0062] 특별히 한정되지 않는 한, 본 명세서 중에 기재되어 있는 공정, 처리, 또는 조작은, 실온에서 실시될 수 있다. 본 명세서 중, 실온은, 10 내지 40℃의 범위 내의 온도를 의미할 수 있다.
- [0063] 본 명세서 중, 「C_{n-m}」(여기서, n 및 m은, 각각, 양의 정수이며, n<m임)은, 탄소수가 n 이상 또한 m 이하인 것을 나타낸다.
- [0064] 본 명세서 중, 「할로젠 원자」의 예는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 및 요오드 원자를 포함한다.
- [0065] 본 명세서 중, 「유기기」란, 1개 이상의 탄소 원자를 함유하는 기를 의미한다.
- [0066] 당해 「유기기」의 예는,
- [0067] 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기,
- [0068] 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 비방향족 복소환기,
- [0069] 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 헤테로아릴기,
- [0070] 시아노기,
- [0071] 알데히드기,
- [0072] 카르복실기,
- [0073] R^fO-,
- [0074] R^fCO-,
- [0075] R^fCOO-,
- [0076] R^fSO₂-,
- [0077] R^fOCO-, 및
- [0078] R^fOSO₂-
- [0079] (이들 식 중, R^f은, 독립적으로,
- [0080] 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기,
- [0081] 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 비방향족 복소환기, 또는
- [0082] 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 헤테로아릴기임)
- [0083] 를 포함할 수 있다.

- [0084] 본 명세서 중, 「탄화수소기」는, 포화 탄화수소기여도 불포화 탄화수소기여도 된다. 「탄화수소기」의 예는, 알킬기, 알케닐기, 알키닐기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 시클로알카디에닐기, 아릴기, 및 이들 2 이상의 조합(예: 아르알킬기)을 포함한다.
- [0085] 본 명세서 중, 「알킬기」의 예는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 C₁₋₁₂ 알킬기를 포함하고, 및 그 구체예는, 메틸기, 에틸기, 프로필기(예: n-프로필기, 이소프로필기), 부틸기(예: n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기), 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 노닐기, 및 데실기를 포함한다.
- [0086] 본 명세서 중, 「알케닐기」의 예는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 C₂₋₂₀ 알케닐기를 포함하고, 및 그 구체예는, 비닐기, 1-프로펜-1-일기, 2-프로펜-1-일기, 이소프로페닐기, 2-부텐-1-일기, 4-펜텐-1-일기, 및 5-헥센-1-일기를 포함한다.
- [0087] 본 명세서 중, 「알키닐기」의 예는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 C₂₋₂₀ 알키닐기를 포함하고, 및 그 구체예는, 에티닐기, 1-프로핀-1-일기, 2-프로핀-1-일기, 4-펜틴-1-일기, 및 5-헥신-1-일기를 포함한다.
- [0088] 본 명세서 중, 「시클로알킬기」의 예는, C₃₋₁₀ 시클로알킬기를 포함하고, 및 그 구체예는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 및 시클로헵틸기를 포함한다.
- [0089] 본 명세서 중, 「시클로알케닐기」의 예는, C₃₋₁₀ 시클로알케닐기를 포함하고, 및 그 구체예는, 시클로프로페닐기, 시클로부테닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 및 시클로헵테닐기를 포함한다.
- [0090] 본 명세서 중, 「시클로알카디에닐기」의 예는, C₄₋₁₀ 시클로알카디에닐기를 포함하고, 및 그 구체예는, 시클로부타디에닐기, 시클로펜타디에닐기, 시클로헥사디에닐기, 및 시클로헵타디에닐기를 포함한다.
- [0091] 본 명세서 중, 「아릴기」는, 단환성 또는 다환성(예: 2환성, 3환성, 4환성)일 수 있다. 「아릴기」의 예는, C₆₋₁₄ 아릴기를 포함하고, 및 그 구체예는, 페닐기, 1-나프틸기, 2-나프틸기, 2-비페닐기, 3-비페닐기, 4-비페닐기, 및 2-안트릴기를 포함한다.
- [0092] 본 명세서 중, 「헤테로아릴기」는, 단환성 방향족 복소환기(예: 5 또는 6원의 단환성 방향족 복소환기), 및 방향족 축합 복소환기(예: 5 내지 18원의 방향족 축합 복소환기)를 포함한다.
- [0093] 본 명세서 중, 「5 또는 6원의 단환성 방향족 복소환기」의 예는, 피롤릴(예: 1-피롤릴, 2-피롤릴, 3-피롤릴), 푸릴(예: 2-푸릴, 3-푸릴), 티에닐(예: 2-티에닐, 3-티에닐), 피라졸릴(예: 1-피라졸릴, 3-피라졸릴, 4-피라졸릴), 이미다졸릴(예: 1-이미다졸릴, 2-이미다졸릴, 4-이미다졸릴), 이소옥사졸릴(예: 3-이소옥사졸릴, 4-이소옥사졸릴, 5-이소옥사졸릴), 옥사졸릴(예: 2-옥사졸릴, 4-옥사졸릴, 5-옥사졸릴), 이소티아졸릴(예: 3-이소티아졸릴, 4-이소티아졸릴, 5-이소티아졸릴), 티아졸릴(예: 2-티아졸릴, 4-티아졸릴, 5-티아졸릴), 트리아졸릴(예: 1,2,3-트리아졸-4-일, 1,2,4-트리아졸-3-일), 옥사디아졸릴(예: 1,2,4-옥사디아졸-3-일, 1,2,4-옥사디아졸-5-일), 티아디아졸릴(예: 1,2,4-티아디아졸-3-일, 1,2,4-티아디아졸-5-일), 테트라졸릴, 피리딜(예: 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜), 피리다지닐(예: 3-피리다지닐, 4-피리다지닐), 피리미디닐(예: 2-피리미디닐, 4-피리미디닐, 5-피리미디닐), 및 피라지닐 등을 포함한다.
- [0094] 본 명세서 중, 「5 내지 18원의 방향족 축합 복소환기」의 예는, 이소인돌릴(예: 1-이소인돌릴, 2-이소인돌릴, 3-이소인돌릴, 4-이소인돌릴, 5-이소인돌릴, 6-이소인돌릴, 7-이소인돌릴), 인돌릴(예: 1-인돌릴, 2-인돌릴, 3-인돌릴, 4-인돌릴, 5-인돌릴, 6-인돌릴, 7-인돌릴), 벤조[b]푸라닐(예: 2-벤조[b]푸라닐, 3-벤조[b]푸라닐, 4-벤조[b]푸라닐, 5-벤조[b]푸라닐, 6-벤조[b]푸라닐, 7-벤조[b]푸라닐), 벤조[c]푸라닐(예: 1-벤조[c]푸라닐, 4-벤조[c]푸라닐, 5-벤조[c]푸라닐), 벤조[b]티에닐(예: 2-벤조[b]티에닐, 3-벤조[b]티에닐, 4-벤조[b]티에닐, 5-벤조[b]티에닐, 6-벤조[b]티에닐, 7-벤조[b]티에닐), 벤조[c]티에닐(예: 1-벤조[c]티에닐, 4-벤조[c]티에닐, 5-벤조[c]티에닐), 인다졸릴(예: 1-인다졸릴, 2-인다졸릴, 3-인다졸릴, 4-인다졸릴, 5-인다졸릴, 6-인다졸릴, 7-인다졸릴), 벤조이미다졸릴(예: 1-벤조이미다졸릴, 2-벤조이미다졸릴, 4-벤조이미다졸릴, 5-벤조이미다졸릴), 1,2-벤조이소옥사졸릴(예: 1,2-벤조이소옥사졸-3-일, 1,2-벤조이소옥사졸-4-일, 1,2-벤조이소옥사졸-5-일, 1,2-벤조이소옥사졸-6-일, 1,2-벤조이소옥사졸-7-일), 벤조옥사졸릴(예: 2-벤조옥사졸릴, 4-벤조옥사졸릴, 5-벤조옥사졸릴, 6-벤조옥사졸릴, 7-벤조옥사졸릴), 1,2-벤조이소티아졸릴(예: 1,2-벤조이소티아졸-3-일, 1,2-벤조이소티아졸-4-일, 1,2-벤조이소티아졸-5-일, 1,2-벤조이소티아졸-6-일, 1,2-벤조이소티아졸-7-일), 벤조티아졸릴(예: 2-벤조티아졸릴, 4-벤조티아졸릴, 5-벤조티아졸릴, 6-벤조티아졸릴, 7-벤조티아졸릴), 이소퀴놀릴(예: 1-이소퀴놀릴, 3-이소퀴놀릴, 4-이소퀴놀릴, 5-이소퀴놀릴), 퀴놀릴(예: 2-퀴놀릴, 3-퀴놀릴, 4-퀴놀

릴, 5-퀴놀릴, 8-퀴놀릴), 신놀리닐(예: 3-신놀리닐, 4-신놀리닐, 5-신놀리닐, 6-신놀리닐, 7-신놀리닐, 8-신놀리닐), 프탈라지닐(예: 1-프탈라지닐, 4-프탈라지닐, 5-프탈라지닐, 6-프탈라지닐, 7-프탈라지닐, 8-프탈라지닐), 퀴나졸리닐(예: 2-퀴나졸리닐, 4-퀴나졸리닐, 5-퀴나졸리닐, 6-퀴나졸리닐, 7-퀴나졸리닐, 8-퀴나졸리닐), 퀴녹살리닐(예: 2-퀴녹살리닐, 3-퀴녹살리닐, 5-퀴녹살리닐, 6-퀴녹살리닐, 7-퀴녹살리닐, 8-퀴녹살리닐), 피라졸로[1,5-a]피리딘(예: 피라졸로[1,5-a]피리딘-2-일, 피라졸로[1,5-a]피리딘-3-일, 피라졸로[1,5-a]피리딘-4-일, 피라졸로[1,5-a]피리딘-5-일, 피라졸로[1,5-a]피리딘-6-일, 피라졸로[1,5-a]피리딘-7-일), 이미다조[1,2-a]피리딘(예: 이미다조[1,2-a]피리딘-2-일, 이미다조[1,2-a]피리딘-3-일, 이미다조[1,2-a]피리딘-5-일, 이미다조[1,2-a]피리딘-6-일, 이미다조[1,2-a]피리딘-7-일, 및 이미다조[1,2-a]피리딘-8-일) 등을 포함한다.

[0095] 본 명세서 중, 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기」에 있어서, 탄화수소기에 존재할 수 있는 -CH₂-는, -O-, -S-, 또는 -NH-로 치환되어 있어도 된다. 당해 탄화수소기로 치환할 수 있는 치환기의 예는, 할로젠 원자, 히드록시기, 머캡토기, 아미노기, 니트로기, 및 시아노기를 포함한다. 당해 탄화수소기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는, 1개로부터 치환 가능한 최대수까지의 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들어 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개일 수 있다. 치환기의 수가 2개 이상인 경우, 각 치환기는, 서로 동일해도 다르게 되어 있어도 된다.

[0096] 본 명세서 중, 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기」에 있어서, 치환기의 예는, 할로젠 원자, 히드록시기, R^AO-(식 중, R^A는 알킬기 또는 아릴기임), (R^B)₂N-(식 중, 각 R^B는, 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 또는 아릴기임), (R^C)₂P-(식 중, 각 R^C는, 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 또는 아릴기임), 및 이들 2 이상의 조합(예: 할로알콕시기)을 포함한다. 당해 알킬기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는, 1개로부터 치환 가능한 최대수까지의 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들어 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개일 수 있다. 치환기의 수가 2개 이상인 경우, 각 치환기는, 서로 동일해도 다르게 되어 있어도 된다.

[0097] 상기 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기」의 예는, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알킬기를 포함한다. 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기를 「플루오로알킬기」로 표기하는 경우가 있다. 「플루오로알킬기」는, 퍼플루오로알킬기여도 비퍼플루오로알킬기여도 된다. 「플루오로알킬기」의 예는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 C₁₋₁₂ 알킬기를 포함하고, 및 그 구체예는, 트리플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기(예: 퍼플루오로n-프로필기, 퍼플루오로이소프로필기), 퍼플루오로부틸기, 퍼플루오로펜틸기, 퍼플루오로헥실기 등의, 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 C₁₋₁₂ 알킬기를 포함한다. 당해 알킬기는, 1개 이상의, 불소 원자 이외의 치환기(예: 플루오로알콕시기)를 갖는 것, 예를 들어 CF₃-O-CF₂-, CF₃-O-CF(CF₃)-, CF₃-O-CH₂-CH₂-, CF₃-O-CH(CF₃)-CH₂-, CF₃-O-CF₂-CF₂-, CF₃-CF₂-O-CF₂-, CF₃-CF₂-O-CF₂-CF₂-, CF₃-O-CF₂-O-CF₂-, CF₃-CF₂-O-CH₂-CF₂-, CF₃-CF₂-O-CF₂-CF₂-, CF₃-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-, CF₃-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-, 및 CF₃-CF₂-O-[CF(CF₃)-CF₂-O]₂-CF(CF₃)-CF₂- 등을 포함한다.

[0098] 본 명세서 중, 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기」에 있어서, 치환기의 예는, 할로젠 원자, 히드록시기, 알킬기, R^AO-(식 중, R^A는 알킬기 또는 아릴기임), (R^B)₂N-(식 중, 각 R^B는, 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 또는 아릴기임), (R^C)₂P-(식 중, 각 R^C는, 독립적으로, 수소 원자, 알킬기, 또는 아릴기임), 및 이들 2 이상의 조합(예: 할로알킬기)을 포함한다. 당해 아릴기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는, 1개로부터 치환 가능한 최대수까지의 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들어 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개일 수 있다. 치환기의 수가 2개 이상인 경우, 각 치환기는, 서로 동일해도 다르게 되어 있어도 된다.

[0099] 본 명세서 중, 「알콕시기」의 예는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 C₁₋₁₂ 알콕시기를 포함하고, 및 그 구체예는, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기(예: n-프로폭시기, 이소프로폭시기), 부톡시기, 펜틸옥시기, 및 헥실옥시기를 포함한다.

[0100] 본 명세서 중, 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기」에 있어서, 치환기의 예는, 할로젠 원자, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 및 이들 2 이상의 조합(예: 할로알킬기, 할로알콕시기)을 포함한다. 당해 알콕시기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는, 1개로부터 치환 가능한 최대수까지의 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들어 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개일 수 있다. 치환기의 수가 2개 이상인 경우, 각 치환기는, 서로 동일해도

다르게 되어 있어도 된다.

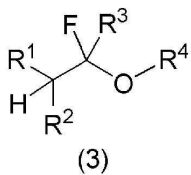
[0101] 상기 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기」의 예는, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 알콕시기를 포함한다. 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기를 「플루오로알콕시기」로 표기하는 경우가 있다. 「플루오로알콕시기」는, 퍼플루오로알콕시기여도 비퍼플루오로알콕시기여도 된다. 「플루오로알콕시기」의 예는, 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 C₁₋₁₂ 알콕시기를 포함하고, 및 그 구체예는, 퍼플루오로메톡시기, 퍼플루오로에톡시기, 퍼플루오로프로폭시기(예: 퍼플루오로n-프로폭시기, 퍼플루오로이소프로폭시기), 퍼플루오로부톡시기, 퍼플루오로펜틸옥시기, 및 퍼플루오로헥실옥시기 등의, 직쇄상 또는 분지쇄상의 플루오로 C₁₋₁₂ 알콕시기를 포함한다. 당해 알콕시기는, 1개 이상의, 불소 원자 이외의 치환기(예: 플루오로알콕시기)를 갖는 것, 예를 들어 CF₃-O-CF₂-O-, CF₃-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-, CF₃-O-CH₂-CF₂-CF₂-O-, CF₃-CF₂-O-CF₂-CF₂-O-, CF₃-CF₂-CF₂-O-CH₂-CF₂-CF₂-O-, CF₃-CF₂-CF₂-O-CF₂-CF₂-CF₂-O-, CF₃-CF₂-CF₂-O-CF(CF₃)-CF₂-O-, CF₃-CF₂-CF₂-O-[CF(CF₃)-CF₂-O]₂-, 및 CF₃-CF₂-CF₂-O-[CF(CF₃)-CF₂-O]₃- 등을 포함한다.

[0102] 본 명세서 중, 「아릴옥시기」의 예는, C₆₋₁₂ 아릴옥시기를 포함하고, 및 그 구체예는, 페녹시기 및 나프톡시기 등을 포함한다.

[0103] 본 명세서 중, 「1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기」에 있어서, 치환기의 예는, 할로젠 원자, 히드록시기, 알킬기, 알콕시기, 및 이들 2 이상의 조합(예: 할로알킬기, 할로알콕시기)을 포함한다. 당해 아릴옥시기가 치환기를 갖는 경우, 치환기의 수는, 1개로부터 치환 가능한 최대수까지의 범위에서 선택할 수 있고, 예를 들어 1개, 2개, 3개, 4개, 또는 5개일 수 있다. 치환기의 수가 2개 이상인 경우, 각 치환기는, 서로 동일해도 다르게 되어 있어도 된다.

[0104] 2. α-플루오로에테르의 제조 방법

[0105] 본 개시의 일 실시 형태에 있어서, 하기 식 (3):



[0106]

[0107] (식 중,

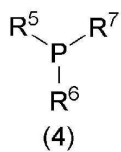
[0108] R¹ 및 R²는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 할로젠 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,

[0109] R³은, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며,

[0110] R² 및 R³은 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 되고,

[0111] R⁴는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기임)

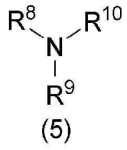
[0112] 으로 표시되는 화합물의 제조 방법은, 하기 식 (4):



[0113]

[0114] (식 중, R⁵, R⁶, 및 R⁷은, 각각 독립적으로, 유기기이며, R⁵, R⁶, 및 R⁷ 중 임의의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨)

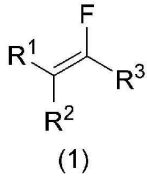
[0115] 로 표시되는 화합물, 및 하기 식 (5):



[0116]

[0117] (식 중, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 유기기이며, R^8 , R^9 , 및 R^{10} 중 임의의 2개는 서로 결합하여 환을 형성하고 있어도 됨)

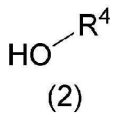
[0118] 로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 존재 하에서, 하기 식 (1):



[0119]

[0120] (식 중, R^1 , R^2 , 및 R^3 은, 상기와 동일한 의미임)

[0121] 로 표시되는 화합물을, 하기 식 (2):



[0122]

[0123] (식 중, R^4 는, 상기와 동일한 의미임)

[0124] 로 표시되는 화합물과 반응시키는 공정 A를 포함한다.

[0125] [식 (1)로 표시되는 화합물]

[0126] R^1 및 R^2 는, 각각 독립적으로, 할로겐 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기인 것이 바람직하고, 불소 원자, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기인 것이 보다 바람직하고, 불소 원자, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기인 것이 더욱 바람직하다.

[0127] R^1 및 R^2 의 양쪽이 할로겐 원자(예를 들어, 한쪽이 염소 원자 또는 브롬 원자, 다른 쪽이 불소 원자)여도 되고, R^1 및 R^2 의 양쪽이, 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기여도 되지만, R^1 및 R^2 중, 한쪽이 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기이며, 다른 쪽이 불소 원자인 것이 바람직하다. 특히, R^1 및 R^2 중, 한쪽이 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기이며, 다른 쪽이 불소 원자인 것이 바람직하다.

[0128] R^1 또는 R^2 가 「1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기」인 경우, 트리플루오로메틸기, 퍼플루오로에틸기, 퍼플루오로프로필기, 퍼플루오로부틸기 등의 플루오로 C_{1-10} 알킬기, 또는, CF_3-O-CF_2- , $CF_3-O-(CF_2)_2-$ 등의 (플루오로 C_{1-4} 알콕시)플루오로 C_{1-4} 알킬기가 바람직하다. R^1 또는 R^2 가 「1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알콕시기」인 경우, 트리플루오로메톡시기, 퍼플루오로에톡시기, 퍼플루오로프로폭시기, 퍼플루오로부톡시기 등의 플루오로 C_{1-10} 알콕시기, 또는, CF_3-O-CF_2-O- , $CF_3-O-(CF_2)_2-O-$ 등의 (플루오로 C_{1-4} 알콕시)플루오로 C_{1-4} 알콕시기가 바람직하다.

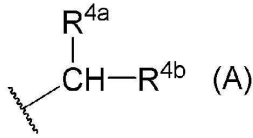
[0129] R^3 은, 바람직하게는 불소 원자, 또는 1개 이상의 불소 원자로 치환되어 있는 알킬기이며, 보다 바람직하게는 불

소 원자, 플루오로 C₁₋₁₀ 알킬기, 또는 (플루오로 C₁₋₄ 알콕시)플루오로 C₁₋₄ 알킬기이며, 더욱 바람직하게는 불소 원자이다.

[0130] R² 및 R³이 서로 결합하여 환을 형성하는 경우, 당해 환으로서는, 예를 들어 시클로부텐, 시클로펜텐, 시클로헥센, 시클로헵텐, 시클로옥텐 등을 들 수 있다. 당해 환은, 1개 이상의 치환기(예: 불소 원자 등의 할로겐 원자)를 갖고 있어도 된다.

[0131] [식 (2)로 표시되는 화합물]

[0132] R⁴의 적합한 일례로서는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기를 들 수 있고, 하기 식 (A):



[0133]

[0134] (식 중, R^{4a} 및 R^{4b}는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이며, 파선은 히드록시기와의 결합점을 나타냄)

[0135] 로 표시되는 기인 것이 보다 바람직하다.

[0136] 식 (A)로 표시되는 기는, 하기 (A-1) 내지 (A-5) 중 어느 것이어도 된다:

[0137] (A-1) R^{4a} 및 R^{4b}의 양쪽이 수소 원자이고,

[0138] (A-2) R^{4a}가 수소 원자이며, R^{4b}가 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이고,

[0139] (A-3) R^{4a} 및 R^{4b}의 양쪽이, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기이고,

[0140] (A-4) R^{4a}가 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기이며, R^{4b}가 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이고,

[0141] (A-5) R^{4a} 및 R^{4b}의 양쪽이, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기이다.

[0142] R^{4a} 및/또는 R^{4b}가 알킬기인 경우, 당해 알킬기는, 예를 들어 C₁₋₁₀ 알킬기여도 되고, 할로겐 원자(예: 불소 원자), R^AO-, (R^B)₂N-, (R^C)₂P-, 아릴기(예: 페닐기 등의 C₆₋₁₂ 아릴기), 및 이들 2 이상의 조합에서 선택되는 1개 이상(예: 1개, 2개, 3개, 4개, 5개)의 치환기로 치환되어 있어도 된다. R^{4a} 및/또는 R^{4b}가 아릴기인 경우, 당해 아릴기는, 예를 들어 페닐기 등의 C₆₋₁₂ 알킬기여도 되고, 할로겐 원자, 알킬기(예: C₁₋₁₀ 알킬기), R^AO-, (R^B)₂N-, (R^C)₂P-, 및 이들 2 이상의 조합에서 선택되는 1개 이상(예: 1개, 2개, 3개, 4개, 5개)의 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0143] R⁴의 적합한 다른 예로서는, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기를 들 수 있고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C₆₋₁₂ 아릴기인 것이 보다 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기인 것이 더욱 바람직하다. 당해 아릴기는, 예를 들어 할로겐 원자, 알킬기(예: C₁₋₁₀ 알킬기), R^AO-, (R^B)₂N-, (R^C)₂P-, 및 이들 2 이상의 조합에서 선택되는 1개 이상(예: 1개, 2개, 3개, 4개, 5개)의 치환기로 치환되어 있어도 된다.

[0144] 식 (2)로 표시되는 화합물의 사용량은, 특별히 제한되지는 않지만, 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 예를 들어 0.1몰 이상, 0.2몰 이상, 0.3몰 이상, 0.4몰 이상, 또는 0.5몰 이상이어도 되고, 5몰 이하, 4몰 이하, 3몰 이하, 2몰 이하, 1.5몰 이하, 또는 1몰 이하여도 되고, 대략 등몰, 예를 들어 0.5 내지 1.5몰의 범위 내여도 된다.

- [0145] [식 (4)로 표시되는 화합물]
- [0146] R^5 , R^6 , 및 R^7 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 헤테로아릴기(예: 푸릴기, 티에닐기), 또는 R^X-O- (식 중, R^X 는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기임)인 것이 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기, 또는 R^X-O- 인 것이 보다 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기인 것이 더욱 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알콕시기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴옥시기인 것이 더욱 보다 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{1-6} 알킬기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{6-12} 아릴기(예: 페닐기, 톨릴기, 비페닐기), 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{1-6} 알콕시기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{6-12} 아릴옥시기(예: 페녹시기)인 것이 특히 바람직하다. 상기 치환기의 적합한 예는, 할로겐 원자, $R^A O-$, 및 $(R^C)_2 P-$ 를 포함하고, 더욱 적합한 예는, 메톡시기 등의 C_{1-4} 알콕시기, 및 디페닐포스피노기 등의 diC_{6-12} 아릴포스피노기를 포함한다.
- [0147] R^5 , R^6 , 및 R^7 중 임의의 2개가 서로 결합하여 환을 형성하는 경우, 당해 환으로서는, 예를 들어 포스페탄, 포스폴란, 포스포리난, 포스페판 등을 들 수 있다.
- [0148] 식 (4)로 표시되는 화합물은, 전이 금속(예: Pd)에 배위 가능한 포스핀 배위자여도 되지만, 본 개시의 제조 방법은, 전이 금속이 존재하지 않거나 또는 실질적으로 존재하지 않는 조건에서 적합하게 실시할 수 있다.
- [0149] 식 (4)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들어 트리-*n*-부틸포스핀, 트리-*t*-부틸포스핀, 디-*t*-부틸페닐포스핀, 메틸디페닐포스핀, 에틸디페닐포스핀, 이소프로필디페닐포스핀, 2-(디-*t*-부틸포스피노)비페닐, 비스(디페닐포스피노)메탄, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 1,4-비스(디페닐포스피노)부탄, 1,5-비스(디페닐포스피노)펜탄, 1,6-비스(디페닐포스피노)헥산, 트리스(클로헥실포스핀), 디시클로헥실페닐포스핀, 디시클로헥실(2',4',6'-트리이소프로필-[1,1'-비페닐]-2-일)포스핀(XPhos), 트리페닐포스핀, 4-(디메틸아미노)페닐디페닐포스핀, 트리톨릴포스핀, 트리스(4-플루오로페닐)포스핀, 트리스[3,5-비스(트리플루오로메틸)페닐]포스핀, 트리스(4-메톡시페닐)포스핀, 트리스(2,6-디메톡시페닐)포스핀, 2-(디페닐포스피노)비페닐, 2-디페닐포스피노-2'-메톡시-1,1'-비나프틸, 2,2'-비스(디페닐포스피노)-1,1'-비나프틸, 비스[2-(디페닐포스피노)페닐]에테르, 트리(2-푸릴)포스핀, 트리(2-티에닐)포스핀, 트리페닐포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리아이소프로필포스파이트 등을 들 수 있다.
- [0150] [식 (5)로 표시되는 화합물]
- [0151] R^8 , R^9 , 및 R^{10} 은, 각각 독립적으로, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 헤테로아릴기(예: 피리딜기)인 것이 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 탄화수소기인 것이 보다 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 시클로알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기인 것이 더욱 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 아릴기인 것이 더욱 보다 바람직하고, 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{1-6} 알킬기, 또는 1개 이상의 치환기를 갖고 있어도 되는 C_{6-12} 아릴기(예: 페닐기)인 것이 특히 바람직하다. 상기 치환기의 적합한 예는, $R^A O-$, $(R^B)_2 N-$, 및 $(R^C)_2 P-$ 를 포함하고, 더욱 적합한 예는, 메톡시기 등의 C_{1-4} 알콕시기, 디메틸아미노 등의 diC_{1-4} 알킬아미노기, 및 디페닐포스피노기 등의 diC_{6-12} 아릴포스피노기를 포함한다.
- [0152] R^8 , R^9 , 및 R^{10} 중 임의의 2개 또는 3개가 서로 결합하여 환을 형성하는 경우, 당해 환으로서는, 예를 들어 피리딘, 이미다졸, 모르폴린, 디아자비시클로노넨, 디아자비시클로운데센 등을 들 수 있다.
- [0153] 식 (5)로 표시되는 화합물은, 전이 금속(예: Pd)에 배위 가능한 아민 배위자여도 되지만, 본 개시의 제조 방법은, 전이 금속이 존재하지 않거나 또는 실질적으로 존재하지 않는 조건에서 실시할 수 있다.

- [0154] 식 (5)로 표시되는 화합물로서는, 예를 들어 트리에틸아민, 디이소프로필에틸아민, 트리-n-프로필아민, 트리아이소프로필아민, 피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 1-메틸이미다졸, N,N,N-테트라메틸-1,3-디아미노프로판, N,N,N-테트라에틸에틸렌디아민, N,N,N-테트라메틸-1,4-디아미노부탄, 1-(디페닐포스포노)-N,N-디메틸-2-프로판아민, 디아자비시클로노넨, 디아자비시클로운데센 등을 들 수 있다.
- [0155] 식 (4)로 표시되는 화합물 및 식 (5)로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 사용량은, 특별히 제한되지는 않지만, 촉매량인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 당해 사용량은, 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 0.5몰 이하인 것이 바람직하고, 0.4몰 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.3몰 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.2몰 이하인 것이 더욱 보다 바람직하고, 0.1몰 이하인 것이 특히 바람직하다. 당해 사용량은, 예를 들어 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여, 0.0001몰 이상, 0.0005몰 이상, 또는 0.001몰 이상이어도 되고, 0.0001 내지 0.5몰의 범위 내, 0.0005 내지 0.2몰의 범위 내, 또는 0.001 내지 0.1몰의 범위 내여도 된다.
- [0156] [용매]
- [0157] 공정 A는, 용매의 존재 하에서 실시하는 것이 바람직하다. 당해 용매로서는, 예를 들어 탄화수소계 용매, 할로젠계 용매, 에테르계 용매, 니트릴계 용매, 아미드계 용매, 케톤계 용매, 술폰계 용매 등을 들 수 있다.
- [0158] 탄화수소계 용매로서는, 예를 들어 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족 탄화수소계 용매, 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매를 들 수 있다.
- [0159] 할로젠계 용매로서는, 예를 들어 디클로로메탄, 디클로로에탄, 클로로포름, 클로로벤젠 등을 들 수 있다.
- [0160] 에테르계 용매로서는, 예를 들어 디에틸에테르, 디이소프로필에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르(DME), 디에틸렌글리콜디메틸에테르(디글라임), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(트리글라임), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(테트라글라임), 1,4-디옥산, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.
- [0161] 니트릴계 용매로서는, 예를 들어 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 벤조니트릴 등을 들 수 있다.
- [0162] 아미드계 용매로서는, 예를 들어 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0163] 케톤계 용매로서는, 예를 들어 아세톤, 메틸에틸케톤 등을 들 수 있다.
- [0164] 술폰계 용매로서는, 예를 들어 디메틸술폰 등을 들 수 있다.
- [0165] 이들 용매 중, 에테르계 용매, 술폰계 용매, 니트릴계 용매, 및 아미드계 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종이 바람직하다.
- [0166] 당해 용매의 사용량은, 특별히 제한되지는 않지만, 식 (2)로 표시되는 화합물 1mmol에 대하여, 예를 들어 0.1mL 이상, 0.15mL 이상, 0.2mL 이상, 0.25mL 이상, 0.5mL 이상, 1mL 이상, 또는 1.5mL 이상이어도 되고, 5mL 이하, 3mL 이하, 2.5mL 이하, 또는 2mL 이하여도 되고, 0.2mL 내지 3mL의 범위 내여도 된다.
- [0167] [전이 금속 촉매]
- [0168] 공정 A는, 전이 금속 촉매의 비존재 하, 또는 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0몰 초과 0.01몰 이하의 전이 금속 촉매의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다. 전이 금속 촉매로서는, 예를 들어 Pd 등을 들 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 공정 A는, Pd 촉매의 비존재 하, 또는 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0몰 초과 0.01몰 이하의 Pd 촉매의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0169] [무기 염기]
- [0170] 공정 A는, 무기 염기의 비존재 하, 또는 식 (2)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0몰 초과 2몰 이하의 무기 염기의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다. 무기 염기로서는, 예를 들어 KOH, NaOH 등의 알칼리 금속 수산화물, Ca(OH)₂ 등의 알칼리 토류 금속 수산화물 등을 들 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 공정 A는, 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토류 금속 수산화물의 비존재 하, 혹은 식 (2)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0몰 초과 2몰 이하의 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토류 금속 수산화물의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다.
- [0171] [이온성 액체]
- [0172] 공정 A는, 이온성 액체의 비존재 하, 또는 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0mL 초과 0.1mL 미만의 이온

성 액체의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다. 이온성 액체로서는, 예를 들어 1-에틸-3-메틸이미다졸륨헥사플루오로포스페이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨클로라이드 등의 이미다졸륨염, 피리디늄염 등을 들 수 있다. 일 실시 형태에 있어서, 공정 A는, 이미다졸륨염 또는 피리디늄염의 비존재 하, 혹은 식 (1)로 표시되는 화합물 1몰에 대하여 0mL 초과 0.1mL 미만의 이미다졸륨염 또는 피리디늄염의 존재 하에서 실시되는 것이 바람직하다.

[0173] [반응 온도 및 반응 시간]

[0174] 공정 A의 반응 온도 및 반응 시간은, 반응이 진행되는 한, 특별히 제한되지는 않는다. 반응 온도는, 예를 들어 0℃ 내지 60℃일 수 있다. 반응 시간은, 예를 들어 10분 내지 72시간의 범위 내, 바람직하게는 15분 내지 48시간의 범위 내이다.

[0175] 3. 조성물

[0176] 본 개시의 일 실시 형태에 관한 조성물은, 식 (3)으로 표시되는 화합물, 및 물을 함유한다. 식 (3)으로 표시되는 화합물의 함유량은, 특별히 제한되지는 않지만, 조성물 100질량부에 대하여, 예를 들어 60질량부 이상, 65질량부 이상, 70질량부 이상, 또는 73질량부 이상이어도 되고, 100질량부 미만, 99.99질량부 이하, 99.9질량부 이하, 99질량부 이하, 또는 95질량부 이하이어도 되고, 60 내지 95질량부의 범위 내여도 된다. 당해 함유량은, 예를 들어 ¹H-NMR, 가스 크로마토그래피(GC), 또는 가스 크로마토그래피-질량 분석(GC-MS)에 의해 측정할 수 있다.

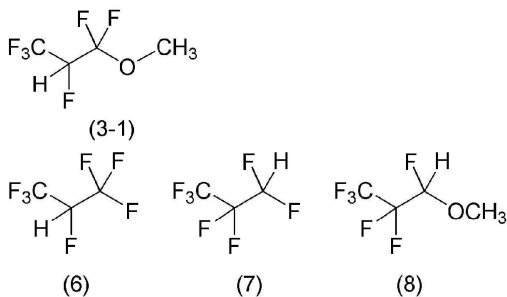
[0177] 물의 함유량은, 특별히 제한되지는 않지만, 조성물 100질량부 또는 식 (3)으로 표시되는 화합물 100질량부에 대하여, 예를 들어 0.3질량부 이하, 0.2질량부, 0.1질량부 이하, 0.05질량부 이하, 0.02질량부 이하, 0.01질량부 이하, 또는 0.001질량부 이하이어도 되고, 0질량부 초과, 0.0001질량부 이상, 0.0002질량부 이상, 또는 0.0003질량부 이상이어도 되고, 0.0003 내지 0.001질량부의 범위 내여도 된다. 당해 함유량은, 예를 들어 칼 피셔법에 의해 측정할 수 있다.

[0178] 조성물 A는, 또 다른 임의의 성분을 함유해도 된다. 다른 임의의 성분의 예는, 공정 A의 반응의 부생물을 포함할 수 있다.

[0179] 실시예

[0180] 이하, 실시예에 의해 본 개시의 일 실시 형태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이것에 한정되는 것은 아니다.

[0181] 질소 분위기 하에서, 30mL 용적의 내압 용기에 트리페닐포스핀 2.0mg, 메탄올 1.17g, 및 아세트니트릴 18mL를 첨가하였다. 당해 용기를 0℃에서 감압하고, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로펜 5g을 당해 용기에 첨가하여, 실온에서 19시간 교반하였다. 당해 용기에 내부 표준 물질의 헥사플루오로벤젠 200mg을 첨가하여, 19F NMR로 해석한바, 식 (3-1)에 나타내어지는 플루오로에테르가 89%의 수율로 생성되었다. 피플루오로헥산으로 추출 후, 용매를 증류 제거함으로써, 90%의 수율로 식 (3-1)을 얻었다. 가스 크로마토그래피에 의해 측정한바, 식 (6), (7), 및 (8)로 표시되는 화합물이 합계로 27질량% 포함되어 있었다. 칼 피셔로 측정된 수분값은, 6.6ppm이었다.



[0182]

[0183] 트리페닐포스핀 대신에 표 1에 나타내는 촉매를 사용하여 마찬가지로 조작하여, 실온에서 19시간 교반함으로써, 표 1의 수율로 식 (3-1)의 플루오로에테르가 생성되었다.

표 1

촉매	촉매량(메탄올에 대한 등량)	화합물 (3-1)의 수율
nBu ₃ P	0.0005	95%
Cy ₃ P	0.0005	93%
tBu ₃ P	0.0005	93%
PEtPh ₂	0.0005	99%
(o-CH ₃ C ₆ H ₄) ₃ P	0.0003	61%
Ph ₂ P(CH ₂) ₄ PPh ₂	0.000075	97%
(EtO) ₃ P	0.01	87%
4-디메틸아미노피리딘	0.0005	95%

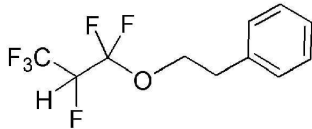
[0184]

[0185]

표 1 중, nBu는 노르말부틸, Cy는 시클로헥실, tBu는 tert-부틸, Et는 에틸, Ph는 페닐을 의미한다.

[0186]

트리페닐포스핀 43.7mg, 2-페닐에탄-1-올 2.24g, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로펜 2.5g, 및 아세트니트릴 9mL를 사용하여 마찬가지로 조작하여, 실온에서 17시간 교반함으로써 식 (3-2)의 플루오로에테르가 76%의 수율로 생성되었다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제 후, 80%의 수율로 식 (3-2)의 플루오로에테르를 얻었다. 칼 피서에 의해 측정된 수분값은, 3.9ppm이었다.

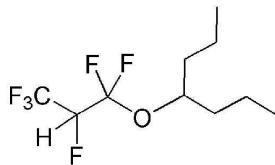


(3-2)

[0187]

[0188]

트리페닐포스핀 48.1mg, 헵탄-4-올 2.13g, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로펜 3.03g, 및 아세트니트릴 9mL를 사용하여 마찬가지로 조작하여, 50℃에서 22시간 교반 후, 용매를 제거함으로써, 식 (3-3)의 플루오로에테르가 38%의 수율로 생성되었다. 칼 피서로 측정된 수분값은, 93ppm이었다.

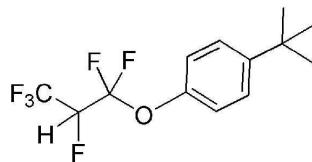


(3-3)

[0189]

[0190]

트리페닐포스핀 48.1mg, 4-(tert-부틸)페놀 2.76g, 1,1,1,2,3,3-헥사플루오로프로펜 3.03g, 및 아세트니트릴 9mL를 사용하여 마찬가지로 조작하여, 50℃에서 22시간 교반함으로써 식 (3-4)의 플루오로에테르가 97%의 수율로 생성되었다.

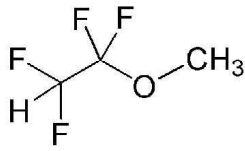


(3-4)

[0191]

[0192]

질소 분위기 하에서, 30mL 용적의 내압 용기에 트리-tert-부틸포스핀 66.8mg, 메탄올 1.17g, 및 아세트니트릴 18mL를 첨가하였다. 당해 용기를 0℃에서 감압하고, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌 3.30g을 당해 용기에 첨가하여, 실온에서 36시간 교반하였다. 당해 용기에 내부 표준 물질의 헥사플루오로벤젠 200mg을 첨가하여, 19F NMR로 해석한바, 식 (3-5)에 나타내어지는 플루오로에테르가 79%의 수율로 생성되었다.



(3-5)

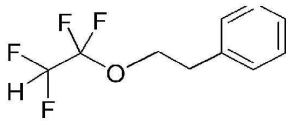
[0193]

[0194]

트리-tert-부틸포스핀 대신에 4-디메틸아미노피리딘 20.2mg을 사용하여 마찬가지로 조작하고, 실온에서 36시간 교반함으로써, 식 (3-5)의 플루오로에테르가 99%의 수율로 생성되었다.

[0195]

질소 분위기 하에서, 30mL 용적의 내압 용기에 디메틸페닐포스핀 38.0mg, 2-페닐에탄-1-올 2.24g, 및 아세트니트릴 9mL를 첨가하였다. 당해 용기를 0℃에서 감압하고, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸렌 1.83g을 당해 용기에 첨가하여, 50℃에서 24시간 교반하였다. 당해 용기에 내부 표준 물질의 헥사플루오로벤젠 161mg을 첨가하여, ¹⁹F NMR로 해석한바, 식 (3-6)에 나타내어지는 플루오로에테르가 98%의 수율로 생성되었다. 실리카겔 칼럼 크로마토그래피로 정제 후, 95%의 수율로 식 (3-6)에 나타내어지는 플루오로에테르를 얻었다. 칼 피셔에 의한 수분값의 측정값은, 0.13%였다.



(3-6)

[0196]

[0197]

디메틸페닐포스핀 대신에 4-디메틸아미노피리딘 33.6mg을 사용하여 마찬가지로 조작하여, 50℃에서 24시간 교반함으로써, 식 (3-6)의 플루오로에테르가 96%의 수율로 생성되었다.