



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0098876
(43) 공개일자 2020년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/68 (2006.01) C07C 49/235 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 45/68 (2013.01)
C07C 49/235 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0016529
(22) 출원일자 2019년02월13일
심사청구일자 2019년02월13일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
신동수
경상남도 창원시 진해구 동진로21번길 12, 104동
702호(이동, 진해이동미소지움아파트)
라오 라가밴드
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, 창원대학교 31222(사림동)
파틸 칼페쉬 투마두
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20, 창원대학교 31222(사림동)
(74) 대리인
김정수

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조방법

(57) 요약

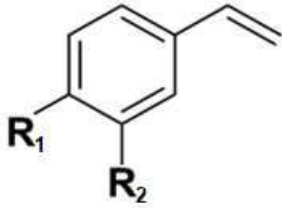
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 2로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조방법에 대한 것이다:

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

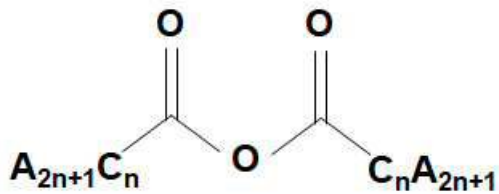
Entry	Styrene	Anhydride	Product	Time	Yield (%)
1		A		30 min	98
2		A		30 min	98
3		A		30 min	98
4		A		24 h	57
5		A		24 h	62
6		A		24 h	55
7		A		24 h	57
8		A		30 min	90
9		A		30 min	90
10		C		30 min	95
11		C		30 min	95
12		C		24 h	56
13		B		30 min	98
14		C		24 h	52
15		D		1 h	75
16		D		24 h	52
17		E		1 h	65

[화학식 1]



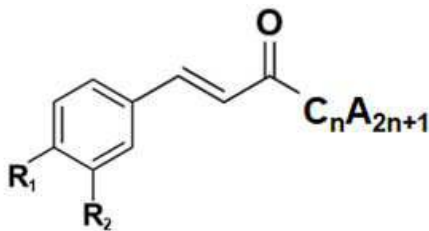
(상기 화학식에서 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알콕시 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알킬임),

[화학식 2]



(상기 화학식에서 A는 F, Cl, 또는 F 및 Cl이고, n은 1 내지 10임),

[화학식 3]



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345276433
부처명	교육부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)
연구과제명	새로운 형태의 POSS 합성 방법 개발 및 응용
기여율	1/2
주관기관	창원대학교 산학협력단
연구기간	2016.06.01 ~ 2022.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KME 412-111-008
부처명	환경부
연구관리전문기관	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업
연구과제명	PFOS 대체물질 개발
기여율	1/2
주관기관	창원대학교 산학협력단
연구기간	2011.05.01 ~ 2016.03.31

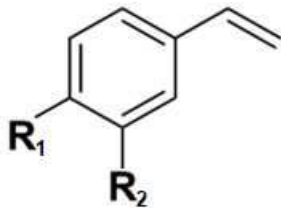
명세서

청구범위

청구항 1

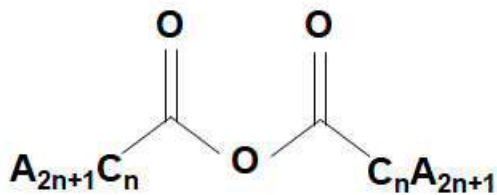
하기 화학식 1로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 2로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조방법:

[화학식 1]



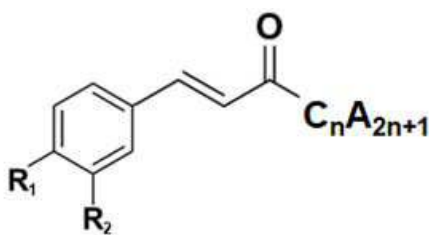
(상기 화학식에서 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알킬임),

[화학식 2]



(상기 화학식에서 A는 F, Cl, 또는 F 및 Cl이고, n은 1 내지 10임),

[화학식 3]

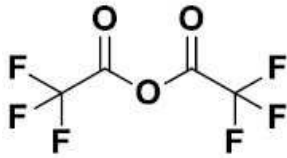


청구항 2

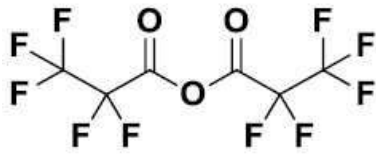
제1항에 있어서,

상기 카르복시산 무수물은 하기 화학식 4 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조방법:

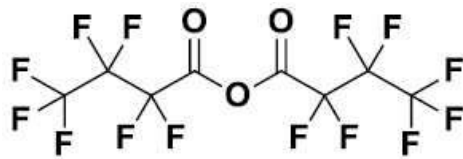
[화학식 4]



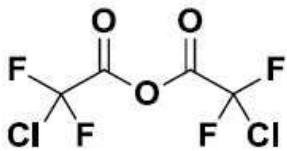
[화학식 5]



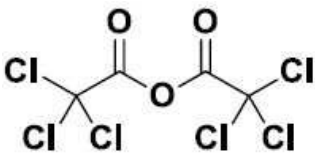
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]

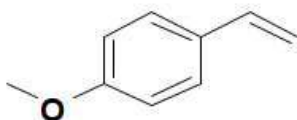


청구항 3

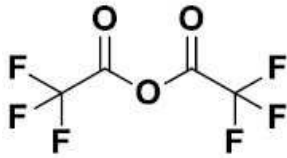
제1항에 있어서,

하기 화학식 9로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 10으로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 11로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조 방법:

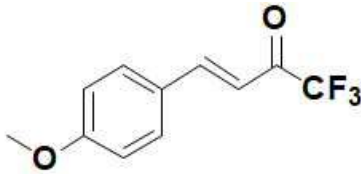
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]

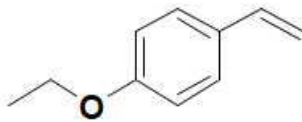


청구항 4

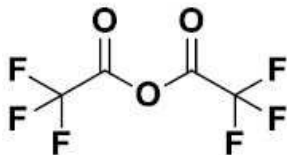
제1항에 있어서,

하기 화학식 12로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 13으로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 14로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조 방법:

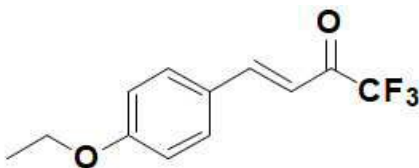
[화학식 12]



[화학식 13]



[화학식 14]

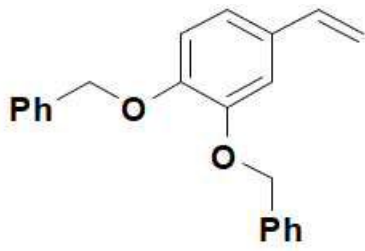


청구항 5

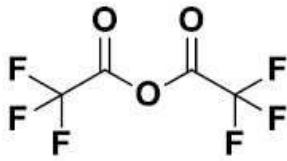
제1항에 있어서,

하기 화학식 15로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 16으로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 17로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조 방법:

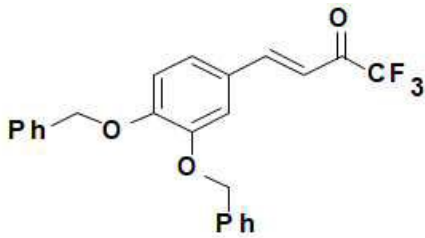
[화학식 15]



[화학식 16]



[화학식 17]

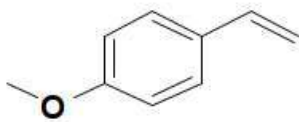


청구항 6

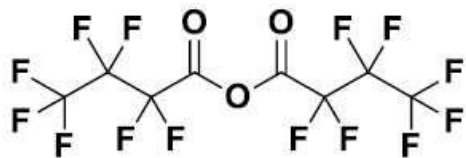
제1항에 있어서,

하기 화학식 18로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 19로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 20으로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조 방법:

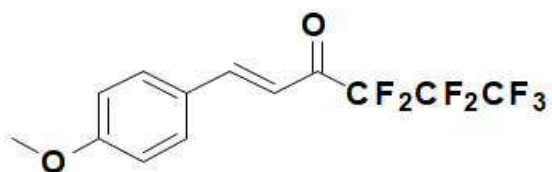
[화학식 18]



[화학식 19]



[화학식 20]

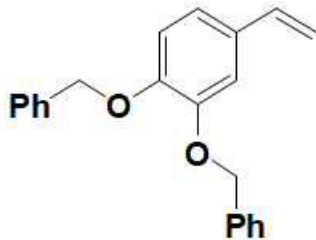


청구항 7

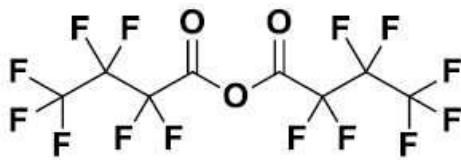
제1항에 있어서,

하기 화학식 21로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 22로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 23으로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조 방법:

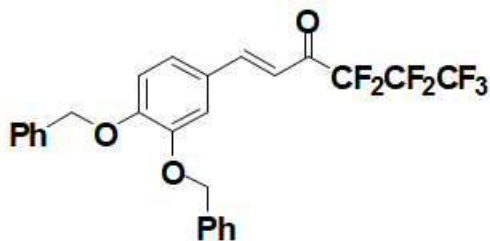
[화학식 21]



[화학식 22]



[화학식 23]

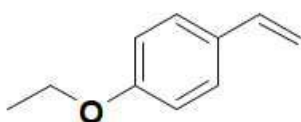


청구항 8

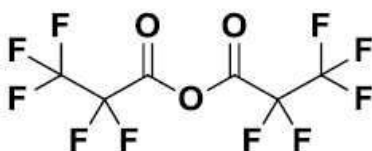
제1항에 있어서,

하기 화학식 24로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 25로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 26으로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조 방법:

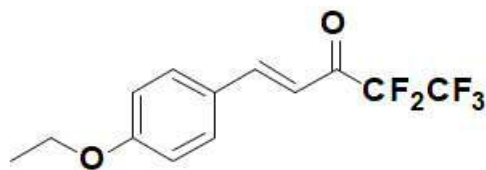
[화학식 24]



[화학식 25]



[화학식 26]

**청구항 9**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 α, β -불포화 케톤 화합물.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 α, β -불포화트리플루오로메틸 케톤 등의 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] α, β -불포화트리플루오로메틸 케톤 및 이논(enone) 화합물은, 헤테로고리를 가지고 있는 천연물 합성 및 목표 물질의 합성, 다양한 의약품 및 의약품의 중간체를 합성하는데 있어서 매우 중요한 화합물이다.

[0003] 현재까지의 α, β -불포화트리플루오로메틸 케톤 및 이논(enone) 화합물 합성 방법은, 알돌 축합 반응(Aldol condensation) 등의 다양한 방법이 알려져 있으나, 간단하고 효율적인 합성 방법이 알려져 있지 않기에, 이들 화합물을 간단하고 효율적으로 합성할 수 있는 합성 방법의 개발이 필요하다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-0195538호 (등록일: 1999. 02. 12.)

(특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-0622288호 (등록일: 2006. 09. 04.)

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Andrew, R. J.; Mellor, J. M. Tetrahedron 2000, 56, 7261.

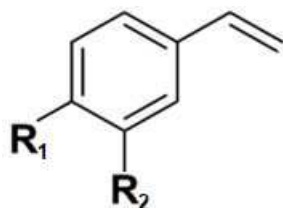
발명의 내용**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명은 α, β -불포화트리플루오로메틸 케톤 등의 α, β -불포화 케톤 화합물을 간단하고 효율적으로 합성할 수 있는 합성 방법의 개발의 제공을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 스티렌 화합물을 하기 화학식 2로 표시되는 카르복시산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 3으로 표시되는 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성하는 단계를 포함하는 α, β -불포화 케톤 화합물의 제조방법을 제안한다:

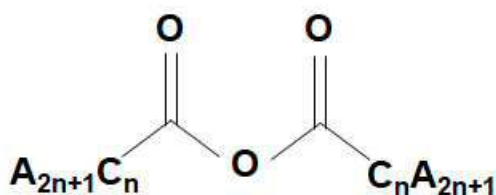
[0008] [화학식 1]



[0009]

[0010] (상기 화학식에서 R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알콕시, 또는 치환 또는 비치환된 헤테로알킬임),

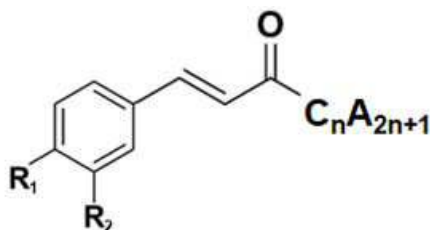
[0011] [화학식 2]



[0012]

[0013] (상기 화학식에서 A는 F, Cl, 또는 F 및 Cl이고, n은 1 내지 10임),

[0014] [화학식 3]



[0015]

[0016] 그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서, 상기 제조방법에 의해 제조된 α, β -불포화 케톤 화합물을 제안한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 제조방법에 의하면, 다른 촉매 및 보조 반응물 없이, 실온에서 2,2,2-trifluoroacetic anhydride 등의 과불화(perfluorinated), 과염소화(perchloric) 또는 염화불화(chlorofluoric) 무수물을 반응시켜서 간단하고 효율적으로 α, β -불포화트리플루오로메틸 케톤 등의 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본원 실시예에 따라 α, β -불포화 케톤 화합물을 합성함에 있어서, 제공된 반응물(스티렌 화합물 및 무수물), 생성물(화합물 1 내지 17), 반응시간 및 수율을 나타낸 도면이다.

도 2(a) 내지 도 2(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 1에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 3(a) 내지 도 3(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 2에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 4(a) 내지 도 4(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 3에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 5(a) 내지 도 5(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 4에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 6(a) 내지 도 6(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 5에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 7(a) 내지 도 7(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 6에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 8(a) 내지 도 8(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 7에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 9(a) 내지 도 9(c)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 8에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼 및 FT-IR 스펙트럼이다.

도 10(a) 내지 도 10(c)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 9에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 11(a) 내지 도 11(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 10에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 12(a) 내지 도 12(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 11에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 13(a) 내지 도 13(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 12에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 14(a) 내지 도 14(c)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 13에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼 및 FT-IR 스펙트럼이다.

도 15(a) 내지 도 15(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 14에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 16(a) 내지 도 16(d)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 15에 대한 ^1H NMR 스펙트럼, ^{13}C NMR 스펙트럼, FT-IR 스펙트럼 및 HRMS 스펙트럼이다.

도 17(a) 및 도 17(b)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 16에 대한 ^1H NMR 스펙트럼 및 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

도 18(a) 및 도 18(b)는 각각 본원 실시예에서 제조된 화합물 17에 대한 ^1H NMR 스펙트럼 및 ^{13}C NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0020] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0021] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

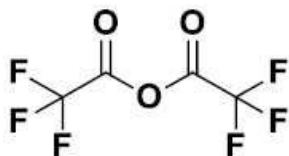
- [0022] 그리고, 달리 명시되지 않는 한, 본원에서 사용되는 이하의 용어 및 어구는 아래와 같은 의미를 갖는다.
- [0023] "알킬"은 노말(normal), 2급(secondary), 3급(tertiary) 또는 사이클릭 탄소원자를 갖는 탄화수소이다. 예를 들면, 알킬기는 1 내지 20개의 탄소원자(즉, C₁-C₂₀ 알킬), 1 내지 10개의 탄소원자(즉, C₁-C₁₀ 알킬), 또는 1 내지 6개의 탄소원자(즉, C₁-C₆ 알킬)를 가질 수 있다. 적합한 알킬기의 예는 메틸(Me, -CH₃), 에틸(Et, -CH₂CH₃), 1-프로필(*n*-Pr, *n*-프로필, -CH₂CH₂CH₃), 2-프로필(*i*-Pr, *i*-프로필, -CH(CH₃)₂), 1-부틸(*n*-Bu, *n*-부틸, -CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-메틸-1-프로필(*i*-Bu, *i*-부틸, -CH₂CH(CH₃)₂), 2-부틸(*s*-Bu, *s*-부틸, -CH(CH₃)CH₂CH₃), 2-메틸-2-프로필(*t*-Bu, *t*-부틸, -C(CH₃)₃), 1-펜틸(*n*-펜틸, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-펜틸(-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₃), 3-펜틸(-CH(CH₂CH₃)₂), 2-메틸-2-부틸(-C(CH₃)₂CH₂CH₃), 3-메틸-2-부틸(-CH(CH₃)CH(CH₃)₂), 3-메틸-1-부틸(-CH₂CH₂CH(CH₃)₂), 2-메틸-1-부틸(-CH₂CH(CH₃)CH₂CH₃), 1-헥실(-CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃), 2-헥실(-CH(CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃), 3-헥실(-CH(CH₂CH₃)(CH₂CH₂CH₃)), 2-메틸-2-펜틸(-C(CH₃)₂CH₂CH₂CH₃), 3-메틸-2-펜틸(-CH(CH₃)CH(CH₃)CH₂CH₃), 4-메틸-2-펜틸(-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂), 3-메틸-3-펜틸(-C(CH₃)(CH₂CH₃)₂), 2-메틸-3-펜틸(-CH(CH₂CH₃)CH(CH₃)₂), 2,3-디메틸-2-부틸(-C(CH₃)₂CH(CH₃)₂), 3,3-디메틸-2-부틸(-CH(CH₃)C(CH₃)₃), 및 옥틸(-(CH₂)₇CH₃)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0024] "알콕시"는 앞에 정의한 알킬기가 산소 원자를 통하여 모 화합물에 부착되어 있는 화학식 -O-알킬을 갖는 기를 의미한다. 알콕시기의 알킬 부분은 1 내지 20개의 탄소원자(즉, C₁-C₂₀ 알콕시), 1 내지 12개의 탄소원자(즉, C₁-C₁₂ 알콕시), 또는 1 내지 6개의 탄소원자(즉, C₁-C₆ 알콕시)를 가질 수 있다. 적합한 알콕시기의 예는 메톡시(-O-CH₃ 또는 -OMe), 에톡시(-OCH₂CH₃ 또는 -OEt), *t*-부톡시(-O-C(CH₃)₃ 또는 -O-*t*Bu) 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0025] "헤테로알킬"은 하나 이상의 탄소원자가 O, N 또는 S와 같은 헤테로 원자로 치환되어 있는 알킬기를 지칭한다. 예를 들면, 모 분자에 부착되어 있는 알킬기의 탄소원자가 헤테로 원자(예를 들면, O, N 또는 S)로 치환되는 경우, 결과물인 헤테로알킬기는 각각 알콕시 기(예를 들면, -OCH₃ 등), 아민(예를 들면, -NHCH₃, -N(CH₃)₂ 등), 또는 티오알킬기(예를 들면, -SCH₃)이다. 모 분자에 부착되어 있지 않은 알킬기의 비(非)-말단 탄소원자가 헤테로 원자(예를 들면, O, N 또는 S)로 치환되는 경우, 결과물인 헤테로알킬기는 각각 알킬 에터(예를 들면, -CH₂CH₂-O-CH₃ 등), 알킬 아민(예를 들면, -CH₂NHCH₃, -CH₂N(CH₃)₂ 등), 또는 티오알킬 에터(예를 들면, -CH₂-S-CH₃)이다. 알킬기의 말단 탄소원자가 헤테로 원자(예를 들면, O, N 또는 S)로 치환되는 경우, 결과물인 헤테로알킬기는 각각 하이드록시알킬기(예를 들면, -CH₂CH₂-OH), 아미노알킬기(예를 들면, -CH₂NH₂), 또는 알킬 티올 기(예를 들면, -CH₂CH₂-SH)이다. 헤테로알킬기는 예를 들면, 1 내지 20개의 탄소원자, 1 내지 10개의 탄소원자, 또는 1 내지 6개의 탄소원자를 가질 수 있다. C₁-C₆ 헤테로알킬기는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 헤테로알킬기를 의미한다.
- [0026] 알킬 등에 관하여 "치환된"이라는 용어, 예를 들면, "치환된 알킬"은 각각 하나 이상의 수소 원자가 각각 독립적으로 비(非)수소 치환기로 치환된 알킬을 의미한다. 전형적인 치환기는 -X, -R, -O⁻, =O, -OR, -SR, -S⁻, -NR₂, -N⁺R₃, =NR, -CX₃, -CN, -OCN, -SCN, -N=C=O, -NCS, -NO, -NO₂, =N₂, -N₃, -NHC(=O)R, -C(=O)R, -C(=O)NRR, -S(=O)₂O⁻, -S(=O)₂OH, -S(=O)₂R, -OS(=O)₂OR, -S(=O)₂NR, -S(=O)R, -OP(=O)(OR)₂, -N(=O)(OR)₂, -N(=O)(O⁻)₂, -N(=O)(OH)₂, -N(O)(OR)(O⁻), -C(=O)R, -C(=O)X, -C(S)R, -C(O)OR, -C(O)O⁻, -C(O)O⁻, -C(O)SR, -C(S)SR, -C(O)NRR, -C(S)NRR, -C(=NR)NRR(여기서, 각 X는 독립적으로 할로젠: F, Cl, Br, 또는 I이고, R은 독립적으로 H, 알킬, 아릴, 아릴알킬, 헤테로사이클, 또는 보호기나 전구약물 부분임)을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0027] 이하, 본 명세서를 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다.
- [0028] 그러나, 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을

가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

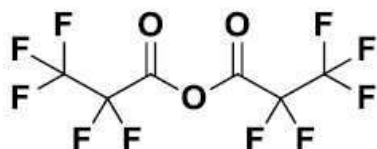
[0029] <실시예>

[0030] 교반 막대가 구비된 바이알(25 mL)에 도 1에 도시한 바와 같이 각 스티렌 화합물(0.2 g, 1.34 mmol, 1 당량) 및 아래 화학식 A 내지 E 중 하나의 무수물(anhydride)과 용매로서 디에틸 에테르(2 mL)를 넣은 다음 30분 내지 24 시간 동안 반응시켜 조생성물(crude product)을 수득한 후 컬럼 크로마토그래피로 정제해 아래의 케톤 화합물 1 내지 17를 최대 98%의 높은 수율로 얻었다.

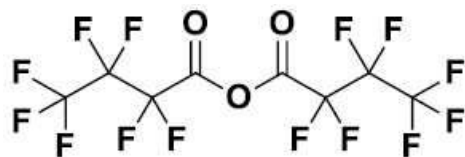
[0031] [화학식 A]



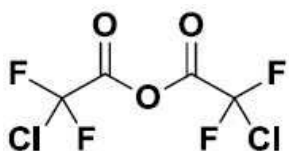
[0032] [화학식 B]



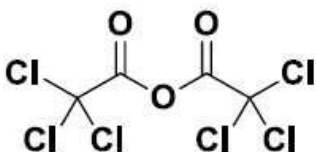
[0033] [화학식 C]



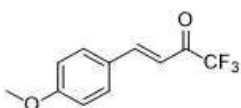
[0034] [화학식 D]



[0035] [화학식 E]



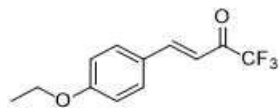
[0036] 1. (*E*)-1,1,1-Trifluoro-4-(4-methoxyphenyl)but-3-en-2-one (1)



[0037] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.92(d, J = 15.91 Hz, 1H), 7.60 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.95 (d, J = 8.84 Hz, 2H), 6.87 (d, J = 15.66 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H).; ^{13}C NMR (100 MHz,) δ 180.10, 163.21, 149.98, 131.42, 126.20, 114.77, 114.08, 55.55.; IR (KBr): ν_{max} 2958, 1700, 1585, 1586, 1509, 1425, 1248, 1135, 1054 cm^{-1}

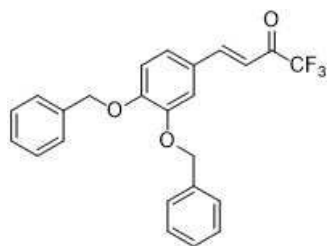
¹.;HRMS:calcd.ForC₁₁H₉F₃O₂[M+Na]⁺ 230.06;found231.0627.

2. (E)-4-(4-Ethoxyphenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (2)



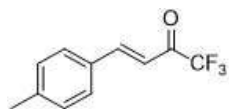
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm7.92(d, *J* = 15.91 Hz, 1H), 7.58 (td, *J* = 8.84 Hz, 2H), 6.92 (td, *J* = 8.84 Hz, 2H), 6.86 (dd, *J* = 15.91 Hz, 1H), 4.07 (q, *J* = 7.07 Hz, 2H), 1.43 (t, *J* = 14.14, 7.07 Hz, 3H).; ¹³C NMR (100 MHz,) δ 180.09, 162.67, 150.04, 126.02, 115.21, 113.94, 63.89, 14.65.; IR (KBr): n_{max} 3073, 2984, 2930, 1703, 1580, 1509, 1254, 1116, 1042, 828, 560 cm⁻¹.;HRMS:calcd.ForC₁₂H₁₁F₃O₂[M+Na]⁺ 244.07; found 245.0782.

3. (E)-4-(3,4-Bis(benzyloxy)phenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (3)



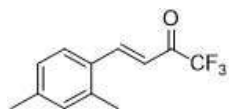
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm7.47(m,12H),6.89-6.86(d,*J* = 8.04 Hz, 1H), 6.76-6.72 (m, 2H), 5.17-5.10 (m, 4H); ¹³C NMR (100 MHz,) δ 181.71, 153.14, 149.98, 149.10, 136.65, 136.30, 128.69, 128.15, 127.38, 127.17, 126.72, 125.35, 114.65, 114.00, 71.55, 70.93.; IR (KBr): n_{max} 3035, 2160, 1745, 1513, 1251, 1152, 1021, 879, 693 cm⁻¹.;HRMS:calcd.ForC₂₄H₁₉F₃O₃[M+Na]⁺ 412.13;found413.1354.

4. (E)-1,1,1-Trifluoro-4-(*p*-tolyl)but-3-en-2-one (4)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm7.93(d, *J* = 15.91 Hz, 1H), 7.53 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.25 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.96 (dd, *J* = 15.91 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H).; ¹³CNMR(100MHz,CDCl₃): δ 180.23,150.25,143.37,130.74,130.03,129.36,115.62,21.72.;IR(KBr):n_{max} 2923, 1708, 1594, 1294, 1195, 1138, 1052, 810, 700.73, 490 cm⁻¹.; HRMS: calcd. For C₁₁H₉F₃O[M+Na]⁺ 214.06; found 215.0675.

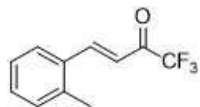
5. (E)-4-(2,4-Dimethylphenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (5)



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ ppm8.26(d, *J* = 15.66 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 8.33 Hz, 1H), 7.09-7.06 (m, 2H), 6.90 (d, *J* = 15.96 Hz, 1H), 2.45 (s, 3H), 2.36 (s, 3H).; ¹³CNMR(100MHz,CDCl₃): δ 180.24,147.57,143.04,139.73,132.11,129.51,127.55,126.94,116.18,21.55,19.64.;IR(KBr):n_{max}, 3405, 2923,

1957, 1708, 1594, 1415, 1294, 1138, 1052, 810, 700, 490 cm^{-1} ; HRMS: calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$ 228.08; found 229.0834.

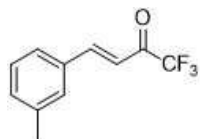
[0056] 6. (*E*)-1,1,1-Trifluoro-4-(*o*-tolyl)but-3-en-2-one (6)



[0057]

[0058] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.31(d, J = 15.9 Hz, 1H), 7.70–7.68 (m, 1H), 7.39 (dt, J = 5.55, 1.5 Hz, 1H), 7.29–7.25 (m, 1H), 6.94 (dd, J = 15.91, 0.8 Hz, 1H) 2.50 (s, 3H).; ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): 80.23, 15.8 10.25, 143.37, 130.74, 130.03, 129.36, 115.62, 21.72.; IR (KBr): ν_{max} 3065, 2929, 1716, 1595, 1462, 1261, 1145, 1061, 766, 597 cm^{-1} ; HRMS: calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$ 214.06; found 215.1001.

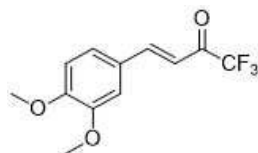
[0059] 7. (*E*)-1,1,1-Trifluoro-4-(*m*-tolyl)but-3-en-2-one (7)



[0060]

[0061] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.93(d, J = 16.16 Hz, 1H), 7.46–7.41 (m, 2H), 7.36–7.30 (m, 2H), 6.98 (dd, J = 16.92 Hz, 1H), 2.4 (s, 3H).; ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): 180.23, 150.42, 139.06, 133.24, 129.79, 129.14, 126.58, 116.47, 21.27.; IR (KBr): ν_{max} 2925, 1718, 1609, 1483, 1145, 1058, 786, 585 cm^{-1} ; HRMS: calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{F}_3\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$ 214.06; found 215.0677.

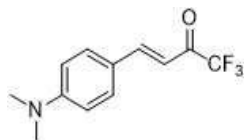
[0062] 8. (*E*)-4-(3,4-dimethoxyphenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (8)



[0063]

[0064] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.28–8.23(d, J = 15.91 Hz, 1H), 7.11–7.07 (dd, J = 16.92, 0.75 Hz, 2H), 7.04–7.01 (dd, J = 12.12, 3.03 Hz, 1H), 6.90–6.88 (d, J = 9.09 Hz, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.81 (s, 3H).; ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): δ 180.63, 154.27, 153.59, 145.54, 122.81, 119.89, 117.20, 115.14, 113.96, 112.71, 56.10.; IR (KBr): ν_{max} 2948, 2839, 1712, 1596, 1498, 1241, 1145, 1058, 854, 705, 564 cm^{-1} .

[0065] 9. (*E*)-4-(4-(Dimethylamino)phenyl)-1,1,1-trifluorobut-3-en-2-one (9)

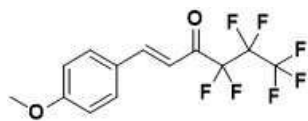


[0066]

[0067] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.96–7.91(d, J = 15.91 Hz, 1H), 7.67–7.62 (d, J = 8.84 Hz, 2H), 7.15–6.99 (m, 2H), 6.95–6.84 (d, J = 15.91 Hz, 1H).; ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3): δ 179.57, 172.17, 160.44, 149.64, 131.67, 115.39, 14.14.; HRMS: calcd. For $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{F}_3\text{NO}[\text{M}+\text{Na}]^+$ 243.09; found

244.0945.

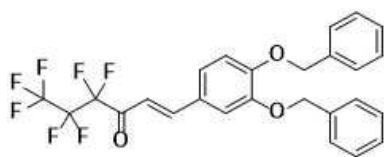
- [0068] 10. (*E*)-4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(4-methoxyphenyl)hex-1-en-3-one (10) (10)



[0069]

[0070] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.93(d, J = 15.6 Hz, 1H), 7.63–7.61 (m, 2H), 7.0–6.94 (m, 3H), 3.87 (s, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 181.87, 163.41, 149.94, 131.66, 126.26, 114.85, 55.57.; IR(KBr): n_{max} 2936, 1694, 1586, 1427, 1213, 1174, 1071, 830, 553 cm^{-1} .; HRMS: calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_7\text{O}_2[\text{M}+\text{Na}]^+$ 330.05; found 331.0554.

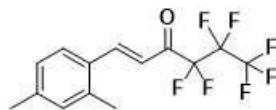
- [0071] 11. (*E*)-1-(3,4-Bis(benzyloxy)phenyl)-4,4,5,5,6,6,6-heptafluorohex-1-en-3-one (11)



[0072]

[0073] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.88–7.84(d, J = 15.66 Hz, 1H), 7.48–7.30 (m, 10H), 7.23–7.19 (m, 2H), 6.96–6.94 (d, J = 8.08, 1H), 6.89–6.83 (d, J = 15.66 Hz, 1H), 5.24–5.20 (2s, 4H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 181.71, 153.14, 149.98, 149.10, 136.65, 136.30, 128.69, 128.67, 128.15, 127.38, 127.17, 126.72, 125.35, 114.73, 114.65, 114.00, 71.55, 70.93.; IR(KBr): n_{max} 3035, 2907, 1737, 1698, 1572, 1518, 1233, 1114, 728, 584 cm^{-1} .; HRMS: calcd. For $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{F}_7\text{O}_3[\text{M}+\text{Na}]^+$ 512.12; found 513.1293.

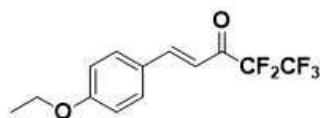
- [0074] 12. (*E*)-1-(2,4-Dimethylphenyl)-4,4,5,5,6,6,6-heptafluorohex-1-en-3-one (12)



[0075]

[0076] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.31–8.27(d, J = 15.66, 1H), 7.62–7.59 (d J = 8.58 Hz, 1H), 7.10–6.99 (m, 3H), 2.46 (s, 3H), 2.36 (s, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 182.07, 147.49, 143.26, 140.04, 132.18, 129.52, 127.09, 116.54, 21.57, 19.68.; IR(KBr): n_{max} 2924, 1708, 1592, 1330, 1231, 1122, 986, 812, 711, 698 cm^{-1} .; HRMS: calcd. For $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{F}_7\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$ 328.07; found 329.0768.

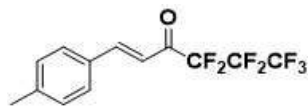
- [0077] 13. (*E*)-1-(4-Ethoxyphenyl)-4,4,5,5,5-pentafluoropent-1-en-3-one (13)



[0078]

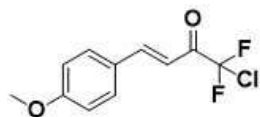
[0079] ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.97–7.92(d, J = 15.66, 1H), 7.62–7.58 (dt, J = 2.7, 8.58 Hz, 2H), 7.01–6.96 (dt, J = 1.26, 15.66 Hz, 1H), 6.95–6.91 (dt, J = 2.7, 8.84 Hz, 2H), 4.12–4.06 (q, J = 6.98 Hz, 2H), 1.47–1.42 (t, J = 6.82 Hz, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 182.07, 162.85, 150.06, 131.66, 126.04, 115.27, 114.02, 63.95, 14.64.; IR(KBr): n_{max} 3073, 2984, 2930, 1703, 1580, 1509, 1254, 1116, 1042, 828, 709, 560 cm^{-1} .

14. (E)-4,4,5,5,6,6,6-Heptafluoro-1-(p-tolyl)hex-1-en-3-one (14)



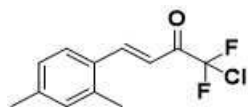
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.99–7.95(d, J = 15.66 Hz, 1H), 7.57–7.53 (d J = 8.33 Hz, 2H), 7.27–7.24 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.10–7.04 (d, J = 15.66 Hz, 1H), 2.41 (s, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 182.05, 150.18, 143.56, 130.74, 130.06, 129.54, 115.92, 21.74.; IR(KBr): ν_{max} 2925, 1708, 1597, 1332, 1231, 1122, 809, 752, 492 cm^{-1} .; HRMS: calcd. For $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_7\text{O}[\text{M}+\text{Na}]^+$ 314.05; found 315.0611.

15. (E)-1-Chloro-1,1-difluoro-4-(4-methoxyphenyl)but-3-en-2-one (15)



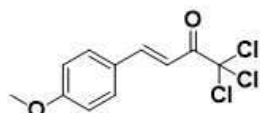
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.97–7.92(d, J = 15.66 Hz, 1H), 7.62–7.58 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 6.97–6.91 (m, 2H), 6.90–6.89 (m, 1H), 3.86 (s, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 180.60, 163.13, 150.02, 131.34, 126.37, 114.74, 113.11, 55.52, 1.04.; IR(KBr): ν_{max} 2938, 2841, 1709, 1593, 1426, 1262, 1059, 825, 554 cm^{-1} .; HRMS: calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{ClF}_2\text{O}_2[\text{M}+\text{Na}]^+$ 246.03; found 247.0331.

16. (E)-1-chloro-4-(2,4-dimethylphenyl)-1,1-difluorobut-3-en-2-one(16)



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 8.33–8.28(d, J = 15.66 Hz, 1H), 7.62–7.59 (d, J = 8.33 Hz, 1H), 7.09–7.05 (m, 2H), 6.98–6.93 (m, 1H), 2.46 (s, 3H), 2.36 (s, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 180.70, 150.60, 147.61, 142.86, 139.59, 132.07, 129.66, 129.31, 127.50, 126.97, 126.35, 116.83, 115.32, 21.53, 19.67.

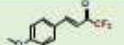
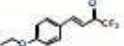
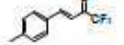
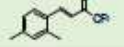
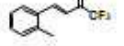
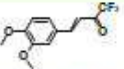
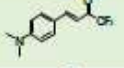
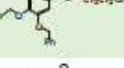
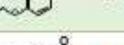
17. (E)-1,1,1-Trichloro-4-(4-methoxyphenyl)but-3-en-2-one (17)



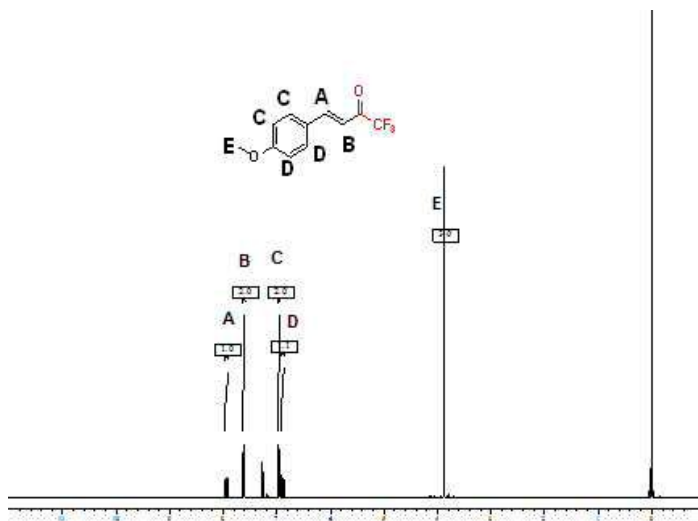
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ ppm 7.99–7.94(d, J = 15.66 Hz, 1H), 7.64–7.60 (dt, J = 8.84, 2.77 Hz, 2H), 7.23–7.19 (d, J = 15.66 Hz, 1H), 6.97–6.93 (dt, J = 8.84, 2.77 Hz, 2H), 3.87 (s, 3H).; ^{13}C NMR(100MHz, CDCl_3): δ 180.28, 162.70, 149.53, 131.02, 126.67, 114.63, 113.21, 96.73, 55.51.; HRMS: calcd. For $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2[\text{M}+\text{Na}]^+$ 277.97; found 278.9741.

도면

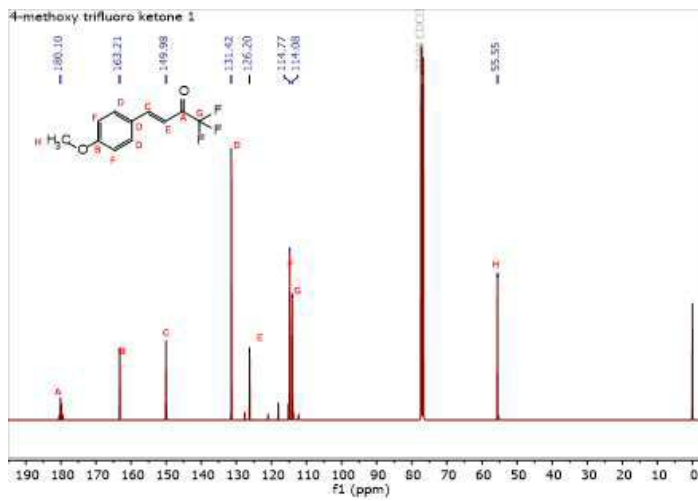
도면1

Entry	Styrene	Anhydride	Product	Time	Yield (%)
1		A		30 min	98
2		A		30 min	98
3		A		30 min	98
4		A		24 h	57
5		A		24 h	62
6		A		24 h	55
7		A		24 h	57
8		A		30 min	90
9		A		30 min	90
10		C		30 min	95
11		C		30 min	95
12		C		24 h	56
13		B		30 min	98
14		C		24 h	52
15		D		1 h	75
16		D		24 h	52
17		E		1 h	65

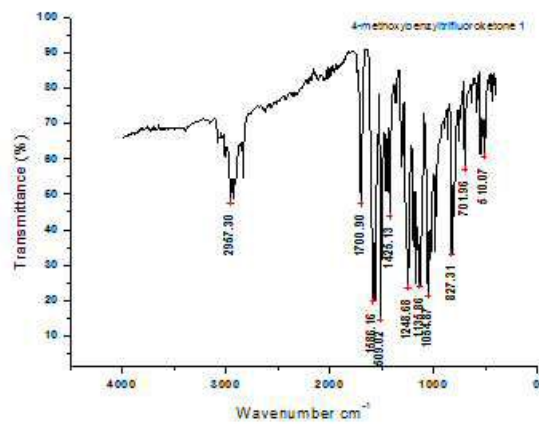
도면2a



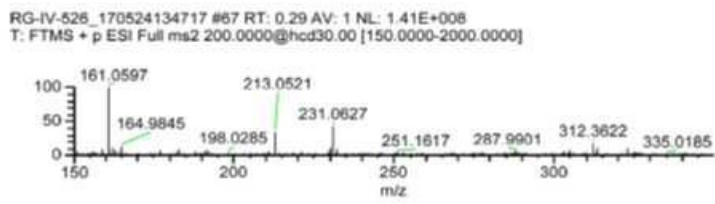
도면2b



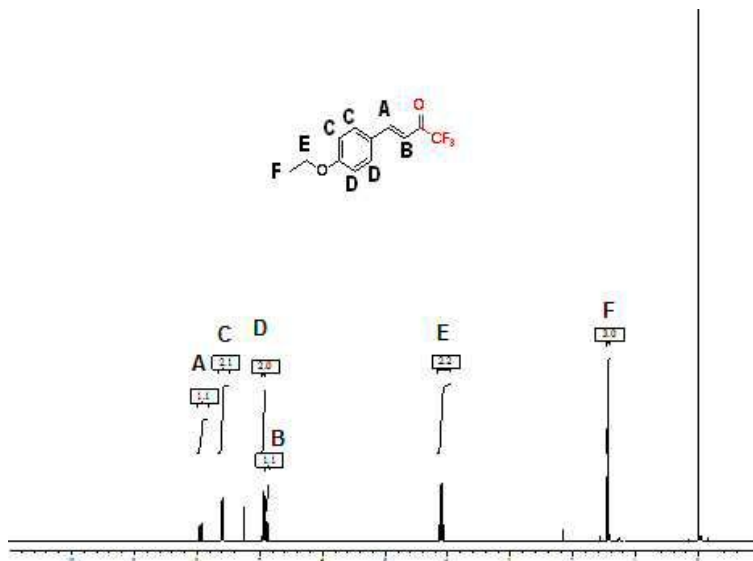
도면2c



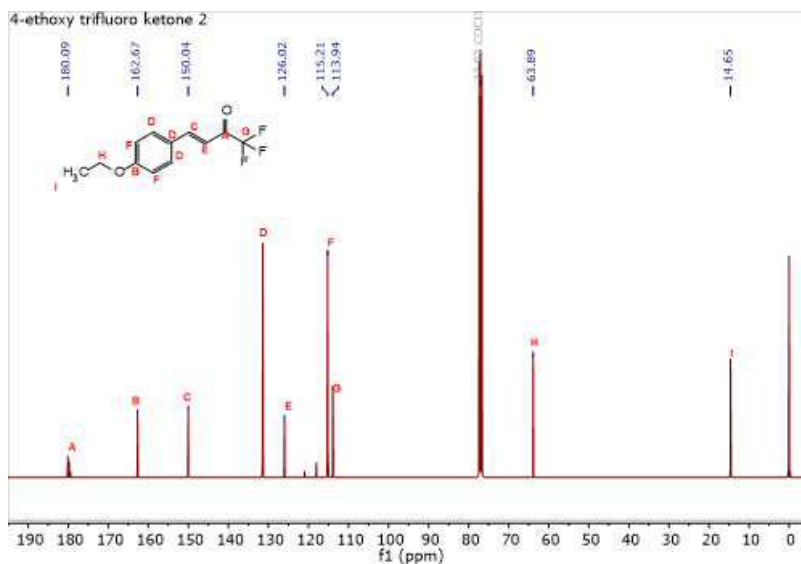
도면2d



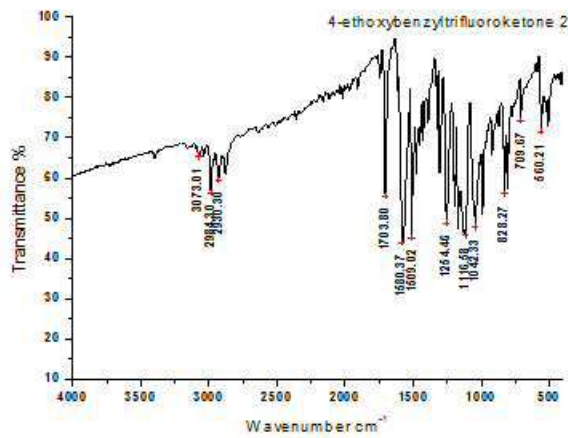
도면3a



도면3b

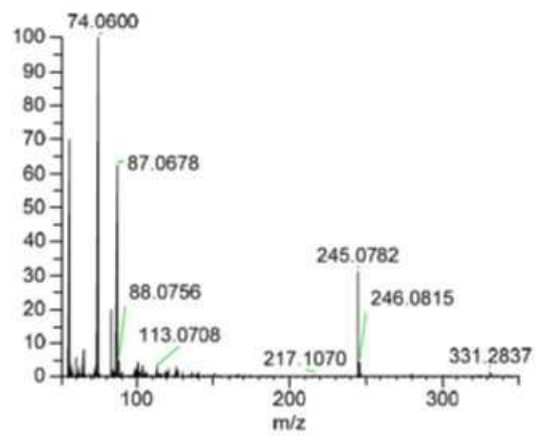


도면3c

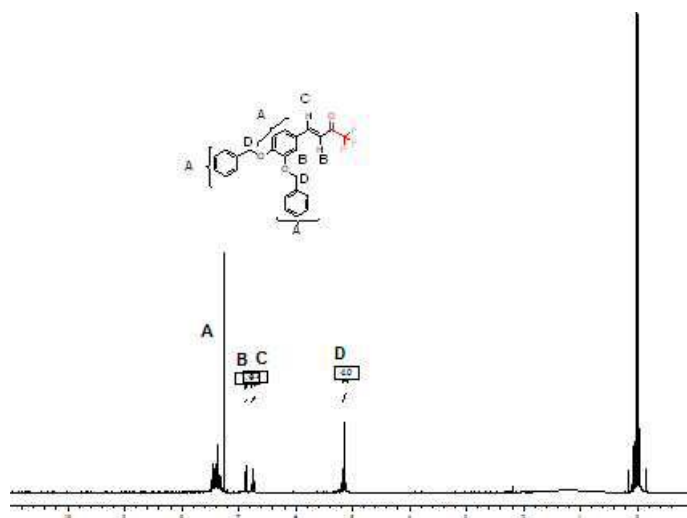


도면3d

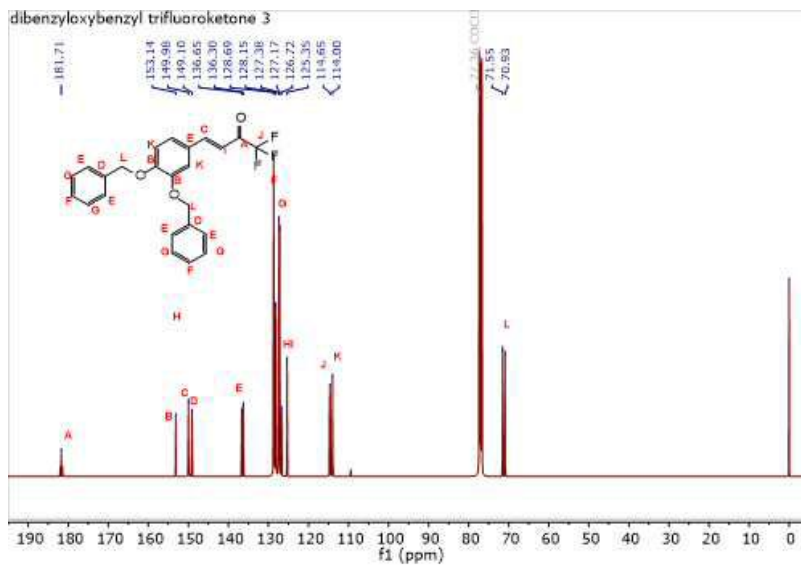
RG-V-625 #48 RT: 0.21 AV: 1 NL: 5.95E+006
T: FTMS + p ESI Full ms [50.0000-350.0000]



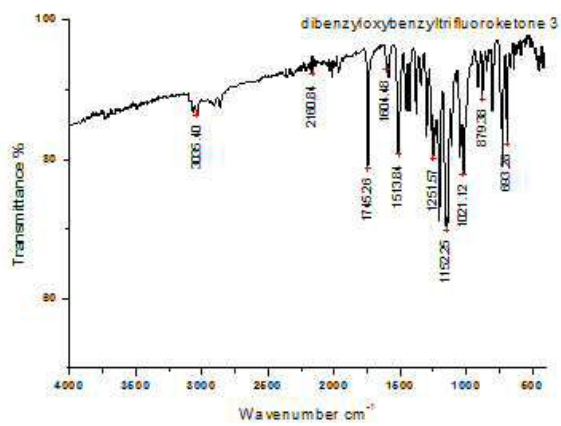
도면4a



도면4b

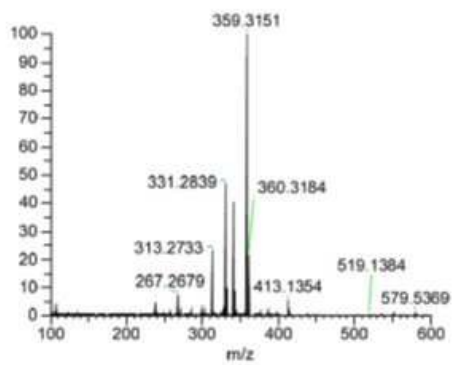


도면4c

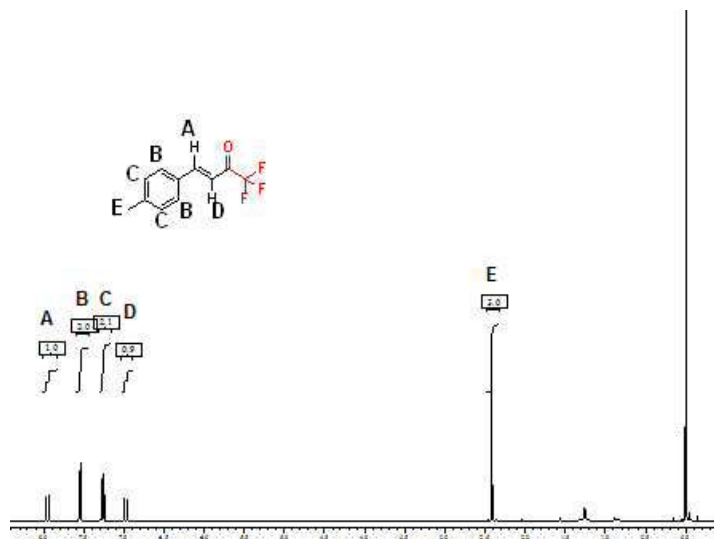


도면4d

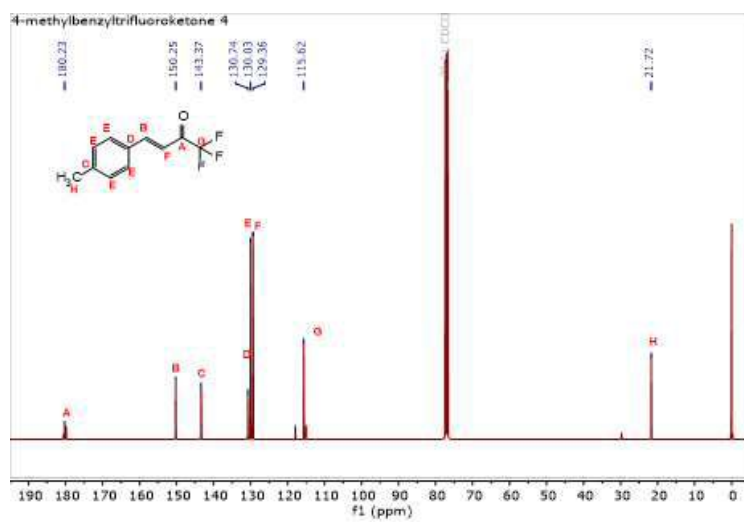
RG-IV-554_170720195859 #24 RT: 0.21 AV: 1 NL: 1.69E+008
T: FTMS + p ESI Full ms [100.0000-600.0000]



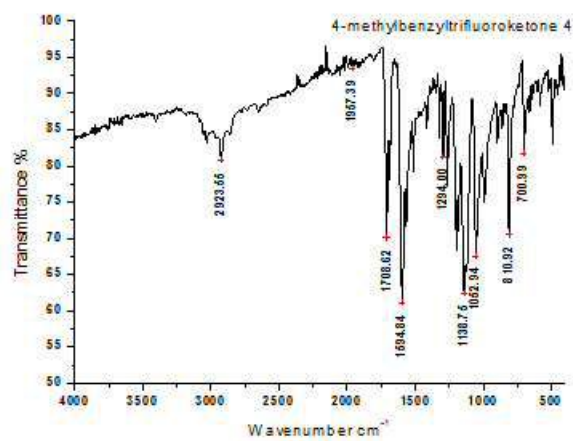
도면5a



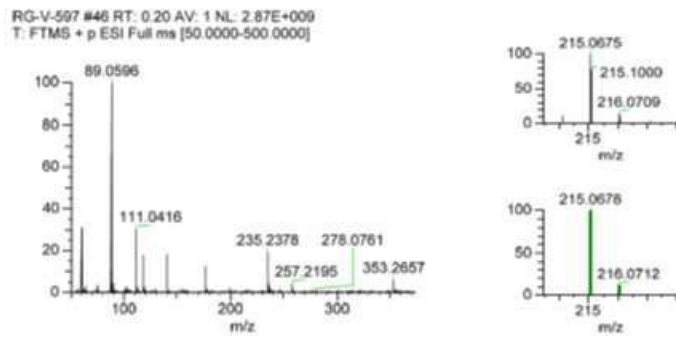
도면5b



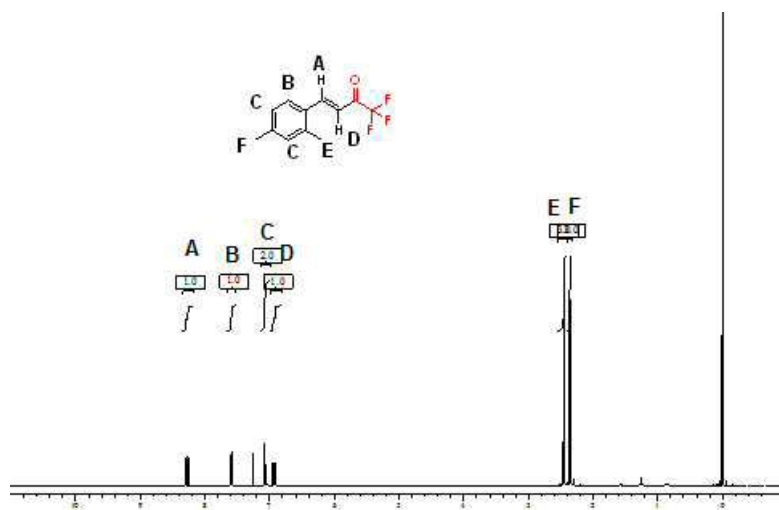
도면5c



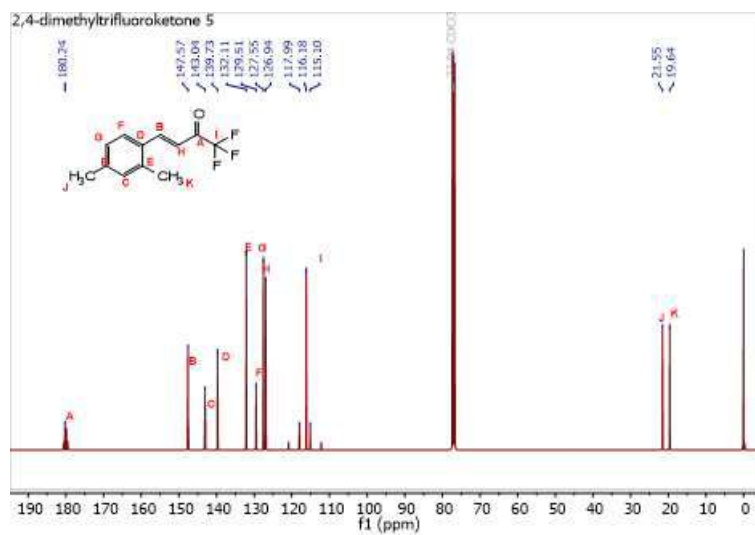
도면5d



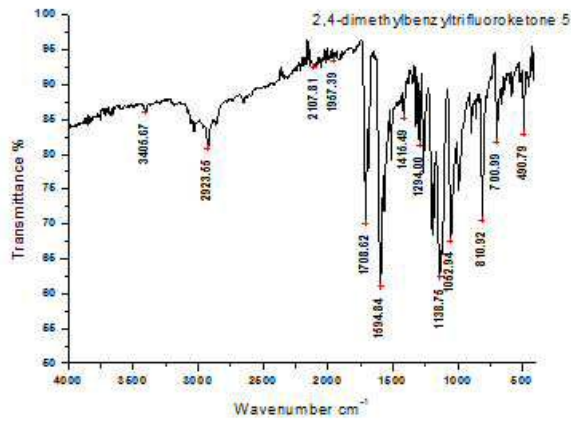
도면6a



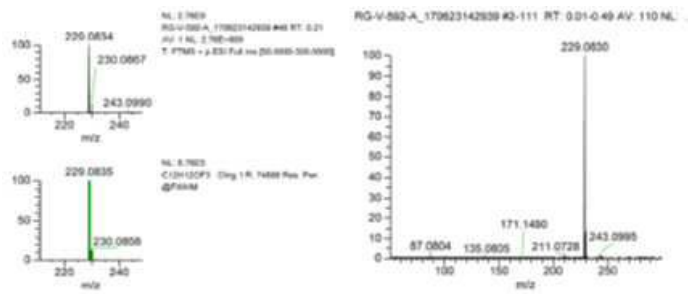
도면6b



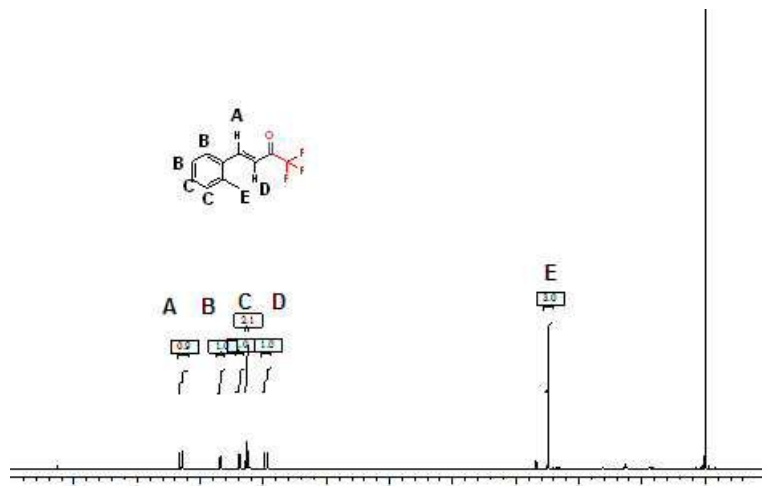
도면6c



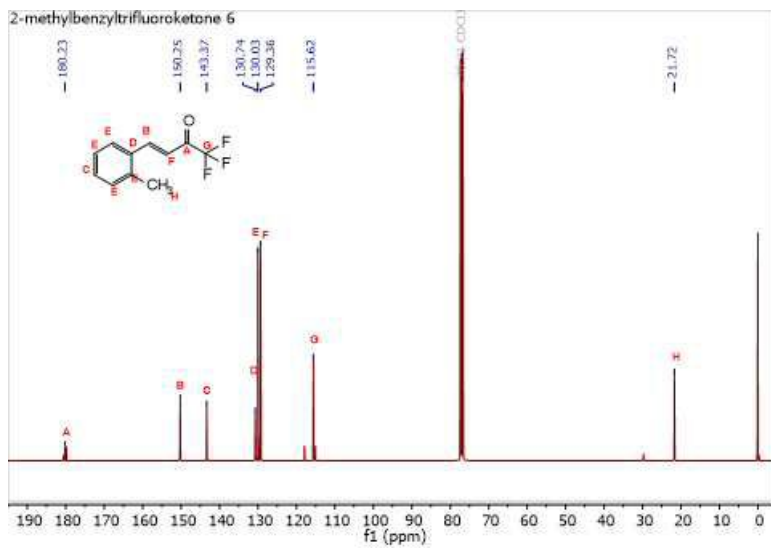
도면6d



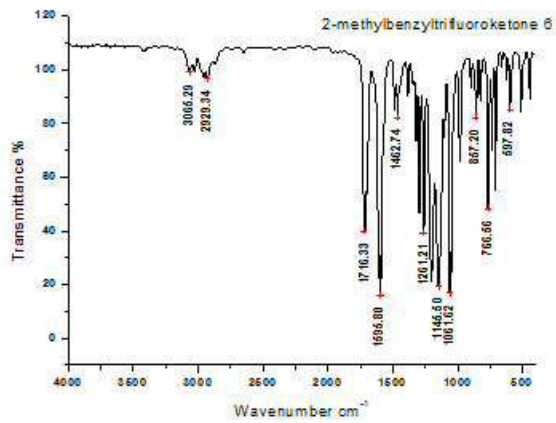
도면7a



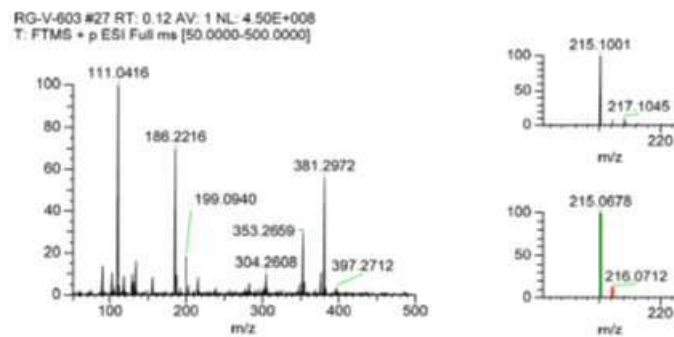
도면7b



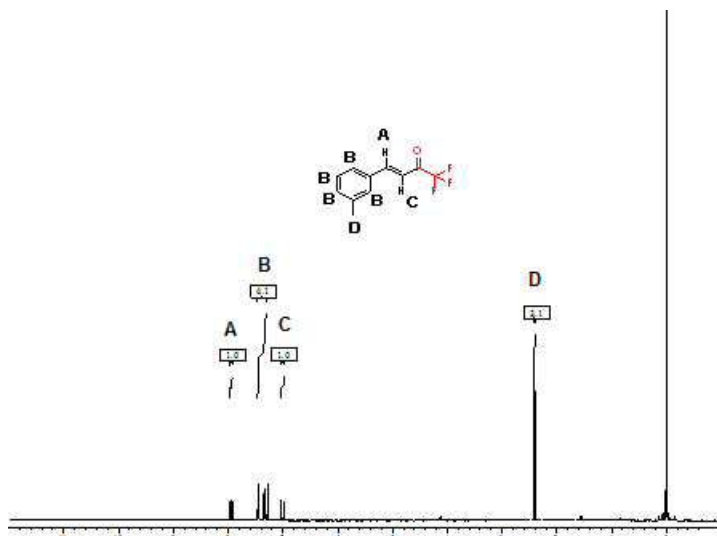
도면7c



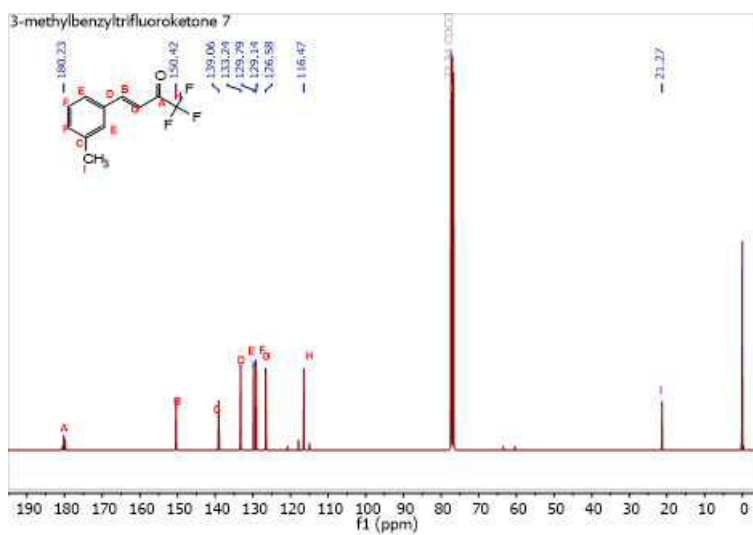
도면7d



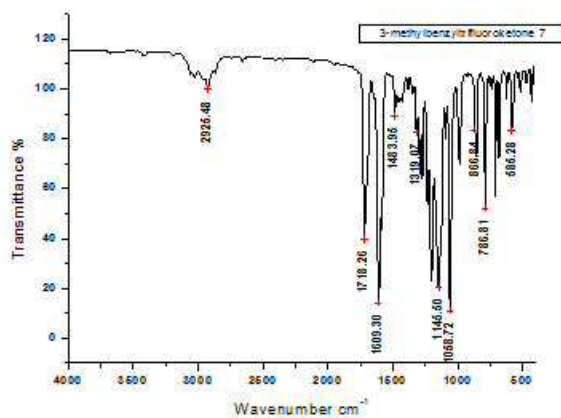
도면8a



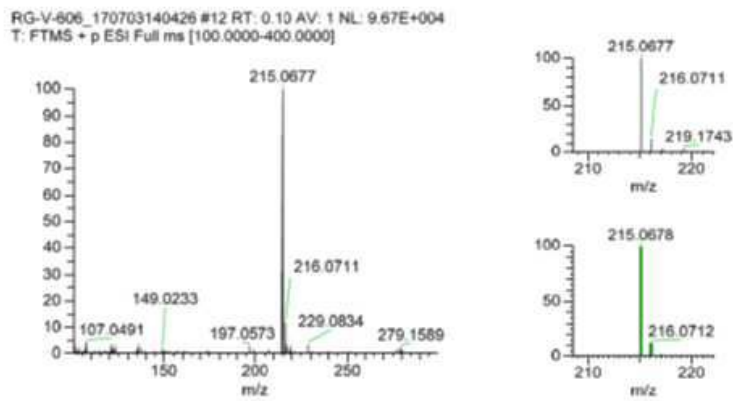
도면8b



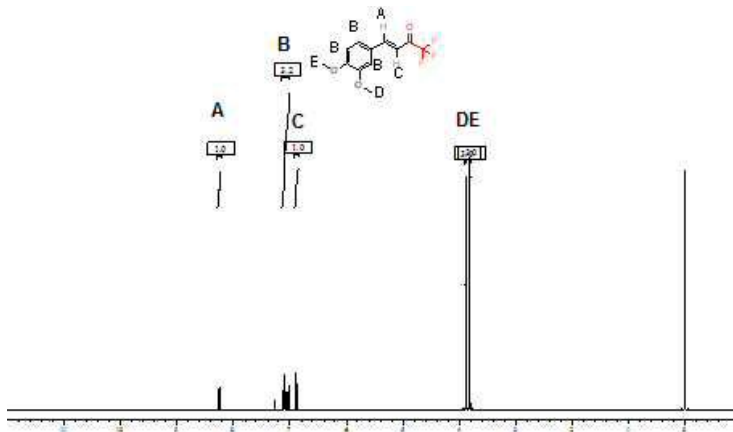
도면8c



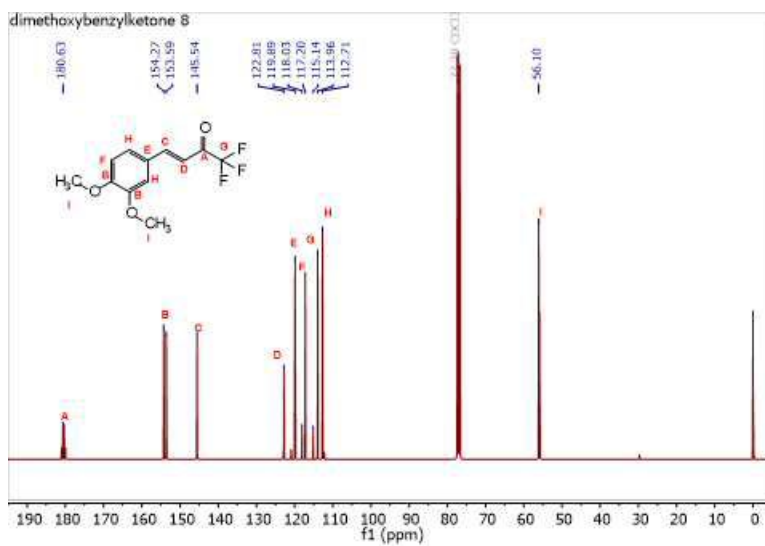
도면8d



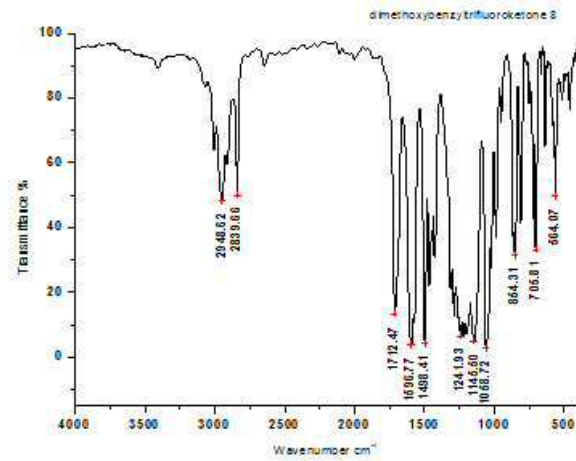
도면9a



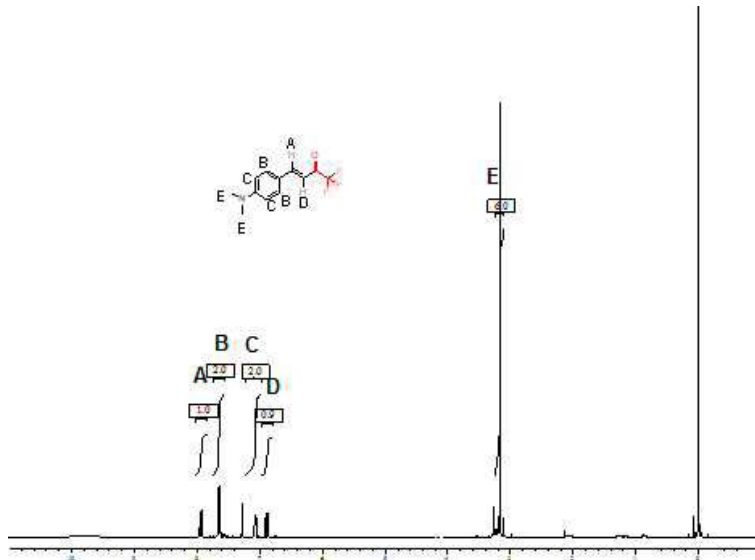
도면9b



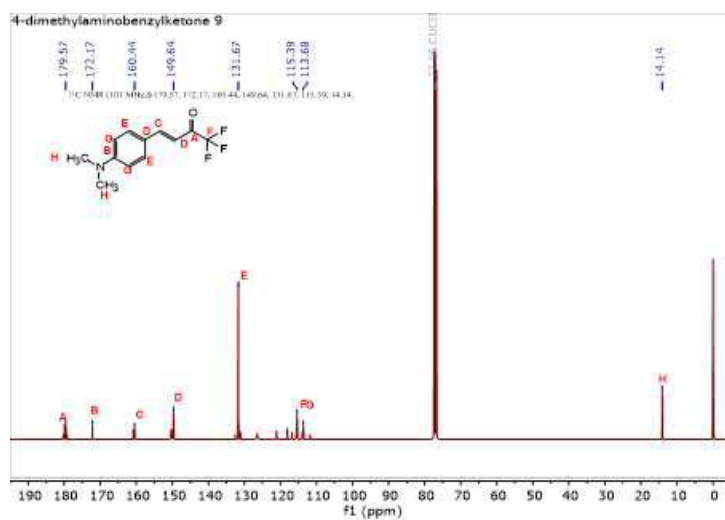
도면9c



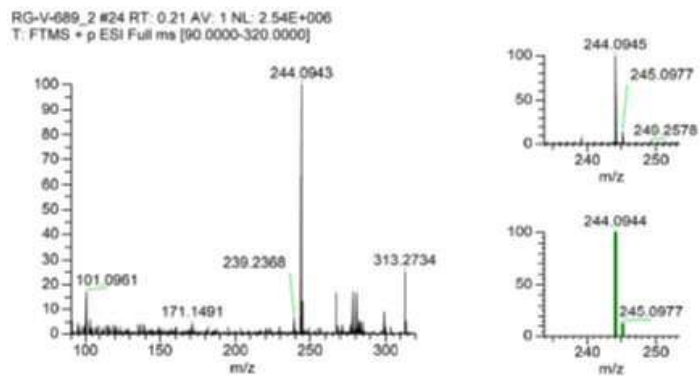
도면10a



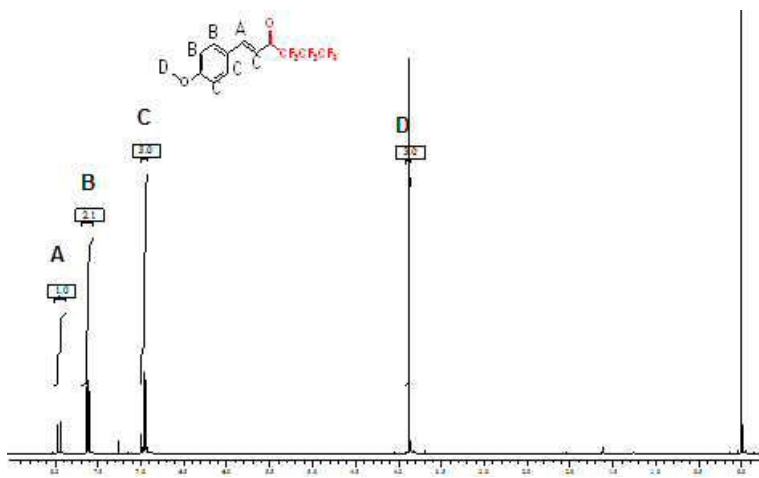
도면10b



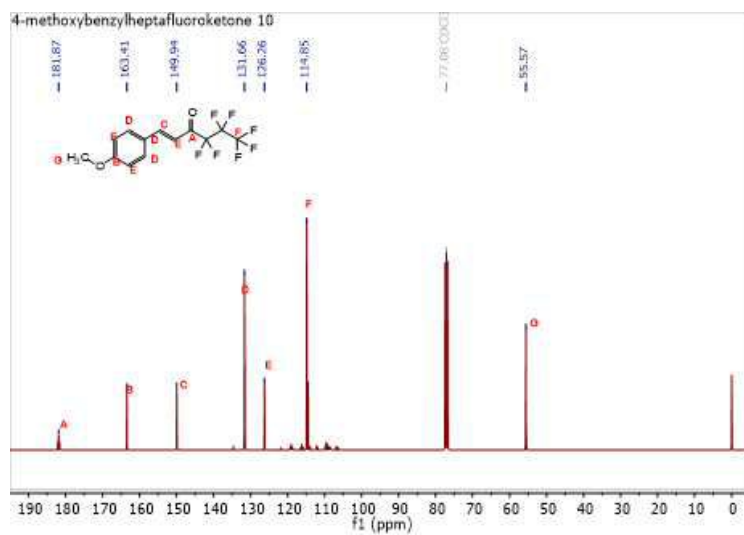
도면10c



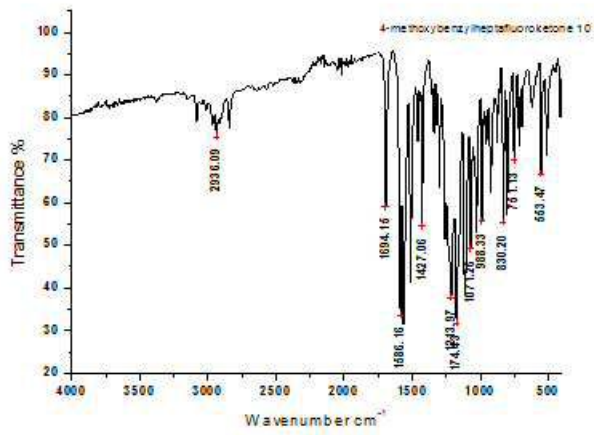
도면11a



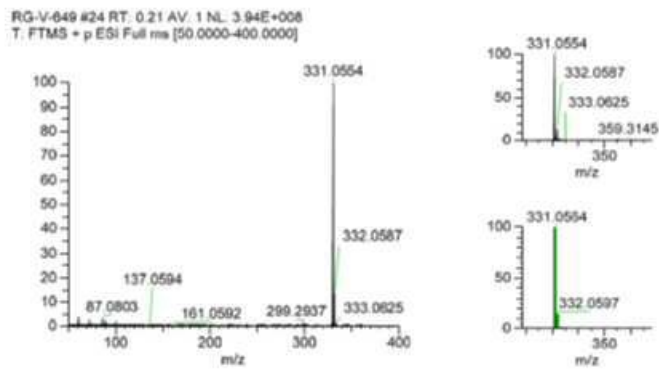
도면11b



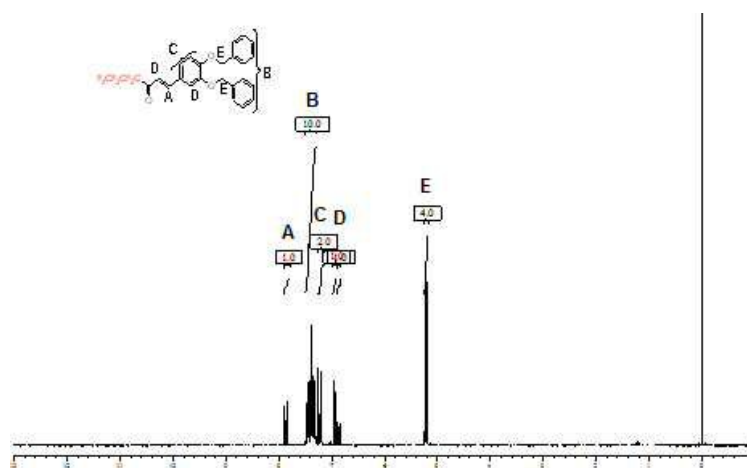
도면11c



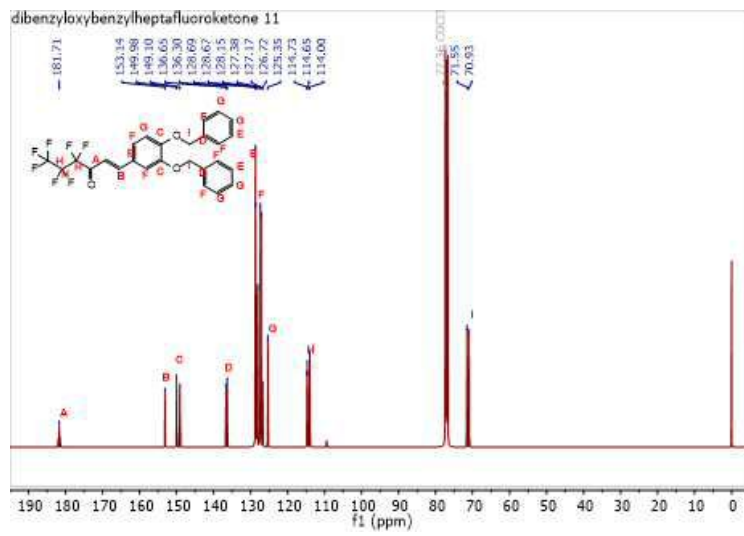
도면11d



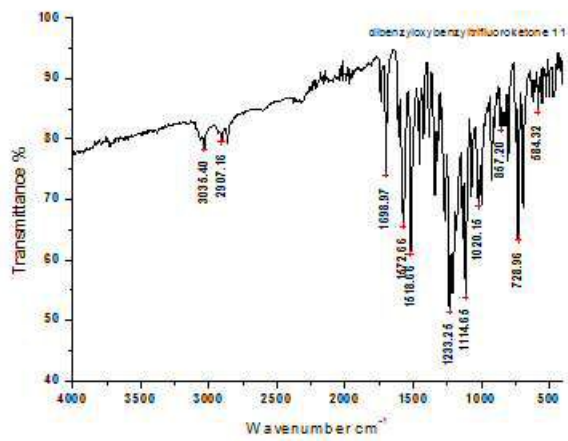
도면12a



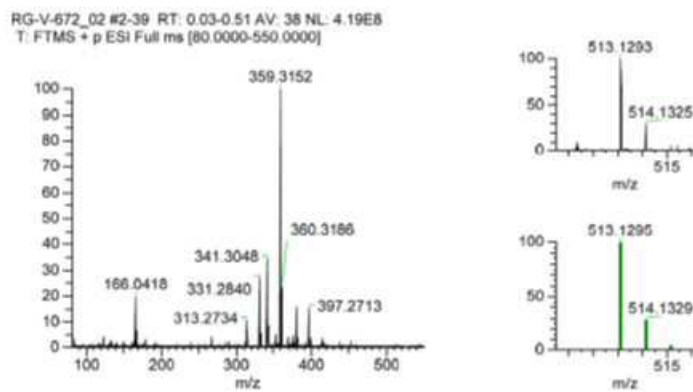
도면12b



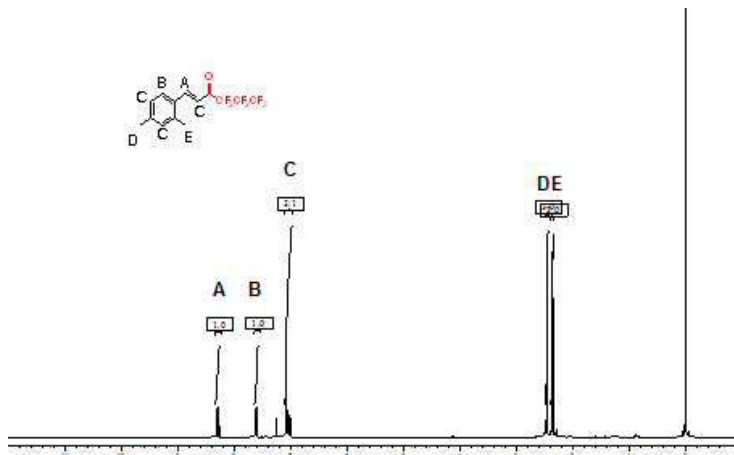
도면12c



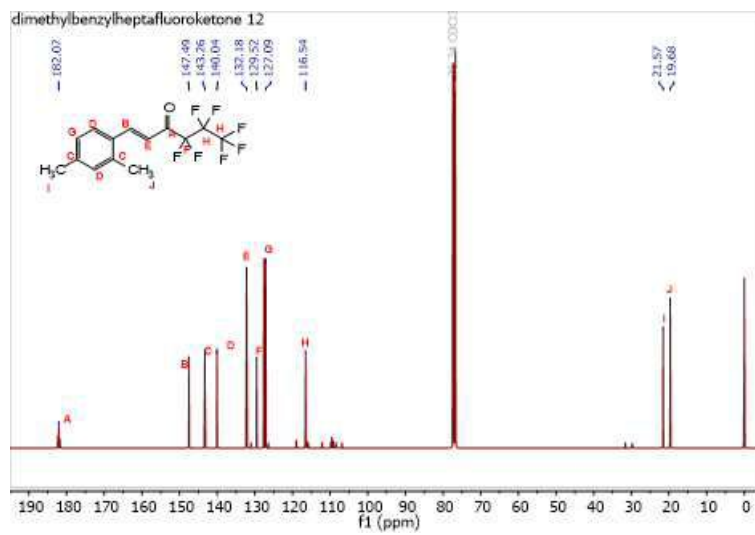
도면12d



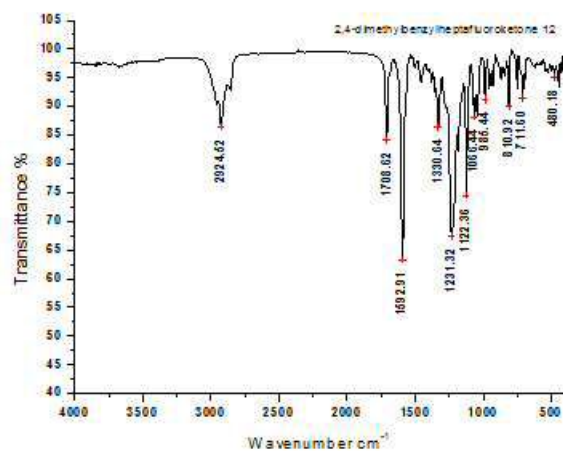
도면13a



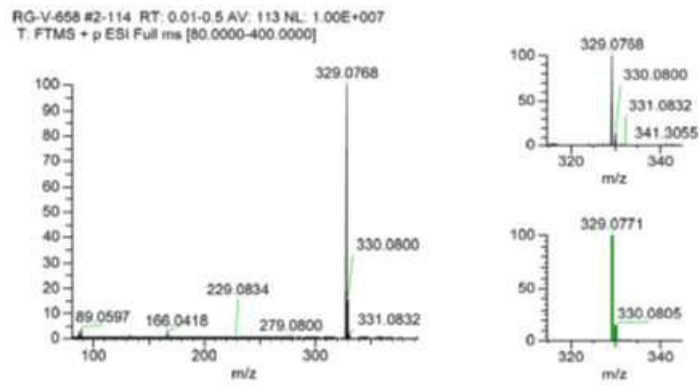
도면13b



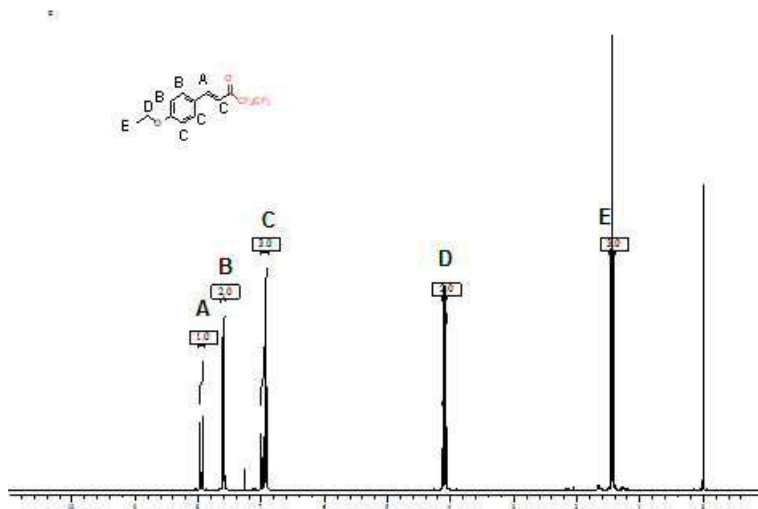
도면13c



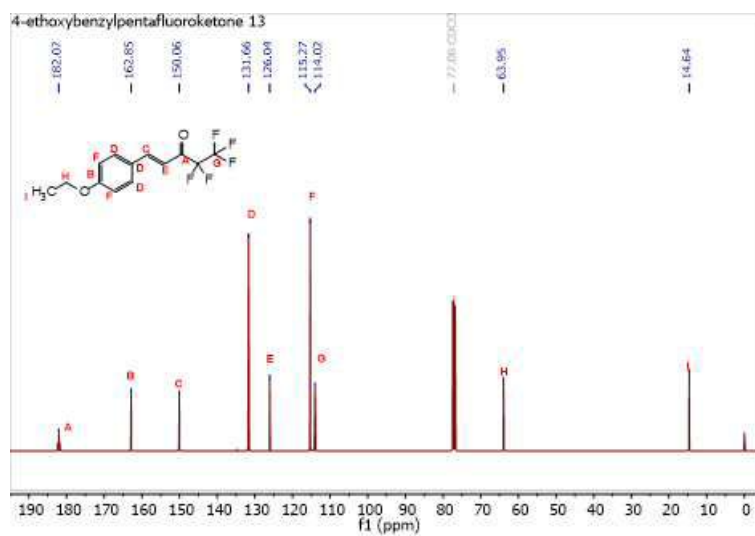
도면13d



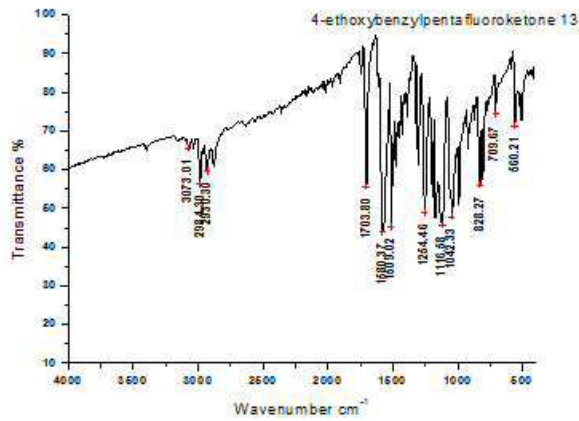
도면14a



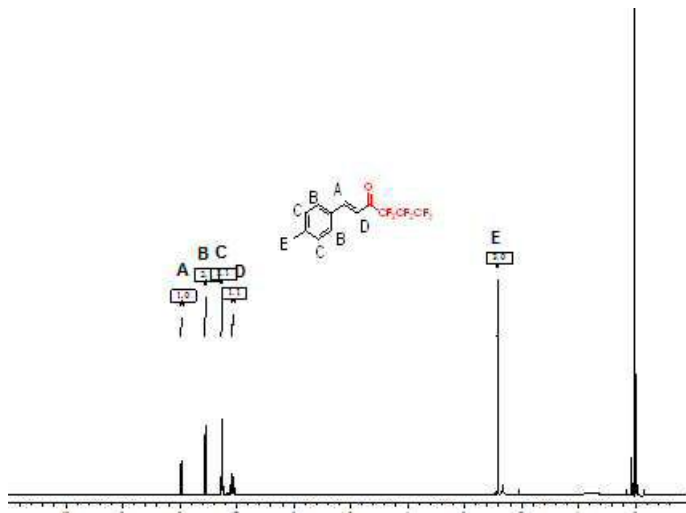
도면14b



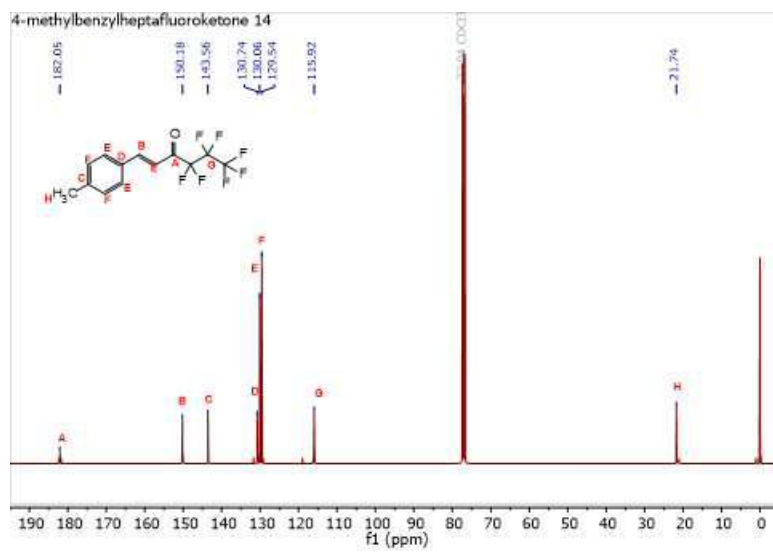
도면14c



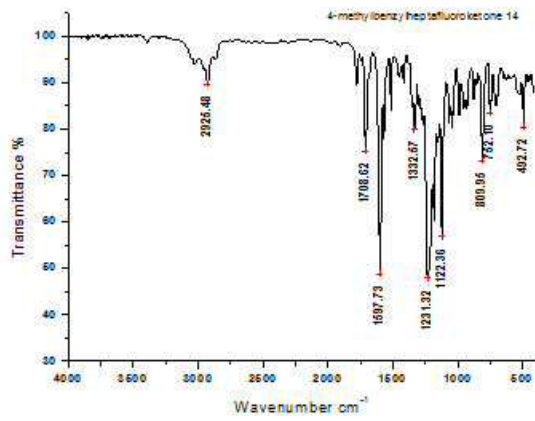
도면15a



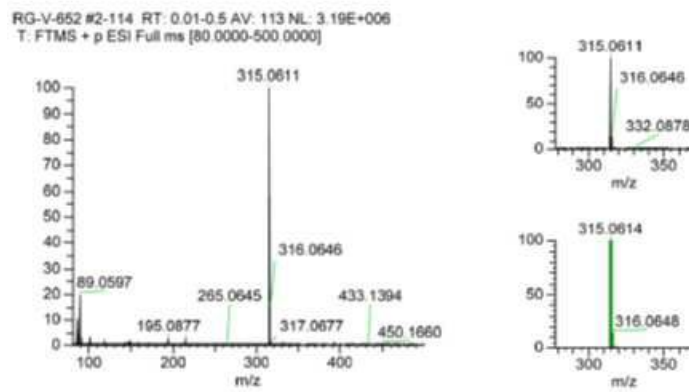
도면15b



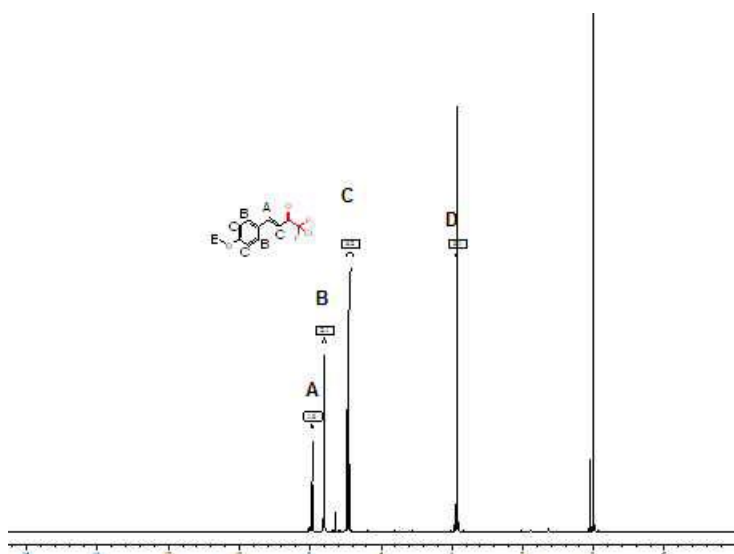
도면15c



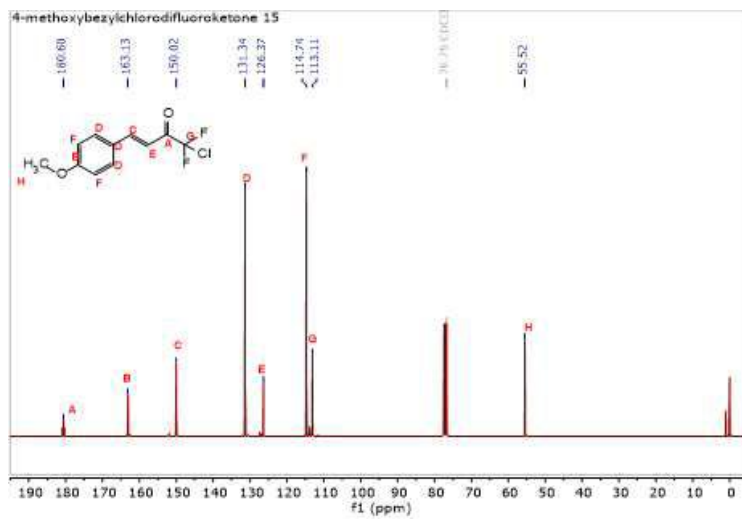
도면15d



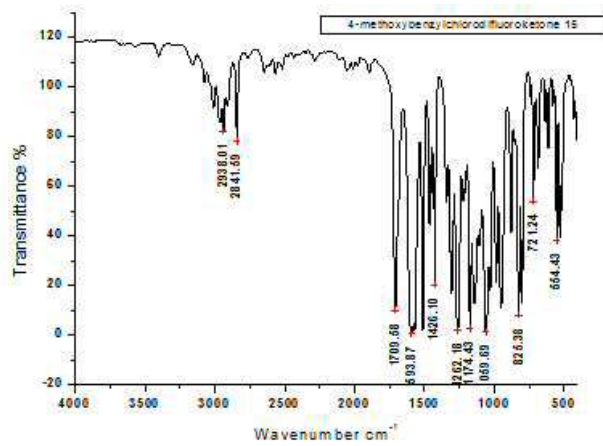
도면16a



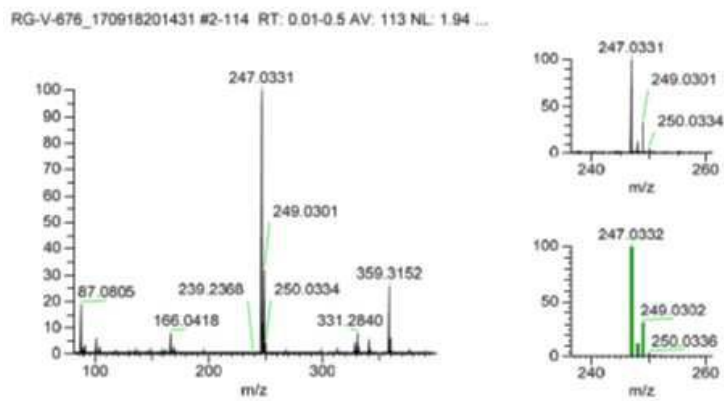
도면16b



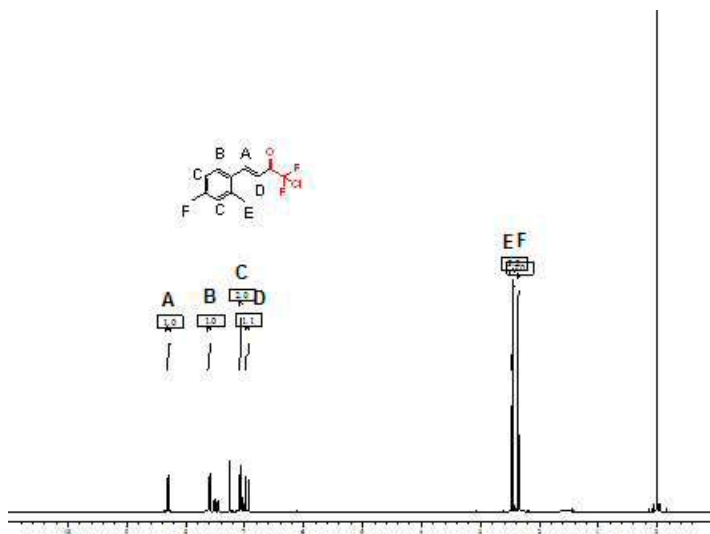
도면16c



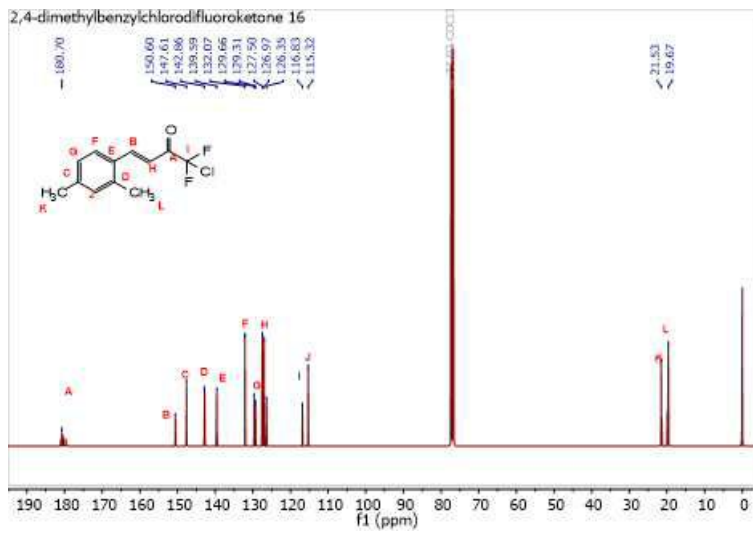
도면16d



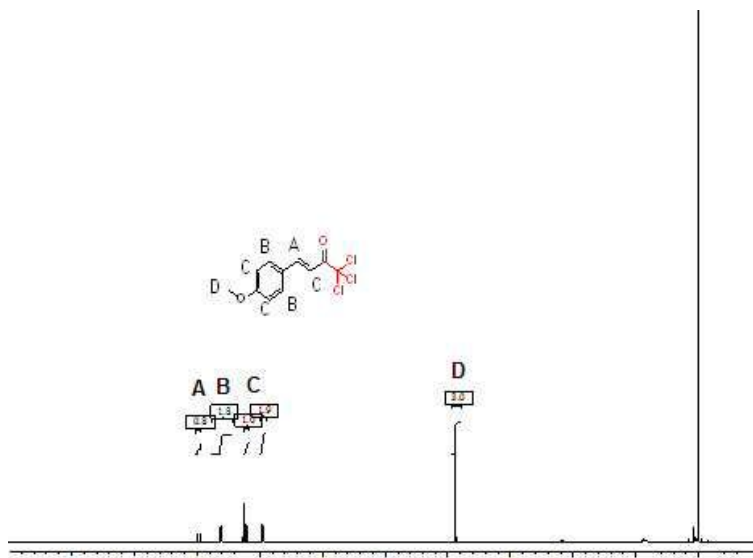
도면17a



도면17b



도면18a



도면18b

