



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년07월27일
(11) 등록번호 10-1169515
(24) 등록일자 2012년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 6/06 (2006.01) C01B 6/10 (2006.01)
G21G 5/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7017015
(22) 출원일자(국제) 2005년01월28일
심사청구일자 2010년01월28일
(85) 번역문제출일자 2006년08월24일
(65) 공개번호 10-2007-0019978
(43) 공개일자 2007년02월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2005/002629
(87) 국제공개번호 WO 2005/074531
국제공개일자 2005년08월18일
(30) 우선권주장
60/540,934 2004년01월30일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US6086837 B1
US4709083 B1
전체 청구항 수 : 총 30 항

(73) 특허권자
세미이캡, 인코포레이티드
미합중국, 매사추세츠 01862, 빌레리카, 유니트
21호, 설리반 로드 34
(72) 발명자
스피엘포겔, 베르나드
캐나다, 노바 스코티아 비0와이 1티0, 후바르즈,
219 밀 레이크
쿡, 캐빈
캐나다, 노바 스코티아 비4비 1에스5, 하몬즈 플
레인즈, 버지니아드라이브, 70
(74) 대리인
한양특허법인

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 동위원소 농축 보로하이드라이드의 합성 방법 및 동위원소농축 보란의 합성 방법

(57) 요약

본 발명은 동위원소 농축 ^{10}B -붕산 또는 ^{11}B -붕산으로부터 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드, 금속 테트라히드로운데카보레이트염, 및 데카보란을 합성하기 위한 새로운 방법을 제공한다. 본 발명은 특히 동위원소 농축 나트륨 또는 리튬 보로하이드라이드, $\text{MB}_{10}\text{H}_{14}$ (여기서, M은 Li, Na, K, 또는 알킬암모늄이다) 및 데카보란의 합성을 위해 유용하다.

특허청구의 범위

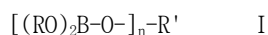
청구항 1

동위원소 농축(isotopically enriched) 금속 보로하이드라이드의 합성 방법에 있어서, 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 동위원소 농축 봉산을 제공하는 단계;
- (b) 동위원소 농축 봉산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 봉산을 알코올과 접촉시키는 단계; 및
- (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 봉산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 동위원소 농축 봉산염이 하기 식 I의 화합물인 방법:



여기서,

R 은, 각각, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬, 할로알킬, 및 알킬 에테르로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는

두 R 기는 조합하여 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 아릴, 아랄킬, 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 각기 임의로 치환될 수 있는 1,2-시클로알킬렌기 또는 α, ω -알킬렌기를 형성하며;

n 은 1 또는 2이고; 및

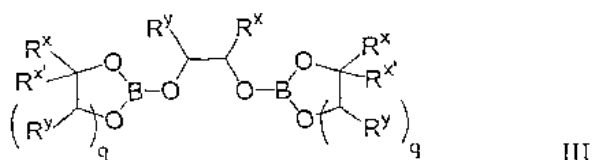
R'는 n=1일때 알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬, 할로알킬, 및 알킬에테르로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 n=2일때 R'는 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 아릴, 아랄킬, 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 각기 임의로 치환될 수 있는 1,2-시클로알킬렌기 또는 α, ω -알킬렌기이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 동위원소 농축 봉산염이 식 B(OR)₃의 화합물이며, R은, 각각, 동일하며, R은 직쇄 또는 분지쇄 C₁₋₁₀알킬, 페닐, 벤질, C₃₋₈시클로알킬, C₃₋₈시클로알킬-C₁₋₁₀알킬, C₂₋₁₀알케닐, C₁₋₁₀알콕시, C₁₋₁₀할로알킬, 및 C₂₋₁₀알킬에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 동위원소 농축 봉산염이 하기 식 III의 화합물인 방법:



여기서,

q 는 1 또는 2이고; 및

R^x, R^{x'} 및 R^y 는, 각각, 수소, 직쇄 및 분지쇄 C₁₋₁₀알킬, C₁₋₁₀알콕시, 및 C₃₋₈시클로알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 R^x 및 R^y 는 조합되어 α, ω -알킬렌기를 형성한다.

청구항 5

청구항 4에 있어서, R^x 및 R^y 가 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-4} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 에스테르화 단계가 동위원소 농축 봉산을 3 당량 이상의 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 알칸올 또는 1.5 당량 이상의 C_{2-10} 알칸디올과 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 에스테르화 단계가 상기 동위원소 농축 봉산을 3 당량의 직쇄 C_{2-10} 알칸올 또는 1.5 당량의 직쇄 또는 분지쇄 1,2- C_{2-10} 알칸디올과 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 에스테르화 단계 동안 발생된 물이 반응 혼합물로부터 제거되는 것인 방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 에스테르화 단계가 95℃ 내지 175℃의 온도에서 수행되는 것인 방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서, 상기 환원 단계가 상기 봉산염을 금속 알루미늄 수소화물 및 하나 이상의 용매의 혼합물과 접촉시키는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 하나 이상의 용매가 디에틸에테르, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥산, 메틸-tert-부틸에테르, 디메톡시에탄, 디글라임, 및 그의 혼합물로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서, 상기 혼합물이 벤젠, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 직쇄 및 분지쇄 C_{5-10} 알칸, 석유에테르, 및 그의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 추가의 탄화수소 용매를 포함하는 것인 방법.

청구항 13

청구항 1에 있어서, 상기 동위원소 농축 보란 및 상기 금속 알루미늄 수소화물이 -50℃ 내지 50℃의 온도에서 접촉되고 그후 그 혼합물은 50℃ 내지 150℃의 온도로 가열되는 것인 방법.

청구항 14

청구항 1에 있어서, 상기 봉산이 80% 이상의 ^{10}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 15

청구항 1에 있어서, 상기 봉산이 95% 이상의 ^{10}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

청구항 1에 있어서, 상기 봉산이 95% 이상의 ^{11}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

동위원소 농축 금속 테트라테카히드로운데카보레이트염의 제조 방법에 있어서, 그 방법은 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 청구항 1의 방법에 따라 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 제공하는 단계; 및
- (b) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 R-X의 화합물 또는 동위원소 농축된 식 BY₃(리간드)의 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,
- R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;
- X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;
- Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이며; 및
- 리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다.

청구항 18

동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 제조 방법에 있어서, 그 방법은 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 동위원소 농축 붕산을 제공하는 단계;
- (b) 동위원소 농축 붕산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산을 알코올과 접촉시키는 단계;
- (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계; 및
- (d) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 R-X의 화합물 또는 동위원소 농축된 식 BY₃(리간드)의 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,
- R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;
- X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;
- Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이고; 및
- 리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다.

청구항 19

청구항 18에 있어서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드가 2 당량 이상의 식 R-X의 화합물과 접촉되거나, 또는 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드가 2 당량 이상의 식 BY₃(리간드)의 동위원소 농축 화합물과 접촉되는 것인 방법.

청구항 20

청구항 17 내지 19중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 보로하이드라이드 및 상기 식 R-X의 화합물이 50℃ 내지 200℃의 온도에서 접촉되거나 또는 상기 금속 보로하이드라이드 및 상기 식 BY₃(리간드)의 동위원소 농축 화합물이 50℃ 내지 200℃의 온도에서 접촉되는 것인 방법.

청구항 21

청구항 17 내지 19 중 어느 한 항에 있어서, 상기 금속 보로하이드라이드가 하나 이상의 에테르성(ethereal) 용매, 하나 이상의 탄화수소 용매, 또는 그의 혼합물 내에서 현탁되거나 용매화되는(solvent) 것인, 방법.

청구항 22

청구항 18에 있어서, 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염이 80%이상의 ¹⁰B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 23

청구항 18에 있어서, 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염이 95%이상의 ¹⁰B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

청구항 18에 있어서, 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염이 95%이상의 ^{11}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 25

동위원소 농축 데카보란의 제조 방법에 있어서, 그 방법은 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 청구항 17 내지 19 중 어느 한 항의 방법에 따라 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 제공하는 단계; 및
- (b) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 산화시키는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 -10°C 내지 50°C 의 온도에서 0.6 볼트 이상의 전극 전위를 갖는 산화제와 접촉시키는 단계.

청구항 26

동위원소 농축 데카보란의 제조 방법에 있어서, 그 방법은 하기 단계를 포함하는 방법:

- (a) 동위원소 농축 붕산을 제공하는 단계;
- (b) 동위원소 농축 붕산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산을 알코올과 접촉시키는 단계;
- (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계; 및
- (d) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 R-X 의 화합물 또는 식 BY_3 (리간드)의 동위원소 농축된 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,

R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;

X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;

Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이며; 및

리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다; 및

- (e) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 산화시키는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 -10°C 내지 50°C 의 온도에서 0.6볼트 이상의 전극 전위를 갖는 산화제와 접촉시키는 단계.

청구항 27

청구항 25에 있어서, 상기 산화제가 $\text{Ag}^{+2}/\text{H}^{+}$, $\text{Au}^{+3}/\text{H}^{+}$, $\text{Ce}^{+4}/\text{H}^{+}$, $\text{CeOH}^{+3}/\text{H}^{+}$, $\text{HClO}^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{ClO}_3^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{ClO}_4^{-}/\text{H}^{+}$, CO^{+3} , $\text{Cr}^{+4}/\text{H}^{+}$, $\text{Fe}(\text{페난트롤린})_3^{+3}/\text{H}^{+}$, $\text{IO}_3^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{MnO}_2/\text{H}^{+}$, $\text{NiO}_2/\text{H}^{+}$, Np^{+4} , O_2/H^{+} , $\text{PbO}_2^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{PbO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{+}$, Pu^{+4} , Pu^{+5} , RuO_4 , Ti^{+3} , U^{+5} 및 $\text{V}(\text{OH})^{+}$ 로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 28

청구항 26에 있어서, 데카보란이 80% 이상의 ^{10}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 29

청구항 26에 있어서, 데카보란이 95% 이상의 ^{10}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 30

청구항 26에 있어서, 데카보란이 95% 이상의 ^{11}B 를 포함하는 것인 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 동위원소 농축(isotopically enriched) 보로하이드라이드 화합물의 새로운 합성 방법 및 중간체로서 본 발명의 방법에 의해 제조된 동위원소 농축 보로하이드라이드를 사용한 동위원소 농축 중성 또는 음이온성 보란의 새로운 제조 방법을 제공한다. 더 특별히는, 본 발명은 동위원소 농축 붕산으로부터 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 합성하는 개선된 합성 방법 및 중성 또는 음이온성 보란의 제조에서 중간체로서 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 제조하는 것을 포함하는, 5 내지 96 붕소 원자를 갖는 동위원소 농축 중성 또는

음이온성 보란의 합성 방법을 제공한다.

배경 기술

- [0002] 큰 붕소 수소화물 화합물은 반도체 제조에서 붕소 도핑된 P-타입 불순 영역을 위한 중요한 공급 원료가 되어왔다. 더 특별히는, 고분자량의 붕소 수소화물 화합물, 예컨대, 5 이상의 붕소 원자 클러스터를 포함하는 붕소 수소화물 화합물은 붕소 원자 주입을 위한 바람직한 붕소 원자 공급 원료이다.
- [0003] 현대 반도체 기술의 중요한 양상은 더 작고 더 빠른 장치의 지속적인 개발이다. 이 과정을 소위 스케일링(*scaling*)이라 한다. 스케일링은 석판 공정법에서의 계속적인 진전에 의해 추진되는데, 집적 회로를 포함하는 반도체 기판에서 점점 더 소형화되는 특징으로 정의될 수 있다. 일반적으로 받아들여지는 스케일링 이론은 동시에, 즉 각각의 기술 또는 스케일링 노드에서 반도체 장치 디자인의 모든 면을 적절히 리사이징함에 있어서 칩 제작자를 안내하기 위해 개발되어 왔다. 이온 주입공정에서의 스케일링의 가장 큰 영향은 접합(junction) 깊이의 스케일링이며, 장치 치수가 감소 됨에 따라 점점 더 얇은 접합이 필요하다. 집적 회로 기술 스케일로서의 이러한 점점 더 얇은 접합을 필요로 하는 것은 하기 필요 조건으로 바뀌 말할 수 있다: 이온 주입 에너지는 각각의 스케일링 단계에 따라 감소 되어져야 한다. 현대의, 써브-0.13 마이크로 장치에 의해 요구되는 극단적으로 얇은 접합은 "초박형 접합(Ultra-Shallow Junctions)" 또는 USJs 라는 용어로 불리운다.
- [0004] 붕소 도핑된 P-형 접합의 제조 방법은 붕소를 사용한 이온 주입공정에서의 어려움으로 인하여 곤란하였다. 경량(MW=10.8)인 붕소 원자는 규소 기판으로 더 깊게 침투할 수 있고 어닐링 또는 기타 상승된 온도의 공정 동안 급속하게 기판 격자 전체에 걸쳐 확산 될 수 있다.
- [0005] 붕소 클러스터 또는 케이지, 예컨대 보란은 붕소를 덜 침투시키면서 반도체 기판에 전달하기 위한 공급 원료로서 연구되어 왔다. 예를 들어, 붕소 이온은 식 B_nH_m (여기서, $100 > n > 5$ 이고 $m \leq n+8$)의 붕소 수소화물 분자를 이온화함으로써 기판에 주입될 수 있으며 상기 주입 방법에 사용하기 위한 이온 원이 될 수 있다. 붕소 이온 주입 방법에서 사용하기 위한 특정한 바람직한 화합물은 데카보란($B_{10}H_{14}$) 및 옥타데카보란($B_{18}H_{22}$)을 포함한다.
- [0006] 큰 붕소 수소화물 화합물, 즉 5 내지 약 100 붕소 원자(더 전형적으로 10 내지 약 100 또는 5 내지 약 25 붕소 원자)를 갖는 붕소 화합물은 반도체 기판에 붕소 원자를 전달하기 위한 분자 이온 주입 방법에 사용하기에 바람직하다. 큰 붕소 수소화물 화합물은, 전형적으로 2 이상의 구조 이성질체, 즉, 케이지 구조 내에 동일 화학식을 갖지만 다른 구조 배열의 붕소 원자를 갖는 2 이상의 화합물이 존재한다. 이밖에, 동일 수의 붕소 원자를 갖지만 상이한 수의 수소 원자를 갖는 2 이상의 구조 관련 붕소 수소화물 화합물은 다양한 크기의 붕소 클러스터에 대해 분리되어 왔다. 이러한 화합물은 종종 클로소(*clos*o)(B_nH_n), 니도(*nido*)(B_nH_{n+2}), 아라크노(*arachno*)(B_nH_{n+4}), 하이포(*hypho*)(B_nH_{n+6}), 컨정크토(*conjuncto*)(B_nH_{n+8}), 등으로 불리운다. 따라서, 구조 이성질체 및 다양한 양의 수소를 함유하는 화합물을 포함하는 복수의 다른 붕소 수소화물 종은 종종 n개의 붕소 원자를 갖는 붕소 수소화물로서 알려져 있다. 예를 들어, n개의 붕소 원자 및 다양한 양의 수소를 갖는 다양한 거대다면체(macropolyhedral) 보란 및 공지 화합물을 검토하고 있는 문헌 「Jemmis, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, v. 123, 4313-4323(2001)」을 참조하라.
- [0007] 국제특허출원 WO 03/044837호 (어플라이드 머티리얼사 (Applied Materials, Inc), 산타클라라, 캘리포니아주)는 ^{11}B 농축 화합물을 포함하는 동위원소 농축 붕소 화합물이 이온화되고 그후 기판으로 주입되는 이온 주입 방법을 상세히 기술한다. '837 공보는 미국 특허 제6,086,837호(코완, 등)에 설명된 방법에 의해 동위원소 농축 보란의 제조를 상세히 기술하며, 이 방법은 ^{10}B 또는 ^{11}B 의 동위원소 농축 보란의 제조를 위한 현재의 산업 공정이라고 보고되었다.
- [0008] 코완(미국특허 제6,086,837호)은 B-10 농축 봉산으로 출발하는 B-10 농축 데카보란의 제조 방법을 자세히 기술한다. B-10 또는 B-11 농축 붕소 수소화물의 코완 제조는 봉산으로 시작하고 다단계의 합성 및 정제 단계를 포함한다. 더 특별히는, 봉산을 알칼리 금속 보로하이드라이드로 전환하기 위한 코완 방법은 많은 시간이 소요되는 단계를 포함하며 최종 생성물을 얻기 위해 그후 추가의 반응을 수행하여야 하는 유용한 B-10 농축 보로하이드라이드를 비교적 낮은 수율로 얻는다.
- [0009] 따라서, 상기 코완 방법은 공비 증류 방법을 사용하여 봉산 및 메탄올로부터 B-10 메틸보레이트를 제조하는 것에서부터 시작한다. 상기 메틸보레이트는 3개의 한 단계 절차에 의해 냉각 재결정화에 의해 잔류 메탄올로부터 분리되어 80% 수율로 트리메틸보레이트를 생성한다. 상기 트리메틸보레이트는 그후 220°C-250°C에서 광물유 중

의 나트륨 수소화물 현탁액에 첨가되고, 12시간 동안 가열된다. 안전을 위해, 금속 환류 콘덴서가 필요하다. 형성된 보로하이드라이드의 단리(isolation)는 특별한 주의가 필요하다. 우선, 과량의 나트륨 수소화물은, 기체 수소를 발생시키는 비교적 발열 공정인 얼음 및 물의 혼합물에 광물유 혼합물을 붓는 것에 의해 파괴된다. 그후, 수성 보로하이드라이드는 경사법(decantation) 또는 분별 깔대기의 사용에 의해 광물유로부터 분리된다. 상기 수성 보로하이드라이드는 60℃에서 가열하고 질소기류로 퍼징함으로써 또는 감압하에 제거함으로써 메탄올을 퍼징하여야 한다. 결과물인 수용액은 수산화나트륨 및 B-10 농축 보로하이드라이드를 포함한다. 이산화탄소 기체는 상기 용액을 통해 버블링되어 수산화나트륨을 탄산 나트륨으로 전환시킨다. 결과물인 슬러리는 그후 n-프로필아민으로 추출하고 상기 n-프로필아민은 증발시켜 최종 생성물을 수득한다. n-프로필아민 내의 소듐 보로하이드라이드의 용해도는 제한되며 상당한 부피의 휘발성 용매가 필요하다. 전형적인 수율은 45-65%이다. 코완이 설명한 절차에 의하면, 동위원소 농축 소듐 보로하이드라이드를 제조하기 위해서는 총 10개의 시간이 소요되는 단계가 필요하다.

- [0010] 리핀코트(Lippincott)로 발표된 미국 특허 제2,642,453호는 봉산 및 삼차 알코올의 축합 및 공비혼합물의 분별 증류에 의해 물을 제거함에 의한 트리(tert-부틸)봉산염 등의 제조 방법과 같은 삼차 알코올의 봉산염의 제조 방법에 관한 것이다. 다양한 봉산 에스테르의 가수분해의 속도 및 제조는 H.Steinberg 및 D.L.Hunter가 기술한 문헌 『Industry and Engineering Chemistry, v.49, No.2, (1957)p.174-181』에 기술되어 있다.
- [0011] 콜로니취(Kollonitsch)으로 발표된 미국 특허 제3,063,791호는 중간체 트리알킬보레이트를 알칼리 금속 알루미늄 수소화물과 접촉시킴으로써 봉산으로부터 자연 존재비의 알칼리 및 알칼리 토금속 보로하이드라이드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 콜로니취는 동위원소 농축 보로하이드라이드의 합성 방법은 제공하지 않는다.
- [0012] 던크스(Dunks) 및 동료는 금속 보로하이드라이드 또는 MB_3H_8 출발 물질로부터 $MB_{11}H_{14}$ 염 및 데카보란($B_{10}H_{14}$)의 제조 방법을 자세히 설명한다. 각기 던크스 등으로 발표된 미국 특허 제4,115,520호, 미국 특허 제4,115,521호, 및 미국 특허 제4,153,672호는 데카보란의 합성 방법 및 $B_{11}H_{14}^-$ 의 합성 방법에 관한 것이다.
- [0013] 동위원소 농축 봉산의 합성에 대하여 문헌에 보고되어 있지만, 이들 합성 경로는 너무 길고 종종 화합물 생성의 수율이 현저하게 낮다. 따라서 동위원소 농축 봉산으로부터 동위원소 농축 보로하이드라이드 및 동위원소 농축 보란을 합성하기 위한 새로운 방법이 요구되었다. 동위원소 농축 MBH_4 , $MB_{11}H_{14}$, $B_{10}H_{14}$ 를 합성하기 위한 새로운 방법 및 식 B_nH_m 화합물(여기서, n 은 12 내지 96 이고 $m \leq n+8$ 임)의 동위원소 농축 큰 보란의 제조 방법이 특허 요구되었다.

발명의 상세한 설명

- [0014] 발명의 요약
- [0015] 본 발명자들은 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드, 동위원소 농축 데카보란, 및 동위원소 농축 금속 테트라 데카히드로데카보레이트염($MB_{11}H_{14}$)의 새로운 제조 방법을 알아내었다. 더욱이, 금속 테트라데카히드로데카 보레이트염 및 데카보란의 합성 방법은 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 본 제조 방법을 포함한다. 본 발명은 동위원소 농축 MBH_4 , $MB_{11}H_{14}$, 및 $B_{10}H_{14}$ (M 은 1가 또는 2가 양이온)의 합성에 특히 유용하다.
- [0016] 한 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 금속 봉산 수소화물의 개선된 합성 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0017] (a) 동위원소 농축 봉산을 제공하는 단계;
- [0018] (b) 동위원소 농축 봉산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 봉산을 알코올과 접촉시키는 단계; 및
- [0019] (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 봉산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계.
- [0020] 또 다른 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로데카보레이트염의 개선된 제조 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0021] (a) 여기에서 제공된 방법 중 어느 하나에 의해 제조된 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 제공하는 단계;

및

- [0022] (b) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 $R-X$ 의 화합물 또는 동위원소 농축된 식 BY_3 (리간드)의 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,
- [0023] R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;
- [0024] X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;
- [0025] Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이고; 및
- [0026] 리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다.
- [0027] 또 다른 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 데카보란의 제조 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0028] (a) 여기에서 제공된 어느 한 방법에 의해 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 제공하는 단계; 및
- [0029] (b) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 산화시키는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 약 -10°C 내지 약 50°C 의 온도에서 약 0.6 볼트 이상의 전극 전위를 갖는 산화제와 접촉시키는 단계.
- [0030] 본 발명의 방법은 상기 문헌들에서 설명된 방법에 비해, 더 적은 합성 및 정제 단계로 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드, 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염 및 동위원소 농축 데카보란의 높은 수율을 제공한다. 더욱이, 그 합성 방법은, 각각의 보란이 n 개의 붕소 원자($12 < n < 100$)를 함유하는, 다양한 더 큰 동위원소로 농축된 보란, 또는 동위원소 농축 보란의 혼합물을 위한 출발 물질로서 사용하기에 적당한 동위원소 농축 데카보란 및 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 제조하기 위해 적당하며, 그 방법은 하나 이상의 동위원소 농축 MBH_4 , 동위원소 농축 $MB_{11}H_{14}$ 및/또는 동위원소 농축 $B_{10}H_{14}$ 을 본 발명의 방법에 의해 제조하는 것을 포함한다. 바람직한 합성 방법은 실질적으로 균일한 화학 조성을 갖는 생성물 혼합물을 초래하며, 예컨대, 바람직한 합성 방법은 하나 이상의 구조 이성질체로 존재할 수 있는 식 B_nH_m 의 화합물을 제공한다. 다른 특정한 양상에서, 각기 n 개의 붕소 원자 및 상이한 수의 수소 원자를 포함하는 보란의 혼합물을 제공하는 합성 방법이 또한 본 발명에 의해 고려되었으며, 이는 부분적으로, 이러한 다양한 n 붕소 원자 보란의 혼합물은 식 B_nH_m 의 단일 보란을 포함하는 보란 조성물로서 주입 공정 동안 이온화가 수행될 때 실질적으로 동일한 분자 이온의 혼합물을 생성할 것이기 때문이다. 그러므로, $m \neq p$ 이고 m 및 p 사이의 절대차는 약 8 미만인 B_nH_m , B_nH_p 등과 같은 2 이상의 보란 화합물을 제공하는 방법이 또한 본 발명에 의해 고려된다.
- [0031] 본 발명의 다른 양상은 이하에서 논의된다.
- [0032] 발명의 상세한 설명
- [0033] 주목할만하게, 본 발명자들은 금속 보로하이드라이드를 포함하는 붕소 수소화물 및 그의 염, 데카보란, 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염, 및 이것으로부터 제조된 붕소 수소화물 화합물의 새로운 제조 방법을 발견하였다. 본 발명의 방법은 동위원소 농축 보란 및 보란 함유 화합물의 제조를 위한 효율적인 합성 절차를 제공한다.
- [0034] 한 바람직한 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 합성 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0035] (a) 동위원소 농축 붕산을 제공하는 단계;
- [0036] (b) 동위원소 농축 붕산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산을 알코올과 접촉시키는 단계; 및
- [0037] (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계.
- [0038] 본 발명에 의해 제공된 금속 보로하이드라이드 합성의 특정한 바람직한 방법에서, 붕산의 에스테르화에 의해 제

조된 동위원소 농축 붕산염은 하기 식 I의 화합물이다:

화학식 I

$$[(\text{RO})_2\text{B}-\text{O}-]_n-\text{R}'$$

여기서,

R은, 각각의 존재 위치에서, 직쇄 또는 분지쇄 알킬, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬, 할로알킬, 및 알킬에테르로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는

두개의 R 기는 조합하여 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 아릴, 아랄킬, 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 각기 임의로 치환될 수 있는 1,2-시클로알킬렌기 또는 α, ω -알킬렌기를 형성하고;

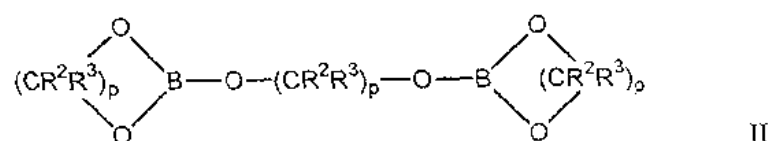
n 은 1 또는 2이고; 및

R'는 n=1일때 알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬, 할로알킬, 및 알킬에테르로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 R'는 n=2일때 알킬, 알케닐, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 아릴, 아랄킬, 및 알콕시로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 기로 각기 임의로 치환될 수 있는 1,2-시클로알킬렌기 또는 α, ω -알킬렌기이다.

본 발명에 의해 제공된 동위원소 농축 금속 बोरोहा이드라이드 합성의 특정한 바람직한 방법은, 동위원소 농축 붕산염이 식 $B(OR)_3$ 의 화합물이며, 여기에서 R이 각각의 존재 위치에서 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 알킬, 페닐, 벤질, C_{3-8} 시클로알킬, C_{3-8} 시클로알킬- C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{1-10} 알콕시, C_{1-10} 할로알킬, 및 C_{2-10} 알킬에테르로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 것이 방법을 포함한다.

본 발명에 의해 제공된 동위원소 농축 금속 боро하이드라이드 합성의 다른 바람직한 방법은, 동위원소 농축 붕 산염이 식 $B(OR)_3$ 의 화합물이며, 여기에서 R의 각각의 존재는 동일하며 R은 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 알킬, 페닐, 벤질, C_{3-8} 시클로알킬, C_{3-8} 시클로알킬- C_{1-10} 알킬, C_{2-10} 알케닐, C_{1-10} 알콕시, C_{1-10} 할로알킬, 및 C_{2-10} 알킬에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법을 포함한다.

본 발명에 의해 제공된 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 특정한 다른 바람직한 합성 방법에서는, 동위원소 농축 붕산염이 하기 식 II의 화합물이다:

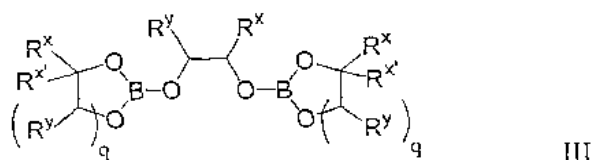


여기서, R^2 및 R^3 는, 각각의 존재 위치에서, 수소, 직쇄 및 분지쇄 알킬, 시클로알킬, 시클로알킬-알킬, 알케닐, 아릴, 아랄킬, 할로알킬, 및 알킬에테르로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

p는 1-5에서 선택된 정수이다.

동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 합성 방법에 사용하기 위해 적당한 식 II의 특정한 바람직한 동위원소 농축 붕산염은 식 III의 동위원소 농축 붕산염을 포함한다:

화학식 III



III

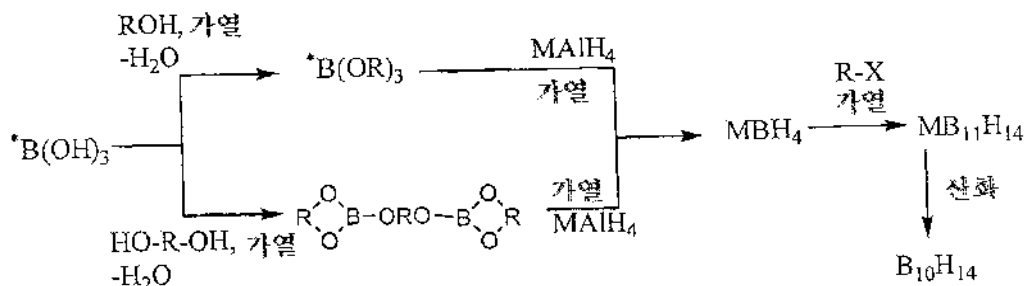
- [0053] 여기서, R^x , $R^{x'}$ 및 R^y 는, 각각의 존재 위치에서, 수소, 직쇄 및 분지쇄 C_{1-10} 알킬, C_{1-10} 알콕시, 및 C_{3-8} 시클로알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 R^x 및 R^y 는 조합되어 α, ω -알킬렌기를 형성하며; q 는 1 또는 2이다. 식 III의 특히 바람직한 특정한 화합물은 R^x , $R^{x'}$ 및 R^y 가 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-4} 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함한다. 식 III의 특히 바람직한 화합물은 R^x , $R^{x'}$ 및 R^y 가 메틸이고 q 가 1 또는 2인 것을 포함한다. 봉산 및 2-메틸-2,4-펜탄디올의 축합에 의해 제조된 화합물, 예컨대, 트리스(2-메틸-2,4-펜탄디올레이트)디보레이트는 식 III의 특히 바람직한 화합물이다.
- [0054] 에스테르화 단계의 알코올 및 동위원소 농축 봉산의 화학량론은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 봉산염으로의 봉산의 완전한 전환이 수행되도록 하기 위해 충분한 알코올을 갖는 것이 일반적으로 바람직하다. 더 바람직하게는, 동위원소 농축 봉산은 3 당량 이상의 알코올과 접촉된다.
- [0055] 특히 특정의 바람직한 에스테르화 단계에서, 동위원소 농축 봉산은 3 당량 이상의 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 알칸올 또는 1.5 당량 이상의 C_{2-10} 알칸디올과 접촉된다. 더 바람직하게는, 동위원소 농축 봉산은 약 3 내지 6 당량의 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 알칸올 또는 약 1.5 내지 3 당량의 C_{2-10} 알칸디올과 접촉된다. 특히 바람직한 특정 에스테르화 단계에서, 동위원소 농축 봉산은 약 3 당량의 직쇄 C_{2-10} 알칸올 또는 약 1.5 당량의 직쇄 또는 분지쇄 1,2- C_{2-10} 알칸디올과 접촉된다.
- [0056] 바람직한 에스테르화 단계는 탈수 조건하에서, 예컨대 반응 혼합물로부터 물을 소비 또는 제거하는 조건하에 동위원소 농축 봉산을 알코올과 접촉시키는 것을 포함한다. 임의의 물 제거의 수단이 허용가능하지만, 비제한적인 예로는, 분자체, 실리카이트, 염화칼슘, 황산마그네슘, 황산나트륨 등과 같은 무수염, 또는 물 또는 그의 공비혼합물의 분별증류를 포함할 수 있다. 일반적으로, 물의 분별 증류 또는 물:용매 공비혼합물은 에스테르화 반응 혼합물에서 물을 제거하는 일반적으로 바람직한 수단이다. 에스테르화 반응 혼합물로부터 물 제거의 바람직한 방법은 물과 톨루엔, 크실렌, 메시틸렌, 벤젠, 1,2-디클로로에탄, 및 그의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 용매의 공비혼합물의 분별 증류를 포함한다.
- [0057] 에스테르화 단계는 상승된 온도, 예컨대 약 25℃ 이상의 온도에서 일반적으로 수행된다. 더 바람직하게는, 에스테르화는 약 30℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃ 초과와 온도, 또는 약 80℃ 초과와 온도에서 수행된다. 특정의 특히 바람직한 구체예에서, 에스테르화 단계는 약 90℃ 내지 약 200℃, 약 95℃ 내지 약 175℃의 온도, 또는 반응 혼합물이 환류하기에 충분한 온도에서 수행된다.
- [0058] 본 발명의 특정 양상에서, 동위원소 농축 보로하이드라이드 합성 방법은 동위원소 농축 봉산염(예컨대, B(OR)₃)을 금속 알루미늄 수소화물 및 용매의 혼합물과 접촉시키는 것을 포함하는 봉산염 환원단계를 포함한다. 전형적으로 바람직한 금속 알루미늄 수소화물은 알루미늄 원자에 결합된 하나 이상 및 더 바람직하게는 2, 3, 또는 4 개의 수소화물 리간드를 포함한다. 바람직한 금속 알루미늄 수소화물은 금속이 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 등과 같은 I족 또는 II족 금속인 화합물을 포함한다. 특히 바람직한 금속 알루미늄 수소화물은 리튬 알루미늄 수소화물(LAH), 나트륨 알루미늄 수소화물 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0059] 본 발명에 의해 제공된 방법은 금속 보로하이드라이드 및 금속 보로듀테라이드(borodeuterides)의 제조에 적당하다. 따라서, 알루미늄 원자에 결합된 하나 이상 바람직하게는 2, 3 또는 4의 듀테라이드 리간드를 갖는 금속 알루미늄 듀테라이드의 치환은 금속 알루미늄 수소화물 대신에 본 발명의 방법에서 사용되어 동위원소 농축 금속 보로듀테라이드를 제조할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 바람직한 방법에서, 동위원소 농축 봉산염은 하나 이상의 금속 알루미늄 수소화물 및 하나 이상의 유기 유체(예컨대 유기 용매)의 혼합물에 첨가된다. 환원 단계에서 사용하기에 적당한 바람직한 용매는 옥시란, 에테르, 폴리에테르, 및 그의 혼합물을 포함하나, 이것으로 제한되는 것은 아니다. 더 바람직한 용매는 1 또는 2 산소 고리 원자를 갖는 5 내지 7 원(membered) 헤테로사이클, (C_{1-10} 알킬)₂에테르, Me(OCH₂CH₂)_nOME(식 중 n은 1 내지 약 5 이다), 및 그의 혼합물에서 일반적으로 선택된다. 더 바람직하게는 상기 용매는 디에틸 에테르, 테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥산, 메틸-tert-부틸 에테르, 디메톡시에탄, 디글라임, 테트라글라임 및 그의 혼합물에서 선택된다. 특정 구체예에서, 환원 단계 용매는 벤젠, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 톨루엔, 크실렌, 직쇄 및 분지쇄 C_{5-10} 알칸, 석유 에테르, 및 그의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 추

가의 탄화수소 용매를 더 포함할 수 있다.

- [0061] 조절되지 않는 발열 반응을 방지하기에 적당한 온도 및 속도에서, 동위원소 농축 봉산염이 금속 알루미늄 수소화물/용매 혼합물에 전형적으로 첨가된다. 따라서, 바람직한 환원 단계는 약 -78℃ 내지 약 200℃의 온도에서 동위원소 농축 보란을 금속 알루미늄 수소화물과 접촉시키는 것을 포함한다. 더 바람직하게는 동위원소 농축 보란 및 금속 알루미늄 수소화물이 약 -50℃ 내지 약 50℃의 온도에서 접촉되며 그후 그 혼합물은 약 50℃ 내지 약 150℃의 온도로 가열된다. 본 발명에 의해 제공된 다른 바람직한 환원 단계에서, 동위원소 농축 보란 및 금속 알루미늄 수소화물은 약 0℃ 내지 약 30℃의 온도에서 접촉되며 혼합물은 그후 가열 환류된다. 본 발명의 방법의 또 다른 바람직한 환원단계에서, 동위원소 농축 보란은 혼합물의 끓는점 미만의 온도에서 혼합물을 유지하기에 적당한 속도로 금속 알루미늄 수소화물 혼합물에 첨가된다. 일반적으로, 동위원소 농축 봉산염 모두가 금속 알루미늄 수소화물 혼합물에 첨가된 후, 반응 혼합물은 약 1시간 내지 약 48시간 동안, 또는 더 바람직하게는 약 1시간 내지 약 24시간 동안 환류에서 가열되거나 또는 반응 혼합물은 약 2시간 내지 약 12시간 동안 가열된다.
- [0062] 본 발명은 동위원소 농축 봉산으로부터 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 합성하는 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명은 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 50%가 ^{10}B , 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 약 80% 이상이 ^{10}B , 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 약 90% 이상이 ^{10}B , 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 약 95% 이상이 ^{10}B , 또는 더 바람직하게는 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 약 99% 이상이 ^{10}B 인 동위원소 농축 봉산으로부터 출발하는 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 존재하는 붕소 원자의 90%가 ^{11}B , 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 약 95% 이상이 ^{11}B , 또는 더 바람직하게는 봉산중에 존재하는 붕소 원자의 약 99% 이상이 ^{11}B 인 동위원소 농축 봉산으로부터 출발하는 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 제조 방법을 제공한다.
- [0063] 특정한 다른 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 제조 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0064] (a) 본원에서 기술된 방법 중 어느 하나에 따라 제조된 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 제공하는 단계; 및
- [0065] (b) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 R-X의 화합물 또는 동위원소 농축된 식 BY_3 (리간드)의 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,
- [0066] R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;
- [0067] X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;
- [0068] Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이며; 및
- [0069] 리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다.
- [0070] 특정한 다른 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 제조 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0071] (a) 동위원소 농축 봉산을 제공하는 단계;
- [0072] (b) 동위원소 농축 봉산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 봉산을 알코올과 접촉시키는 단계;
- [0073] (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 봉산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계; 및
- [0074] (d) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 R-X의 화합물 또는 동위원소 농축된 식 BY_3 (리간드)의 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,
- [0075] R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;
- [0076] X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;
- [0077] Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이고; 및

- [0078] 리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다.
- [0079] 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 특정한 바람직한 제조 방법에서, 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드는 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 클로로알칸, 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 브로모알칸, 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 요오도알칸, 클로로 C_{3-8} 시클로알칸, 클로로 C_{5-8} 시클로알켄, 브로모 C_{3-8} 시클로알칸, 브로모 C_{5-8} 시클로알켄, 요오도 C_{3-8} 시클로알칸, 요오도 C_{5-8} 시클로알켄, C_{6-10} 아랄킬메틸클로라이드, C_{6-10} 아랄킬메틸브로마이드, C_{6-10} 아랄킬메틸요오다이드 또는 그의 혼합물과 접촉된다. 더 바람직하게는 식 $R-X$ 의 화합물은 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 클로로알칸, 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 브로모알칸, 및 직쇄 또는 분지쇄 C_{1-10} 요오도알칸으로부터 선택되는 화합물이다. 다른 바람직한 구체예에서, 식 $R-X$ 의 화합물은 직쇄 또는 분지쇄 C_{3-10} 클로로알칸, 직쇄 또는 분지쇄 C_{3-10} 브로모알칸, 직쇄 또는 분지쇄 C_{3-10} 요오도알칸으로부터 선택된다. 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 제조하는 특히 바람직한 특정한 방법에서, 식 $R-X$ 의 화합물은 브로모알칸 또는 요오도알칸 예컨대 브로모부탄, 요오도부탄, 브로모펜탄, 요오도펜탄, 브로모헥산, 요오도헥산, 브로모헵탄, 요오도헵탄, 브로모옥탄, 요오도옥탄, 벤질브로마이드, 벤질요오다이드, 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이다.
- [0080] 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 제조하는 특정한 다른 바람직한 방법에서, 동위원소 농축 BY_3 (리간드)는 Y 가 플루오로이고 리간드가 에테르인 화합물이다. 더 바람직하게는, 리간드는 테트라히드로푸란 또는 디에틸 에테르에서 선택되며, 예컨대 BY_3 (리간드)는 동위원소 농축 BF_3 -테트라히드로푸란 또는 동위원소 농축 BF_3 -(OEt_2)이다.
- [0081] 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 바람직한 합성 방법에서, 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드는 약 1 당량 이상의 식 $R-X$ 의 화합물과 접촉된다. 더 바람직하게는 금속 보로하이드라이드는 약 1 내지 약 10 당량의 식 $R-X$ 의 화합물, 약 1.5 내지 약 7.5 당량의 식 $R-X$ 의 화합물, 또는 약 2 내지 약 6 당량의 식 $R-X$ 의 화합물과 접촉된다. 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 다른 바람직한 합성 방법에서, 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드는 약 2, 약 2.5, 약 3, 약 3.5 또는 약 4 당량의 식 $R-X$ 의 화합물과 접촉된다. 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 특히 바람직한 특정한 합성 방법에서, 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드는 약 2.5 당량의 식 $R-X$ 의 화합물과 접촉된다.
- [0082] 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 바람직한 합성 방법에서, 금속 보로하이드라이드 및 식 $R-X$ 의 화합물은 약 $50^\circ C$ 내지 약 $200^\circ C$ 의 온도에서 접촉된다. 더 바람직하게는 금속 보로하이드라이드 및 식 $R-X$ 화합물의 혼합물은 약 $60^\circ C$ 내지 약 $180^\circ C$, 약 $70^\circ C$ 내지 약 $160^\circ C$, 또는 약 $80^\circ C$ 내지 약 $140^\circ C$ 로 가열된다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 혼합물은 약 $80^\circ C$, 약 $90^\circ C$, 약 $100^\circ C$, 약 $110^\circ C$, 약 $120^\circ C$, 약 $130^\circ C$, 또는 약 $140^\circ C$ 의 온도에서 가열된다. 특정한 바람직한 구체예에서, 휘발된(volatilized) 물질을 반응 혼합물로 되돌아가게 하는 콘덴서(condensor) 또는 다른 기계장치가, 금속 보로하이드라이드 및 식 $R-X$ 의 화합물의 혼합물이 가열되는 반응기에 부착되어 용매 또는 식 $R-X$ 화합물의 휘발성분 손실을 방지한다.
- [0083] 금속 보로하이드라이드 및 식 $R-X$ 화합물의 혼합물은 전형적으로 적어도 하나의 비반응성 유체의 존재하에 가열된다. 바람직한 비반응성 유체는 적어도 혼합물이 가열되는 온도의 끓는점을 갖는 유기 용매를 포함한다. 더 특별히는, 상기 용매는 옥시란, 폴리에테르, 방향족 탄화수소 등에서 선택될 수 있다. 보로하이드라이드 및 식 $R-X$ 화합물의 혼합물에 첨가하기에 적당한 비제한적인 특정의 바람직한 용매는 디옥산, 디메톡시에탄, 디글라임, 트리글라임, 테트라글라임, 톨루엔, 크실렌, 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0084] 다른 바람직한 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 합성 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명은 붕소 원자의 약 50% 이상이 ^{10}B , 붕소 원자의 약 80% 이상이 ^{10}B , 붕소 원자의 약 90% 이상이 ^{10}B , 붕소 원자의 약 95% 이상이 ^{10}B , 또는 더 바람직하게는 붕소 원자의 약 99% 이상이 ^{10}B 인 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 붕소 원자의 약 90% 이상이 ^{11}B , 붕소 원자의 약 95% 이상이 ^{11}B , 또는 더 바람직하게는 붕소 원자의 약 99% 이상이 ^{11}B 인 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염의 제조 방법을 제공한다.
- [0085] 또 다른 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 데카보란의 제조 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:

- [0086] (a) 본원에서 기술된 방법에 따라 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 제공하는 단계; 및
- [0087] (b) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 산화시키는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 약 -10°C 내지 약 50°C 의 온도에서 약 0.6 볼트 이상의 전극 전위를 갖는 산화제와 접촉시키는 단계.
- [0088] 더 특별히는, 본 발명은 동위원소 농축 데카보란의 제조 방법을 제공하며, 그 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0089] (a) 동위원소 농축 붕산을 제공하는 단계;
- [0090] (b) 동위원소 농축 붕산염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산을 알코올과 접촉시키는 단계;
- [0091] (c) 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드를 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 붕산염을 금속 알루미늄 수소화물에 의해 환원시키는 단계; 및
- [0092] (d) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 형성하는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 보로하이드라이드의 용액을 식 R-X의 화합물 또는 동위원소 농축된 식 BY_3 (리간드)의 화합물과 접촉시키는 단계, 여기에서,
- [0093] R 은 알킬, 알케닐, 또는 아랄킬이고;
- [0094] X 는 플루오로, 클로로, 브로모, 요오도, 알킬술포네이트, 또는 아릴술포네이트이며;
- [0095] Y 는 플루오로, 클로로, 또는 브로모이며; 및
- [0096] 리간드는 없거나, 에테르, 아민, 또는 피리딘이다; 및
- [0097] (e) 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 산화시키는 조건하에서, 상기 동위원소 농축 금속 테트라데카히드로운데카보레이트염을 약 -10°C 내지 약 50°C 의 온도에서 약 0.6볼트 이상의 전극 전위를 갖는 산화제와 접촉시키는 단계.
- [0098] 본 발명의 방법에 사용하기에 적당한 바람직한 산화 조건은 던크스 등으로 발표된 미국 특허 제4,115,521호 및 문헌 『*Inorganic Chemistry*, v. 20(1981)p1692』에서 설명된 것을 포함한다. 더 바람직하게는, 본원에서 제공된 합성 방법에 적당한 산화제는 $\text{Ag}^{+2}/\text{H}^{+}$, $\text{Au}^{+3}/\text{H}^{+}$, $\text{Ce}^{+4}/\text{H}^{+}$, $\text{CeOH}^{+3}/\text{H}^{+}$, $\text{HClO}^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{ClO}_3^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{ClO}_4^{-}/\text{H}^{+}$, CO^{+3} , $\text{Cr}^{+4}/\text{H}^{+}$, Fe (페난트롤린) $_3^{+3}/\text{H}^{+}$, $\text{IO}_3^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{MnO}_2/\text{H}^{+}$, $\text{NiO}_2/\text{H}^{+}$, Np^{+4} , O_2/H^{+} , $\text{PbO}_2^{-}/\text{H}^{+}$, $\text{PbO}_2/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}^{+}$, Pu^{+4} , Pu^{+5} , RuO_4 , Ti^{+3} , U^{+5} 및 $\text{V}(\text{OH})^{+}$ 에서 선택되는 산화제를 포함한다.
- [0099] 다른 바람직한 양상에서, 본 발명은 동위원소 농축 데카보란의 합성 방법을 제공한다. 따라서, 본 발명은 붕소 원자의 약 50% 이상이 ^{10}B , 붕소 원자의 약 80% 이상이 ^{10}B , 붕소 원자의 약 90% 이상이 ^{10}B , 붕소 원자의 약 95% 이상이 ^{10}B , 또는 더 바람직하게는 붕소 원자의 약 99% 이상이 ^{10}B 인 동위원소 농축 데카보란의 제조 방법을 제공한다. 본 발명은 또한 붕소 원자의 약 90% 이상이 ^{11}B , 붕소 원자의 약 95% 이상이 ^{11}B , 또는 더 바람직하게는 붕소 원자의 약 99% 이상이 ^{11}B 인 동위원소 농축 데카보란의 제조 방법을 제공한다.
- [0100] 동위원소 농축 데카보란을 합성하는 특정한 바람직한 방법은 하기와 같은 공정도에 도식적으로 나타낸다:



- [0101]
- [0102] 여기에서 사용된 바와 같은 "보란" 또는 "붕소 수소화물"은 붕소 및 수소를 포함하는 화합물을 의미한다. 더 특별히는 보란 또는 붕소 수소화물은 식 B_nH_m (여기서, $5 \leq n \leq 100$ 이고 $m \leq n+8$ 이며, 여기에서 m 및 n 은 거대다면

체 보란의 전자 계수 규칙을 만족한다)의 붕소 수소 화합물을 의미하고자 하는 것이다. 특정 구체예에서 추가의 요소가 붕소 수소화물 화합물, 전형적으로 붕소 및 수소로 본질적으로 이루어진 중성 붕소 수소화물 화합물에 존재할 수 있다. 용어 보란 및 붕소 수소화물은 이성질체적으로 순수한 보란, 식 B_nH_m 의 화합물의 입체이성질체, 부분입체이성질체, 및 구조 이성질체의 혼합물 및 식 $B_nH_{(m)i}$ (여기서, i 는 상이한 보란의 수이고 $(m)i$ 는 각각의 $(m)i$ 가 동일하거나 상이할 수 있는 각각의 i 보란 화합물 내의 수소 원자의 수이다)의 보란의 혼합물을 포함하고자 하는 것이다. 붕소 수소화물 음이온을 포함하는 염은 안정한 단리-가능 염을 형성할 수 있는 염의 양이온 중으로부터 선택되는 양이온을 포함한다. 바람직한 양이온은 1가 및 2가 양이온을 포함하며 예를 들어, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 암모늄 양이온, 예컨대 트리알킬암모늄 및 테트라알킬암모늄 양이온을 포함한다.

[0103] 여기에서 사용된 바와 같은, 용어 "알킬"은 바람직하게는 1 내지 20 탄소 원자, 가장 바람직하게는 1 내지 10 탄소 원자("저급 알킬")를 갖는 1가의 직쇄, 분지쇄, 또는 시클릭 알킬기를 의미한다. 이 용어는 메틸, 에틸, n -프로필, 이소-프로필, n -부틸, 이소-부틸, n -헥실, 2-메틸프로필, 3-메틸부틸 등과 같은 기로 예시된다.

[0104] 여기에서 사용된 바와 같은 용어 "시클로알칸"은 3 내지 약 10 고리 탄소 원자, 또는 더 바람직하게는 5 내지 8 또는 5 내지 7 고리 탄소 원자를 갖는 시클릭 지방족 탄화수소를 의미한다. 시클로알칸은 하나 이상의 알킬기 치환체로 치환될 수 있다. 이 용어는 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등과 같은 화합물로 예시된다.

[0105] 여기에서 사용된 바와 같은 용어 "아랄킬"은 하나 이상의 아릴기에 의해 치환된 1가의 직쇄, 분지쇄 또는 시클릭 알킬기를 의미하며, 여기에서 용어 "아릴"은 페닐, 비페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸과 같은 방향족 고리 내에 탄소만을 함유하는 방향족 기를 나타낸다. 특별히 바람직한 아랄킬기는 벤질, 나프틸메틸, 페닐메틸, 2-페닐메틸 등을 포함한다.

[0106] 여기에서 사용된 바와 같은, 용어 "할로" 또는 "할로젠"은 플루오로, 클로로, 브로모, 또는 요오도를 의미한다.

[0107] 하나 이상의 치환기를 함유하는 상기 기에 대하여, 이러한 기는 입체적으로 실행할 수 없거나 또는 합성적으로 실행 불가능한 치환 또는 치환 패턴을 포함하지 않는다는 것은 당업자에 의해 이해된다.

실시예

[0108] 하기 비제한적인 실시예는 본 발명을 설명하는 것이다. 여기에서 언급된 모든 문헌은 참고로 여기에 삽입되었다.

[0109] 실시예 1

[0110] ^{10}B 트리부틸보레이트

[0111] 딘-스토크 수용기(Dean-Stark receiver) 및 거기에 부착된 환류 콘덴서를 갖는 1-목(one-neck) 500mL 둥근 바닥 플라스크에 ^{10}B 봉산(40g), n -부탄올(200g) 및 톨루엔(약 100mL)을 충전하였다. 혼합물은 가열 환류하고 물은 톨루엔-물 공비혼합물의 증류에 의해 혼합물로부터 제거하였다. 딘-스토크 수용기를 제거한 후, 생성 혼합물은 분별 증류하였다. ^{10}B 트리부틸보레이트는 대기 압력하 226-228°C에서 비등하는 분획으로서 수득되었다(195g, 87% 단리 수율).

[0112] 실시예 2

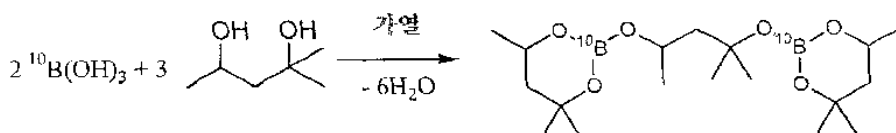
[0113] ^{11}B 농축 트리부틸보레이트

[0114] ^{11}B 농축 봉산으로 출발하여, 실시예 1에서 기술된 절차에 따라 ^{11}B 트리부틸보레이트를 제조하였다.

[0115] 실시예 3

[0116] ^{10}B 농축 트리스(2-메틸-2,4-펜탄디올레이트)디보레이트

[0117] ^{10}B 농축 붕산, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 및 톨루엔의 혼합물을 딥-스토크 수용기 및 거기에 부착된 콘텐서를 갖는 반응기에서 1:1.5:1 몰비로 조합하였다. 반응 혼합물은 가열 환류되었고 축합 반응에 의해 생성된 물은 톨루엔-물 공비혼합물로서 제거되었다. 혼합물은 3 몰 당량의 물이 딥-스토크 트랩에 수집될 때까지 가열하였다. 반응 혼합물은 본질적으로 정량적 수율(quantitative yield)의 생성물 ^{10}B 농축 트리스(2-메틸-2,4-펜탄디올레이트)디보레이트 및 톨루엔을 포함한다. 혼합물은 금속 보로하이드라이드를 합성하는 다음 단계에서 금속 알루미늄 수소화물과 직접 접촉될 수 있다. 대안적으로 ^{10}B 농축 트리스(2-메틸-2,4-펜탄디올레이트)디보레이트는 감압 대기하에 톨루엔 제거에 의해 정제될 수 있다.



[0118]

[0119] 실시예 4

[0120] ^{10}B 붕산 대신에 ^{11}B 농축 붕산을 사용하여 실시예 3의 방법에 의해 ^{11}B 농축 트리스(2-메틸-2,4-펜탄디올레이트)디보레이트를 제조하였다.

[0121] 실시예 5

[0122] ^{11}B 농축 소듐 보로하이드라이드

[0123] 오버헤드 교반기 및 환류 콘텐서가 장착된 5리터의 3-목 플라스크에 아르곤 분위기하에서 무수 테트라히드로푸란(1L) 및 무수 디에틸에테르(700 mL)를 충전하였다. 나트륨 알루미늄 수소화물(105g, ca 86% 순도, 1.77 몰)을 반응 플라스크에 첨가하고 압력 평형화된 첨가 깔대기는 실시예 2에서 제조된 ^{11}B 농축 트리부틸보레이트(427mL, 1.57몰)로 충전하였다. 붕산염을 교반되는 반응 혼합물에 적가하고 반응 혼합물은 서서히 가열 환류하고 수시간 동안 환류에서 유지하였다. 냉각시에, 조 고체(crude solid) ^{11}B 농축 소듐 보로하이드라이드를 아르곤 분위기의 정압(positive pressure)하에 여과하였고, 고체는 건조 톨루엔으로 세척하여 알루미늄 부톡시드 부산물을 제거하고 톨루엔은 정압 아르곤 분위기하에 여과에 의해 제거하였다. 톨루엔 세척 및 여과 공정은 필요에 따라 반복하여 잔류 알루미늄 부톡시드 부산물을 제거하였다. 수율: 55.5g, 1.46몰, 93.1%. ^{11}B NMR 분광법에 의해 관측된 붕소종 만이 $^{11}\text{BH}_4$ 에 해당하는 공명인 것으로 관측되었다 (1:4:6:4:1 -37ppm에서 중심으로 하는 오중선(quintet)). 필요하다면, ^{11}B 농축 $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$ 는 디글라이머(diglyme)로부터 재결정화하여 또는 액체 압모니아로 추출하여 더 정제될 수 있다. 수득한 생성물은 출발 ^{11}B 농축 $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$, 및 ^{11}B 농축 트리부틸보레이트의 동위원소 순도를 유지한다. 이러한 제조는 생성물의 품질 저하 없이 성공적으로 복수의 킬로그램 양까지 규모가 늘려졌다.

[0124] 실시예 6

[0125] ^{10}B 농축 리튬 보로하이드라이드

[0126] 둥근 바닥 플라스크에 아르곤 분위기하에서 무수 테트라히드로푸란(40mL) 중의 리튬 알루미늄 수소화물(5.5g), 무수 디에틸에테르(70 mL), 및 자기 교반바를 충전하였다. 실시예 3에서 제조된 트리스(2-메틸-2,4-펜탄디올레이트)디보레이트를 함유하는 톨루엔 용액을 압력 평형화된 적하 깔대기로부터 반응혼합물에 적가하였다. 반응 혼합물은 그후 15시간 동안 가열하였다. 냉각후, 침전물은 여과하여 알루미늄 알콕시드 부산물을 제거하였다.

맑은 여액은 유일한 붕소 종으로써 ^{10}B 농축 리튬 보로하이드라이드를 함유한다($\sim 37\text{ppm}$ 에서 유일한 공명(1:4:6:4:1 5중선)을 함유하는 ^{10}B NMR 분광법으로 증명됨). 다른 붕소 공명은 관측되지 않았다. 리튬 보로하이드라이드는 1,4-디옥산의 첨가에 의해 용액으로부터 침전되었으며, 이것은 후속하여 진공에서 단리된 고체를 가열함으로써 제거되어 ^{10}B 농축 리튬 보로하이드라이드를 수득하였다.

[0127] 실시예 7

[0128] $\text{Na}^{11}\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ 및 $^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 의 제조

[0129] $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$ 는 던크스 등으로 발표된 미국 특허 제4,153,672호; 제4,115,520호; 및 제4,115,521호, 및 학술 간행물 『던크스 등, *Inorganic Chemistry*, v. 17, (1978) p1514』 및 던크스 등 『*Inorganic Chemistry*, v. 20, (1981) p1692』에 기술된 방법에 의해 $\text{Na}^{11}\text{B}_{11}\text{H}_{14}$ 를 경유하여 B-11 농축 데카보란 $^{11}\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 으로 용이하게 전환된다. 수득한 생성물은 출발 ^{11}B 농축 $\text{Na}^{11}\text{BH}_4$ 의 동위원소 순도를 보유한다.

[0130] ^{11}B 농축 소듐 보로하이드라이드로부터 ^{11}B 농축 테트라테카히드로우테카보레이트(1-)이온 $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ 을 제조하기 위해 하기 절차를 사용하였다.

[0131] 6리터 4-목 둥근 바닥 플라스크(가열 팬틀에 위치함)는 삽입된 온도계가 있는 온도계 어댑터가 장착되었고 아르곤 원(argon source)에 연결되었다. 오버헤드 교반기는 중심 목에 삽입되었다. 압력 평형화된 첨가 깔대기는 제3 목에 삽입되었다. 마지막으로, 냉수 콘덴서는 아세톤 충전된 스크라버(scrubber)로 이끄는 콘덴서의 출구가 있는 제 4 목으로 삽입되었다. 아르곤으로 완전하게 건조 및 퍼징된 장치로, 플라스크는 순차적으로 ^{11}B 농축 소듐 보로하이드라이드(58g, 1.54몰) 및 건조 디글라임(600mL)으로 충전하였다. 반응 혼합물은 그후 105°C 로 가열하고 n-브로모펜텐(480mL, 3.85몰)은 반응 혼합물의 온도를 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 유지하면서 5시간에 걸쳐 부가 깔대기로부터 적가되었다. 혼합물은 기체의 발생(evolution)이 실질적으로 정지될 때까지 더 가열하였다.

[0132] 반응 혼합물을 실온으로 냉각한 후, 수득한 슬러리는 여과하고 디에틸 에테르로 세척하였다. 조합된 여액의 휘발성 화합물은 진공하에 제거하였다. 수득한 오일은 물에 용해하고, 트리에틸암모늄 클로라이드를 첨가하여 $(\text{HNEt}_3)[^{11}\text{B}_{11}\text{H}_{14}]$ 의 침전을 유도하였다. 60-67%의 단리 수율이 전형적이다.

[0133] B-11 농축 데카보란으로의 전환을 위해, 트리에틸암모늄염은 우선 물에서의 용해성을 위해 칼륨 또는 나트륨염으로 전환하였다. 데카보란으로의 전환은 던크스 등으로 발표된 미국 특허 제4,115,521호, 및 문헌 『*Inorganic Chemistry*, v. 20, (1981) 1692쪽』에서 기술된 바와 같은 $[\text{B}_{11}\text{H}_{14}]^-$ 염을 산화함으로써 완성될 수 있다. 대안적으로, ^{11}B 농축 $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ 의 나트륨염은 던크스 등으로 발표된 미국 특허 제4,115,521호, 및 문헌 『*Inorganic Chemistry*, v. 20, (1981) 1692쪽』에서 기술된 바와 같이 디글라임 용매의 제거에 이어 ^{11}B 농축 데카보란으로 직접 수행될 수 있다.

[0134] 본 발명은 그의 바람직한 구체예를 참고로 하여 상세히 기술하였다. 그러나, 당업자가 명세서를 고려하여, 본 발명의 정신 및 범주 내에서 변형 및 개선을 할 수 있다는 것을 인정하여야 할 것이다.