

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5549288号
(P5549288)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014.5.30)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 313/04 (2006.01)
C07C 211/05 (2006.01)
C07C 309/12 (2006.01)
C07C 303/32 (2006.01)
C07C 381/12 (2006.01)

C07C 313/04
C07C 211/05
C07C 309/12
C07C 303/32
C07C 381/12

請求項の数 9 (全 71 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-54088 (P2010-54088)
(22) 出願日 平成22年3月11日 (2010.3.11)
(65) 公開番号 特開2010-235600 (P2010-235600A)
(43) 公開日 平成22年10月21日 (2010.10.21)
審査請求日 平成24年12月20日 (2012.12.20)
(31) 優先権主張番号 特願2009-58844 (P2009-58844)
(32) 優先日 平成21年3月12日 (2009.3.12)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(74) 代理人 100145632
弁理士 小出 誠
(72) 発明者 永盛 将士
埼玉県川越市今福中台2805番地セント
ラル硝子株式会社化学研究所内
(72) 発明者 萩原 勇士
埼玉県川越市今福中台2805番地セント
ラル硝子株式会社化学研究所内
(72) 発明者 増渕 賀
埼玉県川越市今福中台2805番地セント
ラル硝子株式会社化学研究所内

最終頁に続く

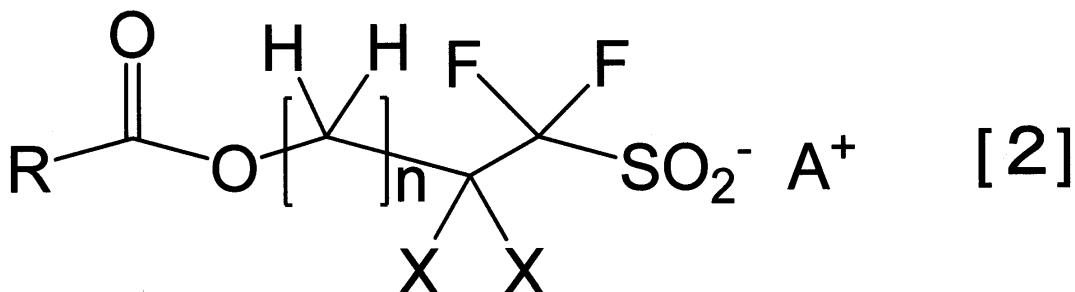
(54) 【発明の名称】フルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩類およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 [2] で表されることを特徴とするフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩。

【化91】



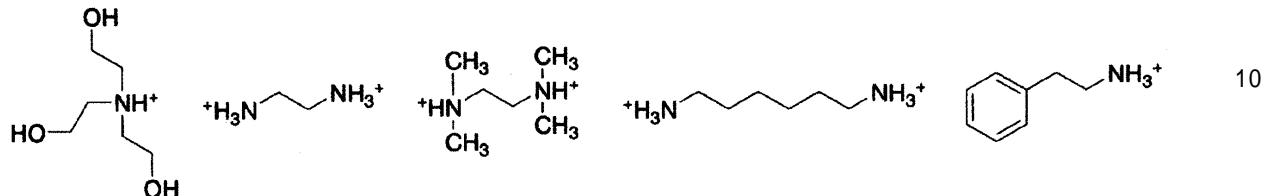
10

(前記一般式 [2] において、 A^+ は、メチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、 n -プロピルアンモニウムイオン、ジ- n -プロピルアンモニウムイオン、トリ- n -プロピルアンモニウムイオン、 i -プロピルアンモニウムイオン、ジ- i -プロピルアンモニウムイオン、トリ- i -プロピルアンモニウムイオン、 n -ブチルアンモニウムイオン、ジ- n -ブチルアンモニウムイオン、

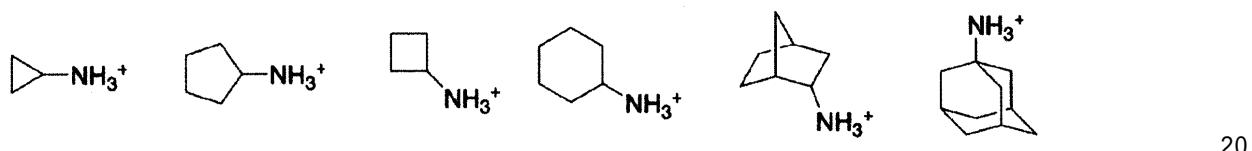
20

トリ - n - プチルアンモニウムイオン、sec - プチルアンモニウムイオン、ジ - sec - プチルアンモニウムイオン、トリ - sec - プチルアンモニウムイオン、tert - プチルアンモニウムイオン、ジ - tert - プチルアンモニウムイオン、トリ - tert - プチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルエチルアンモニウム、フェニルアンモニウムイオン、ジフェニルアンモニウムイオン、トリフェニルアンモニウムイオン、もしくは下記の構造を有するイオンおよびこれらの混合物からなる群より選ばれるイオンを表す。

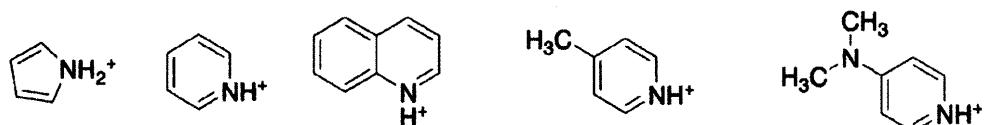
【化92】



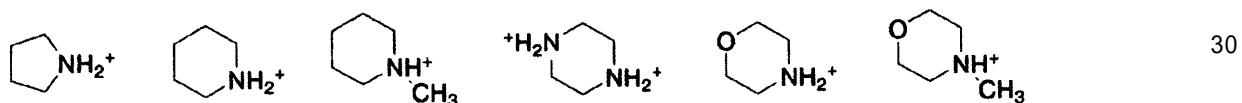
【化93】



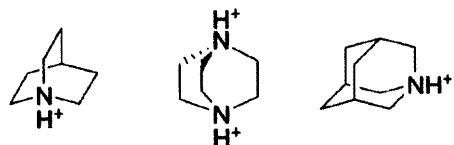
【化94】



【化95】



【化96】



また、Rは、炭素数3～20の脂環式アルキル基、炭素数3～20の脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す。 (ここで、該脂環式アルキル基、脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基、及びアリール基上の水素原子の一部または全ては、フッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されているか、非置換である。また、該脂環式アルキル基もしくは脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、二重結合または三重結合を有するものは除く。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

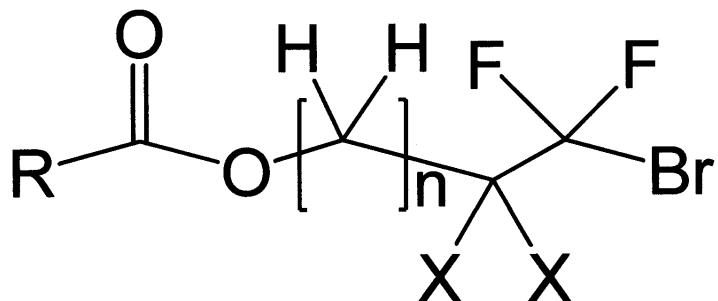
【請求項2】

40

50

下記一般式 [1]

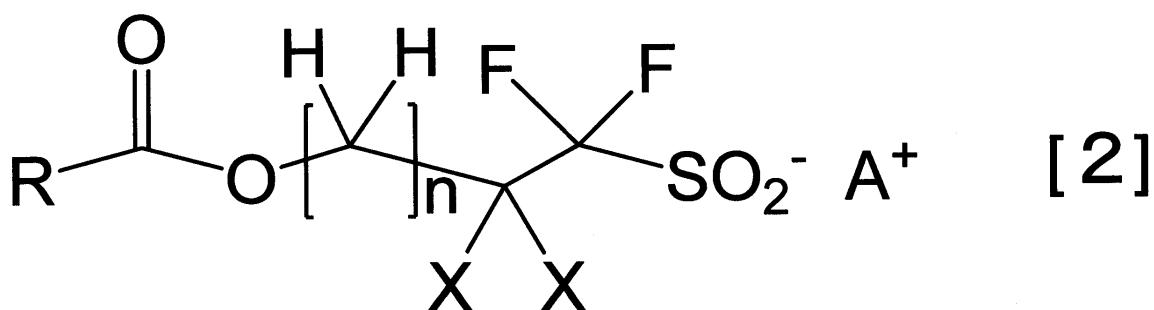
【化 9 7】



[1]

で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを、アミンの存在下、スルフィン化剤と反応させることによる、一般式 [2]

【化 9 8】

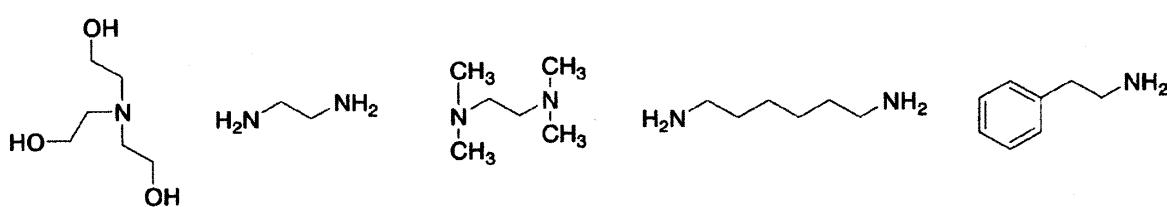


[2]

で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の製造方法。

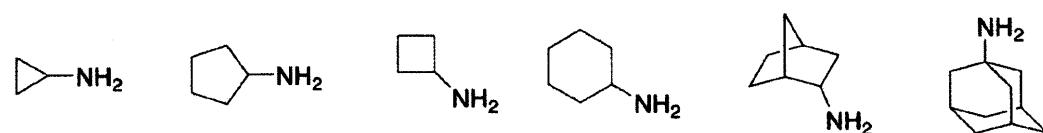
前記アミンが、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n* - プロピルアミン、ジ - *n* - プロピルアミン、トリ - *n* - プロピルアミン、*i* - プロピルアミン、ジ - *i* - プロピルアミン、トリ - *i* - プロピルアミン、*n* - ブチルアミン、ジ - *n* - ブチルアミン、トリ - *n* - ブチルアミン、*s e c* - ブチルアミン、ジ - *s e c* - ブチルアミン、トリ - *s e c* - ブチルアミン、*t e r t* - ブチルアミン、ジ - *t e r t* - ブチルアミン、トリ - *t e r t* - ブチルアミン、ジイソブロピルエチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンもしくは下記の構造を有する有機塩基およびこれらの混合物からなる群より選ばれるアミンである

【化 9 9】



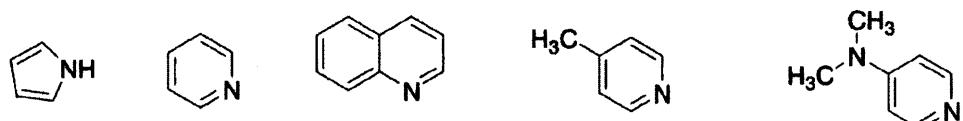
30

【化 1 0 0】

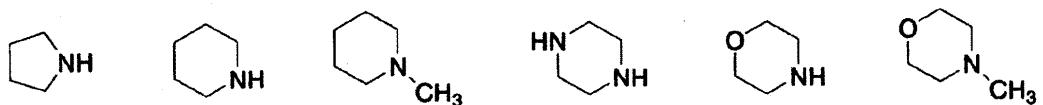


40

【化101】

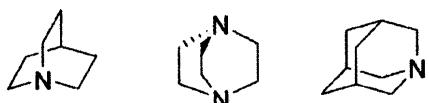


【化102】



10

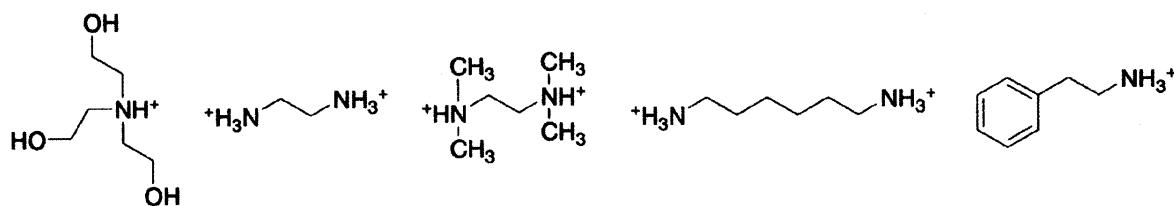
【化103】



また、前記一般式[1]および一般式[2]において、 A^+ は、メチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、*n*-プロピルアンモニウムイオン、ジ-*n*-プロピルアンモニウムイオン、トリ-*n*-プロピルアンモニウムイオン、*i*-プロピルアンモニウムイオン、ジ-*i*-プロピルアンモニウムイオン、トリ-*i*-プロピルアンモニウムイオン、*n*-ブチルアンモニウムイオン、ジ-*n*-ブチルアンモニウムイオン、ジ-sec-ブチルアンモニウムイオン、tert-ブチルアンモニウムイオン、ジ-tert-ブチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルエチルアンモニウム、フェニルアンモニウムイオン、ジフェニルアンモニウムイオン、トリフェニルアンモニウムイオン、もしくは下記の構造を有するイオンおよびこれらの混合物からなる群より選ばれるイオンを表す。

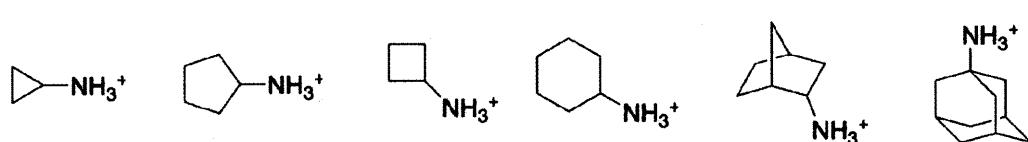
20

【化104】



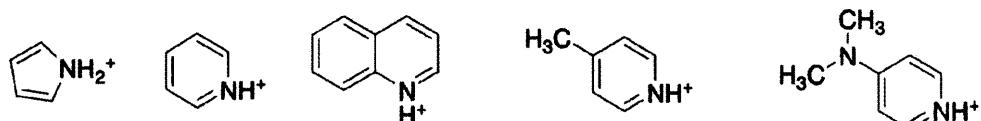
30

【化105】

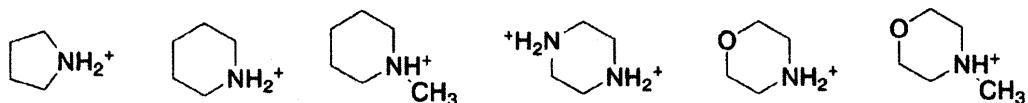


40

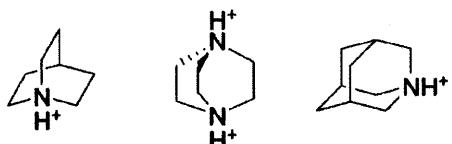
【化106】



【化107】



【化108】



10

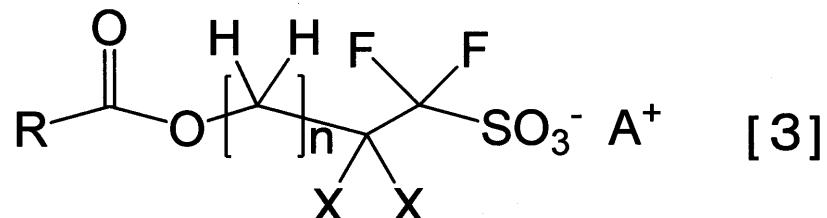
Rは、炭素数3～20の脂環式アルキル基、炭素数3～20の脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す。(ここで、該脂環式アルキル基、脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基、及びアリール基上の水素原子の一部または全ては、フッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されているか、非置換である。また、該脂環式アルキル基もしくは脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、二重結合または三重結合を有するものは除く。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

20

【請求項3】

下記の2工程を含むことによる一般式[3]

【化109】

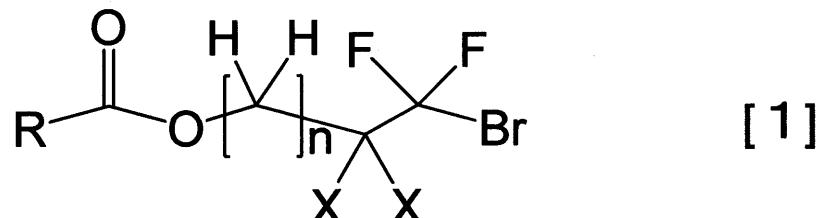


30

で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の製造方法。

第1工程(スルフィン化工程)：下記一般式[1]

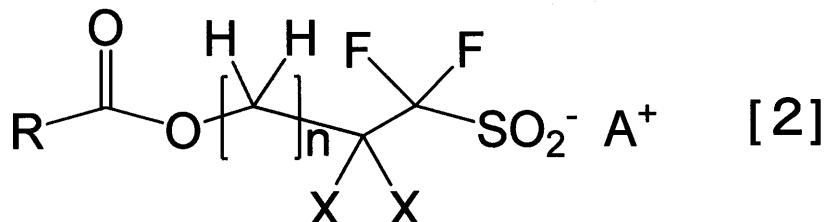
【化110】



40

で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを、アミンの存在下、スルフィン化剤と反応させ、一般式[2]

【化111】



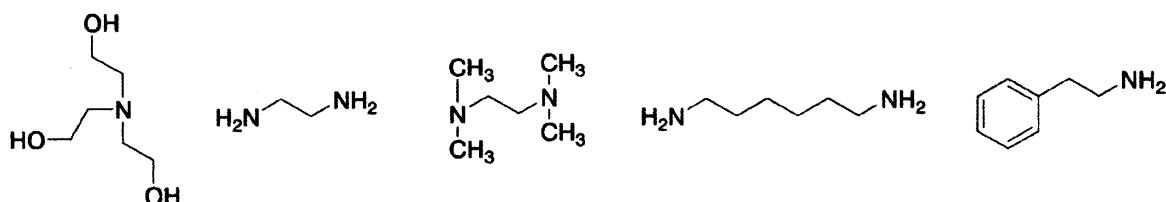
で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を得る工程。

第2工程（酸化工程）：第1工程（スルフィン化工程）で得られた、一般式 [2] で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を酸化剤と反応させ、一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を得る工程。 10

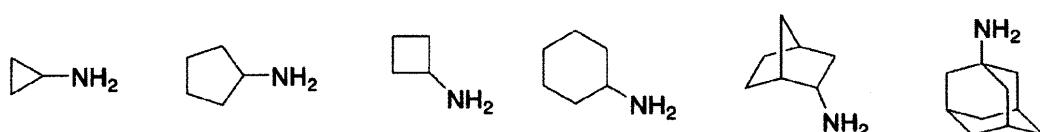
前記アミンが、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、ジ-i-プロピルアミン、トリ-i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ジ-tert-ブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、ジイソブロピルエチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンもしくは下記の構造を有する有機塩基およびこれらの混合物からなる群より選ばれるアミンである

20

【化112】

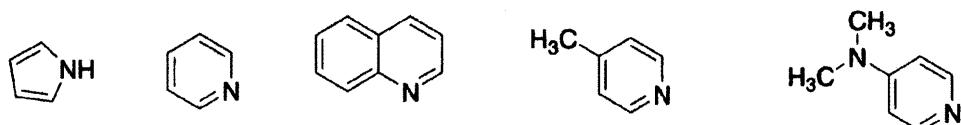


【化113】



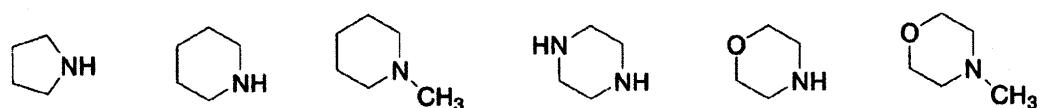
30

【化114】

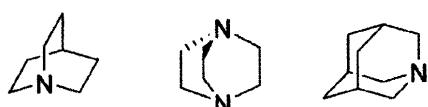


40

【化115】



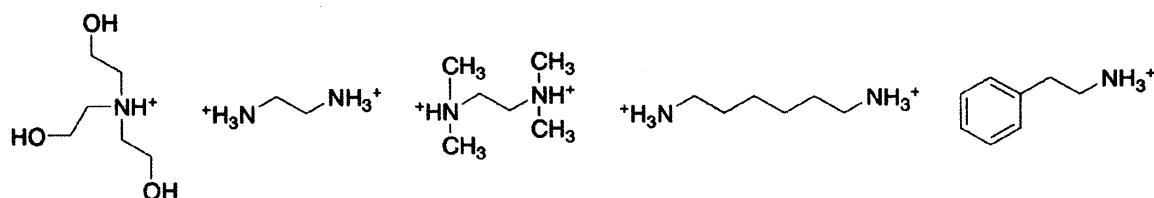
【化116】



50

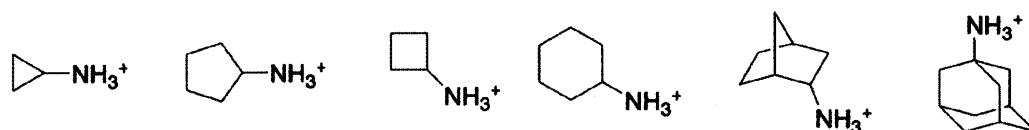
また、前記一般式 [1] から一般式 [3] において、 A^+ は、メチルアンモニウムイオン、ジメチルアンモニウムイオン、トリメチルアンモニウムイオン、エチルアンモニウムイオン、ジエチルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、n-プロピルアンモニウムイオン、ジ-n-プロピルアンモニウムイオン、トリ-n-プロピルアンモニウムイオン、i-プロピルアンモニウムイオン、ジ-i-プロピルアンモニウムイオン、トリ-i-プロピルアンモニウムイオン、n-ブチルアンモニウムイオン、ジ-n-ブチルアンモニウムイオン、ジ-sec-ブチルアンモニウムイオン、tert-ブチルアンモニウムイオン、ジ-tert-ブチルアンモニウムイオン、トリ-tert-ブチルアンモニウムイオン、ジイソプロピルエチルアンモニウム、フェニルアンモニウムイオン、ジフェニルアンモニウムイオン、トリフェニルアンモニウムイオン、もしくは下記の構造を有するイオンおよびこれらの混合物からなる群より選ばれるイオンを表す。

【化117】



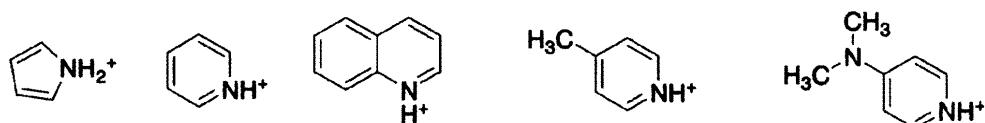
10

【化118】



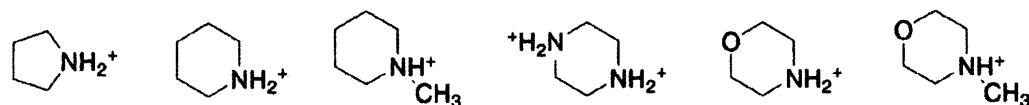
20

【化119】

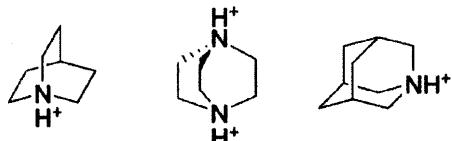


30

【化120】



【化121】



40

R は、炭素数 3 ~ 20 の脂環式アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基、あるいは炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。（ここで、該脂環式アルキル基、脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基、及びアリール基上の水素原子の一部または全ては、フッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されているか、非置換である。また、該脂環式アルキル基もしくは脂環式アルキル基と直鎖状のアルキレン基からなる炭化水素基を構成する同一炭素上の 2 つの水素原子は 1 つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、R として、その構造内に、二重結

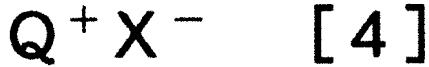
50

合または三重結合を有するものは除く。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

【請求項4】

請求項3の方法によって、一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を製造し、該アンモニウム塩を一般式[4]で表される一価のオニウム塩【化1-2-2】

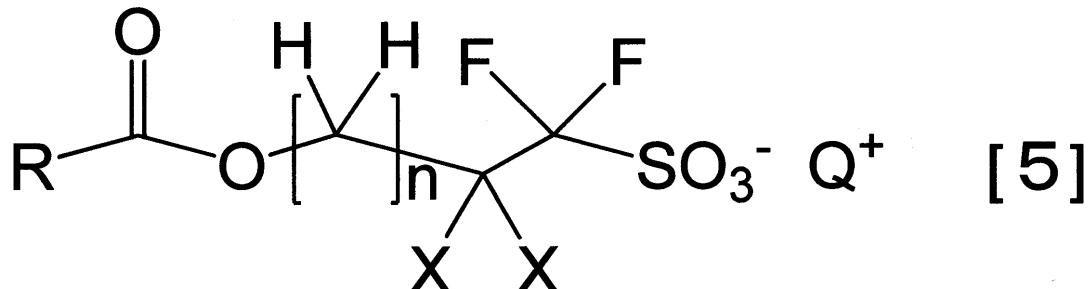
【化 1 2 2 】



10

を用いてオニウム塩交換する（第3工程：オニウム塩交換工程1）ことを特徴とする、一般式 [5]

【化 1 2 3】



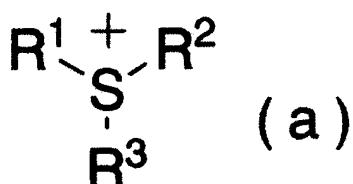
20

で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩の製造方法。

(前記一般式 [4]において、 X^- は 1 値のアニオンを示す。前記一般式 [5]において、R は一般式 [1] ~ 一般式 [3] における R と同義である。前記一般式 [4] 及び一般式 [5] において Q⁺ は下記一般式 (a) もしくは下記一般式 (b) で示されるスルホニアムカチオン、または下記一般式 (c) で示されるヨードニウムカチオンを示す。

30

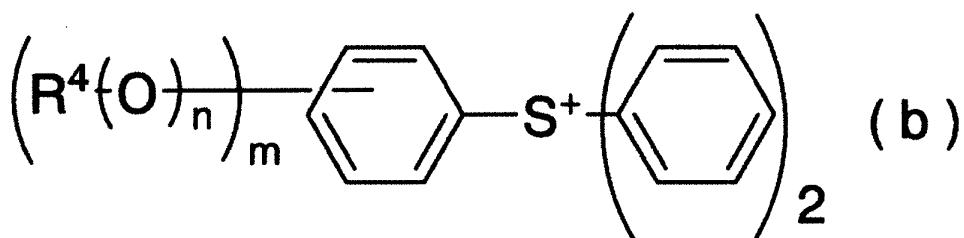
【化 1 2 4】



前記一般式 (a)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 18 のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいは R^1 、 R^2 及び R^3 のうちのいずれか 2 つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

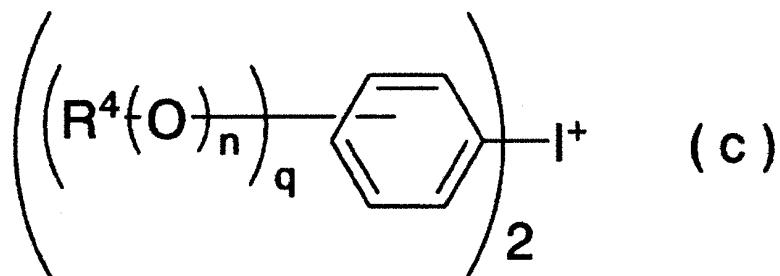
40

【化125】



前記一般式 (b) において、R⁴ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 14 のアリール基を示す。m は 1 ~ 5 の整数、n は 0 (零) 又は 1 を示す。

【化126】

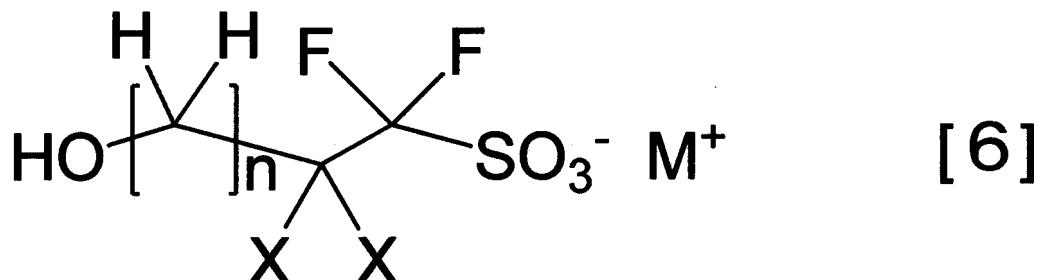


前記一般式 (c) において、R⁴ は置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数 6 ~ 14 のアリール基を示す。q は 0 (零) ~ 5 の整数、n は 0 (零) 又は 1 を示す。

【請求項 5】

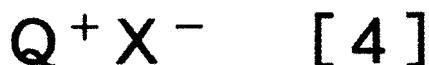
請求項 3 の方法によって、一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を製造し、該アンモニウム塩を鹼化（第 3 工程：鹼化工程）し、一般式 [6]

【化127】



で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を得、次いで、一般式 [4] で表される一価のオニウム塩

【化128】



を用いてオニウム塩交換して（第 4 工程：オニウム塩交換工程 2）、一般式 [9]

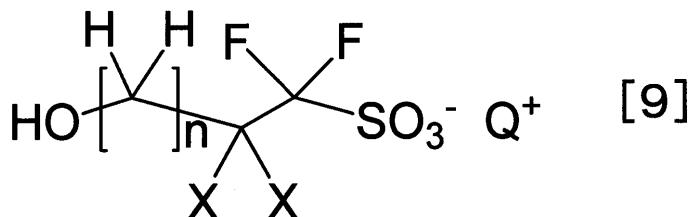
10

20

30

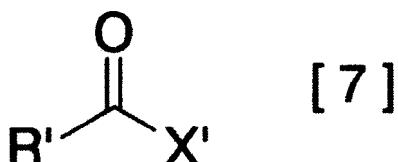
40

【化129】



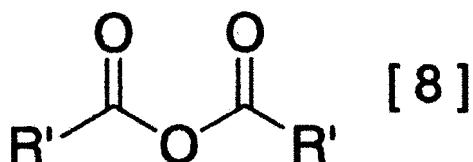
で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得、さらに一般式 [7] 10

【化130】



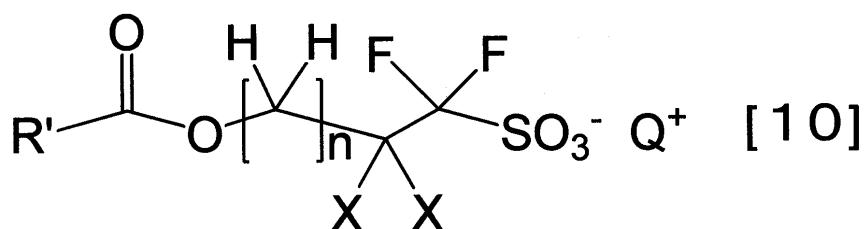
もしくは一般式 [8] 20

【化131】



で表されるカルボン酸誘導体と反応させる（第5工程：エステル化工程2）ことを特徴とする、一般式 [10] 30

【化132】



で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩の製造方法。

(前記一般式 [6] および一般式 [9] において、 M^+ は対カチオンを表す。前記一般式 [7] において、 X' はヒドロキシリル基もしくはハロゲンを表す。前記一般式 [7] ~ 一般式 [10] において、 R' は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状の少なくとも末端部に重合性二重結合を有するアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数 3 ~ 30 の单環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す（ここで、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、单環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシリル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の 2 つの水素原子は 1 つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。さらに該アルキル基上の水素原子の 1 つは、2 - アクリロイルオキシ基もしくは 2 - メタクリロイルオキシ基で置換されていても良い。) 前記一般式 [10] において、 Q^+ は一般式 [4] および一般式 [5] における Q

40

50

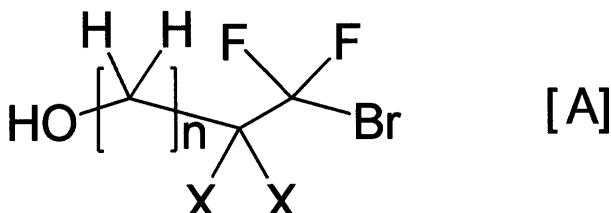
50

⁺と同義である。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

【請求項6】

請求項2乃至請求項5の何れかにおいて、カルボン酸プロモフルオロアルキルエステルが、次の一般式(A)

【化133】



10

で表されるプロモフルオロアルコールのエステル化によって得られたものであることを特徴とする、請求項2乃至請求項5の何れかに記載のいずれかの方法。

(前記一般式[A]において、Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

【請求項7】

20

請求項2乃至請求項6の何れかにおいて、スルフィン化反応後に得られたフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、水で洗浄して精製することを特徴とする請求項2乃至請求項6の何れかに記載の方法。

【請求項8】

請求項2乃至請求項7の何れかにおいて、スルフィン化反応後に得られたフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、チオ硫酸金属塩水溶液もしくは亜硫酸金属塩水溶液で洗浄して精製することを特徴とする、請求項2乃至請求項7の何れかに記載の方法。

【請求項9】

30

請求項3乃至請求項8の何れかにおいて、酸化反応後に得られたフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、水で洗浄して精製することを特徴とする、請求項3乃至請求項8の何れかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体素子などの製造工程における微細加工技術、特にフォトリソグラフィーに適した化学增幅レジスト材料として有用な光酸発生剤を製造するための中間体として有用な含フッ素スルホン酸塩類とその製造方法に関する。さらに本発明は光酸発生剤として機能する含フッ素スルホン酸オニウム塩類の製造方法に関する。

【背景技術】

40

【0002】

近年LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が急速に進んでいる。その背景には露光光源の短波長化があり、例えば水銀灯のi線(365nm)からKrFエキシマレーザー(248nm)への短波長化により64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)のDRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)の量産が可能になった。更に集積度1G以上のDRAM製造を実施するため、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いたリソグラフィーが使用されている。

【0003】

このような露光波長に適したレジストとして、「化学增幅型レジスト材料」が注目されている。これは、放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を形成する感放射線

50

性酸発生剤（以下、「光酸発生剤」という）を含有し、露光により発生した酸を触媒とする反応により、露光部と非露光部との現像液に対する溶解度を変化させてパターンを形成させるパターン形成材料である。

【0004】

このような化学增幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤に関する種々の検討がなされてきた。従来の KrF エキシマレーザー光を光源とした化学增幅型レジスト材料に用いられてきたようなアルカンあるいはアレーンスルホン酸を発生する光酸発生剤を上記の ArF 化学增幅型レジスト材料の成分として用いた場合には、樹脂の酸不安定基を切断するための酸強度が十分でなく、解像が全くできない、あるいは低感度でデバイス製造に適さないことがわかっている。10

【0005】

このため、ArF 化学增幅型レジスト材料の光酸発生剤としては、酸強度の高いパーフルオロアルカンスルホン酸を発生するものが一般的に使われているがパーフルオロオクタансルホン酸、あるいはその誘導体は、その頭文字をとり PFOS として知られており、C-F 結合に由来する安定性（非分解性）や疎水性、親油性に由来する生態濃縮性、蓄積性が問題となっている。更に炭素数 5 以上のパーフルオロアルカンスルホン酸、あるいはその誘導体も上記問題が提起されている。

【0006】

このような PFOS に関する問題に対処するため、各所でフッ素の置換率を下げた部分フッ素置換アルカンスルホン酸の開発が行われている。例えば、トリフェニルスルホニウム メトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（特許文献 1）、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニル t - プトキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（特許文献 2）あるいはトリフェニルスルホニウム（アダマンタン - 1 - イルメチル）オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート（特許文献 3）などのアルコキシカルボニルフルオロメタンスルホン酸オニウム塩が酸発生剤として開発してきた。20

【0007】

一方で、上述したアルコキシカルボニルジフルオロメタンスルホン酸オニウム塩とはエステル結合が逆になった、アルキルカルボニルオキシアルカンスルホン酸オニウム塩の一種である、トリフェニルスルホニウム 1 , 1 , 3 , 3 , 3 - ペンタフルオロ - 2 - ベンゾイルオキシプロパン - 1 - スルホナートなども開発してきた（特許文献 4）。

【0008】

本出願人は、特許文献 4 の酸発生剤よりもフッ素の数が 3 つ少なく、即ち環境への悪影響がより少ないと考えられる、2 - アルキルカルボニルオキシ - 1 , 1 - ジフルオロエタンスルホン酸オニウム塩を見出し、この物質が、最小限のフッ素原子数によって強い酸性度を有する酸発生剤として機能し、溶剤や樹脂への相溶性に優れ、レジスト用酸発生剤として、有用であるとの知見を得ている（特許文献 5）。

【0009】

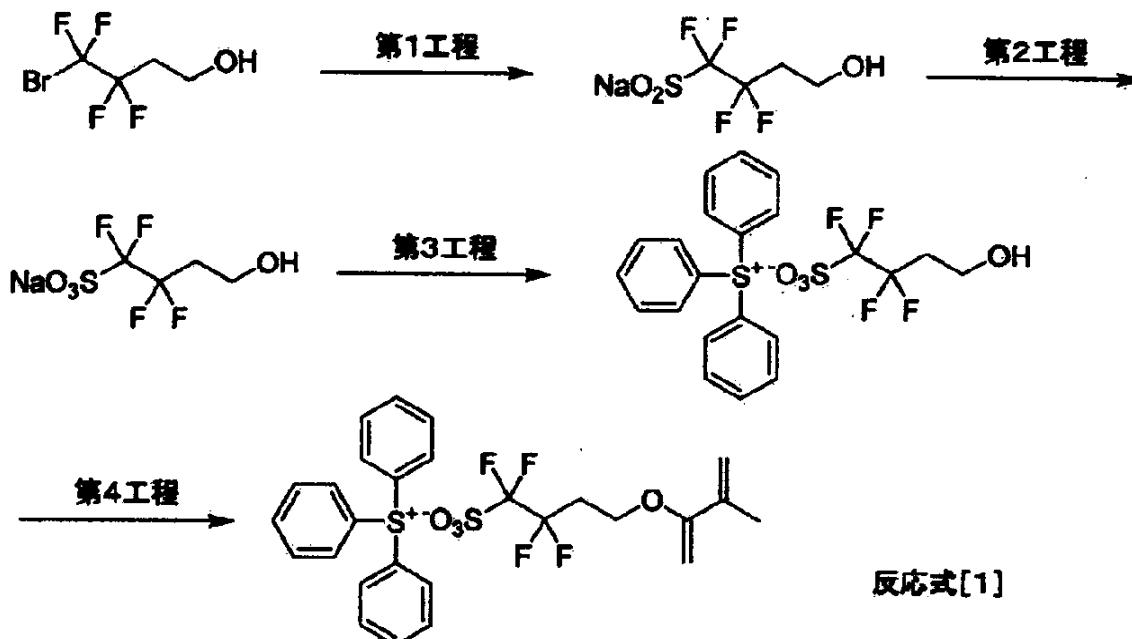
さらに本出願人らは、同様のアルキルカルボニルオキシアルカンスルホン酸オニウム塩ではあるが、特許文献 4 の酸発生剤よりもフッ素の数が 1 つ少なく、即ち環境への悪影響が少ないと考えられる、重合性のテトラフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を見出した（特許文献 6）。

【0010】

ここで、特許文献 6 の重合性テトラフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を合成する方法としては、下記の反応式 [1]

【0011】

【化1】



【0012】

20

に示されるような反応経路が開示されている。すなわち、4 - ブロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブタン - 1 - オールを、スルフィン化剤を用いてスルフィン化して、スルフィン酸金属塩を得る第1工程、得られた前記スルフィン酸金属塩を、酸化剤を用いて酸化し、スルホン酸金属塩を得る第2工程、さらに、得られた前記スルホン酸金属塩を、1価のオニウム塩と反応させ、スルホン酸オニウム塩を得る第3工程、及び得られた前記スルホン酸オニウム塩を、アルキルアクリル酸ハライド、又はアルキルアクリル酸無水物と反応させ、目的である重合性スルホン酸オニウム塩を得る第4工程を備える経路である。

【0013】

また、同様のテトラフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩は他の文献でも開示されている（特許文献7）。該文献においては、1 , 4 - ジブロモ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロブタンを出発原料として用い、カルボン酸ナトリウムやカルボン酸アンモニウム等のカルボン酸塩を用いた選択的な置換反応より、脂肪族あるいは芳香族カルボン酸4 - ブロモ - 3 , 3 , 4 , 4 - テトラフルオロブチルエステルへと誘導し、その後は特許文献6と同様に、該エステルを炭酸水素ナトリウム等の塩基存在下、溶剤として水、アセトニトリル又はその混合物中で亜ジチオン酸ナトリウム等のスルフィン酸化剤と反応させ4 - アシルオキシ - 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロブタンスルフィン酸塩とした後、定法によりタングステン酸ナトリウム等の存在下、溶剤として水中で過酸化水素水等の酸化剤で酸化することにより合成する方法が開示されている。

30

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】特開2004 - 117959号公報

【特許文献2】特開2002 - 214774号公報

【特許文献3】特開2004 - 4561号公報

【特許文献4】特開2007 - 145797号公報

【特許文献5】特開2009 - 7327号公報

【特許文献6】国際公開2008 / 056795号パンフレット

【特許文献7】特開2008 - 7410号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

フッ素の数が2つ以上のフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を製造するための、特許文献6記載の上記反応式[1]の方法において、第1工程のスルフィン化工程も、第2工程の酸化工程も、得られる目的物の純度が低い(80%および78%)。また、収率は純度を考慮せずに得られた目的物の重量からそれぞれ77%および88%と算出しているが、純度を考慮すればそれぞれ62%および69%であり、必ずしも高くない。さらに、不純物の大半は、最終製品の光酸発生剤中に残存することが不適切な、ナトリウム塩である。

【0016】

このような問題が生じる主たる原因として、目的物であるスルフィン酸金属塩ならびにスルホン酸金属塩が水に溶けやすく、有機溶剤に溶けにくいという点が挙げられる。特許文献6の場合、第1工程のスルフィン化工程においてアセトニトリルを抽出溶媒に用いている。これは、他の非水溶性の有機溶媒では十分に目的のスルフィン酸金属塩を溶解もしくは抽出することが困難であるためである。周知のとおりアセトニトリルは有機物の溶解力は高いものの、水溶性があるため、抽出物の回収率がそれほど高くなく、水の混入も多くなる。結果として目的物の収率を下げ、水溶性の無機不純物の混入を招く。さらに第2工程の酸化工程においては反応溶剤に水を用いた上、その水を留去している。この場合、生じた不純物のうち、不揮発性物質が特に問題となり、ナトリウム塩等の金属塩を除去することができない。

10

【0017】

特許文献7の方法においても、収率が必ずしも高くないことから、類似の問題が存する。

20

【0018】

このように、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩の製造にはいくつかの支障が存在する。従って、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩骨格を、安価で容易に製造できる工業的な製造方法の確立が望まれていた。

【0019】

上記の通り、本発明の課題は、化学增幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤などとして有用な、フルオロアルカンスルホン酸塩類を安価で容易に製造する方法を与えることである。

30

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を重ねた。その結果、発明者らは上記「フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩」の製造に有用な新規化合物を見出した。そしてこれらの新規化合物を経由する、従来の方法に比べて大量規模での合成に格段に有利な新規反応ルートを見出した。

【0021】

本願発明は、次に示すような〔態様1〕～〔態様4〕を含む。

【0022】

40

[態様1]

まず、本願発明全体に共通する原料化合物となるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の合成方法につき、検討を行った。

【0023】

これまで、末端プロモジフルオロアルキル基をスルフィン化し、末端ジフルオロアルキルスルフィン酸塩を得るには、一般に、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)やアセトニトリル、メタノール等の極性溶媒と水との混合溶媒中、亜ジチオン酸ナトリウムをスルフィン化剤として使用する方法が採用されてきた。この場合、スルフィン化体は、スルフィン酸ナトリウム塩として得られる。(例えば、Journal of Fluorine Chemistry, 67巻, 233頁～234頁, 1994年)。

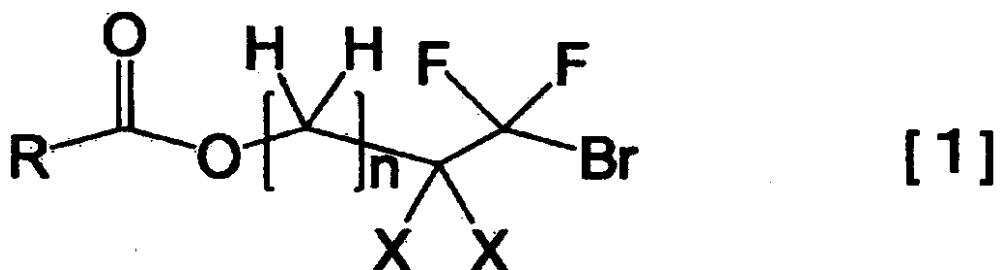
50

【0024】

本願発明で使用される原料化合物である、下記一般式 [1]

【0025】

【化2】



10

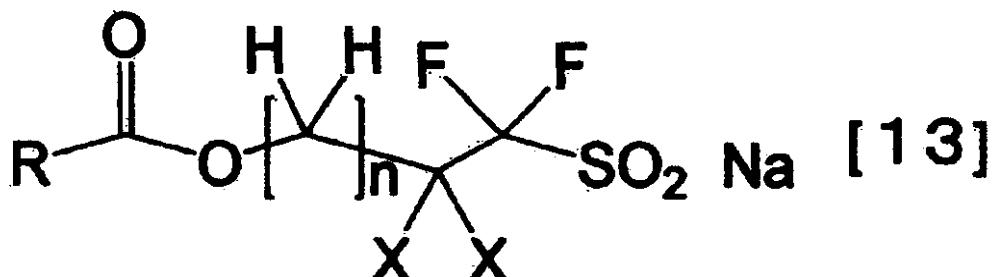
【0026】

(前記一般式 [1]において、Rは炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の脂環式有機基、炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除く。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルの場合にも、DMFやアセトニトリル、メタノール等の極性溶媒と水との混合溶媒中、亜ジチオン酸ナトリウムを使用することによって、対応する、下記一般式 [13]

20

【化3】



30

【0027】

(前記一般式 [13]において、R、Xは一般式 [1]におけるR、Xと同義である。)で表されるスルフィン酸ナトリウム塩が得られる。

【0028】

しかしながら、この反応はJournal of Fluorine Chemistry, 67巻, 233頁～234頁, 1994年に記載の結果と同様、溶媒の組み合わせによっては全く反応が進行しないか、あるいは反応を完結させることが極めて困難である。エタノールと水との組み合わせのように、反応液が均一になる場合には特に反応を完結させることが困難である。アセトニトリルと水との組み合わせのように、条件を適切に整

40

50

えることによって、反応液を2層（有機層と水層）に分離させることができるように、反応の途中で反応液から水層を分離し、再度水と亜ジチオニ酸ナトリウムを加えることによって、ようやく反応を完結させることが可能となる（比較例1-1および比較例1-2参照）。

【0029】

また、反応後、目的のスルフィン酸ナトリウム塩を取り出すためには、多量に水を含有した溶媒を留去しなければならず、大きな負荷がかかる。また、副反応でフッ化物イオンが微量生成するが、このフッ化物イオンを除去することなく反応液を濃縮していくと、次第に残存するフッ化物イオン濃度が高くなるため、ガラス製の器具を使用するとこれを腐食してしまう（比較例1-1参照）。 10

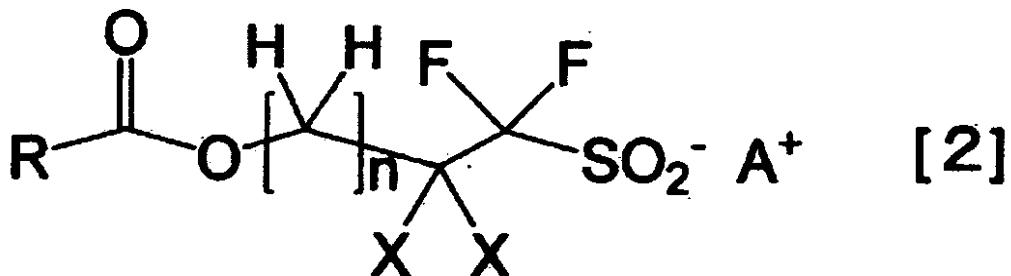
【0030】

さらに、本反応では原料のカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルから脱離した臭素が、おそらく亜ジチオニ酸ナトリウムのナトリウムによって臭化ナトリウムに変換されて系内に存在するが、これを除去することなく濃縮し、目的のスルフィン酸ナトリウム塩と分離しないまま次工程の酸化工程に付すと、副生成物が生成することがあるなど、多くの問題があった（比較例2-1および比較例2-2参照）。

【0031】

そこで、本発明者は、鋭意検討した結果、スルフィン化反応時、スルフィン化剤と共にカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルの当量以上のアミンを添加しておくと、ナトリウム塩ではなく、ほぼアンモニウム塩のみが得られることを見出した。該アンモニウム塩は下記一般式 [2] 20

【化4】



30

【0032】

（前記一般式 [2]において、R、Xは一般式 [1]におけるR、Xと同義である。A⁺は前記アミンに由来するアンモニウムイオンを表す。）

で表される新規化合物である。このスルフィン酸アンモニウム塩は親油性が高く親水性が低いため、有機溶媒で容易に抽出することが可能であり、従って問題となっていたフッ化物イオンや臭化ナトリウム等の無機塩を、水洗で除去することができるということも見出した。そうすることによって反応器の制限を受けることが無くなり、また次工程の酸化工程における副反応を抑えることができるようになるという知見を得た。

【0033】

驚くべきことに、該アミンを共存させることによって、スルフィン化反応が大きく加速され、短時間で完結するという事実も見出した。 40

【0034】

さらに本発明者らは、前記「有機溶媒での抽出」の後、該有機層をチオ硫酸金属塩水溶液もしくは亜硫酸金属塩水溶液で洗浄すると、フルオロアルカンスルフィン酸塩の効率的な精製がなし得るだけでなく、後の「酸化工程」で生じる副生成物（スルフィン化反応の基質である、一般式 [1]で示されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステル：スルフィン化工程で消失するが、酸化工程で再度生成する）の生成を格段に抑制できるという知見を得た。

【0035】

50

このように、本発明者らは、レジスト用光酸発生剤製造中間体として、あるいは燃料電池用固体高分子電解質製造中間体として有用な、フルオロアルカンスルフィン酸塩および、その新規で、大量規模の製造に適した製造法ならびに精製法を見出した。

【0036】

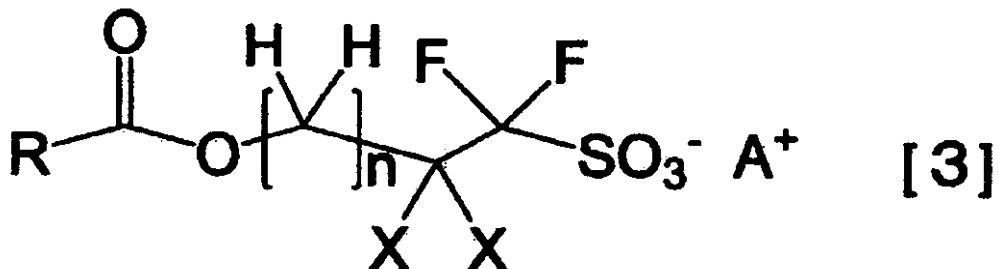
【態様2】

まず、上記【態様1】の方法（これを「第1工程」とも言う）で得た一般式[2]で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を、第2工程である酸化工程に付すること、一般式[3]

【0037】

【化5】

10



【0038】

（前記一般式[3]において、R、X、A⁺は一般式[2]におけるR、X、A⁺と同義である。）

20

で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を得ることができることを見出した。

【0039】

このスルホン酸アンモニウム塩は、前記スルフィン酸アンモニウム塩と同様に、親油性が高く親水性が低いため、有機溶媒で容易に抽出することが可能である。従って無機塩を含む水溶性の不純物を、水洗で除去することによって、高純度のスルホン酸アンモニウム塩を得ることができるという知見を見出した。

【0040】

このように、本発明者らは、レジスト用光酸発生剤製造中間体として、あるいは燃料電池用固体高分子電解質製造中間体として有用な、フルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の、新規で大量規模の製造に適した製造法ならびに精製法を見出した。

30

【0041】

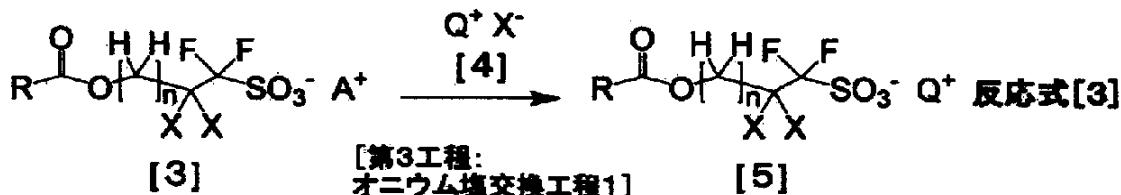
【態様3】

上記、【態様2】の方法によって合成した、一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を、続いて「オニウム塩交換工程1（第3工程）」に付すことによって、一般式[5]で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得ることができることを見出した（下記反応式[3]参照）。

【0042】

【化6】

40



【0043】

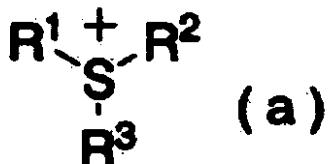
（前記反応式[3]において、R、X、A⁺は一般式[2]におけるR、X、A⁺と同義である。X⁻は1価のアニオンを示す。Q⁺は下記一般式(a)もしくは下記一般式(

50

b) で示されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンを示す。

【0044】

【化7】



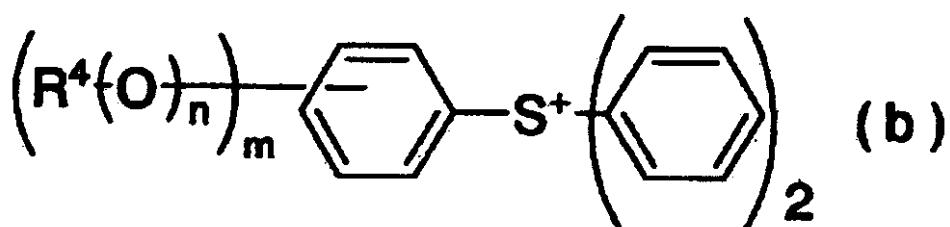
10

【0045】

前記一般式(a)において、R¹、R²及びR³は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR¹、R²及びR³のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

【0046】

【化8】



20

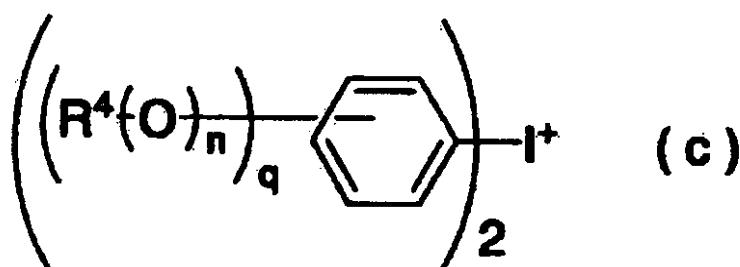
【0047】

前記一般式(b)において、R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。mは1～5の整数、nは0(零)又は1を示す。

30

【0048】

【化9】



40

【0049】

前記一般式(c)において、R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。qは0(零)～5の整数、nは0(零)又は1を示す。)

すなわち、この[態様3]の方法によって、化学增幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤として有用な、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を合成することができることとなった。

【0050】

[態様4]

50

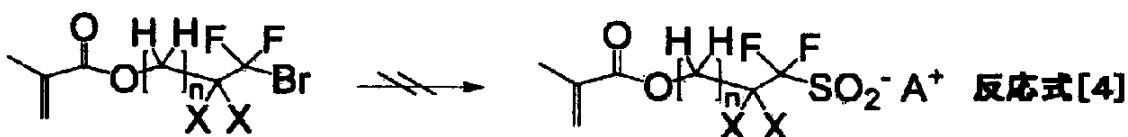
上述の通り、[態様 3] によって合成できる化合物の官能基 R の種類には制限がある。すなわち、[態様 3] で合成できる化合物の官能基 R は「炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数 3 ~ 30 の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の 2 つの水素原子は 1 つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、R として、その構造内に、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除く。)」であり、R として、その構造内に、アリール基やヘテロアリール基のような共役不飽和部位を有する芳香環以外の、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除外される。これは、第 1 工程(スルフィン化工程)に起因する。すなわち、R として、その構造内に非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものを、当該第 1 工程(スルフィン化工程)の原料とすると、非共役不飽和部位が副反応を起こし、目的とするスルフィン化物を得ることは困難であることを、発明者らは知った。
10

【0051】

非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有する R としては、直鎖、分岐鎖あるいは環状のアルケニル基が例示できる。このようなアルケニル基としては、具体的に、ビニル基、アリル基、1-メチルエテニル基、1-メチルアリル基、2-メチルアリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1,3-ブタジエニル基、2-ペンテニル基、4-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、シクロプロペニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、5-ノルボルネン-1-イル基等を挙げることができる(下記反応式 [4] ; 比較例 [3])。
20

【0052】

【化10】



【0053】

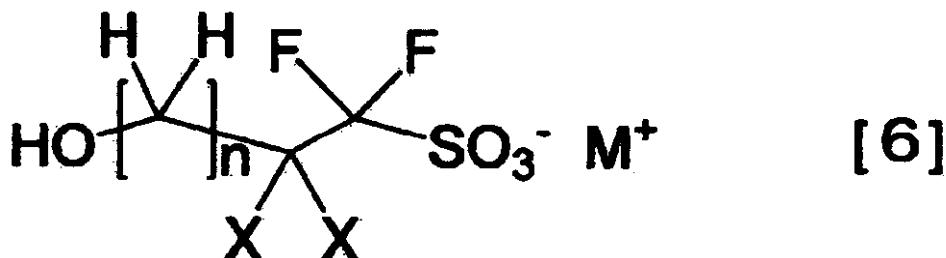
このような状況に鑑み、本発明者らは、上記[態様 2]で得られた一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を出発物質とする新規合成ルートを見出し、該ルートを探すことによって、上記問題を解決できるという知見に到達した。

【0054】

すなわち、まず、上記[態様 2]で得られた一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を鹼化反応(塩基性物質存在下の加水分解反応)に付(第 3 工程: 鹼化工程)し、一般式 [6]
40

【0055】

【化11】



10

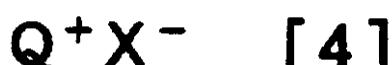
【0056】

(前記一般式[6]において、M⁺は対カチオンを表す。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1~8の整数を表す。)

で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を得、次いで、一般式[4]で表される一価のオニウム塩

【0057】

【化12】



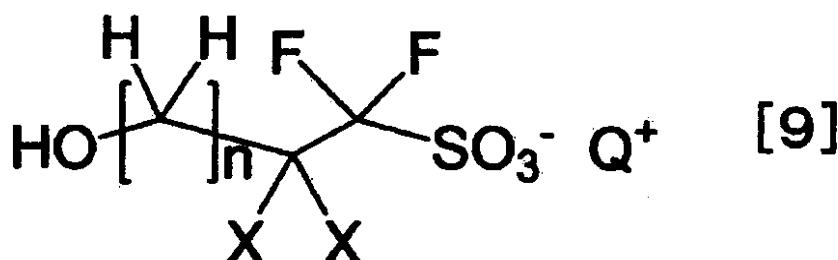
20

【0058】

を用いてオニウム塩交換して(第4工程：オニウム塩交換工程2)、一般式[9]

【0059】

【化13】



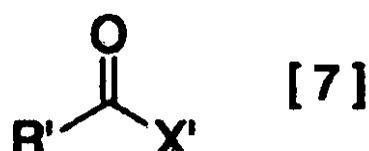
30

【0060】

で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得、さらに一般式[7]

【0061】

【化14】



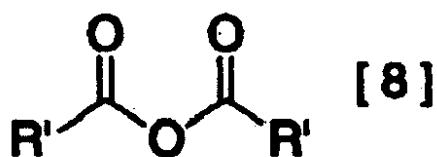
40

【0062】

もしくは一般式[8]

【0063】

【化15】



【0064】

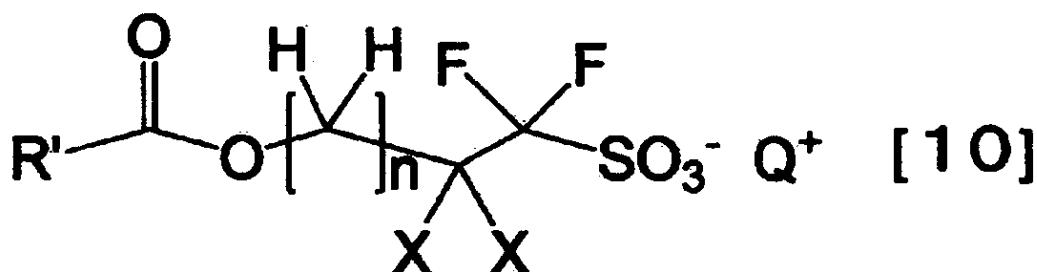
(前記一般式 [7] および [8] において、X' はヒドロキシル基もしくはハロゲンを表す。前記一般式 [7] および [8] において、R' は炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状の少なくとも末端部に重合性二重結合を有するアルケニル基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基、炭素数 3 ~ 20 の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数 3 ~ 30 の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数 6 ~ 20 のアリール基を表す(ここで、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の 2 つの水素原子は 1 つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。さらに該アルキル基上の水素原子の 1 つは、2 - アクリロイルオキシ基もしくは 2 - メタクリロイルオキシ基で置換されていても良い。)。

【0065】

で表されるカルボン酸誘導体と反応させる(第 5 工程：エステル化工程 2)ことを特徴とする、一般式 [10]

【0066】

【化16】

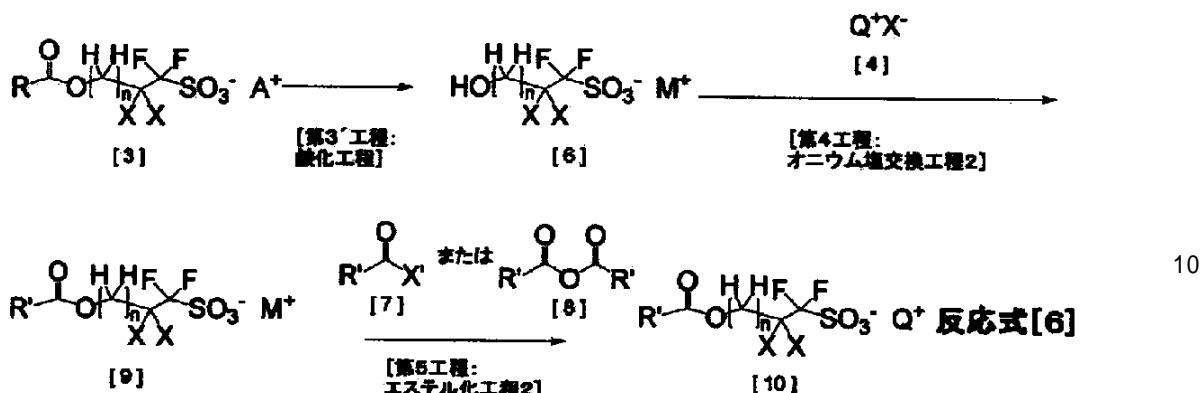


【0067】

で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩が得られることを見出した(下記、反応式 [6] 参照)。

【0068】

【化17】



【0069】

ここで、式 [10] で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩の置換基 R' としては、「その構造内に非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を有するもの」も含まれる点が重要である。すなわち、この〔態様4〕は、化学增幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤として有用な、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩のうち、置換基 R' として、その構造内に非共役不飽和部位を有するものに対して特に有用である。

【0070】

特に、置換基の末端に非共役不飽和部位を有するもの、すなわち（-アルケニルカルボニルオキシ）フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩は、例えば、国際特許 2006 / 121096 号公報に開示されているように、他のモノマーと共に重合させることによって、レジスト樹脂中に固定させることができ、「レジスト樹脂担持型光酸発生剤」として使用することが可能である。このような「レジスト樹脂担持型光酸発生剤」は、高解像度等の高い性能故に、近年注目されている新しいタイプの光酸発生剤である。そういう意味でも、置換基の末端に非共役不飽和部位を有する（-アルケニルカルボニルオキシ）フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩は極めて有用である。

【0071】

以上の通り、〔態様1〕～〔態様4〕を使い分けることによって、レジスト材料に用いられる酸発生剤の中間体、もしくは燃料電池用電解質中間体として有用な、フルオロアルカンスルホン酸塩類、更には光酸発生剤として有用なフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩類を、幅広い置換基の化合物につき、製造できることとなり、本発明の完成に至った。

本発明の反応では、必要な原料はいずれも安価であり、各段階とも操作は簡便であり、操作上の負担も少なく実施できるため、目的とするフルオロアルカンスルホン酸塩類を工業的規模で製造する上で、従来の手段よりもはるかに有利である。

【0072】

すなわち本発明は、〔発明1〕～〔発明10〕を含む。

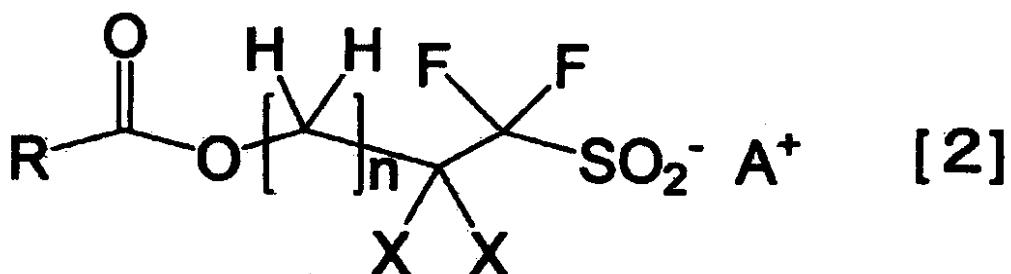
【0073】

〔発明1〕

下記一般式 [2] で表されることを特徴とするフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩。

【0074】

【化18】



【0075】

(前記一般式[2]において、 A^+ はアンモニウムイオンを表し、Rは炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の脂環式有機基、炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシリル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除く。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

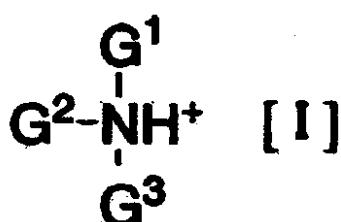
20

[発明2]

A⁺が一般式[I]で示されるアンモニウムイオンである発明1に記載の塩。

【0076】

【化19】



【0077】

(前記一般式[I]において、G¹、G²およびG³は、互いに独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい炭素数7～12のアラルキル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよい炭素数5～10のヘテロ芳香族基、またはG¹、G²およびG³の少なくとも二つ以上でヘテロ原子を含んでもよい環を表す。)

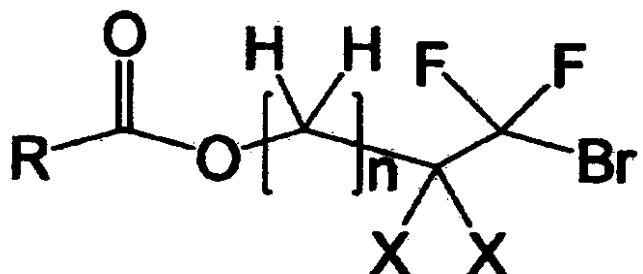
40

[発明3]

下記一般式[1]

【0078】

【化20】



[1]

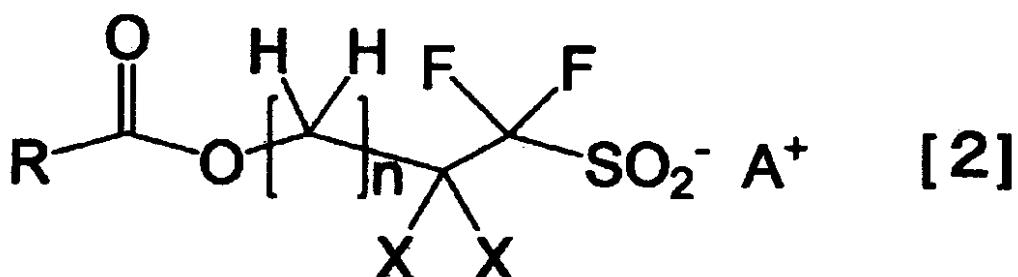
10

【0079】

で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエスチルを、アミンの存在下、スルフィン化剤と反応させることによる、一般式 [2]

【0080】

【化21】



20

【0081】

で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の製造方法。

【0082】

(前記一般式 [1] および一般式 [2]において、Rは炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の脂環式有機基、炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシリル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除く。)A⁺はアンモニウムイオンを表す。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

30

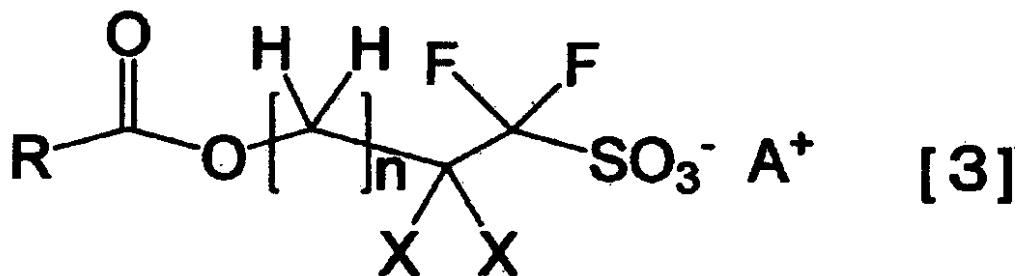
40

[発明4]

下記の2工程を含むことによる一般式 [3]

【0083】

【化22】



【0084】

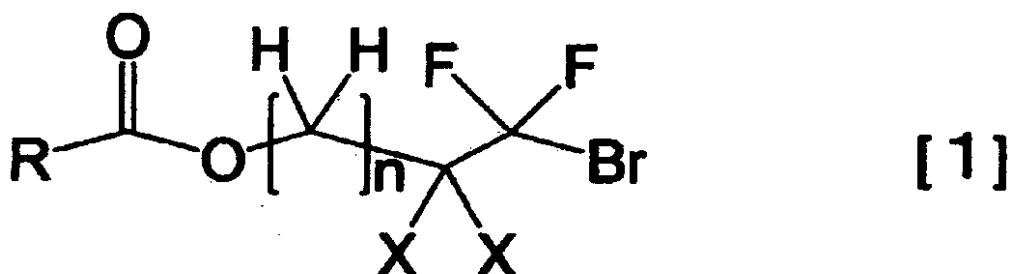
で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の製造方法。

【0085】

第1工程(スルフィン化工程)：下記一般式[1]

【0086】

【化23】



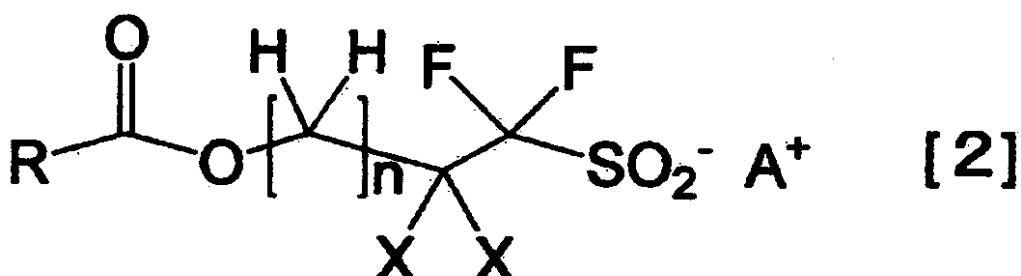
【0087】

で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを、アミンの存在下、スルフィン化剤と反応させ、一般式[2]

【0088】

【化24】

30



【0089】

40

で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を得る工程。

【0090】

第2工程(酸化工程)：第1工程(スルフィン化工程)で得られた、一般式[2]で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を酸化剤と反応させ、一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を得る工程。

【0091】

(前記一般式[1]から一般式[3]において、Rは炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3～20の脂環式有機基、炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、

50

脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を有するものは除く。）A⁺はアンモニウムイオンを表す。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。）

【発明5】

10

発明4の方法で得られた一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を、一般式[4]で表される一価のオニウム塩

【0092】

【化25】

$Q^+ X^- [4]$

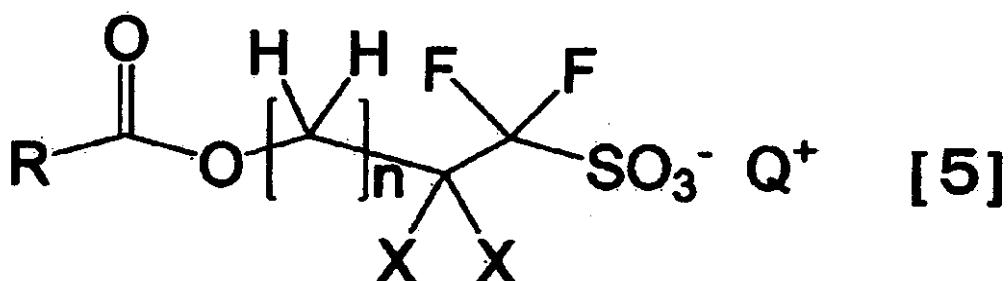
【0093】

20

を用いてオニウム塩交換する（第3工程：オニウム塩交換工程1）ことを特徴とする、一般式[5]

【0094】

【化26】



【0095】

で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩の製造方法。

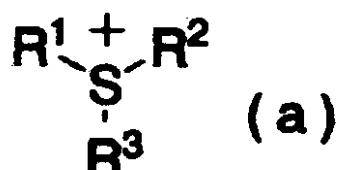
【0096】

（前記一般式[4]において、X⁻は1価のアニオンを示す。前記一般式[5]において、Rは一般式[1]～一般式[3]におけるRと同義である。前記一般式[4]及び一般式[5]においてQ⁺は下記一般式(a)もしくは下記一般式(b)で示されるスルホニアウムカチオン、または下記一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンを示す。）

40

【0097】

【化27】



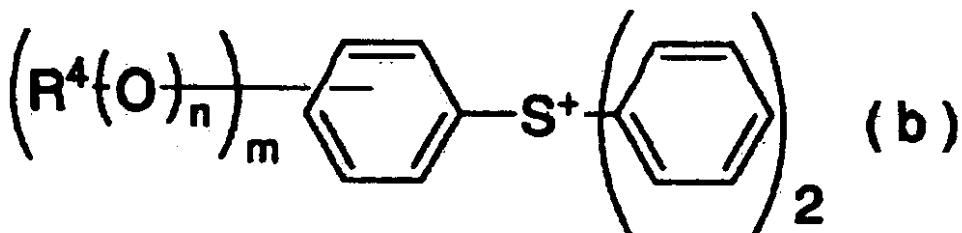
50

【0098】

前記一般式 (a)において、R¹、R²及びR³は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR¹、R²及びR³のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

【0099】

【化28】

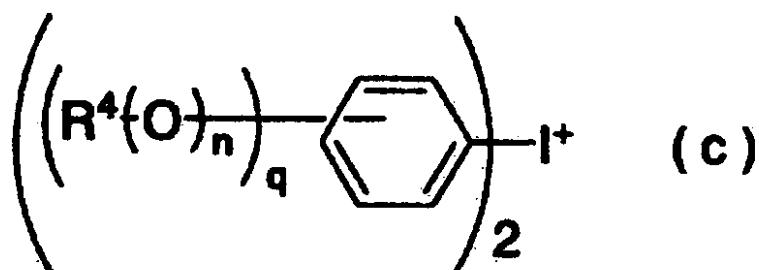


【0100】

前記一般式 (b)において、R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。mは1～5の整数、nは0(零)又は1を示す。

【0101】

【化29】



【0102】

前記一般式 (c)において、R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。qは0(零)～5の整数、nは0(零)又は1を示す。

【0103】

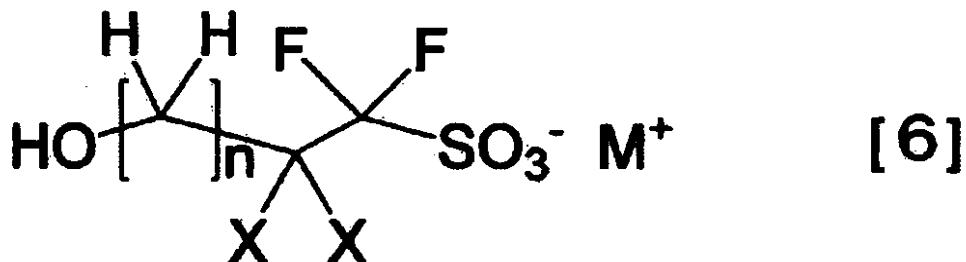
[発明6]

発明4の方法で得られた一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を鹹化(第3'工程：鹹化工程)し、一般式 [6]

【0104】

40

【化30】



【0105】

10

で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を得、次いで、一般式 [4] で表される一価のオニウム塩

【0106】

【化31】



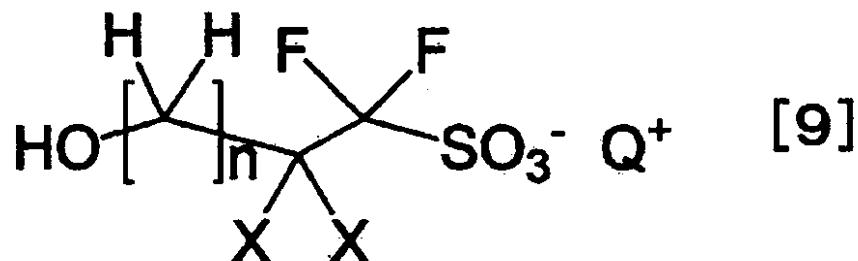
【0107】

20

を用いてオニウム塩交換して（第4工程：オニウム塩交換工程2）、一般式 [9]

【0108】

【化32】



30

【0109】

で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得、さらに一般式 [7]

【0110】

【化33】



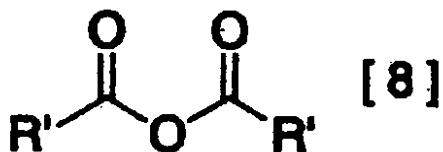
40

【0111】

もしくは一般式 [8]

【0112】

【化34】

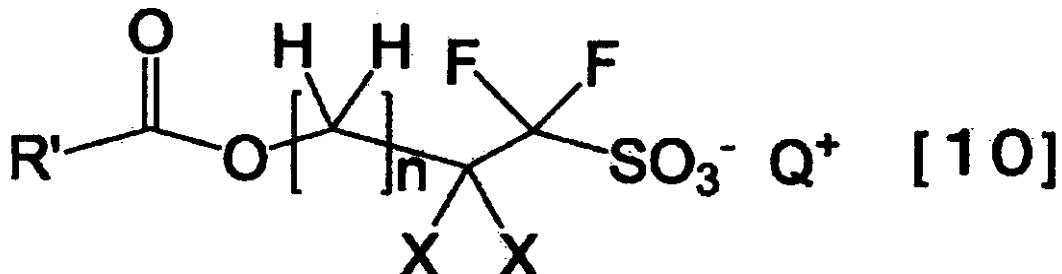


【0113】

で表されるカルボン酸誘導体と反応させる（第5工程：エステル化工程2）ことを特徴とする、一般式 [10] 10

【0114】

【化35】



10

20

【0115】

で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩の製造方法。

【0116】

(前記一般式 [6] および一般式 [9]において、 M^+ は対カチオンを表す。前記一般式 [7]において、 X' はヒドロキシル基もしくはハロゲンを表す。前記一般式 [7] ~ 一般式 [10]において、 R' は炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状の少なくとも末端部に重合性二重結合を有するアルケニル基、炭素数3~20の脂環式有機基、炭素数3~20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3~30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6~20のアリール基を表す（ここで、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。さらに該アルキル基上の水素原子の1つは、2-アクリロイルオキシ基もしくは2-メタクリロイルオキシ基で置換されていても良い。）。前記一般式 [10]において、 Q^+ は一般式 [4] および一般式 [5] における Q^+ と同義である。 X は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。 n は、1~8の整数を表す。)

30

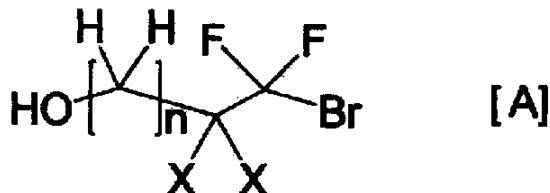
40

[発明7]

発明3乃至発明6の何れかにおいて、カルボン酸プロモフルオロアルキルエステルが、次的一般式[A]

【0117】

【化36】



【0118】

で表されるプロモフルオロアルコールのエステル化によって得られたものであることを特徴とする、発明3乃至発明6の何れかに記載のいずれかの方法。 10

【0119】

(前記一般式[A]において、Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1~8の整数を表す。)

[発明8]

発明3乃至発明7の何れかにおいて、スルフィン化反応後に得られたフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、水で洗浄して精製することを特徴とする発明3乃至発明7の何れかに記載の方法。

【0120】

[発明9]

発明3乃至発明8の何れかにおいて、スルフィン化反応後に得られたフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、チオ硫酸金属塩水溶液もしくは亜硫酸金属塩水溶液で洗浄して精製することを特徴とする、発明3乃至発明8の何れかに記載の方法。

【0121】

[発明10]

発明3乃至発明9の何れかにおいて、酸化反応後に得られたフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の粗体を、有機溶媒で抽出し、その有機溶媒からなる層を、水で洗浄して精製することを特徴とする、発明3乃至発明9の何れかに記載の方法。 30

【発明の効果】

【0122】

本発明によれば、カルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを原料に用いて、半導体素子などの製造工程における微細加工技術、特にフォトリソグラフィーに適した化学増幅レジスト材料として有用な、光酸発生剤を製造するための中間体として、あるいは燃料電池等に用いられる固体電解質を製造するための中間体として有用なフルオロアルカンスルホン酸塩類を簡便に、収率良く、工業的規模で製造できるという効果を奏する。さらに、本発明によれば、光酸発生剤として機能するフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩類を簡便に、収率良く、工業的規模で製造できるという効果を奏する。

【発明を実施するための形態】

【0123】

以下、本発明につき、さらに詳細に説明する。

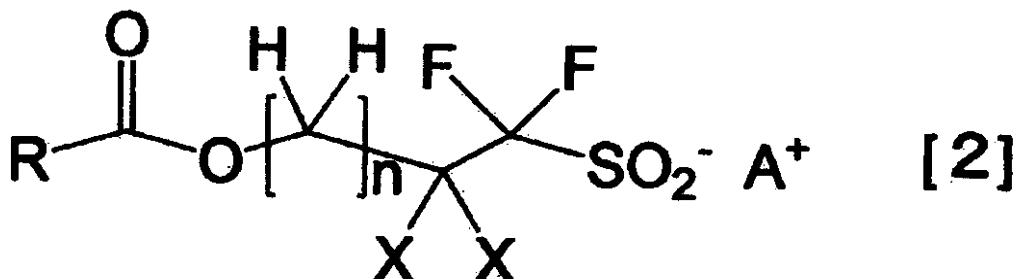
【0124】

[スルフィン酸アンモニウム塩]

本発明のフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩は、下記一般式[2]で表される。

【0125】

【化37】



【0126】

前記一般式 [2]において、 A^+ はアンモニウムイオンを表し、Rは炭素数1~10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20の脂環式有機基、炭素数3~20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3~30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6~20のアリール基を表す。(ここで、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシリル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1~6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)を有するものは除く。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1~8の整数を表す。)

A^+ で示されるアンモニウムイオンは具体的に、アンモニウムイオン(NH_4^+)、メチルアンモニウムイオン($MeNH_3^+$)、ジメチルアンモニウムイオン($Me_2NH_2^+$)、トリメチルアンモニウムイオン(Me_3NH^+)、エチルアンモニウムイオン($EtNH_3^+$)、ジエチルアンモニウムイオン($Et_2NH_2^+$)、トリエチルアンモニウムイオン(Et_3NH^+)、n-プロピルアンモニウムイオン($n-PrNH_3^+$)、ジ-n-プロピルアンモニウムイオン($n-Pr_2NH_2^+$)、トリ-n-プロピルアンモニウムイオン($n-Pr_3NH^+$)、i-プロピルアンモニウムイオン($i-PrNH_3^+$)、ジ-i-プロピルアンモニウムイオン($i-Pr_2NH_2^+$)、トリ-i-プロピルアンモニウムイオン($i-Pr_3NH^+$)、n-ブチルアンモニウムイオン($n-BuNH_3^+$)、ジ-n-ブチルアンモニウムイオン($n-Bu_2NH_2^+$)、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン($n-Bu_3NH^+$)、sec-ブチルアンモニウムイオ($sec-BuNH_3^+$)、ジ-sec-ブチルアンモニウムイオン($sec-Bu_2NH_2^+$)、トリ-sec-ブチルアンモニウムイオン($sec-Bu_3NH^+$)、tert-ブチルアンモニウムイオン($t-BuNH_3^+$)、ジ-tert-ブチルアンモニウムイオン($t-Bu_2NH_2^+$)、トリ-tert-ブチルアンモニウムイオン($t-Bu_3NH^+$)、ジイソプロピルエチルアンモニウム($i-Pr_2EtNH^+$)、フェニルアンモニウムイオン($PhNH_3^+$)、ジフェニルアンモニウムイオン($Ph_2NH_2^+$)、トリフェニルアンモニウムイオン(Ph_3NH^+)、テトラメチルアンモニウムイオン(Me_4N^+)、テトラエチルアンモニウムイオン(Et_4N^+)、トリメチルエチルアンモニウムイオン(Me_3EtN^+)、テトラ-n-プロピルアンモニウムイオン($n-Pr_4N^+$)、テトラ-i-プロピルアンモニウムイオン($i-Pr_4N^+$)、テトラ-n-ブチルアンモニウムイオン($n-Bu_4N^+$)、もしくは下記の構造を有するイオンが例示できる。

【0127】

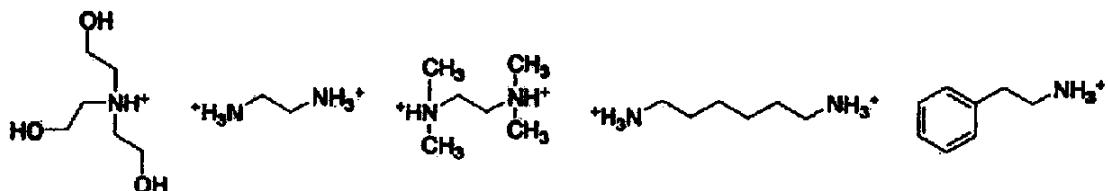
10

20

30

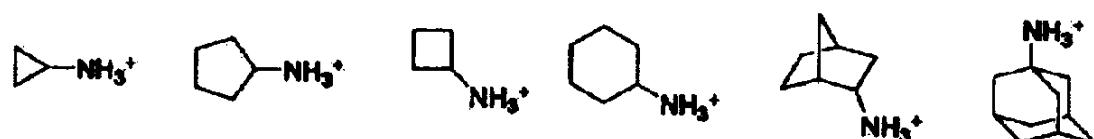
40

【化38】



【0128】

【化39】



10

【0129】

【化40】



20

【0130】

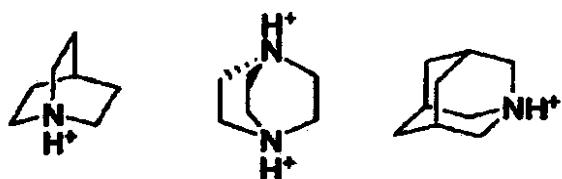
【化41】



30

【0131】

【化42】



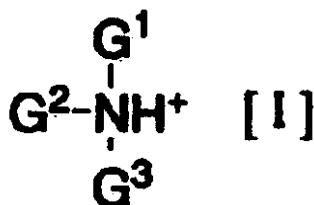
40

【0132】

これらのうち、 A^+ は、下記一般式 [I] で示されるアンモニウムイオンであることが好ましい。

【0133】

【化43】



【0134】

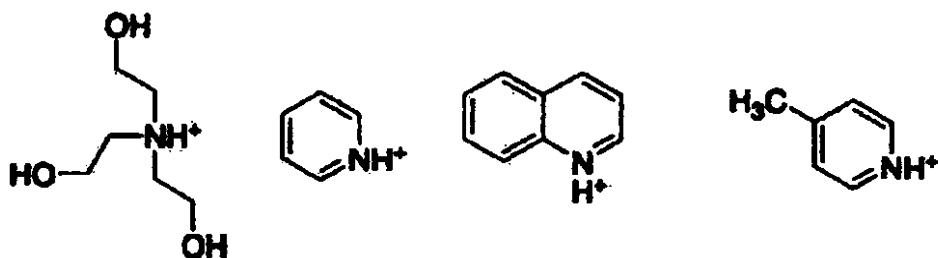
前記一般式 [I]において、 G^1 、 G^2 および G^3 は、互いに独立に水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシアルキル基、炭素数 3 ~ 12 のシクロアルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよい炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基、置換されていてもよいナフチル基、置換されていてもよい炭素数 5 ~ 10 のヘテロ芳香族基、または G^1 、 G^2 および G^3 の少なくとも二つ以上でヘテロ原子を含んでもよい環を表す。 10

【0135】

具体的には、トリメチルアンモニウムイオン (Me_3NH^+)、トリエチルアンモニウムイオン (Et_3NH^+)、トリ-n-プロピルアンモニウムイオン ($n\text{-Pr}_3\text{NH}^+$)、トリ-i-プロピルアンモニウムイオン ($i\text{-Pr}_3\text{NH}^+$)、トリ-n-ブチルアンモニウムイオン ($n\text{-Bu}_3\text{NH}^+$)、トリ-s e c -ブチルアンモニウムイオン ($s\text{ec-Bu}_3\text{NH}^+$)、トリ-t e r t -ブチルアンモニウムイオン ($t\text{-Bu}_3\text{NH}^+$)、ジイソプロピルエチルアンモニウム ($n\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+$)、トリフェニルアンモニウムイオン (Ph_3NH^+)、もしくは下記の構造を有するイオンが例示できる。 20

【0136】

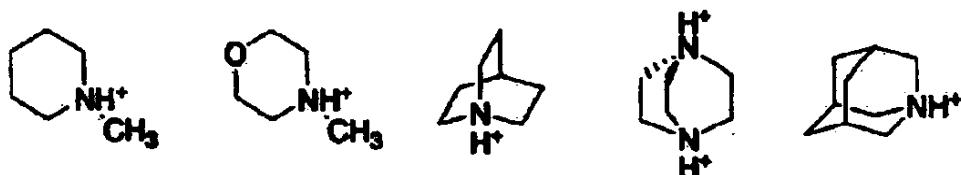
【化44】



30

【0137】

【化45】



40

【0138】

これらの中でも特に、トリメチルアンモニウムイオン (Me_3NH^+)、トリエチルアンモニウムイオン (Et_3NH^+)、ジイソプロピルエチルアンモニウム ($i\text{-Pr}_2\text{EtNH}^+$) が好ましい。

【0139】

次いで、Rについて具体的に例示すると、以下のようになる。

【0140】

炭素数 1 ~ 10 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エ

50

チル基、n - プロピル基、i - プロピル基、n - プチル基、t - プチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、n - ノニル基、n - デシル基等を挙げることができる。

【0141】

炭素数3～20の脂環式有機基、としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、カンホロイル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、ノルボルニルメチル基、ノルボルニルエチル基、カンホロイルメチル基、カンホロイルエチル基等を挙げることができる。

【0142】

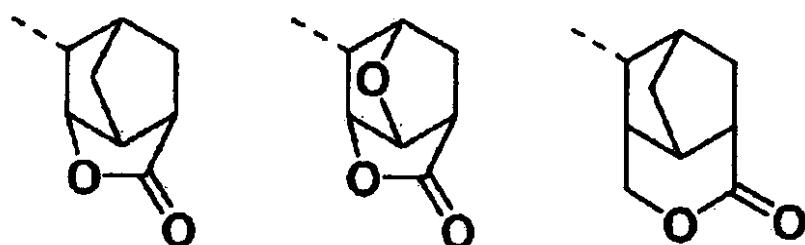
炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基とは、「脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基の1つの価が結合している有機基」をあらわし、具体的には、例えば、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、ボルニルメチル基、ノルボルニルメチル基、アダマンチルメチル基等を挙げることができる。この直鎖状のアルキレン基の炭素数は特に限定されないが、例えば、1～6である。

【0143】

炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトンとしては - ブチロラクロン、 - バレロラクトン、アンゲリカラクトン、 - ヘキサラクトン、 - ヘプタラクトン、 - オクタラクトン、 - ノナラクトン、3 - メチル - 4 - オクタノライド(ウイスキーラクトン)、 - デカラクトン、 - ウンデカラクトン、 - ドデカラクトン、 - ジャスマロクトン(7 - デセノラクトン)、 - ヘキサラクトン、4, 6, 6(4, 4, 6) - トリメチルテトラヒドロピラン - 2 - オン、 - オクタラクトン、 - ノナラクトン、 - デカラクトン、 - 2 - デセノラクトン、 - ウンデカラクトン、 - ドデカラクトン、 - トリデカラクトン、 - テトラデカラクトン、ラクトスカトン、 - デカラクトン、 - ドデカラクトン、シクロヘキシラクトン、ジャスマシンラクトン、シスジャスマモンラクトン、メチル - デカラクトンあるいは下記のものが挙げられる。

【0144】

【化46】



(点線は結合位置を示す。)

【0145】

炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、o - トリル基、m - トリル基、p - トリル基、p - ヒドロキシフェニル基、1 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、ベンジル基等を挙げることができる。

【0146】

なお、上述した通り、該アルキル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシリル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状

10

20

30

40

50

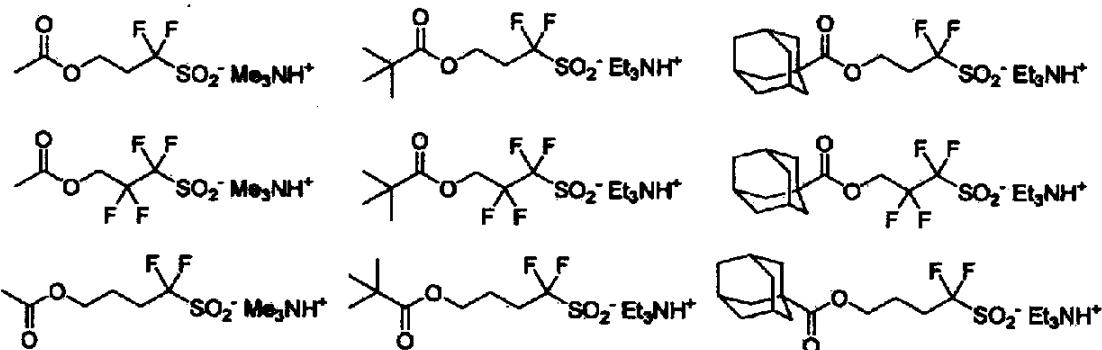
、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。ただし、Rとして、その構造内に、非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を有するものは除く。

【0147】

前記一般式[2]において、nは1～8を表し、具体的には下記の構造を有する化合物を例示でき、特に、n=2～4であるものが好ましい。

【0148】

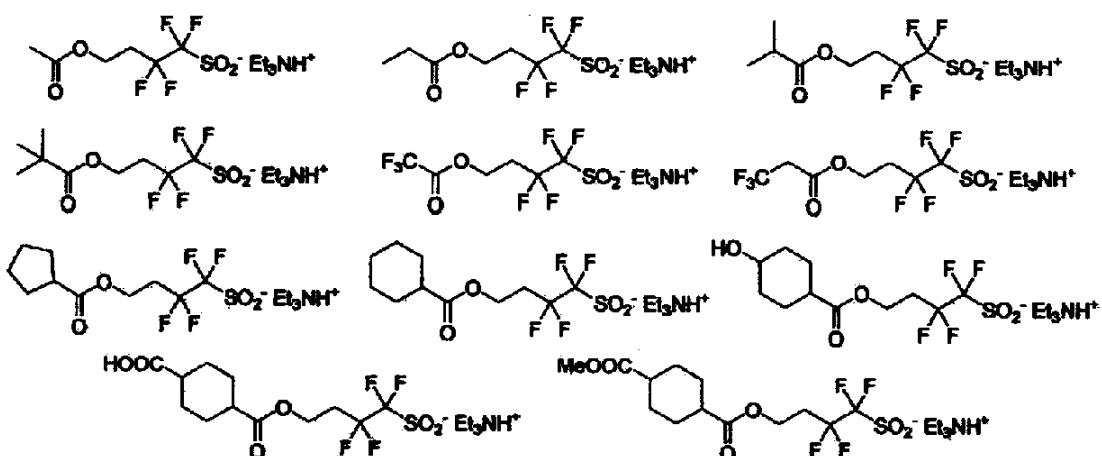
【化47】



10

【0149】

【化48】

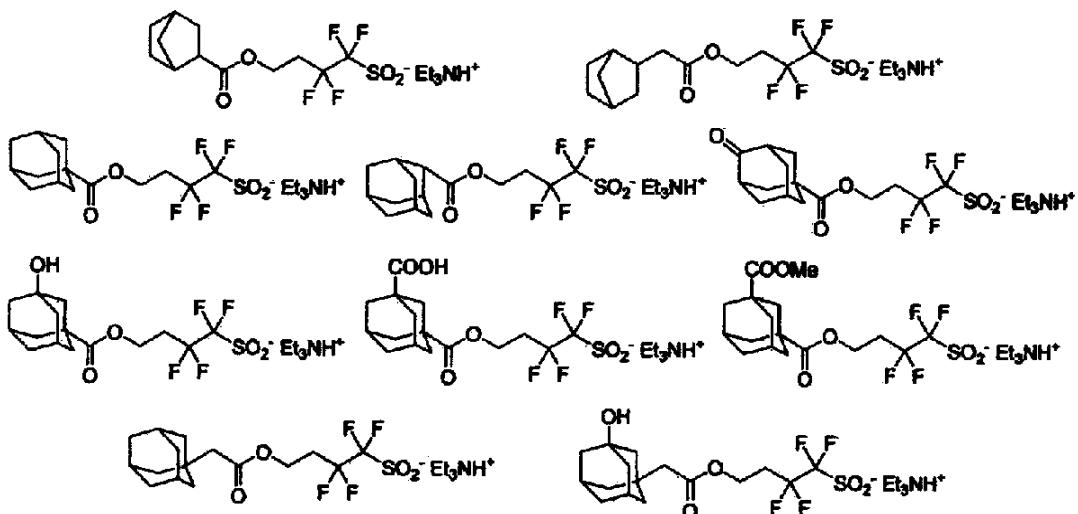


20

30

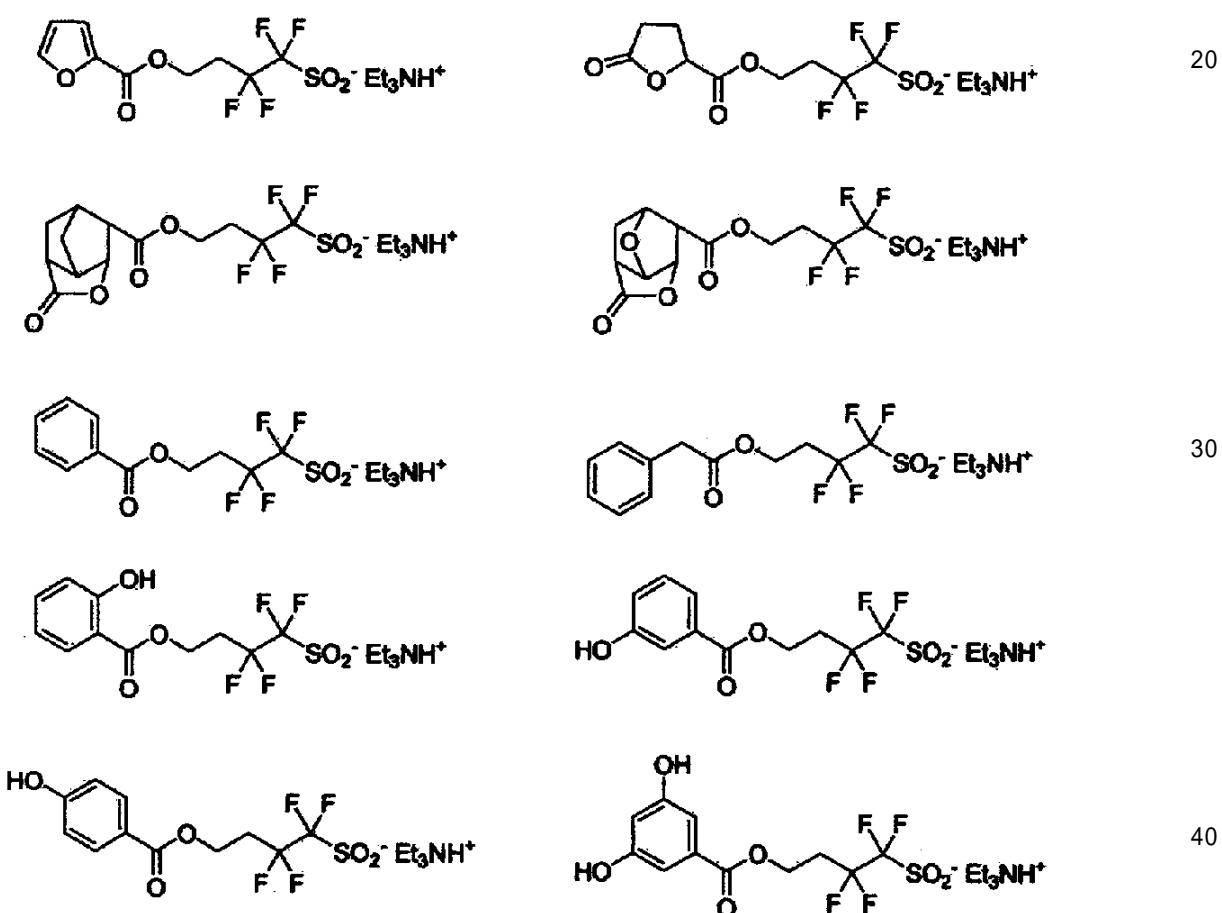
【0150】

【化49】



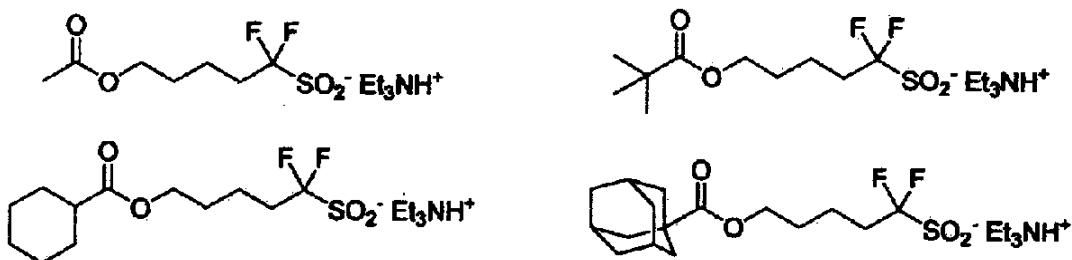
【0151】

【化50】



【0152】

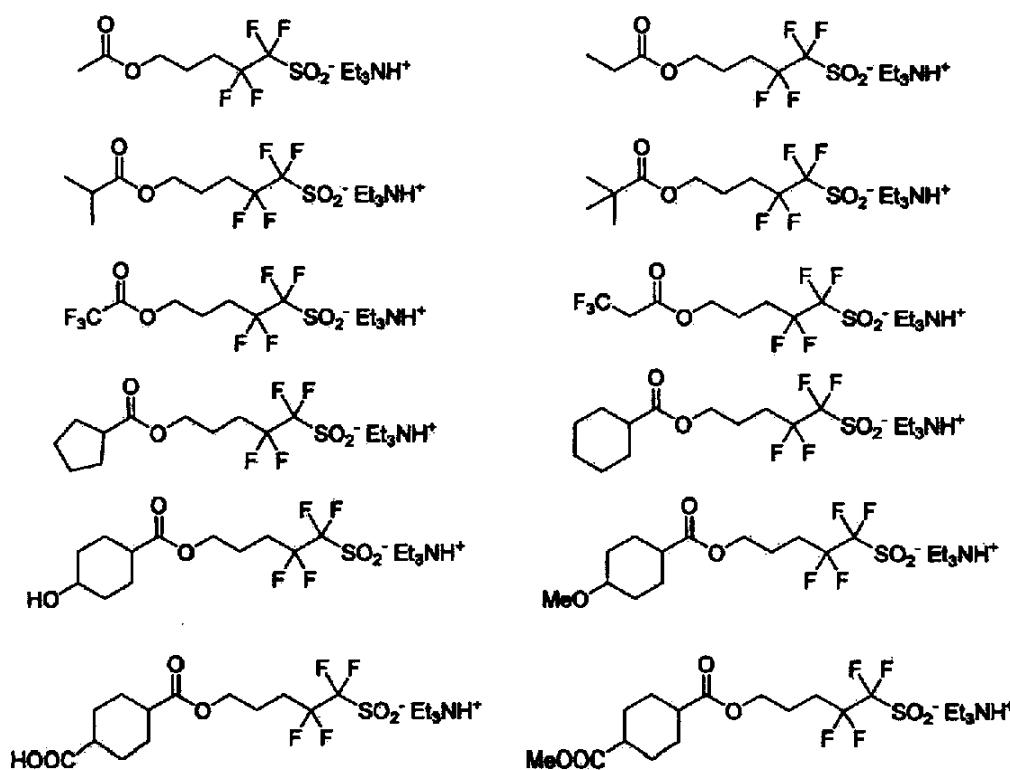
【化 5 1】



10

【0 1 5 3】

【化 5 2】

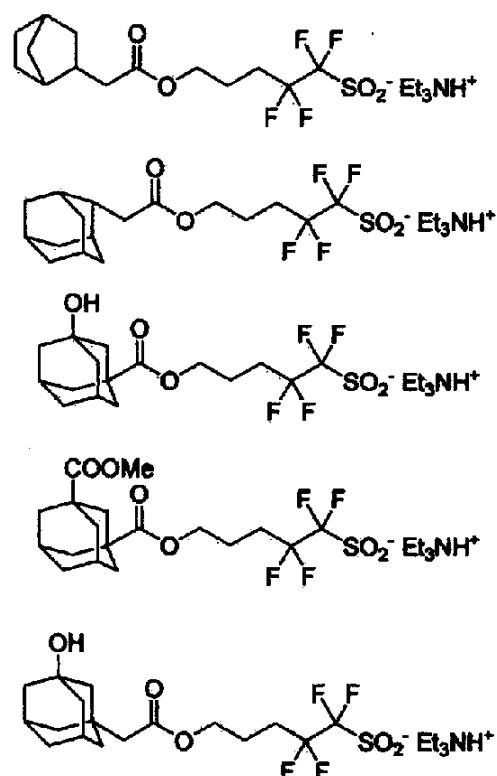
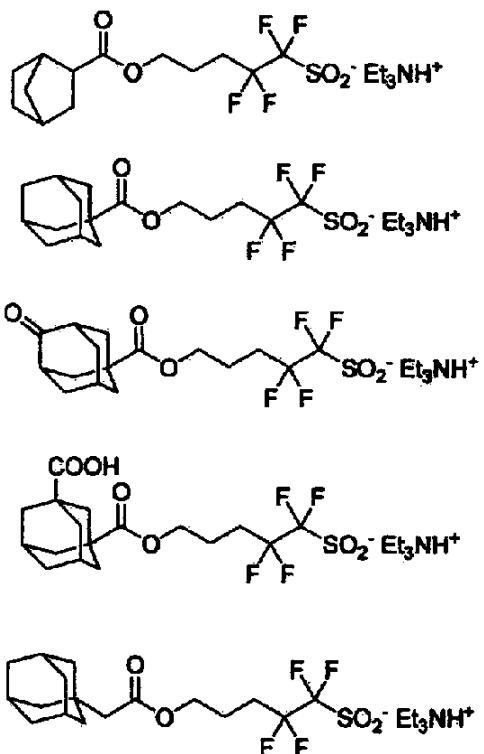


20

30

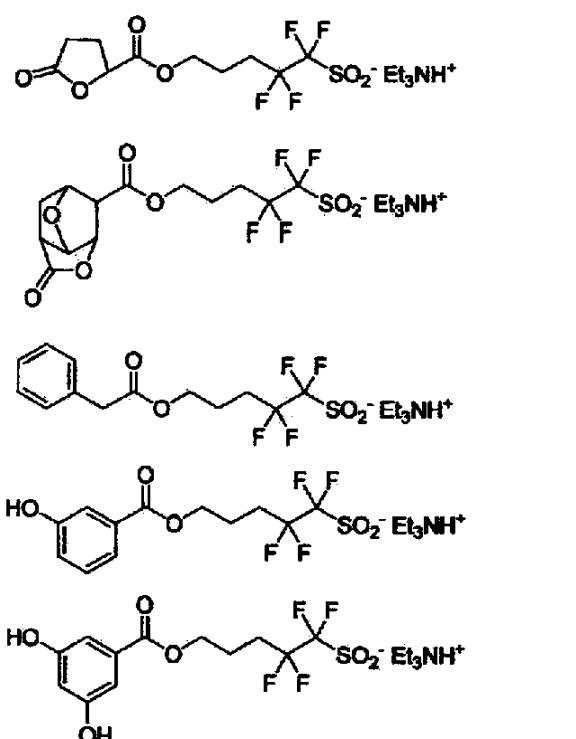
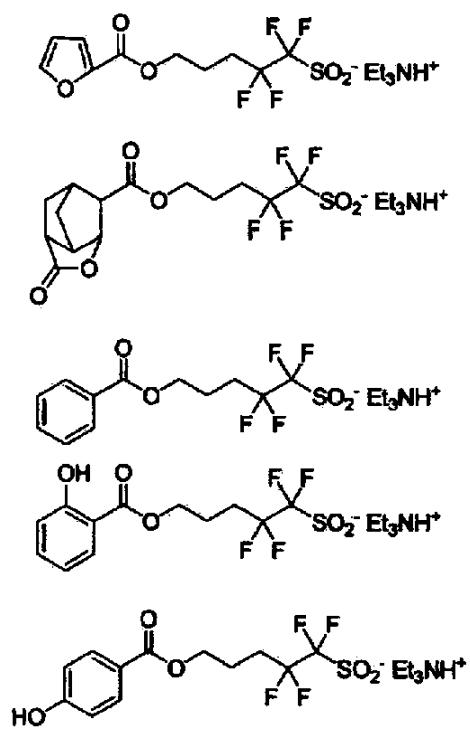
【0 1 5 4】

【化 5 3】



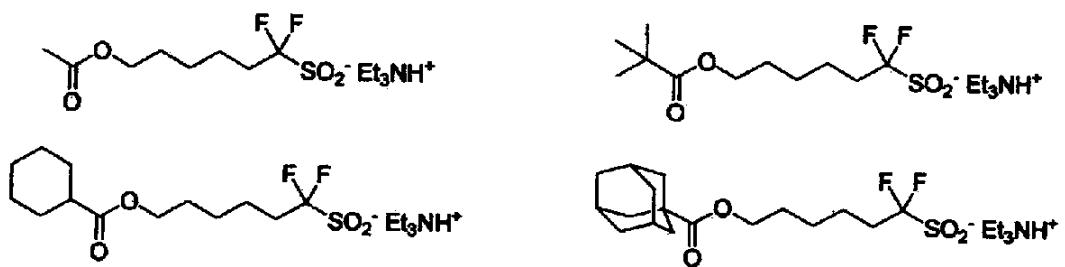
【0 1 5 5】

【化 5 4】



【0 1 5 6】

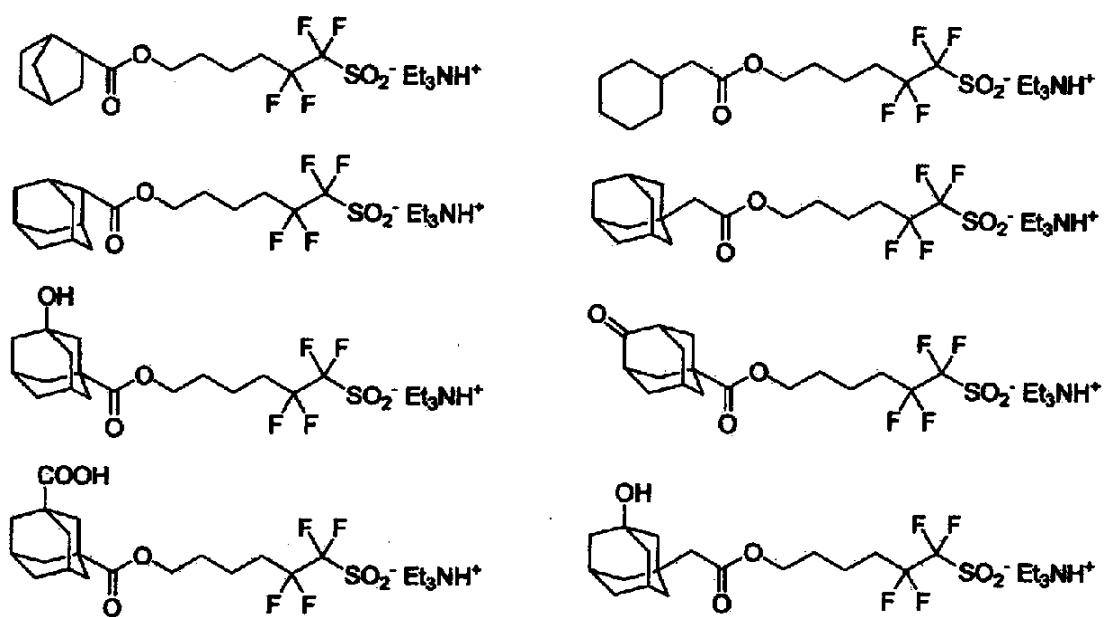
【化 5 5】



10

【0 1 5 7】

【化 5 6】

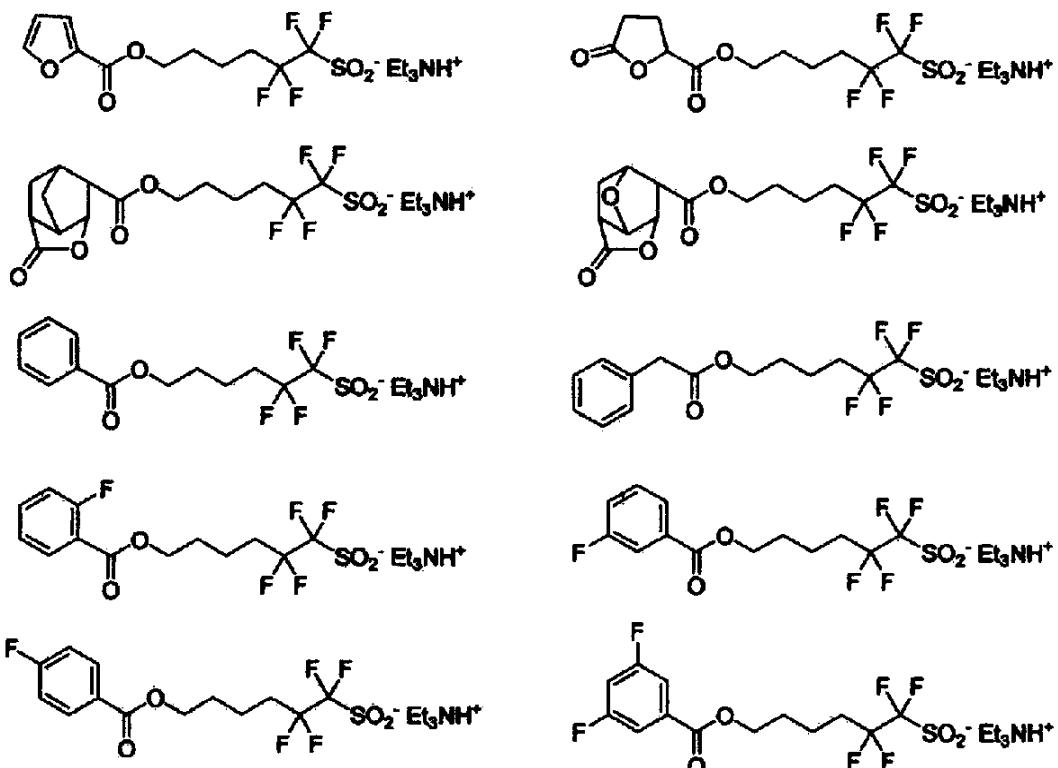


20

【0 1 5 8】

30

【化57】

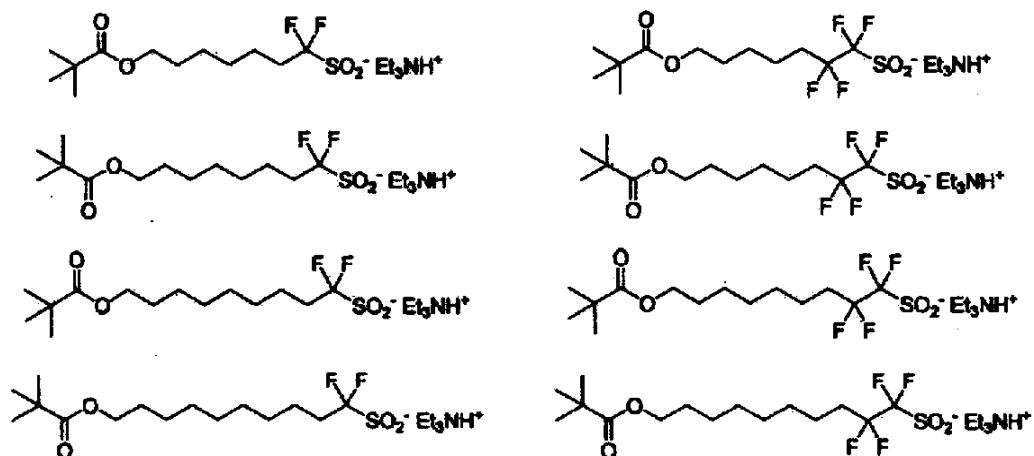


10

20

【0159】

【化58】



30

40

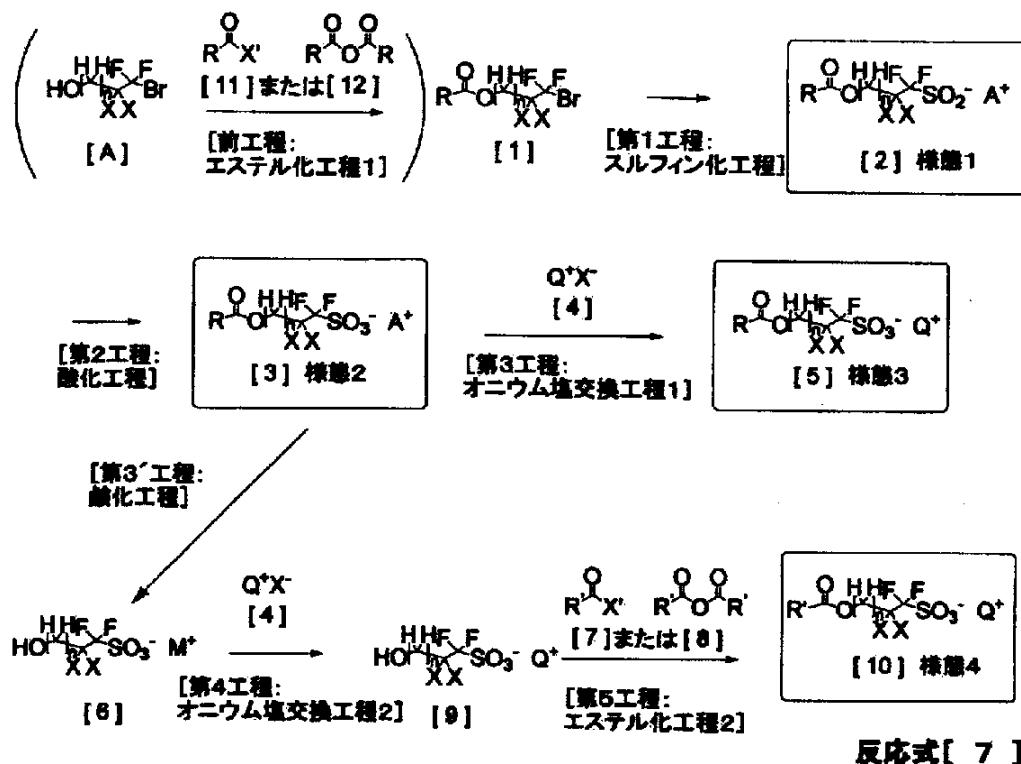
【0160】

[製造方法の概要]

次いで、製造方法に関する発明について説明する。本発明は下記反応式 [7]

【0161】

【化59】



【0162】

に表す通り、一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルをスルフィン化剤とアミンの存在下で反応させ、一般式 [2] で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩（本発明の態様 1 の目的物）を得る工程（第 1 工程：スルフィン化工程）、得られた一般式 [2] で表されるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を酸化剤と反応させ、一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩（本発明の態様 2 の目的物）を得る工程（第 2 工程：酸化工程）、得られた一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を一般式 [4] で表される一価のオニウム塩を用いてオニウム塩交換し、一般式 [5] で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩（本発明の態様 3 の目的物）を得る工程（第 3 工程：オニウム塩交換工程 1）の 3 つの工程を含む。この工程を経ることによって、一般式 [5] における R' として、非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を持たない、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得ることができる。

【0163】

非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を有するものに関しては、第 2 工程で得られた一般式 [3] で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を鹼化して、一般式 [6] で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を得る工程（第 3' 工程：鹼化工程）、得られた一般式 [6] で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を、一般式 [4] で表される一価のオニウム塩を用いてオニウム塩交換して一般式 [9] で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を製造する工程（第 4 工程：オニウム塩交換工程 2）、さらに得られた一般式 [9] で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を、一般式 [7] もしくは一般式 [8] で表されるカルボン酸誘導体と反応させてエステル化する工程（[第 5 工程]：エステル化工程 2）の 3 つの工程を経ることによって得ることができる。こうして、一般式 [10] における R' として、非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を持つ、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩も、一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルから 5 つの工程を経由して得ることができる。

10

20

30

40

50

【0164】

出発原料の一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルは、対応するプロモフルオロアルコールをエステル化する工程（[前工程]：エステル化工程1）を経ることによって、容易に製造することができる。

【0165】

以下、各工程に関して詳細に説明する。

【0166】

[第1工程：スルフィン化工程]

まず、本発明の第1工程について説明する。第1工程は、一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルをスルフィン化剤と有機塩基の存在下で反応させ、フルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を得る工程（スルフィン化工程）である。
10

【0167】

まず、本工程で使用されるスルフィン化剤は、一般式 [16]

【0168】

【化60】



20

【0169】

（前記一般式 [16]において、 S^1 は S_2O_4 、 HOC_2SO_2 、 SO_4 または HSO_4 を表し、 m および n は整数を表し、 p は 0（零）もしくは整数を表す。 M^1 は Li 、 Na 、 K もしくは NH_4 を表す。）で表されるものが使用できるが、具体的には亜ジチオン酸リチウム、亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウム、亜ジチオン酸アンモニウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸リチウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸ナトリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸カリウム、ヒドロキシメタンスルフィン酸アンモニウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素リチウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等が例示される。この中で亜ジチオン酸ナトリウム、亜ジチオン酸カリウムが好ましく、亜ジチオン酸ナトリウムが特に好ましい。

【0170】

スルフィン化剤のカルボン酸プロモフルオロアルキルエステル [1] に対するモル比は、通常、0.5 ~ 1.0、好ましくは 0.9 ~ 5.0 であり、特に好ましくは 1.0 ~ 2.0 である。

【0171】

本反応は空気中でも実施することができるが、空気中の水分によってスルフィン化剤が分解する場合がある。したがって窒素やアルゴン雰囲気で実施するのが好ましい。

40

【0172】

一般に、スルフィン化剤を使用したスルフィン化反応は、塩基を添加しなくても進行する場合があるが、添加することによって反応を促進させることができるため、通常添加する。添加される塩基としては、一般に、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機塩基が使用されるが、これに対し本発明では塩基としてアミンを使用するのが大きな特徴である。

【0173】

本工程で使用する（共存させる）有機塩基は、前述の式 [2] において A^+ として例示した各種アンモニウムイオンからプロトン (H^+) を除いたフリーのアミンである。例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジ

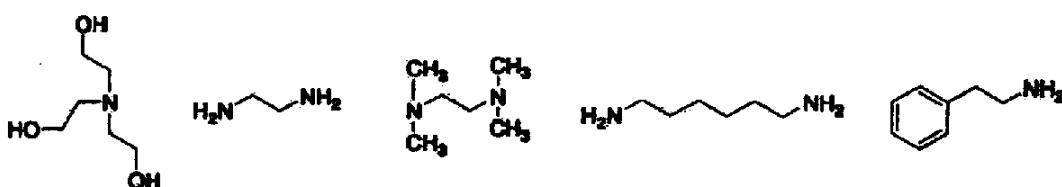
50

エチルアミン、トリエチルアミン、n - プロピルアミン、ジ - n - プロピルアミン、トリ - n - プロピルアミン、i - プロピルアミン、ジ - i - プロピルアミン、トリ - i - プロピルアミン、n - ブチルアミン、ジ - n - ブチルアミン、トリ - n - ブチルアミン、sec - ブチルアミン、ジ - sec - ブチルアミン、tert - ブチルアミン、ジ - tert - ブチルアミン、トリ - tert - ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、フェニルアミン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミンもしくは下記の構造を有する有機塩基が例示できる。

【0174】

【化61】

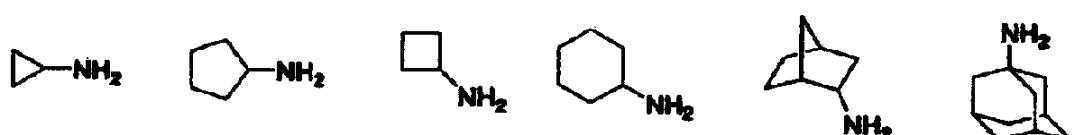
10



【0175】

【化62】

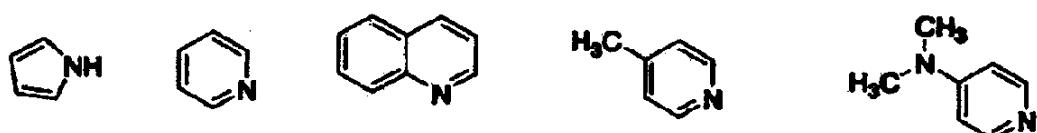
20



【0176】

【化63】

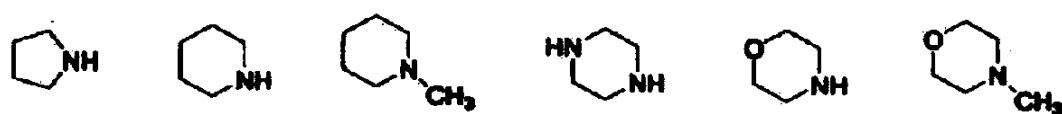
30



【0177】

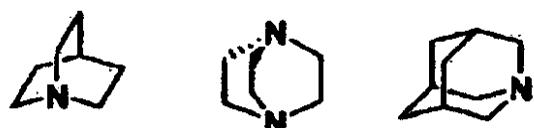
【化64】

40



【0178】

【化65】



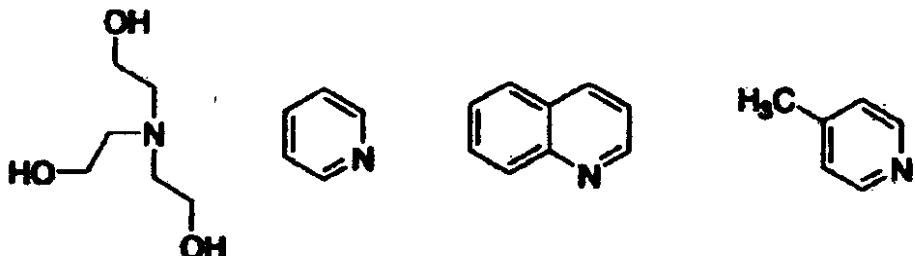
【0179】

50

これらのうち、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-i-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-s e c -ブチルアミン、トリ-tert-ブチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、トリフェニルアミン、および下記の構造を有する有機塩基が好ましい有機塩基として例示できる。

【0180】

【化66】



10

【0181】

【化67】



20

【0182】

これらの中でも特に、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンが、容易に入手できるばかりでなく、スルフィン化反応の反応性向上が顕著であり、なおかつ得られるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の脂溶性も十分に向上するため、好ましい。

30

【0183】

有機塩基のカルボン酸プロモフルオロアルキルエステル[1]に対するモル比は、通常、1.0~10.0、好ましくは1.1~2.0である。モル比が1.0よりも少ないと、スルフィン化剤由来のカチオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等の金属カチオン）により、フルオロアルカンスルフィン酸金属塩が副生してしまう。この場合、後工程においてアンモニウム塩と金属塩の分離が困難になるばかりか、目的物の収率も低下させるので好ましくない。また、モル比が10.0を超えて問題は無いが、経済的に不利なので好ましくない。

30

【0184】

この反応は、好ましくは有機溶媒と水との混合溶媒中で行われる。前記有機溶媒としては、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の、水との相溶性のよい溶媒が好ましく、さらに好ましくは、メタノール、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくはアセトニトリルである。

40

【0185】

有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100重量部に対して、通常、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、さらに好ましくは20~90重量部である。

【0186】

50

反応温度は、通常、0～200、好ましくは30～100である。反応時間は、通常、0.1～12時間、好ましくは0.5～6時間であるが、薄層クロマトグラフィー(TLC)や核磁気共鳴装置(NMR)などの分析機器を使用し、原料であるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステル[1]が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。なお、反応温度が有機溶媒あるいは水の沸点より高い場合は、オートクレーブなどの耐圧容器を使用する。

【0187】

ここで、反応時間に関して、同一の構造のカルボン酸プロモフルオロアルキルエステル[1]を基質に用いて比較した場合、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の無機塩基を使用すると、有機塩基を使用する場合に比べて反応時間が数倍から数十倍になる。具体的には15時間から120時間程度かかる。場合によつては反応が完結しない。このような場合には、反応液を二層分離し、水層を廃棄した後に、再度水、スルフィン化剤そして塩基を添加して、反応を再開させるなどの操作を施さないと反応を完結させることができず、目的とするスルフィン化体を高い收率で得ることはできない。これに対し、塩基としてアミンを使用した場合には、反応は著しく加速され、場合によつては反応を數十分で完結させることができる。このように、反応時間を著しく短縮させることができるのが、本発明において塩基としてアミンを使用することの効果の1つである。

【0188】

次に反応後の処理について述べる。本発明の第1工程においては、アミンを塩基として使用しているために、得られるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の脂溶性は向上している。この結果、反応液(水と、水との相溶性の高い有機溶媒からなる均一な液体、もしくは二層に分離することが可能ではあるが、水が溶け込んだ有機層と有機溶媒が溶け込んだ水層からなる液体)の中から、水溶性の低い、もしくは水溶性の無い有機溶媒を使用して目的とするスルフィン酸アンモニウム塩を抽出することが可能になる。このような溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系の溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、もしくは酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒が例示できる。

【0189】

次いでこの有機層を水等で洗浄することによって、有機層中に混入した無機物等を除去することもできる。特に問題となるのは、本反応で微量副生するフッ素イオンである。有機溶媒を使用してアンモニウム塩を抽出することができれば、洗浄等によって残存するフッ素イオンを除去することが可能となる(実施例1-2、実施例2-2、比較例1-1参照)。

【0190】

また、本反応では、原料のカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルから臭素が脱離するため、反応液中には原料と当量の臭素痕が存在する。この臭素痕を含んだまま、次工程の酸化反応を実施すると、臭素痕も酸化され、臭素化能を有した化学種(おそらく臭素)が発生し、フルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を臭素化して、原料のカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを副生させてしまう。ところが、フルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩を非水溶性の有機溶媒で抽出し、該有機溶媒をチオ硫酸ナトリウム水溶液もしくは亜硫酸ナトリウム水溶液で洗浄すると、臭素痕が処理され、次工程の酸化反応でのカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルの副生を抑制できるという知見を見出した(実施例1-3、実施例2-3、比較例2-1および比較例2-2参照)。

【0191】

使用されるチオ硫酸ナトリウムもしくは亜硫酸ナトリウムの、カルボン酸プロモフルオロアルキルエステル[1]に対するモル比は、通常、0.1～10.0、好ましくは1.0～5.0である。使用されるチオ硫酸ナトリウム水溶液もしくは亜硫酸ナトリウム水溶液の濃度は、通常、3重量%から飽和状態までであるが、5～25重量%が好ましい。

【0192】

10

20

30

40

50

一方、無機塩基を使用して得られるフルオロアルカンスルフィン酸金属塩は、アンモニウム塩に比べて脂溶性が低く、むしろ水溶性が高い。従って、有機溶媒による抽出は困難になり、抽出できたとしてもその水溶性故に水層への分配も多く、高い収率で目的とするスルフィン酸金属塩を得ることが困難になる。そのため、収率良くスルフィン酸金属塩を得るために反応液を全て濃縮しなければならなくなる。一般に水の濃縮は有機溶媒の濃縮よりも困難である。さらに、前述したとおり、本反応で微量ではあるがフッ素イオン副生するが、これを除去せずに濃縮していくと、徐々に高濃度となり、ガラスの器具を腐食してしまう。また、前述したとおり、臭素痕を除去しないと、後の工程に支障が生じる。このように、目的とするスルフィン化体の脂溶性を高めることによって、収率を向上させ、単離操作の効率を向上させることのみならず、無機不純物、特にフッ化物イオンや臭素痕を除去しやすくすることが、本発明において有機塩基を使用することの別の効果である。
10

【0193】

こうして、例えば有機溶媒で抽出し、有機層を水およびチオ硫酸ナトリウム水溶液（もしくは亜硫酸ナトリウム水溶液）等で洗浄し、さらに有機層から溶媒を留去することによって、目的のスルフィン酸アンモニウム塩を得ることができる。場合によっては再結晶等で精製することも可能である。

【0194】

[第2工程：酸化工程]

次に、本発明の第2工程について説明する。第2工程は、第1工程で得られたフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩[2]を酸化剤と反応させ、一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を得る工程（酸化工程）である。
20

【0195】

本工程で使用される酸化剤としては、過酸化水素のほか、メタクロロ過安息香酸、t-ブチルヒドロペルオキシド、ペルオキシ硫酸カリウム、過マンガン酸カリウム、過ホウ酸ナトリウム、メタヨウ素酸ナトリウム、クロム酸、ニクロム酸ナトリウム、ハロゲン、ヨードベンゼンジクロリド、ヨードベンゼンジアセテート、酸化オスミウム(VIII)、酸化ルテニウム(VIII)、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、酸素ガス、オゾンガス等を挙げることができ、好ましくは、過酸化水素、メタクロロ過安息香酸、t-ブチルヒドロペルオキシド等である。
30

【0196】

酸化剤のフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩に対するモル比は、通常、0.9~10.0、好ましくは1.0~2.0である。原料のスルフィン酸アンモニウム塩類が粗体であり、正確なモル量がわからない場合には、スルフィン化前の一般式[1]で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルのモル量に対して酸化剤を加えれば良い。

【0197】

また、前記酸化剤と共に遷移金属触媒を併用することもできる。前記遷移金属触媒としては、例えば、タンクステン酸二ナトリウム、塩化鉄(III)、塩化ルテニウム(III)、酸化セレン(IV)等を挙げることができ、好ましくはタンクステン酸二ナトリウムである。
40

【0198】

遷移金属触媒のフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩に対するモル比は、通常、0.0001~1.0、好ましくは0.001~0.5、さらに好ましくは0.001~0.1である。

【0199】

さらに、前記酸化剤および遷移金属触媒に加え、反応液のpH調整の目的で、緩衝剤を使用することもできる。前記緩衝剤としては、例えば、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム等を挙げができる。緩衝剤のフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩に対するモル比は、通常、0
50

.01~2.0、好ましくは0.03~1.0、さらに好ましくは0.05~0.5である。

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。前記反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは、水、メタノール、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくは水、メタノールである。

【0200】

また必要に応じて、有機溶媒と水とを併用することもでき、その場合の有機溶媒の使用割合は、有機溶媒と水との合計100重量部に対して、通常、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、さらに好ましくは20~90重量部である。反応溶媒のフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩1重量部に対する使用量は、通常、1~100重量部、好ましくは2~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。

10

【0201】

反応温度は、通常、0~100、好ましくは5~60、さらに好ましくは5~40であり、反応時間は、通常、0.1~72時間、好ましくは0.5~24時間であり、さらに好ましくは0.5~12時間であるが、薄層クロマトグラフィー(TLC)や核磁気共鳴装置(NMR)などの分析機器を使用し、原料であるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

20

【0202】

次に反応後の処理について述べる。前述の第1工程において、塩基としてアミンを使用しているため、得られるフルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩の脂溶性は向上している。この結果、反応液(一般に、水もしくはメタノールが主成分)の中から、水溶性の低い、もしくは水溶性の無い有機溶媒を使用して目的とするスルホン酸アンモニウム塩を抽出することが可能になる。このような溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系の溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、もしくは酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒が例示できる。

【0203】

30

次いでこの有機層を水等で洗浄することによって、有機層中に混入した無機塩を含む水溶性の不純物を除去することができ、得られるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩の純度を向上させることができる(実施例1-3、実施例2-3、比較例2-1参照)。

【0204】

この場合の水の使用割合は、フルオロアルカンスルフィン酸アンモニウム塩1重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは2~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。

【0205】

得られたフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩は、場合によっては再結晶等で精製することも可能である。

40

【0206】

[第3工程：オニウム塩交換工程1]

次いで、本発明の第3工程について説明する。第3工程は、第2工程で得られた一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を、一般式[4]

【0207】

【化68】

Q⁺X⁻ [4]

【0208】

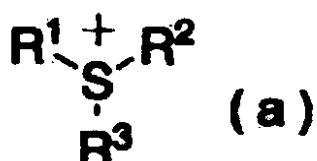
で表される一価のオニウム塩を用いてオニウム塩交換し、一般式[5]で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得る工程（オニウム塩交換工程1）である。

【0209】

一般式[4]に含まれるオニウムカチオンQ⁺については、下記一般式(a)もしくは下記一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン、または下記一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンを示す。

【0210】

【化69】



10

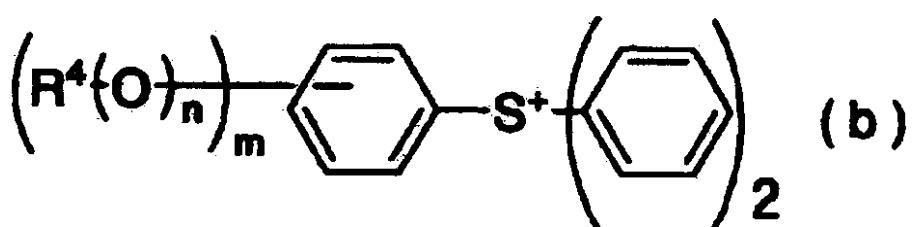
20

【0211】

前記一般式(a)において、R¹、R²及びR³は相互に独立に置換もしくは非置換の炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基又はオキソアルキル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～18のアリール基、アラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示すか、あるいはR¹、R²及びR³のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して式中の硫黄原子と共に環を形成しても良い。

【0212】

【化70】



30

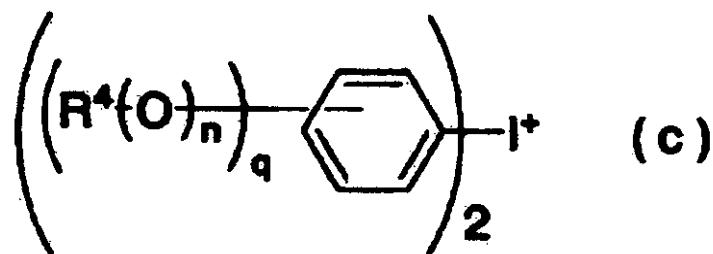
【0213】

前記一般式(b)において、R⁴は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。mは1～5の整数、nは0（零）又は1を示す。

40

【0214】

【化71】



10

【0215】

前記一般式(c)において、 R^4 は置換もしくは非置換の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はアルケニル基、又は置換もしくは非置換の炭素数6～14のアリール基を示す。 q は0(零)～5の整数、 n は0(零)又は1を示す。

【0216】

以下に一般式(a)および一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン、一般式(c)で示されるヨードニウムカチオンについて詳述する。

【0217】

20

一般式(a)で示されるスルホニウムカチオン

一般式(a)における R^1 、 R^2 及び R^3 としては具体的に以下のものが挙げられる。アルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、n-オクチル基、n-デシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル基、1-アダマンタンメチル基、2-アダマンタンメチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソプロピル基、2-オキソエチル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、チエニル基等やp-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、p-エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうちのいずれか2つ以上が相互に結合して硫黄原子を介して環状構造を形成する場合には、1,4-ブチレン、3-オキサ-1,5-ペンチレン等が挙げられる。更には置換基としてアクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等の重合可能な置換基を有するアリール基が挙げられ、具体的には4-(アクリロイルオキシ)フェニル基、4-(メタクリロイルオキシ)フェニル基、4-ビニルオキシフェニル基、4-ビニルフェニル基等が挙げられる。

30

40

50

【0218】

より具体的に一般式(a)で示されるスルホニウムカチオンを示すと、トリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブチルフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、ビス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(3,4-ジtert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ジフェニル(4-チオフェノキシフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ビス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)スルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、ジメチル(2-ナフチル)スルホニウム、(4-ヒドロキシフェニル)ジメチルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジメチルスルホニウム、トリメチルスルホニウム、(2-オキソシクロヘキシル)シクロヘキシルメチルスルホニウム、トリナフチルスルホニウム、トリベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウム、ジメチルフェニルスルホニウム、2-オキソ-2-フェニルエチルチアシクロペンタニウム、ジフェニル2-チエニルスルホニウム、4-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-n-ブトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、4-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム、2-メトキシナフチル-1-チアシクロペンタニウム等が挙げられる。より好ましくはトリフェニルスルホニウム、(4-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリス(4-tert-ブチルフェニル)スルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。

【0219】

更には、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルジメチルスルホニウム等が挙げられる。これら重合可能なスルホニウムカチオンに関しては、特開平4-230645号公報、特開2005-84365号公報等を参考にすることができる。

【0220】

一般式(b)で示されるスルホニウムカチオン

一般式(b)におけるR⁴-(O)_n-基の置換基位置は特に限定されるものではないが、フェニル基の4位あるいは3位が好ましい。より好ましくは4位である。ここでnは0(零)又は1である。R⁴としては、具体的に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、シクロペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、1-アダマンチル基、2-アダマンチル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2-イル基、フェニル基、4-メトキシフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ビフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、10-アントラニル基、2-フラニル基、更にn=1の場合に、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基が挙げられる。

【0221】

具体的なスルホニウムカチオンとしては、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-エチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-シクロヘキシルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-n-ヘキシルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-n-オクチル)フェニルジフェニルスルホニウム、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-エトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-シクロヘキシルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-トリフルオロメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)ジフェニルスルホニウム等が挙げられる。
10。

【0222】

一般式(c)で示されるヨードニウムカチオン

一般式(c)における $R^4 - (O)_n -$ 基の置換基位置は特に限定されるものではないが、フェニル基の4位あるいは3位が好ましい。より好ましくは4位である。ここでnは0(零)又は1である。R⁴の具体例は上述した一般式(b)におけるR⁴と同じものを再び挙げることができる。

【0223】

具体的なヨードニウムカチオンとしては、ジフェニルヨードニウム、ビス(4-メチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-エチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-(1,1-ジメチルプロピル)フェニル)ヨードニウム、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウム、(4-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、4-(アクリロイルオキシ)フェニルフェニルヨードニウム、4-(メタクリロイルオキシ)フェニルフェニルヨードニウム等が挙げられるが、中でもビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムが好ましく用いられる。
20

【0224】

次いで、一般式[7]におけるX⁻の1価のアニオンとしては、例えば、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、HSO₄⁻、H₂PO₄⁻、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、脂肪族スルホン酸アニオン、芳香族スルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、フルオロスルホン酸アニオン、脂肪族カルボン酸アニオン、芳香族カルボン酸アニオン、フルオロカルボン酸アニオン、トリフルオロ酢酸アニオン等を挙げることができ、好ましくは、Cl⁻、Br⁻、HSO₄⁻、BF₄⁻、脂肪族スルホン酸イオン等であり、さらに好ましくは、Cl⁻、Br⁻、HSO₄⁻である。
30

【0225】

一般式[4]で示される一価のオニウム塩の、フルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩[3]に対するモル比は、通常、0.5~10.0、好ましくは0.8~2.0であり、さらに好ましくは0.9~1.2である。

【0226】

この反応は、通常、反応溶媒中で行われる。前記反応溶媒としては、水や、例えば、低級アルコール類、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒が好ましく、さらに好ましくは、水、メタノール、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド等であり、特に好ましくは水である。
40

【0227】

また必要に応じて、水と有機溶媒とを併用することができ、この場合の有機溶媒の使用割合は、水と有機溶媒との合計100重量部に対して、通常、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、さらに好ましくは20~90重量部である。反応溶媒の使用量は、対イオン交換前駆体1重量部に対して、通常、1~100、好ましくは2~100重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。
50

【0228】

反応温度は、通常、0～80、好ましくは5～30であり、反応時間は、通常、10分～16時間、好ましくは30分～6時間であるが、薄層クロマトグラフィー（TLC）や核磁気共鳴装置（NMR）などの分析機器を使用し、原料であるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩[3]が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【0229】

このようにして得られた一般式[5]で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩は、必要に応じて、有機溶剤で洗浄したり、抽出して精製したりすることもできる。前記有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル類等の、水と混合しない有機溶剤が好ましい。
10

【0230】

以上述べてきた方法で、アシル基の置換基として、その構造内に非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を有さない、フルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得ることができる。本化合物は、化学增幅型レジスト材料に用いられる光酸発生剤として供することができる。アシル基の置換基として、その構造内に非共役不飽和部位（二重結合または三重結合）を有するものに関しては、以上の工程で製造することは困難であるため、更に以下の工程を実施する必要がある。

【0231】

[第3'工程：鹹化工程]

20

次いで、本発明の第3'工程について説明する。第3'工程は、第2工程で得られた一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を鹹化（塩基性物質存在下での加水分解）して、一般式[6]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を得る工程（鹹化工程）である。

【0232】

一般式[3]で表されるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩を鹹化する方法としては、これまで公知となっている鹹化法のいずれも採用することができ、特に制限はないが、下記の方法が例示できる。

【0233】

一般に鹹化反応は塩基触媒の存在下で実施されるが、塩基としては、1種以上のアルカリ金属の水酸化物、重炭酸塩、炭酸塩やアンモニア、アミンが含まれる。アルカリ金属化合物では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが例示される。アミンでは、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、トリプロピルアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、シクロヘキシリルアミン、ベンジルアミン、モルホリン、ピロール、ピロリジン、ピリジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノエタノール、N,N-ジエチルアミノエタノール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、1,2-ブロピレンジアミン、ジブロピレントリアミン、トリブロピレンテトラミンやこれらの四級水酸化アンモニウム塩などが示される。
30
40

【0234】

原料がアンモニウム塩であるので、第1工程のスルフィン化工程の際に使用したものと同じアミンを本工程で使用すれば、対カチオンであるM⁺は、アンモニウムイオン(A⁺)のままである。しかしながら、第1工程のスルフィン化工程の際に使用したものと異なる塩基を本工程で使用する場合には、対カチオンであるM⁺は、使用する塩基の強弱によって以下のように変化する。

【0235】

原料のフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩は、形式上、超強酸であるフルオロアルカンスルホン酸と、弱塩基であるアミンからなる塩である。従って、第1工程のス
50

ルフィン化工程の際に使用したアミンよりも強い塩基を、フルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩に対して1当量以上使用した場合、 M^+ は本工程で使用した塩基由来のカチオンになる。1当量以下使用した場合には、 M^+ は原料由来のアンモニウムカチオンと本工程で使用した塩基由来のカチオンの混合物になる。

【0236】

スルフィン化工程で使用したアミンよりも弱い塩基を使用した場合、1当量以上用いても、1当量以下用いても、理論的には原料由来のアンモニウムカチオンに変化は無い。しかしながら実際には本工程で使用する塩基由来のカチオンとジフルオロアルカンスルホネートアニオンの親和性等の影響で本工程で使用した塩基由来のカチオンに置き換わる可能性もあり、複雑になる。

10

【0237】

上で例示した塩基のうち、アルカリ金属化合物である、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムが好ましく、アルカリ金属の水酸化物である、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが特に好ましい。これらのアルカリ金属の水酸化物はアミンよりも強い塩基であるため、生成するカチオン(M^+)はこれらアルカリ金属の水酸化物由来のものとなる。

【0238】

フルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩[3]に対する塩基のモル比は、通常、0.01~10.0、好ましくは1.0~5.0であり、さらに好ましくは1.0~3.0である。1.0以下のモル比でも鹹化反応自体は進行するが、原料のアンモニウム塩由来の塩基と異なる塩基を本鹹化反応に使用した場合、上述したとおり、生成するヒドロキシ体が、異なる塩の混合物になってしまふ。従って、1.0以上のモル比の塩基を使用するのが好ましい。

20

【0239】

この反応は、通常、水の存在下で行われるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩[3]に対する水のモル比は、通常、1以上であり、上限は無いが、あまりに多量の水を使用すると効率が悪くなるので、100以下が好ましく、更に好ましくは50以下である。

【0240】

また必要に応じて、水と有機溶媒とを併用することができる。併用する有機溶媒に特に制限は無いが、一般式[6]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を水層から抽出できる有機溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類；ジエチルエーテル等のエーテル類；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化アルキル類等の、水と混合しない有機溶剤が好ましい。

30

【0241】

この場合の有機溶媒の使用割合は、水と有機溶媒との合計100重量部に対して、通常、5重量部以上、好ましくは10重量部以上、さらに好ましくは20~90重量部である。

【0242】

反応温度は、通常、0~100、好ましくは5~80であり、反応時間は、通常、10分~16時間、好ましくは30分~6時間であるが、薄層クロマトグラフィー(TLC)や核磁気共鳴装置(NMR)などの分析機器を使用し、原料であるフルオロアルカンスルホン酸アンモニウム塩[3]が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

40

【0243】

このようにして得られた一般式[6]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩は、必要に応じて、有機溶剤で抽出したり、再結晶で精製したりすることもできる。

【0244】

[第4工程：オニウム塩交換工程2]

50

次に、本発明の第4工程について説明する。第4工程は、第3工程で得られた一般式[6]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩を、一般式[4]で表される一価のオニウム塩を用いてオニウム塩交換し、一般式[9]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得る工程(オニウム塩交換工程2)である。本工程は、前述した第3工程(オニウム塩交換工程1)と同様に実施することができる。

【0245】

[第5工程：エステル化工程2]

次に、本発明の第5工程について説明する。第5工程は、第4工程で得られた一般式[9]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を、一般式[7]もしくは一般式[8]で表されるカルボン酸誘導体と反応させて、エステル化し、一般式[10]で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を製造する工程である。

10

【0246】

一般式[7]もしくは一般式[8]において、R'は炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の少なくとも末端部に重合性二重結合を有するアルケニル基、炭素数3～20の脂環式有機基、炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトン、あるいは炭素数6～20のアリール基を表す(ここで、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシル基、ヒドロキカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。さらに該アルキル基上の水素原子の1つは、2-アクリロイルオキシ基もしくは2-メタクリロイルオキシ基で置換されていても良い。Xは、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6の含フッ素アルキル基からなる群より選ばれた基を表す。nは、1～8の整数を表す。)

20

R'について具体的に例示すると、以下のようになる。

【0247】

炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基等を挙げることができる。

30

【0248】

炭素数1～10の直鎖状もしくは分岐状の少なくとも末端部に重合性二重結合を有するアルケニル基としては、例えば、ビニル基、1-メチルエテニル基、アリル基、3-ブテニル基、1-メチルアリル基、2-メチルアリル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等を挙げることができる。

等を挙げることができる。

【0249】

40

炭素数3～20の脂環式有機基、としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、カンホロイル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、アダマンチルメチル基、アダマンチルエチル基、ノルボルニルメチル基、ノルボルニルエチル基、カンホロイルメチル基、カンホロイルエチル基等を挙げることができる。

【0250】

炭素数3～20の脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基とは、「脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基の1つの価が結合している有機基」をあらわし、具体的には、例えば、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、ボルニルメチル基、ノルボルニルメチル基、アダマンチル

50

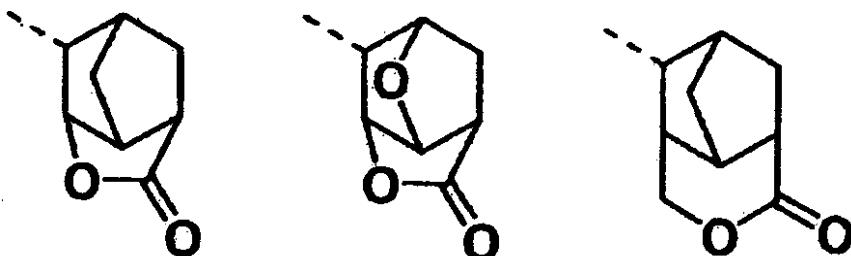
メチル基等を挙げることができる。この直鎖状のアルキレン基の炭素数は特に限定されないが、例えば、1～6である。

【0251】

炭素数3～30の単環式もしくは多環式ラクトンとしては - プチロラクロン、 - バレロラクトン、アンゲリカラクトン、 - ヘキサラクトン、 - ヘプタラクトン、 - オクタラクトン、 - ノナラクトン、3 - メチル - 4 - オクタノライド(ウイスキーラクトン)、 - デカラクトン、 - ウンデカラクトン、 - ドデカラクトン、 - ジャスマラクトン(7 - デセノラクトン)、 - ヘキサラクトン、4, 6, 6(4, 4, 6) - トリメチルテトラヒドロピラン - 2 - オン、 - オクタラクトン、 - ノナラクトン、 - デカラクトン、 - 2 - デセノラクトン、 - ウンデカラクトン、 - ドデカラクトン、 - トリデカラクトン、 - テトラデカラクトン、ラクトスカトン、 - デカラクトン、 - ドデカラクトン、シクロヘキシリラクトン、ジャスマシンラクトン、シスジャスマモンラクトン、メチル - デカラクトンあるいは下記のものが挙げられる。

【0252】

【化72】



10

20

(点線は結合位置を示す。)

【0253】

炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、o - トril基、m - トril基、p - トril基、p - ヒドロキシフェニル基、1 - ナフチル基、1 - アントラセニル基、ベンジル基等を挙げることができる。

30

【0254】

なお、上述した通り、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基、脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基、単環式もしくは多環式ラクトン及びアリール基上の水素原子の一部または全てはフッ素、ヒドロキシリル基、ヒドロキシカルボニル基、炭素数1～6の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルコキシ基で置換されていても良い。また、該アルキル基、アルケニル基、脂環式有機基もしくは脂環式有機基と直鎖状のアルキレン基からなる有機基を構成する同一炭素上の2つの水素原子は1つの酸素原子で置換されケト基となっていても良い。さらに該アルキル基上の水素原子の1つは、2 - アクリロイルオキシ基もしくは2 - メタクリロイルオキシ基で置換されていても良い。

40

【0255】

前述した通り、非共役不飽和部位(二重結合または三重結合)、すなわち重合性を有するアシル基を使用できるのが大きな特徴である。

【0256】

エステル化方法としては、一般式[7]で表されるカルボン酸(X' = OH)と、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩[9]とを酸触媒の存在下脱水縮合させる方法(フィッシャー・エステル合成反応)や、一般式[7]で表されるカルボン酸ハライド類(X' = Cl、Br、I、F)もしくは一般式[8]で表されるカルボン酸無水物類と、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩[9]とを反応させる方法などが例示できる。

50

【0257】

一般式 [7] で表されるカルボン酸 ($X' = OH$) を用いる場合、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] に対して作用させる、一般式 [7] で表されるカルボン酸の使用量は、特に制限するものではないが、通常、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] 1 モルに対して、0.1~5 モルであり、好ましくは、0.2~3 モルであり、より好ましくは、0.5~2 モルある。カルボン酸の使用量として、0.8~1.5 モルであることは、特に好ましい。

【0258】

反応は、通常、ジクロロエタン、トルエン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性溶媒が用いられる。
これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、2種類以上を併用しても差し支えない。

10

【0259】

反応温度は特に制限はなく、通常、0~200 の範囲であり、好ましくは、20~180 であり、より好ましくは、50~150 である。反応は攪拌しながら行うのが好ましい。

【0260】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分~100 時間であり、好ましくは、30 分~50 時間であり、より好ましくは、1~20 時間であるが、核磁気共鳴装置 (NMR) などの分析機器を使用し、原料であるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

20

【0261】

本反応においては、通常は酸触媒として p-トルエンスルホン酸などの有機酸、および/または、硫酸等の無機酸を添加する。あるいは脱水剤として 1,1'-カルボニルジイミダゾール、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド等を添加してもよい。かかる酸触媒の使用量としては、特に制限はないが、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] 1 モルに対して、0.0001~10 モルであり、好ましくは、0.001~5 モルであり、より好ましくは、0.01~1.5 モルである。

【0262】

酸触媒を用いたエステル化反応は、ディーンスターク装置を用いるなどして、脱水しながら実施すると、反応時間が短縮化される傾向があることから好ましい。

30

【0263】

反応終了後、抽出、蒸留、再結晶等の通常の手段により、一般式 [10] で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィー、再結晶等により精製することもできる。

【0264】

一方、一般式 [7] で表されるカルボン酸ハライド類 ($X' = Cl, Br, I, F$) もしくは一般式 [8] で表されるカルボン酸無水物類を用いる場合、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] に対して作用させる、一般式 [7] で表されるカルボン酸ハライド類もしくは一般式 [8] で表されるカルボン酸無水物類の使用量は、特に制限するものではないが、通常、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] 1 モルに対して、0.1~5 モルであり、好ましくは、0.2~3 モルであり、より好ましくは、0.5~2 モルある。カルボン酸ハライド類もしくはカルボン酸無水物類の使用量として、0.8~1.5 モルであることは、特に好ましい。

40

【0265】

反応は、無溶媒で行ってもよく、あるいは反応に対して不活性な溶媒中で行ってよい。かかる溶媒としては、反応不活性な溶媒であれば特に限定するものではないが、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩 [9] は、n-ヘキサン、ベンゼンまたはトルエン等の炭化水素系の非極性溶媒には殆ど溶解しない為、本工程で使用される溶媒としては好ましくない。水や、アセトン、メチルエチルケトンまたはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチルまたは酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテ

50

ル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフランまたはジオキサン等のエーテル系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエレン、クロロベンゼン、オルソクロルベンゼン等のハロゲン系溶媒、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の極性溶媒を使用することが好ましい。これらの溶媒は単独で使用してもよく、あるいは、2種類以上を併用しても差し支えない。

反応温度は特に制限はなく、通常、-78~150の範囲であり、好ましくは、-20~120であり、より好ましくは、0~100である。

【0266】

反応時間は反応温度にも依存するが、通常、数分~100時間であり、好ましくは、30分~50時間であり、より好ましくは、1~20時間であるが、核磁気共鳴装置(NMR)などの分析機器を使用し、原料であるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩[9]が消費された時点を反応の終点とすることが好ましい。

【0267】

一般式[7]で表されるカルボン酸ハライド類を使用する場合には、無触媒下、副生するハロゲン化水素(例えば、塩化水素など)を、反応系外に除去しながら行ってもよく、あるいは、脱ハロゲン化水素剤(受酸剤)を用いて行ってもよく、一般式[8]で表されるカルボン酸無水物類を用いる場合には、副生する酸を捕捉するための受酸剤を用いて行っても良い。

【0268】

該受酸剤としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)等の有機塩基、あるいは、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酸化マグネシウム等の無機塩基などが例示される。かかる受酸剤の使用量としては、特に制限はないが、ヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩[9]1モルに対して、0.05~10モルであり、好ましくは、0.1~5モルであり、より好ましくは、0.5~3モルである。

【0269】

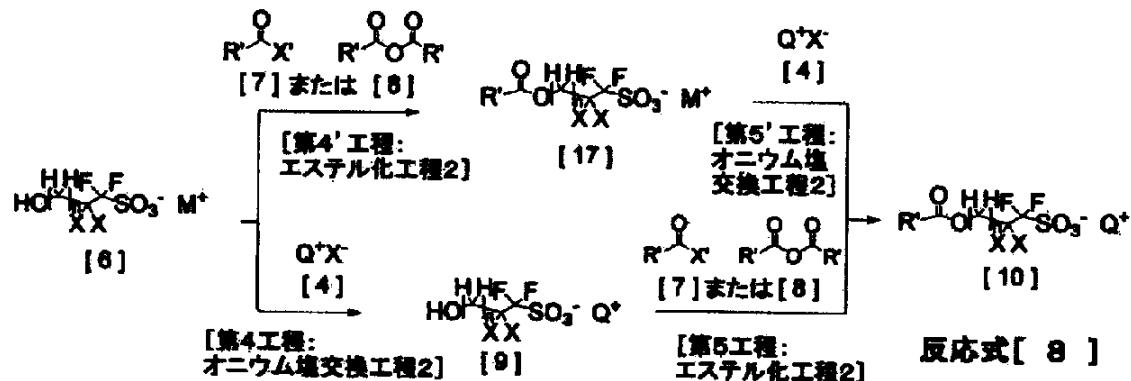
反応終了後、抽出、再結晶等の通常の手段により、一般式[10]で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を得ることができる。また、必要によりカラムクロマトグラフィー、再結晶等により精製することもできる。

【0270】

ところで、本発明の第4工程と第5工程の順番は逆にすることも可能である。

【0271】

【化73】



【0272】

すなわち、一般式[6]で表されるヒドロキシフルオロアルカンスルホン酸塩をエステル化して、一般式[17]で表されるフルオロアルカンスルホン酸塩を得(第4'工程

10

20

30

40

50

:エステル化工程 2)、さらにこれを一般式 [4] で表される一価のオニウム塩を用いてオニウム塩交換し、一般式 [10] で表されるフルオロアルカンスルホン酸オニウム塩を製造する(第5'工程:オニウム塩交換工程2)方法である。

【0273】

しかしながら、この方法では、第4'工程(エステル化工程2)で反応を完結させるのが困難であることや、それゆえに目的物の精製が困難であることなどの支障があった(比較例4参照)。

【0274】

従って、上述した通り、本発明の第4工程と第5工程をこの順に実施するのが好適な方法である。

10

【0275】

[前工程:エステル交換工程1]

最後に、本発明の前工程について説明する。前工程は、対応するプロモフルオロアルコールを、一般式 [11] もしくは一般式 [12] で表されるカルボン酸誘導体と反応させて、エステル化し、一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを製造する工程である。

【0276】

本工程は、第5工程における、一般式 [7] で表されるカルボン酸類およびカルボン酸ハライド類の代わりに一般式 [11] で表されるカルボン酸類およびカルボン酸ハライド類を使用し、一般式 [8] で表されるカルボン酸無水物類の代わりに一般式 [12] で表されるカルボン酸無水物類を使用する以外は第5工程と同様の方法を用い、対応するプロモフルオロアルコールから一般式 [1] で表されるカルボン酸プロモフルオロアルキルエステルを製造することができる。

20

【実施例】

【0277】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。

【0278】

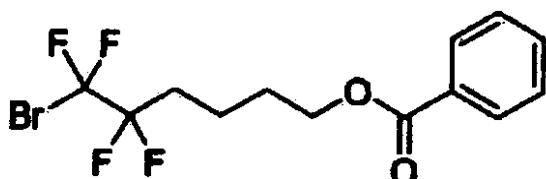
[実施例1-1]

[安息香酸 6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロヘキサンの製造] (前工程:エステル化工程1)

30

【0279】

【化74】



40

【0280】

300mLの反応器に、窒素下で塩化ベンゾイル 14.0g (99.6mmol / 1.3当量) とテトラヒドロフラン(脱水晶) 150mLを加え、氷浴した。そこに6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロヘキサン - 1 - オール 20.0g (79.0mmol / 1.0当量) を加え、トリエチルアミン 12.0g (119mmol / 1.5当量) を滴下した。滴下後、60度で10時間攪拌した。その後、水100mLを加え、ジイソプロピルエーテル200mLで2回抽出を行った。得られた有機層をさらに希塩酸、重曹水、食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで水分を除去、ろ過を行った後、イソプロピルエーテルを留去し、目的とする安息香酸 6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオ

50

ロフルオロヘキサンを24.4g得た。このとき純度は95%、収率は82%であった。

【0281】

[安息香酸 6-プロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンの物性]
 ^1H NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:テトラメチルシラン);

δ = 7.99 (m, 2H), 7.65 (m, 1H), 7.50 (m, 2H), 4.01 (m, 2H), 2.07 (m, 2H), 1.58 (m, 4H)

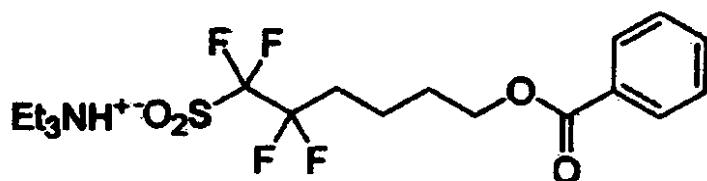
^1F NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:トリクロロフルオロメタン); δ = -66.1 (s, 2F)、-110.9 (s, 2F)

【実施例1-2】

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルフィナートの製造] (第1工程:スルフィン化工程)

【0282】

【化75】



10

20

【0283】

200mLの反応器に、実施例1-1で得られた安息香酸 6-プロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサン 20.0g (純度95%、53.2mmol)、アセトニトリル50g、水40g、亜ジチオン酸ナトリウム 15.0g (86.4mmol / 1.6当量)、トリエチルアミン 9.8g (97.2mmol / 1.8当量)を順に加え、60で3時間攪拌した。反応液を有機層と水層に分液し、有機層はアセトニトリルを留去してジクロロメタン40mLを加え、ジクロロメタン溶液とした。水層はジクロロメタン20mLで抽出し、これを有機層と合せた。得られた有機層を10%チオ硫酸ナトリウム水溶液、水、食塩水で洗浄し、ジクロロメタンを留去することで目的のトリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルフィナート 24.4gを得た。このとき純度は85%、収率は88%であった。ジクロロメタンを留去する際に使用したガラス製フラスコに失透は認められなかった。

30

【0284】

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルフィナートの物性] ^1H NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:テトラメチルシラン);

δ = 7.85 (m, 2H), 7.20 (m, 2H), 7.46 (m, 1H), 4.01 (m, 2H), 3.10 (m, 6H), 2.17 (m, 2H), 1.61 (m, 4H), 1.18 (t, 9H)

40

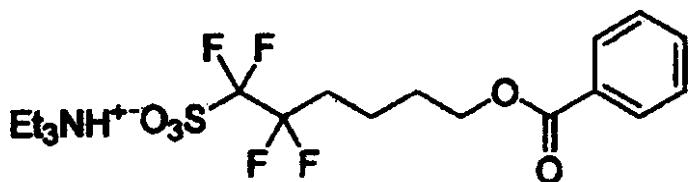
^1F NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:トリクロロフルオロメタン); δ = -111.2 (s, 2F)、-130.1 (s, 2F)

【実施例1-3】

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナートの製造] (第2工程:酸化工程)

【0285】

【化76】



10

【0286】

200 mLの反応器に、実施例1-2で得られたトリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルフィナート 20.0 g (純度85%、38.3 mmol)、水100 mL、タンクステン酸二ナトリウム二水和物 0.019 g (0.057 mmol / 0.0015当量)、30%過酸化水素水 6.1 g (53.6 mmol / 1.4当量)を加え、室温で3時間攪拌した。その後、¹⁹F NMRで反応液を確認したところ、トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルフィナートは完全に消費され、安息香酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンの副生は<1%であった。反応液をジクロロメタン40 mLで2回抽出し、得られた有機層を溶媒留去し、得られた固体を乾燥させた。固体をメタノールに溶解し、不溶物をろ別してメタノール溶液とした。得られたメタノール溶液をイソプロピルエーテルに滴下して室温で1時間攪拌後、析出した固体をろ過、乾燥し、目的とするトリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナート 14.5 gを得た。このとき純度は98%、収率は81%であった。

【0287】

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナートの物性]

¹H NMR (測定溶媒：重ジメチルスルホキシド，基準物質：テトラメチルシラン)；
 $\delta = 7.85$ (m, 2 H), 7.20 (m, 2 H), 7.46 (m, 1 H), 4.01 (m, 2 H), 3.10 (m, 6 H), 2.17 (m, 2 H), 1.61 (m, 4 H), 1.18 (t, 9 H)

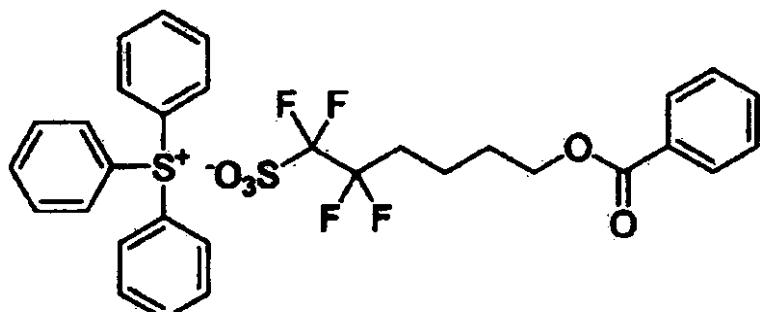
¹⁹F NMR (測定溶媒：重ジメチルスルホキシド，基準物質：トリクロロフルオロメタン)；
 $\delta = -112.0$ (s, 2 F), -117.3 (s, 2 F)

[実施例1-4]

[トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナートの製造] (第3工程：オニウム塩交換工程1)

【0288】

【化77】



40

【0289】

50

500mLの反応器に、実施例1-3で得られたトリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナート 14.0g(純度98%、29.9mmol)、水150gを加え、トリフェニルスルホニウムプロミドの水溶液[トリフェニルスルホニウムプロミド 11.3g(33.0mmol)/1.1当量]及び水150g]を室温で滴下した。その後、室温で2時間攪拌し、ろ過を行い、固体を乾燥させることで目的とするトリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナート 17.2gを得た。このとき純度は98%、収率は91%であった。

【0290】

[トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナートの物性] 10

¹H NMR(測定溶媒：重ジメチルスルホキシド、基準物質：テトラメチルシラン)；
= 7.85(m, 2H), 7.65(m, 15H), 7.46(m, 1H), 7.20(m, 2H), 4.01(m, 2H), 2.07(m, 2H), 1.61(m, 4H)

¹⁹F NMR(測定溶媒：重ジメチルスルホキシド、基準物質：トリクロロフルオロメタン)； = -113.0(s, 2F)、-117.3(s, 2F)

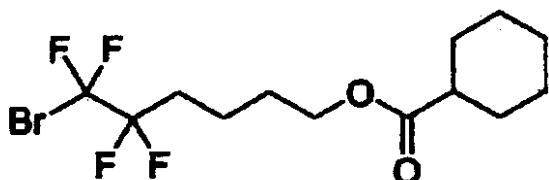
[実施例2-1]

[シクロヘキサンカルボン酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンの製造](前工程：エステル化工程1)

【0291】

【化78】

20



【0292】

30

300mLの反応器に、窒素下でシクロヘキサンカルボニルクロリド 14.7g(100mmol/1.3当量)とテトラヒドロフラン(脱水晶)150mLを加え、冰浴した。そこに6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロヘキサン-1-オール 20.0g(79.0mmol/1.0当量)を加え、トリエチルアミン 12.0g(119mmol/1.5当量)を滴下した。滴下後、60度で6時間攪拌した。その後、水100mLを加え、ジイソプロピルエーテル200mLで2回抽出を行った。得られた有機層をさらに希塩酸、重曹水、食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで水分を除去、ろ過を行った後、イソプロピルエーテルを留去し、目的とするシクロヘキサンカルボン酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンを27.5g得た。このとき純度は94%、収率は90%であった。

40

【0293】

[シクロヘキサンカルボン酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンの物性]

¹H NMR(測定溶媒：重ジメチルスルホキシド、基準物質：テトラメチルシラン)；
= 4.01(m, 2H), 2.25(m, 1H), 2.07(m, 2H), 1.80(m, 4H), 1.58(m, 4H), 1.42(m, 6H)

¹⁹F NMR(測定溶媒：重ジメチルスルホキシド、基準物質：トリクロロフルオロメタン)； = -66.1(s, 2F)、-110.9(s, 2F)

[実施例2-2]

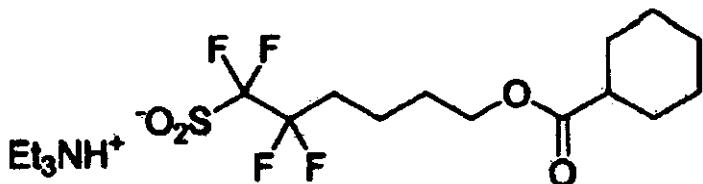
[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキルカル

50

ボニルオキシヘキサン - 1 - スルフィナートの製造】（第1工程：スルフィン化工程）

【 0 2 9 4 】

【化 7 9】



10

【 0 2 9 5 】

200 mL の反応器に、実施例 2-1 で得られたシクロヘキサンカルボン酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサン 20.0 g (純度 94%、51.8 mmol)、アセトニトリル 50 g、水 40 g、亜ジチオン酸ナトリウム 15.0 g (86.4 mmol / 1.7 当量)、トリエチルアミン 10.0 g (99.2 mmol / 1.9 当量) を順に加え、60 度で 3 時間攪拌した。反応液を有機層と水層に分離し、有機層はアセトニトリルを留去してジクロロメタン 40 mL を加え、ジクロロメタン溶液とした。水層はジクロロメタン 20 mL で抽出し、これを有機層と合せた。得られた有機層を 10% チオ硫酸ナトリウム水溶液、水、食塩水で洗浄し、ジクロロメタンを留去することで目的のトリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルフィナート 25.3 g を得た。このとき純度は 83%、収率は 90% であった。ジクロロメタンを留去する際に使用したガラス製フラスコに失透は認められなかった。

20

【 0 2 9 6 】

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルフィナートの物性]

¹H NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:テトラメチルシラン) ;
 = 4.01 (m, 2H), 3.10 (m, 6H), 2.26 (m, 1H), 2.17 (m, 2H), 1.54 (m, 4H), 1.23 (m, 6H), 1.61 (m, 4H), 1.18 (t, 9H)

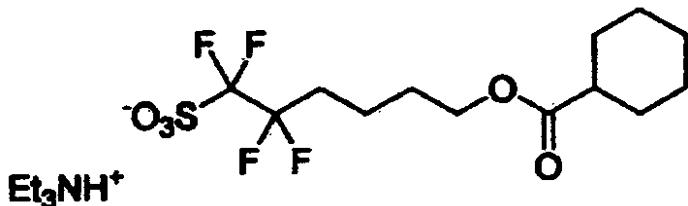
30

¹⁹F-NMR (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド, 基準物質: トリクロロフルオロメタン); δ = -111.2 (s, 2F)、-130.1 (s, 2F) [実施例2-3]

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルホナートの製造]（第2工程：酸化工程）

【 0 2 9 7 】

【化 8 0】



40

【 0 2 9 8 】

200 mLの反応器に、実施例2-2で得られたトリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルフィナート 20.0 g (純度 83%、36.9 mmol)、水 100 mL、タングステン酸二ナトリウム二水和物 0.018 g (0.055 mmol / 0.0015 当量)、30%過酸化水素水 6.0 g (52.7 mmol / 1.4 当量)を加え、室温で3時間攪拌し

た。その後、¹ ⁹ F NMR で反応液を確認したところ、トリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルフィナートは完全に消費され、シクロヘキサンカルボン酸 6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロフルオロヘキサンの副生は < 1 % であった。反応液をジクロロメタン 40 mL で 2 回抽出し、得られた有機層を溶媒留去し、得られた固体を乾燥させた。固体をメタノールに溶解し、不溶物をろ別してメタノール溶液とした。得られたメタノール溶液をイソプロピルエーテルに滴下して室温で 1 時間攪拌後、析出した固体をろ過、乾燥し、目的とするトリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホナート 14.9 g を得た。このとき純度は 98 %、収率は 85 % であった。

10

【0299】

[トリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホナートの物性]

¹ H NMR (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド, 基準物質: テトラメチルシラン) ; δ = 4.01 (m, 2H), 3.10 (m, 6H), 2.26 (m, 1H), 2.17 (m, 2H), 1.54 (m, 4H), 1.23 (m, 6H), 1.61 (m, 4H), 1.18 (t, 9H)

¹ ⁹ F NMR (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド, 基準物質: トリクロロフルオロメタン) ; δ = -112.0 (s, 2F)、-117.3 (s, 2F)

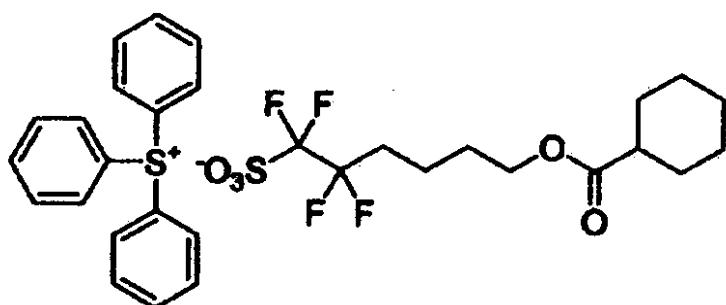
【実施例 2 - 4】

20

[トリフェニルスルホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホナートの製造] (第 3 工程: オニウム塩交換工程 1)

【0300】

【化 81】



30

【0301】

500 mL の反応器に、実施例 2 - 3 で得られたトリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホナート 14.0 g (純度 98 %、29.5 mmol)、水 150 g を加え、トリフェニルスルホニウムプロミドの水溶液 [トリフェニルスルホニウムプロミド 11.0 g (32.1 mmol / 1.1 当量) 及び水 150 g] を室温で滴下した。その後、室温で 2 時間攪拌し、ろ過を行い、固体を乾燥させることで目的とするトリフェニルスルホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホナート 16.8 g を得た。このとき純度は 98 %、収率は 89 % であった。

40

【0302】

[トリフェニルスルホニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - シクロヘキシカルボニルオキシヘキサン - 1 - スルホナートの物性]

¹ H NMR (測定溶媒: 重ジメチルスルホキシド, 基準物質: テトラメチルシラン) ; δ = 7.65 (m, 15H), 4.01 (m, 2H), 2.26 (m, 1H), 2.07 (m, 2H)

50

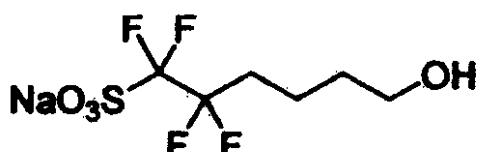
m, 2 H), 1.54 (m, 4 H), 1.23 (m, 6 H), 1.58 (m, 4 H)
¹⁹F NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:トリクロロフルオロメタン); δ = -113.0 (s, 2 F)、-117.3 (s, 2 F)

[実施例 3-1]

[1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウムの製造] (第3'工程:鹹化工程)

【0303】

【化82】



10

【0304】

2 Lの反応器に、実施例1-3と同様の方法で得られたトリエチルアンモニウム1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナート20.0 g (純度98%、42.7 mmol)、水50 mL、48%水酸化ナトリウム水溶液10 g (120 mmol / 2.8当量)を加え、室温で2時間攪拌した。その後、3.7%塩酸水溶液15 g (152 mmol / 3.6当量)を加え室温で1時間攪拌し、ジイソプロピルエーテル30 mLで2回洗浄し、得られた水層を溶媒留去することで目的とする1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウム14.9 gを得た。このとき純度は75%、収率は95%であった。

20

【0305】

[1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウムの物性]

¹H NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:テトラメチルシラン); δ = 6.40 (s, 1 H), 5.85 (m, 1 H), 4.46 (t, 2 H), 2.77 (m, 2 H), 2.27 (m, 4 H), 2.23 (s, 3 H)

30

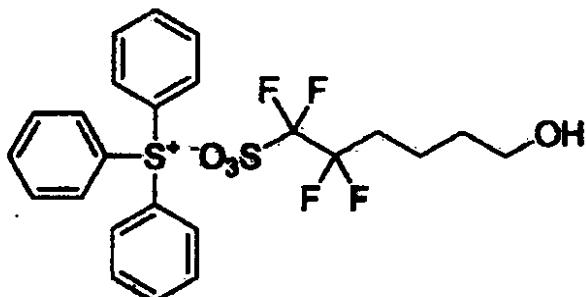
¹⁹F NMR (測定溶媒:重ジメチルスルホキシド, 基準物質:トリクロロフルオロメタン); δ = -112.5 (s, 2 F)、-118.1 (s, 2 F)

[実施例 3-2]

[トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホナートの製造] (第4工程:オニウム塩交換工程2)

【0306】

【化83】



40

【0307】

500 mLの反応器に、実施例3-1で得られた1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウム14.0 g (純度75%、38.0 mm)

50

o 1)、水 150 g を加え、トリフェニルスルホニウムプロミドの水溶液 [トリフェニルスルホニウムプロミド 14.3 g (41.8 mmol / 1.1 当量) 及び水 150 g] を室温で滴下した。その後、室温で 2 時間攪拌し、ろ過を行い、固体を乾燥させることで目的とするトリフェニルスルホニウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - ヒドロキシヘキサンスルホナート 18.0 g を得た。このとき純度は 98%、収率は 90% であった。

【0308】

[トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - ヒドロキシヘキサンスルホナートの物性]

¹H NMR (測定溶媒 : 重ジメチルスルホキシド , 基準物質 : テトラメチルシラン) ;
 $\delta = 7.90$ (m , 15 H) , 4.43 (s , 1 H) , 3.37 (m , 2 H) , 2.15 (m , 2 H) , 1.47 (m , 4 H)

¹⁹F NMR (測定溶媒 : 重ジメチルスルホキシド , 基準物質 : トリクロロフルオロメタン) ; $\delta = -111.9$ (s , 2 F) , -117.3 (s , 2 F)

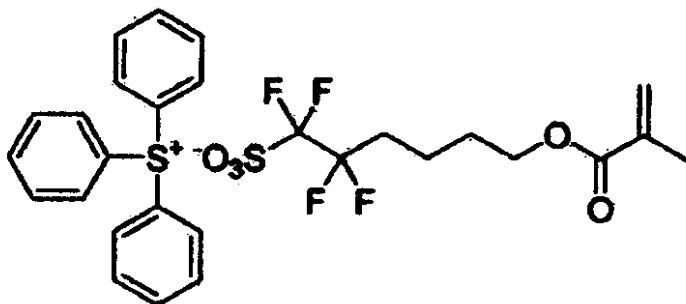
[実施例 3 - 3]

[トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - メタクリロイルオキシヘキサンスルホナートの製造] (第 5 工程 : エステル化工程 2)

【0309】

【化 84】

20



30

【0310】

300 mL の反応器に、実施例 3 - 2 で得られたトリフェニルスルホニウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - ヒドロキシヘキサンスルホナート 15.0 g (純度 98% 、 35.1 mmol) 、アセトニトリル 75 mL 、ノンフレックス MBP 1 mg 、メタクリル酸無水物 10.7 g (70 mmol / 2.0 当量) を順に加えて氷浴し、そこにトリエチルアミン 10.7 g (105 mmol / 3.0 当量) を滴下した。滴下後、室温で 6 時間攪拌した。その後、水 50 mL を加え、アセトニトリルを留去した。得られた水層をイソプロピルエーテル 20 mL で 2 回洗浄し、目的とするトリフェニルスルホニウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - メタクリロイルオキシヘキサンスルホナート 19.3 g を得た。このとき純度は 98%、収率は 92% であった。

40

【0311】

[トリフェニルスルホニウム 1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - メタクリロイルオキシヘキサンスルホナートの物性]

¹H NMR (測定溶媒 : 重ジメチルスルホキシド , 基準物質 : テトラメチルシラン) ;
 $\delta = 8.06$ (m , 15 H) , 6.40 (s , 1 H) , 5.85 (m , 1 H) , 4.46 (t , 2 H) , 2.77 (m , 2 H) , 2.27 (m , 4 H) , 2.23 (s , 3 H)

¹⁹F NMR (測定溶媒 : 重ジメチルスルホキシド , 基準物質 : トリクロロフルオロメタン) ; $\delta = -113.5$ (s , 2 F) , -118.1 (s , 2 F)

[比較例 1 - 1]

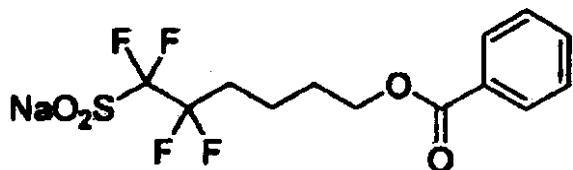
[1,1,2,2 - テトラフルオロ - 6 - ベンゾイルオキシヘキサン - 1 - スルフィン酸

50

ナトリウムの製造】(第1工程：スルフィン化工程)

【0312】

【化85】



10

【0313】

100mLの反応器に、実施例1-1と同様の方法で得られた安息香酸6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサン10.0g(純度95%、26.6mmol)、アセトニトリル25g、水20g、亜ジチオン酸ナトリウム7.5g(43.2mmol/1.6当量)、炭酸水素ナトリウム4.0g(47.6mmol/1.8当量)を順に加え、60で48時間攪拌したが、安息香酸6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンは完全に消費されず、変換率は80%であった。さらに亜ジチオン酸ナトリウム7.5g(43.2mmol/1.6当量)、炭酸水素ナトリウム4.0g(47.6mmol/1.8当量)を加え、60で24時間攪拌したところ、変換率は90%まで向上したものの、やはり原料は完全には消費されなかった。

【0314】

2層に分かれた反応液で、水層のフッ素イオン濃度は240ppmであった。有機層をガラス製フラスコに入れて濃縮を行ったところ、ガラス製フラスコが失透した。有機層を濃縮した後に得られた固体をジイソプロピルエーテル100mLで洗浄し、ろ過を行い、固体を乾燥することで目的の1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルフィン酸ナトリウム10.3gを得た。このとき収率は51%、純度は48%であった。

【0315】

30

このように、炭酸水素ナトリウムを塩基として使用すると、反応時間が長いうえに反応が完結しない。さらに収率も低く、得られる目的物の純度も低い。また、遊離するフッ素イオンの影響でガラス製の器具が腐食される。

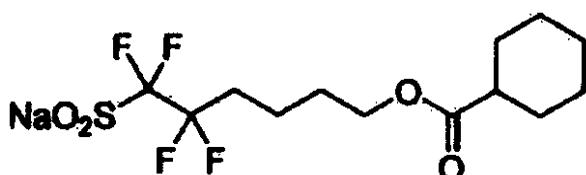
【0316】

【比較例1-2】

【1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルフィン酸ナトリウムの製造】(第1工程：スルフィン化工程)

【0317】

【化86】



40

【0318】

100mLの反応器に、実施例2-1と同様の方法で得られたシクロヘキサンカルボン酸6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサン10.0g(純度95%、26.2mmol)、アセトニトリル25g、水20g、亜ジチオン酸ナトリウム7.5g(43.2mmol/1.6当量)、炭酸水素ナトリウム4.0g(47.6mmol/1.8当量)を加え、60で24時間攪拌したが、シクロヘキサンカルボン酸6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンは完全に消費されず、変換率は80%であった。さらに亜ジチオン酸ナトリウム7.5g(43.2mmol/1.6当量)、炭酸水素ナトリウム4.0g(47.6mmol/1.8当量)を加え、60で24時間攪拌したところ、変換率は90%まで向上したものの、やはり原料は完全には消費されなかった。

50

7.6 mmol / 1.8 当量) を順に加え、60で48時間攪拌したが、シクロヘキサンカルボン酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンは完全に消費されず、変換率は66%であった。二層に分離している反応液のうち、水層を廃棄した上で、さらに水20g、亜ジチオン酸ナトリウム 7.5g (43.2 mmol / 1.6当量)、炭酸水素ナトリウム 4.0g (47.6 mmol / 1.8当量) を加え、60で24時間攪拌したところ、変換率は87%まで向上した。再度水層を廃棄し、さらに水20g、亜ジチオン酸ナトリウム 7.5g (43.2 mmol / 1.6当量)、炭酸水素ナトリウム 4.0g (47.6 mmol / 1.8当量) を加え、60で24時間攪拌したところ、原料は完全に消失した。

【0319】

10

反応液をアセトニトリル30mLで1回抽出し、得られた有機層を濃縮し溶媒を留去した。濃縮後得られた固体をジイソプロピルエーテル100mLで洗浄し、ろ過を行い、固体を乾燥することで目的の1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルフィン酸ナトリウム 11.2gを得た。このとき収率は45%、純度は39%であった。

【0320】

このように、反応を完結させるためには反応途中で水層を廃棄し、亜ジチオン酸ナトリウムと炭酸水素ナトリウムを追加しなければならない。

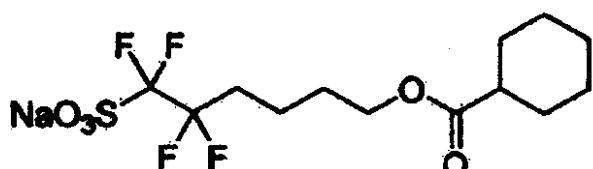
【0321】

20

[比較例2-1]
[1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルホン酸ナトリウムの製造] (第2工程:酸化工程)

【0322】

【化87】



30

【0323】

温度計、コンデンサー、滴下ロートを備えたガラスのフラスコに比較例1-2で得られた、純度39%の1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルフィン酸ナトリウム 10.0g (10.5 mmol)、タンゲステン酸ナトリウム二水和物を触媒量及び水10mLを投入し攪拌した。その後、氷浴にて30%過酸化水素水2.4g (21.0 mmol) を滴下した。滴下終了後、室温にて1時間攪拌を継続し、19F NMRにて反応終了を確認した。反応液を濃縮後、ジイソプロピルエーテル10mLで洗浄した。続いてろ過し、得られた固体を乾燥後、白色固体として1,1,2,2-テトラフルオロ-6-シクロヘキシリカルボニルオキシヘキサン-1-スルホン酸ナトリウム 9.1g (収率90%、純度40%) が得られた。このとき、7%のシクロヘキサンカルボン酸 6-ブロモ-5,5,6,6-テトラフルオロフルオロヘキサンが副生していた。

40

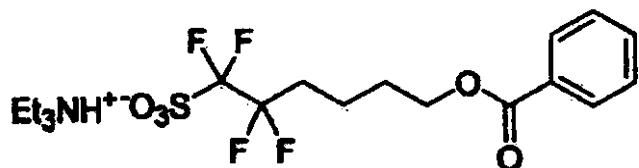
【0324】

[比較例2-2]

[トリエチルアンモニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ベンゾイルオキシヘキサン-1-スルホナートの製造] (第2工程:酸化工程)

【0325】

【化88】



【0326】

200 mLの反応器に、実施例1-1と同様の方法で得られた安息香酸 6 - プロモ 10 - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロフルオロヘキサン 20.0 g (純度 95%、53.2 mmol)、アセトニトリル 50 g、水 40 g、亜ジチオン酸ナトリウム 15.0 g (86.4 mmol / 1.6 当量)、トリエチルアミン 9.8 g (97.2 mmol / 1.8 当量)を順に加え、60 で 3 時間攪拌した。反応液を分液し、(水による洗浄、チオ硫酸ナトリウム水溶液もしくは亜硫酸ナトリウム水溶液による洗浄を実施せずに)有機層を溶媒留去することで目的のトリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - ベンゾイルオキシヘキサン - 1 - スルフィナート 33.4 gを得た。このとき純度は 60%、収率は 85% であった。

【0327】

得られたトリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - ベンゾイルオキシヘキサン - 1 - スルフィナート 33.4 g (純度 60%、45.2 mmol)、水 100 mL、タングステン酸二ナトリウム二水和物 0.021 g (0.066 mmol / 0.0015 当量)、30%過酸化水素水 7.0 g (61.2 mmol / 1.4 当量)を加え、室温で 3 時間攪拌した。その後、 ${}^{19}\text{F}$ NMR で反応液を確認したところ、トリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - ベンゾイルオキシヘキサン - 1 - スルフィナートは完全に消費され、安息香酸 6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロフルオロヘキサンの副生は 12% であった。反応液をジクロロメタン 40 mL で 2 回抽出し、得られた有機層のジクロロメタンを留去し、得られた固体を乾燥させた。固体をメタノールに溶解し、不溶物をろ別してメタノール溶液とした。得られたメタノール溶液をイソプロピルエーテルに滴下して室温で 1 時間攪拌後、析出した固体をろ別、乾燥し、目的とするトリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - ベンゾイルオキシヘキサン - 1 - スルフィナート 12.7 g を得た。このとき純度は 98%、収率は 60% であった。

【0328】

このように、スルフィン化工程で水による洗浄、チオ硫酸ナトリウム水溶液もしくは亜硫酸ナトリウム水溶液による洗浄を実施せずに有機層を溶媒留去すると、次工程の酸化工程で安息香酸 6 - プロモ - 5 , 5 , 6 , 6 - テトラフルオロフルオロヘキサンが副生してしまう。

【0329】

[比較例3]
[トリエチルアンモニウム 1 , 1 , 2 , 2 - テトラフルオロ - 6 - メタカルロイルオキシヘキサンスルフィナートの製造] (第1工程:スルフィン化工程)

【0330】

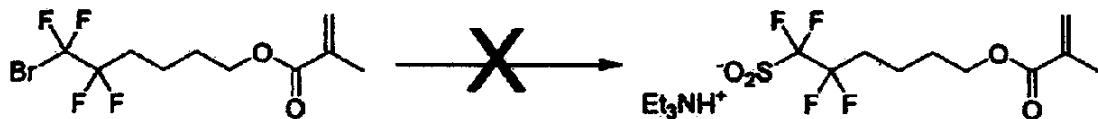
10

20

30

40

【化89】



【0331】

300 mLの反応器に、窒素下でメタクリル酸無水物 18.2 g (119 mmol / 1.5 当量) 10 とアセトニトリル 150 mL を加え、氷浴した。そこに 6 - ブロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロヘキサン - 1 - オール 20.0 g (79.0 mmol / 1.0 当量) を加え、トリエチルアミン 12.0 g (119 mmol / 1.5 当量) を滴下した。滴下後、60 度で 10 時間攪拌した。その後、水 100 mL を加え、ジイソプロピルエーテル 200 mL で 2 回抽出を行った。得られた有機層をさらに希塩酸、重曹水、食塩水で洗浄し、硫酸ナトリウムで水分を除去、ろ過を行った後、イソプロピルエーテルを留去し、目的とするメタクリル酸 6 - ブロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロフルオロヘキサンを 23.8 g 得た。このとき純度は 96%、収率は 90% であった。

【0332】

得られたメタクリル酸 6 - ブロモ - 5, 5, 6, 6 - テトラフルオロフルオロヘキサンを 20 g (純度 96%、16.7 mmol / 1.0 当量)、アセトニトリル 40 g および水 40 g を投入した後攪拌を開始し、次いでトリエチルアミン 3.0 g (30 mmol / 1.8 当量)、亜ジチオン酸ナトリウム 5.0 g (28.4 mmol / 1.7 当量) を添加した。その後 60 度で 2 時間攪拌した。反応液の有機層を核磁気共鳴装置 (NMR) を使用して分析したところ、目的とするトリエチルアンモニウム 1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - メタカルロイルオキシヘキサンスルフィナートは検出されず、専らメタクリル部位が分解した副生成物のみ検出された。

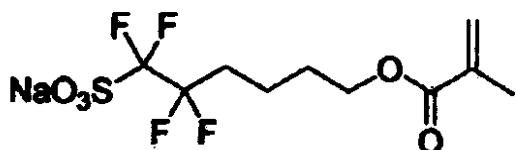
【0333】

[比較例4]

[1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - メタカルロイルオキシヘキサンスルホン酸ナトリウムの製造] (第4'工程: エステル化工程2)

【0334】

【化90】



30

【0335】

300 mL の反応器に、実施例 3 - 1 で得られた、1, 1, 2, 2 - テトラフルオロ - 6 - ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウム 11.0 g (純度 75%、30 mmol / 1)、アセトニトリル 75 mL、ノンフレックス MBP 1 mg、メタクリル酸無水物

9.2 g (60 mmol / 2.0 当量) を順に加えて氷浴し、そこにトリエチルアミン 9.2 g (90 mmol / 3.0 当量) を滴下した。滴下後、室温で 6 時間攪拌した。反応液の有機層を核磁気共鳴装置 (NMR) を使用して分析したところ、変換率は 55% で

40

50

あった。その後、さらにメタクリル酸無水物 9.2 g (60 mmol / 2.0 当量) を加え、40 ℃に昇温して12時間反応させたが、変換率は80%で止まってしまった。その後、水40 mLを加え、アセトニトリルを留去した。得られた水層をイソプロピルエーテル 15 mLで2回洗浄し、目的とする 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-メタカルロイルオキシヘキサンスルホン酸ナトリウムを得ようと試みたが、原料の 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウムと分離することは困難であった。

【0336】

得られた 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-メタカルロイルオキシヘキサンスルホン酸ナトリウムと 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウムの混合物と、水 150 g を加え、トリフェニルスルホニウムプロミドの水溶液 [トリフェニルスルホニウムプロミド 20.0 g (58.4 mmol) 及び水 300 g] を室温で滴下した。その後、室温で2時間攪拌し、ろ過を行い、ノンフレックス M

B P 1 mg を加えた後に、固体を乾燥させることで目的とするトリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-メタカルロイルオキシヘキサンスルホナート 15.1 g を得たが、純度は 76% であり、22% のトリフェニルスルホニウム 1,1,2,2-テトラフルオロ-6-ヒドロキシヘキサンスルホナートが含まれていた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 07B 61/00 (2006.01) C 07B 61/00 300

(72)発明者 成塙 智
埼玉県川越市今福中台2805番地セントラル硝子株式会社化学研究所内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 国際公開第2008/099869 (WO, A1)
特開2008-007410 (JP, A)
米国特許出願公開第2008/0182203 (US, A1)
国際公開第2008/029673 (WO, A1)
特開2008-007409 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07C 313/00
C 07C 211/00
C 07C 303/00
C 07C 309/00
C 07C 381/00
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)