



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0016481
(43) 공개일자 2008년02월21일

(51) Int. Cl.

C07C 309/63 (2006.01) C07C 309/70 (2006.01)
C07C 309/65 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0082265

(22) 출원일자 2007년08월16일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

JP-P-2006-00223039 2006년08월18일 일본(JP)

JP-P-2006-00316703 2006년11월24일 일본(JP)

(71) 출원인

스미또모 가가꾸 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27반 1코

(72) 발명자

사카모토 히로무

일본 오사카후 이바라키시 시메이엔 6-30

하라다 유카코

일본 오사카후 셋쓰시 히가시베후 4-1-38

(74) 대리인

이범래, 장훈

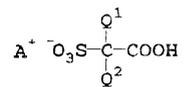
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 설포늄 화합물

(57) 요약

본 발명은 화학식 1의 설포늄 화합물을 제공한다.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

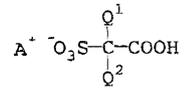
A⁺는 유기 대이온이다.

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 설포늄 화합물.

화학식 1



위의 화학식 1에서,

Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

A^+ 는 유기 대이온이다.

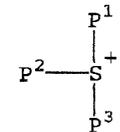
청구항 2

제1항에 있어서, Q^1 및 Q^2 가 각각 독립적으로 불소 원자 또는 트리플루오로메틸 그룹인, 설포늄 화합물.

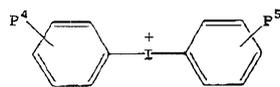
청구항 3

제1항에 있어서, 유기 대이온이 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 양이온인, 설포늄 화합물.

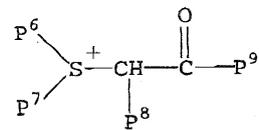
화학식 2a



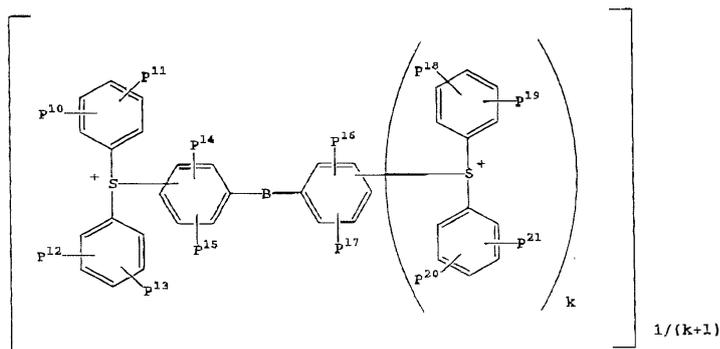
화학식 2b



화학식 2c



화학식 2d



위의 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d에서,

P^1 , P^2 및 P^3 은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C3-C12 환식 탄화수소 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C1-C30 알킬 그룹이거나, 하이드록실 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C3-C30 환식 탄화수소 그룹이고,

P^4 및 P^5 는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,

P^6 및 P^7 은 각각 독립적으로 C1-C12 알킬 그룹 또는 C3-C12 사이클로알킬 그룹이거나,

P^6 및 P^7 은 결합되어, 인접하는 S⁺와 함께 환을 형성하는 C3-C12 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 치환될 수 있고,

P^8 은 수소원자이고,

P^9 는 치환될 수 있는 C1-C12 알킬 그룹, C3-C12 사이클로알킬 그룹 또는 방향족 그룹이거나,

P^8 과 P^9 는 결합되어, 인접하는 -CHCO-와 함께 2-옥소사이클로알킬 그룹을 형성하는 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 치환될 수 있고,

P^{10} , P^{11} , P^{12} , P^{13} , P^{14} , P^{15} , P^{16} , P^{17} , P^{18} , P^{19} , P^{20} 및 P^{21} 은 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,

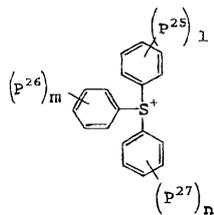
B는 황 또는 산소 원자이고,

k는 0 또는 1이다.

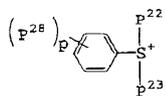
청구항 4

제1항에 있어서, 유기 대이온이 화학식 3a, 3b 또는 3c의 양이온인, 설포늄 화합물.

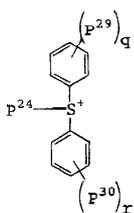
화학식 3a



화학식 3b



화학식 3c



위의 화학식 3a, 3b 및 3c에서,

P^{22} , P^{23} 및 P^{24} 는 각각 독립적으로 C1-C20 알킬 그룹(여기서, C1-C20 알킬 그룹의 하나 이상의 수소원자는 하이

트록실 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C3-C12 환식 탄화수소 그룹으로 치환될 수 있다)이거나, 페닐 그룹을 제외한 C3-C30 환식 탄화수소 그룹(여기서, C3-C30 환식 탄화수소 그룹의 하나 이상의 수소원자는 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다)이고,

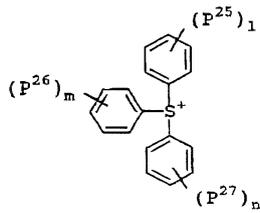
P^{25} , P^{26} , P^{27} , P^{28} , P^{29} 및 P^{30} 은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C3-C12 환식 탄화수소 그룹이고,

l, m, n, p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

청구항 5

제1항에 있어서, 유기 대이온이 화학식 3a의 양이온인, 설포늄 화합물.

화학식 3a



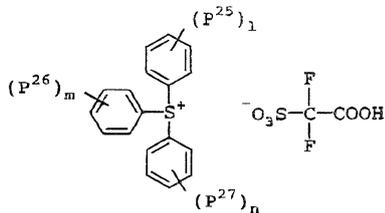
위의 화학식 3a에서,

P^{25} , P^{26} , P^{27} , l, m 및 n은 제4항에서 정의한 바와 동일하다.

청구항 6

제1항에 있어서, 설포늄 화합물이 화학식 4의 화합물인, 설포늄 화합물.

화학식 4



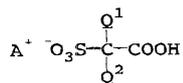
위의 화학식 4에서,

P^{25} , P^{26} , P^{27} , l, m 및 n은 제4항에서 정의한 바와 동일하다.

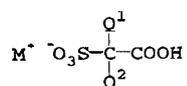
청구항 7

화학식 5의 염을 화학식 6의 화합물과 반응시킴을 포함하는, 화학식 1의 설포늄 화합물의 제조방법.

화학식 1



화학식 5



화학식 6



위의 화학식 1, 5 및 6에서,

Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

A^+ 는 유기 대이온이고,

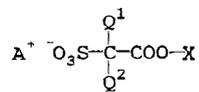
M은 Li, Na, K 또는 Ag이고,

L은 F, Cl, Br, I, BF_4 , AsF_6 , SbF_6 , PF_6 또는 ClO_4 이다.

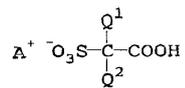
청구항 8

화학식 1의 설포늄 화합물을 화학식 7의 화합물과 반응시킴을 포함하는, 화학식 8의 설포네이트 화합물의 제조 방법.

화학식 8



화학식 1



화학식 7



위의 화학식 8, 1 및 7에서,

Q^1 및 Q^2 는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

A^+ 는 유기 대이온이고,

X는 치환될 수 있는 C1-C30 탄화수소 그룹이다.

명세서

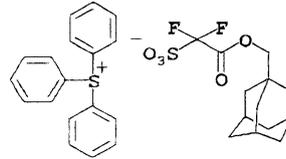
발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 화학 증폭형 내식막 조성물에 사용되는 산 발생제의 합성 중간체에 적합한 신규 설포늄 화합물에 관한 것이다.

배경기술

<2> 석판술을 이용하는 반도체 마이크로제조(microfabrication)에 사용되는 화학 증폭형 내식막 조성물은 조사에 의해 산을 발생시키는 화합물을 포함하는 산 발생제를 함유한다.



<3> 미국 공개특허공보 제2003/0194639 A1호에는 화학식 1의 염 등을 산 발생체로서 함유하는 화학 증폭형 내식막 조성물이 기재되어 있다.

<4> 설포아세트산의 에스테르 구조를 갖는 염으로 유도될 수 있는 화합물의 개발에 대한 필요성이 있어왔다.

발명의 내용

<5> 본 발명의 목적은 화학 증폭형 내식막 조성물을 제공할 수 있는 산 발생체의 합성 중간체에 적합한 신규 설포늄 화합물을 제공하는 것이다.

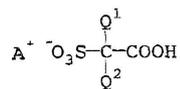
<6> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 설포늄 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

<7> 본 발명의 또 다른 목적은 상기 설포늄 화합물을 사용하여 설포네이트 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<8> 본 발명은 다음에 관한 것이다:

<9> <1> 화학식 1의 설포늄 화합물.

화학식 1



<10>

<11> 위의 화학식 1에서,

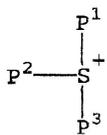
<12> Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

<13> A⁺는 유기 대이온이다.

<14> <2> <1>에 있어서, Q¹ 및 Q²가 각각 독립적으로 불소 원자 또는 트리플루오로메틸 그룹인, 설포늄 화합물.

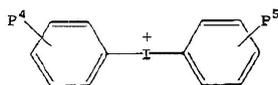
<15> <3> <1> 또는 <2>에 있어서, 유기 대이온이 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 양이온인, 설포늄 화합물.

화학식 2a



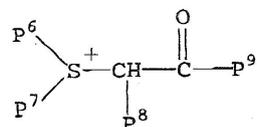
<16>

화학식 2b



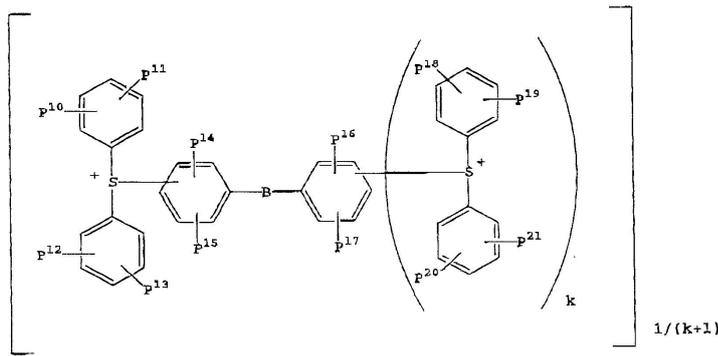
<17>

화학식 2c



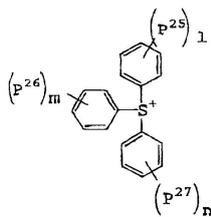
<18>

화학식 2d



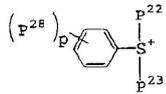
- <19>
- <20> 위의 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d에서,
- <21> P¹, P² 및 P³은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C3-C12 환식 탄화수소 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C1-C30 알킬 그룹이거나, 하이드록실 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C3-C30 환식 탄화수소 그룹이고,
- <22> P⁴ 및 P⁵는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,
- <23> P⁶ 및 P⁷은 각각 독립적으로 C1-C12 알킬 그룹 또는 C3-C12 사이클로알킬 그룹이거나,
- <24> P⁶ 및 P⁷은 결합되어, 인접하는 S⁺와 함께 환을 형성하는 C3-C12 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 치환될 수 있고,
- <25> P⁸은 수소원자이고,
- <26> P⁹는 치환될 수 있는 C1-C12 알킬 그룹, C3-C12 사이클로알킬 그룹 또는 방향족 그룹이거나,
- <27> P⁸과 P⁹는 결합되어, 인접하는 -CHCO-와 함께 2-옥소사이클로알킬 그룹을 형성하는 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 치환될 수 있고,
- <28> P¹⁰, P¹¹, P¹², P¹³, P¹⁴, P¹⁵, P¹⁶, P¹⁷, P¹⁸, P¹⁹, P²⁰ 및 P²¹은 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,
- <29> B는 황 또는 산소 원자이고,
- <30> k는 0 또는 1이다.
- <31> <4> <1> 또는 <2>에 있어서, 유기 대이온이 화학식 3a, 3b 또는 3c의 양이온인, 설포늄 화합물.

화학식 3a



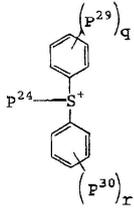
<32>

화학식 3b



<33>

화학식 3c



<34>

<35> 위의 화학식 3a, 3b 및 3c에서,

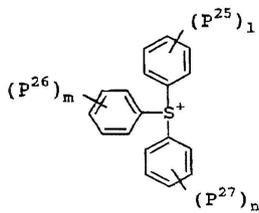
<36> P²², P²³ 및 P²⁴는 각각 독립적으로 C1-C20 알킬 그룹(여기서, C1-C20 알킬 그룹의 하나 이상의 수소원자는 하이드록실 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C3-C12 환식 탄화수소 그룹으로 치환될 수 있다)이거나, 페닐 그룹을 제외한 C3-C30 환식 탄화수소 그룹(여기서, C3-C30 환식 탄화수소 그룹의 하나 이상의 수소원자는 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다)이고,

<37> P²⁵, P²⁶, P²⁷, P²⁸, P²⁹ 및 P³⁰은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C3-C12 환식 탄화수소 그룹이고,

<38> l, m, n, p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

<39> <5> <1> 또는 <2>에 있어서, 유기 대이온이 화학식 3a의 양이온인, 설포늄 화합물.

<40> 화학식 3a



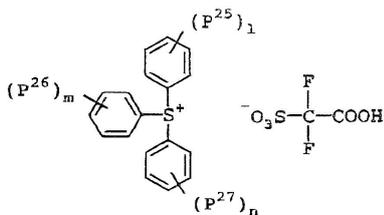
<41>

<42> 위의 화학식 3a에서,

<43> P²⁵, P²⁶, P²⁷, l, m 및 n은 <4>에서 정의한 바와 동일하다.

<44> <6> <1>에 있어서, 설포늄 화합물이 화학식 4의 화합물인, 설포늄 화합물.

화학식 4



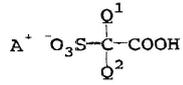
<45>

<46> 위의 화학식 4에서,

<47> P²⁵, P²⁶, P²⁷, l, m 및 n은 <4>에서 정의한 바와 동일하다.

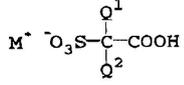
<48> <7> 화학식 5의 염을 화학식 6의 화합물과 반응시킴을 포함하는, 화학식 1의 설포늄 화합물의 제조방법.

<49> 화학식 1



<50>

화학식 5



<51>

화학식 6



<52>

<53> 위의 화학식 1, 5 및 6에서,

<54> Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

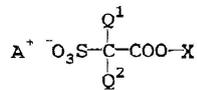
<55> A⁺는 유기 대이온이고,

<56> M은 Li, Na, K 또는 Ag이고,

<57> L은 F, Cl, Br, I, BF₄, AsF₆, SbF₆, PF₆ 또는 ClO₄이다.

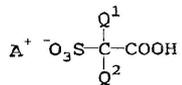
<58> <8> 화학식 1의 설포늄 화합물을 화학식 7의 화합물과 반응시킴을 포함하는, 화학식 8의 설포네이트 화합물의 제조방법.

화학식 8



<59>

<60> 화학식 1



<61>

화학식 7



<62>

<63> 위의 화학식 8, 1 및 7에서,

<64> Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이고,

<65> A⁺는 유기 대이온이고,

<66> X는 치환될 수 있는 C1-C30 탄화수소 그룹이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<67> 본 발명은 화학식 1의 설포늄 화합물을 제공한다.

<68> 화학식 1의 설포늄 화합물에서, Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹이다.

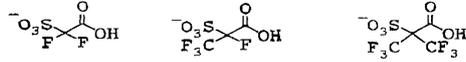
<69> C1-C6 퍼플루오로알킬 그룹의 예에는 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 헵타플루오로프로필, 노나플루오로부틸, 운데카플루오로펜틸 및 트리데카플루오로헥실 그룹이 포함되고, 트리플루오로메틸 그룹이 바람직하다.

<70> Q¹ 및 Q²는 각각 독립적으로 불소 원자 또는 트리플루오로메틸 그룹인 것이 바람직하고, Q¹ 및 Q²는 불소 원자인 것이 보다 바람직하다.

<71> 화학식 1의 설포늄 화합물의 음이온 부분의 구체적인 예에는

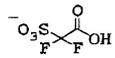


<72> 다음 음이온 부분이 바람직하다.



<73>

<74> 다음 음이온 부분이 보다 바람직하다.

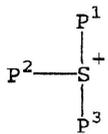


<75>

<76> 화학식 1에서, A⁺는 유기 대이온이다.

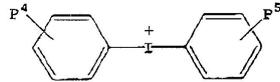
<77> 유기 대이온의 예에는 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d의 양이온이 포함된다.

<78> 화학식 2a



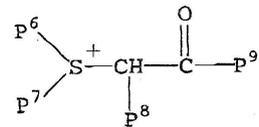
<79>

<80> 화학식 2b



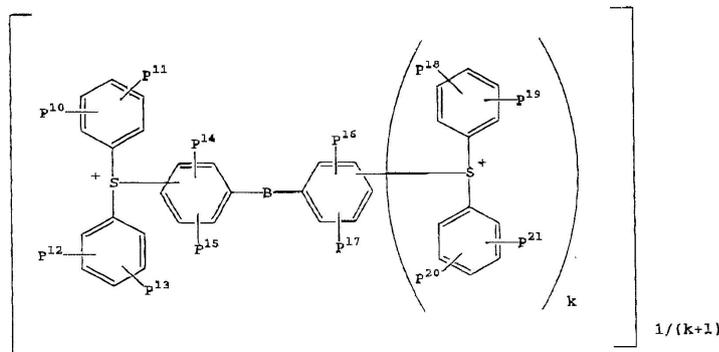
<81>

<82> 화학식 2c



<83>

<84> 화학식 2d



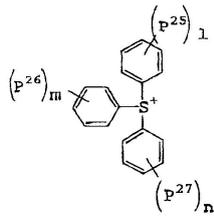
<85>

<86> 위의 화학식 2a, 2b, 2c 및 2d에서,

<87> P¹, P² 및 P³은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C3-C12 환식 탄화수소 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C1-C30 알킬 그룹이거나, 하이드록실 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C3-C30 환식 탄화수소 그룹이고,

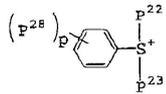
- <88> P⁴ 및 P⁵는 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,
- <89> P⁶ 및 P⁷은 각각 독립적으로 C1-C12 알킬 그룹 또는 C3-C12 사이클로알킬 그룹이거나,
- <90> P⁶ 및 P⁷은 결합되어, 인접하는 S⁺와 함께 환을 형성하는 C3-C12 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 치환될 수 있고,
- <91> P⁸은 수소원자이고,
- <92> P⁹는 치환될 수 있는 C1-C12 알킬 그룹, C3-C12 사이클로알킬 그룹 또는 방향족 그룹이거나,
- <93> P⁸과 P⁹는 결합되어, 인접하는 -CHCO-와 함께 2-옥소사이클로알킬 그룹을 형성하는 2가 비환식 탄화수소 그룹을 형성하고, 2가 비환식 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -CO-, -O- 또는 -S-로 치환될 수 있고,
- <94> P¹⁰, P¹¹, P¹², P¹³, P¹⁴, P¹⁵, P¹⁶, P¹⁷, P¹⁸, P¹⁹, P²⁰ 및 P²¹은 각각 독립적으로 수소원자, 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹이고,
- <95> B는 황 또는 산소 원자이고,
- <96> k는 0 또는 1이다.
- <97> 화학식 2a에서 C1-C12 알콕시 그룹의 예에는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 2급-부톡시, 3급-부톡시, n-펜틸옥시, n-헥실옥시, n-옥틸옥시 및 2-에틸헥실옥시 그룹이 포함된다. 화학식 2a에서 C3-C12 환식 탄화수소 그룹의 예에는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 페닐, 2-메틸페닐, 4-메틸페닐, 1-나프틸 및 2-나프틸 그룹이 포함된다.
- <98> 화학식 2a에서 하이드록실 그룹, C3-C12 환식 탄화수소 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C1-C30 알킬 그룹의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸, 2-에틸헥실 및 벤질 그룹이 포함된다.
- <99> 화학식 2a에서 하이드록실 그룹 및 C1-C12 알콕시 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 그룹으로 치환될 수 있는 C3-C30 환식 탄화수소 그룹의 예에는 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-아다만틸, 2-아다만틸, 비사이클로헥실, 페닐, 2-메틸페닐, 4-메틸페닐, 4-에틸페닐, 4-이소프로필페닐, 4-3급-부틸페닐, 2,4-디메틸페닐, 2,4,6-트리메틸페닐, 4-n-헥실페닐, 4-n-옥틸페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 플루오레닐, 4-페닐페닐, 4-하이드록시페닐, 4-메톡시페닐, 4-3급-부톡시페닐 및 4-n-헥실옥시페닐 그룹이 포함된다.
- <100> 화학식 2b, 2c 및 2d에서 C1-C12 알킬 그룹의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-옥틸 및 2-에틸헥실 그룹이 포함된다. 화학식 2b 및 2d에서 C1-C12 알콕시 그룹의 예에는 화학식 2a에서 언급한 바와 같은 그룹이 포함된다.
- <101> 화학식 2c에서 C3-C12 사이클로알킬 그룹의 예에는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸 및 사이클로데실 그룹이 포함된다. P⁶와 P⁷을 결합시켜 형성된 C3-C12 2가 비환식 탄화수소 그룹의 예에는 트리메틸렌, 테트라메틸렌 및 펜타메틸렌 그룹이 포함된다. 인접하는 S⁺와 2가 비환식 탄화수소 그룹과 함께 형성된 환 그룹의 예에는 테트라메틸렌설포니오, 펜타메틸렌설포니오 및 옥시비스에틸렌설포니오 그룹이 포함된다.
- <102> 화학식 2c에서 방향족 그룹의 예에는 페닐, 톨릴, 크실릴 및 나프틸 그룹이 포함된다. P⁸과 P⁹를 결합시켜 형성된 2가 비환식 탄화수소 그룹의 예에는 메틸렌, 에틸렌, 트리메틸렌, 테트라메틸렌 및 펜타메틸렌 그룹이 포함되고, 인접하는 -CHCO-와 2가 비환식 탄화수소 그룹과 함께 형성된 2-옥소사이클로알킬 그룹의 예에는 2-옥소사이클로펜틸 및 2-옥소사이클로헥실 그룹이 포함된다.
- <103> 화학식 2a 또는 2c의 양이온이 바람직하고, 화학식 2a의 양이온이 보다 바람직하다.
- <104> 화학식 2a의 양이온에서, 다음 화학식 3a, 3b 및 3c의 양이온이 바람직하고, 화학식 3a의 양이온이 보다 바람직하다.

<105> 화학식 3a



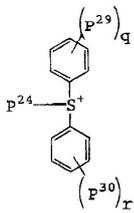
<106>

<107> 화학식 3b



<108>

<109> 화학식 3c



<110>

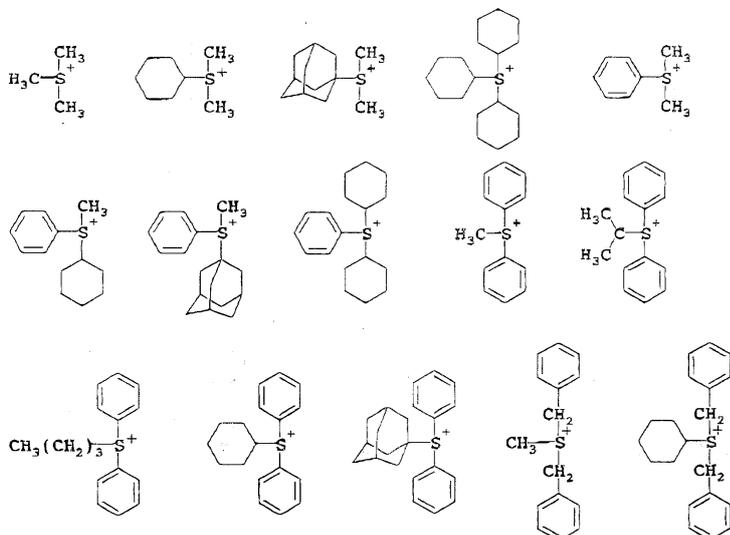
<111> 위의 화학식 3a, 3b 및 3c에서,

<112> P²², P²³ 및 P²⁴는 각각 독립적으로 C1-C20 알킬 그룹(여기서, C1-C20 알킬 그룹의 하나 이상의 수소원자는 하이드록실 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C3-C12 환식 탄화수소 그룹으로 치환될 수 있다)이거나, 페닐 그룹을 제외한 C3-C30 환식 탄화수소 그룹(여기서, C3-C30 환식 탄화수소 그룹의 하나 이상의 수소원자는 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹 또는 C1-C12 알콕시 그룹으로 치환될 수 있다)이고, 여기서, 알킬 그룹, 알콕시 그룹 및 환식 탄화수소 그룹의 예는 위에서 언급한 바와 동일하고,

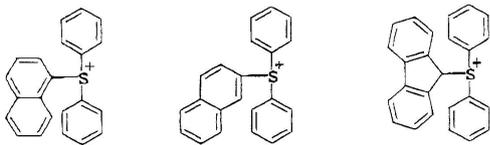
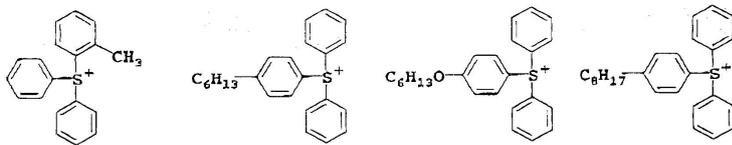
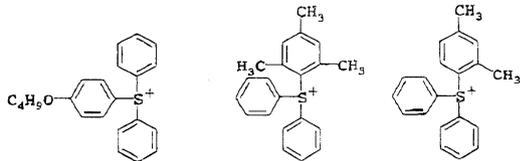
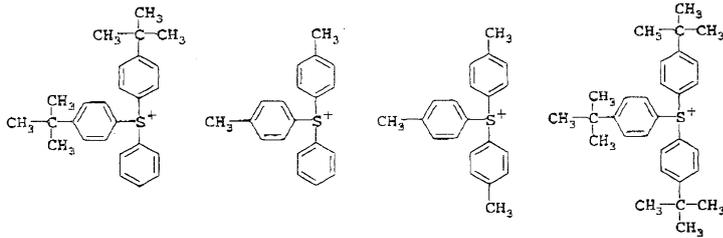
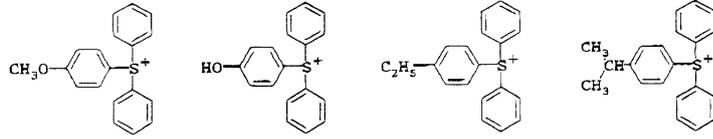
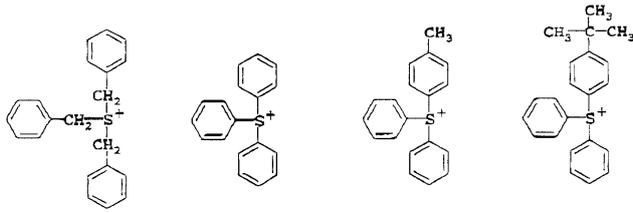
<113> P²⁵, P²⁶, P²⁷, P²⁸, P²⁹ 및 P³⁰은 각각 독립적으로 하이드록실 그룹, C1-C12 알킬 그룹, C1-C12 알콕시 그룹 또는 C3-C12 환식 탄화수소 그룹이고, 여기서, 알킬 그룹, 알콕시 그룹 및 환식 탄화수소 그룹의 예는 위에서 언급한 바와 동일하고,

<114> l, m, n, p, q 및 r은 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

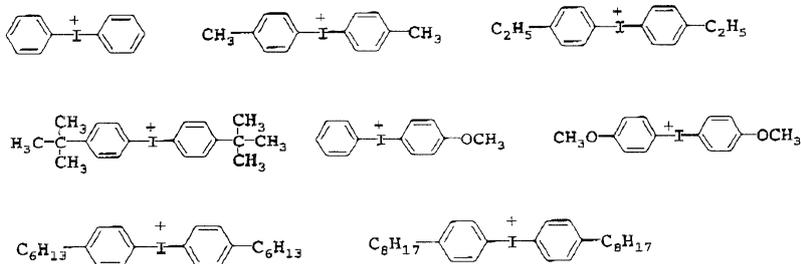
<115> 화학식 2a의 양이온의 예에는 다음 화학식의 양이온이 포함된다.



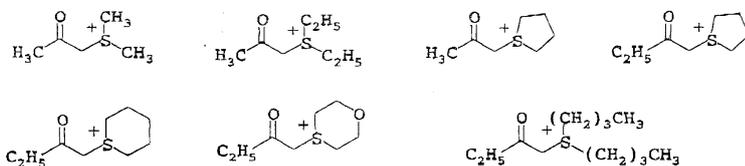
<116>



<120> 화학식 2b의 양이온의 예에는 다음 화학식의 양이온이 포함된다.

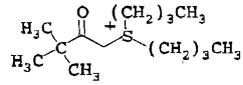
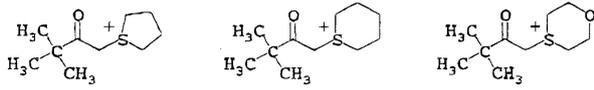


<121> 화학식 2c의 양이온의 예에는 다음 화학식의 양이온이 포함된다.

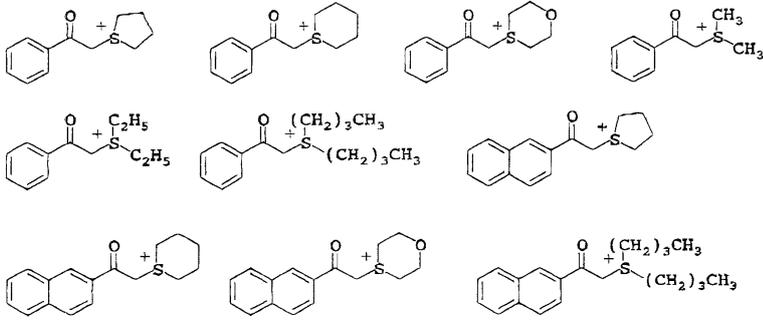


<122>

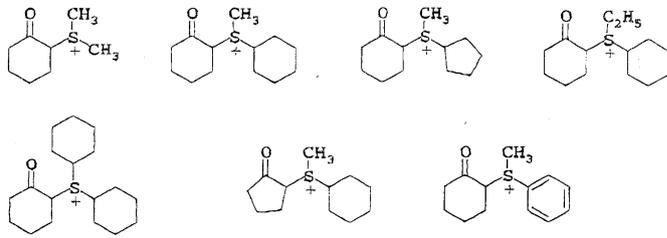
<123>



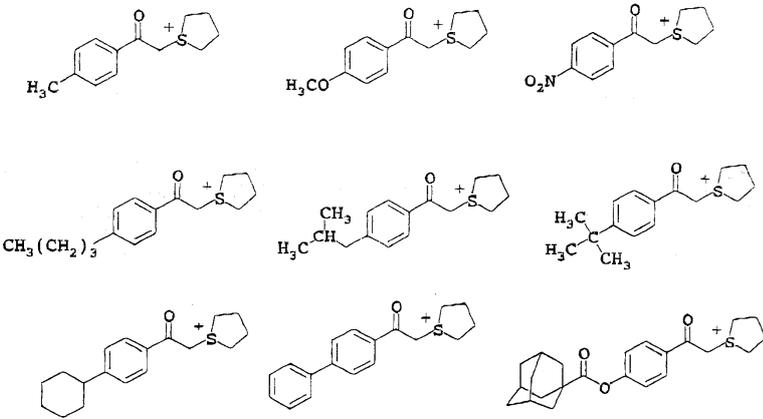
<124>



<125>

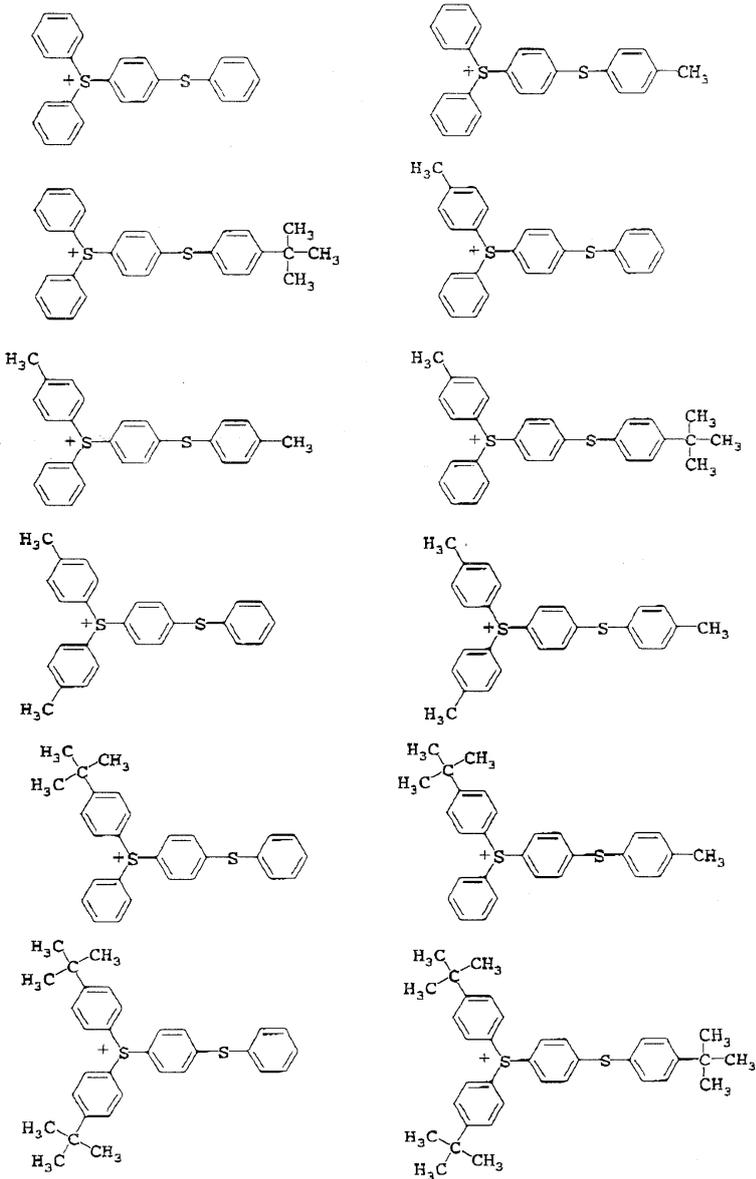


<126>

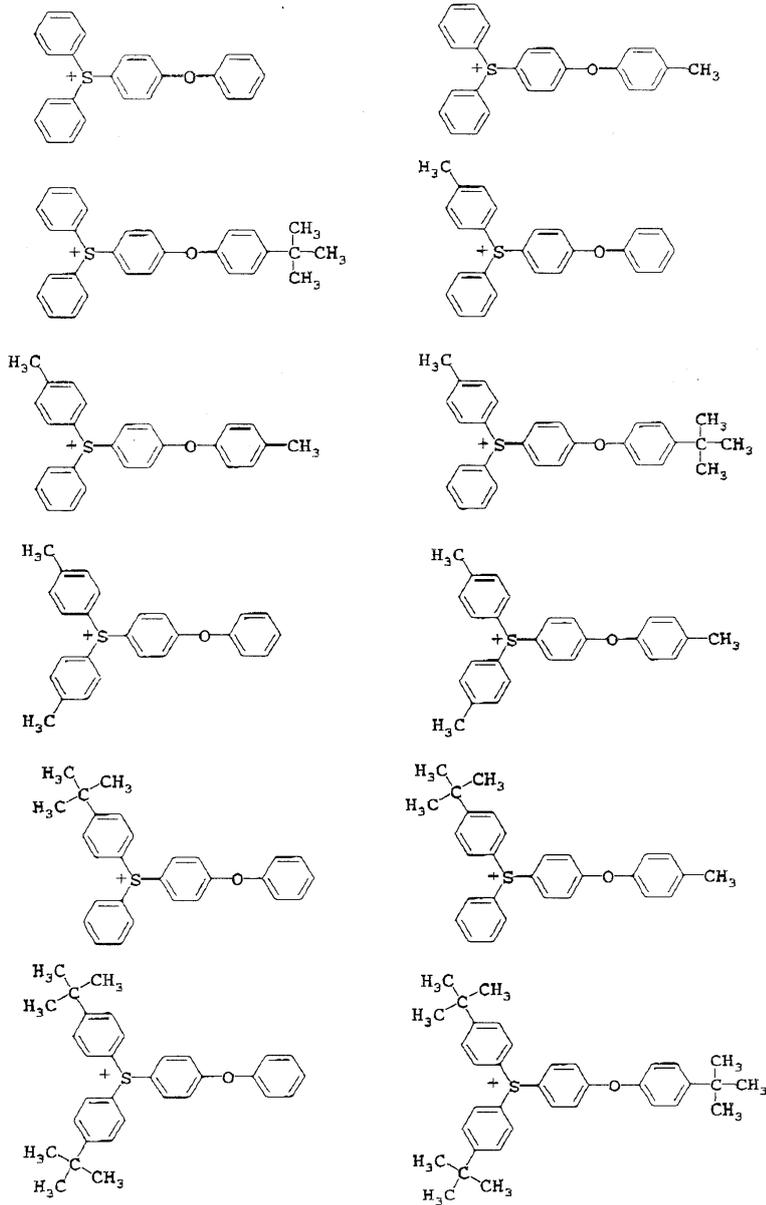


<127>

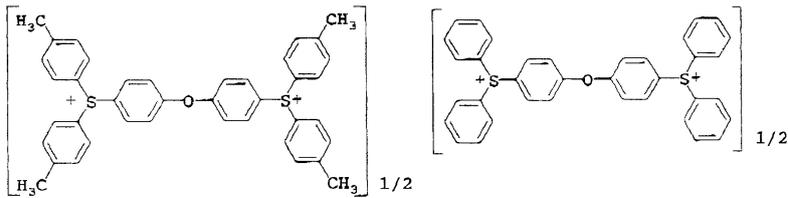
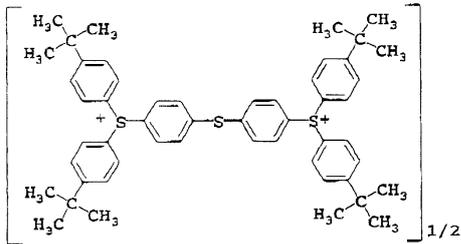
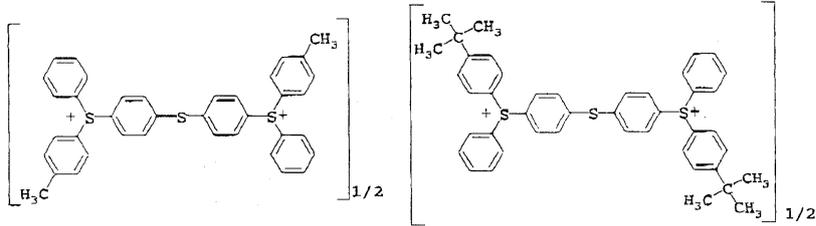
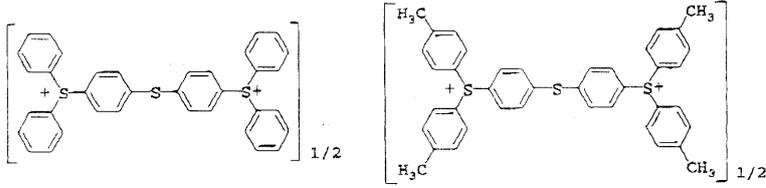
<128> 화학식 2d의 양이온의 예에는 다음 화학식의 양이온이 포함된다.



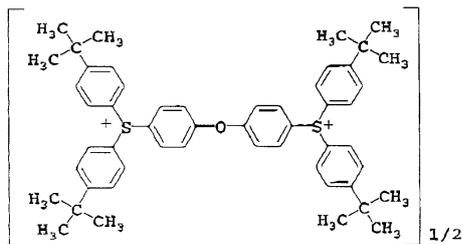
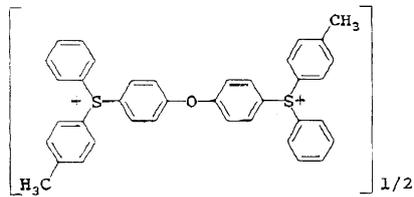
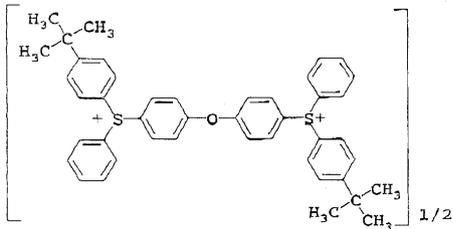
<129>



<130>



<131>

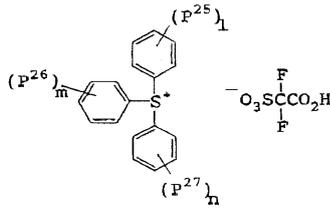


<132>

<133>

화학식 1의 설포늄 화합물로서, 화학식 4의 설포늄 화합물이 바람직하다.

<134> 화학식 4



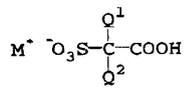
<135>

<136> 위의 화학식 4에서,

<137> P²⁵, P²⁶, P²⁷, 1, m 및 n은 위에서 정의한 바와 동일하다.

<138> 화학식 1의 설포늄 화합물은 화학식 5의 염을 화학식 6의 화합물과 반응시킴을 포함하는 공정으로 제조할 수 있다.

<139> 화학식 5



<140>

<141> 화학식 6



<142>

<143> 위의 화학식 5 및 6에서,

<144> Q¹ 및 Q²는 위에서 정의한 바와 동일하고,

<145> M은 Li, Na, K 또는 Ag이고,

<146> A⁺는 위에서 정의한 바와 동일하고,

<147> L은 F, Cl, Br, I, BF₄, AsF₆, SbF₆, PF₆ 또는 ClO₄이다.

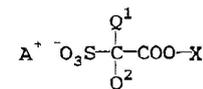
<148> 화학식 5의 염과 화학식 6의 화합물의 반응은 통상적으로 물, 아세토니트릴, 클로로포름 및 디클로로메탄과 같은 불활성 용매 속에서 0 내지 100℃, 바람직하게는 0 내지 60℃의 온도에서 수행된다.

<149> 화학식 6의 화합물로서, 시판되는 것이 통상 사용된다.

<150> 화학식 6의 사용량은 통상 화학식 5의 염 1mol에 대해 0.5 내지 2mol이다. 수득된 화학식 1의 설포늄 화합물은 결정화 또는 수 세척에 의해 후처리될 수 있다.

<151> 화학식 8의 설포네이트 화합물은 상기한 바와 같이 수득된 설포늄 화합물을 화학식 7의 화합물과 반응시킴을 포함하는 공정에 의해 제조될 수 있다.

<152> 화학식 8



<153>

<154> 화학식 7



<155>

<156> 위의 화학식 8 및 7에서,

<157> Q¹, Q² 및 A⁺는 위에서 정의한 바와 동일하고,

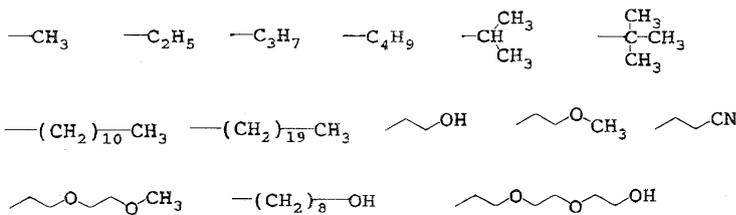
<158> X는 치환될 수 있는 C1-C30 탄화수소 그룹이다.

<159> C1-C30 탄화수소 그룹은 하나 이상의 치환체로 치환될 수 있다. C1-C30 탄화수소 그룹은 선형 또는 분지형 탄화수소 그룹일 수 있다. C1-C30 탄화수소 그룹은 1환식 또는 다환식 탄화수소 그룹일 수 있다. C1-C30 탄화수소 그룹은 이중 결합 및 방향족 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 가질 수 있다. C1-C30 탄화수소 그룹에서 하나 이상의 -CH₂-는 -O- 또는 -CO-로 치환될 수 있다.

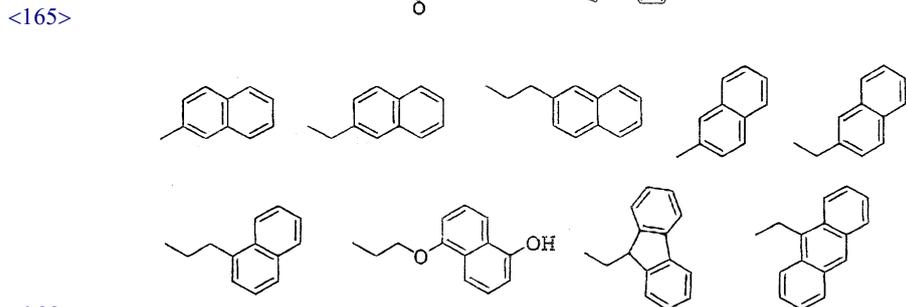
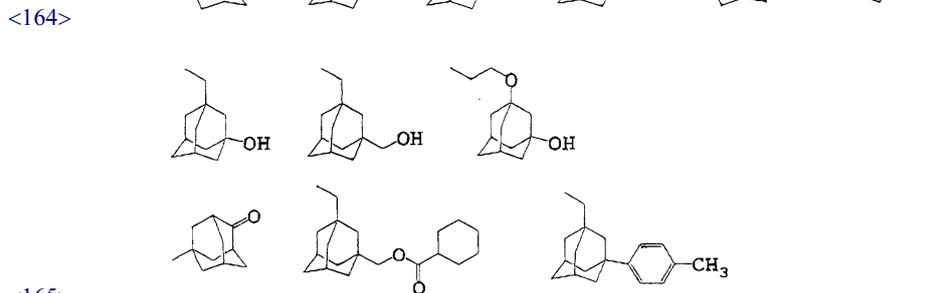
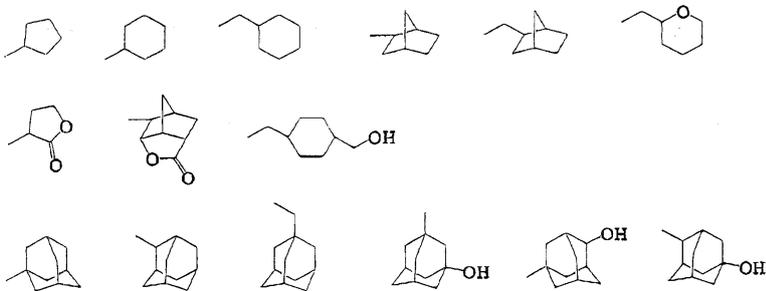
<160> C1-C30 탄화수소 그룹의 예에는 C1-C30 알킬 그룹, 예를 들면, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 3급-부틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-운데실 및 아이코실 그룹; C3-C30 사이클로알킬 그룹, 예를 들면, 사이클로펜틸, 1-메틸사이클로펜틸, 1-에틸사이클로펜틸, 사이클로헥실, 1-메틸사이클로헥실, 1-에틸사이클로헥실, 1-n-프로필사이클로헥실, 노르보르닐, 2-메틸노르보르닐, 2-에틸노르보르닐, 아다만틸, 2-메틸아다만틸, 2-에틸아다만틸 그룹; C4-C30 사이클로알킬 치환된 알킬 그룹, 예를 들면, 사이클로헥실메틸, 2-노르보르닐메틸 및 1-아다만틸메틸 그룹; C6-C30 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 나프틸, 플루오레닐, 안트릴 및 페닐안트릴 그룹; 및 C7-C30 아르알킬 그룹, 예를 들면, 벤질, (2-나프틸)메틸, 2-(2-나프틸)에틸, 2-(1-나프틸)에틸, 3-(1-나프틸)프로필, (9-플루오레닐)메틸, (9-안트릴)메틸 및 (9-페난트릴)메틸 그룹이 포함된다.

<161> 치환체의 예에는 하이드록실 그룹; 시아노 그룹; C1-C6 알콕시 그룹, 예를 들면, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, 이소부톡시, 3급-부톡시, n-펜톡시 및 n-헥실옥시 그룹; C1-C4 퍼플루오로알킬 그룹, 예를 들면, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 헵타플루오로프로필 및 노나플루오로부틸 그룹; C1-C6 하이드록시알킬 그룹, 예를 들면, 하이드록시메틸, 2-하이드록시에틸, 3-하이드록시프로필, 4-하이드록시부틸 및 6-하이드록시헥실 그룹이 포함된다.

<162> 치환될 수 있는 C1-C30 탄화수소 그룹의 구체적인 예에는 다음 화학식의 그룹이 포함된다.



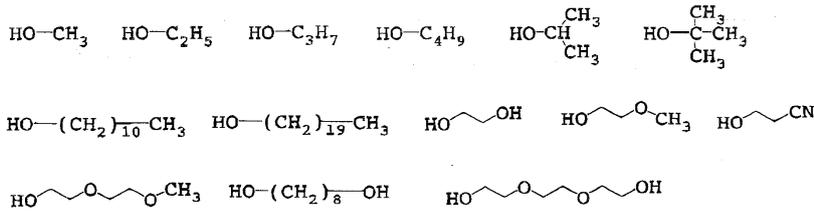
<163> $\text{---O---O---O---CH}_3$ $\text{---(CH}_2\text{)}_8\text{---OH}$ ---O---O---O---OH



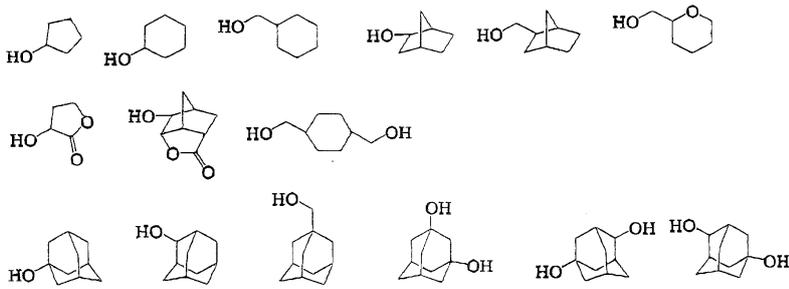
<166>

<167> 위의 화학식들에서, 말단이 개방된 직선은 인접하는 그룹으로부터 연장된 결합을 나타낸다.

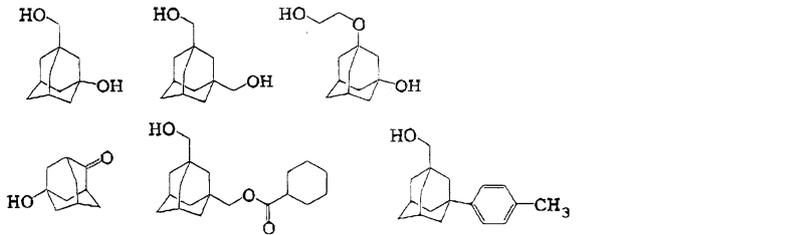
<168> 화학식 7의 화합물의 구체적인 예에는 다음 화학식의 화합물이 포함된다.



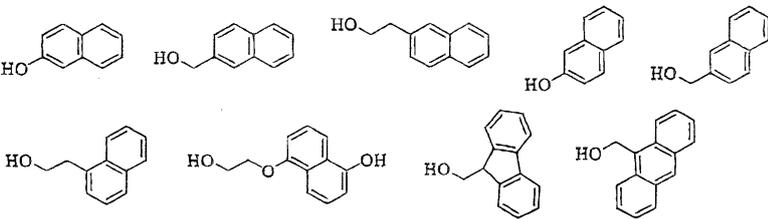
<169>



<170>



<171>



<172>

<173> 화학식 7의 화합물로서 시판되는 것이 통상 사용된다.

<174> 화학식 1의 화합물과 화학식 7의 화합물의 반응은 통상 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 모노클로로벤젠, 아세토니트릴 및 N,N-디메틸포름아미드와 같은 비양성자성 용매 속에서 20 내지 200°C, 바람직하게는 50 내지 150°C의 온도에서 이들을 혼합함으로써 수행된다. 당해 반응은 통상 산 또는 탈수제의 존재하에 수행될 수 있다. 산의 예에는 p-톨루엔설폰산과 같은 유기 산 및 황산과 같은 무기 산이 포함된다. 탈수제의 예에는 1,1'-카보닐디이미다졸 및 N,N'-디사이클로헥실카보디이미드가 포함된다.

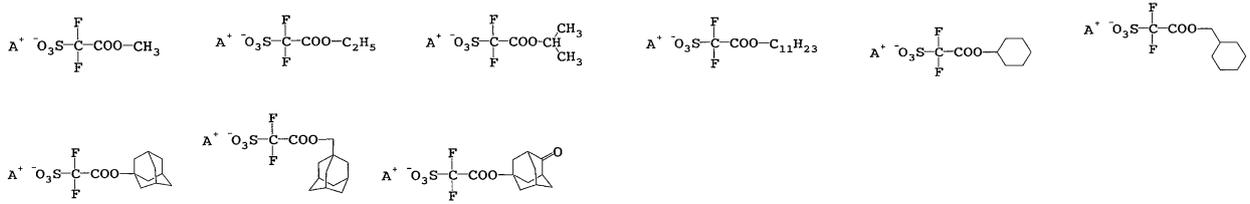
<175> 산의 존재하에 화학식 1의 설포늄 화합물과 화학식 7의 화합물의 반응은 생성된 물을, 예를 들면, 딘 스타크 방법(Dean Stark method)에 의해 제거하면서 수행하는 것이 바람직할 수 있는데, 왜냐하면, 이렇게 함으로써 반응시간을 단축시킬 수 있기 때문이다. 반응은 탈수제로서 분자체 또는 염화칼슘의 존재하에 수행될 수 있다.

<176> 화학식 1의 설포늄 화합물의 사용량은 통상 화학식 7의 화합물 1mol에 대하여 0.2 내지 3mol, 바람직하게는 0.5 내지 2mol이다. 산의 사용량은 촉매량 또는 용매와 동일량일 수 있고, 통상 화학식 7의 화합물 1mol에 대하여 0.001 내지 5mol이다. 탈수제의 사용량은 통상 화학식 7의 화합물 1mol에 대하여 0.2 내지 5mol, 바람직하게는 0.5 내지 3mol이다.

<177> 수득된 화학식 8의 설포네이트 화합물은 수득된 유기층의 추출 및 농축에 의해 반응 혼합물로부터 분리시킬 수 있다.

<178> 화학식 8의 설포네이트 화합물의 예에는 다음 화학식의 화합물이 포함된다.

<179>



<180>

위의 화학식들에서,

<181>

A⁺는 위에서 정의한 바와 동일하다.

<182>

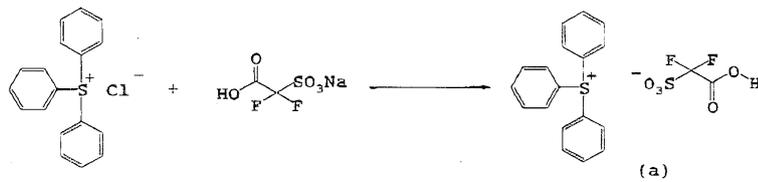
본원에 기재된 양태는 모든 양태의 예이고 비제한적인 것으로 해석되어야 한다. 본 발명의 범위는 상기 설명에 의해서가 아니라 첨부된 특허청구의 범위에 의해 결정되고 특허청구의 범위에 대한 등가 의미 및 범위의 모든 변형을 포함하고자 한다.

<183>

본 발명은 실시예에 의해 보다 구체적으로 설명될 것이며, 이는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 다음 실시예에서 사용되는 모든 화합물의 함량 및 물질의 양을 나타내기 위해 사용되는 "%" 및 "부"는 달리 특별히 언급되지 않는 한 중량을 기준으로 한다. 수득된 화합물의 구조는 NMR(EX-270형, 제조원: JEOL LTD.) 및 질량 분광법(액체 크로마토그래피: 1100형, 제조원: AGILENT TECHNOLOGIES LTD., 질량 분광법: LC/MSD형 또는 LC/MSD TOF형, 제조원: AGILENT TECHNOLOGIES LTD.)으로 측정한다.

<184>

실시예 1



<185>

디플루오로설포아세트산의 나트륨 염 18% 수용액 300.0부를 트리페닐설포늄 클로라이드 14.2% 수용액 573.7부에 가하고, 생성된 혼합물을 25°C에서 약 20시간 동안 교반한다. 백색 침전물을 여과하고, 이온교환수 100부로 세척한 다음, 건조시켜 상기 화학식 a의 설포늄 화합물을 88.4부 수득한다.

<187>

¹H-NMR(디메틸설폭사이드-d₆, 내부 표준: 테트라메틸실란): δ (ppm) 7.77-7.88 (m, 15H), 13.90 (br, 1H)

<188>

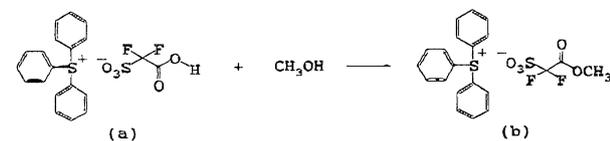
MS (ESI(+)) 스펙트럼: M⁺ 263.2 (C₁₈H₁₅S⁺ = 263.09)

<189>

MS (ESI(-)) 스펙트럼: M⁻ 175.0 (C₂HF₂O₅S⁻ = 174.95)

<190>

실시예 2

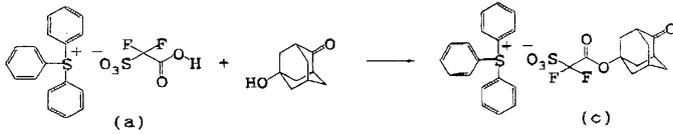


<191>

환류액의 탈수를 위해 분자체 3A를 함유하는 충전탑이 장착된 반응 용기에 상기 화학식 a의 설포늄 화합물 250.0부와 메탄올 750.0부를 가한다. 수득된 용액에 황산 5.56부를 가하고, 생성된 혼합물을 12시간 동안 환류시킨다. 반응 혼합물을 농축시켜 메탄올을 제거하고, 클로로포름 854.4부 및 이온교환수 213.6부를 잔사에 가한다. 생성된 혼합물을 교반하고, 방치하여 유기층과 수성층을 분리시킨다. 수득된 수성층이 중화될 때까지 유기층을 이온교환수 213.6부로 반복해서 세척한다. 수득된 유기층을 여과하고, 농축시켜 잔사를 수득한다. 아세트니트릴 160.8부를 잔사에 가하고, 생성된 혼합물을 농축시킨다. 수득된 잔사에 3급-부틸 메틸 에테르 655.6부를 가한다. 생성된 혼합물을 교반하여 백색 고체를 침전시킨다. 침전된 백색 고체를 여과하고, 상기 화학식 b의 설포네이트 화합물을 225.0부 수득한다.

<193> $^1\text{H-NMR}$ (디메틸설폭사이드- d_6 , 내부 표준: 테트라메틸실란): δ (ppm) 3.76 (s, 3H), 7.75-7.90 (m, 15H)

<194> 실시예 3



<195>

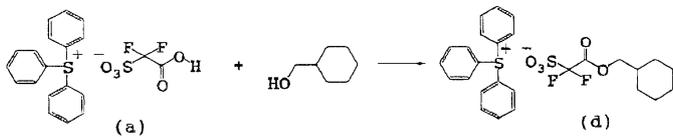
<196> 환류액의 탈수를 위해 분자체 3A를 함유하는 충전탑이 장착된 반응 용기에 상기 화학식 a의 설포늄 화합물 18.3부, 5-하이드록시-2-아다만탄온 6.9부 및 모노클로로벤젠 120.0부를 가한다. 수득된 혼합물에 황산 0.8부를 가하고, 생성된 혼합물을 15시간 동안 환류시킨다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 클로로포름 100.0부와 이온교환수 50부를 가한다. 생성된 혼합물을 교반하고, 방치하여 유기층과 수성층을 분리시킨다. 수득된 수성층이 중화될 때까지 유기층을 이온교환수 50부로 반복해서 세척한다. 수득된 유기층을 농축시켜 잔사를 수득한다. 아세트니트릴 60부를 잔사에 가하고, 생성된 혼합물을 농축시킨다. 에틸 아세테이트 170부를 수득된 잔사에 가한다. 생성된 혼합물을 교반하여 백색 고체를 침전시킨다. 침전된 백색 고체를 여과하고, 상기 화학식 c의 설포네이트 화합물을 17.8부 수득한다.

<197> $^1\text{H-NMR}$ (디메틸설폭사이드- d_6 , 내부 표준: 테트라메틸실란): δ (ppm) 1.83 (d, 2H, $J=12.7$ Hz), 2.00 (d, 2H, $J=12.0$ Hz), 2.29-2.32 (m, 7H), 2.53 (s, 2H), 7.75-7.91 (m, 15H)

<198> MS (ESI(+)) 스펙트럼): M^+ 263.2 ($C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$)

<199> MS (ESI(-)) 스펙트럼): M^- 323.0 ($C_{12}H_{13}F_2O_6S^- = 323.04$)

<200> 실시예 4



<201>

<202> 상기 화학식 a의 설포늄 화합물 298.6부, 사이클로헥실메탄올 77.8부 및 모노클로로벤젠 1194부의 혼합물에 p-톨루엔설포닉산 13.0부를 가하고, 생성된 혼합물을 12시간 동안 환류시킨다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 농축시켜 모노클로로벤젠을 농축시킨다. 클로로포름 1375부를 수득된 잔사에 가하고, 수득된 수성층이 중화될 때까지 생성된 용액을 이온교환수 412부로 반복 세척한다. 수득된 유기층을 농축시키고, 아세트니트릴 375부를 수득된 잔사에 가한다. 수득된 혼합물을 농축시키고, 3급-부틸 메틸 에테르 2185부를 수득된 잔사에 가한다. 수득된 혼합물을 교반하고, 침전된 백색 고체를 여과하여 상기 화학식 d의 설포네이트 화합물을 325.4부 수득한다.

<203> $^1\text{H-NMR}$ (디메틸설폭사이드- d_6 , 내부 표준: 테트라메틸실란): δ (ppm) 0.88-1.28 (m, 5H), 1.56-1.71 (m, 6H), 4.01 (d, 2H), 7.75-7.90 (m, 15H)

<204> MS (ESI(+)) 스펙트럼): M^+ 263.1 ($C_{18}H_{15}S^+ = 263.09$)

<205> MS (ESI(-)) 스펙트럼): M^- 271.1 ($C_9H_{13}F_2O_5S^- = 271.05$)

<206> 화학식 1의 설포늄 화합물은 화학 증폭형 포지티브 내식막 조성물을 제공할 수 있는 산 발생체에 대한 합성 중간체용으로 적합하게 사용된다.