

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 5월 4일 (04.05.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/075257 A1

- (51) 국제특허분류: C07F 9/6571 (2006.01) C07F 19/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/015785
- (22) 국제출원일: 2022년 10월 18일 (18.10.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0145021 2021년 10월 27일 (27.10.2021)KR
- (71) 출원인: 솔브레인 주식회사 (SOULBRAIN CO., LTD.) [KR/KR]; 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 유대환 (YOO, Dae Hwan); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 유원주 (YU, Weon Ju); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 마재열 (MA, Jae Yeol); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR). 정광주 (JUNG, Kwang Ju); 13486 경기도 성남시 분당구 판교로255번길 34, 솔브레인 주식회사, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 뉴코리아 (NEWKOREA PATENT & LAW FIRM); 06236 서울특별시 강남구 논현로 87길 15-6, 7층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

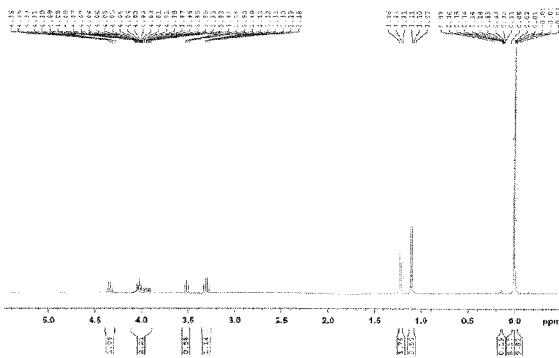
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: CYCLIC PHOSPHINE COMPOUND PREPARATION METHOD

(54) 발명의 명칭: 환형 포스핀 화합물의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a symmetric or asymmetric cyclic phosphine compound preparation method and, more specifically, comprises a step of reacting a cyclic phosphine compound and an organic halogen compound in the presence of a predetermined coupling agent. The present invention provides the symmetric or asymmetric cyclic phosphine compound preparation method, which is economical by enabling the use of a compound less expensive than that used in a conventional method and allowing reaction materials to have excellent storage stability, facilitates reaction control, generates less by-products such that productivity and yield can be improved, facilitates application on an industrial scale, and allows a synthesis pathway to have excellent extensibility or substitutability.

(57) 요약서: 본 발명은 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 환형 포스핀 화합물을 소정의 커플링제 하에 유기 할로겐 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 종래 대비 저가의 화합물을 사용 가능하고 반응 원료의 보관 안정성이 우수하여 경제적이고, 반응 제어가 용이하며 부생성물의 발생이 적어 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 산업적 규모로의 적용이 용이하고, 합성 경로의 확장성 또는 대체성이 우수한 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법을 제공한다. [대표도] 도 1



WO 2023/075257 A1

명세서

발명의 명칭: 환형 포스핀 화합물의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물 제조 시 종래 대비 저가의 화합물을 사용 가능하고 반응 원료의 보관 안정성이 우수하여 경제적이고, 또한 반응 제어가 용이하며 부산물의 발생이 적어 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 산업적 규모로의 적용이 용이하고, 합성 경로의 확장성이 우수한 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 전세계적으로 강화되고 있는 환경 규제에 맞춰, 화석 연료를 대체하기 위해 이차전지의 성능을 극대화시키기 위한 방법들이 집중적으로 연구되고 있다. 그중 한가지 방안으로, 전극 표면의 저항을 낮추는 피막(Cathode-Electrolyte Interface; CEI, 또는 Solid Electrolyte Interface; SEI)을 형성하거나 전해질의 분해를 방지하는 등 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 전해액 첨가제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 전해액 첨가제로 2,2'-옥시비스(1,3,2-디옥사포스폴란), 2,2'-옥시비스(1,3,2-디옥사포스피란), 2-[(트리메틸실릴)옥시]-1,3,2-디옥사포스폴란 또는 이들의 유도체 등과 같은 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물이 사용되고 있다.
- [3] 상기 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물은 주로 환형의 할로 포스파이트 화합물을 물(H₂O) 및 방향족 아민(예로, 이미다졸 화합물 또는 피리딘) 하에 알코올계 화합물과 커플링(coupling) 반응시켜 제조하는 방법, 트리메틸실란올과 같은 실라놀(silanol)기 함유 화합물과 반응시켜 할로젠기와 알킬실란기의 교환 반응을 유도하여 제조하는 방법 등이 공지되어 있다.
- [4] 그러나, 물을 사용하는 경우 원료에 대한 접근성은 우수하나, 약 18 g/mol의 상대적으로 낮은 분자량으로 인해 반응물의 투입량 조절 즉, 정량 제어의 정밀도가 상대적으로 떨어지고, 이로 인해 다량의 부반응물이 생성되고, 특히 물이 과량 투입되는 경우 목적하는 반응에 연이어 원치 않는 중합 반응이 일어나 순도 및 수율이 저하되는 문제가 있다.
- [5] 또한, 트리메틸실란올 등을 이용하는 경우 고가의 반응 원료를 사용함으로써 경제성이 저하되며, 또한 열에 의해 쉽게 화학 반응을 일으켜 보관 안정성이 열악하여 산업화가 어려운 문제가 있다.
- [6] [선행기술문헌]
- [7] [특허문헌]
- [8] 미국 등록특허 2,722,539 A

발명의 상세한 설명

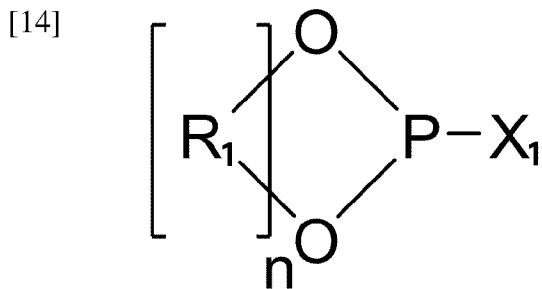
기술적 과제

- [9] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 반응 제어가 용이하고 순도 및 수율이 개선된 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한 본 발명은 경제성이 뛰어나고, 산업화가 용이하며, 합성 경로의 확장성 또는 대체성이 우수한 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 발명의 상기 목적 및 기타 목적들은 하기 설명된 본 발명에 의하여 모두 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

- [12] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 옥소 커플링제 하에 유기 할로젠 화합물과 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 옥소 커플링제는 하기 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법을 제공한다.

[13] [화학식 1]



- [15] (상기 화학식 1에서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이고, X₁은 할로젠기이다.)

[16] [화학식 2]



- [18] 상기 화학식 2에서 M은 일레로 1가 또는 2가의 금속이고, 바람직하게는 1가의 금속이며, a는 일레로 1 또는 2이고, 바람직하게는 1이며, b는 일레로 0 또는 1이고, 바람직하게는 1이다.

[19]

- [20] 상기 유기 할로젠 화합물은 본 발명이 속한 기술분야에서 커플링 가능한 유기 할로젠 화합물인 경우 특별히 제한되지 않고, 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[21] [화학식 3]

[22] X_2-R_2

[23] 상기 화학식 3에서, X_2 는 할로젠기이고, R_2 는 $C_dH_eX'_fY_gZ_h$ 로 표시되는 라디칼이며, d 는 1 내지 15의 정수이고, f 는 0 내지 31의 정수이며, g 는 0 내지 5의 정수이고, h 는 0 내지 5의 정수이며, e 는 R_2 의 산화수를 만족하게 하는 값이고, X' 는 할로젠 라디칼이며, Y 및 Z 는 각각 독립적으로 P, O, Si, N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.

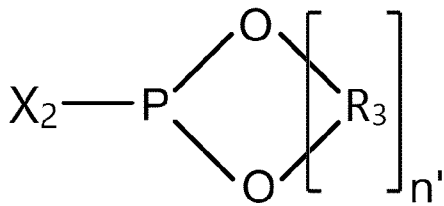
[24] 상기 R_2 의 산화수는 +1일 수 있고, 이는 R_2 에 포함된 모든 원자의 산화수를 합한 값일 수 있다. 예를 들어, R_2 가 C_2H_6Si 인 경우 e 는 R_2 의 산화수인 +1을 만족하도록 5가 되어야 한다.

[25] 본 기재에서 라디칼은 공유결합 시 사용되는 하나의 전자를 포함하는 화합물 또는 원자단을 가리키는 것으로, 이는 기(group)로 지칭될 수도 있다.

[26] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 3-1 내지 3-12으로 표시되는 화합물(또, 각각의 화학식에서 X_2 는 각각 독립적임)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[27] [화학식 3-1]

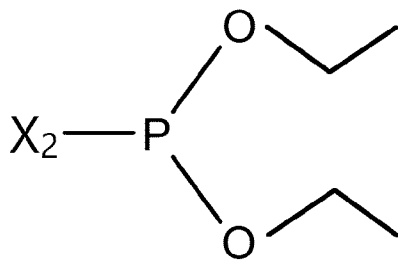
[28]



[29] 상기 화학식 3-1에서, R_3 는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴렌기이고, 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 상기 n' 은 1 내지 5의 정수이다.

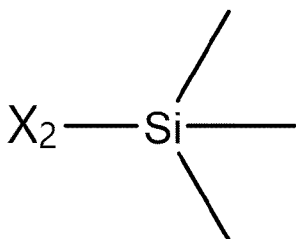
[30] [화학식 3-2]

[31]



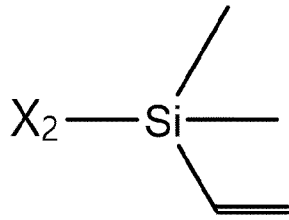
[32] [화학식 3-3]

[33]



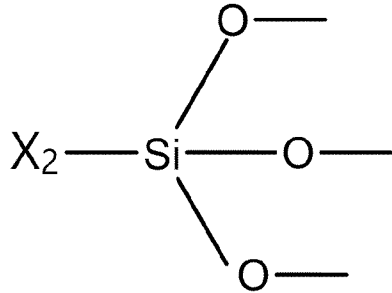
[34] [화학식 3-4]

[35]



[36] [화학식 3-5]

[37]



[38] [화학식 3-6]

[39] $\text{X}_2 - \text{CH}_3$

[40] [화학식 3-7]

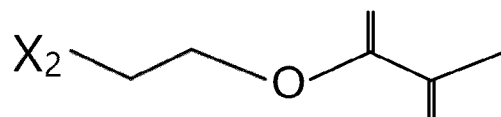
[41] $\text{X}_2 - \text{C} = \text{C}$

[42] [화학식 3-8]

[43] $\text{X}_2 - \text{C} \equiv \text{N}$

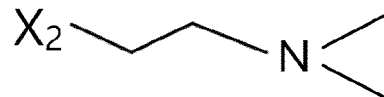
[44] [화학식 3-9]

[45]



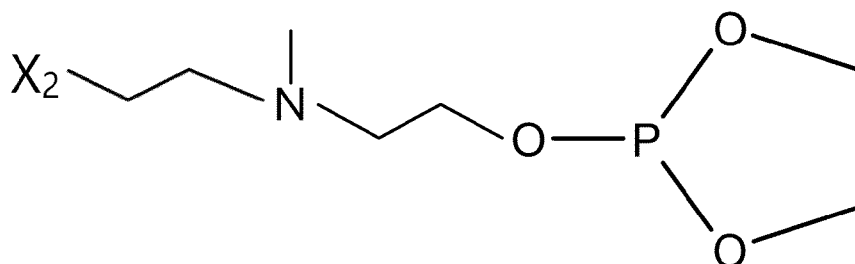
[46] [화학식 3-10]

[47]



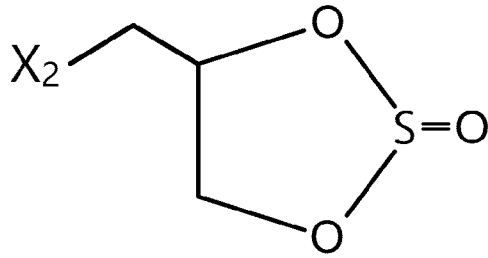
[48] [화학식 3-11]

[49]



[50] [화학식 3-12]

[51]



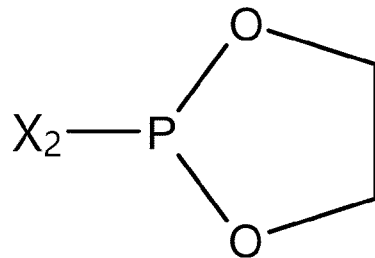
[52]

상기 화학식 3-1로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 3-1a 내지 3-1e로 표시되는 화합물(단, 각각의 화학식에서 X₂는 각각 독립적임)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[53]

[화학식 3-1a]

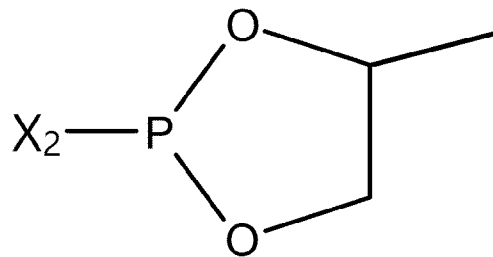
[54]



[55]

[화학식 3-1b]

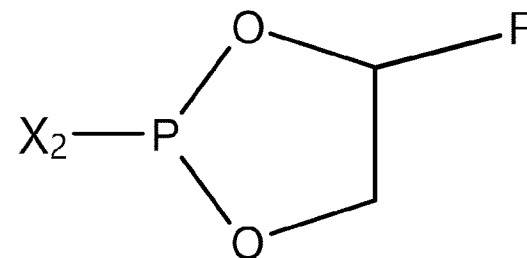
[56]



[57]

[화학식 3-1c]

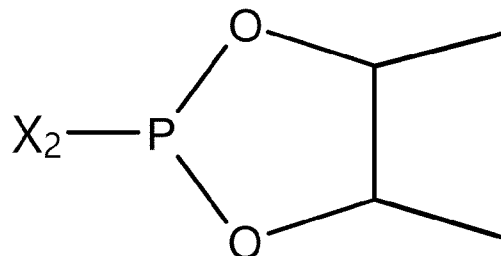
[58]



[59]

[화학식 3-1d]

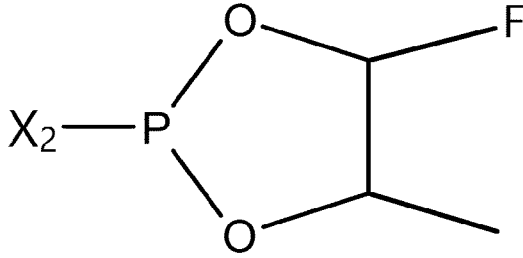
[60]



[61]

[화학식 3-1e]

[62]

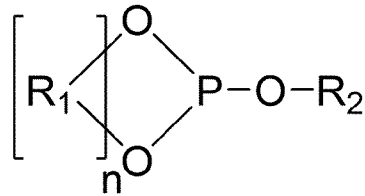


[63] 본 기재의 화학식에서 탄소(C) 및/또는 수소(H)의 기재는 통상의 기술자가 본 발명을 보다 간편하게 이해할 수 있도록 생략하였다.

[64] 상기 반응으로부터 제조되는 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[65] [화학식 4]

[66]



[67] (상기 화학식 4에서, R₁, R₂ 및 n은 각각 상기 화학식 1 및 화학식 3에서 정의된 바와 같다.)

[68] 상기 X₁는 일례로 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 아이오딘(I)일 수 있고, 바람직하게는 염소 또는 브롬일 수 있다.

[69] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 옥소 커플링제의 당량비는 0.2 내지 2.5 : 1일 수 있다.

[70] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 유기 할로젠 화합물의 총합과 상기 옥소 커플링제의 당량비는 0.5 내지 2.2 : 1일 수 있다.

[71] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 유기 할로젠 화합물의 당량비는 0.8 내지 1.2 : 1일 수 있다.

[72] 상기 반응은 아민계 염기 하에 진행될 수 있고, 상기 아민계 염기는 지방족 아민 화합물이며, 구체적인 예로 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디에틸메틸아민, 디이소프로필에틸아민 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[73] 상기 아민계 염기와 옥소 커플링제의 당량비는 0.2 내지 1.5 : 1일 수 있다.

[74] 상기 반응은 -10 내지 30°C 온도 하에 수행될 수 있다.

[75] 상기 반응은 탄소수 1 내지 10의 에터계 용매, 할로알칸계 용매, 할로알켄계 용매, 케톤계 용매, 탄소수 2 내지 10의 아세테이트계 용매 및 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기 용매 하에 수행될 수 있다.

[76] 상기 환형 포스핀 화합물의 제조방법은 i) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 옥소 커플링제를 반응시켜 금속염 또는 수산화물을 형성하는 단계, 및 ii) 상기

금속염 또는 수산화물과 유기 할로젠 화합물을 반응시켜 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [77] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기 할로젠 화합물 및/또는 옥소 커플링제는 각각 상기 유기 용매에 녹인 후에 혼합될 수 있다.
- [78] 상기 반응은 양성자성 화합물-프리(free) 반응일 수 있고, 구체적인 예로 알코올-프리 반응 및/또는 워터-프리 반응일 수 있다.
- [79] 본 기재에서 양성자성 화합물-프리 반응이란, 반응물로 양성자성 화합물을 사용하지 않는 반응을 의미하고, 다만 부산물 또는 부생성물로 양성자성 화합물이 생성되는 것은 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [80] 본 발명에 따른 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법은, 종래 대비 저가의 화합물을 사용하여 합성 가능하고 반응 원료의 보관 안정성이 우수하여 경제적이고, 반응 제어가 용이하며, 또한 부산물의 발생이 적어 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 산업적 규모로의 적용이 용이하고, 합성 경로의 확장성 또는 대체성이 우수한 효과가 있다.

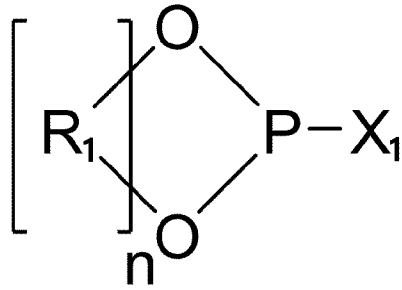
도면의 간단한 설명

- [81] 도 1은 본 발명의 실시예 2에서 제조된 생성물의 ¹H NMR 스펙트럼이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [82] 이하 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [83]
- [84] 본 발명자들은 고순도의 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물을 보다 안정적이고 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 연구하던 중, 소정의 반응 조건 및 반응 경로를 이용하여 반응시키는 경우, 상기의 목적을 모두 달성할 수 있는 것을 확인하고, 이를 토대로 더욱 연구에 매진하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [85]
- [86] 본 발명의 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 제조방법은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 옥소 커플링제 하에 유기 할로젠 화합물과 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 옥소 커플링제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하며, 이 경우 종래 대비 저가의 화합물을 사용 가능하고 반응 원료의 보관 안정성이 우수하여 경제적이고, 또한 반응 제어가 용이하며 부산물의 발생이 적어 생산성 및 수율을 향상시킬 수 있으며, 산업적 규모로의 적용이 용이하고, 합성 경로의 확장성 또는 대체성이 우수한 이점이 있다.
- [87] [화학식 1]

[88]



[89] 상기 화학식 1에서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이고, X₁은 할로젠 원소이다.

[90] 본 기재에서 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기는 한 개(1가) 또는 두개(2가)의 다른 원자 또는 원자단과의 결합선을 가지고 안에 이중 결합 또는 삼중 결합을 포함하는 탄화수소 원자단을 의미할 수 있다.

[91] [화학식 2]



[93] 상기 화학식 2에서 M은 1가 또는 2가의 금속이고, a는 1 또는 2이고, b는 0 또는 1이다.

[94]

[95] 상기 화학식 1에서 R₁은 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 치환 또는 비치환된 알킬렌기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 7, 보다 더 바람직하게는 2 내지 6일 수 있다. 상기 치환 또는 비치환된 아릴렌기의 탄소수는 바람직하게는 6 내지 20, 보다 바람직하게는 탄소수 6 내지 10일 수 있다.

[96] 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 바람직하게는 할로젠기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 보다 바람직하게는 할로젠기, 히드록시기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 치환기의 할로젠기는 바람직하게는 불소 및 염소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 불소일 수 있다. 상기 치환기가 일레로 탄소를 포함하는 경우, 상기 치환기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3일 수 있다.

[97] 상기 n은 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고, 보다 바람직하게는 1 내지 3, 보다 더 바람직하게는 2 또는 3일 수 있다.

[98] 상기 X₁은 할로젠 원소(라디칼 또는 기로 표기 가능함)로, 일레로 불소(F),

염소(Cl), 브롬(Br) 또는 아이오딘(I)일 수 있고, 바람직하게는 염소 또는 브롬일 수 있고, 보다 바람직하게는 염소일 수 있다.

[99] 상기 화학식 1으로 표시되는 화합물은 구체적인 일례로 R_1 은 탄소수 2 내지 6의 비치환 알킬렌기이거나 또는 치환기로 메틸기, 에틸기, 불화 메틸기, 염화 메틸기, 알킬아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 알킬렌기이고, n 은 2 또는 3인 화합물일 수 있다.

[100] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 보다 구체적인 일례로 2-클로로-1,3,2-디옥사포스폴란(2-Chloro-1,3,2-dioxaphospholane; CP)일 수 있다.

[101]

[102] 상기 화학식 2에서, M 은 1가 또는 2가의 금속으로, 상기 1가의 금속은 알칼리 금속을 의미하며, 구체적으로는 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb) 또는 세슘(Cs)일 수 있다. 상기 2가의 금속은 알칼리 토금속을 의미하며, 구체적으로는 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr) 또는 바륨(Ba)일 수 있다.

[103] 상기 M 은 바람직하게는 알칼리 금속일 수 있고, 보다 바람직하게는 리튬, 나트륨 또는 칼륨일 수 있고, 보다 더욱 바람직하게는 나트륨일 수 있다.

[104] 상기 a 는 일례로 1 또는 2이고, 바람직하게는 1일 수 있다.

[105] 상기 b 는 일례로 0 또는 1이고, 바람직하게는 1일 수 있다.

[106] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 바람직한 일례로, M 은 리튬, 나트륨, 또는 칼륨이고, a 및 b 는 각각 1인 화합물일 수 있고, 보다 바람직하게는 탄산수소나트륨($NaHCO_3$)일 수 있으며, 이 경우 정량 제어가 용이하여 반응 효율, 순도 및 수율을 향상시킬 수 있고, 저렴한 반응 원료를 사용하여 경제적으로 유리하며, 그럼에도 반응 후 생성물의 안정성이 향상되는 효과가 있다.

[107]

[108] 상기 유기 할로젠 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[109] [화학식 3]

[110] X_2-R_2

[111] 상기 화학식 3에서, 상기 X_2 는 할로젠기로, 일례로 상기 X_1 과 동일한 범위 내에서 선택될 수 있고, 바람직하게는 염소 또는 브롬일 수 있고, 보다 바람직하게는 염소일 수 있다.

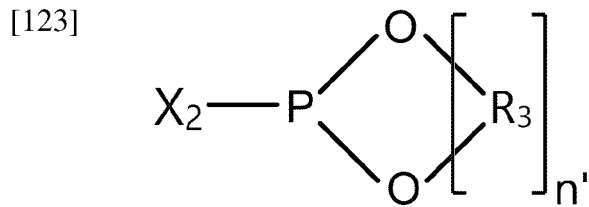
[112] 상기 X_2 는 바람직한 일례로 상기 X_1 과 동일한 원소일 수 있다.

[113] 상기 R_2 는 $C_dH_eX_fY_gZ_h$ 로 표시되는 라디칼이고, d 는 1 내지 15의 정수로 바람직하게는 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 8의 정수이고, f 는 0 내지 31의 정수로 바람직하게는 0 내지 30, 보다 바람직하게는 0 내지 10, 더욱 바람직하게는 0 내지 3, 보다 더욱 바람직하게는 0 내지 1이고, g 는 0 내지 5의 정수로 바람직하게는 0 내지 2, 보다 바람직하게는 0 또는 1이고, h 는 0 내지 5의

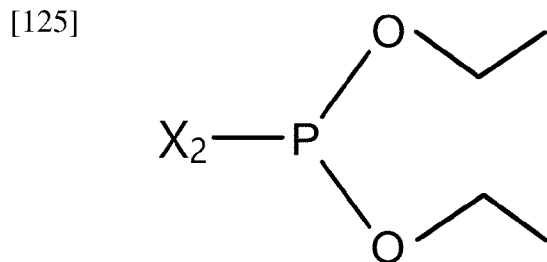
정수로 바람직하게는 0 내지 4, 보다 바람직하게는 0 내지 3이다. b는 R₂의 산화수를 만족하게 하는 값으로, 상기 R₂의 산화수는 +1일 수 있고, 이는 R₂에 포함된 모든 원자의 산화수를 합한 값일 수 있으며, 예를 들어 R₂가 C₂H₆Si인 경우 즉, d는 1이고, f 및 h는 각각 0이고, Y는 Si이고, g는 1인 경우, e는 R₂의 산화수인 +1을 만족하도록 5가 되어야 한다.

- [114] 상기 X'는 할로젠 원소로 바람직하게는 불소 또는 염소일 수 있고, 보다 바람직하게는 불소일 수 있다.
- [115] 상기 Y 및 Z는 각각 독립적으로 P, O, Si, N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 Y는 바람직하게는 P 또는 Si일 수 있고, 상기 Z는 바람직하게는 O, N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [116] 상기 화학식 3에서, 상기 X₂와 직접 결합되는 원소는 일례로 C 또는 Y일 수 있고, 구체적인 일례로 C, P, O, Si, N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 바람직하게는 C, P 또는 Si 일 수 있다.
- [117] 상기 R₂는 일례로 선형, 분지형 또는 고리형 구조일 수 있고, 일례로 이중결합 또는 삼중결합의 불포화 탄화수소기를 포함할 수 있다.
- [118] 상기 g 및 h의 합은 일례로 1 내지 8, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 1 내지 4일 수 있다.
- [119] 상기 R₂는 일례로 상기 R₁과 같을 수 있다.
- [120]
- [121] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 3-1 내지 3-12로 표시되는 화합물(단, 각각의 화학식에서 X₂는 각각 독립적임)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[122] [화학식 3-1]

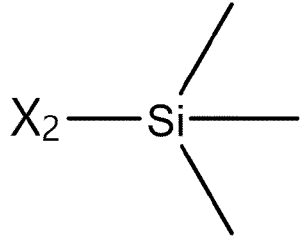


[124] [화학식 3-2]



[126] [화학식 3-3]

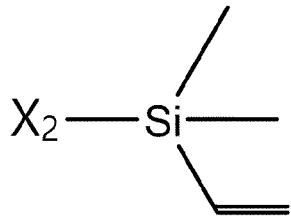
[127]



[128]

[화학식 3-4]

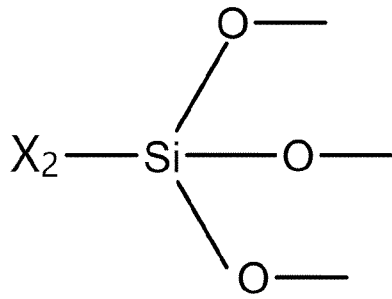
[129]



[130]

[화학식 3-5]

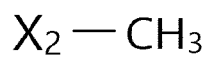
[131]



[132]

[화학식 3-6]

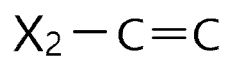
[133]



[134]

[화학식 3-7]

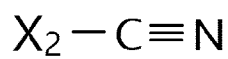
[135]



[136]

[화학식 3-8]

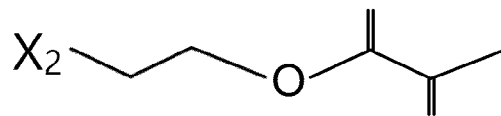
[137]



[138]

[화학식 3-9]

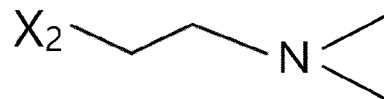
[139]



[140]

[화학식 3-10]

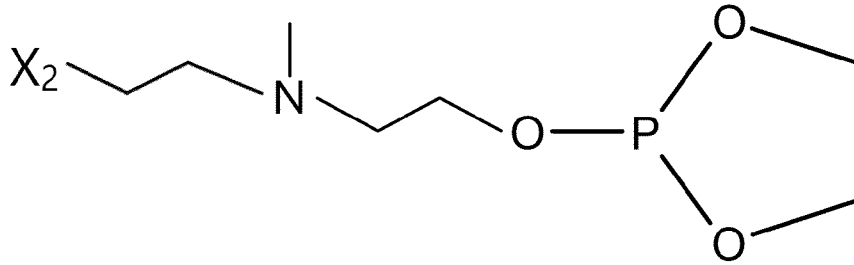
[141]



[142]

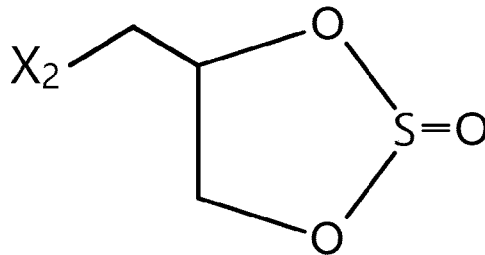
[화학식 3-11]

[143]



[144] [화학식 3-12]

[145]



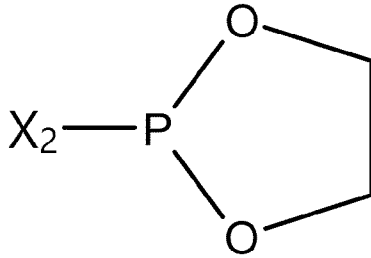
[146] 상기 화학식 3-1에서, R_3 는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴렌기이고, 상기 R_3 는 바람직한 일례로 탄소수 1 내지 7, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 6, 보다 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 4의 치환 또는 비치환된 알킬렌기일 수 있다. 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 바람직하게는 할로젠기, 아민기, 옥사이드기, 설파이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 보다 바람직하게는 할로젠기, 히드록시기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 치환기의 할로젠기는 바람직하게는 불소 및 염소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 바람직하게는 불소일 수 있다. 상기 치환기가 일례로 탄소를 포함하는 경우, 상기 치환기의 탄소수는 바람직하게는 1 내지 5, 바람직하게는 1 내지 3일 수 있다. 상기 n' 은 바람직하게는 1 내지 5의 정수일 수 있고, 보다 바람직하게는 1 내지 3, 보다 더욱 바람직하게는 2 또는 3일 수 있다.

[147]

[148] 상기 화학식 3-1로 표시되는 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 3-1a 내지 3-1e로 표시되는 화합물(단, 각각의 화학식에서 X_2 는 각각 독립적임)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[149] [화학식 3-1a]

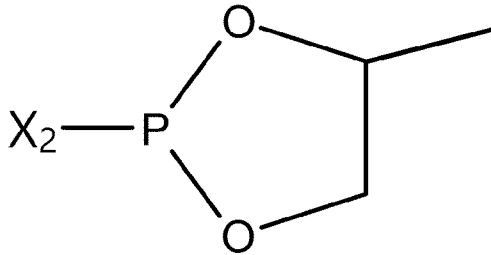
[150]



[151]

[화학식 3-1b]

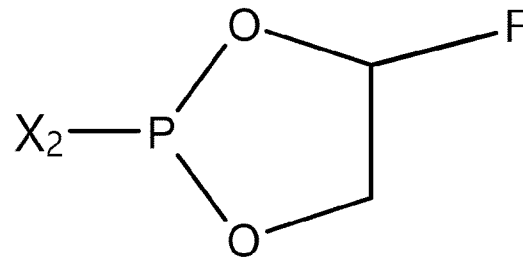
[152]



[153]

[화학식 3-1c]

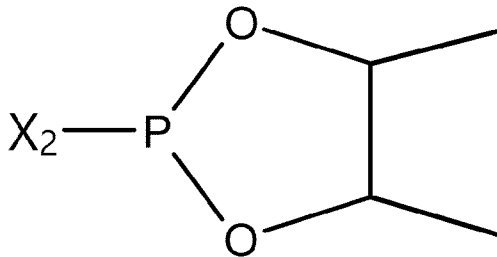
[154]



[155]

[화학식 3-1d]

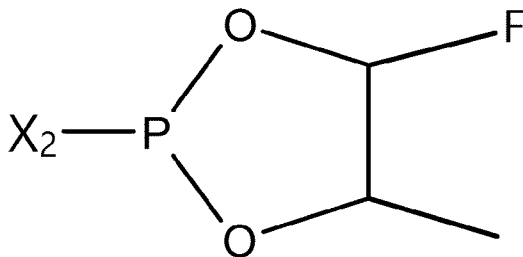
[156]



[157]

[화학식 3-1e]

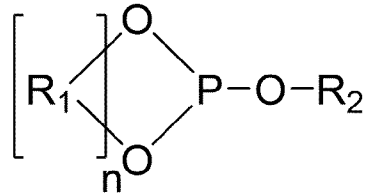
[158]



[159] 상기 반응으로부터 제조되는 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

[160] [화학식 4]

[161]



[162] 상기 화학식 4에서, R₁ 및 n은 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R₂는 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

[163] 상기 R₂는 일례로 R₁과 동일할 수 있고, 이 경우 상기 유기 할로젠 화합물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 동일한 화합물이며, 또한 이 경우 대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 얻을 수 있다.

[164] 상기 화학식 4로 표시되는 환형 포스핀 화합물은 구체적인 일례로 2,2'-옥시비스(1,3,2-디옥사포스폴란), 2,2'-옥시비스(1,3,2-디옥사포스피란) 및 2-[(트리메틸실릴)옥시]-1,3,2-디옥사포스폴란으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[165]

[166] 본 기재에서, 환형 포스핀 화합물은 본 발명의 정의를 따르는 한 환형 포스파이트 화합물, 환형 피로포스파이트 화합물 등으로 달리 지칭될 수 있다.

[167]

[168] 상기 반응은 바람직하게는 아민계 염기 하에 진행될 수 있고, 상기 아민계 염기는 바람직하게는 지방족 아민일 수 있다. 상기 지방족 아민은 바람직하게는 트리에틸아민, 트리부틸아민, 디에틸아민, 디부틸아민, 디에틸메틸아민, 디이소프로필에틸아민 및 디메틸아세트아마이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 보다 더욱 바람직하게는 트리에틸아민일 수 있으며, 이 경우 상기 반응 과정에서 생성되는 X₁H, X₂H와 같은 부산물로 인해 수율이 저하되는 문제를 방지하고 반응 제어가 보다 용이하며, 경제적인 이점이 있다.

[169]

[170] 구체적인 일례로, 본 발명의 대칭 또는 비대칭 환형 포스핀 화합물의 제조방법은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 유기 할로젠 화합물을, 상기 화학식 2로 표시되는 옥소 커플링제 하에 반응시켜 상기 화학식 4로 표시되는 환형 포스핀 화합물을 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

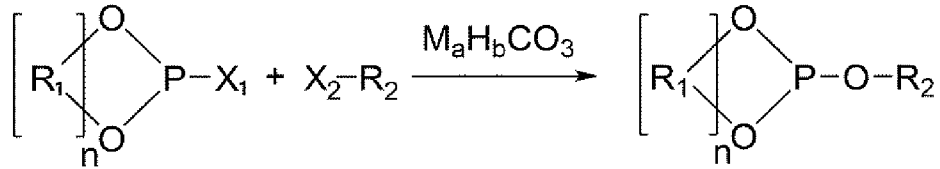
[171]

[172] 이하에서, 상기 반응을 메커니즘에 입각하여 보다 구체적으로 설명한다.

[173] 상기 반응은 일례로 하기 반응식 1로 표시되는 반응 경로를 통해 진행될 수 있다.

[174] [반응식 1]

[175]



[176]

상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 화합물은 상기 옥소 커플링제 하에 반응함으로써 커플링 결합되어 상기 화학식 4로 표시되는 환형 포스핀 화합물을 형성할 수 있다.

[177]

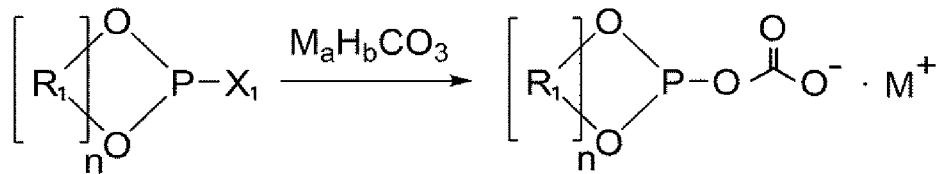
[178]

상기 반응은 보다 구체적으로 하기 반응식 1a 단계 및 반응식 1b 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 반응식 1a 단계 및 반응식 1b 단계는 동시에 또는 순차적으로 진행될 수 있다.

[179]

[반응식 1a]

[180]

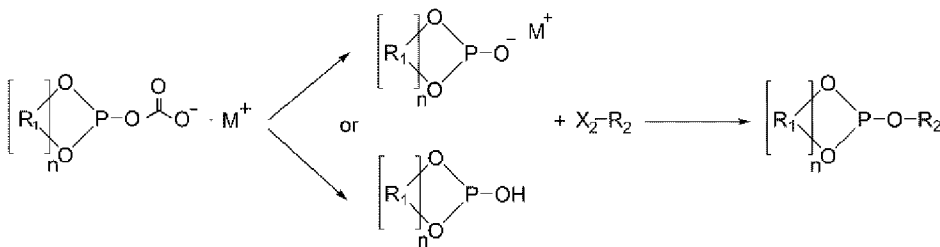


[181]

[182]

[반응식 1b]

[183]



[184]

[185]

상기 반응은 구체적으로 반응 개시 후 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 X₁이 상기 옥소 커플링제와 반응하여, 유기 탄산염이 생성된다.

[186]

상기 유기 탄산염은 불안정한 결합력으로 인해 이의 -O·C(O)O-로부터 CO₂가 분리되어 빠져나면서 금속염 또는 수산화물 형태로 전환되고, 상기 금속염 또는 수산화물은 상기 화학식 3으로 표시되는 유기 할로젠 화합물과 커플링 반응하여 (R₁)_n-(OPO)-O-R₂ 구조, 즉 상기 화학식 4로 표시되는 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물(상기 반응식 1b의 생성물)을 생성한다.

[187]

[188]

상기 반응식 1a의 단계에서, 일례로 염산과 같은 부산물이 형성될 수 있으나, 상기 옥소 커플링제와 반응하여 석출되므로 이는 증발 공정이나 필터링 공정으로 용이하게 제거가 가능하다.

[189]

더욱이, 상기 아민계 염기 하에 반응시키는 경우 상기 염산과 같은 부산물은 상기 아민계 염기 화합물과 반응하여 석출되므로, 증발 공정이나 필터링

공정으로 용이하게 제거될 수 있고, 특히 종래 기술에서 염산에 의해 pH 조절이 어려워지고 부반응이 일어나는 문제를 제거하여 수율 및 순도를 크게 향상시키는 이점이 있다.

[190]

[191] 상기 반응은 일례로 유기 용매 하에 수행될 수 있다. 상기 유기 용매는 탄소수 1 내지 10의 에터계 용매, 할로알칸계 용매, 할로알켄계 용매, 케톤계 용매, 탄소수 2 내지 10의 아세테이트계 용매 및 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기 용매 하에 수행될 수 있고, 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 에터계 용매, 할로알칸계 용매, 할로알켄계 용매 및 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상, 보다 바람직하게는 탄소수 1 내지 6의 에터계 용매 및 할로알칸계 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[192] 상기 에터계 용매는 바람직하게는 디메틸 에터, 디에틸 에터, 디부틸 에터, 디메틸 에터, 에틸메틸 에터, 메틸 t-부틸 에터, 1,2-디메톡시에탄, 에틸렌 글리콜 디에틸 에터, 테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산 및 사이클로펜틸메틸에터로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있고, 보다 바람직하게는 디메틸 에터, 디에틸 에터, 디부틸 에터, 디메틸 에터 및 에틸메틸 에터로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있으며, 보다 바람직하게는 디메틸 에터 또는 디에틸 에터일 수 있다. 이 경우, 반응물에 대한 용해성이 우수하여 반응이 안정적으로 진행될 수 있고, 특히 대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 합성하는 경우 커플링 반응이 안정적으로 진행되는 이점이 있다.

[193] 상기 할로알칸계 용매는 일례로 탄소수 1 내지 5의 할로알칸계 용매일 수 있고, 바람직하게는 디클로로메탄, 트리클로로메탄, 테트라클로로메탄일 수 있고, 보다 바람직하게는 디클로로메탄일 수 있으며, 이 경우 반응물에 대한 용해성이 우수하여 커플링 반응이 안정적으로 진행될 수 있고, 특히 비대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 합성하는 경우 커플링 반응이 안정적으로 진행되는 이점이 있다.

[194] 상기 할로알켄계 용매는 일례로 탄소수 1 내지 5의 알케닐기를 포함하는 할로알켄계 용매일 수 있고, 구체적인 일례로 트리클로로에틸렌일 수 있다.

[195] 상기 케톤계 용매는 일례로 탄소수 1 내지 5의 알킬기를 포함하는 케톤계 용매일 수 있고, 구체적인 일례로 아세톤 및 메틸에틸케톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[196] 상기 아세테이트계 용매는 일례로 탄소수 2 내지 5의 알킬기를 포함하는 아세테이트계 용매일 수 있고, 구체적인 일례로 에틸 아세테이트일 수 있다.

[197] 상기 방향족 탄화수소 용매는 일례로 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소일 수 있고, 구체적인 일례로 벤젠 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[198]

- [199] 상기 반응에 관한 반응 온도; 반응물, 아민계 염기 및 유기 용매 등의 당량비; 등의 반응 조건은 상기 유기 할로젠 화합물이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 동일한 화합물인 경우 및 동일하지 않은 경우로 나누어 설명할 수 있다.
- [200]
- [201] 먼저, 상기 유기 할로젠 화합물이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 동일한 화합물인 경우, 상기 반응 개시 후 대략 50% 정도의 소정의 유기 탄산염이 형성(상기 반응식 1a 참조)되고, 이렇게 형성된 유기 탄산염이 금속염 또는 수산화물로 전환된 후, 다시 미반응의 화학식 1로 표시되는 화합물과 커플링 반응하여 상기 화학식 4로 표시되는 화합물을 형성(상기 화학식 1b 참조)한다. 따라서, 이 경우 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 유기 할로젠 화합물은 개별적으로 투입되지 않고, 상기 옥소 커플링제 하에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물만을 투입하고 반응 조건만을 조절하여 대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 제조할 수 있다.
- [202] 이때, 반응 온도는 일례로 상기 유기 탄산염이 형성되는 단계 및 화학식 4로 표시되는 화합물이 형성되는 단계에서 서로 상이하게 조절될 수 있다. 구체적인 일례로, 상기 유기 탄산염이 형성되는 단계는, 상기 옥소 커플링제 및 아민계 염기를 각각 반응 구역으로 도입하고 상기 반응 구역의 온도를 -10 내지 5°C, 보다 바람직하게는 -5 내지 5°C로 조절할 수 있다. 상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 형성되는 단계는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 상기 반응 구역으로 도입하고 온도를 -10 내지 5°C, 보다 바람직하게는 -5 내지 5°C로 10분 내지 7시간 동안, 바람직하게는 30분 내지 5시간 동안 유지하는 단계(상기 유기 탄산염이 형성되는 단계)를 수행한 다음, 상기 반응 구역의 온도를 20 내지 35°C, 바람직하게는 20 내지 26°C로 승온한 후 30분 내지 24시간, 바람직하게는 1 내지 10시간 동안 온도를 유지하며 반응을 진행하는 단계(상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 형성되는 단계)를 포함하여 수행될 수 있다.
- [203] 이 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 옥소 커플링제의 당량비는 일례로 1.5 내지 2.5 : 1일 수 있고, 바람직하게는 1.8 내지 2.3 : 1, 보다 바람직하게는 1.9 내지 2.2 : 1일 수 있으며, 이 범위 내에서 부반응물 형성을 억제하고 수율 및 수도를 향상시키는 이점이 있다.
- [204] 이 경우, 상기 아민계 염기와 옥소 커플링제의 당량비는 일례로 0.8 내지 1.5 : 1, 바람직하게는 0.8 내지 1.3 : 1, 보다 바람직하게는 1.9 내지 1.2 : 1일 수 있으며, 이 범위 내에서 부반응물 형성을 억제하고 수율 및 수도를 향상시키는 이점이 있다.
- [205] 이 경우, 상기 유기 용매와 옥소 커플링제의 몰비는 일례로 25 내지 35, 바람직하게는 28 내지 34, 보다 바람직하게는 28 내지 32이고, 이 범위 내에서 반응이 원활하게 진행되어 수율 및 순도를 크게 향상시키는 이점이 있다.
- [206] 이 경우, 상기 유기 용매는 바람직하게는 에터계 용매일 수 있고, 이 경우 수율 및 순도가 보다 높아지는 이점이 있다.

[207]

[208] 상기 유기 할로젠 화합물이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상이한 화합물인 경우, 상기 반응은 구체적인 일례로 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 옥소 커플링제를 각각 반응 구역으로 도입하고 반응을 개시한 후, 상기 유기 할로젠 화합물을 상기 반응 구역으로 도입하여 수행될 수 있고, 이 경우 비대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 제조할 수 있다.

[209] 이때, 반응 온도는 일례로 -10 내지 30°C일 수 있고, 바람직하게는 -10 내지 5°C, 보다 바람직하게는 -5 내지 5°C일 수 있으며, 이 범위 내에서 부반응을 억제하고 반응 제어가 용이한 이점이 있다.

[210] 상기 비대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 형성하는 반응은 구체적인 일례로, 상기 옥소 커플링제 및 아민계 염기를 각각 반응 구역으로 도입하는 단계, 상기 반응 구역의 온도를 -10 내지 5°C, 보다 바람직하게는 -5 내지 5°C로 조절하는 단계, 및 상기 화학식 1으로 표시되는 화합물을 상기 반응 구역으로 도입하고 10분 내지 5시간 동안, 바람직하게는 30분 내지 3시간 동안 온도를 -10 내지 5°C 내로 유지하며 반응을 개시하는 단계, 상기 반응 구역으로 상기 유기 할로젠 화합물을 도입하고 10분 내지 3시간 동안, 바람직하게는 10분 내지 2시간 동안 온도를 -10 내지 5°C, 보다 바람직하게는 -5 내지 5°C 내로 유지하며 반응을 진행하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다. 이 경우 반응 조절이 보다 용이하고 부반응을 억제하여 비대칭 구조의 환형 포스핀 화합물을 보다 높은 수율 및 순도로 제조하는 이점이 있다.

[211] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 옥소 커플링제의 당량비는 일례로 0.2 내지 1.5 : 1일 수 있고, 바람직하게는 0.2 내지 1 : 1, 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.8 : 1일 수 있으며, 이 범위 내에서 부반응물 형성을 억제하고 수율 및 순도를 크게 향상시키는 이점이 있다.

[212] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 유기 할로젠 화합물의 당량비는 일례로 0.8 내지 1.2 : 1, 바람직하게는 0.9 내지 1.2 : 1, 보다 바람직하게는 0.9 내지 1.1 : 1일 수 있고, 바람직한 일 실시예로 1 : 1일 수 있으며, 이 범위 내에서 부반응물 형성을 억제하고 수율 및 순도를 향상시키는 이점이 있다.

[213] 이 경우, 상기 아민계 염기 대 옥소 커플링제의 당량비는 일례로 0.8 내지 1.2 : 1, 바람직하게는 0.9 내지 1.2 : 1, 보다 바람직하게는 0.9 내지 1.1 : 1일 수 있고, 바람직한 일 실시예로 1 : 1일 수 있으며, 이 범위 내에서 부반응물 형성을 억제하고 수율 및 순도를 향상시키는 이점이 있다.

[214] 이 경우, 상기 유기 용매 대 옥소 커플링제의 몰비는 2 내지 25, 바람직하게는 3 내지 20, 보다 바람직하게는 3 내지 15이고, 이 범위 내에서 부반응물 형성을 억제하고 수율 및 순도를 향상시키는 이점이 있다.

[215]

[216] 종래기술에서 디에틸렌

피로포스파이트[2-(1,3,2-dioxaphospholan-2-yloxy)-1,3,2-dioxaphospholane]와 같은

환형 피로포스파이트 화합물을 합성하기 위하여 주로 2-클로로-1,3,2-디옥사포스포란(2-Chloro-1,3,2-dioxaphospholane)과 같은 할로 포스파이트 화합물의 커플링 반응을 H_2O 와 피리딘 또는 이미다졸 하에 반응시키거나, 또는 트리메틸실란올과 같은 -OH기 함유 화합물과 반응시킨 것과 달리, 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 친핵성(nucleophilic) 치환 반응 유도제, 즉 커플링제로 상기 화학식 2로 표시되는 카보네이트계 화합물을 이용하며, 바람직하게는 아민계 염기 하에 특정 구조의 카보네이트계 화합물을 이용하여 커플링 반응을 유도함으로써 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물을 합성하는 것을 특징으로 한다. 이 경우, 투입되는 반응물들의 정량 제어가 용이하여 부반응을 방지할 수 있고, 물에 의한 중합 반응을 방지할 수 있어 수율 및 순도를 크게 향상시킬 수 있고, 목적 생성물인 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물을 분해할 수 있는 산(acid)을 제거하여 반응 후 수득된 최종 생성물의 안정성도 개선되는 이점이 있다. 또한, 친핵성 치환 반응 유도제로 상기 화학식 3으로 표시되는 카보네이트계 화합물을 이용함으로써 클로로트리메틸실란과 같은 비(非)알코올계 할로알킬실란 화합물을 이용할 수 있으므로, 종래의 실라놀기 함유 화합물을 포함한 알코올계 화합물을 이용하는 경우에 비하여 반응 제어가 더욱 용이하며, 실라놀기 함유 화합물을 이용하는 경우에 비하여 저렴한 반응원료를 이용할 수 있고, 반응원료의 저장 안정성도 우수하여 경제적인 이점이 있다. 더욱이, 종래 대비 반응 경로의 확장이 용이하여 다양한 합성 경로 디자인이 가능한 이점이 있다.

- [217] 이러한 관점에서, 상기 반응은 양성자성 화합물-프리 반응, 바람직하게는 알코올-프리 반응 즉, 실라놀기 함유 화합물을 포함한 알코올계 화합물을 사용하지 않는 반응일 수 있다.
- [218]
- [219] 상기 반응은 일례로 반응을 안정적으로 진행시키기 위하여 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있고, 상기 불활성 분위기는 바람직하게는 질소 가스, 아르곤 가스, 및 헬륨 가스로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 불활성 가스를 이용할 수 있고, 보다 바람직하게는 경제적인 질소 가스를 이용할 수 있다.
- [220] 상기 불활성 분위기는 일례로 반응기 내부의 공기 전체의 60 부피% 이상, 바람직하게는 70 부피% 이상, 보다 바람직하게는 80 부피% 이상을 상기 불활성 가스로 채우는 것을 의미할 수 있다.
- [221]
- [222] 바람직한 일례로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물, 유기 할로젠 화합물, 상기 옥소 커플링제는 각각 상기 유기 용매에 용해된 상태로 반응 구역에 도입될 수 있고, 이 경우 반응 효율을 보다 향상시킬 수 있다.
- [223]
- [224] 상기 반응 과정에서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 친핵성 치환 반응 유도제, 즉 커플링제로 상기 화학식 2로 표시되는 카보네이트계 화합물을

이용함으로써 CO₂가 발생할 수 있고, 이는 반응 과정 또는 반응 종료 후 기체 형태로 대기중으로 확산되어 자연스럽게 제거될 수 있으므로 별도의 CO₂ 제거 공정이 필요하지 않은 이점이 있다.

[225]

[226] 본 기재의 환형 포스핀 화합물의 제조방법은 일례로 환형 포스핀 화합물의 수율이 70% 이상, 75 내지 99%, 또는 80 내지 98%일 수 있다.

[227] 본 기재의 환형 포스핀 화합물의 제조방법에 따라 제조된 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물의 순도는 일례로 90% 이상, 90 내지 99.5%, 또는 95 내지 99%일 수 있다.

[228]

[229] 상기 환형 포스핀 화합물의 제조방법은 일례로 상기 반응 종료 후, 정제하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 정제는 일례로 여과 공정, 증발 공정, 재결정 공정 및 세척 공정으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[230] 상기 여과, 증발, 재결정 및 세척은 본 발명이 속한 기술 분야에서 통상적으로 실시되는 방법에 따라 실시될 수 있다.

[231] 상기 여과는 일례로 상기 반응 종료 후 반응 결과물을 필터링하는 것으로, 고형 부산물 등을 제거할 수 있다.

[232] 상기 증발은 일례로 상기 여과 후 고형 부산물 등이 제거된 여액을 감압 증류하는 것으로, 용매 및 휘발성 물질 등을 제거할 수 있다. 이때, 상기 감압 증류는 일례로 25 내지 250°C, 바람직하게는 30 내지 200°C, 보다 바람직하게는 50 내지 95°C, 보다 더욱 바람직하게는 70 내지 90°C 온도 하에 수행할 수 있고, 일례로 0.001 내지 760 Torr, 바람직하게는 0.01 내지 700 Torr, 보다 바람직하게는 0.01 내지 500 Torr, 보다 더욱 바람직하게는 0.1 내지 100 Torr 압력 하에 수행할 수 있다.

[233] 상기 재결정은 필요에 따라 선택 가능한 공정으로, 상기 증발 후 얻은 고형 정제물을 물, 에탄올, 이소프로필알코올, 에틸아세테이트, 헥산, 디클로로메탄, 클로로포름, 디에틸에터, THF, 톨루엔 및 크실렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매로 녹인 다음 재결정시키는 것으로, 이 경우 고순도의 환형 포스핀 화합물을 수득하는 이점이 있다.

[234]

[235] 본 발명은 또한 상기 환형 포스핀 화합물의 제조방법에 따라 제조된 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물을 포함하는 전지용 전해액 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다.

[236] 상기 전해액은 비수계 리튬 이차전지의 전해액으로서, 상기 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물을 전해액 첨가제로써 포함하며, 소정의 유기 용매 및 리튬염을 포함한다. 본 기재의 환형 포스핀 화합물의 제조방법에 따라 제조된 환형 포스핀 화합물은 상기와 같이 순도가 높은 바, 이와 같이 이차 전지의 전해액 첨가제로 첨가하는 경우, 전지의 사이클 특성 개선 효과가 뛰어난 이점을

가진다.

- [237] 상기 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물은 바람직하게는 상기 전해액 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3 중량%로 포함될 수 있으며, 이 범위 내에서 전지의 사이클 특성이 보다 뛰어난 이점이 있다.
- [238]
- [239] 상기 유기 용매는 본 발명이 속한 기술분야에서 전지 전해액으로 통상적으로 사용되는 유기 용매인 경우 특별히 제한되지 않으나, 일례로 카보네이트계 유기 용매일 수 있으며, 구체적으로는 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디메틸 카보네이트(DMC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디프로필 카보네이트(DPC), 부틸렌 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 유기 용매일 수 있다.
- [240] 상기 유기 용매는 일례로 1종 또는 2종 이상의 혼합 용매일 수 있으며, 바람직하게는 전지의 충방전 성능을 높일 수 있도록 높은 이온전도도를 갖는 고유전율의 유기 용매 및 용매의 점도가 전지에 적용하기에 적절한 점도를 갖도록 조절할 수 있는 저점도 유기 용매를 혼합한 것일 수 있다.
- [241] 상기 고유전율의 유기 용매로는 일례로 EC 및/또는 PC 등을 사용할 수 있고, 상기 저점도 유기 용매로는 일례로 EMC, DMC 및 DEC 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 상기 고유전율 및 저점도 유기 용매는 2:8 내지 8:2의 부피부로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로 상기 유기 용매는 EC 또는 PC와, EMC 및 DEC의 3원 혼합 용매일 수 있으며, 이때 EC 또는 PC : EMC : DEC의 비율은 3 : 3 내지 5 : 2 내지 4 일 수 있다.
- [242] 상기 유기 용매는 수분을 포함하는 경우, 전해액 중 리튬 이온이 가수분해될 수 있으므로, 유기 용매 중 수분은 150 ppm 이하, 바람직하게는 100 ppm 이하로 통제되는 것이 바람직하다.
- [243] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [244] 상기 리튬염을 전해액에 용해시키면, 상기 리튬염은 리튬 이차 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 기능하고, 양극과 음극 간의 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬염은 상기 전해액 중 대략 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.6mol% 미만인 경우 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2mol%를 초과하는 경우 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 낮아질 수 있다. 이와 같은 전해질의 전도도 및 리튬 이온의 이동성을 고려하면, 상기 리튬염은 상기

- 전해액 내에서 바람직하게는 0.7mol% 내지 1.6 mol%, 더욱 바람직하게는 0.8mol% 내지 1.5mol%로 포함될 수 있다.
- [245] 본 발명의 전지용 전해액은 일례로 상기 전해염 제조방법을 통해 제조된 전해염 외에도, 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 일반적으로 전해액에 사용될 수 있는 첨가제(이하, 기타 첨가제라 함)를 더 포함할 수 있다.
- [246] 상기 기타 첨가제 성분으로서 일례로 금속 포스페이트계 화합물을 포함할 수 있다.
- [247] 상기 금속 포스페이트계 화합물은 일례로 리튬 디플루오로(비스옥살라토) 포스페이트(LiDFOP), 리튬 테트라플루오로 옥살라토 포스페이트(LiTFOP), 리튬 디플루오로포스페이트 및 리튬 트리옥살라토 포스페이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.
- [248] 상기 금속 포스페이트계 화합물은 리튬이차전지, 리튬 이온 캐패시터 등의 성능 향상을 위해 첨가되는 성분으로, 전해액에 0.3 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.7 내지 1.2 중량%로 포함될 수 있다. 상기 금속 포스페이트계 화합물의 함량이 상기의 범위를 만족할 때 전지의 저온 특성 및 사이클 특성의 개선 효과 측면에서 바람직하다.
- [249] 본 발명은 또 다른 일례로, 상기 전해액을 포함하는 이차전지를 제공할 수 있으며, 상기 이차전지는 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막, 및 상기 전지용 전해액을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [250] 상기 양극은 일례로 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 알루미늄 호일 등의 양극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [251] 상기 양극 활물질은 일례로 리튬 이차전지에 사용되는 통상의 NCM(리튬 니켈 망간 코발트 산화물, LiNiMnCoO_2) 양극 활물질을 사용할 수 있고, 구체적으로는 화학식 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ (여기서 $0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$ 이다) 형태의 리튬 복합금속 산화물일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [252] 상기 리튬 복합금속 산화물의 화학식 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Mn}_y]\text{O}_2$ 의 변수 x , y 는 일례로 독립적으로 $0.0001 < x < 0.5$, $0.0001 < y < 0.5$, 또는 $0.001 < x < 0.3$, $0.001 < y < 0.3$ 일 수 있다.
- [253] 상기 양극 활물질은 다른 예로 리튬의 가역적인 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(de intercalation)이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [254] 상기 화합물 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_2$ (단, $0 < x < 1$), 및 $\text{LiM}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M1 및 M2는 각각 독립적으로 Al, Sr, Mg 및 La로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하다.

- [255] 상기 음극은 일례로 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [256] 상기 음극 활물질로는 일례로 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다.
- [257] 상기 음극 활물질의 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료일 수 있다. 또한, 상기 탄소질 재료 이외에, 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물, 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물도 음극 활물질로 사용할 수 있고, 일례로 그래파이트(graphite)일 수 있다.
- [258] 상기 리튬과 합금화가 가능한 금속으로는, 일례로 Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 중 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다.
- [259] 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막을 사용할 수도 있다. 상기 음극 활물질로는 안정성이 높다는 면에서 결정질 탄소, 비결정질 탄소, 탄소 복합체, 리튬 금속 및 리튬을 포함하는 합금으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [260]
- [261] 본 발명의 이차전지는, 본 발명의 대칭 또는 비대칭의 환형 포스핀 화합물을 포함하는 전해액 첨가제를 채용함으로써, 전지 사이클 특성, 전지 충전 저항, 출력 특성, 저온 및 고온에서의 용량 회복 특성 및 수명 특성 등 전지 특성 개선 효과가 더욱 향상되는 효과가 있다.
- [262]
- [263] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [264]
- [265] **실시예 1**
- [266] 250 mL 3구 반응 용기에 온도계를 설치하고, 질소 분위기 하에, 수분 건조된 90 ml의 디에틸 에터, 11 ml(78.92 mmol, 1.05eq)의 트리에틸아민, 및 6.32 g(75.23 mmol, 1eq)의 NaHCO₃을 투입하고 0°C로 냉각하였다. 여기에 30 ml의 디에틸 에터에 20g(158.13 mmol, 2eq)의 2-클로로-1,3,2-디옥사포스폴란을 용해시킨 용액을 30분간 서서히 적가한 후, 온도를 0°C로 유지하며 1시간 동안 교반하였다. 이후, 온도를 상온으로 승온시키고 3시간 동안 교반을 진행한 다음, 잔여물은 여과하고, 여액은 감압증류를 통해 용매를 제거한 후, 84°C 및 1.5 Torr 하에 감압 정제하여, 고체 생성물 25.6 g을 수득하였다.
- [267] 수득한 화합물을 ¹H NMR로 그 구조를 확인한 결과, 2-(1,3,2-dioxaphospholan-2-yloxy)-1,3,2-dioxaphospholane임을 확인하였으며, 수율을 계산한 결과 82%로 나타났다. 여기에서 특징적인 ¹H NMR 피크 값은

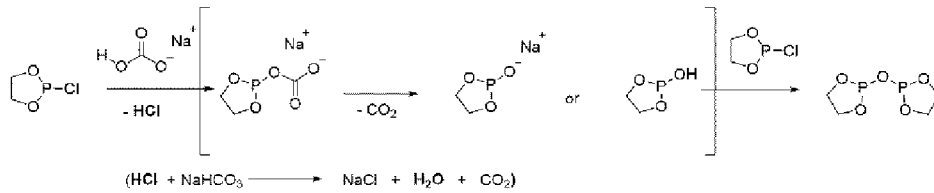
하기와 같았다.

[268] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ = 4.18 (m, 2H), 4.02 (m, 2H)

[269] 상기 반응은 하기 반응식 2로 표시되는 반응 경로를 통해 진행된다.

[270] [반응식 2]

[271]



[272]

[273] **실시예 2**

[274] 250 mL 3구 반응 용기에 온도계를 설치하고, 질소 분위기 하에, 수분 건조된 40 ml의 디클로로메탄, 5.8ml(41.5 mmol, 1.05eq)의 트리에틸아민, 및 8.3 g(98.8 mmol, 2.5eq)의 NaHCO₃를 투입하고 0°C로 냉각하였다. 여기에 10 ml의 디클로로메탄에 5.55 g(39.53 mmol, 1.0eq)의

2-클로로-4-메틸-1,3,2-디옥사포스폴란을 용해시킨 용액을 투입하고 1시간 동안 온도를 0°C로 유지하며 교반하였다. 그런 다음, 10 ml의 디클로로메탄에 5ml(39.53mmol)의 클로로트리메틸실란을 용해시킨 용액을 30분간 서서히 적가한 후, 온도를 0°C로 유지하며 6시간 동안 교반하였다. 잔여물은 여과하고, 여액은 감압증류를 통해 용매를 제거한 후, 84°C 및 1.5 Torr 하에 감압 정제하여, 고체 생성물 6.2 g을 수득하였다.

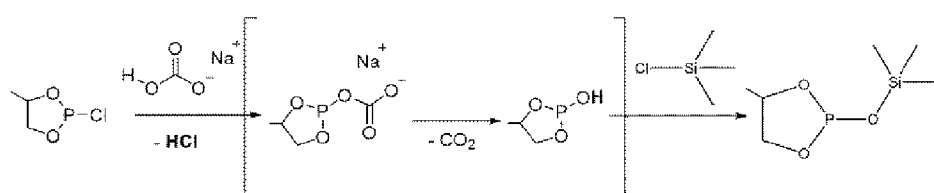
[275] 수득한 화합물을 하기 도 1에 도시한 ¹H NMR 스펙트럼으로 그 구조를 확인한 결과, 4-methyl-2-((trimethylsilyl)oxy)-1,3,2-dioxaphospholane임을 확인하였으며, 수율을 계산한 결과 81%로 나타났다. 여기에서 특징적인 ¹H NMR 피크 값은 하기와 같았다.

[276] ¹H NMR (CDCl₃, 400MHz) δ = 3.26~4.34 (m, 2H), 3.92 (m, 3H), 1.11~1.23 (m, 3H), 0.052 (s, 9H)

[277] 상기 반응은 하기 반응식 3으로 표시되는 반응 경로를 통해 진행된다.

[278] [반응식 3]

[279]



[280] **비교예 1**

[281] 질소 분위기 하에, 건조 준비된 200ml 용량의 3구 플라스크로 수분건조 된 120 ml의 THF을 투입한 후 20.2 g의 2-클로로-1,3,2-디옥사포스폴란을 투입하여 용해시키며 0°C로 냉각하였다. 여기에 14.4 ml의 피리딘을 투입한 후 1.46 g의 탈이온수를 1 시간 동안 서서히 적가한 후, 온도를 0°C로 유지하며 2시간 동안

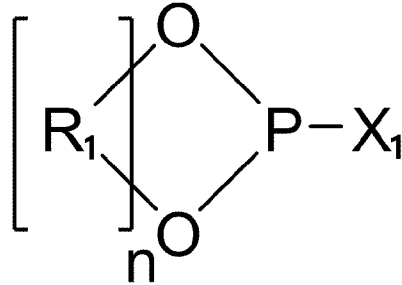
교반하였다. 온도를 상온으로 서서히 올린 후 2시간을 추가로 교반하였다. 잔여물은 여과하고, 감압증류를 통해 용매를 제거한 후, 84°C 및 1.5 Torr 하에 감압 정제하여, 2-(1,3,2-dioxaphospholan-2-yloxy)-1,3,2-dioxaphospholane을 45%의 수율로 수득하였다. 수득한 생성물은 하기와 같이 특징적인 ^1H NMR 피크 값으로 그 구조를 확인하였다.

[282] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ = 4.18 (m, 2H), 4.02 (m, 2H)

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 옥소 커플링제 하에 유기 할로젠 화합물과 반응시키는 단계;를 포함하고,
상기 옥소 커플링제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는
환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R₁은 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기이고, 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설퍼이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 상기 n은 1 내지 5의 정수이고, X₁은 할로젠 원소이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 M은 1가 또는 2가의 금속이고, a는 1 또는 2이고, b는 0 또는 1이다.)

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 화학식 2에서 M은 1가의 알칼리 금속이고, a는 1이고, b는 1인 것을
특징으로 하는
환형 포스핀 화합물의 제조방법.

- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 유기 할로젠 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것을
특징으로 하는
환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, X₂는 할로젠기이고, R₂는 C_dH_eX'_fY_gZ_h로 표시되는 라디칼이며, d는 1 내지 15의 정수이고, f는 0 내지 31의 정수이며, g는 0 내지 5의 정수이고, h는 0 내지 5의 정수이며, e는 R₂의 산화수를 만족하게 하는 값이고, X'는 할로젠 라디칼이며, Y 및 Z는 각각 독립적으로 P, O, Si,

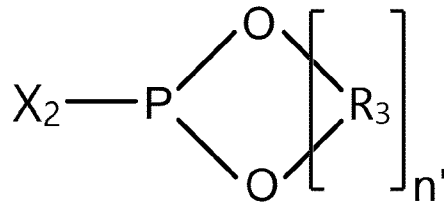
N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)

[청구항 4]

제3항에 있어서,

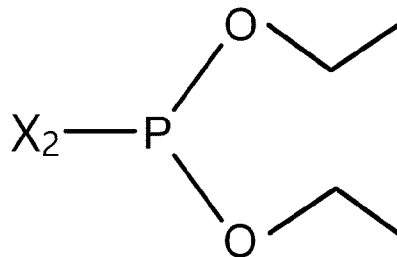
상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3-1 내지 3-12으로 표시되는 화합물(단, 각각의 화학식에서 X₂는 각각 독립적임)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[화학식 3-1]

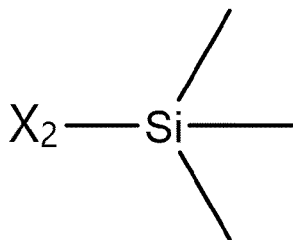


(상기 화학식 3-1에서, R₃는 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기 또는 탄소수 6 내지 20의 치환 또는 비치환된 아릴렌기이고, 상기 치환은 1가 또는 2가의 이중 결합 또는 삼중 결합의 불포화 탄화수소기, 할로젠기, 히드록시기, 아민기, 옥사이드기, 설퍼이드기 및 티올기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상으로 치환된 것을 가리키고, 상기 n'은 1 내지 5의 정수이다.)

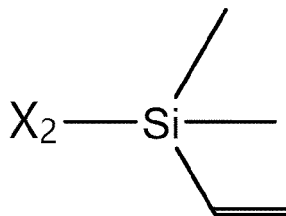
[화학식 3-2]



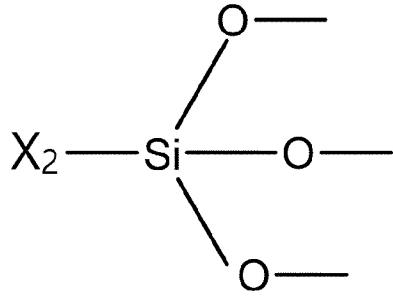
[화학식 3-3]



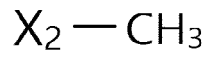
[화학식 3-4]



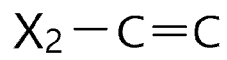
[화학식 3-5]



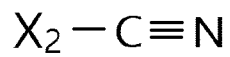
[화학식 3-6]



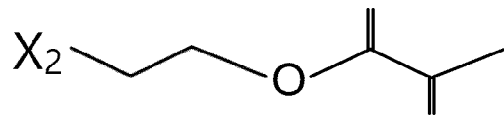
[화학식 3-7]



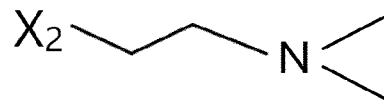
[화학식 3-8]



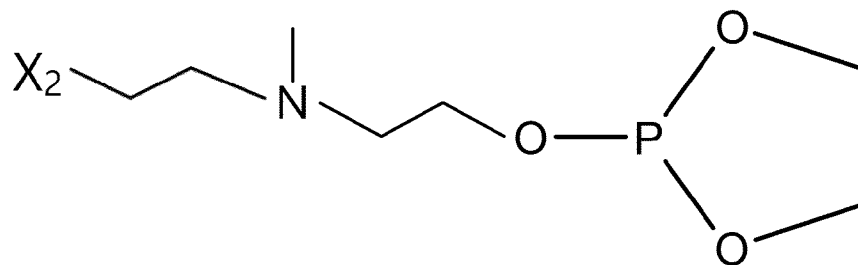
[화학식 3-9]



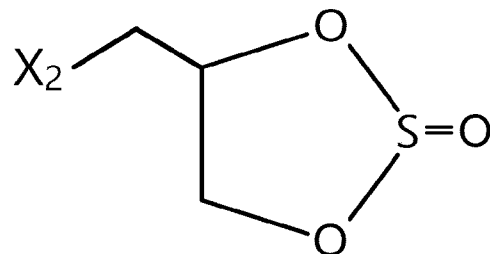
[화학식 3-10]



[화학식 3-11]



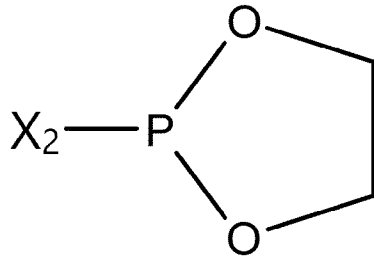
[화학식 3-12]



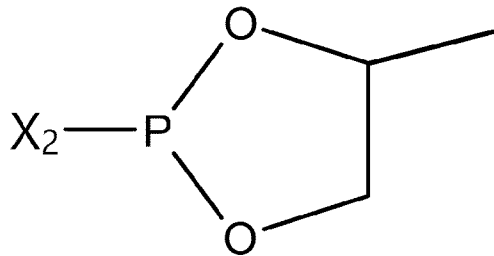
[청구항 5] 제4항에 있어서,

상기 상기 화학식 3-1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3-1a 내지 3-1e로 표시되는 화합물(단, 각각의 화학식에서 X₂는 독립적임)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

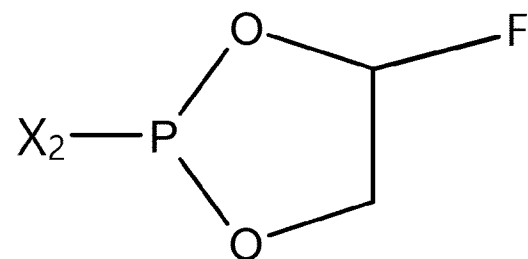
[화학식 3-1a]



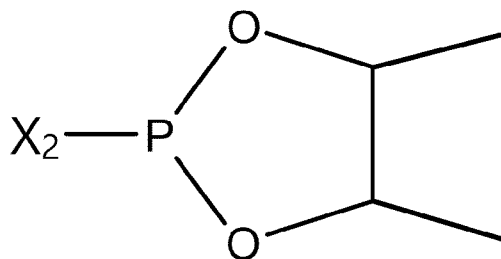
[화학식 3-1b]



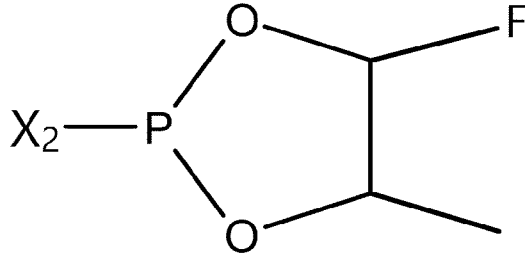
[화학식 3-1c]



[화학식 3-1d]

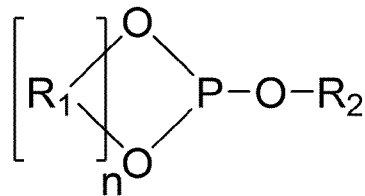


[화학식 3-1e]



[청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 반응으로부터 제조되는 환형 포스핀 화합물은 하기 화학식 4로
 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는
 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, R₁ 및 n은 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고,
 R₂는 C_dH_eX_fY_gZ_h로 표시되는 라디칼이고, d는 1 내지 15의 정수이고, f는 0
 내지 31의 정수이며, g는 0 내지 5의 정수이고, h는 0 내지 5의 정수이며,
 e는 R₂의 산화수를 만족하게 하는 값이고, X'는 할로젠 원소이며, Y 및 Z는
 각각 독립적으로 P, O, Si, N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종
 이상이다.)

[청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 X₁는 불소(F), 염소(Cl), 브롬(Br) 또는 아이오딘(I)인 것을 특징으로
 하는
 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 옥소 커플링제의 당량비는 0.2
 내지 2.5 : 1인 것을 특징으로 하는
 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 상기 유기 할로젠 화합물의 총합과
 상기 옥소 커플링제의 당량비는 0.8 내지 1.2 : 1인 것을 특징으로 하는
 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 반응은 아민계 염기 하에 진행되는 것을 특징으로 하는
 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,

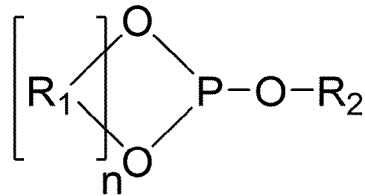
상기 아민계 염기는 지방족 아민 화합물인 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 12]

제1항에 있어서,

상기 환형 포스핀 화합물의 제조방법은 i) 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 옥소 커플링제를 반응시켜 금속염 또는 수산화물을 형성하는 단계; 및 ii) 상기 금속염 또는 수산화물과 상기 유기 할로젠 화합물을 반응시켜 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, R₁ 및 n은 각각 상기 화학식 1에서 정의된 바와 같고, R₂는 C_dH_eX_fY_gZ_h로 표시되는 라디칼이고, d는 1 내지 15의 정수이고, f는 0 내지 31의 정수이며, g는 0 내지 5의 정수이고, h는 0 내지 5의 정수이며, e는 R₂의 산화수를 만족하게 하는 값이고, X'는 할로젠 원소이며, Y 및 Z는 각각 독립적으로 P, O, Si, N 및 S로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이다.)

[청구항 13]

제10항에 있어서,

상기 아민계 염기 대 옥소 커플링제의 당량비는 0.2 내지 1.5 : 1인 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 14]

제1항에 있어서,

상기 반응은 -10 내지 30°C 온도 하에 수행되는 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 15]

제1항에 있어서,

상기 반응은 탄소수 1 내지 10의 에터계 용매, 할로알칸계 용매, 할로알켄계 용매, 케톤계 용매, 탄소수 2 내지 10의 아세테이트계 용매 및 탄소수 6 내지 10의 방향족 탄화수소 용매로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 유기용매 하에 수행되는 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

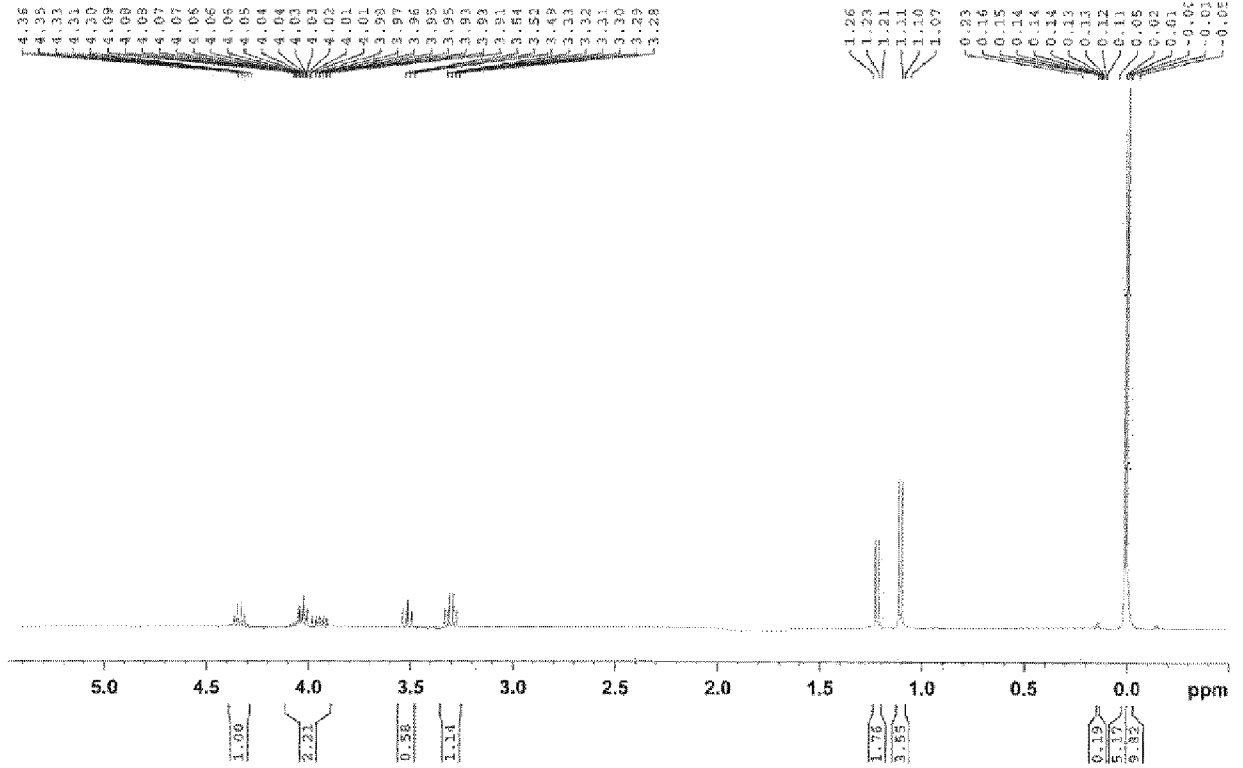
[청구항 16]

제15항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 유기 할로젠 화합물은 각각 상기 유기용매에 녹인 후에 혼합되는 것을 특징으로 하는 환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 반응은 양성자성 화합물-프리 반응인 것을 특징으로 하는
환형 포스핀 화합물의 제조방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/015785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C07F 9/6571(2006.01)i; C07F 19/00(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07F 9/6571(2006.01); A61K 31/675(2006.01); C07F 9/547(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0569(2010.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus, Casreact), Google & keywords: 옥소 커플링제(oxo coupling agent), 환형 포스핀(cyclic phosphine), 유기 할로젠(organic halide), 촉매(catalyst), 지방족 아민(aliphatic amine)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2021-0273263 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH et al.) 02 September 2021 (2021-09-02) See abstract; paragraphs [0002], [0032]-[0041] and [0094]-[0096]; and claims 11-17.	1-17
Y	US 2006-0019930 A1 (PEPYS, M. B. et al.) 26 January 2006 (2006-01-26) See paragraphs [0042]-[0044].	1-17
Y	CHERNYSHOV, D. V. et al. Substituted dioxaphosphinane as an electrolyte additive for high voltage lithium-ion cells with overlithiated layered oxide. Journal of the Electrochemical Society. 2014, vol. 161, no. 4, pp. A633-A642. See abstract; and formula 2.	1-17
A	KR 10-2013-0003649 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 January 2013 (2013-01-09) See entire document.	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 19 January 2023		Date of mailing of the international search report 20 January 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/015785

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110563764 A (HENGDA NEW ENERGY TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 13 December 2019 (2019-12-13) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/015785

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2021-0273263	A1	02 September 2021	CN	112470311	A	09 March 2021
				DE	102018116475	A1	09 January 2020
				DE	102018116475	B4	05 November 2020
				EP	3818579	A1	12 May 2021
				EP	3818579	B1	06 July 2022
				JP	2021-528806	A	21 October 2021
				WO	2020-007425	A1	09 January 2020
US	2006-0019930	A1	26 January 2006	AT	446761	T	15 November 2009
				AU	2003-234000	A1	02 December 2003
				AU	2003-234000	B2	05 June 2008
				AU	2003-234000	B8	31 July 2008
				CA	2485852	A1	27 November 2003
				CA	2485852	C	17 January 2012
				DK	1503800	T3	01 February 2010
				EP	1503800	A1	09 February 2005
				EP	1503800	B1	28 October 2009
				ES	2333522	T3	23 February 2010
				JP	2005-531559	A	20 October 2005
				JP	2010-174013	A	12 August 2010
				US	7615543	B2	10 November 2009
				WO	03-097104	A1	27 November 2003
KR	10-2013-0003649	A	09 January 2013	KR	10-1297172	B1	21 August 2013
				US	2013-0004840	A1	03 January 2013
CN	110563764	A	13 December 2019	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C07F 9/6571(2006.01)i; C07F 19/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C07F 9/6571(2006.01); A61K 31/675(2006.01); C07F 9/547(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0569(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus, Casreact), 구글 & 키워드: 옥소 커플링제(oxo coupling agent), 환형 포스핀(cyclic phosphine), 유기할로젠(organic halide), 촉매(catalyst), 지방족 아민(aliphatic amine)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	US 2021-0273263 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH 등) 2021.09.02 요약; 단락 [0002], [0032]-[0041], [0094]-[0096]; 청구항 11-17	1-17
Y	US 2006-0019930 A1 (PEPYS, M. B. 등) 2006.01.26 단락 [0042]-[0044]	1-17
Y	CHERNYSHOV, D. V. 등, "Substituted dioxaphosphinane as an electrolyte additive for high voltage lithium-ion cells with overlithiated layered oxide", Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161권, 4호, 페이지 A633-A642 초록; 도식 2	1-17
A	KR 10-2013-0003649 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.01.09 전문	1-17
A	CN 110563764 A (HENGDA NEW ENERGY TECHNOLOGY GROUP CO., LTD.) 2019.12.13 전문	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년01월19일 (19.01.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년01월20일 (20.01.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2021-0273263 A1	2021/09/02	CN 112470311 A	2021/03/09
		DE 102018116475 A1	2020/01/09
		DE 102018116475 B4	2020/11/05
		EP 3818579 A1	2021/05/12
		EP 3818579 B1	2022/07/06
		JP 2021-528806 A	2021/10/21
		WO 2020-007425 A1	2020/01/09
US 2006-0019930 A1	2006/01/26	AT 446761 T	2009/11/15
		AU 2003-234000 A1	2003/12/02
		AU 2003-234000 B2	2008/06/05
		AU 2003-234000 B8	2008/07/31
		CA 2485852 A1	2003/11/27
		CA 2485852 C	2012/01/17
		DK 1503800 T3	2010/02/01
		EP 1503800 A1	2005/02/09
		EP 1503800 B1	2009/10/28
		ES 2333522 T3	2010/02/23
		JP 2005-531559 A	2005/10/20
		JP 2010-174013 A	2010/08/12
		US 7615543 B2	2009/11/10
WO 03-097104 A1	2003/11/27		
KR 10-2013-0003649 A	2013/01/09	KR 10-1297172 B1	2013/08/21
		US 2013-0004840 A1	2013/01/03
CN 110563764 A	2019/12/13	없음	