

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0100504

(43) 공개일자 2025년07월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 1/08 (2006.01) B01J 31/18 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01) B01J 35/39 (2024.01)

C07C 51/15 (2006.01) C07C 53/02 (2006.01)

C07C 53/06 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07F 1/08 (2013.01)

B01J 31/1815 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0149574

(22) 출원일자 2024년10월29일

심사청구일자 2024년10월29일

(30) 우선권주장

1020230190917 2023년12월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김진홍

서울특별시 은평구 진관4로 37, 805동 701호 (진관동, 은평뉴타운상림마을)

박유미

경기도 남양주시 호평로 118, 2202동 201호 (호평동, 호평 해링턴 플레이스)

마이티, 수빅

서울특별시 서대문구 봉원사길 53, 203호 (대신동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

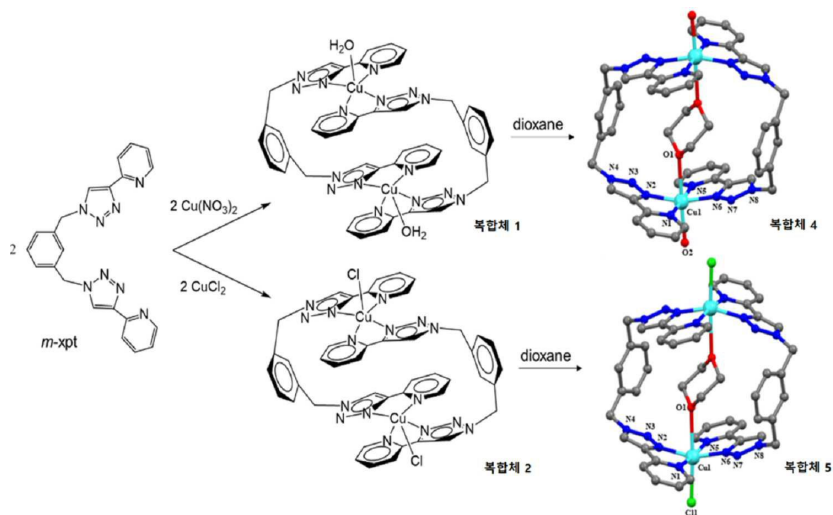
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이핵 금속 복합체를 사용한 이산화탄소를 포름산으로 광전환하는 고효율 시스템 개발

(57) 요약

본원은 이산화탄소를 포름산으로 광전환하는 이핵(dinuclear) 금속 복합체, 상기 이핵 금속 복합체를 포함하는 이산화탄소 광전환용 촉매 및 이를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는 이산화탄소 전환 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/2213 (2013.01)

B01J 35/39 (2024.01)

C07C 51/15 (2013.01)

C07C 53/02 (2013.01)

C07C 53/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485019457
과제번호	ARQ202101654003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	생체모방 기반 환경오염관리 기술개발
연구과제명	온실가스의 개미산 전환용 광전기화학셀 개발을 위한 금속나노광촉매 시스템 개발
과제수행기관명	이화여자대학교 산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711189619
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187044
과제번호	2019R1A2C1007278
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	광에너지 전환 및 화학에너지 생산을 위한 광합성 금속촉매 및 반응 메카니즘
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

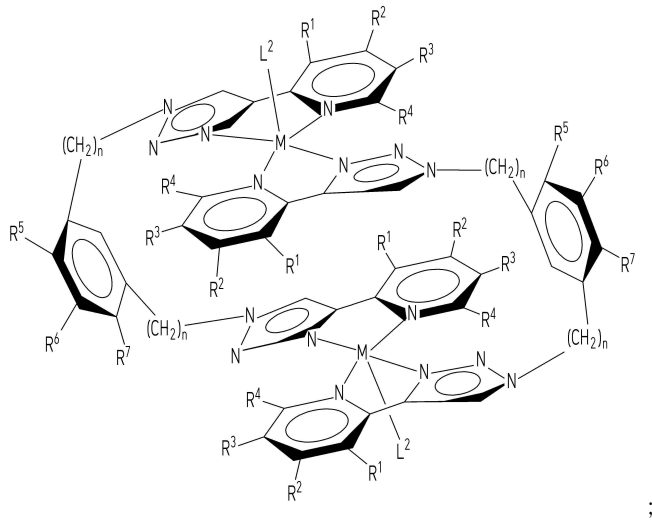
명세서

청구범위

청구항 1

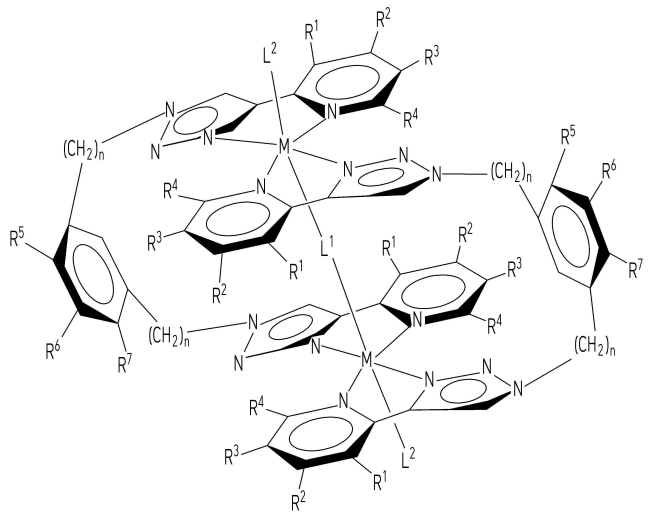
하기 화학식 1 또는 화학식 2로서 표시되는, 이핵 금속 복합체:

[화학식 1]



;

[화학식 2]



;

상기 화학식 1 및 2에서,

M은 Cu, Ni, Co, Ru, Ir, Mn 또는 Fe이며,

L^1 및 L^2 는 각각 M에 결합하는 리간드이며,

R^1 내지 R^7 은, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기(alkyl), 선형 또는 분지형의 C_{2-6} 알케닐기(alkenyl), 선형 또는 분지형의 C_{2-6} 알키닐기(alkynyl), 및 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알콕시기에서 선택되는 것이며,

n은 1 내지 3임.

청구항 2

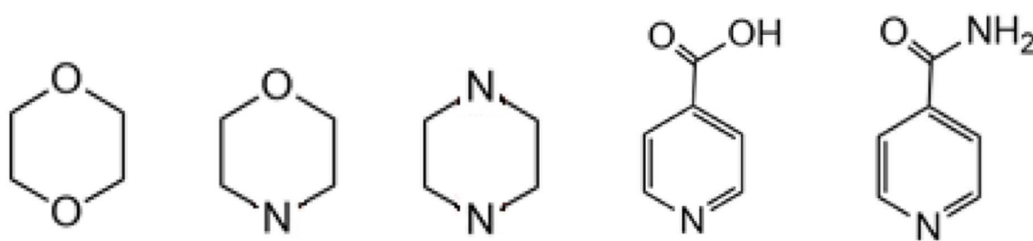
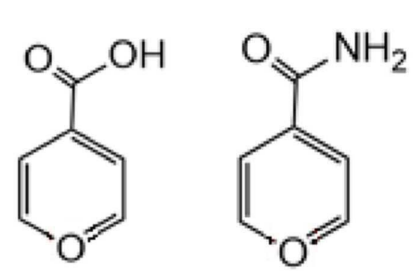
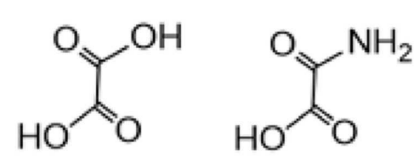
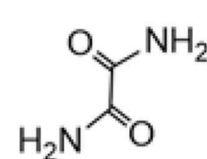
제 1 항에 있어서,

상기 L^1 은 양 말단에 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 리간드로서,

양 말단에 위치하는 상기 헤테로 원자 간의 평균 길이가 3 Å 내지 5 Å인 것인, 이핵 금속 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 L^1 은  ,  ,  , 또는  인 것인, 이핵 금속 복합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 L^2 는 물, 염화 이온(Cl^-), 브롬화 이온(Br^-), 과염소산 이온(ClO_4^-), 트리플루오로아세트산 이온(CF_3COO^-), 및 아세토나이트릴(CH_3CN)에서 선택되는 것인, 이핵 금속 복합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 R^1 내지 R^7 은, 각각 독립적으로, 수소이거나, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에틸닐기, 프로펜닐기, 부텐닐기, 펜텐닐기, 헥세닐기, 에틸닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기, 헥소옥시, 및 이들의 이성질체들로부터 선택되는 것인, 이핵 금속 복합체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 이핵 금속 복합체는 왜곡된 팔면체 구조인 것인, 이핵 금속 복합체.

청구항 7

제 1 항에 따른 이핵 금속 복합체를 포함하는, 이산화탄소 광전환용 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 이산화탄소 광전환용 촉매를 이용하는 이산화탄소 광전환 반응의 생성물은 포름산인 것인, 이산화탄소 광전환용 촉매.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 이산화탄소 광전환용 촉매는 40 시간에 36,000 이상의 TON을 가지며, 및 이산화탄소에 대한 95% 이상의 선택성을 나타내는, 이산화탄소 광전환용 촉매.

청구항 10

제 1 항에 따른 이핵 금속 복합체를 포함하는 이산화탄소 광전환용 촉매를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 이산화탄소 광전환용 촉매는 가시광선 조사 하에서 에오신 Y 및 트리에탄올아민과 혼합되어 이산화탄소를 포름산으로 전환하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 전환 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 신규한 구조의 이핵(dinuclear) 금속 복합체, 상기 이핵 금속 복합체를 포함하는 이산화탄소 광전환용 촉매 및 이를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는 이산화탄소 전환 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 세계 산업의 급속한 성장과 화석 연료의 과도한 사용은 심각한 기후 변화를 초래하여 이산화탄소를 유용한 화학 물질과 연료로 효율적으로 전환하는 것에 상당한 관심이 집중되고 있다. 일산화탄소와 포름산은 CO₂ 전환에서 생성될 수 있는 가장 일반적인 탄소 생성물이며, 전기화학 및 광화학 반응에서 가장 높은 전환율을 보인다. 상기 생성물 중에서 CO₂를 포름산으로 선택적으로 광촉매 전환하는 것은 탄소 포집 및 광에너지 저장 수단으로 상당한 주목을 받고 있다. 이는 포르메이트와 포름산이 고체 및 액체 형태로 저장될 수 있으며 산업에서 다양한 화학 제품의 원료로 사용될 수 있기 때문이다. 포름산은 최근 연료 전지에 사용되는 수소 저장 매체와 알코올을 생성하는 박테리아의 식량원으로 주목을 받고 있다.

- [0003] Ru, Ir, Re와 같은 중금속 전이금속 화합물은 오랫동안 CO₂ 전환 촉매로 사용되어 왔으며 높은 반응성을 보였다.
- [0004] 그러나, 이 분야의 과학자들은 지구에 풍부한 Mn, Fe, Co, Ni, Cu와 같은 전이금속을 사용하여 보다 환경 친화적이면서 실용적인 물질로 전환하는 촉매를 개발하는 데 지속적으로 관심을 가져왔다. 흥미롭게도, 헤테로바이메탈 Mo-Cu 및 Fe-Ni 활성 부위는 CO와 CO₂ 사이의 전환을 촉매하는 것으로 알려진 CO-탈수소효소(CODH) 계열에서 발견되었다. 과학자들은 Fe-Ni CODH가 CO와 CO₂의 가역적 전환을 수행하는 반면, Mo-Cu CODH는 CO의 단방향 산화만 수행하는 이유에 대한 단서를 찾으려고 노력해왔다. 두 CODH의 반응 특성이 다르지만 두 효소의 활성 부위에 있는 금속은 CO와 CO₂의 결합 및 활성화에 협력적인 역할을 하여 높은 선택성을 보이는 것으로 밝혀졌다. 따라서 과학자들은 효소 활성 부위의 특이성을 더 잘 이해하고 인공 광합성을 위한 효과적인 촉매를 개발하기 위해 반응성과 메커니즘을 연구하기 위해 동종 및 이종 이금속(bimetallic) 화합물을 합성했다.
- [0005] 전기화학적 및 광화학적 CO₂ 환원을 위해 개발된 생체모방적 이종 금속 복합체는 많지 않다. 최근에, 이핵 코발트 크립테이트 복합체가 소량의 H₂로 17,000 회전수(turnover number; TON)의 속도로 광화학적으로 CO를 생성하는 것으로 보고되었다. 또한, 동일한 리간드를 갖는 Co-Co 대신 Co-Zn을 사용하면 반응성이 거의 4 배 증가하는 것으로 보고되어 두 금속이 CO 생성에 대한 반응성과 선택성에서 협력한다는 것을 보여주었다. 또 다른 예로, 크산텐(xanthene)으로 연결된 두 개의 qpy(qpy = 2,2':6',2'':6'',2''':6'''-쿼터피리딘)를 갖는 리간드를 사용하는 이핵 Co 복합체는 CO₂가 두 금속 사이에 결합하고 반응 조건에서 CO, 포름산염 및 H₂가 총 TON이 1,100 미만으로 수득되어 CO 및 포름산염에 대한 선택성이 다양함을 보여주었다.
- [0006] 이종 구리 화합물은 광화학적 CO₂ 환원을 위해 덜 일반적으로 개발되었다. qpy 리간드를 가진 단핵 Cu 복합체는 97% 선택성을 보였고 12,400 TON의 CO를 생성했다. qpy 리간드와 크산텐 브릿지를 가진 Cu-Cu 복합체는 가시광선 에너지에서 766 TON으로 거의 2:1의 비율로 포름산과 CO를 생성했다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Khamespanah, F., Marx, M., Crochet, D.B. et al. Oxalate production via oxidation of ascorbate rather than reduction of carbon dioxide. Nat Commun 12, 1997 (2021).

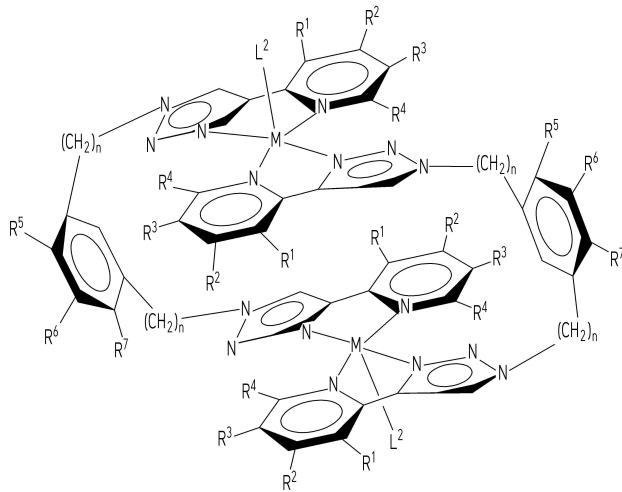
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본원은 신규한 구조의 이핵 금속 복합체, 상기 이핵 금속 복합체를 포함하는 이산화탄소 광전환용 촉매 및 이를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는 이산화탄소 전환 방법을 제공하고자 한다.
- [0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

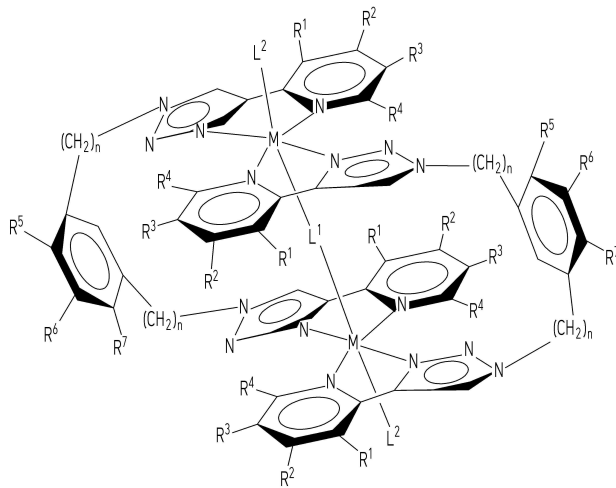
과제의 해결 수단

- [0010] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 또는 화학식 2로서 표시되는, 이핵 금속 복합체를 제공한다:
- [0011] [화학식 1]



[0012] ;

[0013] [화학식 2]



[0014] ;

[0015] 상기 화학식에서,

[0016] M은 Cu, Ni, Co, Ru, Ir, Mn 또는 Fe이며,

[0017] L¹ 및 L²는 각각 M에 결합하는 리간드이며,

[0018] R¹ 내지 R⁷은, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C₁₋₆ 알킬기(alkyl), 선형 또는 분지형의 C₂₋₆ 알케닐기(alkenyl), 선형 또는 분지형의 C₂₋₆ 알키닐기(alkynyl), 및 선형 또는 분지형의 C₁₋₆ 알콕시기에서 선택되는 것이며,

[0019] n은 1 내지 3임.

[0020] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 이핵 금속 복합체를 포함하는, 이산화탄소 광전환용 촉매를 제공한다.

[0021] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 이핵 금속 복합체를 포함하는 이산화탄소 광전환용 촉매를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본원의 구현예들에 따른 이핵 금속 복합체는 가시광선 조사 하에서 약 40 시간에 각각 약 36,000 이상의 전환수(turnover number; TON)를 보여, 종래의 전이 금속을 사용한 분자 촉매보다 효율적으로 이산화탄소를 포름산으로 전환할 수 있다.

[0023] 본원의 구현예들에 따른 이핵 금속 복합체는 CO₂에 대하여 약 95% 이상 또는 약 99% 이상의 높은 선택성을

보여, 종래의 전이 금속을 사용한 분자 촉매보다 효율적으로 이산화탄소를 포름산으로 전환할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 리간드 m-xpt를 이용하여 합성한 복합체 1($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$), 복합체 2($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2\text{Cl}_2]^{2+}$), 복합체 4($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dioxane})] \cdot (\text{NO}_3)_4$) 및 복합체 5($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2(\text{dioxane})\text{Cl}_2] \cdot \text{Cl}_2$)의 구조를 나타낸 이미지이다.

도 2의 a는, 본원 일 실시예에 있어서, 다양한 조건의 복합체 1(0.1 mM)의 흡수 스펙트럼이며, 도 2의 b는, 본원 일 실시예에 있어서, DMSO-d₆에서 복합체 1, 중간체 1a($\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2^{2+}$) 및 복합체 3($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2(\text{COOH})_2]^{2+}$)의 ¹H-NMR스펙트럼이며, 도 2의 c는, 본원 일 실시예에 있어서, 아스코르브산 및 CO₂에서 복합체 1이 나타내는 반응에서 확인된 중간체 1a, 복합체 3, 및 이들의 색상을 나타낸 이미지이며, 도 2의 d는, 본원 일 실시예에 있어서, 복합체 1, 중간체 1a, 및 복합체 3의 EPR(Electron Paramagnetic Resonance) 스펙트럼이다.

도 3의 a는, 본원 일 실시예에 있어서, 복합체 1 및 복합체 2(각 5.0 μM)가 에오신 Y(Eosin Y; EY) 20 mM과 상온에서 광촉매 반응으로 생산한 HCOO⁻을 나타낸 그래프이며, 3의 b는, 본원 일 실시예에 있어서, 아르곤 및 이산화탄소 하에서 복합체 1이 광생산한 수소의 양을 나타낸 그래프이며, 도 3의 c는, 본원 일 실시예에 있어서, Bu₄NPF₆ 0.1 M과 Ar 및 CO₂에서 복합체 1의 순환 전압 전류법 그래프(cyclic voltammogram)이며, 도 3의 d는, 본원 일 실시예에 있어서, 아세트산 0 mM (검은색), 1.0 mM, 5.0 mM, 10 mM, 15 mM에서 복합체 1의 순환 전압 전류법 그래프이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, EY의 광여기 상태를 나타내는 EY* 및 복합체 1을 사용하는 광화학적 CO₂ 전환 메커니즘을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0026] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0027] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0029] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0030] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0032] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0033] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 6 개의 탄소 원자, 1 내지 4 개의 탄소 원자를 갖

는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(ⁿPr), iso-프로필기(ⁱPr), n-부틸기(ⁿBu), iso-부틸기(ⁱBu), tert-부틸기(tert-Bu, ^tBu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(ⁿPe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^tPe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

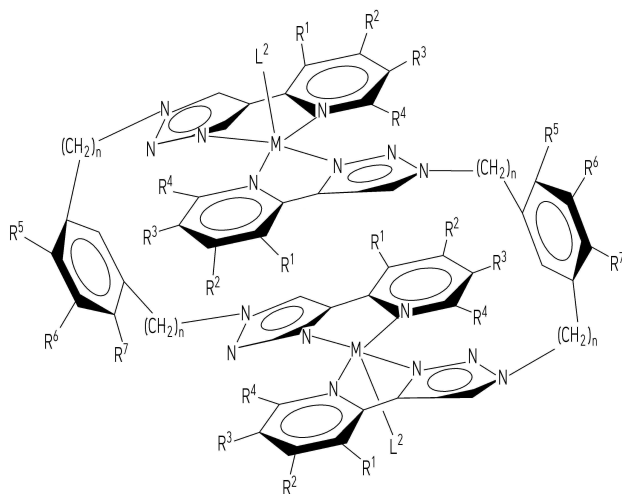
[0034] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알케닐" 또는 "알케닐기"는, 2 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알케닐기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알케닐 또는 알케닐기는 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-메틸-2-프로페닐기, 2-메틸-2-프로페닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 4-펜테닐기, 1-메틸-2-부테닐기, 2-메틸-2-부테닐기, 1-헥세닐기, 2-헥세닐기, 3-헥세닐기, 4-헥세닐기, 5-헥세닐기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알키닐" 또는 "알키닐기"는, 2 내지 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알키닐기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알키닐 또는 알키닐기는 에티닐기, 1-프로피닐기, 2-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기, 3-부티닐기, 1-메틸-2-프로피닐기, 2-메틸-3-부티닐기, 1-펜티닐기, 2-펜티닐기, 3-펜티닐기, 4-펜티닐기, 1-메틸-2-부티닐기, 2-메틸-3-펜티닐기, 1-헥시닐기, 1,1-디메틸-2-부티닐기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

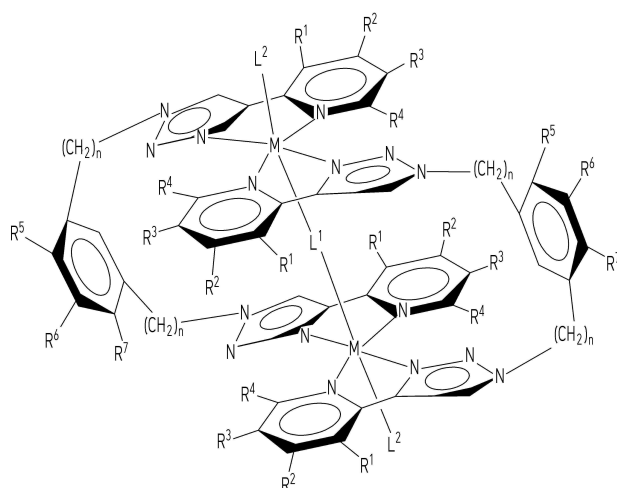
[0039] 본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1 및 화학식 2로서 표시되는, 이핵 금속 복합체를 제공한다:

[0040] [화학식 1]



[0041] ;

[0042] [화학식 2]



[0043]

[0044]

[0045]

[0046]

[0047]

[0048]

[0049]

상기 화학식 1 및 2에서,

M은 Cu, Ni, Co, Ru, Ir, Mn 또는 Fe이며,

L^1 및 L^2 는 각각 M에 결합하는 리간드이며,

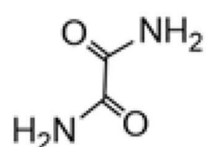
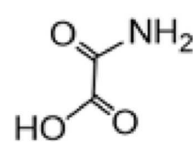
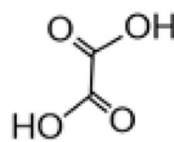
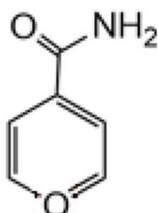
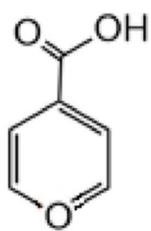
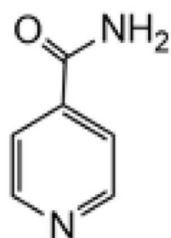
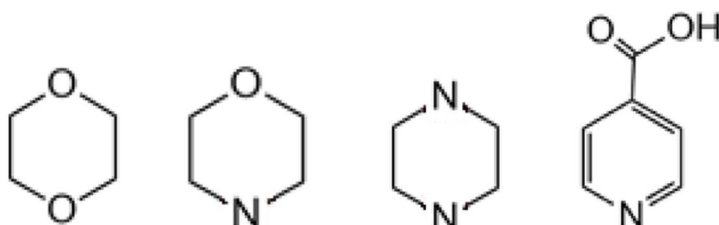
R^1 내지 R^7 은, 각각 독립적으로, 수소, 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알킬기(alkyl), 선형 또는 분지형의 C_{2-6} 알케닐기(alkenyl), 선형 또는 분지형의 C_{2-6} 알키닐기(alkynyl), 및 선형 또는 분지형의 C_{1-6} 알콕시기에서 선택되는 것이며,

n은 1 내지 3임.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 L^1 은 양 말단에 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 리간드로서, 양 말단에 위치하는 상기 헤테로 원자 간의 평균 길이가 약 3 Å 내지 약 5 Å인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 L^1 은



인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 L^2 는 물, 염화 이온(Cl^-), 브롬화 이온(Br^-), 과염소산 이온(ClO_4^-), 트리플루

오로아세트산 이온(CF_3COO^-), 및 아세토나이트릴(CH_3CN)에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 R^1 내지 R^7 은, 각각 독립적으로, 수소이거나, 또는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 펜테닐기, 헥세닐기, 에티닐기, 프로피닐기, 부티닐기, 펜티닐기, 헥시닐기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 부톡시기, 펜톡시기, 헥소옥시, 및 이들의 이성질체들로부터 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, R^1 내지 R^7 은 동시에 수소일 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이핵 금속 복합체는 왜곡된 팔면체 구조일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, "복합체 1"는 화학식 1에서 L^2 는 물이고, R^1 내지 R^7 은 모두 수소인 것이며, "복합체 2"는 화학식 1에서 L^2 는 염화 이온이고, R^1 내지 R^7 은 모두 수소인 것이다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, "복합체 4"는 화학식 2에서 L^1 은 다이옥세인이며, L^2 는 물이고, 및 R^1 내지 R^7 은 모두 수소인 것이며, "복합체 5"는 화학식 2에서 L^1 은 다이옥세인이며, L^2 는 염화 이온이고, 및 R^1 내지 R^7 은 모두 수소인 것이다.

[0057] 본원의 제 2 측면은, 상기 제 1 측면에 따른 이핵 금속 복합체를 포함하는, 이산화탄소 광전환용 촉매를 제공한다.

[0058] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 광전환용 촉매를 이용하는 이산화탄소 광전환반응의 생성물은 포름산인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 광전환용 촉매는 36,000 이상의 TON을 가지며, 및 이산화탄소에 대한 약 95% 이상 또는 약 99% 이상의 선택성을 나타내는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 제 3 측면은, 제 1 측면에 따른 이핵 금속 복합체를 포함하는 이산화탄소 광전환용 촉매를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법을 제공한다.

[0062] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 광전환용 촉매는 가시광선 조사 하에서 에오신 Y 및 트리에탄올아민과 혼합되어 이산화탄소를 포름산으로 전환하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예]

실시예1. 이핵 금속 복합체의 제조

1-1. 이핵 금속 복합체 제조에 사용된 물질과 방법

[0070] 실험에 사용된 시약들은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입하여 달리 명시하지 않는 한 추가 정제 없이 사용하였다. 물은 밀리큐(MilliQ, 제조사: Merck Millipore) 정제 시스템으로 정제하여 사용하였다. UV-vis 흡수 스펙트럼은 Hewlett Packard 8453 분광기로 기록하였다. NMR 측정은 이화여자대학교 국립연구시설장비센터(나노바이오에너지소재센터)에서 Bruker Co. AVANCE III 3000 FT-NMR(400 MHz)을 사용하여 수행하였다. 방출

스펙트럼은 Perkin-Elmer LS 55 발광 분광기로 수집하였다. 전기분무 이온화 질량 스펙트럼(ESI-MS)은 미국 캘리포니아주 산호세에 있는 Thermo Finnigan LCQTM Advantage MAX 사중극자 이온 트랩 기기를 사용하여 얻었다. 샘플은 주사기 펌프로 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ 의 속도로 소스에 직접 주입하였다. 분무 전압은 4.7 kV로 설정했고 모세관 온도는 70°C로 유지하였다. 탄소, 질소, 수소에 대한 원소 분석은 한국 서강대학교 유기화학 연구센터에서 Flash EA 1112 원소 분석기(thermo)를 사용하여 수행하였다.

[0072] 1-2. 리간드 **m-자일렌비스(피리딜트리아졸)** (**m-xylenebis(pyridyltriazole)**; **m-xpt**)의 제조

[0073] 리간드 **m-xpt**는 Cyclic pyridyltriazole-Cu(II) dimers as superamolecular hosts.(2013)에 설명된 방법에 따라 합성되었다. α, α' -다이브로모-**m-자일렌**(3.0 mmol)을 DMF/H₂O(15 mL, 4:1 v/v)에 넣고 교반하여 NaN₃(6.30 mmol), Na₂CO₃(3.0 mmol), CuSO₄ · 5H₂O(1.2 mmol), 아스코르브산(2.4 mmol)을 첨가한 후, 2-에티닐피리딘(6.0 mmol)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 실온에서 20 시간 동안 교반한 다음, NH₃/EDTA 용액(2.0 g Na₂H₂EDTA · 2H₂O를 28% 수성 NH₃ 5.0 mL에 녹인 다음 H₂O 100 mL로 희석하여 제조됨.)에 부었다. 상기 생성된 혼합물을 클로로포름 100 mL로 2 회 추출하여 유기층을 수득했다. 상기 유기층을 수득한 후, MgSO₄를 건조제로서 첨가하여 건조한 다음 완전히 건조될 때까지 증발시켰다. 상기 조생성물(crude product)을 낮은 온도의 다이에틸 에터를 이용하여 추가로 분쇄(tituration)한 후, 77% 수율로 밝은 갈색 고체 상태의 **m-xpt**를 수득했다.

[0075] 1-3. **[Cu₂(m-xpt)₂(H₂O)₂]⁴⁺ (복합체 1) 및 [Cu₂(m-xpt)₂(H₂O)₂(dioxane)] · (NO₃)₄ (복합체 4)의 제조**

[0076] 앞서 1-2에서 합성한 **m-xpt**를 사용하여 복합체 1을 합성하였다. 복합체 1은 다음의 문헌에 따라 준비되었다. (Khamespanah, F., Marx, M., Crochet, D.B. et al. Oxalate production via oxidation of ascorbate rather than reduction of carbon dioxide. Nat Commun 12, 1997 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21817-w>)

[0077] 먼저, 건조 아세토니트릴(5.0 mL)에 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (0.10 mmol)을 교반한 용액에 클로로포름 5.0 mL에 녹인 **m-xpt** (0.1 mmol)를 적하한 후, 상기 혼합물을 상온에서 6 시간 동안 교반하였다. 이후, 녹색 침전물을 여과하여 아세토니트릴과 클로로포름으로 여러 번 세척하였다. 상기 고체를 건조하여 69% 수율로 녹색 분말(복합체 1)을 수득하였다.

[0078] 상기 복합체 1을 포함하는 H₂O/dioxane 용액을 천천히 증발시킨 후, 파란색의 회절 품질 단결정(diffraction quality single crystal)의 복합체 4를 수득하였다.

[0080] 1-4. **[Cu₂(m-xpt)₂Cl₂]²⁺ (복합체 2) 및 [Cu₂(m-xpt)₂ (dioxane) Cl₂] · Cl₂ (복합체 5)의 제조**

[0081] 복합체 2는 복합체 1과 유사한 과정을 통해 합성되었다. 단, 복합체 2의 합성과정에는 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O 대신 CuCl₂ · 2H₂O (0.10 mmol)가 사용되었다. 침전물을 아세토니트릴과 클로로포름으로 세척한 후, 조생성물을 진공 상태에서 건조하여 75% 수율로 녹색 분말(복합체 2)을 수득하였다.

[0082] 이후 상기와 동일한 과정을 거쳐 복합체 5를 수득하였다. 복합체 5의 X선 품질의 결정(X-ray quality crystal)은 상온에서 다이옥세인이 존재하는 복합체 5의 아세토니트릴 용액에 다이에틸 에테르를 확산하여 성장시켰다.

[0084] [실험예]

[0085] 실험예 1: 복합체 4 및 복합체 5의 X-ray 구조 분석

[0086] 복합체 4 및 5의 단결정을 에폭시 시멘트로 유리 섬유 팁에 장착하여 준비하였다. 두 복합체들의 회절 데이터(diffraction data)는 Mo K α (λ = 0.71073 Å) 입사광을 나타내는 단색기가 장착된 Bruker SMART AXS 회절계를 사용하여 100 K에서 수집되었다. Bruker-SAINT 소프트웨어 패키지로 CCD(Charge-Coupled Data) 데이터를 통

합 및 스케일링(scaling)한 후, SHELXTL V6.12.5.S3을 사용하여 상기 결정 구조를 풀고 정제(refine)했다. 수소 원자들의 위치는 컴퓨터로 계산하여(computationally) 배치되었다. 또한, 우리는 복합체 4 및 5의 결정학적 데이터를 각각 접근 번호 CCDC2358642 및 CCDC2358643으로 하여 Cambridge Crystallographic Data Center(CCDC)에 보관하였다.

[0087]

복합체 4 및 5의 X-선 분석을 통해 두 복합체가 두 개의 구리(II) 센터가 왜곡된 팔면체 기하(distorted octahedral geometry)를 가지며, 각각 P21/n 및 C2/c 대칭을 가지는 것이 나타났다(도 1 참조). 이때, 복합체 4 및 5의 두 구리 센터 간 거리는 각각 7.692 Å 및 7.935 Å로서, 복합체 1 및 복합체 2의 두 구리 센터 간 거리(각 7.244 Å 및 7.615 Å)보다 멀었다. 이것은 다이옥세인이 공동(cavity)을 확대하고, 두 구리 센터 간 거리를 증가시켰음을 의미한다. 더 강한 리간드 Cl⁻를 가지는 복합체 5의 구리 센터 간 거리는 물을 리간드로서 가지는 복합체 4보다 멀었다. 추가적인 증거로서, 각 Cu(II) 센터에 옥살산(oxalate)이 두 자리에 브리징된(bidentately bridged), [Cu₂(m-xpt)₂(oxalate)]²⁺의 두 구리 센터 사이의 거리(5.421 Å)는 복합체 4 및 5의 구리 사이의 거리 보다 훨씬 가까웠는데, 이는 다이옥세인의 크기와 약한 배위 결합이 구리 사이 거리에 영향을 미친 것으로, 공동의 크기가 상기 공동에 들어가는 첨가제에 따라 크게 달라질 수 있음을 의미한다. 복합체 4 및 5의 구리와 다이옥세인의 산소 간의 거리는 각 2.55 Å 및 2.67 Å로 나타났다. 또한, 복합체 4에서 Cu(II)와 H₂O 산소 간의 거리(2.23 Å)는 복합체 1의 나머지 Cu(II)와 OH₂ 복합체(1.86 Å 내지 1.93 Å) 사이의 거리보다 길었다. 복합체 5에서 Cu(II)와 Cl 사이의 거리 또한 2.50 Å로 팔면체 구조들을 갖는 다른 Cu(II)와 Cl 사이의 복합체의 거리(2.28 Å 내지 2.37 Å)보다 비정상적으로 길었다. 상기 데이터는 H₂O 및 Cl⁻이 금속 중심 Cu(II)에 약하게 결합되어 있으며, 상기 H₂O 및 Cl⁻이 다른 시약들로 쉽게 대체될 수 있음을 의미한다.

[0088]

복합체 1 및 복합체 2의 흡수 스펙트럼은 DMF/EtOH에서 각각 $\lambda_{\max} = 686 \text{ nm} (\epsilon = 92.7 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ 및 $683 \text{ nm} (\epsilon = 90.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1})$ 에서 Cu(II) d-d 밴드를 나타내었다(도 2a 참조). 복합체 4 및 5의 흡수 밴드는 각각 688 nm 및 684 nm로 약간 이동했다. 복합체 1, 2, 4 및 5의 ¹H-NMR 스펙트럼은 Cu(II) 복합체에서 일반적으로 나타나는 것처럼 상자성 영역(paramagnetic)에 모든 양성자 피크를 나타냈다(도 2b 참조). 상기 결과들은, 각 복합체에서 상기 간접(inconjugated) 브리징 리간드가 상기 구리 중심들에 대하여 먼 거리를 나타낸 것에서 예상한 대로, 두 구리 중심들과 상기 브리징 리간드가 약하게 결합되어 있음을 의미한다.

[0090]

실험예 2: 광촉매적 CO₂ 환원 반응

[0091]

일반적으로 나타나는 광화학적 CO₂ 반응을 수행하기 위해, 5.0 μM 1, 400 mM 트리에탄올아민(Triethanolamine; TEOA) 및 2 mM 에오신 Y(Eosin Y; EY)를 EtOH/H₂O에 녹인 후, 24 mL 용량의 석영 큐벳 셀에 넣어 준비하였다. 상기 셀을 격막(septum)으로 밀봉하고, 셀 안의 용액을 15 분 동안 CO₂로 퍼지(purge)하였다. 그 후, 상기 용액은 420 nm 차단 필터가 있는 Arc Light Source Instrument(Ind. Newport corporation, Oriel product line M-69920)의 450 W Xe 램프에 조사되었다. 상기 조사된 입사광의 강도를 저전력 검출기(Newport, 818-UV)를 사용하여 측정된 결과, 1.20 mW/cm² 인 것으로 나타났다. 생성물인 포름산염은 HPLC(YL 9100, Youngin Inc., Korea)를 사용하여 Agilent Hi-plex H 컬럼에서 검출 및 정량화되었다. 포름산은 검량선(calibration curve)을 기준으로 정량화되었고, 포름산의 전환수(Turnover number, TON)는 (포름산염의 mol)/(복합체 1의 mol)로서 계산했다. 또한, 광화학 반응 후 생성된 포름산염에 대한 TON은 ¹H-NMR 적분값(integration)과 표준 포름산염의 적분값을 비교하여 검증했다. ¹³C로 표지된 CO₂를 사용하여 실험들은 확립된 절차를 따랐으며, 포름산염은 이후 ¹H NMR 및 ¹³C NMR을 사용하여 분석하였다.

[0092]

완충액(pH = 10.7)에서 1 atm CO₂ 하에 Xe 램프/420 nm 차단 필터 하에서 EY 및 TEOA를 사용하여 복합체 1 및 복합체 2의 광촉매 반응을 시험하였다. 광분해 후 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography; GC) 및 고성능 액체 크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography; HPLC) 분석을 통해 생성물을 측정하였다. 놀랍게도, 복합체 1 및 복합체 2는 CO₂를 매우 효율적으로 포름산염으로 전환했으며, 40 시간에 각각 43,000과 38,000

의 전환 수(TON)를 나타냈다(도 3a 참조). 어떤 반응에서도 CO와 옥살산염 또는 H₂와 같은 다른 탄소 생성물들이 검출되지 않았다. 복합체 1이 없거나 대신 Cu(NO₃)₂ 염을 사용하여 동일한 조건에서 반응시켰을 때, 미미한 양의 포름산염만 생성되었다. Hg를 첨가하여도 복합체 1에 의한 포름산 생성은 변하지 않았으며, 이는 복합체 1이 광촉매적 CO₂ 환원을 위한 분자 촉매였음을 의미한다. ¹³C로 표지된 CO₂가 포함된 DMF-d₇/H₂O 혼합물에서의 ¹³CO₂ 표지 실험을 통해, 생성된 HCO₂H의 탄소원이 CO₂임을 확인했다. 상기 결과들은 복합체 1 및 복합체 2에 의한 광화학적 CO₂ 환원이 포름산에 대해 매우 선택적이며, 복합체 1에 기반한 포름산이 지구에 풍부한 금속 복합체들에서 보고된 TON 중 가장 높은 것을 나타낸다. 상기 결과들은 복합체 1 및 2와 관련된 Cu(II) 복합체가 인공 광합성 시스템에서 광화학적 CO₂ 전환을 위한 유망한 촉매가 될 수 있음을 시사한다.

[0094] 실험예 3: 전기화학적 측정

[0095] 광촉매 CO₂ 환원에 대한 더 많은 통찰력을 얻기 위하여, 순환 전압 전류법(CV)으로 복합체 1의 전기화학적 특성을 연구하였다. 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry; CV) 및 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry experiment)은 CH 기기 갈바노스탯/포텐시오스탯(CHI630C)을 사용하여 수행되었다. 기준 전극은 Ag/AgCl, 작업 전극(working electrode)은 유리 탄소, 및 상대 전극(counter electrode)은 백금 와이어로 하였다. 모든 실험은 DMF/EtOH (9:1) 용매에서 수행되었고, 지지 전해질(supporting electrolyte)은 NBu₄PF₆ 0.1 M로 하였다. 상기 용액들은 해당 실험 전에 Ar 또는 CO₂로 15 분 동안 퍼징되었다(purged).

[0096] 복합체 4의 공동에 있는 다이옥세인이 CO₂ 광환원에 미치는 영향을 조사하였다. 복합체 4는 10 시간의 반응 동안 복합체 1 보다 상당히 높은 반응성을 보였다. 하기 데이터는 복합체 4가 복합체 1과 유사한 높은 반응성을 가지고 있으며, 공동에 있는 다이옥세인이 반응성 Cu 중간체와 CO₂ 사이의 상호작용을 방해하지 않음을 보여준다(표 1 참조).

표 1

	복합체 1	복합체 4
2 h	0 μmol	9 μmol
4 h	10 μmol	40 μmol
6 h	20 μmol	68 μmol
8 h	43 μmol	105 μmol
10 h	62 μmol	130 μmol

[0098] 복합체 1의 환원 전류(reduction current)는 CO₂에서 눈에 띄게 증가하였다(도 3c 참조). 촉매 전류(catalytic current)는 CO₂에서만 관찰되었는데, 이는 CO₂가 전기화학적 과정에서 반응성 Cu 중간체와 효과적으로 반응했음을 의미한다. -1.4 V에서의 파동은 복합체 1의 쌍전자환원(two-electron reduction)에 해당하는 반면, -1.6V의 촉매 파동은 복합체의 양성자화를 수반하는 Cu(II)-H/Cu(I)-H에서 기인한 것이다. 상기 촉매 전류의 시작 전위는 약 -1.1 V(SCE 대비)였으며, 이는 광화학적으로 형성된 EY*(E_o_{ox} = -1.11 V 대비 SCE)가 복합체 1을 환원하여 반응성 중간체인 Cu(II)-H 종을 생성할 수 있음을 시사하는 것이다. 이는 EY*이 복합체 1과 있을 때 퀸칭(quenching)함으로써 확인되었으며, 이는 EY*에서 복합체 1로의 전자 전달 과정을 보여준다. 또한 아세트산의 양을 증가시키면서 복합체 1의 순환 전압 전류 곡선(cyclic voltammogram)을 측정하였다(도 3d 참조). 아세트산을 첨가하자 -1.1 V의 개시 전위를 갖는 촉매 환원파들(reduction waves)이 생성되었다. 상기 촉매 전류(i_c)는 100 mV · s⁻¹의 주사 속도에서 산 농도와 선형 상관 관계를 보였는데, 이는 양성자의 이차 의존성(the second-order dependence) 및 Cu(II)-H 종의 생성을 나타낸다. 상기 촉매 피크 전류는 주사 속도의 제곱근에 비례하였으며, 이는 상기 촉매 과정이 확산 지배적(diffusion-limited)임을 의미한다. 다른 낮은 전이 금속(low transition metal) 복합체들도 유사한 전기화학적 데이터와 해석을 보였다.

[0100] **실험예 4: 수소 광생성(Photoproduction) 측정**

[0101] CO_2 와 Ar 하에서 pH 10.7의 EY와 TEOA를 함유한 Cu 착물들의 광분해에 의한 H_2 생성을 조사하여, CO_2 광환원 메커니즘에 대한 추가적인 통찰력을 얻었다. 일반적인 광촉매 반응 실험에서, 각 샘플은 28 mL 유리 셀(cell)에 2 mL의 탈기된(deaerated) 프탈산 완충액(50 mM, pH 4.5) 및 MeCN(1:1 v/v) 샘플 용액을 담아 준비되었다. 상기 셀을 격막으로 밀봉한 후, 실온에서 7 분 동안 상기 용액에 아르곤을 버블링하여(bubbling) 가스를 제거했다. 상기 샘플들은 420 nm 차단 필터가 있는 450 W 제논 아크 광원 기기(Ind. Newport corporation, Oriel 제품 라인 M-69920)로 조사되었다. 생성된 수소의 양은 Carbosphere 80/100 Mesh, 6ft x 1/8" OD SS 컬럼(Alltech, Part No.5682PC)이 있는 DS6200 가스 크로마토그래프(Donam Instrument Inc., Korea)를 사용하여 가스 크로마토그래피로 측정하였다. 가스 크로마토그래프 기기를 사용하여 셀의 헤드스페이스 가스(headspace gas)를 분석하였고, 교정 곡선을 기준으로 H_2 를 정량화되었다.

[0102] 복합체 1 및 복합체 2는 Ar 하에서 8 시간 동안 각각 510과 420 TON의 H_2 를 생성하였으나 CO_2 하에서는 H_2 광생성이 거의 완전히 억제되었다(도 3b 참조). 상기 데이터는 양성자와 CO_2 환원 단계가 동일한 반응성 중간체를 공유하며, CO_2 반응이 양성자 환원보다 우세하다는 것을 의미한다. 흥미롭게도, 위의 CO_2 광환원에서 관찰하였듯이, 복합체 4 또한 복합체 1보다 더 많은 수소를 생성하였다. 복합체 4를 사용한 H_2 광생성 또한 CO_2 하에서 완전히 억제되었다. 그러나, 이 결과는 복합체 4의 반응 중간체가 다이옥세인이 존재하더라도 CO_2 에 계속 접근할 수 있음을 시사한다.

[0104] **실험예 5: CO_2 환원 광촉매 사이클의 확인**

[0105] 복합체 1의 환원은 아스코르브산을 환원제로 사용하여 연구되었다. 아스코르브산을 첨가하자마자, 파란색 Cu(II) 복합체 1은 DMF/ H_2O 에서 Cu(I) 중($\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2^{2+}$; 중간체 1a)이 형성되면서 즉시 노란색으로 색이 변하였으며(도 2c 참조), 이는 DMF에서 실험 결과와 동일하다. Cu(II)에서 Cu(I)로의 환원은 EPR(Electron Paramagnetic Resonance) 연구에서도 입증되었다. 아스코르브산이 포함된 복합체 1에서 생성된 상기 Cu(I) 중간체 1a는 EPR-silent로 나타났다(도 2d 참조). 이후, 1a의 노란색 용액은 CO_2 에 노출되자 다시 파란색으로 바뀌어 705 nm에서 복합체 3($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2(\text{COOH})_2]^{2+}$)의 밴드가 나타났다(도 2a 및 도 2c참조). 복합체 3의 EPR스펙트럼은 Cu(II) 종을 의미하며, 복합체 3의 NMR 스펙트럼은 복합체 1과 유사한 상자성 피크를 보여줍니다(도 2b 및 도 2d 참조). 복합체 3은 CO_2 환원으로 생성된 포름산에 의해 배위된 Cu(II)-포름산인 것으로 추정된다. 복합체 3은 다른 촉매 사이클을 위해 아스코르브산에 의해 중간체 1a로 다시 환원될 수 있다(도 2c 참조). 게다가, 중간체 1a는 동일한 조건에서 Ar 하에 점차 밝은 녹색 종으로 전환되었고, 산을 처리하였을 때 더 빠르게 전환하는 것으로 나타났다. 상기 밝은 녹색 종의 EPR($\lambda_{\text{max}} = 701 \text{ nm}$)도 복합체 3과 분명히 다른 Cu(II)를 나타냈다. 나아가, 중간체 1a와 복합체 3을 포함하는 촉매 사이클은 3 시간 동안 CO_2 하에서 200 당량의 아스코르브산과 복합체 1을 반응시킨 후 포름산 생성을 관찰하는 것으로 입증되었다. 상기 포름산 생성은 25 TON으로 측정되어 촉매 사이클이 존재함을 나타냈다. 상기와 같이 복합체 4가 노란색 Cu(I) 종으로 전환되는 것 또한 유사하게 관찰되었다.

[0107] **실험예 6: CO_2 환원 광촉매 사이클의 중간체 확인**

[0108] 복합체 1을 이용한 CO_2 광전환 촉매 사이클에서 Cu(II)-H 중간체 1b ($[\text{Cu}_2(\text{m-xpt})_2\text{H}_2]^{2+}$)가 생성될 것으로 예상된다(도 4 참조). 중간체 1b의 존재는 Ar 하에서 산(acid)의 존재 하에서 촉매 전류에 의해 확인되었다(도 3d 참조). 촉매 전류는 다른 금속 복합체에 대한 양성자와 금속-H 종의 촉매 반응에서 발생한다는 것이 이전에 보고된 바 있다. CO_2 광환원에서 이러한 Cu(II)-H 중간체의 생성은 유사한 개시 전위로 관찰된 촉매 전류에 의해서 뒷받침되었다(도 2d 참조). 금속 수소화물에서 수소화물을 포집하는 10-메틸아크리디늄(Acr^+) 염은 광촉매 수소 생성 반응에서 예상되는 Cu(II)-H 중간체에 미치는 영향을 조사하는 데 사용되었다. Acr^+ 의 농도가 수소 생산

속도에 직접적인 영향을 미치는 것으로 관찰되어 Cu(II)-H 중간체의 존재를 시사하였다. DMF/H₂O(또는 D₂O)에서 복합체 1을 사용한 광화학적 CO₂ 전환의 속도론적 동위원소 효과(Kinetic Isotope Effect; KIE) 측정을 통해 중간체 1b 생성에 대한 추가 증거가 제공되었다. 복합체 1에서 역 KIE(inverse kinetic isotope effect) 0.74가 관찰되어 Cu(II)-H 종에 CO₂가 삽입되었음을 시사하였다. 이러한 역 KIE는 다른 전이 금속 수소화물 중간체를 사용한 올레핀 또는 CO₂ 삽입 반응에서도 관찰되었으며 Fe 및 Co 복합체를 사용하여 CO₂를 CO로 전환하는 것은 정상적인 KIE 값을 나타내었다.

[0109] CO₂ 환원을 위하여 복합체 1을 이용한 광촉매 사이클에서, CO₂ 광환원 전후의 ¹H-NMR 스펙트럼을 기록하였다. 12 시간 동안 CO₂ 하에서 복합체 1과 EY 및 TEOA의 광촉매 반응 후 용액의 NMR 스펙트럼은 위에서 아스코르브산으로 생성된 복합체 3과 유사한 상자성 피크를 보였다(도 2b 참조). 복합체 1의 상자성으로 이동한 양성자도 광반응 후에 관찰되었으며(도 2b 참조), 이는 촉매가 회수되었음을 나타낸다. 그러나 광반응 후 17.5 ppm의 피크가 14.2로 이동한 것은 포름산의 배위에 기인한 것으로 나타났다. 실제로 20 당량의 포름산이 존재할 때 얻은 복합체 1의 스펙트럼도 그러한 이동된 상자성 피크를 보았다. 이러한 NMR 데이터는 또한 복합체 1이 광촉매 CO₂ 반응에서 여러 차례의 전환 후에도 여전히 활성 상태를 유지했음을 보여주었으며, 이는 포름산 생성에서 관찰한 높은 TON과 상응했다. 복합체 1의 모든 상자성 피크는 Cu(I) 중간체로의 환원으로 인해 중간체 1a에서 반자성 피크로 전환됐다(도 2b 참조). 게다가, 이는 포름산이 존재하는 상태에서 복합체 1에 아스코르브산을 첨가하면 반자성 Cu(I) 종으로 완전히 전환되어 광반응 후 Cu 복합체가 반응 생성물로 포름산염이 존재하더라도 여전히 활성 상태였음을 나타낸다. 노란색 Cu(I) 중간체는 HBF₄와 반응하여 다시 Cu(II)로 전환된다.

[0111] 실험예 7: 가시광선 구동 CO₂ 환원 광촉매 사이클의 메커니즘

[0112] 상기 설명된 관찰에 근거하여, 이중체(dimeric) Cu(II) 복합체 1 및 2를 사용하여 가시광선 구동 CO₂ 환원을 위한 메커니즘을 제안하였다(도 4 참조). Cu(II) 센터는 광여기된 EY(EY*)로부터 전자를 받아 Cu(I) 중간체로 환원되며, 이는 아스코르브산을 이용한 흡수(absorption), EPR 및 NMR 연구를 통해 확인되었다. 그 다음, Cu(I) 센터는 양성자 결합을 통해 EY*로부터 더 많은 전자를 받아 Cu(II)-H 중간체로 추가로 전환된다. Cu(II)-H 종의 형성은 양성자 의존 촉매 전류와 H₂에 대한 정상 KIE(1.8)에 의해 뒷받침된다. 그 후, Cu(II)-H 중간체로의 CO₂ 삽입이 발생하며, 이는 역 KIE에 의해 입증되었다. 마지막으로, Cu(II)-포름산 복합체는 포름산을 방출하고 EY*로부터 또 다른 전자를 받아 Cu(I) 상태로 돌아감으로써 촉매 사이클을 완료하고 다시 상기의 과정을 계속 진행할 수 있다.

[0114] 결론

[0115] 결론적으로, m-xpt를 브리징 리간드로 사용하는 이량체 Cu(II) 복합체는 CO₂ 환원에 대한 흥미로운 반응성을 보였으며, 고효율 광촉매 시스템으로 포름산을 선택적으로 생성했다. 상기 촉매들 중 하나는 지금까지 보고된 다른 지구에 풍부한 금속을 사용한 분자 촉매 대비 가장 높은 전환율을 나타냈다. 상기 흡수, EPR, NMR, CV 및 속도론적 동위원소 효과(KIE)를 포함한 결과들은 Cu(II)-H 중간체를 통한 광촉매 CO₂ 전환 메커니즘에 대한 통찰력을 제공했다. 광여기된 EY에서 Cu 센터로의 연속적인 전자 전달은 Cu(I) 종을 통해 Cu(II)-H 중간체를 생성하며, 이는 CO₂ 광환원을 담당했다. 본 발명은 유연한 브리징 리간드에 의해 배위된 이량체 Cu(II) 복합체가 CO₂ 광전환에 대해 높은 반응성과 선택성을 제공한다는 것을 나타낸다.

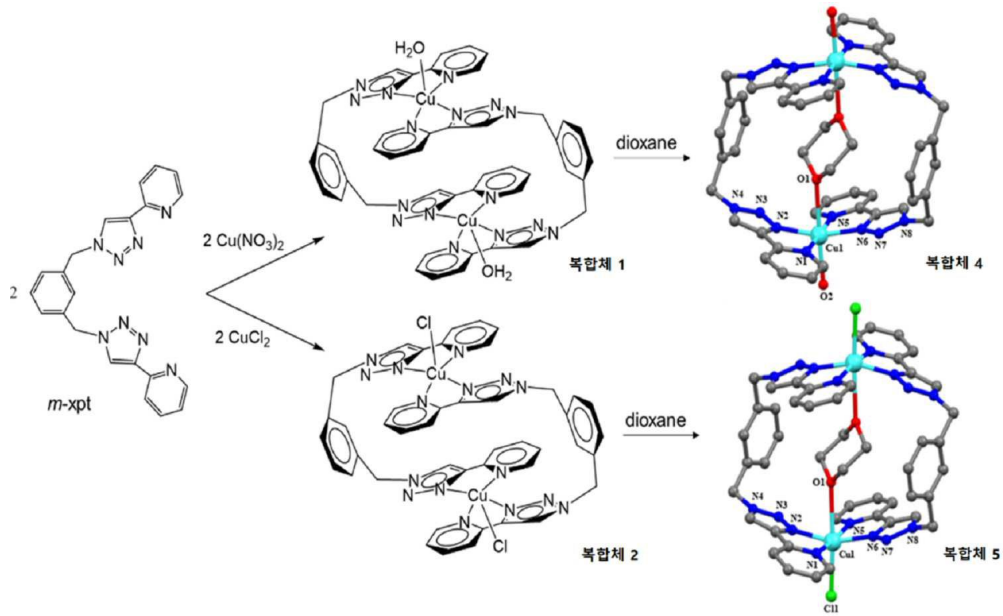
[0117] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0118]

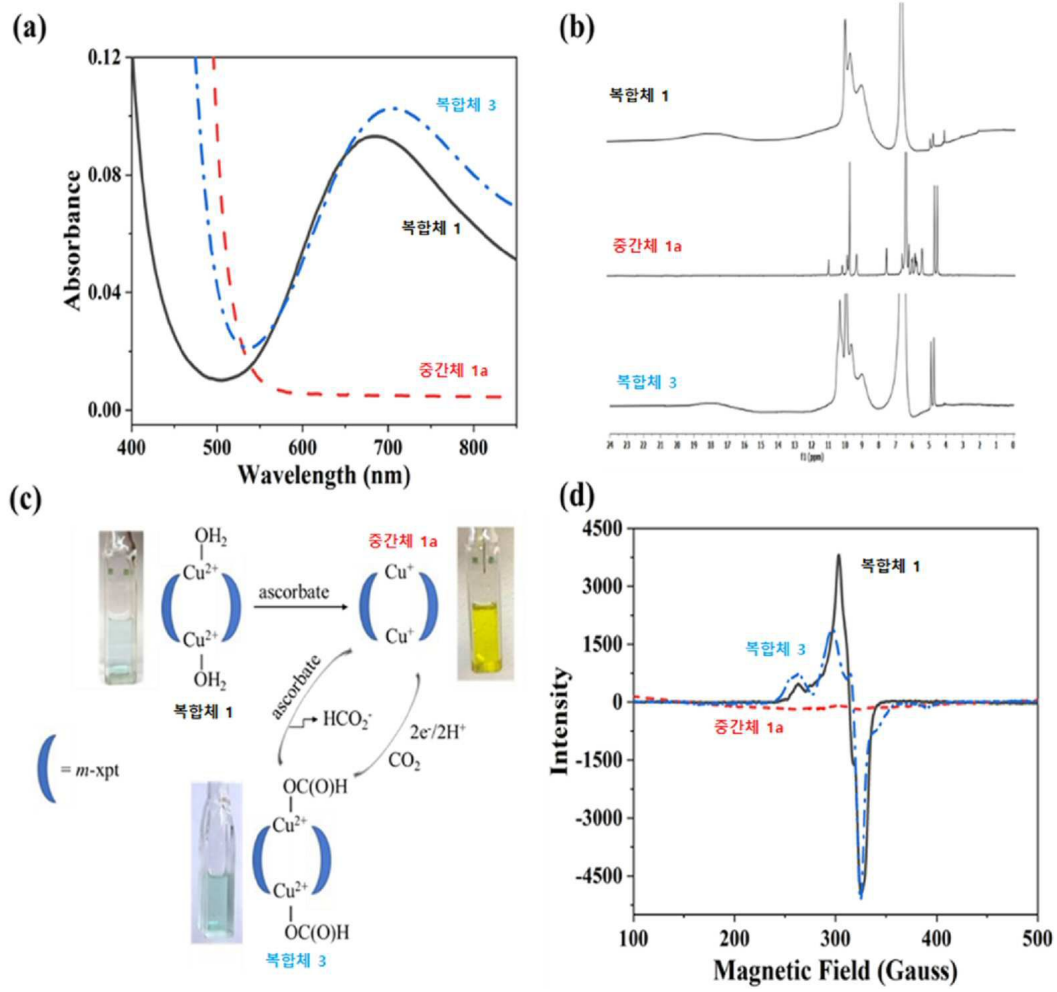
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

