



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0095618
(43) 공개일자 2020년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) *B01J 27/24* (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01J 27/24 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0012654

(22) 출원일자 2019년01월31일

심사청구일자 2019년01월31일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

성균관대학교산학협력단

경기도 수원시 장안구 서부로 2066 (천천동, 성균관대학교내)

(72) 발명자

유영민

서울특별시 송파구 올림픽로 435 120동 2401호 (신천동, 파크리오아파트)

김소남

경상남도 창원시 성산구 동산로 115, 109동 502호 (상남동, 대동아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

노경규

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전자화물과 광촉매의 조합, 이의 제조 방법, 그리고 이를 활용하는 유기 반응

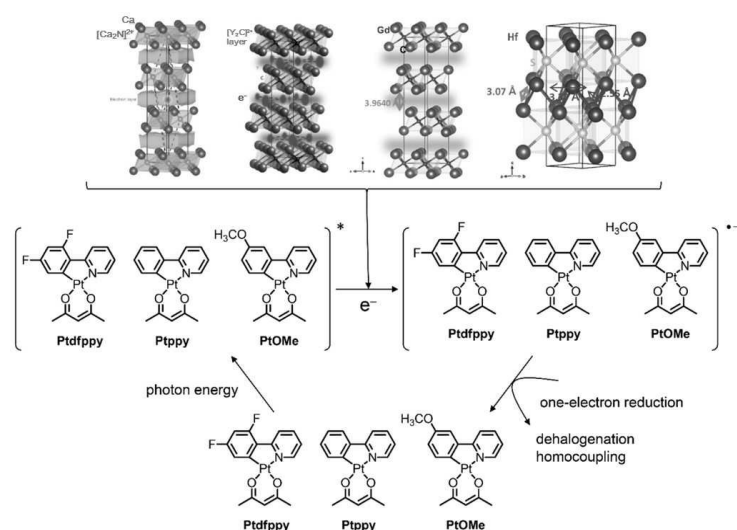
(57) 요약

본 발명은 전자화물; 및 고리금속화 백금 착체; 상기 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 광여기(photoexcitation)시키고, 광여기 된 고리금속화 백금 착체는 상기 전자화물로부터 전자를 전달받아 형성된 라디칼 음이온 백금 착체;를 포함하는 유기 반응용 광촉매 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명은 전자화물의 유기 반응 시 안정성과 반응성을 동시에 확보할 수 있으며, 우수한 환원력을 갖는 전자화물과 고리금속화 백금 착체를 동시에 사용하여 산소 및 수분에 취약했던 전자화물을 유기 반응에 활용이 가능하도록 한다.

또한, 라디칼 음이온 백금 착체는 전자화물의 산화 전위를 큰 폭을 높여 우수한 p-할로젠화 톨루엔의 탈할로젠화 반응 및 벤질 할로젠화 화합물의 커플링 반응을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 31/1616 (2013.01)

B01J 35/0006 (2013.01)

B01J 2531/828 (2013.01)

(72) 발명자

김신희

전라남도 순천시 조례동 왕궁95길 102동 501호

황산주

서울특별시 용산구 이촌로 201, 203-1202

김성웅

서울특별시 서초구 서초대로65길 13-10 서초래미안
아파트 105동 901호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711064587

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래소재디스커버리사업 1단계 4/5

연구과제명 [EZ]전자화물 안정화 및 기능특성 극대화를 위한 소재 인자 제어능 한계 극복 공정 기술
개발

기 여 율 1/1

주관기관 성균관대학교

연구기간 2018.02.04 ~ 2019.02.03

명세서

청구범위

청구항 1

전자화물; 및

고리금속화 백금 착체;

상기 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 광여기(photoexcitation)시키고, 광여기 된 고리금속화 백금 착체는 상기 전자화물로부터 전자를 전달받아 형성된 라디칼 음이온 백금 착체;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전자화물은 $[Ca_2N]^{2+} \cdot 2e^-$, $[Y_2C]^{2+} \cdot 2e^-$, $[Gd_2C]^{2+} \cdot 2e^-$ 및 $[HfS]^+ \cdot e^-$ 으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고리금속화 백금 착체는 Pt dfppy, Ptppy 및 PtOMe으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 광여기는 Xenon lamp의 가시광선으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매.

청구항 5

(S1) 유기 용매에 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 분산시켜 70~75℃에서 유지하는 단계;

(S2) 상기 (S1)의 혼합물을 70~75℃로 유지하면서 Xenon lamp의 가시광선을 조사하여 반응시키는 단계; 및

(S3) 상기 (S2)의 반응 중 반응물의 소량을 분취하여 반응 진행 정도를 모니터링하면서 광촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 유기 용매는 $CH_3CN:CH_3OH$, $DMSO:TFE$, $DMSO:CH_3OH$, $DMF:TFE$, $DMF:CH_3OH$, $HMPA:trifluoroethanol$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1개 조합을 1:3의 부피비로 사용하는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전자화물은 $[\text{Ca}_2\text{N}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$, $[\text{Y}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$, $[\text{Gd}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$ 및 $[\text{HfS}]^+ \cdot \text{e}^-$ 으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 고리금속화 백금 착체는 Ptdfppy, Ptpy 및 PtOMe으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택되는 것을 특징으로 하는 유기 반응용 광촉매 제조방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 의해 제조된 유기 반응용 광촉매.

청구항 10

제9항의 유기 반응용 광촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는 p-할로젠화 톨루엔의 탈할로젠화 반응.

청구항 11

제10항의 유기 반응용 광촉매를 이용하는 것을 특징으로 하는 벤질 할로젠화 화합물의 커플링 반응.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자화물과 광촉매의 조합에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전자화물이 제공할 수 있는 우수한 환원력을 갖는 용매화 전자(solvated electron)를 이용하여 유기 반응에 사용되는 기존의 강환원제를 대체할 수 있는 전자화물과 광촉매의 조합, 이의 제조 방법, 그리고 이를 활용하는 유기 반응에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 알켄(alkene), 알킨(alkyne), 방향족($4n+2$) 화합물의 환원은 팔라듐(Pd) 촉매나 백금(Pt) 촉매 등의 귀금속을 이용한 상용촉매가 널리 사용되어 왔다. 이에, 가격이 보다 저렴한 코발트, 망간, 소듐 등을 이용한 환원제 연구가 진행되어 왔다. 대표적으로, 코발트 나노입자, 망간리튬 나노입자, 소듐 실리카겔 및 요오드화 사마륨(SmI_2) 등이 환원제로서 개발된 바 있으나, 그 효율이 좋지 않아 보다 우수한 효율을 갖는 환원제 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 한편, 기존 소재의 전자와는 전혀 다른 상태의 전자를 포함하는 전자화물(Electride)에 대한 관심이 높아지고 있다. 전자화물은 전자가 원자핵 주위가 아닌 결정 내부의 빈 공간에 격자간 전자(Interstitial Electrons)로 존재하면서 구성 원소 및 구조적 요인에 상관없이 소재의 기능성을 직접 결정하는 역할을 하는 신개념의 물질이다.

[0005] 전자화물은 낮은 일함수를 가져 전자방출소재로 활용 가능하고, 높은 자기 엔트로피 변화량으로 인해 자성소재(경자성 소재, 자기열 소재 등)로 활용 가능하며, 높은 전자전달 효율로 인해 촉매 소재로 널리 활용될 수 있는 물질이다.

- [0006] 전자화물은 유기와 무기 전자화물로 나뉘지며 현재 개발된 유기 전자화물은 실온에서 불안정해 전자소재로 응용이 불가능한 상황이며, 실온에서 안정한 무기 전자화물은 2003년 개발된 C12A7 즉, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 이 대표적이며, 최근 일본 동경공대에서 질화물 전자화물(AE_3N)을 개발하여 특허출원한 바 있다(JP2014-024712, JP2012-166325). 국내에서는 한국세라믹기술원에서 C12A7에 대하여 특허출원한 바 있으나(KR2013-0040232 등), 아직까지 타 성분을 포함하는 무기 전자화물에 대해서는 보고된 바 없다.
- [0007] 또한, 전자화물은 기존 화학양론적 소재의 개념과는 전혀 다른 결정 내부의 특정 공간에 전자가 존재하는 특성의 소재로 구현 가능한 조성에 대한 설계 및 합성이 어렵고, 물성이 구성 원소 및 구조적 특성에 따라서 민감하게 변하여 그 기능적 특성을 예측하는 것에도 기술적인 제약이 있어 최근까지 연구 사례는 매우 드문 상황이다.
- [0008] 본 발명자들은 전자화물에 대한 연구를 진행하던 중 특정 화합물에 대한 환원제로서의 탁월한 성능을 갖는 전자화물을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0010] [선행기술조사문헌]
- [0011] [특허문헌]
- [0012] 일본특허문헌 제2014-024712호
- [0013] 일본특허문헌 제2012-166325호
- [0014] 한국특허문헌 제2013-0040232호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제점을 고려하여, 우수한 환원력을 가지고 있으나 산소 및 수분에 극히 취약하여 유기 반응으로의 활용도가 제한되었던 전자화물의 안정성과 반응성을 동시에 확보하여 기존의 유기 반응에 사용되는 강환원제를 대체할 수 있는 전자화물과 광촉매의 조합, 이의 제조방법, 그리고 이를 활용하는 유기 반응을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0017] Na, Mg 등 알칼리 금속, 혹은 LiAlH_4 , NaBH_4 등 하이드라이드계 강환원제는 수분 민감성으로 인해 보관과 취급이 극히 제한적이다. 또한 다양한 유기 반응으로의 확장이 가능한 라디칼 중 형성을 위한 일전자 환원의 전자 전달력과 수분 민감성 간 심각한 트레이드 오프 관계로 인해 환원제의 안정성과 고환원성을 동시에 가져가기 어렵다. 이러한 트레이드 오프 문제는 전자 화물의 경우에도 동일하게 나타나는 문제점으로, 고환원성을 보이는 Ca2N계 전자 화물은 보관 기간과 유기 반응 중 치환기 간 간섭이 나타난다.
- [0018] 본 발명에서 제안하는 전자 화물과 광촉매의 신규한 조합을 통해 안정한 전자 화물로부터 고환원성을 확보할 수 있다. 특히 전자 화물 표면에 백금 착체 광촉매가 효과적으로 물리 흡착되어 전자 화물로부터 광여기 상태의 광촉매로 신속한 전자 전달이 가능한 장점이 있다. 본 발명을 통해 개발된 전자 화물과 광촉매 조합은 벤질 홀로젠화 화합물의 탈할로젠화(Dehalogenation) 반응 및 동종 결합(Homocoupling)에 성공적으로 적용될 수 있음을 증명하였다.
- [0019] 본 발명을 통해 제안한 전자 화물과 광촉매의 동시 사용 전략은 안정하지만 환원력은 저조한 전자 화물로부터 고환원력 전자를 효과적으로 활용할 수 있는 방안을 제공하는 것으로, 전자 화물뿐만 아니라, 다른 환원제의 원천적인 한계인 안정성과 반응 능력의 동시 확보를 가능케 할 것으로 응용성과 파급력이 우수하다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전자화물; 및 고리금속화 백금 착체; 상기 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 광여기(photoexcitation)시키고, 광여기 된 고리금속화 백금 착체는 상기 전자화물로부터 전자를 전달받아 형성된 라디칼 음이온 백금 착체;를 포함하는 유기 반응용 광촉매를 제공한다.

- [0022] 상기 전자화물은 $[\text{Ca}_2\text{N}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$, $[\text{Y}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$, $[\text{Gd}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$ 및 $[\text{HfS}]^+ \cdot \text{e}^-$ 으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있다.
- [0023] 상기 고리금속화 백금 착체는 Ptdfppy, Ptpy 및 PtOMe으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있다.
- [0024] 상기 광여기는 Xenon lamp의 가시광선으로 이루어질 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 (S1) 유기 용매에 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 분산시켜 70~75℃에서 유지하는 단계; (S2) 상기 (S1)의 혼합물을 70~75℃로 유지하면서 Xenon lamp의 가시광선을 조사하여 반응시키는 단계; 및 (S3) 상기 (S2)의 반응 중 반응물의 소량을 분취하여 반응 진행 정도를 모니터링하면서 광촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반응용 광촉매 제조방법을 제공한다.
- [0026] 상기 유기 용매는 $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{DMSO}:\text{TFE}$, $\text{DMSO}:\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{DMF}:\text{TFE}$, $\text{DMF}:\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{HMPA}:\text{trifluoroethanol}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1개 조합을 1:3의 부피비로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 전자화물은 $[\text{Ca}_2\text{N}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$, $[\text{Y}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$, $[\text{Gd}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$ 및 $[\text{HfS}]^+ \cdot \text{e}^-$ 으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있다.
- [0028] 상기 고리금속화 백금 착체는 Ptdfppy, Ptpy 및 PtOMe으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명의 상기 유기 반응용 광촉매 제조방법을 채용하여 제조된 유기 반응용 광촉매를 제공한다.
- [0030] 또한, 본 발명은 유기 반응용 광촉매를 이용하는 p-할로젠화 톨루엔의 탈할로젠화 반응을 제공한다.
- [0031] 또한, 본 발명은 유기 반응용 광촉매를 이용하는 벤질 할로젠화 화합물의 커플링 반응을 제공한다.

발명의 효과

- [0033] 본 발명은 전자화물의 유기 반응 시 안정성과 반응성을 동시에 확보할 수 있다.
- [0034] 또한, 본 발명은 우수한 환원력을 갖는 전자화물과 고리금속화 백금 착체를 동시에 사용하여 산소 및 수분에 취약했던 전자화물을 유기 반응에 활용이 가능하도록 한다.
- [0035] 또한, 본 발명은 전자화물과 고리금속화 백금 착체를 동시에 사용하여 광여기(photoexcitation)된 고리금속화 백금 착체를 전자화물로 환원 소광시켜 형성되는 라디칼 음이온 백금 착체로 강한 환원 반응을 구현할 수 있다.
- [0036] 여기서, 라디칼 음이온 백금 착체는 전자화물의 산화 전위를 큰 폭을 높여 우수한 p-할로젠화 톨루엔의 탈할로젠화 반응 및 벤질 할로젠화 화합물의 커플링 반응을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고리금속화 백금 착체의 광여기 상태를 전자화물로 환원 소광하여 생성되는 라디칼 음이온 백금 착체를 환원제로 이용한 dehalogenation 및 homocoupling 반응 개형을 보여주는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 $[\text{Gd}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$ 전자화물 농도를 증가시키며 측정된 고리금속화 백금 착체의 인광 스펙트럼 변화((a) Ptdfppy, (b) Ptppt, (c) PtOMe)를 보여주는 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 $[\text{Gd}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$ 전자화물 농도를 증가시키며 측정된 고리금속화 백금 착체의 시분해 인광 시그널 변화(상단, 2500ns까지 관측된 시그널; 하단, 짧은 시간 영역의 시그널)를 보여주는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 $[\text{Gd}_2\text{C}]^{2+} \cdot 2\text{e}^-$ 전자화물과 이로부터 전자를 공여 받아 생성되는 라디

칼 음이온 백금 착체의 산화 전위를 비교하는 도면이다.

도 5는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 $[Gd_2C]^{2+} \cdot 2e^-$ 전자화물과 라디칼 음이온 백금 착체를 이용한 p-할로젠화 톨루엔의 탈할로젠화 반응을 보여주는 도면이다.

도 6은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 $[Gd_2C]^{2+} \cdot 2e^-$ 전자화물과 라디칼 음이온 백금 착체를 이용한 벤질 할로젠화 화합물의 커플링 반응을 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다.
- [0040] 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예로 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있다.
- [0041] 본 명세서에서 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0042] 따라서, 몇몇 실시예에서, 잘 알려진 구성 요소, 잘 알려진 동작 및 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적 설명이 생략될 수 있다.
- [0043] 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함하며, '포함(또는, 구비)한다'로 언급된 구성 요소 및 동작은 하나 이상의 다른 구성요소 및 동작의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0044] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다.
- [0046] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0048] 본 발명은,
- [0049] 전자화물; 및 고리금속화 백금 착체; 상기 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 광여기(photoexcitation)시키고, 광여기 된 고리금속화 백금 착체는 상기 전자화물로부터 전자를 전달받아 형성된 라디칼 음이온 백금 착체;를 포함하는 유기 반응용 광촉매에 관한 것이다.
- [0050] 상기 전자화물이 제공할 수 있는 우수한 환원력을 갖는 용매화 전자(solvated electron)를 이용하여 유기 반응에 사용되는 기존의 강환원제를 대체할 수 있다.
- [0051] 상기 전자화물은 $[Ca_2N]^{2+} \cdot 2e^-$, $[Y_2C]^{2+} \cdot 2e^-$, $[Gd_2C]^{2+} \cdot 2e^-$ 및 $[HfS]^+ \cdot e^-$ 으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있으며, 고리금속화 백금 착체는 Ptddfpy, Ptpy 및 PtOMe으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택되어 사용될 수 있다.
- [0052] 상기 $[Gd_2C]^{2+} \cdot 2e^-$ 는 산화 전위가 -1.18V vs SCE로 낮아 안정성은 높으나, 환원력은 떨어지는 문제가 있었다.
- [0053] 그러나, 본 발명과 같이 고리금속화 백금 착체와 동시에 사용하여 광촉매로 제조한다면 유기 반응용 광촉매로서 우수한 효과를 갖는 것이다.
- [0054] 구체적으로 $[Gd_2C]^{2+} \cdot 2e^-$ 전자 화물과 고리금속화 백금 착체인 Ptddfpy, Ptpy, PtOMe를 동시에 사용하여, 광여기(photoexcitation) 된 고리금속화 백금 착체를 전자 화물로 환원 소광시켜 형성되는 일전자 환원된 백금 착체 즉, 라디칼 음이온 백금 착체로 강한 환원 반응을 구현할 수 있는 것이다.
- [0056] 또한, 본 발명은 (S1) 유기 용매에 전자화물 및 고리금속화 백금 착체를 분산시켜 70~75℃에서 유지하는 단계;

(S2) 상기 (S1)의 혼합물을 70~75℃로 유지하면서 Xenon lamp의 가시광선을 조사하여 반응시키는 단계; 및 (S3) 상기 (S2)의 반응 중 반응물의 소량을 분취하여 반응 진행 정도를 모니터링하면서 광촉매를 제조하는 단계;를 포함하는 유기 반응용 광촉매 제조방법을 제공한다.

[0057] 상기 (S1)에 반응 기질을 더 포함하여 분산시킬 수 있다.

[0058] 상기 반응 기질은 4-bromotoluene, 4-chlorotoluene, 4-iodotoluene, benzyl chloride, hexamethylphosphoramide, 4-tert-butylbenzyl bromide, 4-tert-butylbenzyl chloride, *a*-bromo-*o*-xylene, *a*-chloro-*o*-xylene, 2-(trifluoromethyl)benzyl chloride, 4-(trifluoromethyl)benzyl chloride, 4-(trifluoromethyl)benzyl bromide, 4-fluorobenzyl bromide, 4-fluorobenzyl chloride, 4-chlorobenzyl bromide, 4-chlorobenzyl chloride, *a*-bromo-*p*-xylene 및 *a*-chloro-*p*-xylene 을 포함하나, 이에 국한되지 않는다.

[0059] 상기 유기 용매는 CH₃CN:CH₃OH, DMSO:TFE, DMSO:CH₃OH, DMF:TFE, DMF:CH₃OH, HMPA:trifluoroethanol을 조합하여 사용할 수 있으며, HMPA:trifluoroethanol 1:3의 부피비로 사용하는 것이 가장 바람직하다.

[0060] 상기 전자화물은 [Ca₂N]²⁺ · 2e⁻, [Y₂C]²⁺ · 2e⁻, [Gd₂C]²⁺ · 2e⁻ 및 [HfS]⁺ · e⁻으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택될 수 있으며, 상기 고리금속화 백금 착체는 Pt₂dfppy, Pt₂ppy 및 PtOMe으로 이루어진 군에서 1종 또는 2종 이상이 선택되어 사용될 수 있다.

[0061] 상기 (S3)의 반응 진행 정도는 Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)로 모니터링할 수 있다.

[0062] 상기 모니터링을 통해 실시간으로 탈할로젠화 반응물 혹은 동종 결합 반응물의 생성량을 기록할 수 있으며 더욱 정확한 실험결과를 위해 동행될 수 있다.

[0063] 본 발명은 유기 용매에 [Gd₂C]²⁺ · 2e⁻ 전자화물과 고리금속화 백금 착체를 포함시키고 가시광선으로 광여기를 시키면 전자화물로부터 들뜬 상태(광여기)의 고리금속화 백금 착체로 전자 전달이 일어나 백금 착체의 라디칼 음이온이 형성된다. 이를 정상 상태 및 시분해 발광 스펙트로스코피로 직접 관측하였다(도면 2, 3).

[0064] 본 발명에 따른 원리를 통해 -1.18V vs SCE에 머무르는 [Gd₂C]²⁺ · 2e⁻의 산화 전위를 -2.46~-2.20V vs SCE까지 큰 폭으로 높일 수 있으며, 아릴 할로젠 화합물 혹은 벤질 할로젠 화합물을 일전자 환원 가능한 것을 확인하였다(도 4).

[0066] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당 업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명한 것이다.

[0068] 실시예 1

[0069] [4가지 전자 화물에 의한 Pt₂ppy의 인광 소광 평가]

[0070] i) Ca₂N 전자 화물 0.094 g을 7.5 mL THF와 2.5 mL MeOH에 넣어 0.1 M 용액을 만든다. 0.1 M Ca₂N 전자 화물은 50 mM Pt₂ppy (THF) 3 mL에 1, 2, 5, 10, 15, 20, 30당량씩 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과 0.75배 소광됨을 확인하였다.

[0071] ii) Y₂C 전자 화물 0.190 g을 7.5 mL THF와 2.5 mL MeOH에 넣어 0.1 M 용액을 만든다. 0.1 M Y₂C 전자 화물은 50 mM Pt₂ppy (THF) 3 mL에 100, 200, 300당량을 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과, 0.83배 소광됨을 확인하였다.

[0072] iii) Gd₂C 전자 화물 0.326 g을 7.5 mL THF와 2.5 mL MeOH에 넣어 0.1 M 용액을 만든다. 0.1 M Y₂C 전자 화물은 50 mM Pt₂ppy (THF) 3 mL에 100, 200, 300, 400당량을 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과, 0.4배 소광됨을 확인하였다.

[0073] iv) Hf_2S 전자 화물 0.389 g을 7.5 mL THF와 2.5 mL MeOH에 넣어 0.1 M 용액을 만든다. 0.1 M Hf_2S 전자 화물은 50 mM Ptpy (THF) 3 mL에 100, 200, 300당량을 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과, 0.64배 소광됨을 확인하였다.

[0074] 상기 네 가지 전자 화물의 인광 소광 실험 결과, Gd_2C 전자 화물에서 가장 큰 소광 비율 (0.4배) 을 얻을 수 있었다.

[0076] 실시예 2

[0077] [Gd_2C 전자 화물의 Ptdfppy, Ptpy, PtOMe 인광 소광 평가]

[0078] i) Gd_2C 전자 화물 0.326 g을 10 mL DMSO에 넣어 0.1 M solution을 만든다. 50 mM Ptdfppy (THF) 3 mL에 0.1 M Gd_2C 전자 화물을 50, 100, 200, 300, 400, 500당량을 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과, 0.35배 소광됨을 확인하였다.

[0079] ii) Gd_2C 전자 화물 0.326 g을 10 mL DMSO에 넣어 0.1 M solution을 만든다. 50 mM Ptpy (THF) 3 mL에 0.1 M Gd_2C 전자 화물을 50, 100, 200, 300, 400, 500당량을 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과, 0.42배 소광됨을 확인하였다.

[0080] iii) Gd_2C 전자 화물 0.326 g을 10 mL DMSO에 넣어 0.1 M solution을 만든다. 50 mM PtOMe (THF) 3 mL에 0.1 M Gd_2C 전자 화물을 50, 100, 200, 300, 400, 500당량을 넣은 후, 3 분 동안 아르곤 순환을 시킨 뒤 인광 스펙트럼을 측정한다 (여기 파장 = 365 nm). 실험 결과, 0.43배 소광됨을 확인하였다.

[0081] Gd_2C 전자 화물을 이용한 3종의 광촉매 인광 소광 실험에서 가장 큰 소광을 보여준 촉매는 PtOMe로 확인할 수 있다.

[0083] 실시예 3

[0084] [Gd_2C 전자 화물에 의한 Ptdfppy, Ptpy 및 PtOMe 광촉매의 인광 수명 감소 평가]

[0085] 50 mM Ptdfppy (TFE) 3 ml에 0.1 M Gd_2C 전자 화물 (DMSO)을 0, 50, 100, 200, 300, 400, 500당량을 넣어준다. 각 촉매 별 인광 수명은 460 nm (Ptdfppy), 478 nm (Ptpy), 그리고 565 nm (PtOMe)에서 관찰했다. 실험 결과, Ptdfppy에서는 초기 117 ns의 인광 수명이 500 당량의 Gd_2C 를 넣었을 때 82.2 ns으로 짧아졌다. Ptpy는 Gd_2C 없을 때 585 ns의 인광 수명이 Gd_2C 를 500당량을 넣었을 때 401 ns으로 짧아졌다. 마지막으로 PtOMe는 Gd_2C 없을 때 1.95 ms의 인광 수명이 나왔고 Gd_2C 를 500당량을 넣었을 때 1.76 ms으로 짧아졌다.

[0087] 실시예 4

[0088] [탈할로젠화 반응 및 커플링 반응]

[0089] [$\text{Gd}_2\text{C}^{2+}2\text{e}^-$ 전자화물 0.652 g을 10 mL 바이알에 담고, HMPA 1 mL를 유리 주사기를 사용하여 가하고 밀봉한다. 0.009 g Ptpy, 0.130 g 4-chlorotoluene 혹은 0.170 g 4-bromotoluene 혹은 0.220 g 4-iodotoluene을 각각 5 mL 바이알에 넣은 뒤, trifluoroethanol 3 mL에 녹인다. 이 trifluoroethanol 용액을 [$\text{Gd}_2\text{C}^{2+}2\text{e}^-$ 전자화물의 바이알에 유리 주사기를 사용하여 넣고, 75° C에서 UV 램프 365 nm 빛을 조사 하며 4일 동안 반응을 진행시킨다.

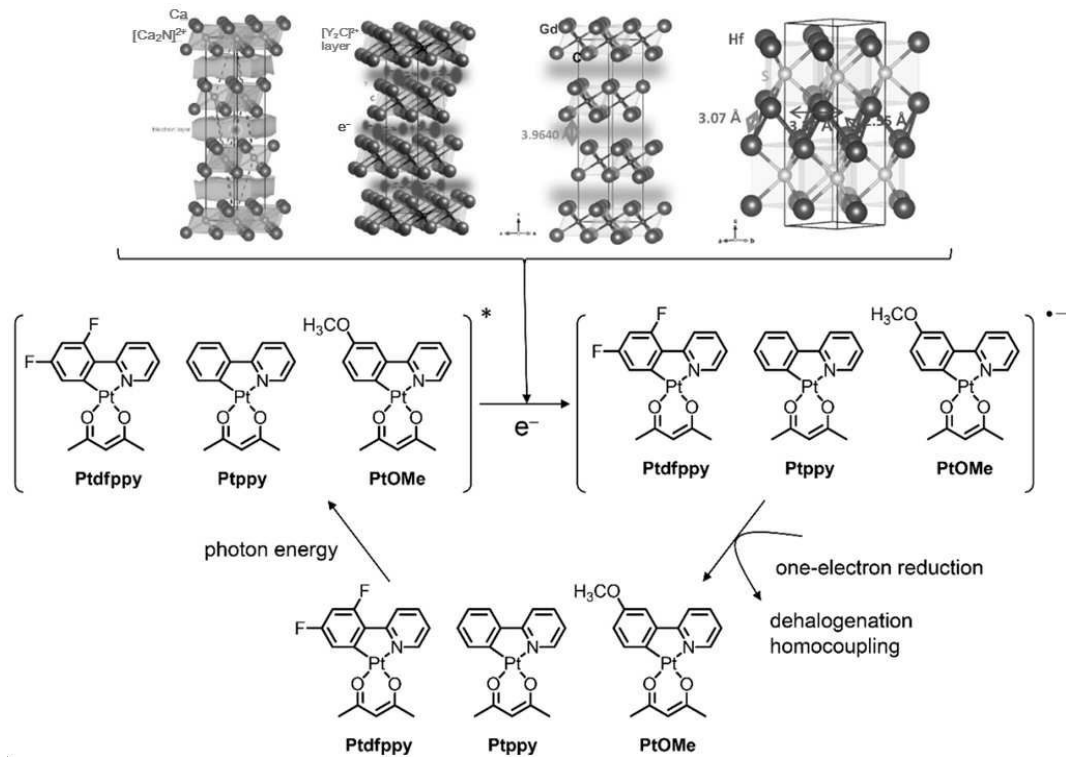
[0090] 여기서, 탈할로젠화 반응 및 커플링 반응은 반응 기질에 따라 선택되어 이루어질 수 있으며 당업계에서 통상적으로 활용되는 탈할로젠화 반응 및 커플링 반응을 위한 반응 기질은 모두 적용이 가능하다.

[0092] 이상과 같이, 본 명세서와 도면에는 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 개시하였으며, 비록 특정 용어들이 사용되었으나, 이는 단지 본 발명의 기술 내용을 쉽게 설명하고 발명의 이해를 돕기 위한 일반적인 의미에서 사용된 것이지, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

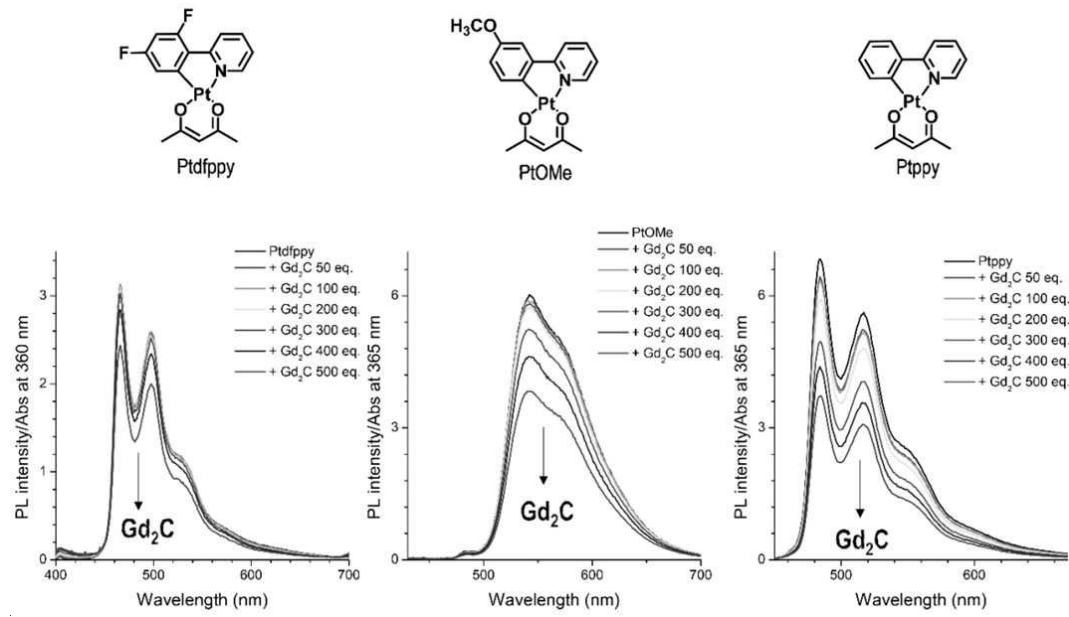
[0093] 여기에 개시된 실시예 외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

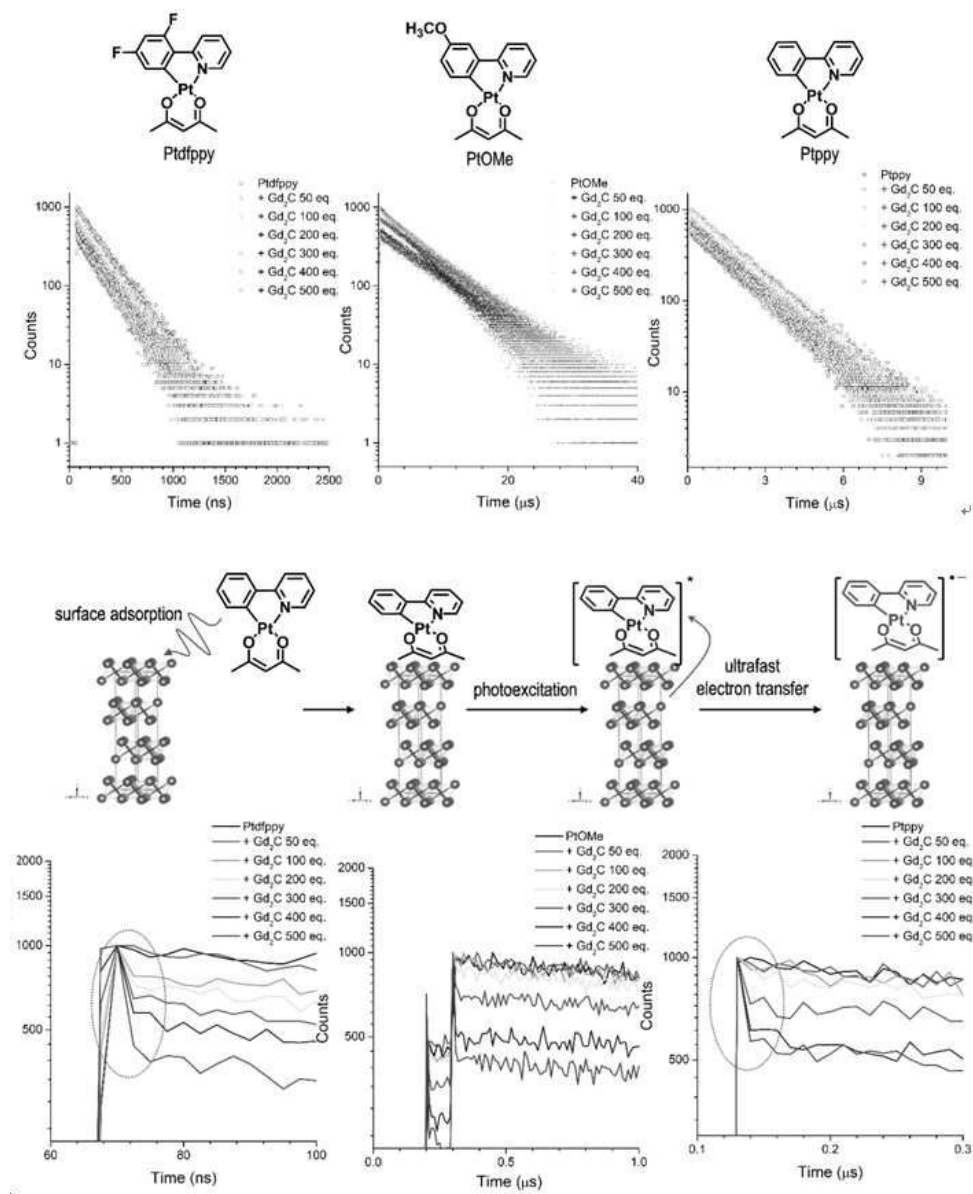
도면1



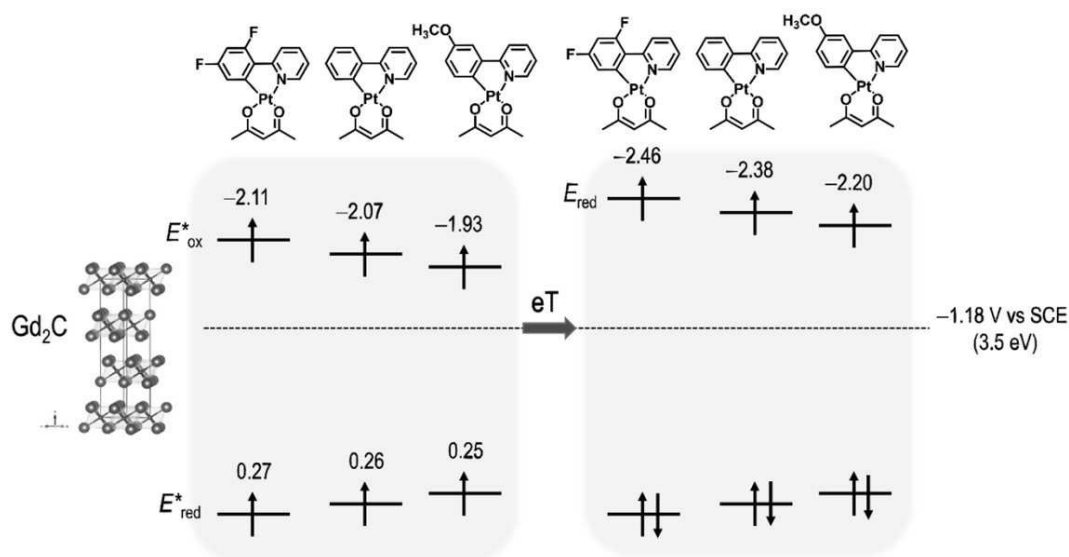
도면2



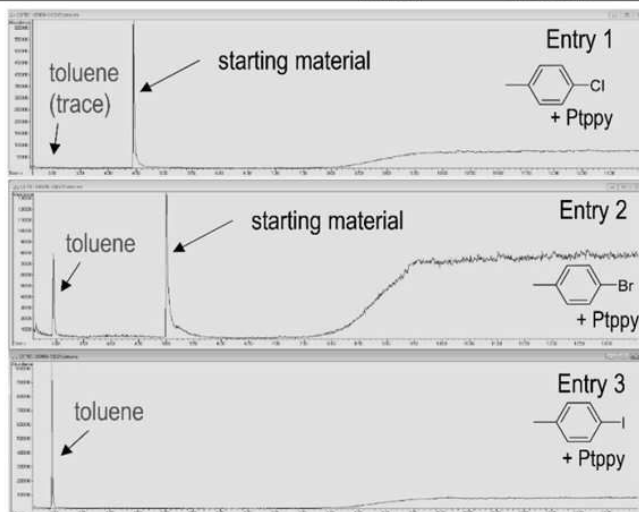
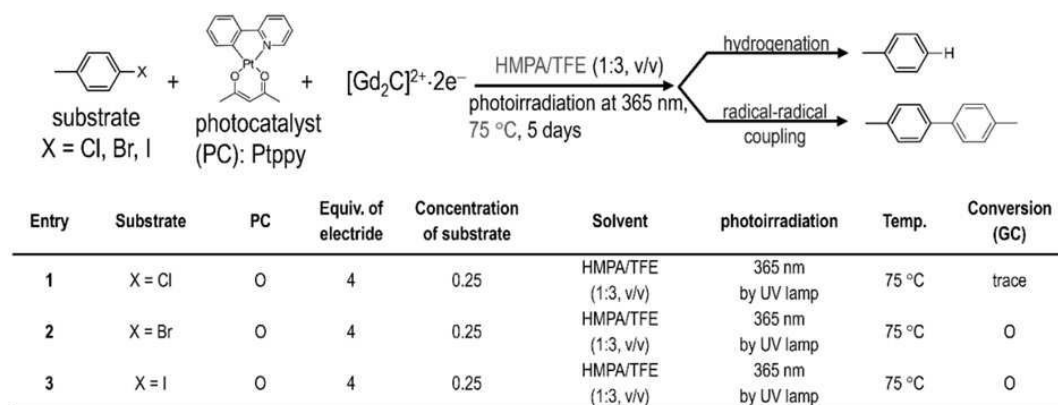
도면3



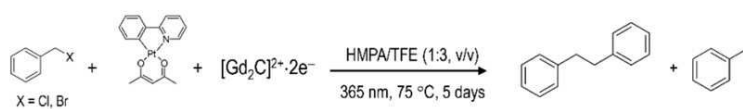
도면4



도면5



도면6



Entry	Substrate	Ptpy	Equiv. of electride	Concentration of substrate	Solvent	photoirradiation	Temp.	bibenzyl:toluene (GC)
1	X = Cl	X	4	0.25	HMPA/TFE (1:3, v/v)	365 nm by UV lamp	75 °C	<
2	X = Cl	O	4	0.25	HMPA/TFE (1:3, v/v)	365 nm by UV lamp	75 °C	>
3	X = Br	X	4	0.25	HMPA/TFE (1:3, v/v)	365 nm by UV lamp	75 °C	>
4	X = Br	O	4	0.25	HMPA/TFE (1:3, v/v)	365 nm by UV lamp	75 °C	bibenzyl only

