(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월02일
(11) 등록번호 10-2118175
(24) 등록일자 2020년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*B01J 35/00* (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
*B01J 31/16* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*B01J 35/004* (2013.01)
*B01J 21/063* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0084625
(22) 출원일자 2019년07월12일
심사청구일자 2019년07월12일
(30) 우선권주장
1020180164759 2018년12월19일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
Materials Research Bulletin, Vol.57, pp.311~319(2014.06.16.)
Applied Catalysis B: Environmental, Vol.174~175, pp.77~84(2015.02.23.)

(73) 특허권자
**충남대학교산학협력단**
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
**손영아**
대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트2단지)
**라말린감 마니바난**
대전광역시 유성구 대학로 99, 바이오응용화학연구소 (궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
**원대규**

전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 서대종

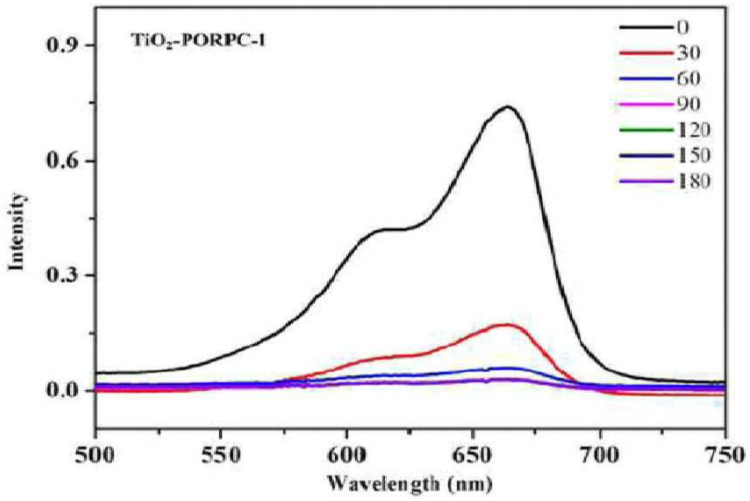
(54) 발명의 명칭 **유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매**

## (57) 요 약

본 발명은 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매에 관한 것으로, 가시광선 영역의 에너지에 감응하고, 낮은 밴드갭 에너지로 광분해 활성에 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

또한, 우수한 광분해 활성 및 안정성을 갖는 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매를 제공할 수 있다.

*대 표 도* - 도5



(52) CPC특허분류
***B01J 31/1616*** (2013.01)
*B01J 2531/26* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017R1E1A1A01074266
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 전략사업
연구과제명 나노기능화 광촉매제조 메카니즘 연구 및 이를 활용한 고감도 가시광선 감응형 광촉매-유기염료 하이브리드 기능성소재 활성 연구
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교 산학협력단
연구기간 2017.11.01 ~ 2020.10.31
공지예외적용 : 있음

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

삭제

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

삭제

### 청구항 4

삭제

### 청구항 5

이산화티탄($TiO_2$); 및

하기 화학식 2 또는 3의 화합물을 포함하며,

하기 화학식 2 또는 3의 화합물이 이산화티탄($TiO_2$)과 결합되며,

상기 이산화티탄 광촉매는 가시광선 하에서 광촉매 활성을 나타내며,

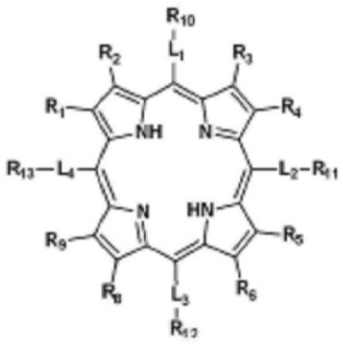
상기 이산화티탄 광촉매는 하기 관계식 1의 따른 광분해율을 가지는

이산화티탄 광촉매:

[관계식 1]

$C/C_0 \leq 0.3$

[화학식 2]



[화학식 3]



여기서,

C는 가시광선이 조사된 후 30분이 경과된 시점의 분해대상물질에 대한 최대흡광 강도이며,

$C_0$는 가시광선이 조사되기 전 시점의 분해대상물질에 대한 최대 흡광 강도이며,

M은 Zn, Cd, Hg, Sn, Cu, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되며,

$L_1$ 내지 $L_4$는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이며,

$R_1$ 내지 $R_6$, $R_8$ 및 $R_9$는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

$R_{10}$ 내지 $R_{13}$은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

상기 $L_1$ 내지 $L_4$, $R_1$ 내지 $R_6$ 및 $R_8$ 내지 $R_{13}$이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제5항에 있어서,

상기 이산화티탄 광촉매는 가시광선 하에서 반응성 산소종을 생성하며,

상기 반응성 산소종은 유해 화합물 및 유해 가스의 분해 및 제거 효과가 우수한

이산화티탄 광촉매.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 반응성 산소종은 하이드록실라디칼(Hydroxyl radical), 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(Superoxide anion radical) 및 일중항산소($^1O_2$) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는

이산화티탄 광촉매.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제5항에 있어서,

상기 이산화티탄 광촉매는 밴드갭 에너지(eV)가 3.2 미만인

이산화티탄 광촉매.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매에 관한 것이다. 보다 구체적으로 신규한 유기 화합물과 이산화티탄($TiO_2$)이 결합한 이산화티탄 광촉매에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 현대인들은 대부분의 시간을 실내에서 보내고 있으며, 실내에 있는 동안 휘발성유기화합물(VOC), 라돈(Radon)과 같은 방사성물질 및 생물학적 유기체와 같은 기상의 다양한 오염물질에 노출되어 있다. 그러므로 상기 실내공기를 정화시켜 깨끗한 공기를 실내로 공급하는 것은 현대인의 생활에 있어 매우 중요한 문제이다.

[0003] 특히 대기오염의 심각성으로 인해 건물의 외관 구조를 폐쇄적으로 건설하여 난방, 환기 및 공기조화 시스템에 보다 적은 양의 외부 공기가 유입되고, 이러한 폐쇄적인 공기조화 시스템으로 운영되고 있는 현대의 건물 들을 고려하여 볼 때 건물 내부 등의 밀폐된 공간에 깨끗한 공기를 공급하는 것이 중요한 과제로 부각되고 있다.

[0004] 이러한 현실을 감안하여 최근에 다양한 종류의 필터를 공기조화 시스템의 내부에 설치하여 공기 중 존재하는 미세먼지 입자 및 유해물질, 세균, 미세먼지 등의 오염물질을 제거하는 기술이 개발되었다.

[0005] 상기 기술을 이용하여 개발된 특정 공기조화시스템의 경우 미세입자 및 유해물질 및 세균 등의 오염물질을 제거하기 위하여 프리필터, 카본필터, 헤파필터(HEPA; High EfficiencyParticulate Air Filter) 및 집진기 등을 공기조화시스템의 내부에 설치하여 사용하고 있지만 이러한 공기조화시스템은 상기 미세먼지 입자 및 유해물질 및 세균 등을 영구적으로 제거하는 것이 아니라 단지 특정 매체, 즉 필터로 상기 미세먼지 입자 및 유해물질 및 세균 등의 오염물질을 포집하는 것으로서 일정시간 후에는 효율이 감소하게 되는 문제점이 있다.

[0006] 한편, 상기 세균 등의 생물학적 오염물질을 제거하기 위한 방법으로 자외선램프를 이용하여 세균 등을 박멸하는 방법이 과거에 사용되었으나 상기 자외선램프를 이용하는 방법은 단지 세균 등을 제거할 뿐 유해물질 등은 제거할 수 없는 문제점이 있다.

[0007] 상술한 문제점들을 해결하기 위하여 고급산화기술 중의 한 방법인 광촉매를 이용한 오염물질 및 유해물질을 제거하는 방법에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0008] 광촉매(photocatalyst)란 광화학(photochemistry)과 촉매(catalyst)가 결합된 의미로 빛에너지에 의하여 활성

을 나타내는 촉매를 말한다.

[0009] 일반적으로 촉매란 촉매 자신은 변화하지 않으면서 화학반응의 속도를 빠르게 또는 느리게 조절하는 역할을 하는 것으로서, 화학반응 과정에서는 열이나 기타 에너지원들이 사용되는데, 광촉매의 경우에는 화학반응에 사용되는 에너지로 빛을 사용한다.

[0010] 햇빛이나 또는 인공 광에 의한 빛에너지를 촉매에 조사하면 빛에너지를 흡수한 촉매가 활성을 나타내어 유기물들을 산화 또는 환원시키는 역할을 한다.

[0011] 따라서, 광촉매의 기능이 있을 때에는 빛 에너지를 흡수하는 것이 반드시 필요하다. 널리 이용되고 있는 기존 광촉매인 이산화티탄이 흡수할 수 있는 것은 빛의 파장이 약 380 nm 이하의 자외선이다.

[0012] 이러한 이산화티탄의 광촉매 반응은 자외선이 조사될 때에만, 자외선의 광량만큼 반응이 일어난다.

[0013] 종래 연구되어온 이산화티탄 광촉매의 경우, 자외선이 조사되는 경우에만 오염물질 및 유해물질의 제거 효과가 발휘되었다.

[0014] 자외선 영역에서만 이러한 광촉매 반응이 일어나게 될 경우, 실질적인 광촉매 반응이 일어날 수 있는 조건이 매우 제한적인 점을 고려하여, 이산화티탄 광촉매의 우수한 오염물질 및 유해물질의 제거 효과를 발휘하기 어려운 문제가 있다.

[0015] 이러한 문제를 해결하기 위해, 가시광선 영역에서의 오염물질, 유해가스, 유해물질, 박테리아 및 바이러스의 제거효과를 나타낼 수 있는 가시광선 감응형 이산화티탄 광촉매의 개발이 필요하다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0016] (특허문헌 0001) KR 10-1918398 B1

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0017] 본 발명의 목적은 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매를 제공하는 것이다.

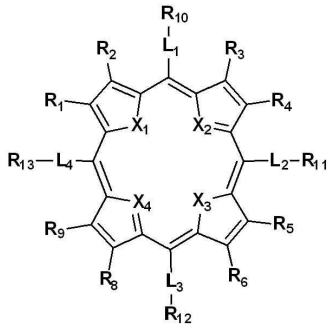
[0018] 본 발명의 다른 목적은 가시광선 영역의 에너지에 감응하고, 낮은 밴드갭 에너지로 광분해 활성에 우수한 효과를 나타내어, 유해물질 분해, 유해가스 분해, 박테리아 제거 및 바이러스 제거 효과가 우수한 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매를 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 우수한 광분해 활성 및 안정성을 갖는 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매를 제공하는 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0020] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 신규한 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] 여기서,

[0024] $X_1$ 내지 $X_4$는 Zn, Cd, Hg, Sn, Cu, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택된 금속과 배위 결합을 형성할 수 있으며,

[0025] 상기 $X_1$ 내지 $X_4$가 상기 금속과 배위 결합을 형성하지 않으면,

[0026] $X_1$ 및 $X_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 $N(R_{14})$, $C(R_{15})(R_{16})$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0027] $X_2$ 및 $X_4$는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{17})$이며,

[0028] $L_1$ 내지 $L_4$는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0029] $R_1$ 내지 $R_{17}$은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0030] 상기 $L_1$ 내지 $L_4$ 및 $R_1$ 내지 $R_{17}$이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0031] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이산화티탄 광촉매는 이산화티탄($TiO_2$); 및 상기 화학식 1의 화합물을 포함하

며, 상기 화학식 1의 화합물이 이산화티탄($TiO_2$)과 결합된 것이다.

[0032] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0033] 본 명세서에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0034] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0035] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0036] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0037] 본 발명에서 "알킬티오"는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.

[0038] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 “아릴옥시”는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R’O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R’는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명에서 “알콕시”는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0044] 본 발명에서 “아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.

[0045] 본 발명에서 “알킬아미노기”는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0046] 본 발명에서 “아르알킬아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0047] 본 발명에서 “헤테로아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.

[0048] 본 발명에서 “헤테로아르알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0049] 본 발명에서 “시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0050] 본 발명에서 “헤테로시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0051] 본 발명에서 “알킬실릴”은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, “아릴실릴”은 탄소수 6 내지 60개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[0052] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0053] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0054] 본 명세서에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 예시에 국한되지 않는다.

## *발명의 효과*

[0055] 본 발명은 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매에 관한 것으로, 본 발명의 다른 목적은 가시광선 영역의 에너지에 감응하고, 낮은 밴드갭 에너지로 광분해 활성에 우수한 효과를 나타내어, 유해물질 분해, 유해가스 분해, 박테리아 제거 및 바이러스 제거 효과가 우수하다.

[0056] 또한, 우수한 광분해 활성 및 안정성을 갖는 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매를 제공할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0057] 도 1은 본 발명에 따른 이산화티탄 광촉매 및 이를 이용한 메틸렌 블루의 분해 반응 메커니즘에 관한 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 및 이산화티탄($TiO_2$ anatase)의 XRD 분석결과에 관한 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 및 이산화티탄($TiO_2$ anatase)의 XPS 분석결과에 관한 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 및 이산화티탄($TiO_2$ anatase)의 UV-vis 흡수 스펙트럼에 관한 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예1($TiO_2$-PORPC-1)에서 제조된 이산화티탄 광촉매를 이용하여, 시간에 따른 메틸렌 블루의 광분해 정도에 관한 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예2($TiO_2$-PORPC-2)에서 제조된 이산화티탄 광촉매를 이용하여, 시간에 따른 메틸렌 블루의 광분해 정도에 관한 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예3($TiO_2$-PORPC-3)에서 제조된 이산화티탄 광촉매를 이용하여, 시간에 따른 메틸렌 블루

의 광분해 정도에 관한 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예4($TiO_2$-PORPC-4)에서 제조된 이산화티탄 광촉매를 이용하여, 시간에 따른 메틸렌 블루의 광분해 정도에 관한 것이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 및 이산화티탄($TiO_2$ anatase)의 UV-vis 흡수 스펙트럼에 관한 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예에 따른, 이산화티탄 광촉매의 시간에 따른 광분해 정도를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른, 광분해되는 광분해율($C/C_0$)의 결과에 관한 것이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른, 이산화티탄 광촉매의 시간에 따른 광분해 정도를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른, 이산화티탄 광촉매의 시간에 따른 광분해 정도를 나타낸 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0058] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0059] 광촉매 산화반응이란 밴드갭 에너지(band gap energy) 이상의 빛 에너지를 광촉매에 조사하였을 때 전자와 정공이 발생하고, 정공에 의해 생성되는 수산화라디칼(·OH)의 강력한 산화력으로 광촉매 표면에 흡착된 기상 또는 액상의 유기물이 분해되는 반응을 의미한다.

[0060] 즉, 광촉매는 빛 에너지를 흡수함으로써 촉매활성을 나타나게 되는 데, 이때 발생하는 강력한 산화력으로 환경오염물질을 산화 분해하는 것이다.

[0061] 기존의 광촉매 시스템은 기상 또는 액상의 단일계만 이용되었으며, 기상은 유해물질의 제거율이 우수하지만 미세 먼지에 의해 내구성이 감소되어 수명의 짧으며, 스케일업(scale up)을 할 경우 제거율이 급감하여 상용화에 어려움이 있다.

[0062] 액상은 먼지 등을 물에서 제거하여 내구성이 우수하지만 광촉매의 친수성 특성으로 인해 유해물질과 접촉할 시간 보다 물과 쉽게 반응하여 제거속도가 매우 낮은 단점을 가지고 있다.

[0063] 또한 액상에 녹아있는 유해물질 및 미세먼지들의 정화처리가 되지 않는 문제점도 발생하고 있다.

[0064] 포피린계 화합물은 'soret band'로 400-450 nm에서 강한 흡수 영역을 가지고 'Q-band' 550-600 nm에서 약한 흡수 영역을 가지므로 다른 물질과 달리 near IR까지의 흡수 파장을 가져, 감광제로 사용된다.

[0065] $TiO_2$계 광촉매의 가시 광선 흡수 계수를 향상시키기 위해 $TiO_2$에 반응성을 가지는 관능기를 갖는 포피린계 화합물을 도입하여, 현저하게 낮아진 밴드갭 에너지로 가시광선 영역의 에너지를 감응할 수 있는 이산화티탄 광촉매를 개발하였다. 기존 이산화티탄 광촉매가 자외선 영역에서만 감응하여 유해물질 및 유해 가스의 분해가 가능한 문제를 효율적으로 해결할 수 있다.

[0066] 본 발명의 이산화티탄 광촉매는 가시광(400-800nm 대역광)을 효율적으로 흡수하고, 낮은 밴드갭 에너지를 갖는다. 또한, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성을 나타내며, 재결합 등에 의한 손실을 억제하고 매우 효과적인 에너지 전달이 이루어질 수 있게 한다.

[0067] 또한 본 발명의 이산화티탄 광촉매는 높은 광분해율로 목적하는 분해대상물질, 즉 유해물질 및 유해가스를 빠르게 분해할 수 있어, 인체 또는 환경에 유해한 영향을 미치는 물질을 빠르고 효과적으로 분해 및 제거할 수 있다.

[0068] 뿐만 아니라, 본 발명의 이산화티탄 광촉매를 이용할 경우, 박테리아 제거 및 바이러스 제거에 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

[0069] 이하, 본 발명에 따른 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 이산화티탄 광촉매를 구체적으로 설명한다.

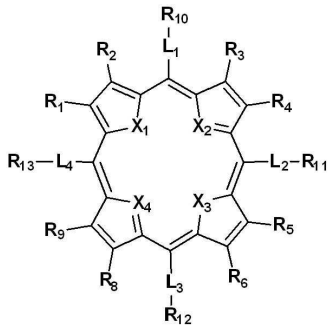
[0070] 본 발명에 따른 신규한 유기 화합물은 $TiO_2$에 반응성을 가지는 관능성기를 갖는 포피린계 화합물에 관한 것이다.

[0071] 상기 포피린계 화합물은 빠른 전하 전달과 낮은 전하 재결합을 나타내어 보다 낮은 밴드갭 에너지로 가시광선

영역의 에너지를 감응한다.

[0072] 보다 구체적으로, 포피린계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0073] [화학식 1]

[0074] 

[0075] 여기서,

[0076] $X_1$ 내지 $X_4$는 Zn, Cd, Hg, Sn, Cu, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택된 금속과 배위 결합을 형성할 수 있으며,

[0077] 상기 $X_1$ 내지 $X_4$가 상기 금속과 배위 결합을 형성하지 않으면,

[0078] $X_1$ 및 $X_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 $N(R_{14})$, $C(R_{15})(R_{16})$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0079] $X_2$ 및 $X_4$는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{17})$이며,

[0080] $L_1$ 내지 $L_4$는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

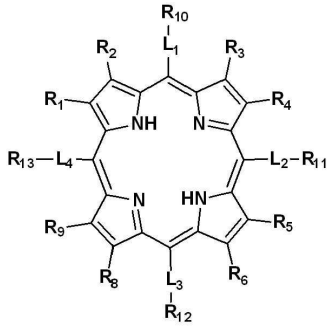
[0081] $R_1$ 내지 $R_{17}$은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접하는 기와 서로 결합하거나, 결합하여 치환 또는 비치환된 고리를 형성할 수 있으며,

[0082] 상기 $L_1$ 내지 $L_4$ 및 $R_1$ 내지 $R_{17}$이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선

택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

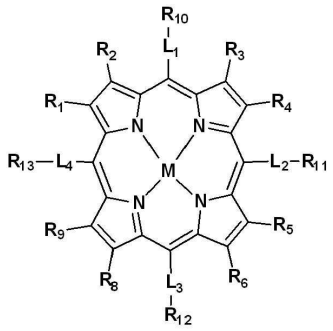
[0083] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0084] [화학식 2]



[0085]

[0086] [화학식 3]



[0087]

[0088] 여기서,

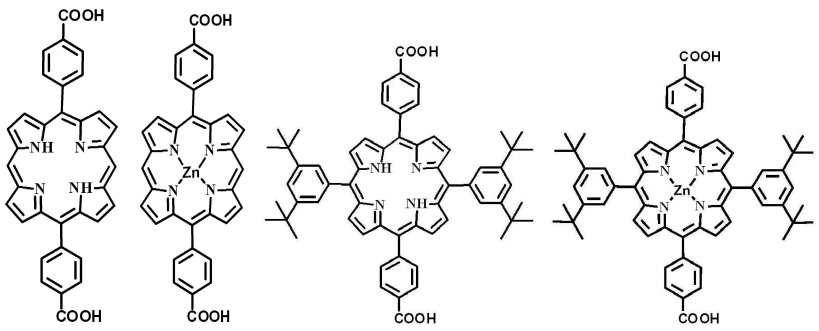
[0089] M은 Zn, Cd, Hg, Sn, Cu, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0090] $L_1$ 내지 $L_4$ 및 $R_1$ 내지 $R_{17}$은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

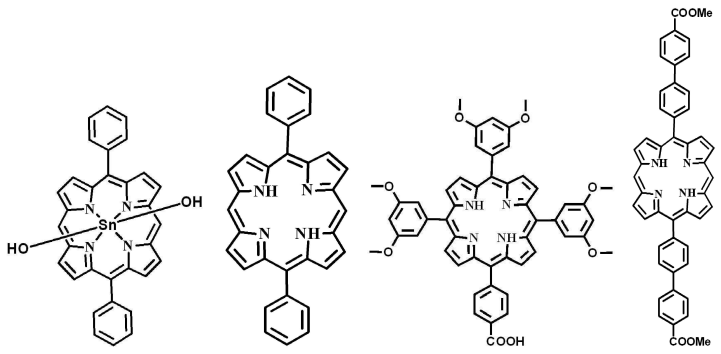
[0091] 상기 $L_1$ 내지 $L_4$는 단일결합 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이다.

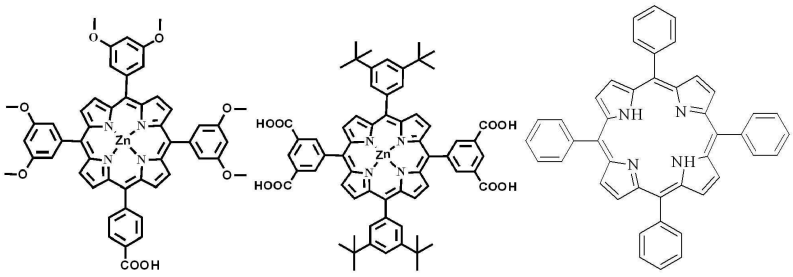
[0092] 상기 $R_{10}$ 내지 $R_{13}$은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

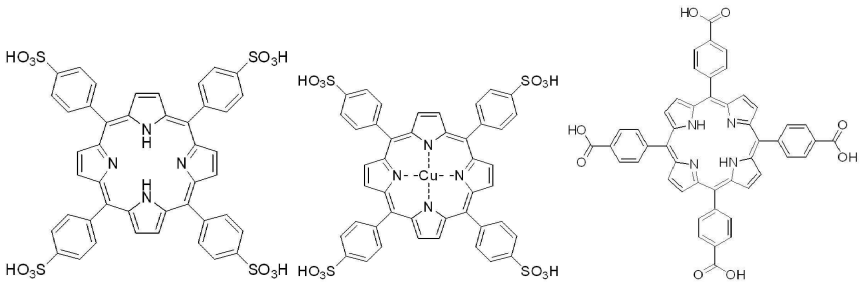
[0093] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

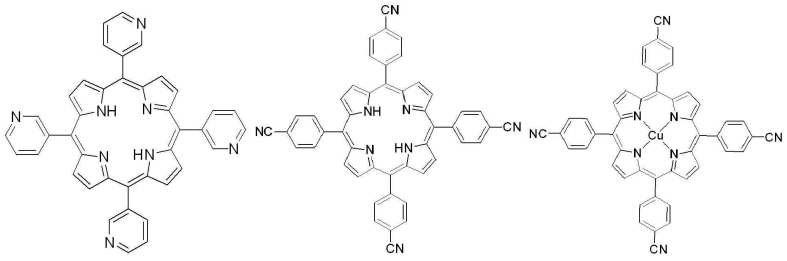


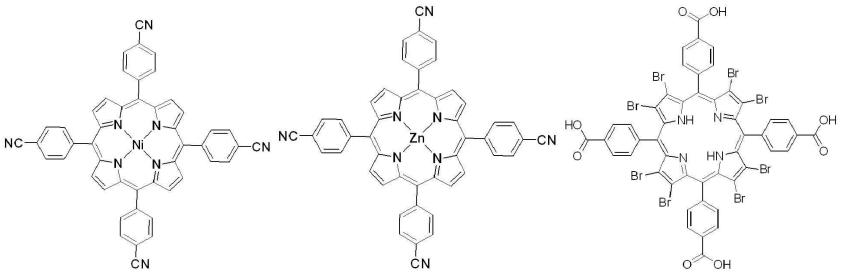
[0094]

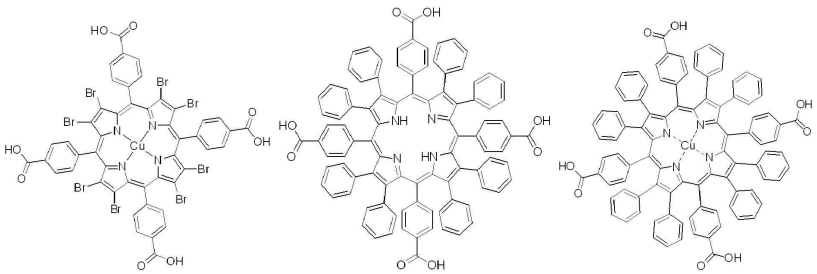
[0095] 

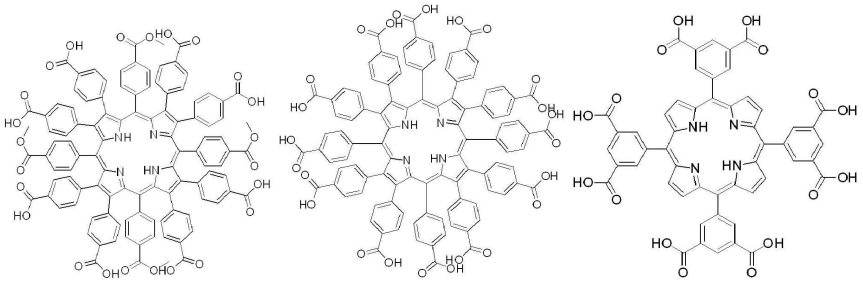
[0096] 

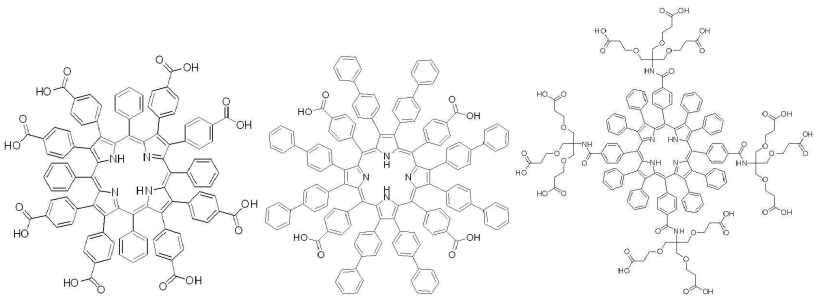
[0097] 

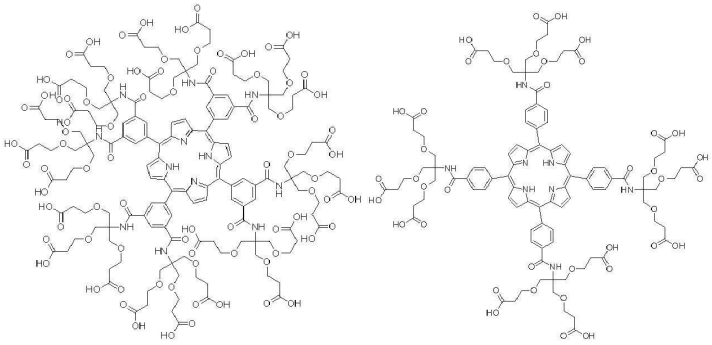
[0098] 

[0099] 

[0100] 

[0101] 

[0102] 

[0103] 

[0104] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른, 이산화티탄 광촉매는 이산화티탄($TiO_2$); 및 상기 화학식 1의 화합물을 포함하며, 상기 화학식 1의 화합물이 이산화티탄($TiO_2$)과 결합된 것이다.

[0105] 상기 결합은 화학적 결합, 물리적 결합 또는 이들을 동시에 포함하는 결합의 형태일 수 있으며, 구체적으로는 화학적 결합의 형태일 수 있고, 보다 구체적으로는 공유결합 또는  이온결합의 형태로 결합될 수 있다.

[0106] 상기 화학식 1의 화합물은 이산화티탄의 표면에 결합되어 구조의 가역적 재결합을 어렵게 하여, 이산화티탄 광촉매로 작용하게 한다. 이와 같은 구조적 특징을 갖는 이산화티탄 광촉매는 지금까지 개발된 바 없다.

[0107] 이와 같은 효과는, 상기 $R_{10}$ 및 $R_{12}$에서 선택된 어느 하나 이상의 위치에서 $TiO_2$에 반응성을 가지는 관능성기 또는 산성기와 같은 음이온성을 갖는 관능성기가 도입되는 경우에 따른 것이다. 이와 같은 결과로부터, 추가의 이온성 관능성기의 도입은 높은 전하 밀도와 결합 분극의 유도를 막는 등 구조의 가역적 재결합을 억제하지 못해 낮은 전하 전달과 높은 전하 재결합이 유도되어 낮은 광촉매 효율을 나타낼 수 있다.

[0108] 재결합 등에 의한 손실이 억제되며, 흡수된 에너지에 의한 전하 및 에너지 전달이 효과적으로 이루어지기 위한 측면에서, 상기 이산화티탄 광촉매는 금속이 배위 결합된 포피린계 화합물일 수 있다. 상기 금속이 배위 결합된 포피린계 화합물이 결합된 이산화티탄 광촉매는 전하 및 에너지 전달에 있어 현저한 시너지를 구현함에 따라 광효율이 우수하고 재사용성에 탁월함을 보인다.

[0109] 즉, 금속이 배위 결합된 포피린계 화합물이 결합된 이산화티탄 광촉매는 유해화합물 분해 효율(예, 광분해율)이 우수하고, 이의 효과에 열화가 실질적으로 발생하지 않을 수 있다.

[0110] 본 발명의 포피린계 화합물은 종래 이산화티탄 광촉매와 비교하여, 이산화티탄과 결합되는 포피린계 화합물의 결합력을 향상시키기 위해, 치환기를 달리하거나, 치환기의 개수를 추가하였다.

[0111] 포피린계 화합물에서 상기 $R_{10}$ 내지 $R_{13}$에 대응되는 치환기에 -COOH만을 사용하는 경우와 비교하여, $-SO_3H$와 같이

치환기를 달리하거나, -COOH 치환기를 사용하더라도, 치환기의 개수를 늘려, 이산화티탄과의 결합력을 향상시켰다.

[0112] 또한, 더 나아가 광을 흡수하는 고리환에 대해 다수의 치환기를 결합하여, 광의 흡수에 의해 에너지 및 전자 이동을 용이하게 하였다.

[0113] 또한, 금속 배위로 내구성을 향상시키거나, 덴드리머 혹은 거대 화합물로 구성하여 광의 흡수를 용이하게 하였다.

[0114] 상기 금속은 Zn, Cd, Hg, Sn, Cu, Co, Ni, Mn, Al, Fe 및 Ca로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 Zn 또는 Sn이지만 상기 예시에 국한되지 않는다.

[0115] 상기 이산화티탄 광촉매는, 낮은 밴드갭 에너지(eV)를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 이산화티탄 광촉매의 밴드갭 에너지는 3.2eV 미만일 수 있으며, 바람직하게는 2.5eV이하일 수 있고, 보다 바람직하게는 2.0eV 이하, 더욱 바람직하게는 1.5 내지 1.9eV범위를 갖는 것일 수 있다. 상기 범위의 낮은 밴드갭 에너지를 가짐에 따라, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성을 나타내며, 재결합 등에 의한 손실을 억제하고 매우 효과적인 에너지 전달이 이루어질 수 있게 한다.

[0116] 상기 이산화티탄 광촉매는, 산화용 촉매 또는 분해용 촉매일 수 있다.

[0117] 구체적으로, 상기 이산화티탄 광촉매는 높은 구조 안정성과 낮은 독성, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성, 높은 가시광 반응성, 원활한 에너지 및 전자이동성으로, 자외선뿐만 아니라 가시광선 영역에서도 산화용 촉매활성, 반응성 산소종을 생성하는 유리한 특성을 갖는다.

[0118] 또한 상기 이산화티탄 광촉매는 무해한 가시광선에 대하여 넓은 흡수대로 감응하고 이를 전달하여, 현저하게 향상된 광분해 효율 및 유해화합물 분해 효율을 구현할 수 있다.

[0119] 특히, 상기 이산화티탄 광촉매는 일상생활에서의 햇빛이나 실내에서의 실내 조명(예, 백열등, LED, 할로겐, 형광등)에도 감응할 수 있게 되어 실용성 및 사용성에 탁월함을 보인다.

[0120] 이에, 본 발명의 이산화티탄 광촉매는 효과적인 가시광 응답형 광촉매로, 자외선뿐만 아니라 가시광선 하에서도 유해물질 제거, 탈취 및 박테리아, 바이러스 등에 대한 살균 효과가 탁월하여, 건축의 내외벽, 건축자재, 차량의 내부, 창이 없는 내부, 생활용품 등 모든 생활공간에 다양하게 적용될 수 있다.

[0121] 상기 생활용품은 구체적으로 마스크, 장갑, 신발, 의류, 보호 의류, 모자 등을 의미하는 것이나, 유해물질 제거, 탈취 및 박테리아, 바이러스 등에 대한 살균 효과가 필요한 생활용품에는 제한 없이 모두 사용 가능하다.

[0122] 상기 이산화티탄 광촉매의 적용 범위는 상기 예시에 국한되지 않고, 의복용 소재, 페인트, 광촉매 필터 등에 다양하게 적용이 가능하다.

[0123] 상기 이산화티탄 광촉매는 폐수 내 오염물질을 흡착 제거하고 유해화합물인 유기물을 산화 분해시키는 폐수 처리제로 사용될 수 있다. 상기 유해화합물인 유기물은 메틸렌 블루, 니트로벤젠, 비스페놀 A, 메틸 오렌지 등에서 선택되는 것일 수 있으며, 구체적으로 본 발명의 이산화티탄 광촉매는 메틸렌 블루에 대한 분해능이 탁월하다. 또한, 상기 이산화티탄 광촉매는 가시광선 하에서 반응성 산소종을 생성하여, 상술된 유해화합물인 유기물의 분해는 물론이고, 박테리아 및 바이러스에 대한 살균 및 소독 효과를 부여한다.

[0124] 상기 이산화티탄 광촉매는 공기중에 함유되어 있는 휘발성 유기물, 온실가스, 악취물질, 박테리아 및 바이러스와 같은 세균 등을 흡착 제거하고 이들을 산화 분해시킬 수 있는 흡착제로 사용될 수 있다.

[0125] 구체적으로, 상기 흡착제는 CO나 $CH_4$ 등을 포함하는 온실 가스의 흡착제일 수 있다. 상기 흡착은 기상의 성분이 상기 이산화티탄 광촉매 표면에 물리적 또는 화학적으로 결합되는 현상일 수 있다.

[0126] 본 발명의 이산화티탄 광촉매를 이용한 가시광 감응 분해 반응은, 본 발명의 이산화티탄 광촉매 및 분해대상물질을 접촉하는 단계; 가시광을 조사하는 단계; 및 상기 가시광을 흡수하여 광활성 분해 및 제거하는 단계를 포함한다.

[0127] 상기 가시광 감응 분해 반응은 0 내지 50℃에서 수행될 수 있으며, 구체적으로는 10 내지 40℃, 보다 구체적으로는 20 내지 40℃에서 수행될 수 있다. 통상적인 실내 환경 분위기 하에서 가시광을 조사하는 조건이라면, 온도 조건에 특별히 한정 받지 않고, 분해대상물질의 가시광 감응 분해 반응이 일어날 수 있다.

[0128] 본 발명에 따른 이산화티탄 광촉매는 향상된 가시 광선 흡수 계수를 가져, 이산화티탄의 전자($e^-$)-정공($h^+$)쌍(Electron-Hole Pair, EHP)의 분리효율을 향상시켜 광여기(photoexcitation)에 필요한 활성화 에너지를 낮춰 자외선 영역은 물론 가시광선 영역의 빛을 효과적으로 흡수할 수 있다. 자외선 영역 이외에 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있음에 따라, 향상된 산화반응에 대한 반응성을 구현할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 가시광 감응 분해 방법은 자외선과 가시광선이 모두를 이용하여 산화반응을 활성화할 수 있어, 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등에 대한 높은 광분해율을 구현할 수 있다.

[0129] 본 발명의 이산화티탄 광촉매를 이용하게 되면, 태양광의 46%를 이루고 있는 가시광에 높은 반응성을 보여, 태양광 하에서도 높은 광분해율을 구현할 수 있다.

[0130] 또한, 태양광이 미치지 못하는 실내에서의 가시광선이 조사되는 인공 조명에도 감응할 수 있게 되어 실외뿐만 아니라 실내에서도 높은 광분해율을 구현할 수 있다.

[0131] 즉, 상기 가시광이 조사되면, 현저하게 향상된 광분해율, 즉 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등에 대한 높은 광분해율을 구현한다. 구체적으로, 상기 이산화티탄 광촉매는 상기 가시광이 조사되면, 반응성 산소종을 생성하여, 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등을 효과적으로 분해 및 제거할 수 있다.

[0132] 상기 반응성 산소종은 하이드록실라디칼(Hydroxyl radical), 슈퍼옥사이드 음이온 라디칼(Superoxide anion radical) 및 일중항산소($^1O_2$) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것으로, 이들에 의해 유해화합물 및 유해가스(예, 온실가스 등), 박테리아 및 바이러스 제거 등의 분해 및 제거뿐 아니라, 살균 및 소독 효과까지 제공할 수 있다.

[0133] 본 발명의 이산화티탄 광촉매를 이용하면, 메틸렌 블루, 니트로벤젠, 비스페놀 A, 메틸 오렌지 등에서 선택되는 유기물을 효율적으로 산화 분해할 수 있다.

[0134] 도 1을 참조하면, 메틸렌 블루 등을 포함하는 수용액에 대한 액상분해의 경우, 상기 이산화티탄 광촉매를 분말 형태로 수용액에 투입한 후 형광등, 할로겐 램프, LED, 태양광 등 다양한 가시광선을 포함하는 빛 에너지를 가함으로써 분해 반응을 진행할 수 있다.

[0135] CO나 $CH_4$ 등을 포함하는 온실 가스에 대한 기상분해의 경우, 상기 이산화티탄 광촉매를 분말 형태 또는 분산액 형태(예, 수용액에 분산된 형태)로 기상 중 도포된 후 형광등, 할로겐램프, LED, 태양광 등 다양한 가시광선을 포함하는 빛 에너지를 가함으로써 분해 반응을 진행할 수 있다.

[0136] 상기 이산화티탄 광촉매는 하기 관계식 1의 따른 광분해율을 나타낼 수 있다:

[0137] [관계식 1]

[0138] $C/C_0 \leq 0.3$

[0139] 여기서,

[0140] C는 가시광선이 조사된 후 30분이 경과된 시점의 분해대상물질에 대한 최대 흡광 강도이며,

[0141] $C_0$는 가시광선이 조사되기 전 시점의 분해대상물질에 대한 최대 흡광 강도이다.

[0142] 상기 광분해율($C/C_0$)은 구체적으로 0.01 내지 0.30범위일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.1 내지 0.25범위일 수 있다.

[0143] 보다 구체적으로, 본 발명의 이산화티탄 광촉매는 하기 관계식 2에 따른 광분해율을 나타낼 수 있다:

[0144] [관계식 2]

[0145] $0.0001 \leq C_1/C_0 \leq 0.1$

[0146] 상기 C1은 가시광이 조사된 후, 60분이 경과된 시점의 분해대상물질에 대한 최대 흡광 강도이다.

[0147] 상기 관계식 2에 따른 광분해율은 바람직하게는 0.001 내지 0.05일 수 있다.

[0148] 상기 광분해율은 본 발명의 이산화티탄 광촉매를 이용하게 될 경우, 우수한 유해물질 분해 효과를 나타내는 것

을 의미한다고 할 것이다.

[0149] 또한, 상술된 광분해율은 재사용의 이산화티탄 광촉매를 사용하는 경우더라도 동등 수준으로 확인되어, 액상 또는 기상 유해물질 분해에 효과적으로 적용할 수 있다.

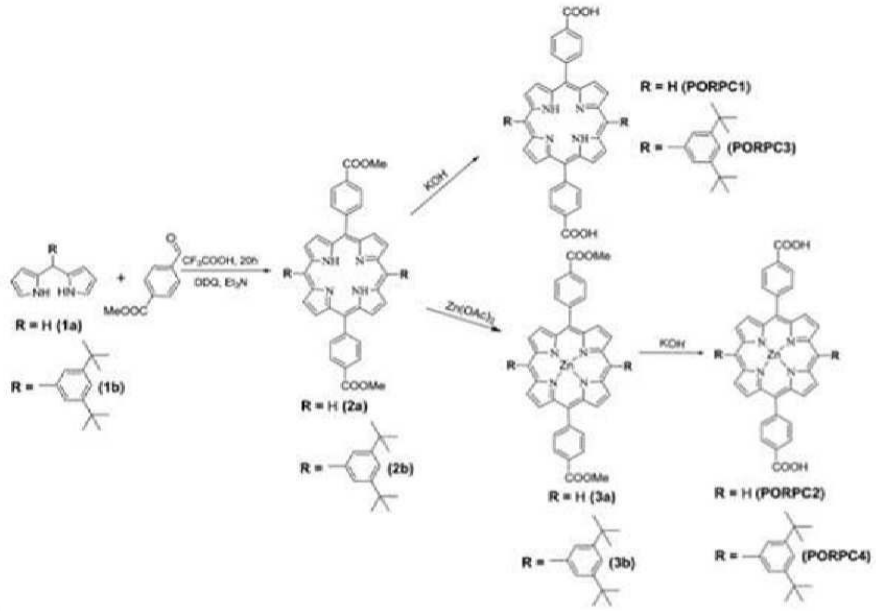
[0150] n회 재사용의 이산화티탄의 광촉매의 광분해율에 대한 변화율은 5%이하일 수 있으며, 구체적으로는 0.01 내지 5%, 보다 구체적으로는 0.01 내지 3%일 수 있다.

[0151] 본 발명에 따르면, 우수한 열 안정성 및 화학적 안정성을 가지며 높은 가시광 반응성을 가지는 이산화티탄 광촉매를 사용함에 따라 폐수나 폐가스 등의 분해대상물질과 접촉하는 열악 환경에서도 장기간 안정적이고 우수한 광촉매 활성을 나타내고, 광촉매 반응 전후에 변화가 거의 없으며, 액상 또는 기상 유해물질 분해 및 박테리아 및 바이러스 등의 생물 오염원의 제거 및 소멸에 효과적으로 적용할 수 있다.

[0152] 본 발명에 따른 이산화티탄 광촉매 및 이를 이용한 가시광감응 분해 방법은 메틸렌 블루 등의 유해화합물을 분해하는 역할뿐 만 아니라 생활용품, 주택 내장재, 건축자재, 자동차 내장재 등에 이용함으로써 장소에 구애받지 않고 유해물질의 방출을 원천적으로 억제하는데 기여할 수 있을 것이다.

[0153] 또한, 가시광선에 높은 활성을 나타내는 광촉매는 태양 에너지의 이용 효율을 향상시키고 에너지 전환 비용을 저감시킬 수 있는 등 신기술 에너지 분야의 발전에 기여할 수 있다.

[0154] 포피린계 화합물의 제조




[0155]

[0156] 제조예 1

[0157] 4,4'-(porphyrin-5,15-diyl)dibenzoic acid (PORPC-1)의 제조

[0158] 화합물2a (0.8g, 1.4mmol)를 테트라하이드로푸란(THF)과 메탄올 혼합용매(180mL, 1:1vol/vol)에 투입하였다. 다음으로, 수산화칼륨 용액(30mL, 2M)을 투입하였다. 반응용액을 12시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응용액을 중화하였다. 여과에 의해, 어두운 자주색 생성물을 수득하고, 증류수 및 디에틸에테르로세척 후 건조하였다(94%, 0.71g).

[0159] Mp:>350℃, 1H NMR (600MHz, DMSOd6): δ 10.68 (s, 2H), 9.69 (d,J=3.6, 4H) 9.06 (d, J=3.6, 4H), 8.38-8.48 (m, 8H), 3.22 (s, 2H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6): δ 170.2, 167.4, 150.8, 144.7, 134.7, 132.8, 130.2, 129.2, 128.0, 113.8, 106.0, 101.3.

[0160] IR (KBr tablet) νmax/cm-1: 3220, 3021, 1695, 1550, 1501, 1320,

[0161] 1205, 1050, 990, 952, 886, 801.

[0162] 제조예 2

[0163] 4,4'-(porphyrin-5,15-diyl)dibenzoic acid (PORPC-2)의 제조

[0164] 화합물3a (0.64g, 1mmol)을 테트라하이드로푸란(THF)과 메탄올 혼합 용매(90mL, 1:1 v/v)에 투입하였다. 다음으로, 수산화칼륨 용액(28mL, 2M)을 투입하였다. 반응용액을 12시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응용액의 용매 절반을 증발시키고, 1M HCl을 이용하여 반응용매를 산성(pH=3)으로 전환시켰다. 여과에 의해, 진한 적색 생성물을 수득하고, 증류수 및 디에틸에테르로 세척 후 건조하였다(0.6g, 98%).

[0165] Mp:>350℃, 1H NMR (600MHz, DMSOd6):δ 13.24 (s, 2H), 10.42 (s,2H) 9.54 (d, J=4.3, 4H), 8.95 (d, J=4.3, 4H), 8.26-8.48 (m, 8H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6):δ 167.6, 148.9, 148.7, 147.0, 134.6, 132.3, 131.5, 129.7, 127.5, 117.9, 106.3.

[0166] IR(KBr tablet) v max/cm-1:3210, 3011, 1690,1552, 1571, 1310,

[0167] 1225, 1055, 990, 957, 889, 809.

[0168] 제조예 3

[0169] 단계1.2,2'-((3,5-di-tert-butylphenyl)methylene)bis(1Hpyrrole)(1b)의 제조

[0170] 상온(25℃) 질소분위기 하에서, 디-t-부틸 벤즈알데하이드(1.6g, 7.4mmol, Di-tert-butyl benzaldehyde)와 피롤 (25mL, 91mmol, pyrrole)의 혼합물을 BF3.OEt2 용액(0.5mL, 3.2M, in $CHCl_3$)에 천천히 투입하였다. 반응용액을 2시간동안 교반시켰다. 반응 종류 후, 반응용액의 용매를 제거하였다. 이후, 메틸렌클로라이드를 이용하여 재용해하고, 1M NaOH 용액(40mL, in H2O)로 세척하고 용매를 제거하였다. 수득물을 컬럼 분리(hexane/DCM=1/1)하여 갈색 고체 생성물(1b)을 수득하였다(1.73g, 70%).

[0171] Mp: 70-72℃, 1H NMR (600MHz, CDCl3): δ 7.83 (s, 2H), 7.00 (s,2H), 6.62 (s, 2H), 6.08-6.11 (m, 2H), 5.88 (s, 2H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6):δ 150.9, 140.8, 132.9, 122.7, 120.8, 116.9, 108.3, 107.1, 44.5, 34.8, 31.4ppm.

[0172] IR (KBr tablet) v max/ cm-1: 3250, 1594, 1361, 1247, 1090, 1027, 879, 774, 710.

[0173] 단계 2. 4,4'-(10,20-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin-5,15diyl)dibenzoic acid (PORPC-3)의 제조

[0174] 화합물2b (1.43g, 1.5mmol)을 테트라하이드로푸란(THF)과 메탄올 혼합용매(190mL, 1:1 v/v)에 투입하였다. 다음으로, 수산화칼륨 용액(32mL, 2M)을 투입하였다. 반응용액을 12시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응용액을 중화하였다. 여과에 의해, 진한 적색 생성물을 수득하고, 증류수 및 디에틸에테르로 세척 후 건조하였다(46%, 0.64g).

[0175] Mp:>350℃, 1H NMR (600MHz, CDCl3): δ 8.84 (d, J=4.4Hz, 4H), 8.78 (d, J=4.4Hz, 4H), 8.36 (d, J=7.6Hz, 4H), 8.26 (d, J=7.6Hz, 4H), 7.99-8.01 (m, 4H), 7.76-7.78 (m, 2H), 1.48 (s, 36H), 2.90 (s, 2H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6):δ174.3, 160.2, 159.9, 154.0, 149.0, 146.3, 145.8, 140.2, 139.5, 135.6, 132.1, 131.9, 130.7128.3, 127.3, 123.5, 32.0, 31.1ppm.

[0176] IR (KBr tablet) v max/$cm^{-1}$: 3230, 3001, 1706, 1542, 1591, 1320, 1235, 1046, 995, 944, 891, 810.

[0177] 제조예 4

[0178] 단계1.4,4'-(10,20-bis(3,5-di-tert-butylphenyl) porphyrin-5,15-diyl)dibenzoate (2b)의 제조

[0179] 100mL 피로피오닉산에 용해된 메틸 4-로밀벤조에이트(1.642g, 10mmol, methyl 4-formylbenzoate) 용액에 디피로메탄(3.34g, 10mmol, Dipyrromethane)을 투입하였다. 반응용액을 4시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응용액의 용매를 제거하고 에탄올(30mL)을 투입하여 1시간동안 반응시켰다. 반응 용액을 식히고, 필터하였다 수득물을 컬럼 분리(hexane/DCM=1/1)하여 연한 보라색 고체 생성물 (2b)을 수득하였다(40%).

[0180] Mp:>350℃, 1H NMR (600MHz, CDCl3):δ 8.83 (d, J=4.3Hz,4H), 8.71(d,J=4.3Hz,4H),8.36(d,J=7.9Hz,4H), 8.24 (d,J=7.9Hz,4H), 7.98-8.02(m,4H), 7.72-7.75(m,2H), 4.03(s,6H), 1.45 (s, 36H), 2.81 (s, 2H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6): δ 167.3, 148.8, 147.2, 140.9, 134.3, 129.9, 129.5, 127.8, 121.9, 121.1, 118.6, 53.4, 52.4, 35.0, 31.7, 29.7ppm.

[0181] IR (KBr tablet) v max/cm-1: 3223, 2952, 1720, 1591, 1432, 1276, 1111, 970, 796, 765, 716.

[0182] 단계 2. zinc dimethyl 4,4'-(10,20-bis(3,5-di-tert-butylphenyl) porphyrin-5,15-diyl)dibenzoate (3b)의 제조

[0183] 화합물 2b (0.955g, 1mmol)와 Zn(OAc)2.2H2O (2.20g, 10mmol)의 혼합물을 디클로로메탄(240mL)에 용해시켰다. 이에, 메탄올(120mL)을 투입하고 상온에서 3시간동안 격렬하게 교반하였다. 반응용액에 증류수(50mL)을 투입하여 반응을 종료하고, 디클로로메탄으로 2회 추출하였다. 이후, 유기층을 증류수로 세척하고, 반응용액 중 용매를 제거하여 화합물 3b (0.99g, 97.2%)를 수득하였다(0.99g, 97.2%).

[0184] Mp:>350℃, 1H NMR (600MHz, CDCl3): δ 8.83 (d, J=4.3Hz,4H), 8.75(d,J=4.3Hz,4H), 8.34(d,J=7.7Hz,4H), 8.27 (d,J=7.7Hz,4H), 7.95-8.02(m,4H), 7.73-7.77(m,2H), 4.02(s,6H), 1.49 (s, 36H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6): δ 167.5, 147.7, 142.1, 133.4, 131.1, 130.6, 128.8, 122.9, 122.2, 120.1, 52.7, 35.7, 32.1ppm.

[0185] IR (KBr tablet) v max/cm-1: 3002, 1709, 1597, 1432, 1323, 1207, 1148, 1050, 990, 856, 772.

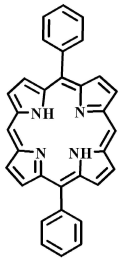
[0186] 단계 3. 4,4'-(10,20-bis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin5,15-diyl)dibenzoic acid (PORPC-4)의 제조

[0187] 화합물 3b (808mg, 0.5mmol)를 테트라하이드로푸란(THF)과 메탄올 혼합용매(90mL, 1:1 v/v)에 투입하였다. 다음으로, 수산화칼륨 용액(14mL, 2M)을 투입하였다. 반응용액을 12시간동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 반응용액의 용매 절반을 증발시키고, 1M HCl을 이용하여 반응용매를 산성(pH=3)으로 전환시켰다. 여과에 의해, 진한 적색 생성물을 수득하고, 증류수 및 디에틸에테르로 세척 후 건조하였다(485mg, 98%).

[0188] Mp:>350℃, 1H NMR (600MHz, CDCl3): δ 9.39 (d, J=4.3Hz, 4H), 9.21 (d, J=4.3Hz, 4H), 8.89 (d, J=7.5Hz, 4H), 8.59 (d, J=7.5Hz, 4H), 8.50-8.55 (m, 4H), 8.07-8.11 (m, 2H), 1.60 (s, 36H) ppm; 13C NMR (150MHz, DMSOd6): δ 169.3, 151.6, 149.6, 148.6, 143.5, 133.5, 133.4, 132.7, 132.3, 131.4, 128.9, 121.6, 120.9, 35.6, 32.2ppm.

[0189] IR (KBr tablet) v max/cm-1: 3220, 3021, 1716, 1539, 1561, 1220, 1210, 1035, 991, 945, 887, 811.

[0190] 제조예 5

[0191] 


[0192] 5,15-diphenylporphyrin

[0193] 디클로로메탄(6.7g, 20mmol) 및 벤즈알데히드(2.1g, 20mmol)를 1000mL의 디클로로메탄에 용해시키고, 생성된 혼합물에 트리플루오로아세트산(1.14g, 10mmol)을 첨가한 다음, 4 시간 동안 상온에서 교반하였다.

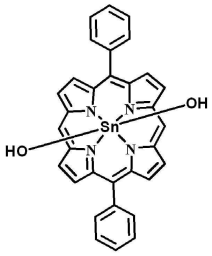
[0194] 이후, 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(6.8 g, 30 mmol)을 첨가하고 추가로 1 시간 동안 교반하고, 반응 혼합물을 최종적으로 트리에틸아민(20 mL)으로 퀀칭(quenched)하였다. 진공 증류 하에서 용매를 제거하였다. 조 혼합물(crude mixture)는 헥산 및 DCM(1:1의 중량비)을 사용한 실리카 겔 컬럼 크로마토 그래피를 사용하여 추가로 정제하여 제조예 5를 자주색 고체로서 수득 하였다(수율 : 4.25 g, 46 %).

[0195] 1H NMR (600 MHz, CDCl3): δ 10.21 (s, 2H), 9.29 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 8.99 (d, J = 4.5 Hz, 4H), 8.17-8.21(m, 4H), 7.70-7.75 (m, 6H), -3.19 (s, 2H) ppm;

[0196] 13C NMR (150 MHz, CDCl3): δ 146.1, 144.1, 140.3, 133.8, 130.5, 130.0, 126.6, 125.9, 118.0, 104.2 ppm.

[0197] IR (KBr tablet) max/cm-1: 3301, 3010, 2991, 1640, 1522, 1421, 1322, 1301, 1251, 899, 801, 780. HRMS (ESI-MS) m/z calcd for $C_{32}H_{23}N_4$ $[M^+H]^+$: 463.1917, found 463.1910.

[0198] 제조예 6




[0199]

[0200] Dihydroxo(5,15-diphenylporphyrinato)tin(IV)

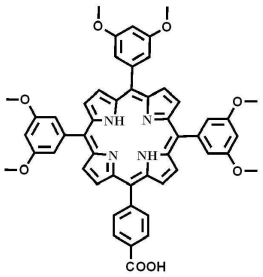
[0201] 제조예 5의 화합물(462 mg, 1 mmol)을 피리딘(120 mL)에 용해시키고, 염화 주석(II) 2 수화물(451 mg, 2 mmol)을 천천히 첨가하고, 반응 혼합물을 6 시간 동안 환류 하에 가열하였다. 이후, 반응 혼합물을 농축시키고 과량의 물 및 에테르로 세척하고, 수득 된 조 생성물(crude product)을 THF:물(8:2의 중량비, 50 mL)을 함유 한 RB 플라스크에 용해시키고 탄산칼륨(2.1 g, 15 mmol)을 첨가 하였다. 그 후, 환류하에 4 시간동안 교반 하였다. 반응 혼합물에 DCM(100 mL)을 첨가하고, 용액을 물(2x50mL)로 세척하고, 생성물을 최종적으로 헥산:클로로포름(1:1의 중량비)에서 재결정화하여 제조예 6의 화합물을 자주색으로 수득하였다(수율 86 %).

[0202] 1H NMR (600 MHz, CDCl3): δ 10.81 (s, 2H), 9.75 (d, J = 4.3 Hz, 4H), 9.32 (d, J = 4.3 Hz, 4H), 8.34-8.39(m, 4H), 7.85-7.94 (m, 6H) ppm;

[0203] 13C NMR (150 MHz, CDCl3): δ 146.6, 145.7, 140.9, 135.3, 133.3, 132.3, 128.2, 127.1, 120.4, 105.7.

[0204] IR (KBr tablet) $\nu_{max}$/cm-1: 3011, 2899, 1670, 1577, 1455, 1422, 1366, 1310, 1211, 865, 791. $C_{32}H_{22}N_4O_2Sn$; Calculated, %: C 62.67; H 3.62; N 9.14, Found, %: C 62.64; H 3.64; N 9.11. MS (MALDI-TOF): 614.512 $[M]^+$.

[0205] 제조예 7

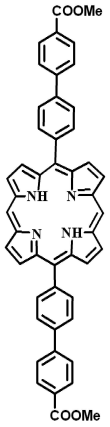



[0206]

[0207] 1H NMR (600 MHz, CDCl3): δ 11.05 (s, 5H), 8.19 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.15 (d, J = 4.7 Hz, 2H), 8.45 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.66 (m, 16H), -2.33 (s, 2H) ppm;

[0208] IR (KBr tablet) $\nu_{max}$/cm-1: 3027, 3001, 2809, 1660, 1507, 1315, 1233, 1214, 806, 729. ESI-MS: 807 [M+H]+.

[0209] 제조예 8



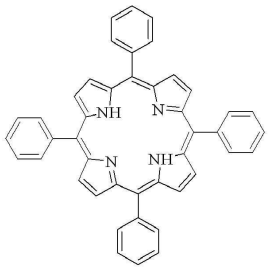

[0210]

[0211] 1H NMR (600 MHz, CF3COOD): δ 11.11 (s, 2H), 9.69 (d, J = 4.7 Hz, 4H), 9.25 (d, J = 4.7 Hz, 4H), 8.66 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.36 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.30 (d, J = 7.9 Hz, 4H), 8.08 (d, J = 7.9 Hz, 4H), -3.61 (s, 2H) ppm;

[0212] 13C NMR (150 MHz, CF3COOD): δ 167.3, 150.2, 149.8, 149.5, 146.2, 145.4, 142.9, 138.2, 130.4, 130.3, 128.4, 127.3, 127.1, 122.6.

[0213] IR (KBr tablet) max/cm-1: 3357, 3001, 2889, 1660, 1571, 1405, 1433, 1377, 1333, 1214, 896, 789. ESI-MS: 703.25 [M+H]+.

[0214] 제조예 9

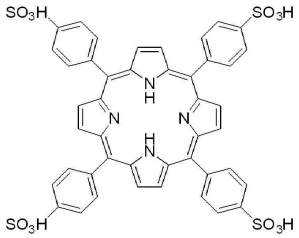



[0215]

[0216] 5,10,15,20-tetraphenylporphyrin

[0217] 1H NMR (CDCl3, 300 MHz), δ (ppm): -2.84 (s, 2H), 7.65 (m, 12H), 8.13 (m, 8H), 8.77 (s, 8H). ESI-MS (m/z) calcd. 614.2, found 615.4 (M + H+).

[0218] 제조예 10



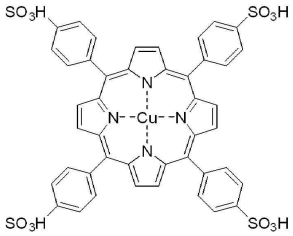

[0219]

[0220] 4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzenesulfonic acid.

[0221] 1H NMR (DMSO-d6, 300 MHz), δ (ppm): -2.88 (s, 2H), 8.02 (d, 8H, J = 8.1 Hz), 8.20 (d, 8H, J = 8.1 Hz), 8.82 (s, 8H).

[0222] MS (MALDI-TOF): m/z calcd. 934.9, found 935.3 (M + H+). Mp: >350 ℃.

[0223] 제조예 11

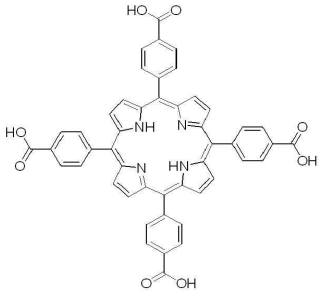


[0224]

[0225] 4,4',4'',4'''-(copper(II)porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzenesulfonic acid

[0226] MS (MALDI-TOF): m/z calcd. 996.5, found 997.4 (M + H+). Mp: >350 ℃.

[0227] 제조예 12



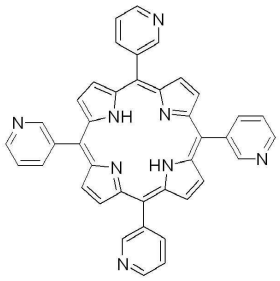
[0228]

[0229] 4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid

[0230] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz), δ (ppm): -2.92 (s, 2H), 8.34 (d, 8H, J = 7.8 Hz), 8.38 (d, 8H, J = 7.8 Hz), 8.86 (s, 8H), 13.29 (s, 4H).

[0231] ESI-MS (m/z) calcd. 790.2, found 791.3.3 (M+H+). Mp: >350 ℃.

[0232] 제조예 13



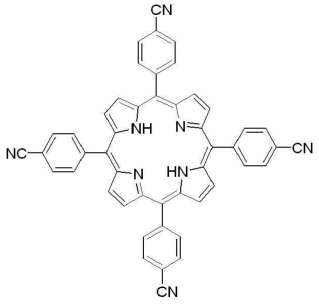
[0233]

[0234] 5,10,15,20-tetra(pyridin-3-yl)porphyrin

[0235] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz), δ (ppm): -2.91 (s, 2H), 7.67 (t, 4H, J = 6 Hz), 8.44 (d, 4H, J = 3.6 Hz), 8.77 (s, 8H), 8.96 (m, 4H), 9.36 (s, 4H),

[0236] ESI-MS (m/z) calcd. 618.2, found 619.4 (M+H+). Mp: >350 ℃.

[0237] 제조예 14

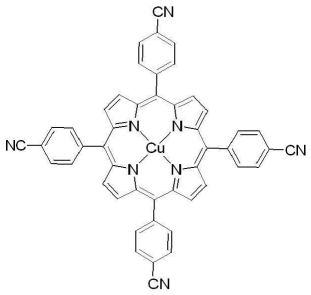



[0238]

[0239] 4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzonitrile

[0240] 1H NMR (CDCl3, 600 MHz), δ (ppm): -2.94 (s, 2H), 8.02 (d, 8H, J = 8.4 Hz), 8.25 (d, 8H, J = 8.4 Hz), 8.72 (s, 8H), ESI-MS (m/z) calcd. 714.2, found 715.3 (M+H+). Mp: >350 ℃.

[0241] 제조예 15

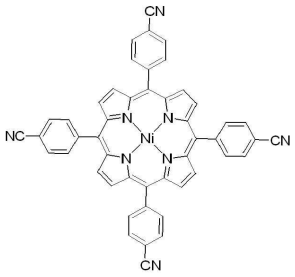



[0242]

[0243] Copper (II) complex of 4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzonitrile

[0244] ESI-MS (m/z) calcd. 776.3, found 777.3 (M+H+). Mp: >350 ℃.

[0245] 제조예 16

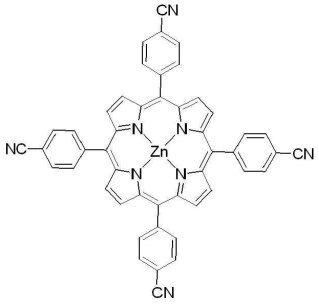



[0246]

[0247] Nickel (II) complex of 4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzonitrile

[0248] ESI-MS (m/z) calcd. 771.4, found 772.3 (M+H+). Mp: >350 ℃.

[0249] 제조예 17

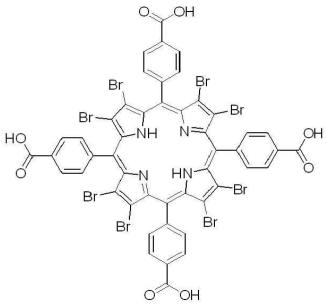



[0250]

[0251] Zinc (II) complex of 4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzonitrile

[0252] ESI-MS (m/z) calcd. 778.1, found 779.2 (M+H+). Mp: >350 ℃.

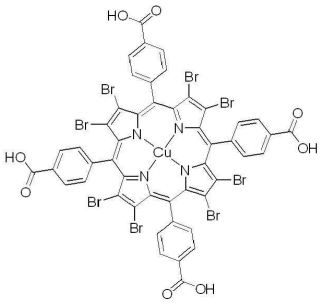
[0253] 제조예 18

[0254] 

[0255] (4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octabromoporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid)

[0256] 1H NMR (DMSO-d6, 600 MHz), δ (ppm): 8.39 (m, 16H), 13.31 (s, 4H). MALDI-TOF: m/z found 1421.4, calcd. 1421.9 (M + H+). Mp: >350 ℃.

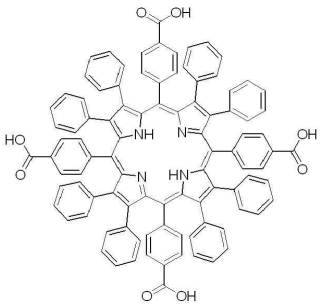
[0257] 제조예 19

[0258] 

[0259] (4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octabromo-copper porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid)

[0260] MALDI-TOF: m/z found 1482.3, calcd. 1483.4 (M + H+). Mp: >350 ℃.

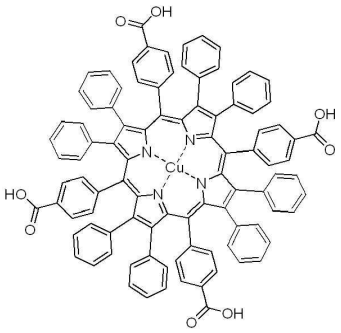
[0261] 제조예 20

[0262] 

[0263] 4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenylporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoic acid

[0264] 1H NMR (DMSO-d6, 600MHz), δ(ppm): 6.64 (m, 40H), 7.61 (s, 8H), 8.12 (s, 8H), 12.83 (s, 4H). MALDI-TOF: m/z found 1400.7, calcd. 1399.5 (M + H+). Mp: >350 ℃.

[0265] 제조예 21

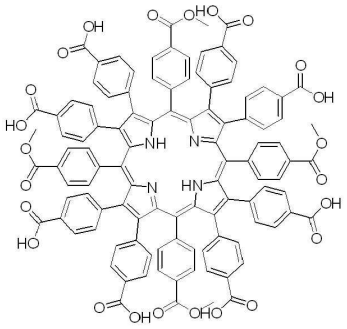


[0266]

[0267] 4,4',4'',4'''-(2,3,7,8,12,13,17,18-octaphenyl-copperporphyrin-5,10,15,20-tetrayl)tetrabenzoicacid

[0268] ESIMS: m/z found 1462.3, calcd. 1461.1 (M+H+). Mp: >350 ℃.

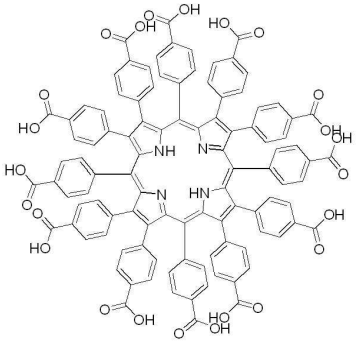
[0269] 제조예 22



[0270]

[0271] 1H NMR (DMSO-d6, 600 MHz), δ (ppm): 4.03 (s, 12H), 8.29 (s, 32H), 8.43 (m, 16H), 12.95 (s, 8H). MALDI-TOF: m/z found 1807.5, calcd. 1806.4 (M + H+). Mp: >350 ℃.

[0272] 제조예 23



[0273]

[0274] (4,4',4'',4''',4'''',4''''',4'''''',4'''''''',4''''''''',4'''''''''',4''''''''''-(porphyrin-2,3,5,7,8,10,12,13,15,17,18,20-dodecayl)dodecabenzoic acid)

[0275] 1H NMR (DMSO-d6, 600 MHz), δ (ppm): 8.44 (m, 48H), 13.40 (s, 12H). MALDI-TOF: m/z found 1751.5, calcd. 1750.3 (M + H+). Mp: >350 ℃.

[0276] 실시예 1

[0277] $TiO_2$-PORPC-1의 제조

[0278] 이산화티탄 아나타아제(1.0g, TiO2 anatase)를 DMF(150mL)와 상기 제조예 1에서 수득된 PORPC-1(50mg)을 포함하는 용액에 투입하였다. 반응용액을 암실조건에서 6시간 동안 환류시켰다. 반응 종료 후, 여과에 의해 고체 화합물을 수득하고, 증류수 및 DMF로 세척 후 건조하여 이산화티탄 광촉매를 제조하였다(98.1%).

[0279] 제조된 이산화티탄 광촉매의 결정구조 확인 결과는 하기 도2에 도시하였고, 이의 광촉매의 표면에서 결합에너지

와 원소 조성의 검출 결과는 하기 도3에 도시하였다. 또한 제조된 이산화티탄 광촉매의 UV-vis 흡수 스펙트럼 확인 결과는 하기 도4에 도시하였다.

[0280] 실시예 2 내지 실시예 4

[0281] $TiO_2$-PORPC-2, $TiO_2$-PORPC-3 및 $TiO_2$-PORPC-4의 제조

[0282] 상기 실시예1에서, 제조예1에서 수득된 PORPC-1 대신 제조예 2 내지 제조예 4에서 수득된 각 화합물(PORPC-2, PORPC-3 또는 PORPC-4)을 사용하여 동일한 방법으로 이산화티탄 광촉매를 제조하였다(97.2%, 98.3% 및 95.9%).

[0283] 제조된 이산화티탄 광촉매의 결정구조 확인 결과는 하기 도 2에 도시하였고, 이의 광촉매의 표면에서 결합에너지와 원소 조성의 검출 결과는 하기 도 3에 도시하였다. 또한 제조된 이산화티탄 광촉매의 UV-vis 흡수 스펙트럼 확인 결과는 하기 도 4에 도시하였다.

[0284] 실시예 5 내지 7

[0285] 상기 실시예 1에서 PORPC-1 대신 제조예 15 내지 제조예 17(TCPP, TCNPP, TP yP)에서 수득된 화합물을 사용하여 동일한 방법으로 이산화티탄 광촉매를 제조하였다. 제조된 이산화티탄 광촉매의 UV-vis 흡수 스펙트럼 확인 결과는 하기 도 9와 같다.

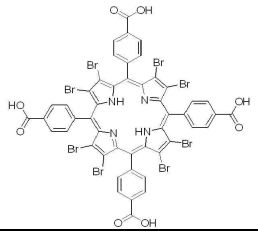
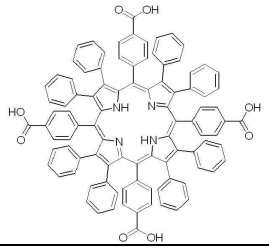
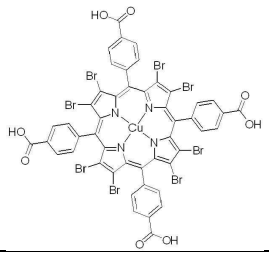
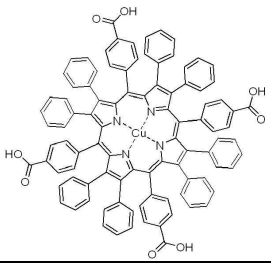
[0286] 실시예 8 내지 13

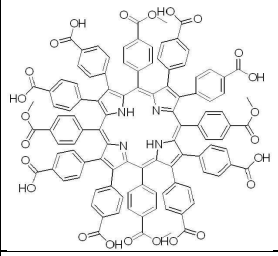
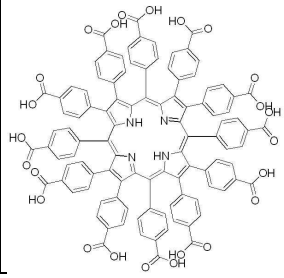
[0287] 상기 실시예 1에서 PORPC-1 대신 제조예 8 내지 제조예 13(S1, S2, S3, S4, S5, S6)에서 수득된 화합물을 사용하여 동일한 방법으로 이산화티탄 광촉매를 제조하였다.

[0288] 상기 S1 내지 S6의 구조는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0289]

| | | |
|---|---|---|
| 1 | S1 |  |
| 2 | S2 |  |
| 3 | S3 |  |
| 4 | S4 |  |

| | | |
|---|---|---|
| 5 | S5 |  |
| 6 | S6 |  |

[0291] 비교예 1

[0292] 상기 실시예1에서, 제조예1에서 수득된 PORPC-1 대신 tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin(TCPP)을 사용하여 동일한 방법으로 이산화 티탄 광촉매를 제조하였다(94.8%).

[0293] 1. 광촉매의 활성 평가

[0294] 실시예 및 비교예의 광촉매의 활성은, 메틸렌 블루를 분해대상물질로 선택하고 상기 메틸렌 블루가 광분해되는 광분해율($C/C_0$)로 평가하였다.

[0295] 구체적으로, 메틸렌 블루(10mg/L)를 포함하는 수성 매질에 각 광촉매 100mg로 투입하였다. 광촉매 투입 후, 400nm 롱 패스 필터와 IR-컷 필터(800nm 필터)가 장착된 할로겐 램프를 이용하여 광조사하여 최대 3시간 동안 663nm의 최대 흡광 강도를 확인하고 이를 기록하였다.

[0296] 그 결과는, 하기 도 5 내지 도 8 및 표 1에 도시하였다.

[0297] 2. 광촉매의 안정성 평가

[0298] 실시예 및 비교예의 광촉매의 안정성은, 동일한 광촉매를 이용한 10회 재사용성으로 평가하였다.

[0299] 구체적으로, 상기 광촉매의 활성 평가 방법에 따른 광분해 단계를 1회로 기준하고, 실시예 및 비교예의 각 광촉매를 10회동안 재사용한 후 각 횟수에 따른 광촉매 효율을 기록하였다.

*표 1*

[0300]

| 시간(min) | 실시예 1 | 실시예 2 | 실시예 3 | 실시예 4 |
|---|---|---|---|---|
| 0($C_0$) | 0.74093 | 0.74093 | 0.74093 | 0.74093 |
| 30(C) | 0.17061 | 0.14764 | 0.1553 | 0.14382 |
| 60($C_0$) | 0.05987 | 0.04294 | 0.04858 | 0.04011 |
| 90 | 0.02976 | 0.0329 | 0.03905 | 0.03323 |
| 120 | 0.02892 | 0.03032 | 0.03251 | 0.03048 |
| 150 | 0.02851 | 0.02962 | 0.03012 | 0.0297 |
| 180 | 0.02773 | 0.02927 | 0.02952 | 0.02931 |

[0301] 상기 표1 및 도5 내지 도8에 도시한 바와 같이, 상기 실시예에서 제조된 이산화티탄 광촉매의 경우, 빠른 속도로 메틸렌 블루를 분해할 수 있음을 확인하였다.

[0302] 구체적으로, 상기 실시예에서 제조된 이산화티탄의 광촉매의 경우, 메틸렌 블루에 대한 광분해율($C/C_0$)이 0.3이하를 만족함을 확인하였다.

[0303] 도 2에 도시한 바와 같이, 상기 실시예1 내지 실시예4에서 수득된 이산화티탄 광촉매는 2Θ에서 24.9°,

37.5°, 48.3°, 54.5°, 63.1°, 69.5° 및 75.9°의 패턴을 나타냄을 확인하였으며, 이는 이산화티탄 아나타아제($TiO_2$ anatase)와 동일한 패턴임을 확인하였다.

[0304] 즉, 실시예에서 수득된 이산화티탄 광촉매는 포르피린계 화합물을 도입한다 하여도, 이산화티탄의 결정구조에 아무런 영향을 미치지 않음을 확인하였다.

[0305] 도 3에 도시한 바와 같이, XPS 분석결과, 이산화티탄 아나타아제($TiO_2$ anatase)는 1:2(Ti:O)의 비율을 나타냄을 확인할 수 있었으며, 상기 실시예 1 내지 실시예 4에서 수득된 이산화티탄 광촉매에서 질소원자(N), 탄소원자(C) 및 산소원자(O)의 비율이 증가한 결과로부터 각 실시예에 도입된 포르피린계 화합물이 이산화티탄 아나타아제에 정량적으로 결합되었음을 확인하였다.

[0306] 또한 실시예 2 및 실시예4의 경우, 아연원자(Zn)도 관찰되었다.

[0307] 이에 반해, 비교예 1의 이산화티탄 광촉매를 사용하는 경우, 실시예 1의 이산화티탄 광촉매 대비 5%수준에 불과함을 확인하였다. 이와 같은 결과는, 예상과 같이 추가의 이온성 관능성기의 도입으로 이온간의 반발력에 의해 높은 전하 밀도와 결합 분극의 유도를 막아 가역적 재결합을 어렵게 만들지 못한 것에 따른 것이라 할 것이다.

[0308] 또한 상기 실시예에서 제조된 이산화티탄 광촉매는 10회에 달하는 재사용에도 불구하고, 높은 광촉매 효율을 구현할 수 있음을 확인하였다. 중요한 것은, 재사용에 의해 다소 낮아진 광촉매 효율에도 불구하고 광분해율의 변화가 거의 없다는 것이다.

[0309] 따라서, 본 발명에 따르면 우수한 광분해율을 안정적으로 구현할 수 있는, 액상 또는 기상 유해물질 분해 용도에 탁월한 효과를 나타내는 가시광 응답형 광촉매 및 이를 이용한 가시광 감응 분해 방법을 제공할 수 있다.

[0310] 3. 광촉매 분해

[0311] 실시예 5 내지 7로 코팅된 PET 시료, 무처리 PET 시료, $TiO_2$만 처리된 PET 시료의 RB(Rhodamine B) 분해 정도를 모니터링하여 비교하였다.

[0312] 상기 실시예 5 내지 7로 코팅된 PET 시료, 무처리 PET 시료, $TiO_2$만 처리된 PET 시료에 RB를 처리하고, 가시 광선에 노출시킨 후, 모니터링하였다.

[0313] 도 10에 따르면, 무처리 PET 시료의 경우, RB가 변화 없음을 확인하였으며, TiO2만 처리된 경우에도, 일부 수준의 분해 정도를 나타냄을 확인하였다.

[0314] 반면, 실시예 5 내지 7로 코팅된 PET 시료의 경우에는 최대 3시간까지 확인한 결과에서, 매우 높은 수준의 광분해 효과를 확인하였다.

[0315] 도 11은 광분해되는 광분해율($C/C_0$)의 결과를 측정한 것이다. $TiO_2$만 처리된 경우, 21%의 감소 정도를 나타냈으며, 실시예 5 내지 7로 코팅된 PET 시료의 경우, 53%, 42% 및 40%로 매우 우수한 분해 정도를 나타냄을 확인하였다.

[0316] 도 12는 실시예 8 내지 13의 경우에도, PET 시료에 동일하게 코팅한 후, 광분해 정도를 확인한 결과이다.

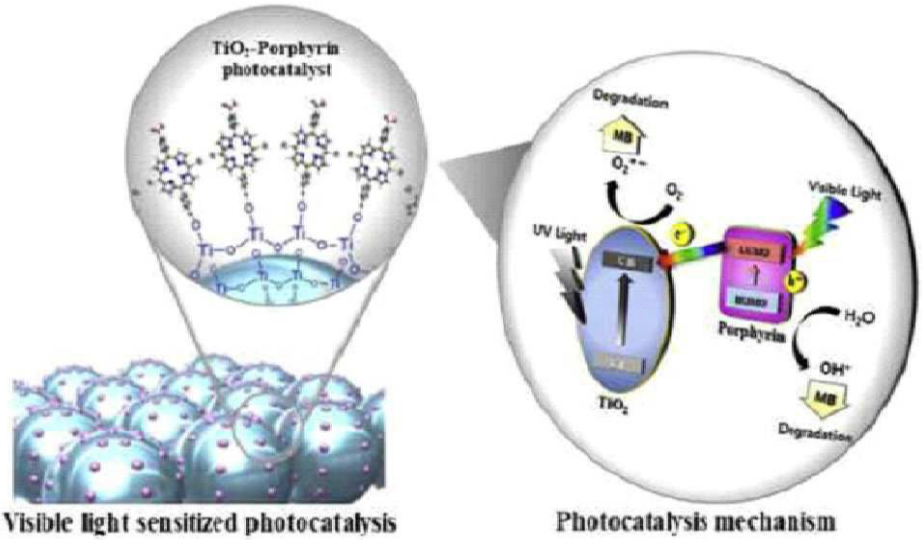
[0317] 상기 도 12에 따르면, 실시예 8 내지 13에서 우수한 광분해 효과가 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0318] 도 13 및 도 14는 실시예 8 내지 11의 광분해 효과를 나타낸 것으로, 무처리 PET 시료 및 $TiO_2$ 처리 PET 시료와 비교하여 우수한 광분해 효과를 육안으로 확인이 가능하다.

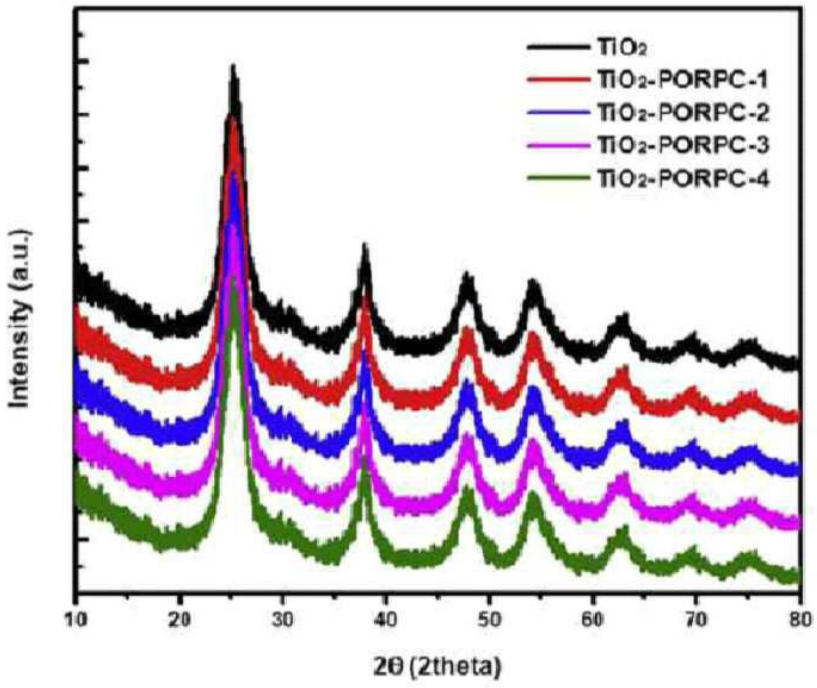
[0319] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

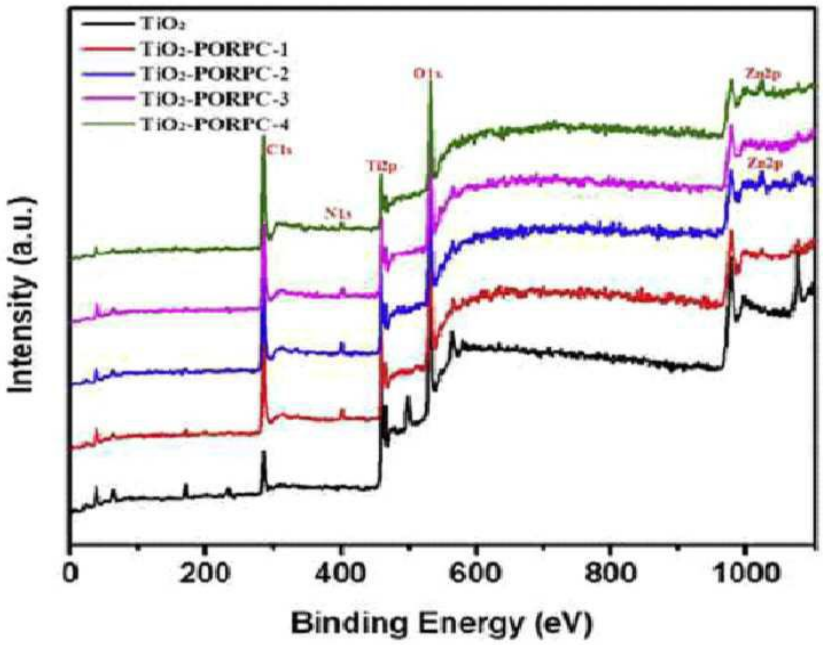
도면1


TiO2-Porphyrin photocatalyst
Degradation
MB
Visible Light
UV Light
Porphyrin
H2O
OH-
TiO2
Degradation
Visible light sensitized photocatalysis
Photocatalysis mechanism

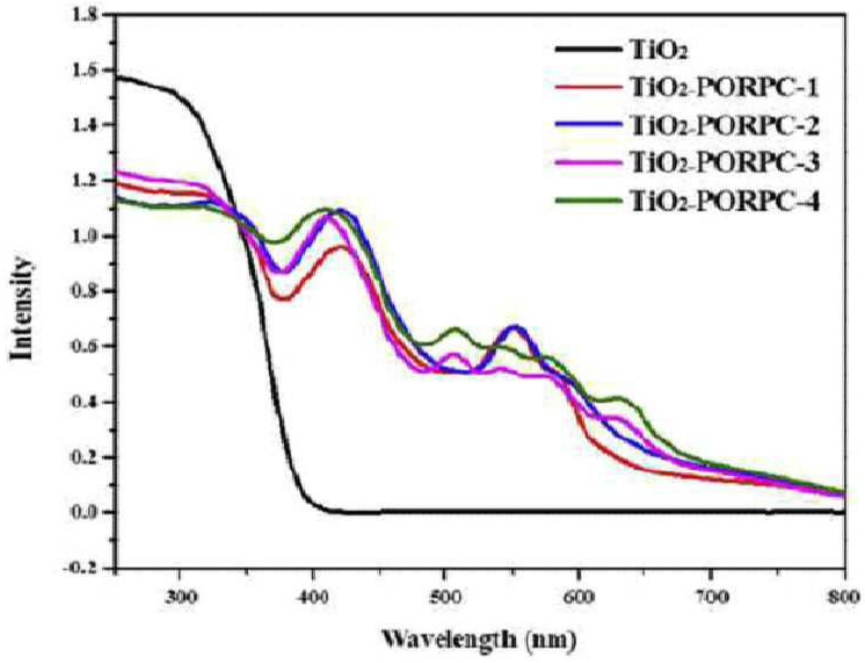
도면2


TiO2
TiO2-PORPC-1
TiO2-PORPC-2
TiO2-PORPC-3
TiO2-PORPC-4
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (2theta)

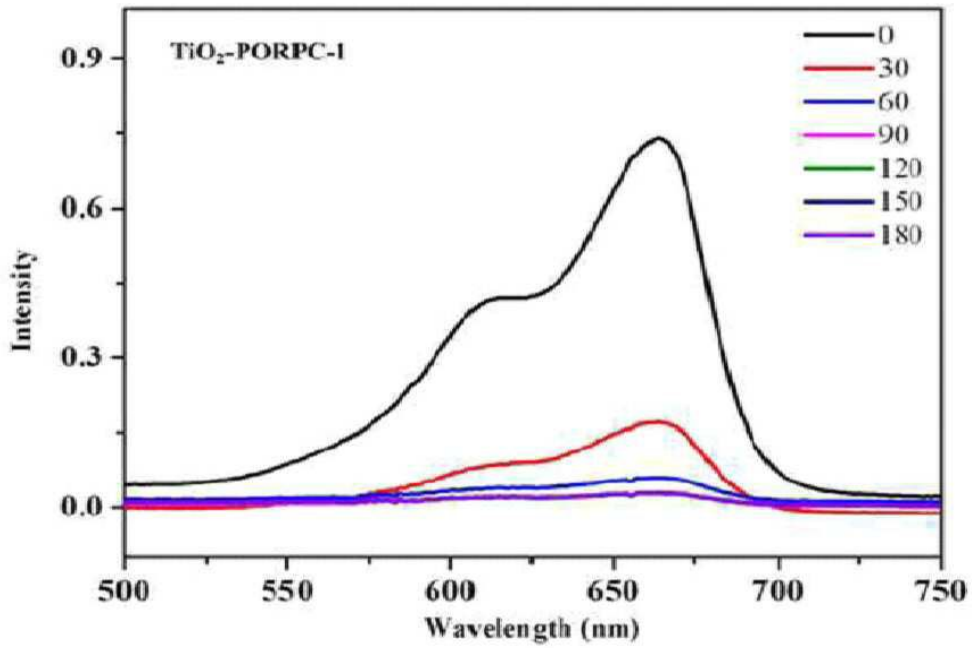
도면3


TiO2
TiO2-PORPC-1
TiO2-PORPC-2
TiO2-PORPC-3
TiO2-PORPC-4
C1s
N1s
Ti2p
O1s
Zn2p
Zn2p
Intensity (a.u.)
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)

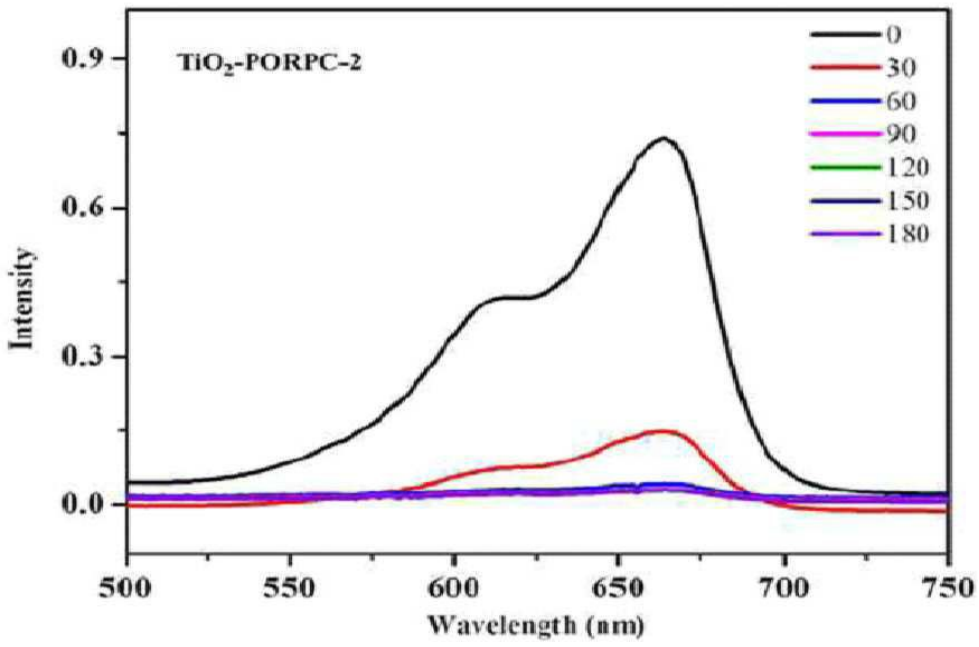
도면4


TiO2
TiO2-PORPC-1
TiO2-PORPC-2
TiO2-PORPC-3
TiO2-PORPC-4
Intensity
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)

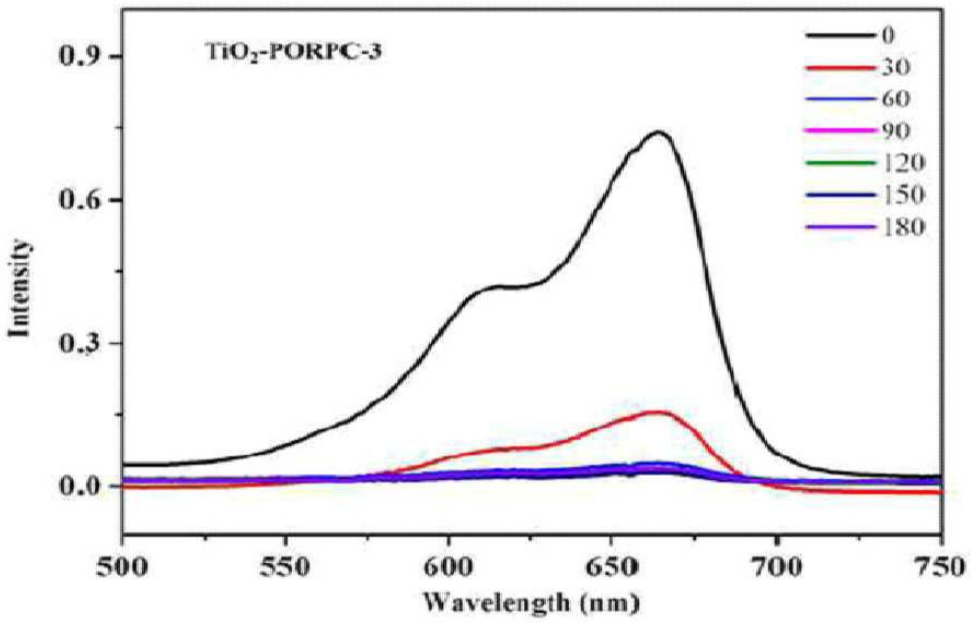
도면5


TiO2-PORPC-1
0
30
60
90
120
150
180
Intensity
0.0
0.3
0.6
0.9
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

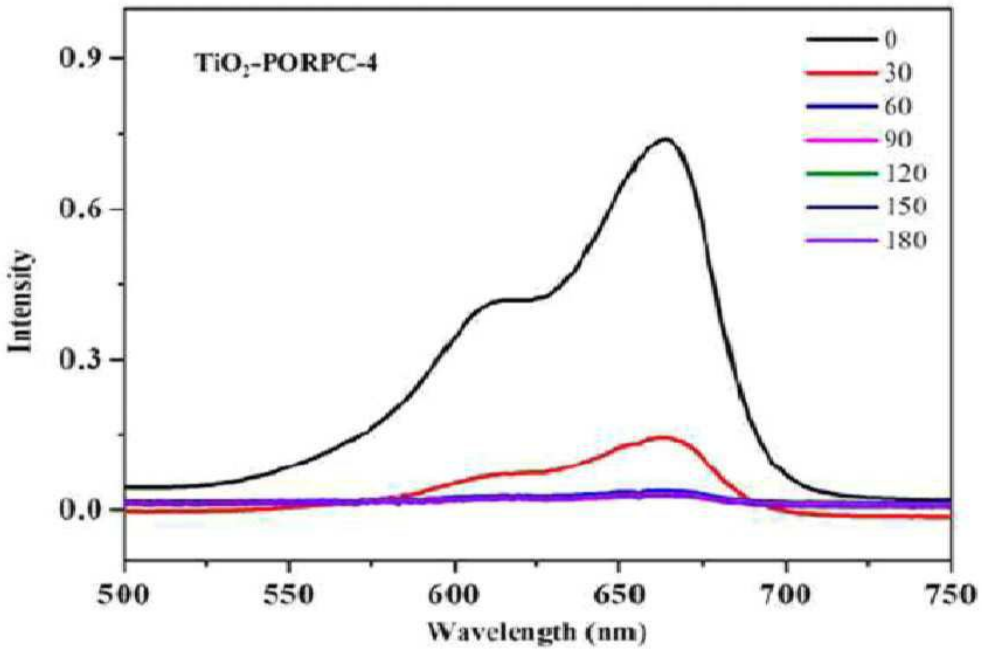
도면6


TiO2-PORPC-2
0
30
60
90
120
150
180
Intensity
0.0
0.3
0.6
0.9
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

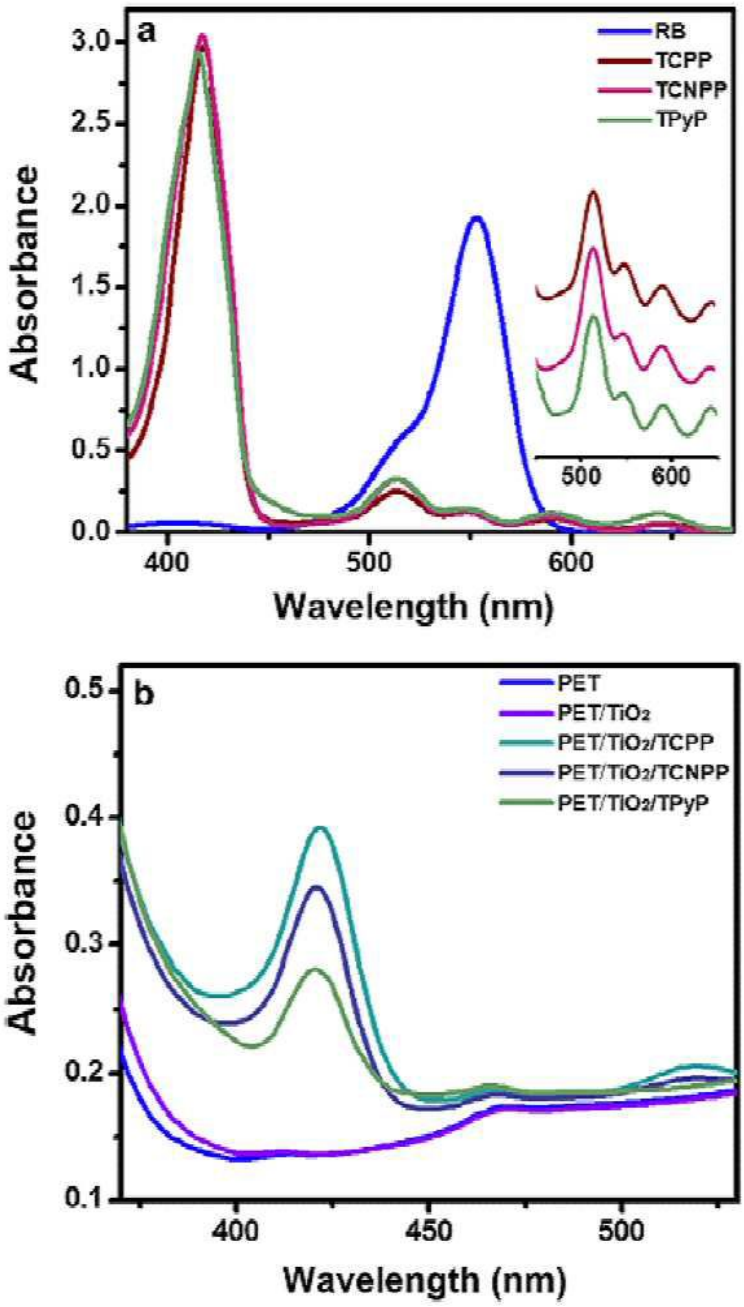
도면7


TiO2-PORPC-3
0
30
60
90
120
150
180
Intensity
0.9
0.6
0.3
0.0
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

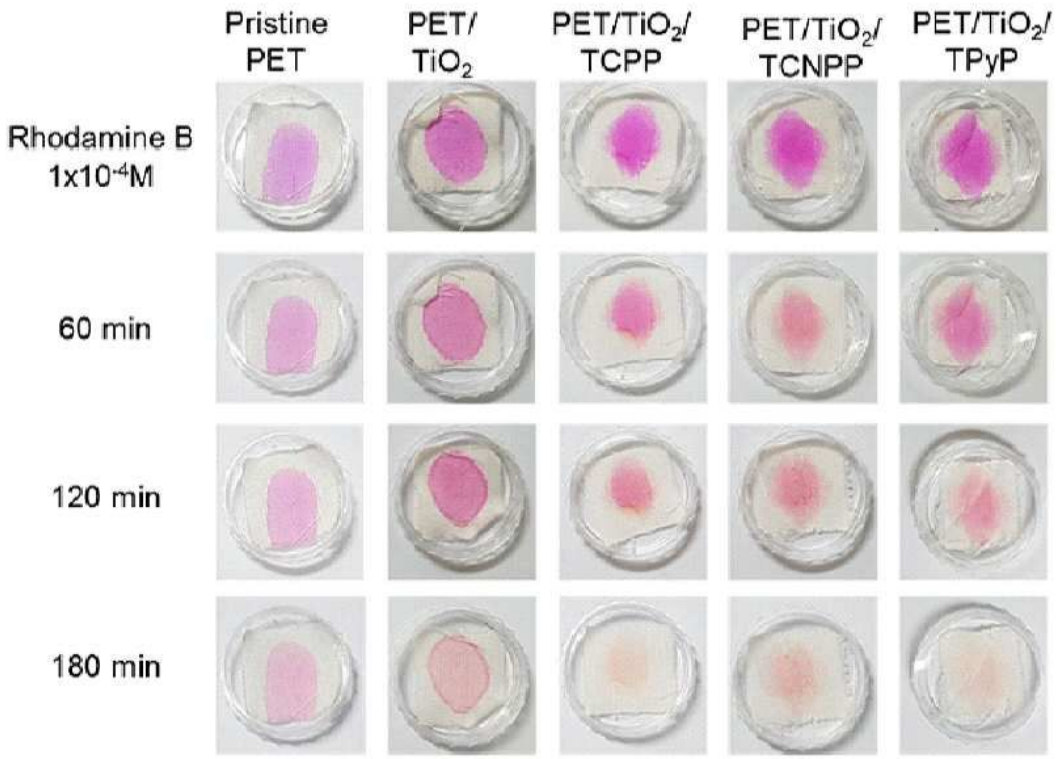
도면8


TiO2-PORPC-4
0
30
60
90
120
150
180
Intensity
0.9
0.6
0.3
0.0
500
550
600
650
700
750
Wavelength (nm)

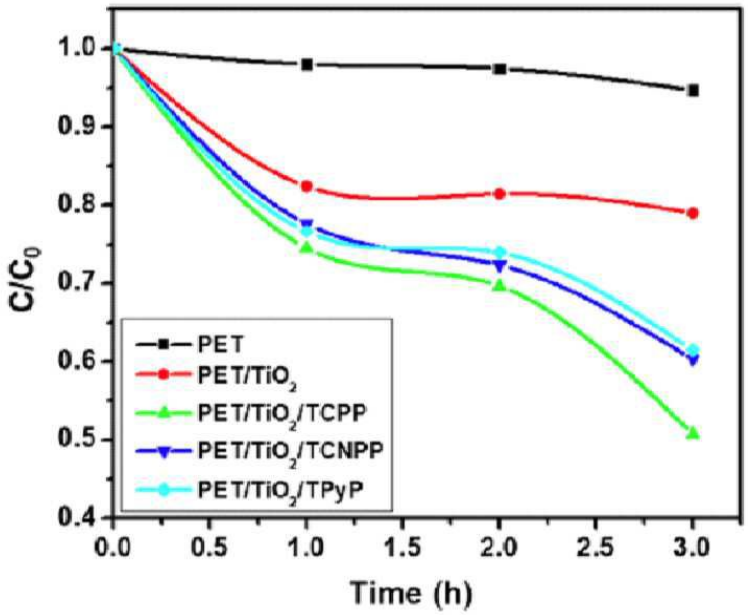
도면9


a
RB
TCPP
TCNPP
TPyP
Absorbance
Wavelength (nm)
b
PET
PET/TiO2
PET/TiO2/TCPP
PET/TiO2/TCNPP
PET/TiO2/TPyP
Absorbance
Wavelength (nm)

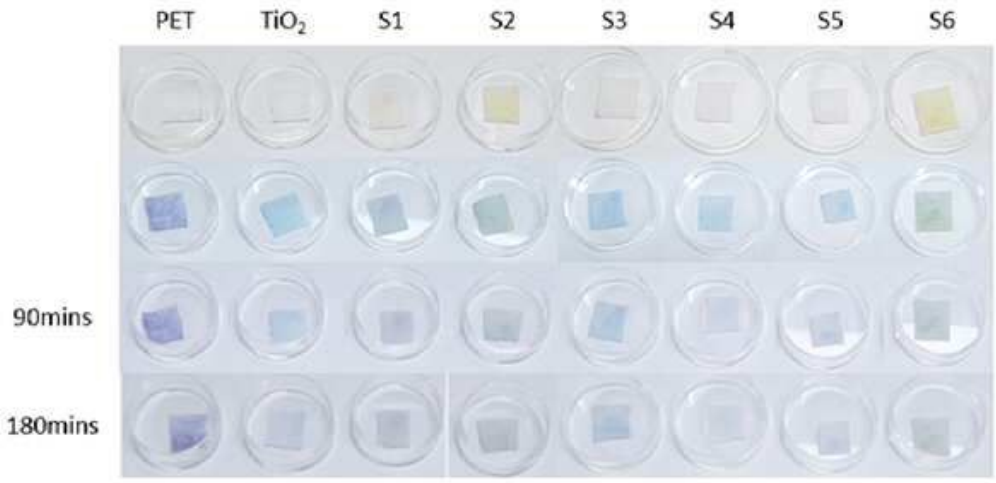
도면10


Pristine PET
PET/ TiO2
PET/TiO2/ TCPP
PET/TiO2/ TCNPP
PET/TiO2/ TPyP
Rhodamine B 1x10-4M
60 min
120 min
180 min

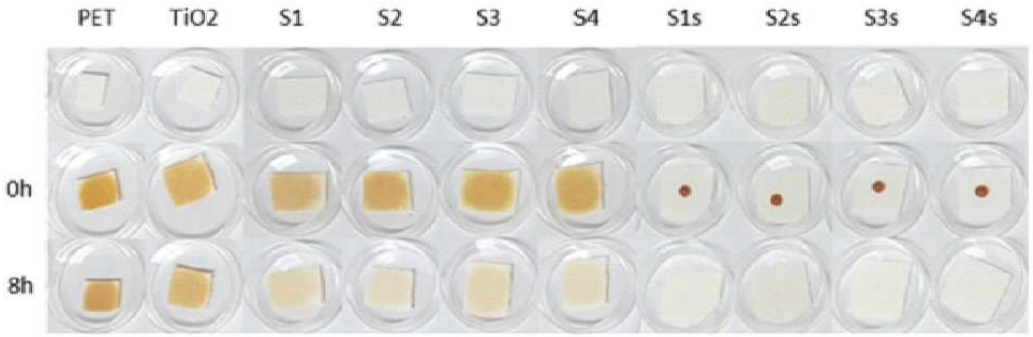
도면11


C/C0
Time (h)
PET
PET/TiO2
PET/TiO2/TCPP
PET/TiO2/TCNPP
PET/TiO2/TPyP

도면12




도면13




도면14

