

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041225

(43) 공개일자 2020년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) **B01J 31/02** (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 31/0244 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0121417
 (22) 출원일자 2018년10월11일
 심사청구일자 2018년10월11일

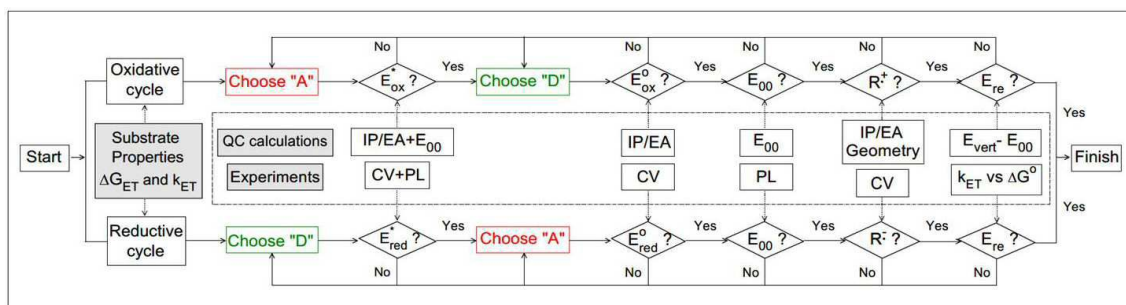
(71) 출원인
울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (72) 발명자
권민상
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
썸 바룬 쿠마르
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인(유한)아이시스

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **가시광에 의해 구동되는 원자 이동 라디칼 중합을 위한 고효율 유기 광산화환원 촉매 설계 방법****(57) 요약**

본 발명은 가시광에 의해 구동되는 원자 이동 라디칼 중합을 위한 고효율 유기 광산화환원 촉매(organic photoredox catalysts; OPC)의 설계 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 뒤뜰린 전자 주개-받개(twisted donor-acceptor)를 구조적 특징으로 하는 공액 저분자 유기물을 유기 광산화환원 촉매의 후보군으로 하고, 구조

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

적 요인에서 야기되는 효율적인 삼중항 엑시톤(exciton) 생성 및 강한 분자 내 전하 이동(intramolecular charge transfer; CT)특성을 기반으로 하여 촉매 활성화에 결정적으로 영향을 미치는 중요한 촉매의 성질들을 체계적으로 조절할 수 있는 방법을 제공함으로써, 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization; O-ATRP)에 활용되는 고효율 유기 광산화환원 촉매의 개발할 수 있는 고효율 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법에 관한 것이다. 본 발명의 유기 광산화환원 촉매 설계 방법은 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합에 적용되는 고효율의 유기 광산화환원 촉매를 용이하게 개발할 수 있는 방법을 제공하고, 컴퓨터를 이용하여 실시될 수 있으며 이를 통해 실제로 촉매를 합성하지 않고도 매우 효과적으로 피드백을 얻을 수 있다.

(72) 발명자

유창훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

배드구자르 사친 아속

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김영무

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

권용환

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김도연

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이준혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

송유나

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박성훈

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1B03936002

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 초고감도 산소광센서 개발을 위한 분자내 엑시톤 수명시간 조절 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는 산화적 광반응(oxidative quenching cycle)에 적용되는 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법:

- (a1) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;
- (b1) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)를 결정하는 단계;
- (c1) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;
- (d1) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 산화전위(E_{ox}^0)를 결정하는 단계; 및
- (e1) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 상기 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정하는 단계.

청구항 2

하기 단계를 포함하는 환원적 광반응(reductive quenching cycle)에 적용되는 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법:

- (a2) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;
- (b2) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 환원전위(E_{red}^*)를 하는 단계;
- (c2) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;
- (d2) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 환원전위(E_{red}^0)를 검토하는 단계; 및
- (e2) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조를 상기 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정하는 단계.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 (e1) 또는 (e2) 단계에서 결정된 목표 유기 광산화환원 촉매의 가시광선 흡수, 라디칼 이온 안정성 및 재배치 에너지를 검증하고, 이를 피드백하는 단계((f1) 또는 (f2) 단계)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 (e1) 또는 (e2) 단계에서 결정된 목표 유기 광산화환원 촉매는 직결된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 결합축을 중심으로 뒤틀린 기하구조(twisted geometry)를 갖는 것을 특징으로 하는, 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 전자받개 모이어티는 벤조나이트릴(Benzonitrile), *m*-다이사이아노벤젠(*m*-dicyanobenzene), 벤조페논(Benzophenone), 다이페닐 술폰(Diphenyl sulfone), 안트라퀴논(Anthraquinone), 2,4,6-트라이페닐-1,3,5-트리아진(2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazine), 2,5-다이페닐옥사졸(2,5-Diphenyloxazole), 2-페닐-1,3-벤조티아졸(2-Phenyl-1,3-benzothiazole), 벤질(Benzyl), 2,3-다이페닐피리도[2,3-*b*]피라진 (2,3-Diphenylpyrido[2,3-*b*]pyrazine), 2,3-다이사이아노-5,6-다이페닐피라진(2,3-Dicyano-5,6-diphenylpyrazine) 및 이들의 유도체 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는, 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 전자주개 모이어티는 카바졸(Carbazole), 3,6-다이-*tert*-부틸-9H-카바졸(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole), 다이페닐아민(Diphenylamine), 페녹사진(Phenoxazine), 페노티아진(Phenothiazine), 4,4'-다이메톡시다이페닐아민(4,4'-Dimethoxydiphenylamine) 및 이들의 유도체 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 가시광에 의해 구동되는 원자 이동 라디칼 중합을 위한 고효율 유기 광산화환원 촉매(organic photoredox catalysts; OPC)의 설계 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 뒤틀린 전자 주개-받개(twisted donor-acceptor)를 구조적 특징으로 하는 공액 저분자 유기물을 유기 광산화환원 촉매의 후보군으로 하고, 구조적 요인에서 야기되는 효율적인 삼중항 엑시톤(exciton) 생성 및 강한 분자 내 전하 이동(intramolecular charge transfer; CT)특성을 기반으로 하여 촉매 활성화에 결정적으로 영향을 미치는 중요한 촉매의 성질들을 체계적으로 조절할 수 있는 방법을 제공함으로써, 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization; O-ATRP)에 활용되는 고효율 유기 광산화환원 촉매의 개발할 수 있는 고효율 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed photoredox-mediated atom transfer radical polymerization; O-ATRP)은 중합의 원자 이동 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization; ATRP) 기술을 변형한 것으로, 전이 금속 착물 촉매 사용 시 발생하는 고분자 제품의 전이-금속 오염 문제를 해결함으로써, 유기 고분자 제품들을 의약 및 전자 제품 응용 분야에 다양하게 적용 가능하도록 하였다.

[0003]

그러나, 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합 반응은 중합 가능한 단량체의 범위가 아크릴계 단량체로 제한되며, 중합을 제어하기 위해서는 촉매의 적재량(일반적으로 100-1000ppm)이 높아야 한다는 문제점이 있다. 촉매 적재량이 높을 경우 중합 후 촉매 제거 및 재활용과 같은 추가적인 정제 공정을 필요로 하기 때문에, O-ATRP에 대한 촉매의 양을 1ppm 이하로 감소시키는 것이 응용분야에서 O-ATRP로 중합된 화합물의 활용 여부를 결정하게 된다.

[0004]

따라서, 촉매 적재량이 적은 고효율의 새로운 유기 광산화환원 촉매(organic photoredox catalysts; OPC)를 개발하는 것이 O-ATRP에서 해결해야 할 핵심 요소이며, 이를 위해서는 가시광선 흡수력이 강하고 수명이 긴 삼중항 엑시톤(exciton)을 효율적으로 생성하는 OPC를 개발해야 한다. 특히, 스티렌 및 비닐아세테이트와 같은 비아크릴 단량체를 성공적으로 중합하기 위해서는 OPC는 라디칼 양이온을 효과적으로 환원하기 위한 적절한 바닥상태(ground state)의 산화 전위(E_{ox}^0)를 가져야 하고, 비활성화된 알킬할라이드에 접근하기 위해 여기상태(excited state)에서는 환원력이 높아야 한다. 또한, 비공액 모노머(unconjugated monomers)는 전파속도가 느리고 따라서 긴 반응 시간과 다소 가혹한 반응 조건이 필요하기 때문에 OPC는 산화환원 안정성도 높아야 한다.

[0005]

이와 관련하여, Hawker et al.(*J. Am. Chem. Soc.* 2014, 16096)은 -2.10 V의 높은 환원력을 갖는 티아진(thiazine)계 광촉매에 관하여 개시하면서, 라디칼 탈할로젠화 반응에 이를 응용하였다. 그러나, 이 촉매는 브로모아닐(bromoanisole)과 같은 불활성화 아릴 브로마이드의 탈할로젠화에는 효과적이지 못하며, 더욱이, 반응에 관련된 여기상태에 상응하는 가장 낮은 삼중항 여기상태(T_1)에 비해 가장 낮은 단일항 여기상태(S_1)의 수명

이 오히려 짧다는 문제가 있다.

- [0006] Matyjaszewski et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 2411)은 다양한 티아진 유도체를 촉매후보물질로 사용하여 가장 낮은 단일항 여기상태(S_1)의 환원력이 높은(-1.92V) 새로운 촉매를 발굴 하였고, 이를 활용하여 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methylmethacrylate; PMMA)를 합성하였다. 상기 문헌은 밀도범함수이론(Density Functional Theory; DFT) 계산의 도움으로 ATRP의 메커니즘을 비교적 자세히 밝히고 있고 금속을 사용하지 않는 ATRP와 관련된 경로에 대한 이해를 제공하였으나, 이 촉매는 아크릴 단량체의 중합에만 활용할 수 있으며, 여전히 많은 양(1000 ppm)의 촉매를 자외선 영역에서 사용해야 한다.
- [0007] Miyake et al. (*Macromolecules* 2018, 8255)은 O-ATRP의 광촉매로 상업적으로 입수 가능한 페릴렌 염료를 사용하고 있으나, 폴리머 분자량 및 분산에 대한 제어가 그다지 효과적이지 않다.
- [0008] 이와 같이 최근에 몇 가지 새로운 OPC가 제안되었으나, OPC의 특성은 특정 작용기 또는 비통상적인 촉매 메커니즘에 의존하기 때문에 효율적인 장수명 삼중항 엑시톤 생성, 강력한 가시광선 흡수 및 이들의 적절한 바닥상태 및 여기상태의 산화환원 전위와 같은 촉매의 활성화에 필수적인 촉매의 성질을 변경하는 것은 간단하지 않으며, 가능한 경우라도 그 범위가 매우 제한적이라는 문제가 있다. 종래에 보고된 촉매 중 일부는 높은 환원력을 나타내기도 하지만, 가시광선 영역의 빛 흡수, 라디칼 이온 안정성, 삼중항 여기상태의 형성이 제한적이었다. 그러나, 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 요구되는 사항을 모두 충족하는 고효율의 OPC와 이를 개발하기 위한 체계적인 접근법은 아직까지 알려진 바가 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명자들은 효율적인 삼중항 생성이 가능하고, 가시광선 흡수력이 강하며, 바닥상태 및 여기상태에서 적절한 산화환원 전위를 가지고 라디칼 이온의 안정성이 높은 특성을 지니는 신규한 OPC 물질을 도출해 낼 수 있는 일반적이며 체계적인 유기 광산화환원 촉매 설계 방법을 개발함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 산화적 광반응(oxidative quenching cycle)에 적용되는 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법을 제공한다.
- [0011] (a1) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;
- [0012] (b1) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)를 결정하는 단계;
- [0013] (c1) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;
- [0014] (d1) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 산화전위(E_{ox}^0)를 결정하는 단계; 및
- [0015] (e1) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 상기 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정하는 단계.
- [0016] 또한, 본 발명은 하기 단계를 포함하는 환원적 광반응(reductive quenching cycle)에 적용되는 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법을 제공한다.
- [0017] (a2) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;
- [0018] (b2) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 환원전위(E_{red}^*)를 결정하는 단계;
- [0019] (c2) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;

[0020] (d2) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 환원전위(E_{red}^0)를 결정하는 단계; 및

[0021] (e2) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조를 상기 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정하는 단계.

발명의 효과

[0022] 상기한 바와 같이, 본 발명은 가시광에 의해 구동되는 원자 이동 라디칼 중합을 위한 유기 광산화환원 촉매(organic photoredox catalysts; OPC)의 촉매 설계 방법은 중합반응의 메커니즘에 따라 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티의 선택 순서를 달리하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 개발 방법을 제공하고, 유기 광산화환원 촉매의 뒤뜰린 전자 주개-받개 구조에서 야기되는 분자내 강한 전하 이동 특성을 바탕으로 하여, 촉매활성에 영향을 미치는 주요한 촉매의 성질을 자유자재로 조절할 수 있는 방법을 제공함으로써, 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합에 적용되는 고효율의 유기 광산화환원 촉매를 용이하게 개발할 수 있는 방법을 제공한다. 또한, 본 발명에서 제안된 촉매 설계 방법은 컴퓨터를 이용하여 실시될 수 있으며 이를 통해 실제로 촉매를 합성하지 않고도 매우 효과적으로 피드백을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 유기 광산화환원 촉매의 설계 원리를 흐름도(flow chart)로 나타낸 것이다.
 도 2는 본 발명에서 설계한 광산화환원 촉매와 전자주개 및 받개 모이어티의 구조를 나타낸 것이다.
 도 3은 본 발명의 77K에서 onset 포토루미네선스(photoluminescence, PL)의 onset에서의 단일 S_1 에너지($E_{00}(S_1)$)를 실험적으로 측정한 결과와 S_1 의 전자 특성을 분석하기 위해 시간 의존 밀도함수이론((TD)DFT)를 사용하여 계산된 해당 수직(vertical) S_1 에너지($E_{vert}(S_1)$)를 비교하여 나타낸 그래프이다.
 도 4는 촉매 분자 플랫폼에서 광 흡수의 조절원리를 나타낸 것이다.
 도 5는 전자주개 모이어티(D)의 변화에 따른 E_{ox}^0 및 전자받개 모이어티(A)의 변화에 따른 E_{red}^0 를 나타낸 그래프이다.
 도 6은 본 발명에 따라 스크리닝한 광산화환원 촉매의 E_{ox}^* 및 E_{red}^* 를 측정한 결과 및 계산된 결과와 전자주개 모이어티 그룹의 계산된 HOMO 에너지 및 전자받개 모이어티 그룹의 계산된 LUMO 에너지를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명자들은 뒤뜰린 전자주개-받개를 기본 골격으로 하는 공액 저분자 유기물을 유기 광산화환원 촉매 후보군으로 제안하였다. 본 물질은 구조적 특성으로 인하여 단일항-삼중항 에너지 갭이 작아 효율적인 삼중항을 생성할 수 있다. 특히, 분자내 강한 전하이동 특성을 가지게 되어 촉매 활성화에 영향을 미치는 주요한 촉매 성질을 전자 주개-받개의 변경을 통하여 넓은 범위에서 자유자재로 조절 할 수 있다. 이를 통해, 가시광선 흡수력이 강하고 바닥상태 및 여기상태에서 적절한 산화환원 전위를 가지며 라디칼 이온의 안정성이 높은 특성을 지닌 물질을 효과적으로 선별하고, 이로부터 신규한 OPC 물질을 도출해 낼 수 있는 일반적이며 체계적인 촉매 설계 방법을 개발하였다. 특히, 이러한 과정은 컴퓨터를 이용한 양자계산을 통해 실시될 수 있으며, 이는 촉매의 직접적인 합성을 필요로 하지 않기 때문에 매우 효율적이며 신속한 촉매 발굴을 가능하게 한다.

[0025] 이에, 본 발명은 목표 유기 광산화환원 촉매가 이용되는 중합반응이 산화적 광반응인 경우 하기 단계를 포함하는 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법을 제공한다:

[0026] (a1) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;

[0027] (b1) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)를 결정하는 단계;

[0028] (c1) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;

- [0029] (d1) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 산화전위(E_{ox}^0)를 결정하는 단계; 및
- [0030] (e1) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 상기 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정하는 단계.
- [0031] 또한, 본 발명은 목표 유기 광산화환원 촉매가 이용되는 중합반응이 환원적 광반응인 경우 하기 단계를 포함하는 유기 광산화환원 촉매의 스크리닝 방법을 제공한다:
- [0032] (a2) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;
- [0033] (b2) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 환원전위(E_{red}^*)를 하는 단계;
- [0034] (c2) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;
- [0035] (d2) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 환원전위(E_{red}^0)를 검토하는 단계; 및
- [0036] (e2) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조를 상기 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정하는 단계.
- [0037] 상기 (a1) 또는 (a2) 단계는 전자받개 모이어티 또는 전자주개 모이어티를 선택하는 단계로, 중합반응이 산화적 광반응인 경우 전자받개 모이어티를 먼저 선택하며 환원적 광반응인 경우 전자주개 모이어티를 먼저 선택한다. 이와 같이 본 발명의 유기 광산화환원 촉매의 설계 방법은 중합반응이 산화적 광반응 또는 환원적 광반응인지 여부에 따라 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티의 선택 순서가 달라진다. 이는 전자받개 모이어티는 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)를 결정하고 전자주개 모이어티는 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 환원전위(E_{red}^*)를 결정하기 때문이다.
- [0038] 상기 여기상태 산화전위(E_{ox}^*) 및 여기상태 환원전위(E_{red}^*)는 중합반응에서 광유발 전자 이동(photoinduced electron-transfer; PET)을 통해 촉매 반응의 사이클을 개시하는 요소이다. 이 단계에서는 광유발 전자 이동의 메커니즘이 기질에 의해 크게 영향을 받기 때문에 기질의 특성을 신중하게 고려하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 (b1) 또는 (b2) 단계는 상기 (a1) 또는 (a2) 단계 후, 각각 선택된 전자받개(또는 전자주개) 모이어티를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)(또는 여기상태 환원전위(E_{red}^*))를 결정하는 단계이다. 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)는 전자받개 모이어티의 경계분자궤도(frontier molecular orbital)에 강하게 편재화되어 있기 때문에 전자받개 모이어티의 루모(LUMO)에 의해 결정되므로, 전자받개 모이어티에 따라서 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 산화전위(E_{ox}^*)를 조정할 수 있으며, 여기상태 환원전위(E_{red}^*)는 또한 전자주개 모이어티의 HOMO에 의해 결정되므로, 전자주개 모이어티에 따라서 목표 유기 광산화환원 촉매의 여기상태 환원전위(E_{red}^*)를 조정할 수 있다.
- [0040] 상기 (c1) 또는 (c2) 단계에서는 전자주개 모이어티(또는 전자받개 모이어티)를 선택한다. 이는 전자받개 모이어티(또는 전자받개 모이어티)가 중합반응의 사이클을 닫는 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태의 산화전위(E_{ox}^0)(또는 바닥상태의 환원전위(E_{red}^0))를 결정하기 때문이다.
- [0041] 상기 (d1) 또는 (d2) 단계에서는 선택된 전자주개 모이어티(또는 전자받개 모이어티)를 이용하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 산화전위(E_{ox}^0)(또는 바닥상태의 환원전위(E_{red}^0))를 검토한다. 바닥상태 산화전위(E_{ox}^0)는 전자주개 모이어티의 경계분자궤도에 강하게 편재화되어 있기 때문에 전자주개 모이어티의 최고준위 점유 분자궤도(highest occupied molecular orbital, HOMO)에 의해 결정되므로, 전자받개 모이어티에 따라서 목표

유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 산화전위(E_{ox}^0)를 조정할 수 있다. 또한 바닥상태의 환원전위(E_{red}^0)는 전자받개 모이어티의 경계분자궤도에 강하게 편재화되어 있기 때문에 전자받개 모이어티의 LUMO에 의해 결정되므로, 전자받개 모이어티에 따라서 목표 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태의 환원전위(E_{red}^0)를 조정할 수 있다.

[0042] 상기 (e1) 또는 (e2) 단계에서는, 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 목표 유기 광산화환원 촉매로 결정한다.

[0043] 또한, 본 발명은 상기 (e1) 또는 (e2) 단계에서 결정된 목표 유기 광산화환원 촉매의 가시광선 흡수, 라디칼 이온 안정성 및 재배치 에너지(structural reorganization energies)를 검증하고, 이를 피드백하는 단계((f1) 또는 (f2) 단계)를 더 포함할 수 있다.

[0044] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 가시광선 특성 검토는 UV-vis 스펙트럼을 이용하여 DMF에서 측정하여 이루어질 수 있다. 상기 가시광선 흡수 특성은 결정된 목표 유기 광산화환원 촉매의 가시광 영역(400-700nm) 흡수능을 검토하는 것이다. 가시광선 흡수 특성은 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합에 이용될 수 있는 유기 광산화환원 촉매의 조건이다.

[0045] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 라디칼 이온의 안정성은 전기 적정법(voltammetric titration) 패턴의 가역성을 측정함으로써 검증될 수 있다. 라디칼 양이온 및 음이온은 HOMO를 높이고 LUMO 에너지를 낮춤으로써 안정화된다. 불안정한 이온은 부반응을 촉진시키고 촉매 사이클에서 비활성화 프로세스를 제한할 수 있기 때문에 촉매의 라디칼 이온의 안정성은 중요한 매개 변수이다. 산화 및 환원과에서 가역성을 나타내는 분자는 라디칼 이온이 안정한 종이라는 것을 나타낸다.

[0046] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 구조적 재구성 에너지는 밀도범함수 이론(Density functional theory, DFT) 계산에 의해 분석할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 모든 단계의 변수는 밀도범함수 이론 계산을 통해 정확하게 예측할 수 있으므로, 본 발명의 스크리닝 방법은 컴퓨터를 이용하여 실시될 수 있다. 이에 따라 유기 광산화환원 촉매는 컴퓨터를 이용하여 직접 설계될 수 있으며, 모든 매개 변수는 각 단계에서 체계적으로 정확하게 조정할 수 있으므로 매우 효과적인 피드백을 얻을 수 있다.

[0048] 본 발명의 유기 광산화환원 촉매는 상기에서 선택된 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티가 결합축을 중심으로 뒤틀린(twisted) 구조로 직결되며, 상기 유기 광산화환원 촉매의 최저준위 비점유 분자궤도(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)가 전자받개 모이어티에 편재되고 HOMO가 전자주개 모이어티에 편재된 뒤틀린 기하구조로 직결되는 것이 바람직하다.

[0049] 대부분의 순수한 유기 화합물에서, 첫 번째 단일항 상태(S_1)에서 자신의 다중의 삼중항 상태(triplet manifolds; T_n)로 이동하는 계간 교차(intersystem crossing; ISC)는 비효율적인 스핀-궤도 결합(spin-orbit coupling; SOC)으로 인해 느리게 발생한다. 결과적으로, 계간 교차를 통한 T_1 의 수는 경쟁관계에 있는 이완 경로에 의해 정해진다. 일부 특수한 유기 분자에서, 계간 교차(ISC)는 스핀-궤도 결합(SOC)을 경유하는 효율적인 ISC에서 필수 요소인 S_1 상태와 수용 삼중항 상태(T_{ac}) 사이의 작은 에너지 갭에 의해 강하게 증대되며, 이는 무거운 원자 효과 또는 S_1 과 T_{ac} 파동함수 사이의 직교성을 필요로 한다. 이와 같은 (부분적인) 직교성은 다소 넓은 의미의 El-Sayed 규칙에서 $^{3,1}(n\pi^*) \leftrightarrow ^{1,3}(\pi\pi^*)$ 이동 또는 전하이동(charge transfer; CT)과 편재된 $\pi\pi^*$ 상태 사이의 이동 $^{3,1}(\pi\pi^*)CT \leftrightarrow ^{1,3}(\pi\pi^*)L_{oc}$ 으로 일어날 수 있다. 유기 분자에서 T_1 상태를 효율적으로 생성하기 위해서는 작은 에너지 갭과 직교성의 기준을 모두 충족시킬 수 있어야 하며, 이는 뒤틀린 기하구조(twisted geometry)와 S_1 의 강한 CT 특성을 가진 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직접 연결된 유기 광산화환원 촉매로 달성할 수 있다.

[0050] 본 발명에서 상기 '뒤틀린 기하구조'는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애를 주어 경계분자궤도의 비편재화가 발생하는 것을 방해하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 HOMO와 LUMO의 전자 밀도가 분포되는 공간의 겹침이 작아져 HOMO와 LUMO의 분리가 이루어지는 구조를 의미하며, 이와 같이 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티 사이의 큰 분자 궤도(MO)가 상쇄(offset)되는 구조는 HOMO와 LUMO 사이의 겹침을 최소화하고, 이로써 교환 에너지가 최소화되어 단일항-삼중항 사이의 에너지 갭이 작아진다(ΔE_{ST}).

- [0051] 본 발명에 따라 결정된 유기 광산화환원 촉매는 이러한 뒤틀린 전자 주개-받개 구조를 기본 플랫폼(platform)으로 한다. 상기 유기 광산화환원 촉매는 뒤틀린 전자 주개-받개 구조로 인하여 삼중항을 효율적으로 생성할 수 있으며, 강한 분자내 전하이동 성질이 생겨, 촉매의 성질을 자유자재로 조절할 수 있게 된다.
- [0052] 한편, 본 발명의 전자받개 모이어티는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 벤조나이트릴(Benzonitrile), *m*-다이사이아노벤젠(*m*-dicyanobenzene), 벤조페논(Benzophenone), 다이페닐 술폰(Diphenyl sulfone), 안트라퀴논(Anthraquinone), 2,4,6-트라이페닐-1,3,5-트리아진(2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazine), 2,5-다이페닐옥사졸(2,5-Diphenyloxazole), 2-페닐-1,3-벤조티아졸(2-Phenyl-1,3-benzothiazole), 벤질(Benzyl), 2,3-다이페닐피리도[2,3-*b*]피라진(2,3-Diphenylpyrido[2,3-*b*]pyrazine), 2,3-다이사이아노-5,6-다이페닐피라진(2,3-Dicyano-5,6-diphenylpyrazine) 및 이들의 유도체 중 어느 하나일 수 있다.
- [0053] 또한, 본 발명의 전자주개 모이어티는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 카바졸(Carbazole), 3,6-다이-*tert*-부틸-9H-카바졸(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole), 다이페닐아민(Diphenylamine), 페녹사진(Phenoxazine), 페노티아진(Phenothiazine), 4,4'-다이메톡시다이페닐아민(4,4'-Dimethoxydiphenylamine) 및 이들의 유도체 중 어느 하나일 수 있다.
- [0055] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0057] **[실시예]**
- [0058] **실시예 1: 계산방법**
- [0059] 안정화된 분자구조의 확인과 광-물리적 특성을 예측하고자 시간범밀도함수(Density functional theory; DFT)를 통하여 최적화된 분자 구조를 계산하고, 이 구조를 기반으로 Time-dependent Density functional theory(TD-DFT)를 통해 여기 상태에서의 거동과 에너지 준위를 계산하였다(basis set: B3LYP 6-311G^{*}).
- [0060] 라디칼 양이온과 음이온(D_0^+ , D_0^-)뿐만 아니라 여기 상태 (S_i , T_i ; $i = 1-20$)에 대한 S_0 에너지와 수직 에너지는 분극성 연속체 모델(PCM, polarizable continuum model)을 사용하여 DMF 및/또는 아세토니트릴 (ACN) 용액에서 단일 포인트 계산(single point calculations)으로 구하였다.
- [0061] 단일 에너지는 진공 상태에서의 각 상태 (S_i , T_i , D_0^+)를 완전히 최적화하여 얻어졌으며, DMF와 ACN의 에너지는 각각의 용매에서 단일 포인트 계산에 의해 얻어졌다.
- [0062] 정전기 표면 전위 (ESP)는 Gaussian에서 사용된 기본 절차에 의해 얻어졌으며 Gaussview 5.0으로 그려졌다. 분자 궤도를 Chemcraft 1.8로 플롯하였다.
- [0064] **실시예 2: 본 발명에 따른 유기 광산화환원 촉매의 광물리적 및 전기화학적 특성검토**
- [0065] 본 발명에서 스크리닝한 유기 광산화환원 촉매와 전자주개 모이어티의 구조를 도 1에 나타내었다. 도 1에는 31개의 유기 광산화환원 촉매의 구조가 나타나 있으나, 원칙적으로 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 다양하게 조합함으로써 이외에도 거의 무한한 수의 분자가 생성될 수 있다.
- [0066] 우리는 모든 분자에 대해 77K에서 onset 포토루미네선스(photoluminescence, PL)의 onset에서의 단일 S_1 에너지($E_{00}(S_1)$)를 실험적으로 측정하였고, S_1 의 전자 특성을 분석하기 위해 시간 의존 밀도함수이론((TD)DFT)를 사용하여 계산된 해당 수직(vertical) S_1 에너지($E_{vert}(S_1)$)를 상기 실험적으로 얻은 결과와 비교하였다. 상기 실험결과를 도 2 및 표 1 및 2에 나타내었다.
- [0067] 하기 표 1은 각 유기 광산화환원 촉매의 광물리적 및 전기화학적 특성을 나타낸 것이고, 표 2는 밀도함수이론((TD)DFT)의 계산 값을 나타낸 것이다. 계산된 S_1 에너지는 실험 결과의 동향을 매우 잘 재현하는 것으로 나타났다.

표 1

Entry ¹	Absorption (nm)	Excited state energies (eV)			Ground state redox potentials (V vs SCE)		Excited state redox potentials (V vs SCE)				CV reversibility	
	$\lambda_{\max}(\lambda_{\text{onset}})$	$E_{00}(S_1)$	$E_{00}(T_1)$	ΔE_{ST}	E_{ox}^0	E_{red}^0	$E_{ox}^*(S_1)$	$E_{ox}^*(T_1)$	$E_{red}^*(S_1)$	$E_{red}^*(T_1)$	PC^{+}	PC^{-}
1a	384 (450)	2.93	2.86	0.07	+1.41	-1.50	-1.52	-1.45	1.43	1.36	ir	r
1b	400 (469)	2.84	2.78	0.06	+1.12	-1.61	-1.72	-1.66	1.23	1.17	r	r
2a	431 (485)	2.72	2.75	-0.03	+1.52	-1.21	-1.2	-1.23	1.51	1.54	ir	r
2b	451 (513)	2.62	2.62	0.00	+1.30	-1.31	-1.32	-1.32	1.31	1.31	r	r
2c		2.59	2.42	0.17	+1.01	-1.66	-1.58	-1.41	0.93	0.76	r	r
3a ²	360 (418)	3.1	2.95	0.15	+1.28	-1.64	-1.82	-1.67	1.46	1.31	ir	r
3b	363 (436)	3.06	2.93	0.13	+1.05	-1.66	-2.01	-1.88	1.4	1.27	r	r
3c	375 (445)	3.04	2.62	0.42	+1.02	-1.84	-2.02	-1.6	1.2	0.78	r	r
3d	401 (485)	2.71	2.52	0.19	+0.79	-1.61	-1.92	-1.73	1.1	0.91	r	r
3e	343 (433)	3.21	2.93	0.28	+0.74	-1.73	-2.47	-2.19	1.48	1.2	r	r
4a	338 (385)	3.46	3.12	0.34	+1.32	-1.96	-2.14	-1.8	1.5	1.16	ir	ir
4b	346 (397)	3.35	3.08	0.27	+1.26	-2.06	-2.09	-1.82	1.29	1.02	r	ir
4c	346 (399)	3.3	2.85	0.45	+1.06	-2.15	-2.24	-1.79	1.15	0.7	r	ir
4d	383 (454)	2.83	2.81	0.02	+0.84	-1.87	-1.99	-1.97	0.96	0.94	r	ir
4g	431 (524)	2.59	2.56	0.03	+0.26	-1.98	-2.33	-2.30	0.61	0.58	r	r
5a	433 (541)	2.36	2.19	0.17	+1.43	-0.84	-0.93	-0.76	1.52	1.35	ir	r
5b ³	463 (563)	2.44	2.29	0.15	+1.28	-0.87	-1.16	-1.01	1.57	1.42	r	r
5c ²	445 (588)	2.27	n.d.	n.d.	+1.20	-0.83	-1.07	n.d.	1.44	n.d.	ir	r
5d	529 (677)	n.d.	n.d.	n.d.	+0.79	-0.74	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	r	r
5e ³	408 (538)	2.53	n.d.	n.d.	+0.82	-0.91	-1.71	n.d.	1.62	n.d.	r	r
6a	359 (422)	3.27	2.88	0.39	+1.30	-1.63	-1.97	-1.58	1.64	1.25	ir	r
6b	373 (439)	3.1	2.85	0.25	+1.20	-1.65	-1.9	-1.65	1.45	1.2	r	r
6c	388 (465)	2.96	2.59	0.37	+1.0	-1.73	-1.96	-1.59	1.23	0.86	ir	r
6d	411 (481)	2.65	2.43	0.22	+0.73	-1.63	-1.92	-1.7	1.02	0.8	r	r
6e	363 (468)	3.3	2.82	0.48	+0.73	-1.62	-2.57	-2.09	1.68	1.2	r	r
6f	390 (501)	2.66	2.52	0.14	+0.77	-1.76	-1.89	-1.75	0.9	0.76	r	r
7b	348 (406)	3.46	n.d.	n.d.	+1.21	-2.05	-2.25	n.d.	1.41	n.d.	r	r
8b	360 (420)	3.28	n.d.	n.d.	+1.18	-1.91	-2.1	n.d.	1.37	n.d.	r	r
9b	387 (488)	2.93	2.58	0.35	+1.26	-1.07	-1.67	-1.32	1.86	1.51	r	r
10b	396 (507)	2.84	2.35	0.49	+1.20	-1.37	-1.64	-1.15	1.47	0.98	r	r
11b	386 (470)	2.75	2.49	0.26	+1.21	-1.06	-1.54	-1.28	1.69	1.43	r	r

[0069]

표 2

No.	Name	Sym.	$E_{\text{vert}}(S_1)$	f_1	S_1 (Char.)	S_1 (CI main)	$E_{\text{vert}}(T_1)$	T_1 (Char.)	T_1 (CI main)	$\Delta E_{\text{ST,vert}}$ $E_{\text{vert}}(S_1) - E_{\text{vert}}(T_1)$
1a	5Cz-BN	C2	2.76	0.0535	CT	H->L	2.55	CT	H->L	0.21
1b	5TCz-BN	C2	2.67	0.0613	CT	H->L	2.48	CT	H->L	0.19
2a	4Cz-IPN	C2	2.48	0.0805	CT	H->L+1	2.36	CT	H->L	0.12
2b	4TCz-IPN	C2v	2.12	0.0001	CT	H->L	2.11	CT	H->L	0.01
2c	4DP-IPN	C2	2.43	0.0786	CT	H->L	2.23	CT	H->L	0.2
3a	2Cz-BP	C2	3.04	0.4096	pCT	H->L	2.79	pCT	H-1->L	0.25
3b	2TCz-BP	C2	2.93	0.4591	pCT	H->L	2.72	CT	H-1->L	0.21
3c	2DP-BP	C2	2.97	0.8553	pCT	H->L	2.54	pCT	H-1->L	0.43
3d	2PXZ-BP	C2	2.25	0	CT	H->L	2.24	CT	H->L	0.01
3e	2PTZ-BP	C2	2.61	0	CT	H->L	2.59	CT	H->L	0.02
4a	2Cz-DPS	C2	3.38	0.3779	pCT	H->L	3.06	pCT	H->L	0.32
4b	2TCz-DPS	C2v	3.16	0	CT	H->L	3.15	CT	H->L	0.01
4c	2DP-DPS	C2	3.34	0.7459	pCT	H->L	2.81	pCT	H->L	0.53
4d	2PXZ-DPS	C2	2.57	0.0049	CT	H-1->L	2.56	CT	H-1->L	0.01
4g	2DHPZ-DPS	C2	2.16	0.0004	CT	H->L	2.15	CT	H->L	0.01
5a	2Cz-AQ	C2	2.22	0	CT	H->L	2.01	CT	H->L	0.21
5b	2TCz-AQ	C2	2.11	0	CT	H->L	1.9	CT	H->L	0.21
5c	2DP-AQ	C2	2.25	0	CT	H->L	1.8	CT	H->L	0.45
5d	2PXZ-AQ	C2h	1.36	0	CT	H->L	1.35	CT	H->L	0.01
5e	2PTZ-AQ	C2	1.69	0	CT	H->L	1.69	CT	H->L	0
6a	Cz-TRZ	C2	3.06	0.3664	pCT	H->L	2.74	pCT	H->L	0.32
6b	TCz-TRZ	C2	2.94	0.4104	pCT	H->L	2.65	CT	H->L	0.29
6c	DP-TRZ	C2	2.91	0.0001	CT	H->L	2.42	LE	H->L+1	0.49
6d	PXZ-TRZ	Cs	2.26	0	CT	H->L	2.26	CT	H->L	0
6e	PTZ-TRZ	Cs	2.61	0.0001	CT	H->L	2.6	CT	H->L	0.01
6f	DMDP-TRZ	C2	2.7	0.0002	CT	H->L	2.3	pCT	H->L+1	0.4
7b	TCz-DPO	C1	3.14	0.496	pCT	H->L	2.7	pCT	H->L	0.44
8b	TCz-TZ	C1	3.09	0.561	pCT	H->L	2.59	pCT	H->L	0.5
9b	2TCz-BZ	C2	2.52	0.4562	pCT	H->L	2.23	pCT	H-1->L	0.29
10b	2TCz-Py	C1	2.61	0.1894	pCT	H->L	2.42	pCT	H->L	0.19
11b	2TCz-PyCN	C2	2.23	0.1962	pCT	H->L	2.04	pCT	H->L	0.19

[0070]

[0072]

밀도함수이론의 결과에 따르면, 도 2에 나타난 것처럼 HOMO는 실제로 전자주개 모이어티에 주로 국한되는 것으로 나타나며, LUMO는 전자받개 모이어티에 주로 국한되는 것으로 나타난다. 이것은 S_1 의 강한 분자 내 전하이동(CT) 특성을 의미한다.

[0073]

용매로 광산화환원 매개 반응에 가장 일반적으로 사용되는 DMF를 선택하고 77k에서 게이트드 포토루미네선스(gated PL) 분광법을 사용하여 상기 모든 유기 광산화환원 촉매의 삼중항 엑시톤(exciton) 생성 능력을 조사하였다.

[0074]

도 3에 나타난 바와 같이, 몇 종류를 제외한 대부분의 화합물에서 인광이 눈에 띄게 나타나 삼중항 엑시톤이 효율적으로 생성됨을 알 수 있었다.

[0075]

효율적인 T_1 생성의 원인을 확인하기 위해, 분자들의 ΔE_{ST} 값을 하기 식 1을 이용하여 평가하였다.

[0076]

[식 1]

[0077]

$$\Delta E_{\text{ST}} = E_{00}(S_1) - E_{00}(T_1)$$

[0078]

실험적인 단일항-삼중항 에너지 갭(ΔE_{ST})은 열적 활성화를 통한 지연 형광(thermally activated delayed

fluorescence) 물질에 대한 결과와 일반적으로 일치하였으며 DMF에서 수직 ΔE_{ST} 로부터 얻어진 TD-DFT에 의해서 잘 재현되었다.

[0079] 대부분의 촉매 화합물은 실제로 상대적으로 작은 ΔE_{ST} 값 (약 0.2eV)을 나타내므로 계간 교차를 촉진하고, 따라서 삼중항 엑시톤 생성을 효율적으로 촉진한다.

[0081] **실시예 3: 본 발명에 따른 유기 광산화환원 촉매의 광물리적 및 전기화학적 특성검토**

[0082] 촉매의 바닥상태의 산화환원 전위를 순환 전압 전류법 (CV)으로 측정하였다. 삼중항 여기상태의 산화환원 전위 $E_{ox/red}^*(T_1)$ 는 하기 식 2 및 3에 의해서 계산된다.

[0083] [식 2]

[0084]
$$E_{ox}^*(T_1) = E_{ox}^0 - E_{00}(T_1)$$

[0085] [식 3]

[0086]
$$E_{red}^*(T_1) = E_{red}^0 + E_{00}(T_1)$$

[0087] 바닥 및 여기상태 산화환원 전위는 이온화 전위(ionization potential; IP) 및 전자 친화도(electron affinity; EA)와 간접적으로 관련되며, 도 4에 나타난 것처럼 $E_{ox}^*(T_1)$ 및 $E_{red}^*(T_1)$ 뿐만 아니라 IP 및 EA는 HOMO 및 LUMO의 레벨과 직접적으로 관련되어 있다.

[0088] 실제로, 도 5에 나타난 것처럼 일련의 6a-6f는 전자주개 모이어티(D)의 변화에 따라 HOMO 에너지는 E_{00}^x 의 경향을 따르고, 도 6에 나타난 것처럼 일련의 1b-11b는 전자받개 모이어티(A)의 변화에 따라 LUMO 에너지가 E_{0re}^d 의 경향을 따르는 것으로 나타난다. 전자주개 모이어티(D) / 전자받개 모이어티(A) 상의 분자의 경계분자궤도의 강하게 국한된 특성 때문에, E_{ox}^0 와 $E_{red}^*(T_1)$ 는 D의 HOMO에 의해 결정될 것으로 예상되고, E_{red}^0 와 $E_{ox}^*(T_1)$ 는 A의 LUMO에 의해 결정될 것으로 예상된다.

[0089] 이러한 결과는 D 및 A 부분을 독립적으로 조정함으로써 유기 광산화환원 촉매의 바닥상태 및 여기상태 산화환원 전위를 체계적으로 쉽게 제어 할 수 있음을 분명히 증명한다.

[0090] 산화환원 전위에 대한 예비 스크리닝의 가능성을 탐구하기 위해, DMF에서 IP 및 EA 값을 DFT 계산으로 얻었다. 포화 칼로멜 전극 전위(saturated calomel electrode; SCE)에 대한 바닥상태의 산화환원 전위는 하기 식에 의해서 계산된다.

[0092] [식 4]

[0093]
$$E_{ox}^0 = IP - 4.38$$

[0094] [식 5]

[0095]
$$E_{red}^0 = EA - 4.38$$

[0097] 상기 결과는 하기 표 3에 나타난 바와 같다.

표 3

Entry	Name	IP (eV)	EA (eV)	$E_{ox}^o(theo)$ (V vs SCE)	$E_{red}^o(theo)$ (V vs SCE)	$E_{ox}^*(S_1;theo)$ (V vs SCE)	$E_{ox}^*(T_1;theo)$ (V vs SCE)	$E_{red}^*(S_1;theo)$ (V vs SCE)	$E_{red}^*(T_1;theo)$ (V vs SCE)
a	Cz	5.72	1.22						
b	TCz	5.54	1.13						
c	DP	5.34	0.68						
d	PXZ	5.08	0.73						
e	PTZ	5.3	0.94						
f	DMDP	4.91	0.63						
g	DHDZ	4.44	0.90						
1	BN	7.47	1.67						
2	IPN	7.83	2.26						
3	BP	7.04	2.16						
4	DPS	7.32	1.82						
5	AQ	7.42	3.18						
6	TRZ	6.94	2.34						
7	DPO	6.48	2.06						
8	TZ	6.32	2.09						
9	BBP	6.94	2.69						
10	DCBP	6.44	2.67						
11	PBP	6.7	3.08						
1b	5TCz-BN	5.64	2.57	1.26	-1.81	-1.41	-1.22	0.86	0.67
2b	4TCz-IPN	5.67	3.1	1.29	-1.28	-0.83	-0.82	0.84	0.83
3b	2TCz-BP	5.57	2.34	1.19	-2.04	-1.74	-1.53	0.89	0.68
4b	2TCz-DPS	5.62	2.13	1.24	-2.25	-1.92	-1.91	0.91	0.90
4g	2DHPZ-DPS	4.56	2.08	0.18	-2.30	-1.98	-1.97	-0.14	-0.15
5b	2TCz-AQ	5.64	3.3	1.26	-1.08	-0.85	-0.64	1.03	0.82
6a	Cz-TRZ	5.7	2.36	1.32	-2.02	-1.74	-1.42	1.04	0.72
6b	TCz-TRZ	5.55	2.36	1.17	-2.02	-1.77	-1.48	0.92	0.63
6c	DP-TRZ	5.36	2.29	0.98	-2.09	-1.93	-1.44	0.82	0.33
6d	PXZ-TRZ	5.02	2.38	0.64	-2	-1.62	-1.62	0.26	0.26
6e	PTZ-TRZ	5.33	2.38	0.95	-2	-1.66	-1.65	0.61	0.6
6f	DMDP-TRZ	5.11	2.26	0.73	-2.12	-1.97	-1.57	0.58	0.18
7b	TCz-DPO	5.55	2.15	1.17	-2.23	-1.97	-1.53	0.91	0.47
8b	TCz-TZ	5.52	2.19	1.14	-2.19	-1.95	-1.45	0.90	0.40
9b	2TCz-BBP	5.62	2.85	1.24	-1.53	-1.28	-0.99	0.99	0.70
10b	2TCz-DCBP	5.49	2.73	1.11	-1.65	-1.5	-1.31	0.96	0.77
11b	2TCz-PBP	5.53	3.14	1.15	-1.24	-1.08	-0.89	0.99	0.80

$$E_{ox}^o = (-4.8 + IP) + 0.42$$

$$E_{red}^o = (-4.8 + EA) + 0.42$$

$$E_{ox}^* = E_{ox}^o - E_{00}$$

$$E_{red}^* = E_{red}^o + E_{00}$$

[0098]

[0100] 여기에서는 계산된 수직 T_1 에너지를 사용하고 식 2과 식 3에 기초하여 삼중항 여기상태 산화환원 전위를 측정했다. 도 4 및 5에서와 같이 계산된 산화환원 전위는 실험에서 관찰된 경향을 재현하는 것으로 나타났다.

[0101]

[0102] 실시예 3: 광산화환원 촉매 성능 시험

[0103] 청색 LED광 조사 조건 하에서 본 발명에 따라 개발된 광산화환원 촉매의 활성을 시험하였다. 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate; MMA)를 O-ATRP로 중합하였다. MMA의 중합은 광촉매 반응으로 일어나고 E_{ox}^o 및 $E_{ox}^*(T_1)$ 가 비교적 낮기 때문에($E_{ox}^o > -0.8$ V 및 $E_{ox}^*(T_1) < -0.8$ V) 본 발명에 따라 개발된 광촉매의 성능을 시험하기 위해 선택되었다.

[0104] 음성 대조 실험으로, 처음에는 촉매가 없는 상태에서 MMA의 중합을 실시하였다(표 4: Ref). 그러나 24 시간 동안 블루 LED를 조사한 후에도 분리 가능한 중합체는 생성되지 않았다. 이는 상기 반응 조건에서는 광산화환원 촉매 없이 DBM 개시제로부터 라디칼이 생성되지 않음을 나타낸다.

[0105] 본 발명에 따른 촉매 화합물(DMF에서 100 ppm)을 이용한 광산화환원-매개 ATMA의 시험 결과를 하기 표 4에 요

약하였다.

[0106] 중합반응은 글러브 박스 내에서 다음과 같이 수행되었다.

[0107] 교반 막대가 장착된 20mL 유리 바이알에 반응 조건 [MMA]:[DBM]:[PC] = [200]:[1]:[0.02]을 위한 용매로 MMA (1.0 mL, 9.29 mmol), DBM (9.07 μ L, 0.046 mmol), PC (0.000929 mmol) 및 무수 DMF (1 mL)를 채웠다. 반응 조건을 [MMA]:[DBM]:[2c] = [200]:[1]:[0.0001]으로 하고 무수 DMSO (2.5 mL)에 2c(4.64 x 10⁻⁶ mmol)를 사용하였다. 결과의 재현성을 높이기 위해 사전에 준비된 광산화환원 촉매 및 개시제 원액을 사용하였다. 그 다음, 바이알을 고무 격벽으로 덮고 파라 필름으로 봉인하고 글러브 박스 외부로 30분 동안 아르곤으로 버블링시켰다. 이어서, 실온에서 455nm LED광을 조사하면서 12 시간 동안 중합을 수행 하였다.

[0108] 중합체를 분리하기 위해, 반응 혼합물을 먼저 3 mL의 THF로 희석하고 완전히 용해시킨 후, 중합체가 침전되도록 하는 메탄올 (75 mL)을 함유한 비이커에 부었다. 이어서 30 분 동안 교반 한 후 진공 여과하여 건조 된 중합체를 얻었다.

표 4

PCs	Initiator	Monomer	Solvents	[M]:[I]:[PC]	Monomer/Solvent (v/v)	Time (h)	Yields (%) ²	M _{n,theo} (kDa)	M _{n,exp} (kDa) ³	$\bar{D}$	I ⁴
Ref	DBM	MMA	DMF	200:1:0	1/1	24	No separable polymers				
Ref	DBM	MMA	DMF	200:0:0.02	1/1	12	23	4.8	154.8	1.70	0.03
1b	DBM	MMA	DMF	200:1:0.02	1/1	12	65	13.2	17.6	1.36	0.75
2a	DBM	MMA	DMF	200:1:0.02	1/1	12	69	14.1	16.1	1.39	0.87
3c	DBM	MMA	DMF	200:1:0.02	1/1	12	82	16.7	18.3	1.45	0.91
4d	DBM	MMA	DMF	200:1:0.02	1/1	12	71	14.6	19.5	1.35	0.74
4g	DBM	MMA	DMF	200:1:0.02	1/1	12	78	15.9	22.6	1.46	0.70
6f	DBM	MMA	DMF	200:1:0.02	1/1	12	77	15.7	19.1	1.28	0.82
2c	DBM	MMA	DMF	200:1:0.0001	1/2	12	60	12.2	23.3	1.39	0.53
2c	DBM	MMA	DMSO	200:1:0.0001	1/2.5	12	75	15.2	24.2	1.37	0.63
Ref	DBM	St	DMF	100:1:0	1/0.5	48	No separable polymers				
Ref	DBM	St	DMF	100:0:0.005	1/0.5	36	No separable polymers				
4g	DBM	St	DMF	100:1:0.005	1/0.5	36	63	6.8	9.5	1.51	0.72
4g ⁵	DBM	St	DMF	100:1:0.005	1/0.5	36	73	7.9	8.7	1.40	0.90

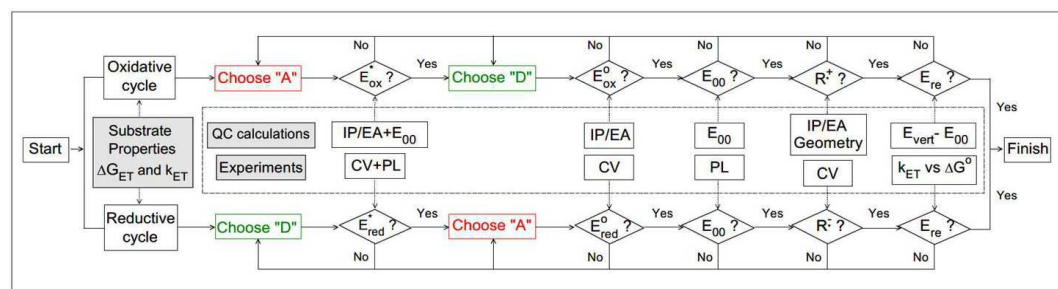
[0109]

[0111] 본 발명에 따른 유기 광산화환원 촉매를 이용한 중합 반응에서 대부분 우수한 PMMA수율률을 나타내었다(65 ~ 82 %). 이로부터 본 발명의 스크리닝 방법이 매우 효과적임을 알 수 있다.

[0113] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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.

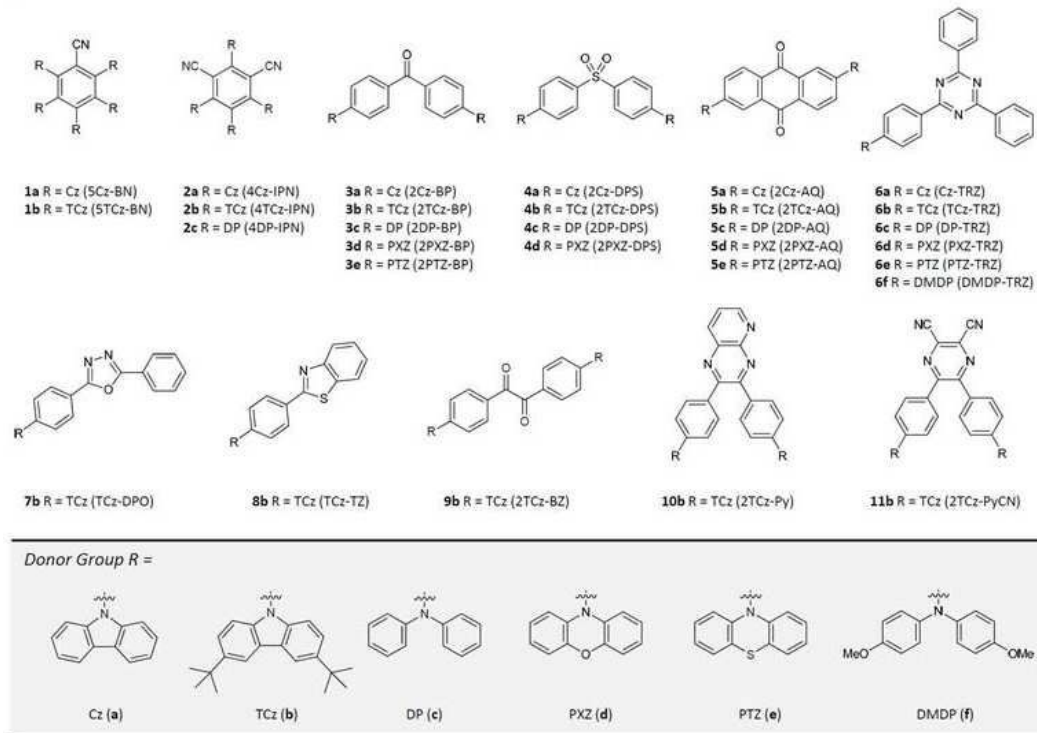
도면

도면1

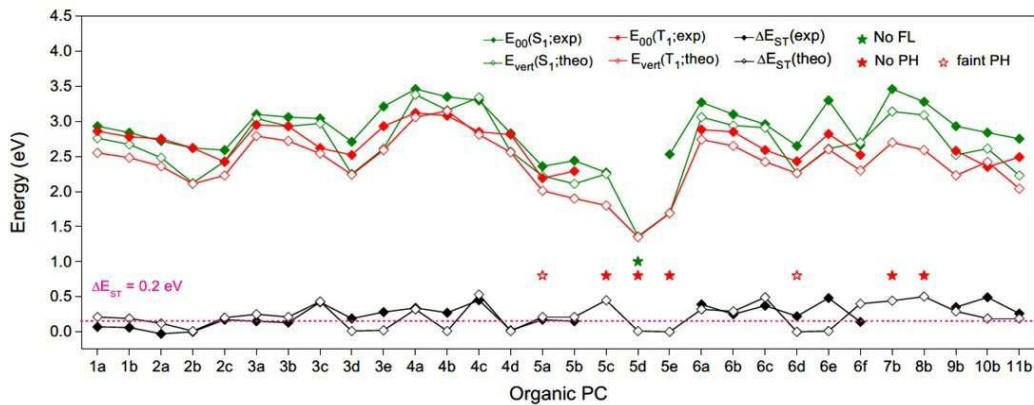


도면2

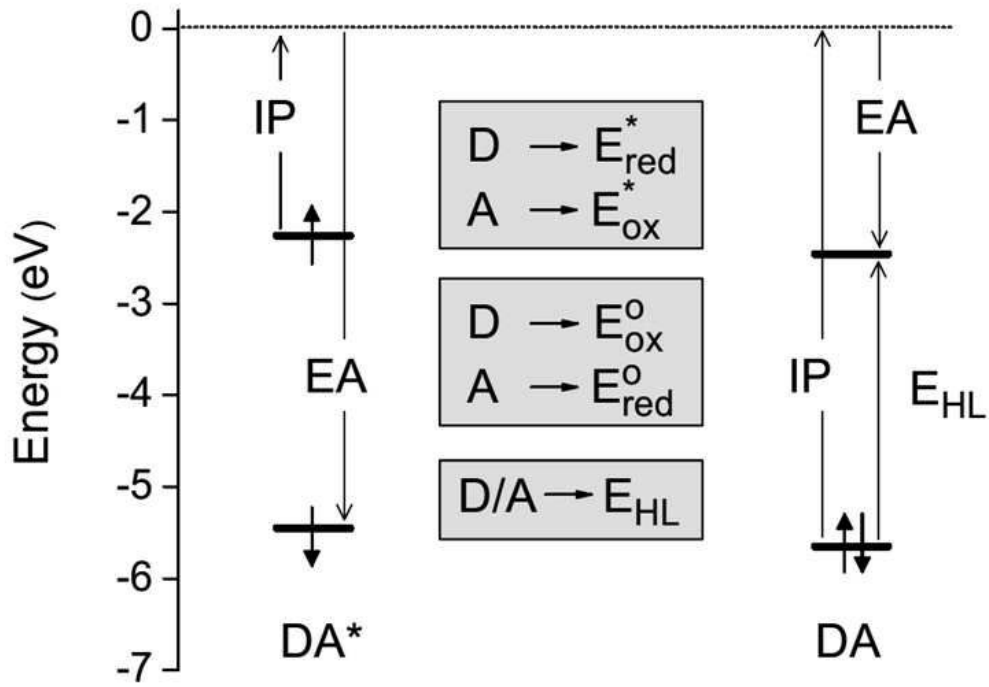
전자받개 모이어티 그룹 및 전자주개 모이어티 그룹(R)이 결합된 유기 광산화환원 촉매



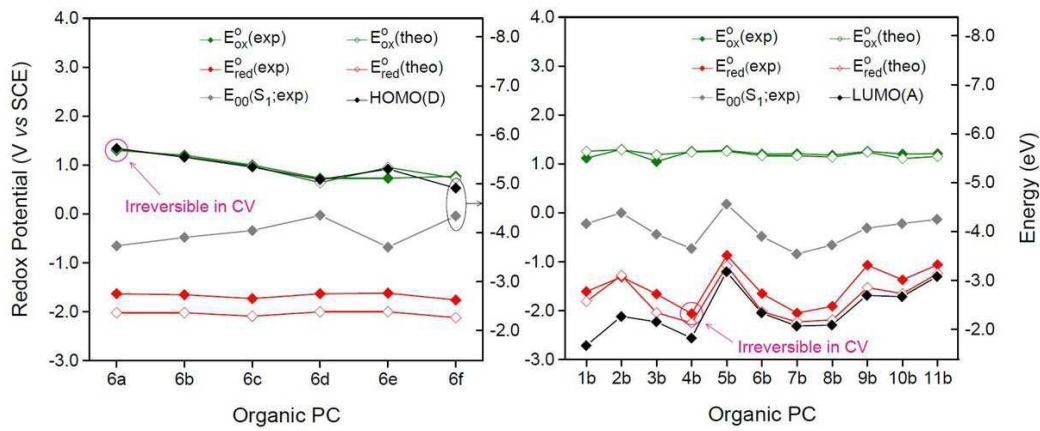
도면3



도면4



도면5



도면6

