(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 4 월 16 일 (16.04.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/075971 A1

(51) 국제특허분류:
B01J 35/00 (2006.01) *C08F 4/32* (2006.01)
B01J 31/02 (2006.01) *C08F 20/18* (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011110

(22) 국제출원일: 2019 년 8 월 30 일 (30.08.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0121417 2018 년 10 월 11 일 (11.10.2018) KR
10-2018-0137104 2018 년 11 월 9 일 (09.11.2018) KR
10-2018-0137109 2018 년 11 월 9 일 (09.11.2018) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

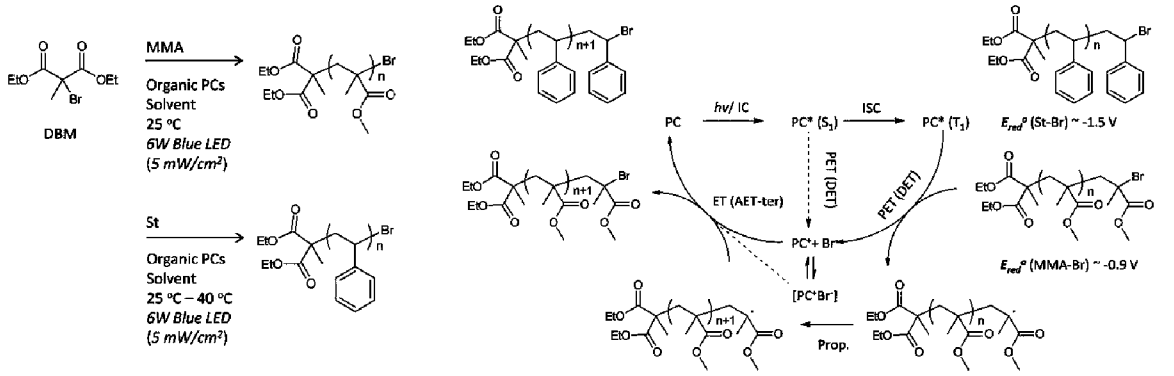
(72) 발명자: 권민상 (KWON, Min Sang); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 씽바룬 쿠마르 (SINGH, Varun Kumar); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 유창훈 (YU, Chang Hoon); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 배드구자르사친 아쇽 (BADGUJAR, Sachin Ashok); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 김영무 (KIM, Young Mu); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 권용환 (KWON, Yong Hwan); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 김도연 (KIM, Do Yon); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이준혁 (LEE, Jun Hyeok); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 송유나 (SONG, Yu Na); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 박성훈 (PARK, Sung Hoon); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(74) 대리인: 특허법인 아이시스 (ISIS IP LAW LLC); 06160 서울시 강남구 테헤란로63길 14, 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,

(54) **Title:** ORGANIC PHOTOCATALYST AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) **발명의 명칭:** 유기 광촉매 및 이의 제조방법



(57) **Abstract:** The present invention relates to an organic photocatalyst (OPC) and a preparation method therefor and, more specifically, to: an OPC applicable to organocatalyzed atom transfer radical polymerization (O-ATRP), organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer (O-RAFT) or an organocatalyzed dehalogenation reaction, which are caused by visible light; and a preparation method therefor. Only the amount of the catalyst to be used is much smaller amount than that of a conventional organic or organometallic catalyst, and thus polymerization and an organic reaction can be carried out with a high yield, and an extremely small catalyst load amount allows polymerized polymers and organic compounds to be used immediately without an additional purification process, and thus the catalyst is expected to be able to be effectively used in the reactions described above.

WO 2020/075971 A1

[다음 쪽 계속]

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 기술은 유기 광촉매(organic photocatalysts; OPC) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가시광에 의해 반응이 일어나는 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization; O-ATRP), 유기촉매 라프트 중합(organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer; O-RAFT) 또는 유기촉매 디할로겐화 반응에 적용될 수 있는 유기 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 촉매는 종래의 유기 혹은 유기금속 촉매보다 훨씬 더 작은 양만 사용하여 높은 수율로 고분자 중합 및 유기반응을 진행할 수 있으며, 촉매 적재량이 극히 작아 부가적인 정제공정 없이도 중합된 고분자 및 유기물을 바로 사용할 수 있도록 하는바, 위의 언급된 반응에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

명세서

발명의 명칭: 유기 광촉매 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 기술은 가시광에 의해 반응이 일어나는 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization; O-ATRP), 유기촉매 라프트 중합 (organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer; O-RAFT), 그리고 유기촉매 디할로겐화 반응 (organocatalyzed dehalogenation reaction) 등에 적용될 수 있는 유기 광촉매 (organic photocatalysts; OPC), 이의 제조방법 및 이의 설계방법에 관한 것이다.

배경기술

[2] 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합 (organocatalyzed photoredox-mediated atom transfer radical polymerization; O-ATRP)은 종래의 원자 이동 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization; ATRP) 기술을 변형한 것이다. O-ATRP를 통하여 무기 촉매 사용 시 발생하는 고분자 제품의 전이-금속 오염 문제를 해결하고, 유기 고분자 제품들의 적용 분야를 의약 및 전자 제품 응용 분야로 다양하게 확장할 수 있게 되었다.

[3] 그러나, O-ATRP는 아크릴 단량체 범위가 소량으로 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 부가적인 정제 공정이 필요 하기 때문에, 응용 분야에서 O-ATRP로 중합된 화합물을 직접 사용하기 위해서는 O-ATRP에 대한 촉매의 양을 1ppm 이하로 감소시키는 것이 중요하다.

[4] 따라서, 촉매 적재량이 적은 고효율의 새로운 유기 광촉매 (organic photocatalysts; OPC)를 개발하는 것이 O-ATRP에서 해결해야 할 핵심 요소이다. 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^0_{ox})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.

[5] 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 탈할로겐화 반응에 이를 응용하였다. 그러나, 이 촉매는 브로모아니솔(bromoanisole)과 같은 불활성화 아릴 브로마이드의

탈할로겐화에는 효과적이지 못하며, 더욱이, 반응에 관련된 여기상태에 상응하는 가장 낮은 삼중항 여기상태(T_1)에 비해 가장 낮은 단일항 여기상태(S_1)의 수명이 오히려 짧다는 문제가 있다.

[6] Miyake et al.(*Macromolecules* 2018, 8255)은 O-ATRP의 광촉매로 상업적으로 입수 가능한 페릴렌 염료를 사용하고 있으나, 중합체 분자량 및 분산에 대한 제어가 그다지 효과적이지 않다.

[7] 이와 같이 최근에 몇 가지 새로운 OPC가 제안되었으나, OPC의 특성은 특정 작용기 또는 비통상적인 촉매 메커니즘에 의존하기 때문에 효율적인 장수명 엑시톤 생성, 강력한 가시광선 흡수 및 이들의 적절한 바닥상태 및 여기상태의 산화환원 전위와 같은 촉매의 필수적인 매개변수의 구조를 변경하는 것은 간단하지 않으며, 가능한 경우라도 그 범위가 매우 제한적이라는 문제가 있다. 또한, 종래에 보고된 촉매 중 일부는 높은 환원력을 나타내기도 하지만, 라디칼 이온 안정성, 반응성 및 여기상태의 형성이 제한적이었다. 따라서, 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 요구되는 사항을 모두 충족하는 고효율의 OPC는 아직까지 알려진 바가 없다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 기술자들은 종래의 유기 광촉매와 달리 극소량의 촉매 적재량으로도 고효율의 원자 이동 라디칼 중합 반응, 라프트 중합 반응 또는 디할로겐화 반응을 실시할 수 있는 가시광 흡수력이 강력하고, 적절한 산화환원 포텐셜을 가지고 있으며, 수명시간이 긴 삼중항 여기상태 생성이 효율적인 새로운 유기 광촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

[9] 또한, 본 기술은 산화적 광반응(oxidative quenching cycle)에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법을 제공하는 것을 다른 하나의 목적으로 한다.

[10] 또한, 본 기술은 환원적 광반응(reductive quenching cycle)에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법을 제공하는 것을 또 다른 하나의 목적으로 한다.

[11]

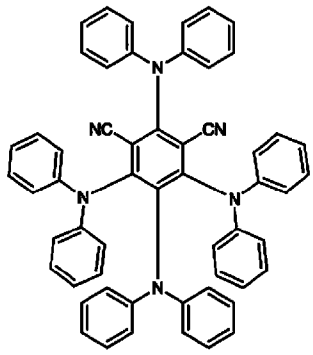
[12] 그러나 본 기술이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[13] 상기와 같은 본 기술의 목적을 달성하기 위하여, 본 기술의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 제공한다.

[14] [화학식 1]

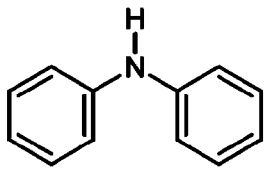
[15]



[16] 상기와 같은 본 기술의 목적을 달성하기 위하여, 본 기술의 다른 측면에 따르면, 염기, 하기 화학식 2의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계, 상기 혼합물에 유기용매에 용해된 하기 화학식 3의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계 및 상기 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매의 제조방법을 제공한다.

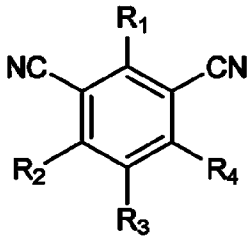
[17] [화학식 2]

[18]



[19] [화학식 3]

[20]

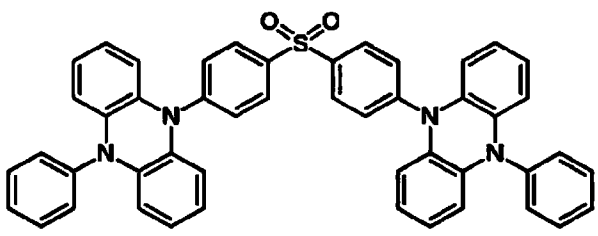


[21] 상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 할로겐 원소이다.

[22] 상기와 같은 본 기술의 목적을 달성하기 위하여, 본 기술의 또 다른 측면에 따르면, 하기의 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매를 제공한다.

[23] [화학식 5]

[24]

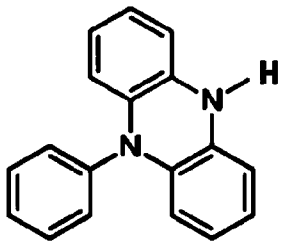


[25] 상기와 같은 본 기술의 목적을 달성하기 위하여, 본 기술의 또 다른 측면에 따르면, 염기, 하기 화학식 6의 화합물 및 유기용매의 혼합물을 교반하여

혼합하는 단계, 상기 혼합물에 유기용매에 용해된 하기 화학식 7의 화합물을 상기 혼합물에 첨가하고, 교반하여 반응시키는 단계 및 상기 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매의 제조방법을 제공한다.

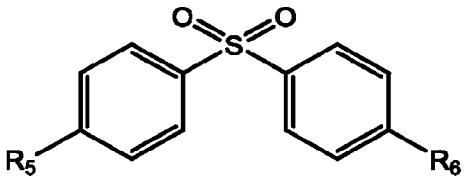
[26] [화학식 6]

[27]



[28] [화학식 7]

[29]



[30] 상기 화학식 7에서, R_5 내지 R_6은 각각 독립적으로 할로겐 원소이다.

[31] 상기와 같은 본 기술의 목적을 달성하기 위하여, 본 기술의 또 다른 측면에 따르면, 전자받개 모이어티를 선택하는 단계, 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 여기상태 산화전위(E^*_{ox})를 결정하는 단계, 전자주개 모이어티를 선택하는 단계, 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 바닥상태 산화전위(E^0_{ox})를 결정하는 단계 및 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 상기 목표 유기 광촉매로 결정하는 단계를 포함하는 산화적 광반응(oxidative quenching cycle)에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법을 제공한다.

[32] 상기와 같은 본 기술의 목적을 달성하기 위하여, 본 기술의 또 다른 측면에 따르면, 전자주개 모이어티를 선택하는 단계, 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광촉매의 여기상태 환원전위(E^*_{red})를 결정하는 단계, 전자받개 모이어티를 선택하는 단계, 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광촉매의 바닥상태 환원전위(E^0_{red})를 결정하는 단계 및 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조를 상기 목표 유기 광촉매로 결정하는 단계를 포함하는 환원적 광반응(reductive quenching cycle)에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법을 제공한다.

발명의 효과

[33] 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매는 초저농도만으로도 종래의 광촉매로 달성할 수 없었던 높은 수율로 고분자를 중합하거나 디할로겐화 반응을 진행할 수 있으며, 촉매 적재량이 극히 작아 촉매를 제거하는 부가적인 정제공정을

거치지 않아도 중합된 고분자 및 유기물을 바로 사용할 수 있는바, 중합 반응 및 유기 반응에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 기대되며, 특히 아크릴계 단량체를 이용한 원자 이동 라디칼 중합 반응, 라프트 중합반응 및 디할로겐화 반응에서 뛰어난 효과를 나타낸다.

[34] 또한, 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매는 저농도만으로도 종래의 광촉매로 달성할 수 없었던 높은 수율로 고분자를 중합할 수 있으며, 촉매 적재량이 작아 촉매를 제거하는 부가적인 정제공정을 최소화할 수 있는바, 중합 반응에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 기대되며, 특히 비아크릴계 단량체(예, 스티렌)를 이용한 원자 이동 라디칼 중합 반응에서 뛰어난 효과를 나타낸다.

[35] 또한, 본 기술에 따른 유기 광촉매의 설계방법은 중합반응의 메커니즘에 따라 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티의 선택 순서를 달리하여 목표 유기 광촉매의 개발 방법을 제공하고, 유기 광촉매의 뒤틀린 전자 주개-받개 구조에서 야기되는 분자내 강한 전하 이동 특성을 바탕으로 하여, 촉매활성에 영향을 미치는 주요한 촉매의 성질을 자유자재로 조절할 수 있는 방법을 제공함으로써, 상기 화학식 1 또는 5와 같은 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합에 적용되는 고효율의 유기 광촉매를 용이하게 개발할 수 있도록 한다. 상기 유기 광촉매의 설계방법은 컴퓨터를 이용하여 실시될 수 있으며 이를 통해 실제로 유기 광촉매를 합성하지 않고도, 매우 효과적으로 피드백을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[36] 도 1은 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합반응의 일반적인 메카니즘을 나타낸 것이다.

[37] 도 2는 유기촉매 라프트 중합반응의 일반적인 메카니즘을 나타낸 것이다.

[38] 도 3은 유기촉매 디할로겐화 반응의 일반적인 메카니즘을 나타낸 것이다.

[39] 도 4는 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

[40] 도 5는 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 ^{13}C-NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

[41] 도 6은 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 2D COSY NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

[42] 도 7은 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 분자 구조와 계산된 HOMO와 LUMO의 기하구조를 나타낸 것이다.

[43] 도 8은 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 광물리적 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

[44] 도 9는 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 전기화학적 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

[45] 도 10은 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 TA(transient absorption) 측정

결과를 나타낸 것이다.

[46] 도 11은 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매의 디할로겐화 반응에서의 촉매 성능 측정 결과를 나타낸 것이다.

[47] 도 12는 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

[48] 도 13은 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매의 분자 구조와 계산된 HOMO와 LUMO의 기하구조를 나타낸 것이다.

[49] 도 14는 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매의 광물리적 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

[50] 도 15는 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매의 전기화학적 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

[51] 도 16은 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매의 TA(transient absorption) 측정 결과를 나타낸 것이다.

[52] 도 17은 본 기술에 따른 화학식 5의 유기 광촉매를 이용하여 중합한 폴리스티렌(Polystyrene)의 ^{1}H-NMR 측정 결과를 나타낸 것이다.

[53] 도 18은 본 기술에 따른 유기 광촉매의 설계 원리를 흐름도(flow chart)로 나타낸 것이다.

[54] 도 19는 본 기술에서 설계한 광촉매와 전자주개 및 받개 모이어티의 구조를 나타낸 것이다.

[55] 도 20은 본 기술의 77K에서 onset 포토루미네선스(photoluminescence, PL)의 onset에서의 단열 S_1 에너지($E_{00}(S_1)$)를 실험적으로 측정한 결과와 S_1의 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.

[56] 도 21은 촉매 분자 플랫폼에서 광 흡수의 조절원리를 나타낸 것이다.

[57] 도 22는 전자주개 모이어티(D)의 변화에 따른 E^0_{ox} 및 E^0_{red}를 나타낸 그래프이다.

[58] 도 23은 전자받개 모이어티(A)의 변화에 따른 E^0_{ox} 및 E^0_{red}를 나타낸 그래프이다.

[59] 도 24는 본 기술에 따라 스크리닝한 광촉매의 E^*_{ox} 및 E^*_{red}를 측정한 결과 및 계산된 결과와 전자주개 모이어티 그룹의 계산된 HOMO 에너지를 나타낸 그래프이다.

[60] 도 25는 본 기술에 따라 스크리닝한 광촉매의 E^*_{ox} 및 E^*_{red}를 측정한 결과 및 계산된 결과와 전자받개 모이어티 그룹의 계산된 LUMO 에너지를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

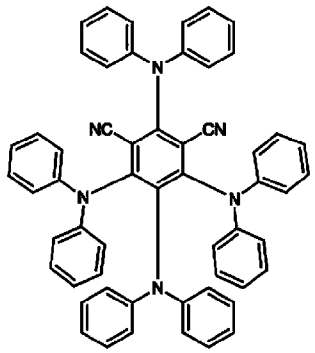
[61] 본 기술자들은 신규한 유기 광촉매를 개발하고, 상기 촉매가 종래의 유기 광촉매와 달리 가시광 흡수력이 강력하고 극소량의 촉매 적재량으로도

고효율의 원자 이동 라디칼 중합 반응을 실시할 수 있음을 확인함으로써 본 기술을 완성하였다.

[62] 이에. 본 기술은 하나의 양태로, 하기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 제공한다.

[63] [화학식 1]

[64]

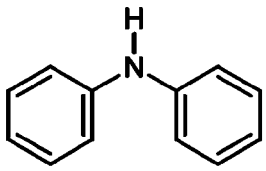


[65] 상기 화학식 1의 화합물은 2,4,5,6-테트라키스(디페닐아미노)벤젠-1,3-디니트릴(2,4,5,6-tetrakis(diphenylamino)benzene-1,3-dinitrile)로도 명명된다.

[66] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물이 결합된 것일 수 있다.

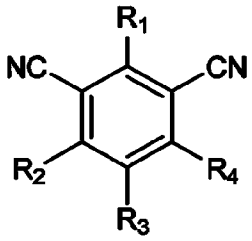
[67] [화학식 2]

[68]



[69] [화학식 3]

[70]

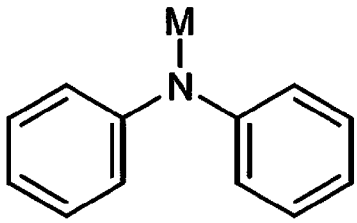


[71] 상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 할로겐 원소이며, 바람직하게는 각각 독립적으로 플루오르(F), 클로로(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으며, 더 바람직하게는 플루오르(F)이다.

[72] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4의 금속염과 상기 화학식 3의 화합물이 결합된 것일 수 있다.

[73] [화학식 4]

[74]

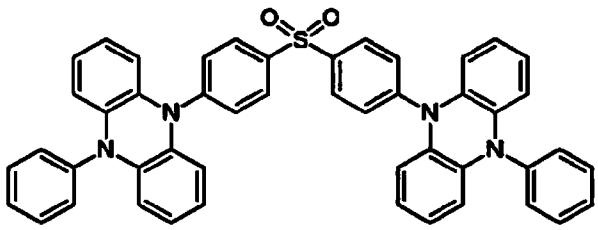


[75] 상기 화학식 4에서, M은 리튬(Li), 소듐(Na), 포타슘(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[76] 본 기술은 다른 하나의 양태로 하기 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매를 제공한다.

[77] [화학식 5]

[78]

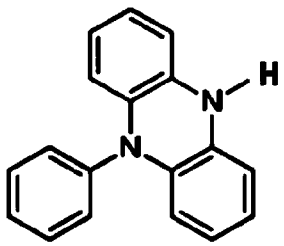


[79] 상기 화학식 5의 화합물은 비스[4-(5-페닐-5,10-디하이드로페나진)페닐]술폰(Bis[4-(5-phenyl-5,10-dihydrophenazine)phenyl]sulfone)로도 명명된다.

[80] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 5의 화합물은 하기 화학식 6의 화합물과 화학식 7의 화합물이 결합된 것일 수 있다.

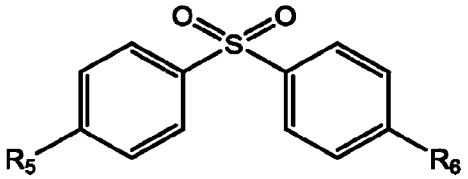
[81] [화학식 6]

[82]



[83] [화학식 7]

[84]

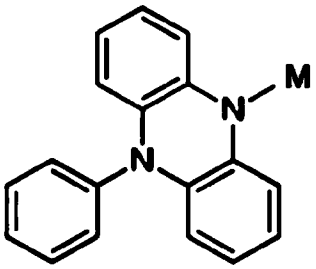


[85] 상기 화학식 7에서, R_5 내지 R_6는 각각 독립적으로 할로겐 원소이며, 바람직하게는 각각 독립적으로 플루오르(F), 클로로(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있으며, 더 바람직하게는 플루오르(F)이다.

[86] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 5의 화합물은 하기 화학식 8의 금속염과 상기 화학식 7의 화합물이 결합된 것이다.

[87] [화학식 8]

[88]



[89] 상기 화학식 8에서, M은 리튬(Li), 소듐(Na), 포타슘(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[90] 상기 화학식 2, 4, 6 및 8의 화합물 또는 금속염은 전자주개 모이어티(electron donor moiety)로 기능하며, 상기 화학식 3 및 7의 화합물은 전자받개 모이어티(electron acceptor moiety)로 기능한다. 상기 화학식 1의 화합물은 상기 화학식 2의 화합물 또는 화학식 4의 금속염과 상기 화학식 3의 화합물이 반응하여 결합된 뒤틀린(twisted) 기하구조를 갖는다. 마찬가지로, 상기 화학식 5의 화합물은 상기 화학식 6의 화합물 또는 화학식 5의 금속염과 상기 화학식 7의 화합물이 반응하여 결합된 뒤틀린(twisted) 기하구조를 갖는다.

[91] 본 기술에서 상기 뒤틀린 기하구조는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애를 주어 경계분자궤도의 비편재화가 발생하는 것을 방해하여 목표 유기 광촉매의 HOMO와 LUMO의 전자 밀도가 분포되는 공간의 겹침이 작아져 HOMO와 LUMO의 분리가 이루어지는 구조를 의미한다. 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 갭(ΔE_{ST})이 작아진다.

[92] 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합반응의 일반적인 메카니즘을 도 1에 나타내었다.

[93] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매는 아크릴계 단량체(acrylic monomer)의 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed photoredox-mediated atom transfer radical polymerization; O-ATRP)반응의 촉매로 이용될 수 있다.

[94] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 아크릴계 단량체는 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate)이다.

[95] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매는 아크릴계 단량체(acrylic monomer)의 유기촉매 라프트 중합(organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer; O-RAFT)반응의 촉매로 이용될 수 있다. 상기 유기촉매 라프트 중합반응의 일반적인 메카니즘을 도 2에

나타내었다.

[96] 다른 또 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매는 할로겐화 벤젠 유도체의 유기촉매 디할로겐화(organocatalyzed dehalogenation)반응의 촉매로 이용될 수 있다. 상기 유기촉매 디할로겐화 반응의 일반적인 메카니즘을 도 3에 나타내었다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 할로겐화 벤젠 유도체는 브로모벤젠 유도체, 클로로벤젠 유도체 또는 아이오도벤젠 유도체이며, 보다 바람직하게는 브로모 아니솔이다.

[97] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 중합방법 및 유기반응은 광조사 하에서 단량체, 개시제(중합의 경우) 혹은 기질, 환원제(유기반응의 경우) 및 본 기술의 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 이용하여 실시될 수 있으며, 당 분야에 공지된 통상적인 방법으로 실시될 수도 있다.

[98] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매는 비아크릴계 단량체(nonacrylic monomer)의 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합 반응의 촉매로 이용될 수 있다.

[99] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 비아크릴계 단량체는 스티렌(styrene)이다.

[100] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 중합방법은 광조사 하에서 단량체, 개시제 및 본 기술에 따른 화학식 5의 광촉매를 이용하여 실시 될 수 있으며, 당 분야에 공지된 통상적인 방법으로 실시 될 수도 있다.

[101] 다른 하나의 양태로, 본 기술은 상기 화학식 2의 화합물과 상기 화학식 3의 화합물을 혼합하여 반응시키는 상기 화학식 1의 유기 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[102] 하나의 실시예로, 상기 화학식 1의 유기 광촉매의 제조방법은 하기 (a1) 내지 (c1) 단계를 포함한다:

[103] (a1) 염기, 상기 화학식 2의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계;

[104] (b1) 상기 (a1) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 상기 화학식 3의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

[105] (c1) 상기 (b1) 단계의 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계.

[106] 상기 (a1) 단계는 화학식 2의 화합물을 유기용매에 용해시키고 염기와 반응시켜 화학식 2의 화합물의 음이온(친핵체)을 제조하는 단계이다.

[107] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 염기는 리튬, 소듐, 포타슘, 루비듐 또는 세슘을 포함하는 무기 염기 또는 유기 염기이며, 바람직하게는 리튬하이드라이드, 리튬알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 리튬, $C_{1\sim16}$의 아릴 리튬, $C_{1\sim16}$의 알킬록시 리튬, $C_{1\sim16}$의 아릴록시 리튬, 리튬아마이드, 리튬메탈, 디아이소프로필아미노리튬, 디아이소프로필알루미늄하이드라이드, 소듐하이드라이드, 소듐알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 소듐, $C_{1\sim16}$의 아릴 소듐, $C_{1\sim16}$의 알킬록시 소듐, $C_{1\sim16}$의 아릴록시 소듐, 소듐아마이드, 소듐메탈, 포타슘하이드라이드, 포타슘알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 포타슘, $C_{1\sim16}$의

아릴 포타슘 또는 $C_{1\sim16}$의 알킬록시 포타슘 또는 $C_{1\sim16}$의 아릴록시 포타슘, 포타슘아마이드, 포타슘메탈, 루비듐하이드라이드, 루비듐알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 루비듐, $C_{1\sim16}$의 아릴 루비듐 또는 $C_{1\sim16}$의 알킬록시 루비듐 또는 $C_{1\sim16}$의 아릴록시 루비듐, 루비듐아마이드, 루비듐메탈, 세슘하이드라이드, 세슘알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 세슘, $C_{1\sim16}$의 아릴 세슘 또는 $C_{1\sim16}$의 알킬록시 세슘 또는 $C_{1\sim16}$의 아릴록시 세슘, 세슘아마이드 및 세슘메탈로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 보다 바람직하게는 리튬하이드라이드, 리튬알루미늄하이드라이드, 소듐하이드라이드, 소듐알루미늄하이드라이드, 포타슘하이드라이드, 포타슘알루미늄하이드라이드, 루비듐하이드라이드, 루비듐알루미늄하이드라이드, 세슘하이드라이드 및 세슘알루미늄하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[108] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (a1) 단계의 교반은 0 내지 15℃, 바람직하게는 0 내지 13℃, 보다 바람직하게는 0 내지 10℃에서 실시하며, 아이스 배쓰(ice bath)를 이용하여 실시할 수 있다. 상기 온도가 0℃ 미만인 경우 화학식 2의 화합물의 음이온(친핵체)의 생성반응이 잘 일어나지 않거나 온도 감소에 따른 반응의 효율이 감소하며, 15℃를 초과하는 경우 반응이 격렬하게 일어나 공정의 위험성이 증가할 수 있다.

[109] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (a1) 단계의 교반은 15분 내지 2시간 동안, 바람직하게는 20분 내지 1시간 동안, 보다 바람직하게는 25분 내지 40분 동안 실시한다. 상기 교반 시간이 15분 미만인 경우 화학식 2의 화합물의 음이온(친핵체)의 생성반응이 잘 일어나지 않을 수 있고, 2시간을 초과하는 경우 공정 효율이 감소한다.

[110] 상기 (b1) 단계는 상기 (a1) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 상기 화학식 3의 화합물을 첨가하여, 화학식 1의 화합물을 생성하는 단계이다.

[111] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (b1) 단계의 교반은 80 내지 120℃, 바람직하게는 90 내지 110℃, 보다 바람직하게는 95 내지 105℃에서 실시한다. 상기 온도가 80℃ 미만인 경우 화학식 1의 화합물이 잘 생성되지 않으며, 120℃를 초과하는 경우 온도 증가에 따른 반응의 효율이 감소할 수 있다.

[112] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (b1) 단계의 교반은 6 내지 16시간 동안, 바람직하게는 8 내지 12시간 동안, 보다 바람직하게는 9 내지 11시간 동안 실시한다. 상기 교반 시간이 6시간 미만인 경우 반응이 잘 일어나지 않을 수 있고, 16시간을 초과하는 경우 (b1) 단계의 효율이 감소한다.

[113] 상기 (a1) 및 (b1) 단계의 상기 유기용매는 상기 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 용해하고, 화학식 1의 화합물을 제조하기 위한 것으로 극성 유기용매를 이용하는 것이 바람직하며, 상기 극성 유기용매로는 아미드계 유기용매, 우레아계 유기용매 또는 이들의 혼합 유기용매를 들 수 있으며, 이들 중에서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc),

헥사메틸포스포아미드(HMPA), N,N,N',N'-테트라메틸우레아(TMU), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하며, 특히 N,N-디메틸아세트아미드를 사용하는 것이 보다 더 바람직하다.

[114] 하나의 구체적인 실시예로, 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 (a1) 및 (b1) 단계는 불활성 기체 또는 질소 대기 하에서 실시하는 것이 바람직하며, 질소 대기 하에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[115] 상기 (c1) 단계는 (b1) 단계의 반응물에 증류수를 첨가하여 남은 염기를 비활성화시키고 침전용매를 첨가하여 본 기술의 화학식 1의 유기 광촉매를 침전시키는 단계이다.

[116] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 침전용매는 당 분야에 공지된 통상적인 용매를 사용할 수 있으며, 탄소수 1 내지 4의 무수 또는 함수 저급 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 에틸렌, 아세톤, 헥산, 에테르, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 1,3-부틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, N, N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합용매 중 어느 하나의 용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는 물, 탄소수 1 내지 4의 무수 또는 함수 저급 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등) 또는 물과 상기 저급 알코올의 혼합용매를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 메탄올을 사용한다. 그러나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 침전용매에 따라 생성물의 침전 정도와 손실 정도가 차이가 날 수 있으므로, 알맞은 용매를 선택하여 사용하도록 하는 것이 바람직하다.

[117] 다른 하나의 실시예로, 본 기술의 화학식 1의 유기 광촉매의 제조방법은 상기 (c1) 단계의 침전물을 정제하는 (d1) 단계를 더 포함할 수 있다.

[118] 상기 (d1) 단계는 침전물로부터 순수한 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 수득하기 위한 단계이다.

[119] 또 다른 하나의 양태로, 본 기술은 상기 화학식 6의 화합물과 상기 화학식 7의 화합물을 혼합하여 반응시키는 상기 화학식 5의 유기 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[120] 하나의 실시예로, 본 기술의 상기 화학식 5의 유기 광촉매의 제조방법은 하기 (a2) 내지 (c2) 단계를 포함한다:

[121] (a2) 염기, 상기 화학식 6의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계;

[122] (b2) 상기 (a2) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 상기 화학식 7의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

[123] (c2) 상기 (b2) 단계의 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계.

[124] 상기 (a2) 단계는 화학식 6의 화합물을 유기용매에 용해시키고 염기와 반응시켜 화학식 6의 화합물의 음이온(친핵체)을 제조하는 단계이다.

[125] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 염기는 리튬, 소듐, 포타슘, 루비듐 또는

세슘을 포함하는 무기 염기 또는 유기 염기이며, 바람직하게는 리튬하이드라이드, 리튬알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 리튬, $C_{1\sim16}$의 아릴 리튬, $C_{1\sim16}$의 알킬록시 리튬, $C_{1\sim16}$의 아릴록시 리튬, 리튬아마이드, 리튬메탈, 디아이소프로필아미노리튬, 디아이소프로필알루미늄하이드라이드, 소듐하이드라이드, 소듐알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 소듐, $C_{1\sim16}$의 아릴 소듐, $C_{1\sim16}$의 알킬록시 소듐, $C_{1\sim16}$의 아릴록시 소듐, 소듐아마이드, 소듐메탈, 포타슘하이드라이드, 포타슘알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 포타슘, $C_{1\sim16}$의 아릴 포타슘 또는 $C_{1\sim16}$의 알킬록시 포타슘 또는 $C_{1\sim16}$의 아릴록시 포타슘, 포타슘아마이드, 포타슘메탈, 루비듐하이드라이드, 루비듐알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 루비듐, $C_{1\sim16}$의 아릴 루비듐 또는 $C_{1\sim16}$의 알킬록시 루비듐 또는 $C_{1\sim16}$의 아릴록시 루비듐, 루비듐아마이드, 루비듐메탈, 세슘하이드라이드, 세슘알루미늄하이드라이드, $C_{1\sim16}$의 알킬 세슘, $C_{1\sim16}$의 아릴 세슘 또는 $C_{1\sim16}$의 알킬록시 세슘 또는 $C_{1\sim16}$의 아릴록시 세슘, 세슘아마이드 및 세슘메탈로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이며, 보다 바람직하게는 리튬하이드라이드, 리튬알루미늄하이드라이드, 소듐하이드라이드, 소듐알루미늄하이드라이드, 포타슘하이드라이드, 포타슘알루미늄하이드라이드, 루비듐하이드라이드, 루비듐알루미늄하이드라이드, 세슘하이드라이드 및 세슘알루미늄하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[126] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (a2) 단계의 교반은 0 내지 45℃, 바람직하게는 10 내지 40℃, 보다 바람직하게는 15 내지 30℃에서 실시한다. 상기 온도가 0℃ 미만인 경우 화학식 6의 화합물의 음이온(친핵체)의 생성반응이 잘 일어나지 않거나 온도 감소에 따른 반응의 효율이 감소하며, 45℃를 초과하는 경우 반응이 격렬하게 일어나 공정의 위험성이 증가할 수 있다.

[127] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (a2) 단계의 교반은 15분 내지 2시간 동안, 바람직하게는 20분 내지 1시간 동안, 보다 바람직하게는 25분 내지 40분 동안 실시한다. 상기 교반 시간이 15분 미만인 경우 화학식 2의 화합물의 음이온(친핵체)의 생성반응이 잘 일어나지 않을 수 있고, 2시간을 초과하는 경우 공정 효율이 감소한다.

[128] 상기 (b2) 단계는 상기 (a2) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 상기 화학식 7의 화합물을 첨가하여, 화학식 5의 화합물을 생성하는 단계이다.

[129] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (b2) 단계의 교반은 40 내지 80℃, 바람직하게는 50 내지 90℃, 보다 바람직하게는 55 내지 65℃에서 실시한다. 상기 온도가 40℃ 미만인 경우 화학식 5의 화합물이 잘 생성되지 않으며, 80℃를 초과하는 경우 온도 증가에 따른 반응의 효율이 감소할 수 있다.

[130] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (b2) 단계의 교반은 0.5 내지 4시간 동안, 바람직하게는 1 내지 3시간 동안, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5시간 동안 실시한다. 상기 교반 시간이 0.5시간 미만인 경우 반응이 잘 일어나지 않을 수

있고, 4시간을 초과하는 경우 (b2) 단계의 효율이 감소한다.

[131] 상기 (a2) 및 (b2) 단계의 상기 유기용매는 상기 화학식 6 및 화학식 7의 화합물을 용해하고 화학식 5의 화합물을 제조하기 위한 것으로 극성 유기용매를 이용하는 것이 바람직하며, 상기 극성 유기용매로는 아미드계 유기용매, 우레아계 유기용매 또는 이들의 혼합 유기용매를 들 수 있으며, 이들 중에서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), 헥사메틸포스포아미드(HMPA), N,N,N',N'-테트라메틸우레아(TMU), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하며, 특히 N,N-디메틸포름아미드를 사용하는 것이 보다 더 바람직하다.

[132] 하나의 구체적인 실시예로, 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 (a2) 및 (b2) 단계는 불활성 기체 또는 질소 대기 하에서 실시하는 것이 바람직하며, 질소 대기 하에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.

[133] 상기 (c2) 단계는 (b2) 단계의 반응물에 증류수를 첨가하여 남은 염기를 비활성화시키고 침전용매를 첨가하여 화학식 5의 유기 광촉매를 침전시키는 단계이다.

[134] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 침전용매는 당 분야에 공지된 통상적인 용매를 사용할 수 있으며, 탄소수 1 내지 4의 무수 또는 함수 저급 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 에틸렌, 아세톤, 헥산, 에테르, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 1,3-부틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, N, N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합용매 중 어느 하나의 용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는 물, 탄소수 1 내지 4의 무수 또는 함수 저급 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등) 또는 물과 상기 저급 알코올의 혼합용매를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 메탄올을 사용한다. 그러나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 침전용매에 따라 생성물의 침전정도와 손실정도가 차이가 날 수 있으므로, 알맞은 용매를 선택하여 사용하도록 하는 것이 바람직하다.

[135] 다른 하나의 실시예로, 본 기술의 화학식 5의 유기 광촉매의 제조방법은 상기 (c2) 단계의 침전물을 정제하는 (d2) 단계를 더 포함할 수 있다.

[136] 상기 (d2) 단계는 침전물로부터 순수한 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매를 수득하기 위한 단계이다.

[137] 하나의 구체적인 실시예로, 본 기술의 유기 광촉매는 침전물을 여과한 후 세척하여 수득될 수 있다.

[138] 상기 여과는 반응 혼합물로부터 본 기술에 따른 유기 광촉매를 수득하는 과정으로, 면, 나일론 등을 이용하여 입자를 걸러 내거나 한외여과, 냉동여과법, 원심분리법, 크로마토그래피(크기, 전하, 소수성 또는 친화성에 따른 크로마토그래피)에 의한 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[139] 상기 세척은 당 분야에 공지된 통상적인 용매를 사용할 수 있으며, 탄소수 1

내지 4의 무수 또는 함수 저급 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등), 에틸렌, 아세톤, 헥산, 에테르, 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트, 클로로포름, 1,3-부틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, N, N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 혼합용매 중 어느 하나의 용매를 사용할 수 있다. 바람직하게는 물, 탄소수 1 내지 4의 무수 또는 함수 저급 알코올(메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등)을 사용하며, 보다 바람직하게는 메탄올을 사용한다. 그러나, 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 세척용매에 따라 수득물의 세척정도와 손실정도가 차이가 날 수 있으므로, 알맞은 용매를 선택하여 사용하도록 하는 것이 바람직하다.

[140] 한편, 본 기술자들은 상기 화학식 1 또는 5와 같은 뒤틀린 전자주개-받개를 기본 골격으로 하는 공액 저분자 유기물을 유기 광촉매 후보군으로 제안한다. 이와 같은 구조의 물질은 구조적 특성으로 인하여 단일항-삼중항 에너지 갭이 작아 효율적인 삼중항을 생성할 수 있다. 특히, 분자내 강한 전하이동 특성을 가지게 되어 촉매 활성에 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 설계방법을 개발하였다. 특히, 이러한 과정은 컴퓨터를 이용한 양자계산을 통해 실시될 수 있으며, 이는 촉매의 직접 합성할 필요가 없기 때문에 매우 효율적이며 신속한 촉매를 개발할 수 있도록 한다.

[141] 이에, 본 기술은 하나의 양태로 목표 유기 광촉매가 이용되는 중합반응이 산화적 광반응인 경우 하기 단계를 포함하는 유기 광촉매의 설계방법을 제공한다:

[142] (s11) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;

[143] (s12) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 여기상태 산화전위(E^{*}_{ox})를 결정하는 단계;

[144] (s13) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;

[145] (s14) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 바닥상태 산화전위(E^{0}_{ox})를 결정하는 단계; 및

[146] (s15) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 상기 목표 유기 광촉매로 결정하는 단계.

[147] 또한, 본 기술은 다른 하나의 양태로 목표 유기 광촉매가 이용되는 중합반응이 환원적 광반응인 경우 하기 단계를 포함하는 유기 광촉매의 설계방법을 제공한다:

[148] (s21) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;

[149] (s22) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광촉매의 여기상태 환원전위(E^{*}_{red})를 하는 단계;

[150] (s23) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;

[151] (s24) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광촉매의 바닥상태 환원전위(E^0_{red})를 검토하는 단계; 및

[152] (s25) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조를 상기 목표 유기 광촉매로 결정하는 단계.

[153] 상기 (s11) 또는 (s21) 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 기술의 유기 광촉매의 설계방법은 중합반응이 산화적 광반응 또는 환원적 광반응인지 여부에 따라 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티의 선택 순서가 달라진다. 이는 전자받개 모이어티는 유기 광촉매의 여기상태 산화전위(E^*_{ox})를 결정하고 전자주개 모이어티는 유기 광촉매의 여기상태 환원전위(E^*_{red})를 결정하기 때문이다.

[154] 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.

[155] 상기 (s12) 또는 (s22) 단계는 상기 (s11) 또는 (s211) 단계 후, 각각 선택된 전자받개(또는 전자주개) 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 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 광촉매의 여기상태 산화전위(E^*_{ox})를 조정할 수 있으며, 여기상태 환원전위(E^*_{red})는 또한 전자주개 모이어티의 HOMO에 의해 결정되므로, 전자주개 모이어티에 따라서 목표 유기 광촉매의 여기상태 환원전위(E^*_{red})를 조정할 수 있다.

[156] 상기 (s13) 또는 (s23) 단계에서는 전자주개 모이어티(또는 전자받개 모이어티)를 선택한다. 이는 전자받개 모이어티(또는 전자받개 모이어티)가 중합반응의 사이클을 닫는 유기 광촉매의 바닥상태의 산화전위(E^0_{ox})(또는 바닥상태의 환원전위(E^0_{red}))를 결정하기 때문이다.

[157] 상기 (s14) 또는 (s24) 단계에서는 선택된 전자주개 모이어티(또는 전자받개 모이어티)를 이용하여 목표 유기 광촉매의 바닥상태 산화전위(E^0_{ox})(또는 바닥상태의 환원전위(E^0_{red}))를 검토한다. 바닥상태 산화전위(E^0_{ox})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 광촉매의 바닥상태 산화전위(E^0_{ox})를 조정할 수 있다. 또한 바닥상태의 환원전위(E^0_{red})는 전자받개

모이어티의 경계분자궤도에 강하게 편재화되어 있기 때문에 전자받개 모이어티의 LUMO에 의해 결정되므로, 전자받개 모이어티에 따라서 목표 유기 광촉매의 바닥상태의 환원전위(E^0_{red})를 조정할 수 있다.

[158] 상기 (s15) 또는 (s25) 단계에서는, 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 목표 유기 광촉매로 결정한다.

[159] 또한, 본 기술은 상기 (s15) 또는 (s25) 단계에서 결정된 목표 유기 광촉매의 가시광선 흡수, 라디칼 이온 안정성 및 재배치 에너지(structural reorganization energies)를 검증하고, 이를 피드백하는 단계((s16) 또는 (s26) 단계)를 더 포함할 수 있다.

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

[161] 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 매개변수이다. 산화 및 환원파에서 가역성을 나타내는 분자는 라디칼 이온이 안정한 종이라는 것을 나타낸다.

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

[163] 또한, 상기 모든 단계의 변수는 밀도범함수 이론 계산을 통해 정확하게 예측할 수 있으므로, 본 기술의 설계방법은 컴퓨터를 이용하여 실시될 수 있다. 이에 따라 유기 광촉매는 컴퓨터를 이용하여 직접 설계될 수 있으며, 모든 매개변수는 각 단계에서 체계적으로 정확하게 조정할 수 있으므로 매우 효과적인 피드백을 얻을 수 있다.

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

[165] 대부분의 순수한 유기 화합물에서, 첫 번째 단일항 상태($s_1$1에서 자신의 다중의 삼중항 상태(triplet manifolds; Tn)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_1의 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_1과 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_1의 강한 CT 특성을 가진 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직접 연결된 유기 광촉매로 달성할 수 있다.

[166] 본 기술에서 상기 '뒤틀린 기하구조'는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애를 주어 경계분자궤도의 비편재화가 발생하는 것을 방해하여 목표 유기 광촉매의 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}).

[167] 본 기술에 따라 결정된 유기 광촉매는 이러한 뒤틀린 전자 주개-받개 구조를 기본 플랫폼(platform)으로 한다. 상기 유기 광촉매는 뒤틀린 전자 주개-받개 구조로 인하여 삼중항을 효율적으로 생성할 수 있으며, 강한 분자내 전하이동 성질이 생겨, 촉매의 성질을 자유자재로 조절할 수 있게 된다.

[168] 한편, 본 기술의 전자받개 모이어티는 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들어, 벤조나이트릴(Benzontrile), *m*-다이사이아노벤젠(*m*-dicyanobenzene), 벤조페논(Benzophenone), 다이페닐 술폰(Diphenyl sulfone), 안트라퀴논(Anthraquinone), 2,4,6-트라이페닐-1,3,5-트라이아진(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.

[169] 또한, 본 기술의 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.

[170]

[171] 이하, 본 기술의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나

하기의 실시예는 본 기술을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 기술의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[172]

[173] **[실시예]**

[174] **실시예 1: 시험방법**

[175] 1-1. 시험재료

[176] 본 기술의 실시예에서 이용한 화학물질과 용매는 상업적으로 판매되는 제품을 사용하였으며, 추가적인 정제공정은 거치지 않았다.

[177]

[178] 1-2. 합성 세부 사항

[179] 반응의 진행을 TLC 플레이트(Merck 5554 Kiesel gel 60 F254)상에서 검사하고, 스폿을 254nm (및/또는 365nm) 자외선 및/또는 TLC 플레이트를 바닐린(vanillin) 용액 (MeOH 300mL에 바닐린 9.0g 및 진한황산 1.5mL) 또는 $KMnO_4$ 용액(물 300mL에 $KMnO_4$ 3g, K_2CO_3 20g, 5% NaOH 수용액 5mL)에 침지시킨 후 탄화법(charrring)을 이용하여 가시화하였다. 컬럼크로마토그래피는 실리카겔(Merck 9385 Kiesel gel 60)상에서 수행하였다. 달리 명시하지 않는 한, 모든 반응은 약간의 양압의 건조 질소 하에서 수행되었다. 통상적인 후처리(work-up)는 냉각된 반응 혼합물을 염수로 세척하고, 제조된 유기 추출물을 무수 $MgSO_4$상에서 건조시키고 회전 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 감압 하에 증발시키는 것을 말한다.

[180]

[181] 1-3. 유기 광촉매 특성 측정

[182] 새로 합성된 유기 광촉매의 특성을 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 질량 분석으로 측정하였다. ^{1}H-NMR 및 ^{13}C-NMR 스펙트럼 측정은 Bruker, AVANCE III HD(400MHz) 또는 Agilent, 400-MR DD2(400MHz)에서 $CDCl_3$ 또는 DMSO-d_6 용액을 이용하였다. 케미컬 시프트 값은 내부 표준인 테트라메틸 실란에 대하여 백만분율로 기록하였고, 상수는 헤르츠 단위로 기록하였다. 질량 스펙트럼은 양이온 검출 (ESI+) 모드에서 전자 분사 이온화를 사용하여 Agilent Q-TOF 6520 시스템으로 기록하였다.

[183]

[184] 1-4. 광물리적 특성 측정

[185] Biochrom Libra S70을 사용하여 자외선-가시광선 (UV-vis) 스펙트럼을 측정하였다. 여기(excitation)발광을 위한 펄스 Xe램프(펄스폭 10μs), 게이트 가능(gateable) 광전자 증배관 및 액체 질소 샘플 부착물이 장착된 PerkinElmer LS-55를 이용하여 실온에서 광루미네선스(photoluminescence; PL)를 측정하였다. 게이트된 PL 스펙트럼은 동일한 장치(지연시간: 2μs 및 게이팅 시간: 200μs)로 77K에서 측정되었다. UV-vis 및 PL 측정은 20μM의 샘플 농도에서 무수 DMF 용액을 사용하여 수행되었다. 형광 감쇠 측정은 시간상관 단일광자

카운팅(TCSPC) 기술에 의해 수행되었다. 여기 소스(excitation source)로 2.5MHz의 반복 속도에서 PDL828 드라이버 (PicoQuant)로 제어되는 49nm 미만의 풀(pule) 폭 (FWHM)의 405 nm 펄스 레이저 다이오드(LDH-D-C-405 PicoQuant)를 사용하였다. 방출(emission)은 Acton SP2500 분광계를 사용하여 파장길이(wavelength)로 분산되었고 낮은 암전류 하이브리드 광전 증배관(PMA 06, PicoQuant)으로 검출되었다. 1ps 시간 분해능의 HydraHarp-400 TCSPC 이벤트 타이머를 사용하여 PL 감쇠를 측정하였다. 감쇠 시간 피팅(fitting)은 Fluofit 소프트웨어(PicoQuant)를 사용하여 측정된 IRF로 수행되었으며, 피팅 절차에서 가장 작은 잔류 값을 얻었다. 인광 붕괴 측정은 405nm cw 여기 및 여기를 차단하는 Thorlabs SHB05T 기계식 셔터(개방 및 폐쇄 시간 <10ms)를 사용한 실내 셋업(inhouse set-up)으로 수행되었다. 1MΩ의 입력 임피던스의 디지털 오실로스코프에 연결된 1P28 광전자 증배관이 셔터를 닫기 전후의 방출을 감지하였다. 광전 증배관은 크라이오스탯 창(cryostat window) 바로 앞에 놓여졌고, 구멍 전면에 위치한 l롱패스(ong-pass) 필터로 설정된 것처럼, 435nm 보다 긴 파장에서 직경 4mm의 구멍으로 전달된 총 방출을 기록하였다. 실험은 10회 반복 실시하고 관찰된 붕괴를 디지털 오실로스코프에서 평균화하였다. 여기의 on과 off 시간은 각각 5초와 10초로 하였다.

[186]

[187] 1-5. 전기화학적 특성 측정

[188] 유리 카본 작용 전극, 백금 와이어 카운터 전극 및 준 Ag^+/Ag(포화된 KCl) 기준전극(AT FRONTIER, 부품 번호 R303)으로 구성된 일구획 전기분해 셀을 사용하여 VersaSTAT3-200(Princeton Applied Research)으로 순환 전압 전류 실험을 수행하였다. 구체적으로, 전극은 염화은의 얇은 층으로 코팅된 은 전선이고, 절연된 납선이 은 전선과 측정 기구를 연결한다. 전극은 한쪽 말단에 염화은 전해액이 담긴 시스템 연결되는 다공성 플러그를 포함한다. 포화된 염화포타슘은 염화은 농도를 안정화시키기 위해 전극의 몸체 내부에 첨가되며, 이와 같은 조건에서 전극의 기준 전위는 25℃에서 +0.197V로 알려져 있다. 측정은 100mV/s의 스캔 속도에서 0.1M 테트라부틸 암모늄 헥사플루오로포스페이트($n\text{-}Bu_4NPF_6$, Aldrich, Electrochemical grade)를 포함하는 0.2mM CH_3CN 용액을 지지 전해질로 하여 수행하였다.

[189] 산화환원 포텐셜은 페로세늄/페로센 커플(Fc^+/Fc)에 대한 각 실험 후 보정되었으며, 상기 페로세늄/페로센 커플(Fc^+/Fc)은 CH_3CN에서 $E^o(Fc^+/Fc)$ = 0.42V 대 SCE로 계산하여 모든 포텐셜을 수성 포화 칼로멜 전극(SCE) 스케일로 전환할 수 있다. 작업 용액은 측정하기 전에 N_2로 15분 동안 탈기시킨 다음, 측정 동안 양의 N_2 압력으로 유지하였다.

[190]

[191] 1-6. TA(transient absorption) 측정

[192] TA(transient absorption) 분광법은 시간영역 분광법 중 가장 널리 사용되는 방법

중 하나이며 어떤 물리 및 화학계가 외부의 순간적인 섭동(perturbation), 자극에 의해 나타내는 순간적인 흡광도 변화를 관찰한다. 보통 외부의 자극은 펄스 형태의 빛이 분자계와 상호작용하여 일어나게 되며 이를 통해 진동 또는 전자준위의 바닥상태 및 들뜬 상태에 대한 동역학 정보(수명시간 등)를 얻을 수 있다. 따라서 TA 분광학은 분자계에서 일어나는 에너지, 전자, 프로톤 이동 동역학 및 분자 간 결합상태 등에 대한 다양한 정보를 제공한다.

[193] 본 측정에서는 355nm의 파장에서 300ps 펄스로 펌핑한 후 2.47eV(삼중항-삼중항 흡수 밴드)의 프로브 에너지에서 TA 다이내믹스를 측정하였다.

[194]

[195] 1-7. 합성된 중합체의 특성 측정

[196] 합성된 중합체의 특성을 ^{1}H-NMR 및 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 합성된 중합체의 분자량(MW) 및 분자량의 분포는 굴절률(RI)검출기(Young Lin YL9170 RI 검출기) 및 3개의 컬럼이 결합된 GPC(Young Lin YL9100 HPLC 시스템)에 의해 결정되었다. 용리액으로 THF를 35℃에서 유속 0.8mL/min으로 사용하였다. 보정을 위해 폴리 메틸메타크릴레이트(PMMA) 표준을 사용하였다. 용매로서 $CDCl_3$를 사용하여 ^{1}H-NMR 스펙트로미터(Bruker, AVANCE III HD(400MHz) 또는 Agilent, 400-MR DD2(400MHz))를 사용하여 중합체 조성물을 결정하였다.

[197]

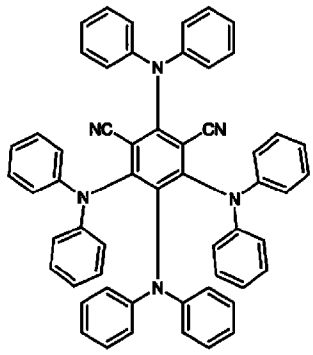
[198] **실시예 2: 화학식 1의 유기 광촉매 제조**

[199] NaH(오일 중 60%, 0.477g, 11.94mmol) 및 디페닐아민 (1.48g, 8.75mmol) 디메틸아세트아미드 DMAc (5mL)의 혼합물을 질소 대기 조건에서 아이스 배쓰를 이용하여 30분 동안 교반하여 혼합한 후, DMAc(5 mL)에 용해된 테트라플루오로이소프 탈로니트릴(0.4g, 1.99mmol)을 상기 혼합물에 서서히 첨가하고, 10시간 동안 100℃에서 추가로 교반하여 반응시켰다.

[200] 그 후, 증류수(2mL)를 반응 혼합물에 붓고 남은 NaH을 비활성화하고, 메탄올을 첨가하여 조생성물을 침전시켰다. 침전된 조생성물을 실리카겔(CH_2Cl_2 : 헥세인, 2 : 3 v/v)상에서 컬럼크로마토그래피를 이용하여 추가로 정제하여, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 수득하였다(1.32g, 83.4% 수율).

[201] [화학식 1]

[202]



[203] 상기 수득한 화합물을 ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR 및 2D COSY NMR 로 측정하였다. 그 결과를 도 4, 도 5 및 도 6에 각각 나타내었다.

[204] ^{1}H-NMR(400 MHz, $CDCl_3$)로 측정한 결과는 다음과 같다. δ 7.22-7.18 (m, 4H), 7.03-6.99 (m, 12H), 6.95 (tt, J=7.4, 1.1 Hz, 2H), 6.86-6.78 (m, 8H), 6.64-6.60 (m, 10H), 6.50-6.47 (m, 4H).

[205] ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, ppm)로 측정한 결과는 다음과 같다. δ 154.20, 151.75, 145.55, 144.68, 143.17, 140.30, 129.40, 128.61, 127.58, 124.20, 123.97, 122.94, 122.61, 121.09, 113.17, 113.03.

[206]

[207] **실시예 3: 화학식 1의 유기 광촉매 특성 평가**

[208] 상기 실시예 2에서 제조된 화학식 1의 유기 광촉매의 특성을 측정하였다.

[209] 도 6에 나타난 바와 같이 상기 화학식 1의 유기 광촉매는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애가 있음을 알 수 있다. 따라서 화학식 1의 유기 광촉매는 경계분자궤도가 편재화되어 HOMO와 LUMO의 전자 밀도가 분포되는 공간의 겹침이 작아져 HOMO와 LUMO의 분리가 이루어지는 뒤틀린 기하구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, 화학식 1의 유기 광촉매는 원자 이동 라디칼 중합에 적합한 E^{o}_{ox} 및 $E^{*}_{ox}(T_1)$(E^{o}_{ox} = 1.01V 및 $E^{*}_{ox}(T_1)$ = -1.41V)(도 5, 2C = 화학식 1의 화합물)를 갖고 있음을 알 수 있다.

[210] 상기 실시예 1-4에 따라 화학식 1의 유기 광촉매의 광물리적 특성을 측정하였다.

[211] 그 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 화학식 1의 유기 광촉매는 매우 강한 가시광 흡수능(ε_{450nm} = 13900$M^{-1}cm^{-1}$)가지고 있음을 알 수 있다. 도 4에서 회색선은 자외선-가시광선, 붉은색 선은 77K에서의 게이티드 PL, 녹색 선은 DMF(2 x 10^{-5} M), 77K에서의 PL 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[212] 상기 실시예 1-5에 따라 화학식 1의 유기 광촉매의 전기화학적 특성을 측정하였다.

[213] 그 결과, 도 9에 나타난 바와 같이, 화학식 1의 유기 광촉매는 20회 반복된 CV 사이클 후에도 완벽한 가역적 파동을 나타냄을 알 수 있다.

[214] 상기 실시예 1-6에 따라 화학식 1의 유기 광촉매의 TA(transient absorption)를 측정하였다.

[215] 그 결과, 도 10에 나타난 바와 같이 화학식 1의 유기 광촉매는 긴 수명시간을 가진 들뜬 삼중항을 매우 효율적으로 생성($\tau = 28\mu s$)하는 것을 알 수 있었다.

[216]

[217] 이와 같은 실험 결과는 화학식 1의 유기 광촉매의 성능이 매우 우수하다는 것을 뒷받침한다. 특히 가시광선 흡수($\varepsilon 458nm = 13900M^{-1}cm^{-1}$)와 긴 수명시간을 가지는 들뜬 삼중항의 효율적인 생성은 많은 광산화환원 반응에서 일반적으로 사용되는 유기 금속 광촉매인 $Ir(ppy)_3$($\varepsilon_{458nm} = 2450M^{-1}cm^{-1}$ 및 $\tau = 1\mu s$) 보다 월등히 우수하다는 것을 알 수 있다.

[218]

[219] **실시예 4: 화학식 1의 유기 광촉매의 원자 이동 라디칼 중합반응 성능 시험**

[220] 화학식 1의 유기 광촉매의 성능을 알아보기 위해 다음과 같이 원자 이동 라디칼 중합반응을 실시하였다.

[221] 메틸메타크릴레이트(methylmehtacrylate; MMA), 디에틸 2-브로모-2-메틸말로네이트(diethyl 2-bromo-2-methylmalonate; DBM) 및 상기 실시예 2에 따라 제조된 화학식 1의 유기 광촉매를 이용하여 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmehtacrylate; PMMA)를 합성하였다.

[222] 교반 막대가 장착된 20mL 유리 바이알에 반응 조건을 무수 DMSO (1 mL)에서 MMA(1.0mL, 9.29mmol), DBM(9.07μL, 0.046mmol), 화학식 1의 화합물(4.64×10^{-6} mmol)을 사용하여 [MMA]:[DBM]:[화학식 1] = [200]:[1]:[0.0001]의 비율로 하여 폴리메틸메타크릴레이트를 합성하였다. 결과의 재현성을 높이기 위해 상기 화합물들은 사전 준비된 것을 사용하였다. 상기 화합물들이 담긴 바이알을 고무 격벽으로 덮고 파라 필름으로 봉인한 다음 글로브박스 외부를 30분 동안 아르곤으로 버블링시켰다. 이어서, 실온에서 455nm 파장의 LED를 조사하면서 12 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합체를 분리하기 위해, 반응 혼합물을 먼저 3 mL의 테트라하이드로퓨란(THF)으로 희석하고 완전히 용해시킨 후, 중합체가 침전되도록 메탄올(75mL)이 함유된 비이커에 부었다. 이어서 30분 동안 교반한 후 진공 여과하여 건조한 다음 중합체를 수득하였다.

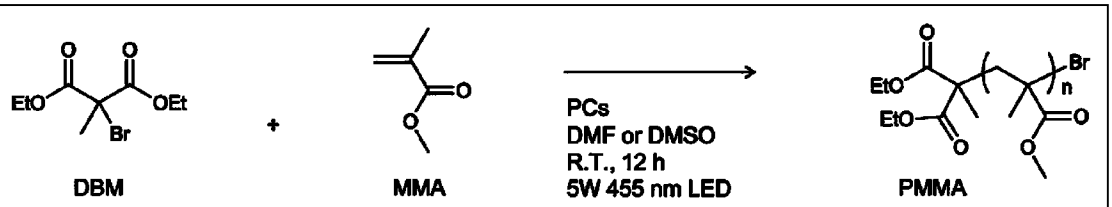
[223] 반응 조건으로 무수 DMSO 대신 DMF를 이용하여 동일한 과정으로 중합체를 수득하였다.

[224] 음성 대조군(control)으로, 촉매가 없는 상태에서 폴리메틸메타크릴레이트의 중합을 실시하였다.

[225] 양성 대조군으로 $Ir(ppy)_3$와 Miyake 촉매를 이용하였으며, 본 실시예와 동일한 방법으로 폴리메틸메타크릴레이트의 중합을 실시하였다.

[226] 상기 실시예에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 합성 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[227] [Table 1]



PCs	Solvent	[M]:[I]:[PC]	Monomer/Solvent (v/v)	Time (h)	Yields (%)	$M_{n,theo}$ (kDa)	$M_{n,exp}$(kDa)	*D*	I*
Control	DMF	200:1:0	1	24	No separable polymers				
$Ir(ppy)_3$	DMF	200:1:0.0001	1/2	12	49	10.0	38.9	1.53	0.26
Miyake's	DMF	200:1:0.0001	1/2	12	48	9.8	77.3	1.68	0.12
화학식 1	DMF	200:1:0.0001	1/2	12	60	12.2	23.3	1.39	0.53
화학식 1	DMSO	200:1:0.0001	1/2.5	12	75	15.2	24.2	1.37	0.63

[228] 상기 표 1에 나타나 있는 바와 같이 촉매가 없는 상태(Ref)에서는 24 시간 동안 블루 LED를 조사한 후에도 분리 가능한 중합체는 생성되지 않았다. 이는 상기 반응 조건에서는 광촉매 없이 DBM 개시제로부터 라디칼이 생성되지 않음을 나타낸다.

[229] $Ir(ppy)_3$와 Miyake 촉매를 이용한 경우에는 수율이 48~49%에 불과한 것으로 나타났다.

[230] 그러나 화학식 1의 유기 광촉매는 MMA 모노머 단량체와 비교하여 0.5ppm의 초저농도만으로도 60~75%의 높은 수율로 폴리메틸메타크릴레이트를 중합할 수 있음을 알 수 있다.

[231] 또한, 초저농도만으로도 중합반응을 진행할 수 있기 때문에 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 $Ir(ppy)_3$와 Miyake 촉매를 포함한 기존의 촉매와 달리 반응 후 촉매의 존재량이 극히 적어 추가적인 정제공정 없이도 생성된 중합체를 바로 이용할 수 있다.

[232]

[233] **실시예 5: 유기촉매 라프트 중합반응 성능 시험**

[234] 본 기술에 따른 유기 광촉매의 성능을 알아보기 위해 다음과 같이 유기촉매

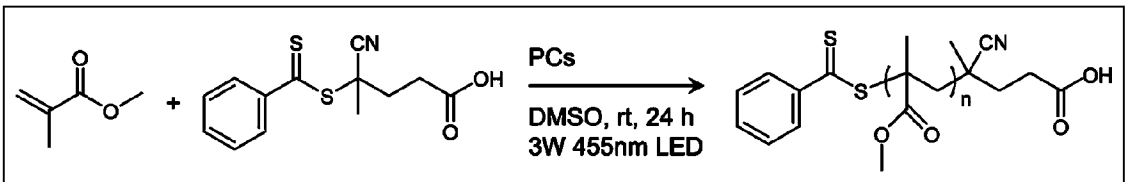
라프트(Reversible addition-fragmentation chain transfer; RAFT) 중합반응을 실시하였다.

[235] 메틸메타크릴레이트(methylmehtacrylate; MMA), 4-시아노펜타노익 에시드 디싸이오벤조에이트(4-cyanopentanoic acid dithiobenzoate; CPADB) 및 상기 실시예 2에 따라 제조된 화학식 1의 유기 광촉매를 이용하여 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmehtacrylate; PMMA)를 합성하였다.

[236] 교반 막대가 장착된 20mL 유리 바이알에 반응 조건을 무수 DMSO (1 mL)에서 MMA (1.0 mL, 9.29mmol), CPADB (0.046mmol), 화학식 1의 화합물(4.65 x 10-5 mmol)을 사용하여 [MMA]:[CPADB]:[화학식 1] = [200]:[1]:[0.001]의 비율로 하여 폴리메틸메타크릴레이트를 합성하였다. 결과의 재현성을 높이기 위해 상기 화합물들은 사전 준비된 것을 사용하였다. 상기 화합물들이 담긴 바이알을 고무 격벽으로 덮고 파라 필름으로 봉인한 다음 글로브박스 외부를 30분 동안 아르곤으로 버블링시켰다. 이어서, 실온에서 455nm 파장의 LED (5 mW/cm2)를 조사하면서 24 시간 동안 중합을 실시하였다. 중합체를 분리하기 위해, 반응 혼합물을 먼저 3 mL의 테트라하이드로퓨란(THF)으로 희석하고 완전히 용해시킨 후, 중합체가 침전되도록 메탄올(75mL)이 함유된 비이커에 부었다. 이어서 30분 동안 교반한 후 진공 여과하여 건조한 다음 중합체를 수득하였다.

[237] 상기 실시예에 따른 폴리메틸메타크릴레이트 합성 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[238] [Table 2]



Entry	PCs	Bubbling	[M]:[I]:[PC]	Conversion(%)	$M_{n,theo}$ (Da)	$M_{n,exp}$ (Da)	*D*	I*
1	Ir(ppy)3	Ar	200:1:0.002	84	17100	20700	1.09	0.83
2	화학식 1	Ar	200:1:0.001	90	18300	22300	1.09	0.82

[239] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 기술에 따른 유기 광촉매(화학식 1)는 $Ir(ppy)_3$ 촉매와 비교하여 폴리메틸메타크릴레이트의 중합 효율이 우수함을 알 수 있다.

[240]

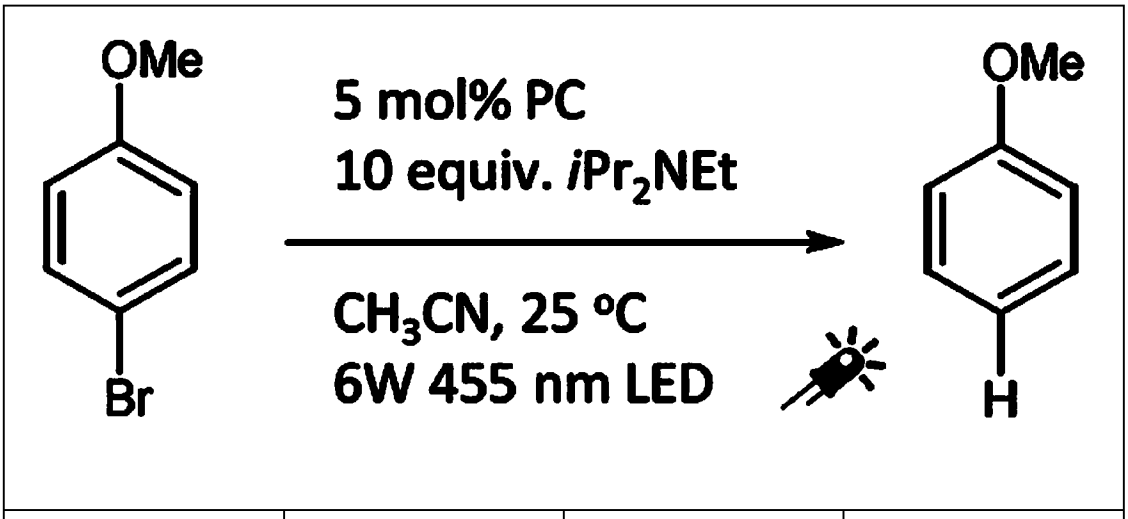
[241] **실시예 6: 유기촉매 디할로겐화 반응 성능 시험**

[242] 본 기술에 따른 화학식 1의 유기 광촉매와 4-브로모아니솔(4-bromoanisole) 및 N,N-디이소프로필에틸아민(N,N-diisopropylethylamine; DIPEA)을 이용하여

아니솔(Anisole)을 합성하였다. 교반 막대가 장착된 20mL 유리 바이알에 반응 조건을 무수 ACN (1mL)에서 4-bromoanisole (12.6μL, 0.1mmol), DIPEA (174μL, 1mmol), 화학식 1의 화합물(5 x 10-3 mmol)을 사용하여 [4-bromoanisole]:[DIPEA]:[화학식 1] = [1]:[10]:[0.05]의 비율로 아니솔을 합성하였다. 결과의 재현성을 높이기 위해 상기 화합물들은 사전 준비된 것을 사용하였다. 상기 화합물들이 담긴 바이알을 고무 격벽으로 덮고 파라 필름으로 봉인한 다음 30분 동안 아르곤으로 버블링시켰다. 이어서, 실온에서 455nm 파장의 LED를 조사하면서 48 시간 동안 합성을 실시하였다. 또한 1,3,5-트라이메톡시벤젠 (1,3,5-trimethoxybenzene; TMB)을 기준삼아 12시간마다 가스 크로마토그래피(Gas chromatography; GC)을 통해 수율과 변환율을 측정했다.

[243] 반응 조건으로 무수 ACN 대신 DMF를 이용하여 동일한 과정으로 합성을 진행했다. 음성 대조군(control)으로, 촉매가 없는 상태에서 아니솔의 합성을 실시하였다. 양성 대조군으로 $Ir(ppy)_3$를 이용하였으며, ACN에 녹지않아 용매로써 DMF를 사용했다. 그 외의 조건은 본 실시예와 동일하게 아니솔의 합성을 실시하였다. 상기 실시예에 따른 아니솔 합성 결과를 하기 표 3 및 도 11에 나타내었다.

[244] [Table 3]



PCs	Substrate	Time (h)	Yields (%)
Ir(ppy)3	Bromoaniasole	36	17
화학식 1	Bromoaniasole	36	72

[245] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 본 기술에 따른 유기 광촉매(화학식 1)는 $Ir(ppy)_3$ 촉매와 비교하여 아니솔의 합성 효율이 현저히 우수함을 알 수 있다.

[246]

[247] **실시예 7: 화학식 5의 유기 광촉매 제조**

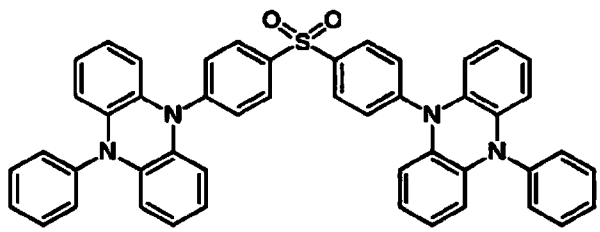
[248] 건조된 두 목 둥근바닥 플라스크(two neck round bottom)에 NaH(0.114 g, 4.72

mmol)를 취하고 무수 디메틸포름아미드(DMF)에 5-페닐-5,10-디하이드로페나진(0.67g, 2.6mmol)의 용액을 천천히 첨가하고 실온에서 30분 동안 교반 후, 무수 DMF(5ml)에 비스(*p*-플루오로페닐)술폰(0.3g, 1.18mmol)의 용액을 첨가하고 혼합물을 60℃에서 2시간 동안 교반하였다.

[249] 냉각 후, 반응 혼합물을 물에 붓고 생성된 황색 침전물을 여과한 다음 메탄올로 세척하였다. 이어서, 수득된 조생성물을 클로로포름 및 메탄올로부터 재결정화시켜 하기 화학식 5의 순수 생성물(0.411g, 60%)을 수득하였다.

[250] [화학식 5]

[251]



[252] 상기 수득한 생성물을 ^{1}H-NMR(400MHz, DMSO-d_6)로 측정한 결과는 도 12에 나타난 바와 같다. 측정 값은 다음과 같다: δ 8.21 (s, br, 4 H), 7.75-7.53 (m, 10 H), 7.40 (s, br, 4 H), 6.47 (s, br, 8 H), 5.94 (s, br, 4 H), 5.71 (s, br, 4 H).

[253]

[254] **실시예 8: 화학식 5의 유기 광촉매 특성 평가**

[255] 상기 실시예 7에서 제조된 화학식 5의 유기 광촉매의 특성을 측정하였다.

[256] 도 13에 나타난 바와 같이 상기 화학식 5의 유기 광촉매는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애가 있음을 알 수 있다. 따라서 화학식 5의 유기 광촉매는 경계분자궤도가 편재화되어 HOMO와 LUMO의 전자 밀도가 분포되는 공간의 겹침이 작아져 HOMO와 LUMO의 분리가 이루어지는 뒤틀린 기하구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, 화학식 5의 유기 광촉매는 원자 이동 라디칼 중합에 적합한 E^o_{ox} 및 $E^*_{ox}(T_1)$ (E^o_{ox} = 0.26V 및 $E^*_{ox}(T_1)$ = -2.30V)(도 13, 4g = 화학식 5의 화합물)를 갖고 있음을 알 수 있다.

[257] 상기 실시예 1-4에 따라 본 기술에 따른 유기 광촉매의 광물리적 특성을 측정하였다.

[258] 그 결과, 도 14에 나타난 바와 같이, 화학식 5의 유기 광촉매는 매우 강한 가시광 흡수능(ε_{450nm} = 2250)가지고 있음을 알 수 있다. 도 14에서 회색선은 자외선-가시광선, 붉은색 선은 77K에서의 게이티드 PL, 녹색 선은 DMF(2 x 10^{-5} M), 77K에서의 PL 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[259] 상기 실시예 1-5에 따라 화학식 5의 유기 광촉매의 전기화학적 특성을 측정하였다.

[260] 그 결과, 도 15에 나타난 바와 같이, 화학식 5의 유기 광촉매는 20회 반복된 CV 사이클 후에도 완벽한 가역적 파동을 나타냄을 알 수 있다. 이때, 캐소드 전류 피크(I_{pc})에 대한 애노드 전류 피크(I_{pa})의 비는 1.01로 나타났다. 또한, (I_{pa})와 스캔

속도 ($v^{1/2}$)의 제곱근 간의 선형 관계는 화학식 5의 유기 광촉매와 전극 사이의 단일 전자 전달(SET)이 확산 한계보다 빠르다는 것을 나타낸다.

[261] 상기 실시예 1-6에 따라 화학식 5의 유기 광촉매의 TA(transient absorption)를 측정하였다.

[262] 그 결과, 도 16에 나타난 바와 같이 효율적으로 여기상태 삼중항을 생성($\tau > 1$ ms)하는 것으로 나타남으로써 화학식 5의 여기상태 삼중항이 매우 긴 수명시간을 가진 것을 알 수 있었으며, 화학식 5의 유기 광촉매의 삼중항 여기 상태는 이리듐 및 루테늄 착물에 대해 알려진 값보다 적어도 13배 이상 긴 수명을 갖는 것으로 나타났다.

[263] 이러한 실험 결과는 화학식 5의 유기 광촉매의 성능이 매우 우수하다는 것을 뒷받침한다.

[264]

[265] **실시예 9: 화학식 5의 유기 광촉매의 원자 이동 라디칼 중합반응 성능 시험**

[266] 화학식 5의 유기 광촉매의 성능을 알아보기 위해 다음과 같이 원자 이동 라디칼 중합반응을 실시하였다.

[267] 스티렌(Styrene; St), 디에틸 2-브로모-2-메틸말로네이트(diethyl 2-bromo-2-methylmalonate; DBM) 및 상기 실시예 7에서 제조된 화학식 5의 유기 광촉매를 이용하여 폴리스티렌(Polystyrene; PS)를 합성하였다.

[268] 글로브 박스 내에서 20mL 유리 바이알에 St(1.0mL, 8.612mmol), DBM(16.8μL, 0.086mmol) 및 화학식 5의 화합물 (0.314mg, 0.000431mmol)을 채우고 반응 용매인 DMF 0.5mL로 용해시켰다. 반응 비율을 [St] : [DBM] : [화학식 5] = [100] : [1] : [0.005]로 하여 폴리스티렌을 합성하였다.

[269] 이후, 상기 화합물들이 담긴 바이알을 고무 격벽으로 덮고 파라 필름으로 봉인한 다음 글로브박스 외부를 30분 동안 아르곤으로 버블링하였다. 이어서, 실온에서 455nm 파장의 LED를 조사하면서 36시간 동안 중합을 실시하였다.

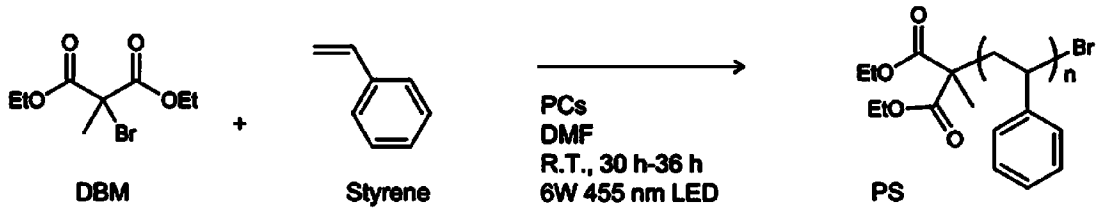
[270] 중합체를 분리하기 위해, 반응 혼합물을 먼저 4mL의 테트라하이드로퓨란(THF)로 희석하고 완전히 용해시킨 후, 중합체가 침전되도록 메탄올(75mL)이 함유된 비이커에 부었다. 이어서 1시간 동안 교반하고 진공 여과하여 건조된 중합체를 얻었다. 수득된 중합체를 DMF 2mL에 재용해시키고 메탄올 (75mL)을 함유한 비이커에 다시 부은 다음 3시간 동안 교반하였다. 얻어진 중합체를 감압 여과하여 공기 중에서 건조시켰다(Mn = 8.61KDa, PDI = 1.38).

[271] 음성 대조군(Ref)으로, 촉매가 없는 상태에서 폴리스티렌의 중합을 실시하였다.

[272] 양성 대조군으로 $Ir(ppy)_3$와 Miyake 촉매를 이용하였으며, 본 실시예와 동일한 방법으로 폴리스티렌의 중합을 실시하였다.

[273] 본 실시예에 따른 폴리스티렌 합성 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[274] [Table 4]



PCs	[M]:[I]:[PC]	Monomer /Solvent (v/v)	Time (h)	Yields (%)	$M_{n,theo}$ (kDa)	$M_{n,exp}$(kDa)	*D*	I*
Control	100:1:0	1/0.5	48	No separable polymers				
Control	100:0:0.006	1/0.5	36	No separable polymers				
$Ir(ppy)_3$	100:1:0.005	1/0.5	36	33	3.7	9.0	1.60	0.41
Miyake's 1	100:1:0.005	1/0.5	36	19	2.3	8.7	1.98	0.26
Miyake's 2	100:1:0.005	1/0.5	36	34	3.8	9.0	2.16	0.42
화학식 5	100:1:0.005	1/0.5	36	63	6.8	8.7	1.50	0.78
화학식 5	100:1:0.005	1/0.5	36	73	7.9	8.7	1.40	0.90

[275] 상기 표 4에 나타나 있는 바와 같이 촉매가 없는 상태(Ref)에서는 36시간 동안 블루 LED를 조사한 후에도 분리 가능한 중합체는 생성되지 않았다. 이는 상기 반응 조건에서는 광촉매 없이 DBM 개시제로부터 라디칼이 생성되지 않음을 나타낸다.

[276] $Ir(ppy)_3$와 Miyake 촉매를 이용한 경우에는 수율이 19~33%에 불과하며, 높은 PDI (>1.60) 및 낮은 I*을 나타내었다.

[277] 화학식 5의 유기 광촉매는 25℃에서 수득율 63%, PDI 1.50, I* 50ppm에서 0.78를 나타내어 폴리스티렌 합성에 매우 우수한 촉매임을 알 수 있다. 더욱이 온도를 25℃에서 40℃로 증가시킨 경우 수득율 73%, PDI 1.40, I* 50ppm에서 0.90로 더 우수한 효과를 나타냈다. 이로부터, 스티렌의 전파 속도는 낮은 라디칼 농도에서도 온도가 증가함에 따라 크게 증가함을 알 수 있다. 또한, UV-vis, PL 및 ^{1}H-NMR(도 17)에서 생성된 폴리스티렌에서 화학식 5의 유기 광촉매의 신호는

전혀 관찰되지 않았다.

[278] 따라서, 화학식 5의 유기 광촉매는 촉매 적재량이 스티렌에 비하여 극히 적은 양(5.0×10^{-5})에 불과하더라도 우수한 수율로 폴리스티렌을 중합할 수 있음을 알 수 있다.

[279] 또한, 저농도만으로도 중합반응을 진행할 수 있기 때문에 $Ir(ppy)_3$와 Miyake 촉매를 포함한 기존의 촉매와 달리 반응 후 촉매의 존재량이 적어 추가적인 정제공정을 최소화할 수 있다.

[280]

[281] **실시예 11: 분자 구조 계산방법**

[282] 안정화된 분자 구조의 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*).

[283] 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.

[284] 단열 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.

[285] 정전기 표면 전위 (ESP)는 Gaussian에서 사용된 기본 절차에 의해 얻어졌으며 Gaussview 5.0으로 그려졌다. 분자 궤도를 Chemcraft 1.8로 플롯하였다.

[286]

[287] **실시예 12: 본 기술에 따른 유기 광촉매의 광물리적 및 전기화학적 특성검토**

[288] 본 기술에서 스크리닝한 유기 광촉매와 전자주개 모이어티의 구조를 도 18에 나타내었다. 도 18에는 31개의 유기 광촉매의 구조가 나타나 있으나, 원칙적으로 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티를 다양하게 조합함으로써 이외에도 거의 무한한 수의 분자가 생성될 수 있다.

[289] 우리는 모든 분자에 대해 77K에서 onset 포토루미네선스(photoluminescence, PL)의 onset에서의 단열 S_1 에너지($E_{00}(s_1 1)$를 실험적으로 측정하였고, S_1의 전자 특성을 분석하기 위해 시간 의존 밀도함수이론((TD)DFT)를 사용하여 계산된 해당 수직(vertical) S_1 에너지($E_{vert}(s_1 1$를 상기 실험적으로 얻은 결과와 비교하였다. 상기 실험결과를 도 19 및 표 5 및 6에 나타내었다.

[290] 하기 표 5는 각 유기 광촉매의 광물리적 및 전기화학적 특성을 나타낸 것이고, 표 6은 밀도함수이론((TD)DFT)의 계산 값을 나타낸 것이다. 계산된 S1 에너지는 실험 결과의 동향을 매우 잘 재현하는 것으로 나타났다.

[291] [Table 5]

Entry	Absorption(nm)	Excitef state energies(eV)			Ground state redox potentials(V vs SCE)			Excited state redox potentials(V vs SCE)			CVreversibility	
	$\lambda_{max}(\lambda_{onset})$	$E_{00}(S_1)$	$E_{00}(T_1)$	ΔE_{st}	E^o_{ox}	E^o_{red}	$E^o_{ox}(S_1)$	$E^o_{ox}(T_1)$	$E^o_{red}(S_1)$	$E^o_{red}(T_1)$	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	-1.57	-1.41	0.93	0.76	*r*	*r*
3a	460(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	-2.05	-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	+0.8	-1.8	-1.9	-1.9	0.96	0.94	*r*	*ir*

	)				4	7	9	7				
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	463(563)	2.44	2.29	0.15	+1.28	-0.87	-1.16	-1.01	1.57	1.42	*r*	*r*
5c	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	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	+1.2	-1.0	-1.5	-1.2	1.69	1.43	*r*	*r*

	)				1	6	4	8				

[292] [Table 6]

No.	Name	Sym.	$E_{vert}(S1)$	f_1	S_1(Char.)	S_1(CI main)	$E_{vert}(T_1)$	T_1(Char.)	T_1(CI main)	$\Delta E_{ST,vert} E_{vert}(S_1) - E_{vert}(T_1)$
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	3.05	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	0.52
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

[293]

[294] 밀도함수이론의 결과에 따르면, 도 19에 나타난 것처럼 HOMO는 실제로

전자주개 모이어티에 주로 국한되는 것으로 나타나며, LUMO는 전자받개 모이어티에 주로 국한되는 것으로 나타난다. 이것은 S_1의 강한 분자 내 전하이동(CT) 특성을 의미한다.

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

[296] 도 20에 나타난 바와 같이, 몇 종류를 제외한 대부분의 화합물에서 인광이 눈에 띄게 나타나 삼중항 엑시톤이 효율적으로 생성됨을 알 수 있었다.

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

[298] [식 1]

[299] $\Delta E_{ST} = E_{00}(s_1 1 - E_{00}(T_1)$

[300] 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.

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

[302]

[303] **실시예 13: 본 기술에 따른 유기 광촉매의 광물리적 및 전기화학적 특성검토**

[304] 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.

[305] [식 2]

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

[307] [식 3]

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

[309] 바닥 및 여기상태 산화환원 전위는 이온화 전위(ionization potential; IP) 및 전자 친화도(electron affinity; EA)와 간접적으로 관련되며, 도 21에 나타낸 것처럼 $E^*_{ox}(T_1)$ 및 $E^*_{red}(T_1)$ 뿐만 아니라 IP 및 EA는 HOMO 및 LUMO의 레벨과 직접적으로 관련되어 있다.

[310] 실제로, 도 22 내지 25에 나타난 것처럼 일련의 6a-6f는 전자주개 모이어티(D)의 변화에 따라 HOMO 에너지는 E^0_{ox}의 경향을 따르고, 일련의 1b-11b는 전자받개 모이어티(A)의 변화에 따라 LUMO 에너지가 E^0_{red}의 경향을 따르는 것으로 나타난다. 전자주개 모이어티(D) / 전자받개 모이어티(A) 상의 분자의 경계분자궤도의 강하게 국한된 특성 때문에, E^0_{ox}와 $E^*_{red}(T_1)$는 D의 HOMO에 의해 결정될 것으로 예상되고, E^0_{red}와 $E^*_{ox}(T_1)$는 A의 LUMO에 의해 결정될 것으로 예상된다.

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

[312] 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.

[313] [식 4]

[314] $E^0_{ox} = IP - 4.38$

[315] [식 5]

[316] $E^0_{red} = EA - 4.38$

[317] 상기 결과는 하기 표 7에 나타낸 바와 같다.

[318] [Table 7]

Entry	Name	IP(eV)	EA(eV)	ox(theo)(V vs SCE)	red(theo)(V vs SCE)	ox(S1; theo)(V vs SCE)	ox(T1; theo)(V vs SCE)	red(S1; theo)(V vs SCE)	red(T1; theo)(V vs SCE)
a	Cz	5.72	1.22	$E^0_{ox} = (-4.8 + IP) + 0.42$ $E^0_{red} = (-4.8 + EA) + 0.42$ $E^*_{ox} = E^0_{ox} - E_{00}$ $E^*_{red} = E^0_{red} + E_{00}$					
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	DPD	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	-0.82	-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

[319]

[320] 여기에서는 계산된 수직 T_1 에너지를 사용하고 식 2과 식 3에 기초하여 삼중항 여기상태 산화환원 전위를 측정했다. 도 21 및 22에서와 같이 계산된 산화환원 전위는 실험에서 관찰된 경향을 재현하는 것으로 나타났다.

[321]

[322] **실시예 13: 광촉매 성능 시험**

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

[324] 음성 대조 실험으로, 처음에는 촉매가 없는 상태에서 MMA의 중합을 실시하였다(표 8: Ref). 그러나 24 시간 동안 블루 LED를 조사한 후에도 분리 가능한 중합체는 생성되지 않았다. 이는 상기 반응 조건에서는 광촉매 없이 DBM 개시제로부터 라디칼이 생성되지 않음을 나타낸다.

[325] 본 기술에 따른 촉매 화합물(DMF에서 100 ppm)을 이용한 광산화환원-매개 ATMA의 시험 결과를 하기 표 8에 요약하였다.

[326] 중합반응은 글러브 박스 내에서 다음과 같이 수행되었다.

[327] 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 μL, 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 광촉매

및 개시제 원액을 사용하였다. 그 다음, 바이알을 고무 격벽으로 덮고 파라필름으로 봉인하고 글로브 박스 외부를 30분 동안 아르곤으로 버블링시켰다. 이어서, 실온에서 455nm LED광을 조사하면서 12 시간 동안 중합을 수행 하였다.

[328] 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.

[329] [Table 8]

PCs	Initiator	Monomer	Solvent	[M]:[I]:[PC]	Monomer/Solvent (v/v)	Time(h)	Yields (%)	$M_{n,theo}$ (kDa)	$M_{n,exp}$(kDa)	*D*	I*
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	200:0:0.02	1/1	12	65	13.2	17.6	1.36	0.75
2a	DBM	MMA	DMF	200:0:0.02	1/1	12	69	14.1	16.1	1.39	0.87
3c	DBM	MMA	DMF	200:0:0.02	1/1	12	82	16.7	18.3	1.45	0.91
4d	DBM	MMA	DMF	200:0:0.02	1/1	12	71	14.6	19.5	1.35	0.74
4g	DBM	MMA	DMF	200:0:0.02	1/1	12	78	15.9	22.6	1.46	0.70
6f	DBM	MMA	DMF	200:0:0.02	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	DMF	DMF	100:1:0	1/0.5	48	No separable polymers				
Ref	DBM	DMF	DMF	100:0:0.005	1/0.5	36	No separable polymers				
4g	DBM	DMF	DMF	100:1:0.005	1/0.5	36	63	6.8	9.5	1.51	0.72
4g	DBM	DMF	DMF	100:1:0.005	1/0.5	36	73	7.9	8.7	1.40	0.90

[330]

[331] 본 기술에 따른 유기 광촉매를 이용한 중합 반응에서 대부분 우수한

PMMA수율률을 나타내었다(65 ~ 82 %). 이로부터 본 기술의 설계방법이 매우 효과적임을 알 수 있다.

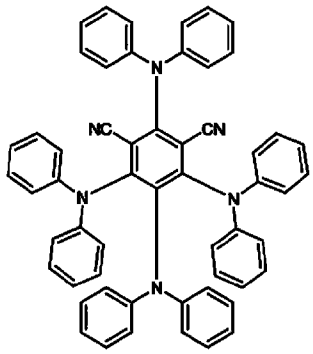
산업상 이용가능성

[332] 본 기술의 유기 광촉매는 가시광 흡수력이 강력하고, 적절한 산화환원 포텐셜을 가지고 있으며, 수명시간이 긴 삼중항 여기상태를 효율적으로 생성할 수 있어, 종래의 유기 광촉매와 달리 소량으로도 고효율의 원자 이동 라디칼 중합 반응, 라프트 중합 반응, 디할로겐화 반응 등에 촉매로 이용될 수 있다. 또한, 본 기술에 따른 유기 광촉매 설계방법은 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합에 적용되는 고효율의 유기 광촉매를 용이하게 개발할 수 있도록 한다. 본 기술에 따른 상기 유기 광촉매 설계방법은 컴퓨터를 이용하여 실시될 수 있으며, 이를 통해 실제로 유기 광촉매를 합성하지 않고도, 매우 효과적으로 피드백을 얻을 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매.

[화학식 1]



[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 유기 광촉매는 아크릴계 단량체(acrylic monomer)의 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed photoredox-mediated atom transfer radical polymerization; O-ATRP)반응의 촉매인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 유기 광촉매는 아크릴계 단량체(acrylic monomer)의 유기촉매 라프트 중합(organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer; O-RAFT)반응의 촉매인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

[청구항 4] 제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,
상기 아크릴계 단량체는
메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate)인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

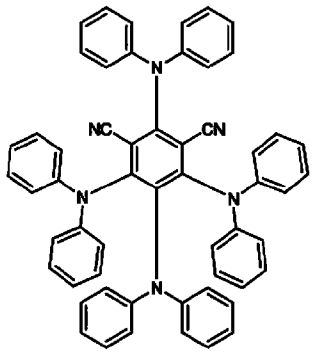
[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 유기 광촉매는 할로겐화 벤젠 유도체의 유기촉매 디할로겐화(organocatalyzed dehalogenation)반응의 촉매인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

[청구항 6] 제 5 항에 있어서,
상기 할로겐화 벤젠 유도체는 브로모 아니솔인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

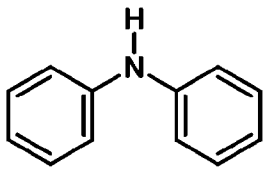
[청구항 7] (a1) 염기, 하기 화학식 2의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계;
(b1) 상기 (a1) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 하기 화학식 3의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및
(c1) 상기 (b1) 단계의 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 유기

광촉매의 제조방법:

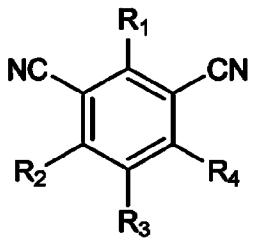
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_4는 각각 독립적으로 할로겐 원소이다.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서,

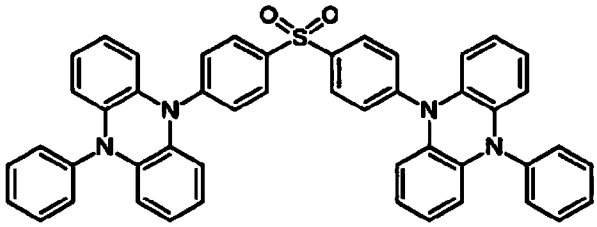
(d1) 상기 (c1) 단계의 침전물을 정제하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광촉매의 제조방법.

[청구항 9] 제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 할로겐은 플루오르(F), 클로로(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매의 제조방법.

[청구항 10] 하기의 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매.

[화학식 5]

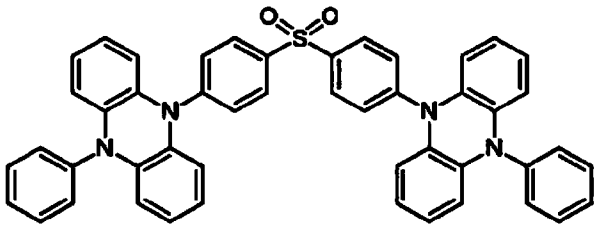


[청구항 11] 제 10 항에 있어서,
상기 유기 광촉매는 비아크릴계 단량체(nonacrylic monomer)의 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed photoredox-mediated atom transfer radical polymerization; O-ATRP)반응의 촉매인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

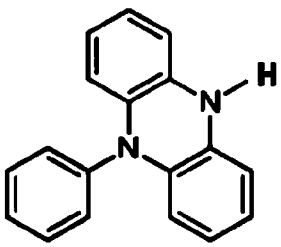
[청구항 12] 제 10 항에 있어서,
상기 비아크릴계 단량체는 스티렌(styrene)인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

[청구항 13] (a2) 염기, 하기 화학식 6의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계;
(b2) 상기 (a2) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 하기 화학식 7의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및
(c2) 상기 (b2) 단계의 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 5로 표시되는 유기 광촉매의 제조방법:

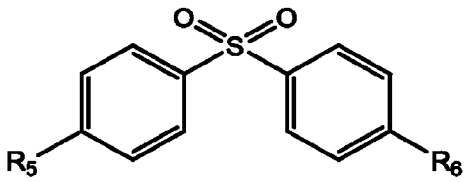
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 7에서, R_5 내지 R_6는 각각 독립적으로 할로겐 원소이다.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서,

(d2) 상기 (c2) 단계의 침전물을 정제하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 광촉매의 제조방법.

[청구항 15] 제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,

상기 할로겐은 플루오르(F), 클로로(Cl), 브롬(Br) 및 요오드(I)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매의 제조방법.

[청구항 16] 하기 단계를 포함하는 산화적 광반응(oxidative quenching cycle)에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법:

(s11) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;

(s12) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 여기상태 산화전위(E^*_{ox})를 결정하는 단계;

(s13) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;

(s14) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 목표 유기 광촉매의 바닥상태 산화전위(E^0_{ox})를 결정하는 단계; 및

(s15) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조의 화합물을 상기 목표 유기 광촉매로 결정하는 단계.

[청구항 17] 하기 단계를 포함하는 환원적 광반응(reductive quenching cycle)에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법:

(s21) 전자주개 모이어티를 선택하는 단계;

(s22) 선택된 전자주개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광촉매의 여기상태 환원전위(E^*_{red})를 하는 단계;

(s23) 전자받개 모이어티를 선택하는 단계;

(s24) 선택된 전자받개 모이어티를 이용하여 상기 목표 유기 광촉매의 바닥상태 환원전위(E^0_{red})를 검토하는 단계; 및

(s25) 상기 선택된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 직결된 구조를 상기 목표 유기 광촉매로 결정하는 단계.

[청구항 18] 제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

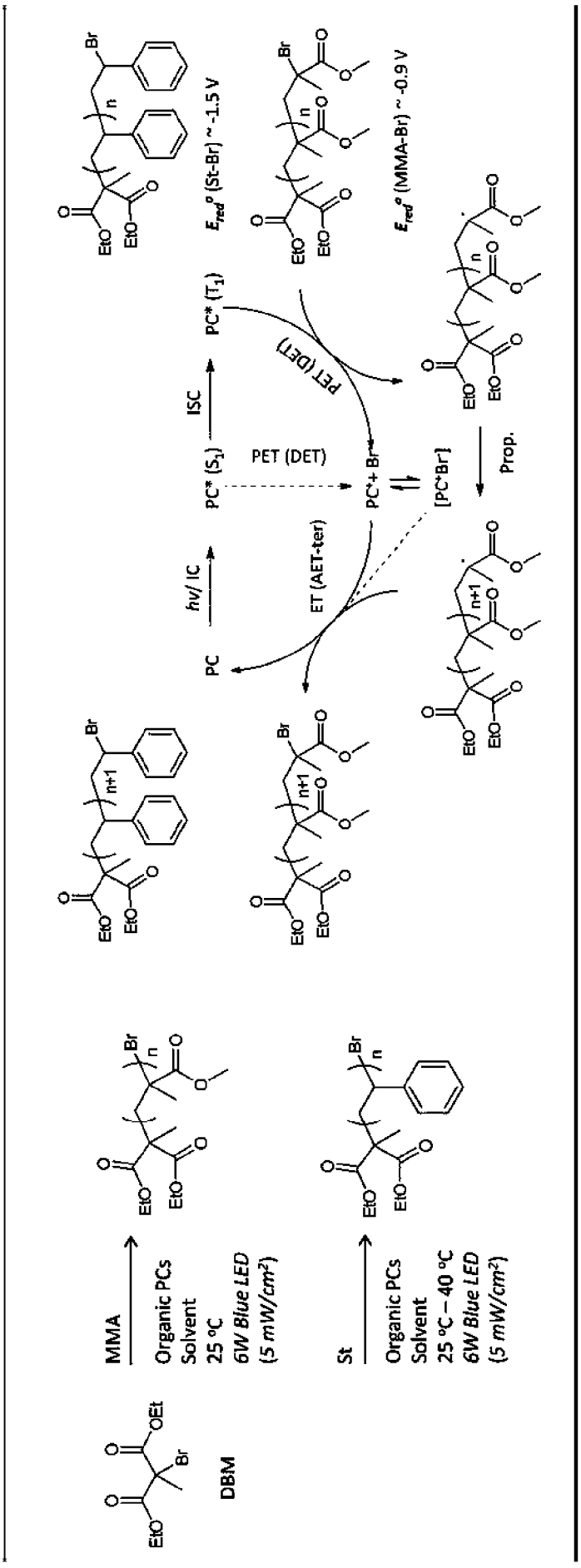
상기 (s15) 또는 (s25) 단계에서 결정된 목표 유기 광촉매의 가시광선 흡수, 라디칼 이온 안정성 및 재배치 에너지를 검증하고, 이를 피드백하는 단계((s16) 또는 (s26) 단계)를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 유기 광촉매의 설계방법.

[청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 (s15) 또는 (s25) 단계에서 결정된 목표 유기 광촉매는 직결된 전자주개 모이어티와 전자받개 모이어티가 결합축을 중심으로 뒤틀린 기하구조(twisted geometry)를 갖는 것을 특징으로 하는, 유기 광촉매의 설계방법.

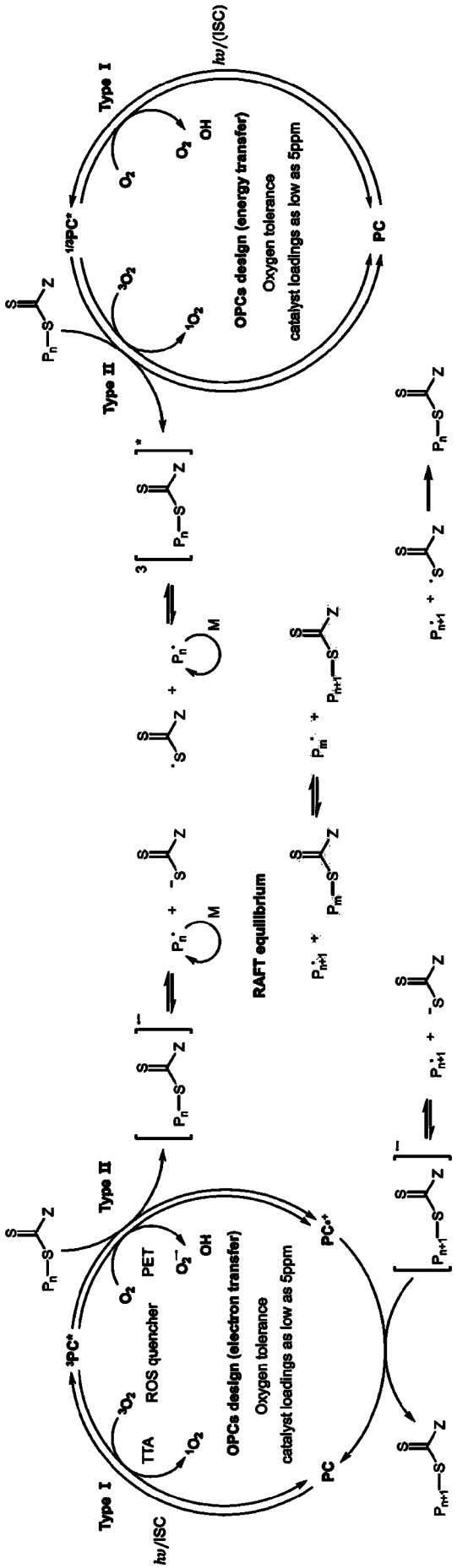
[청구항 20] 제 19 항에 있어서,
상기 전자받개 모이어티는 벤조나이트릴(Benzontrile), *m*-다이사이아노벤젠(*m*-dicyanobenzene), 벤조페논(Benzophenone), 다이페닐 술폰(Diphenyl sulfone), 안트라퀴논(Anthraquinone), 2,4,6-트라이페닐-1,3,5-트라이아진(2,4,6-Triphenyl-1,3,5-triazine), 2,5-다이페닐옥사졸(2,5-Diphenyloxazole), 2-페닐-1,3-벤조티아졸(2-Phenyl-1,3-benzothiazole), 벤질(Benzyl), 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 광촉매의 설계방법.

[청구항 21] 제 19 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 광촉매의 설계방법.

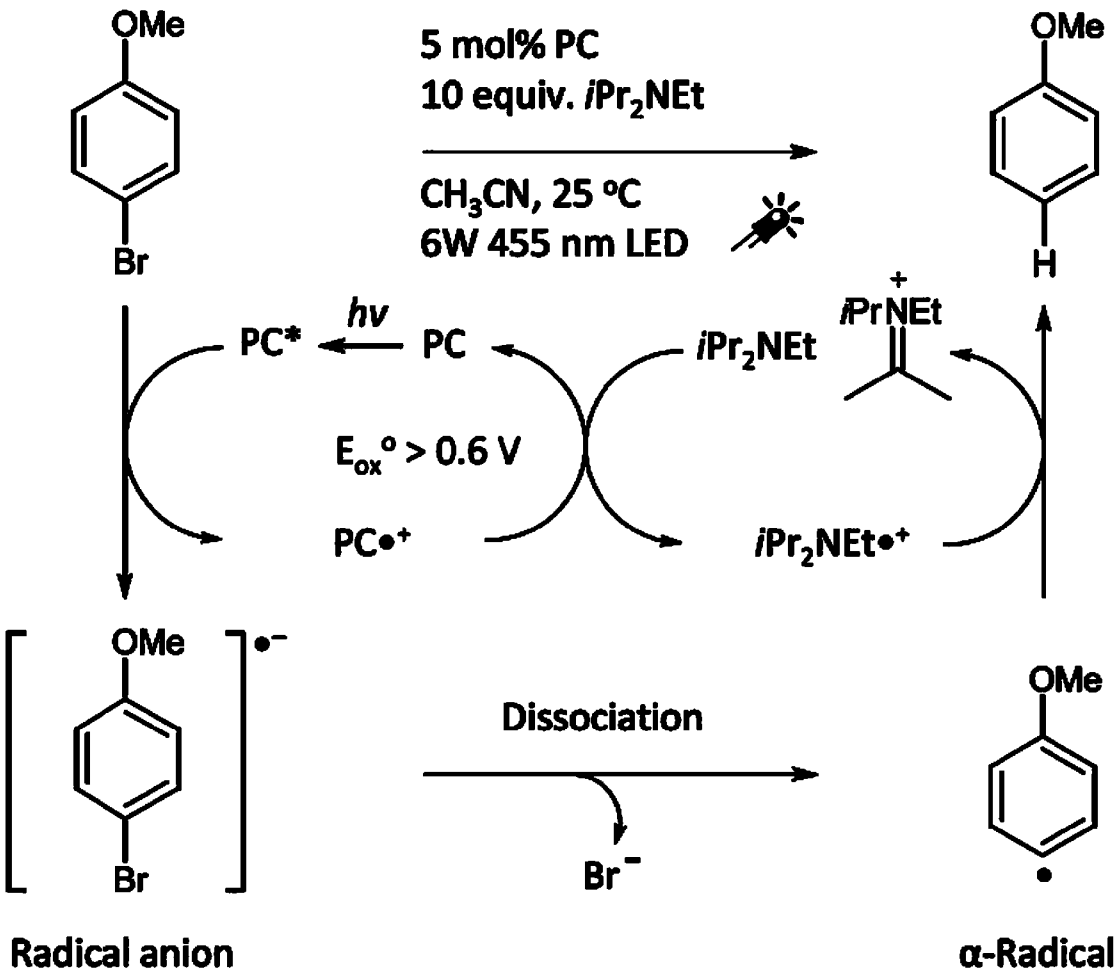
[Fig. 1]


DBM
MMA
Organic PCs
Solvent
25 °C
6W Blue LED
(5 mW/cm²)
St
Organic PCs
Solvent
25 °C – 40 °C
6W Blue LED
(5 mW/cm²)
PC
hν/ IC
PC* (S1)
ISC
PC* (T1)
PET (DET)
PC+ Br⁻
[PC⁺Br⁻]
ET (AET-ter)
Prop.
E_red^0 (St-Br) ~ -1.5 V
E_red^0 (MMA-Br) ~ -0.9 V

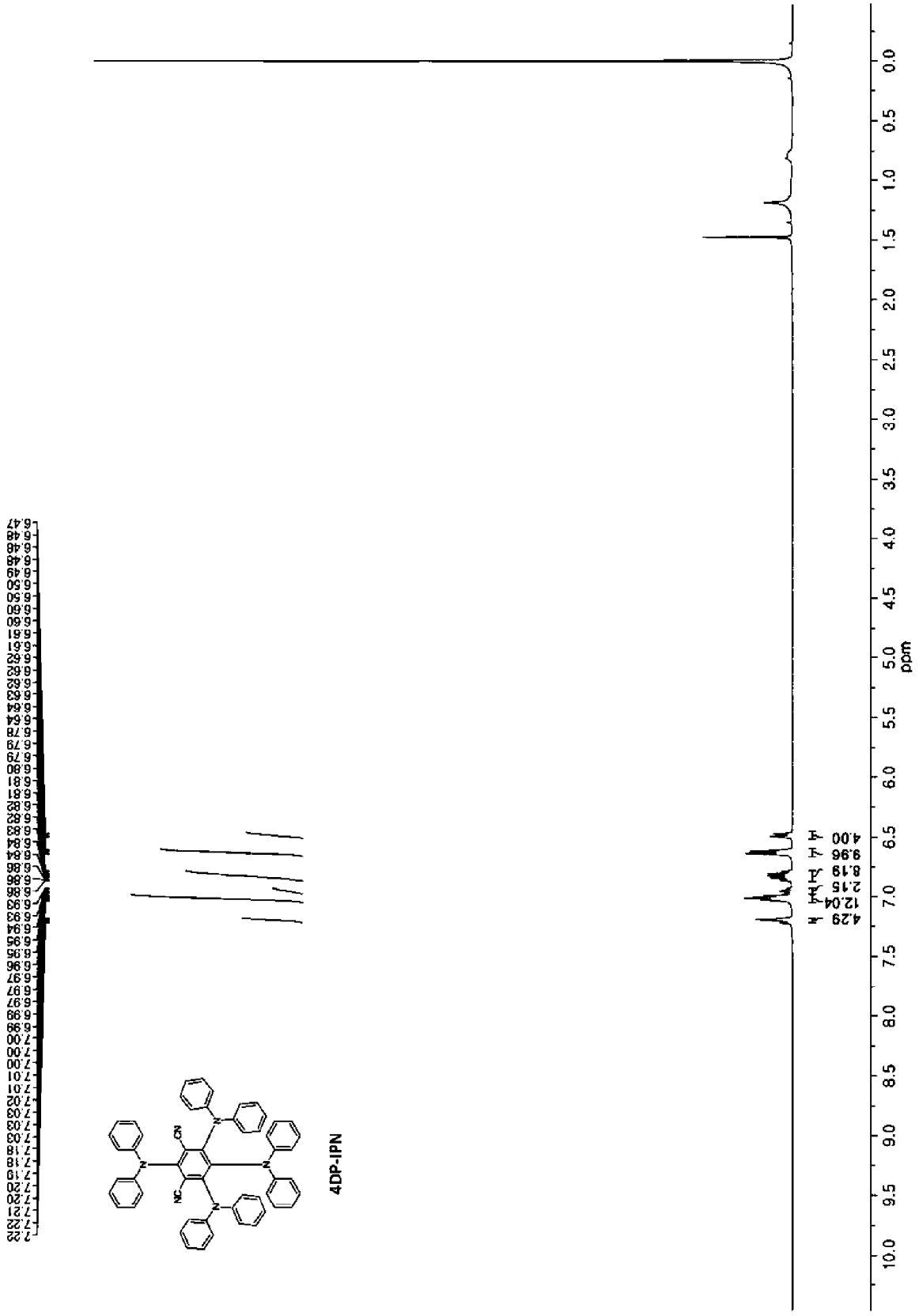
[Fig. 2]


hν/(ISC)
Type I
Type II
OPCs design (energy transfer)
Oxygen tolerance
catalyst loadings as low as 5ppm
OPCs design (electron transfer)
Oxygen tolerance
catalyst loadings as low as 5ppm
ROS quencher
TTA
PET
OH
RAFT equilibrium
PC
hν/ISC

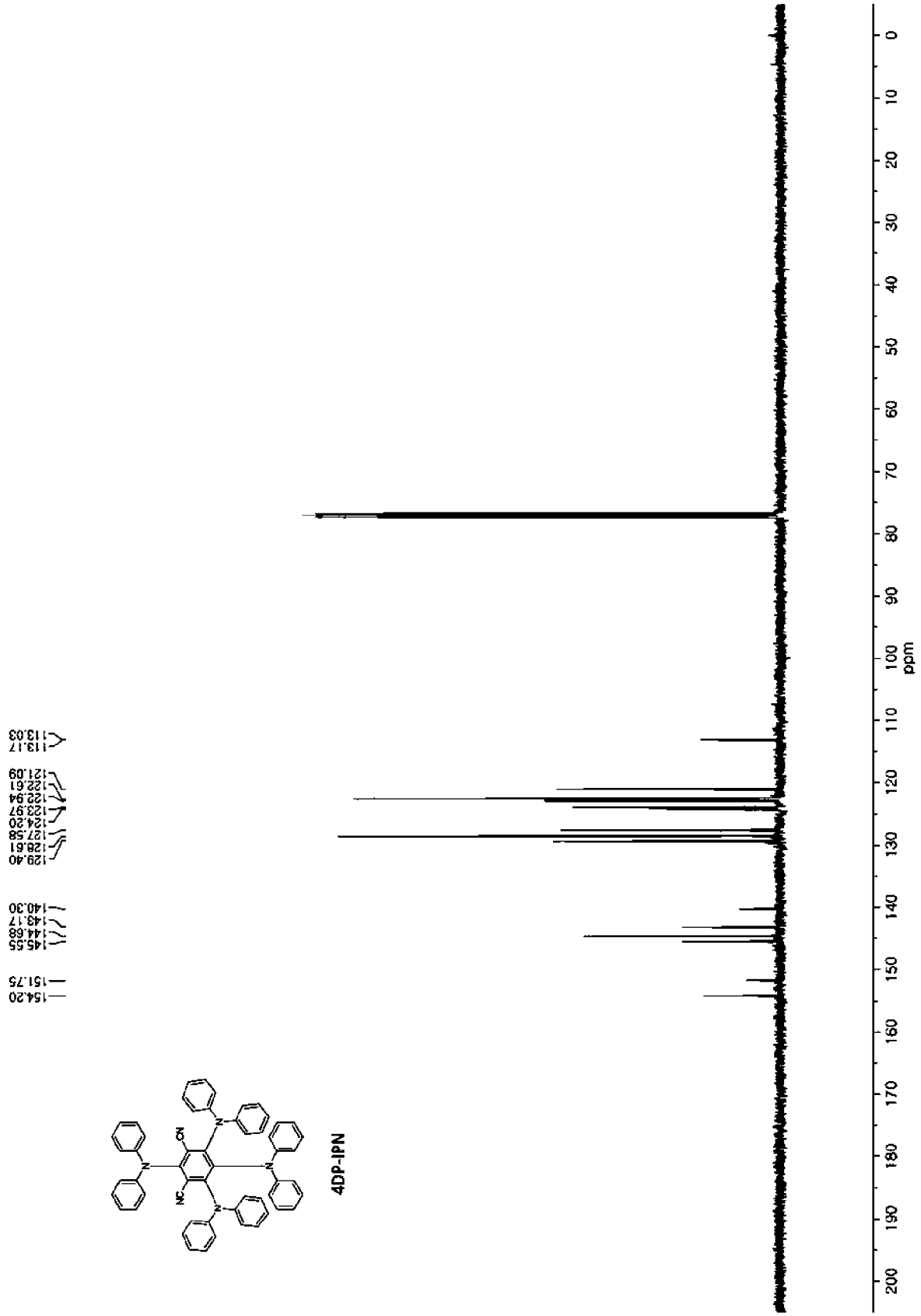
[Fig. 3]


OMe
Br
5 mol% PC
10 equiv. iPr2NEt
CH3CN, 25 °C
6W 455 nm LED
OMe
H
hv
PC*
PC
iPr2NEt
iPrNEt
Eox° > 0.6 V
PC•+
iPr2NEt•+
OMe
Br
•−
Dissociation
Br−
OMe
•
Radical anion
α-Radical

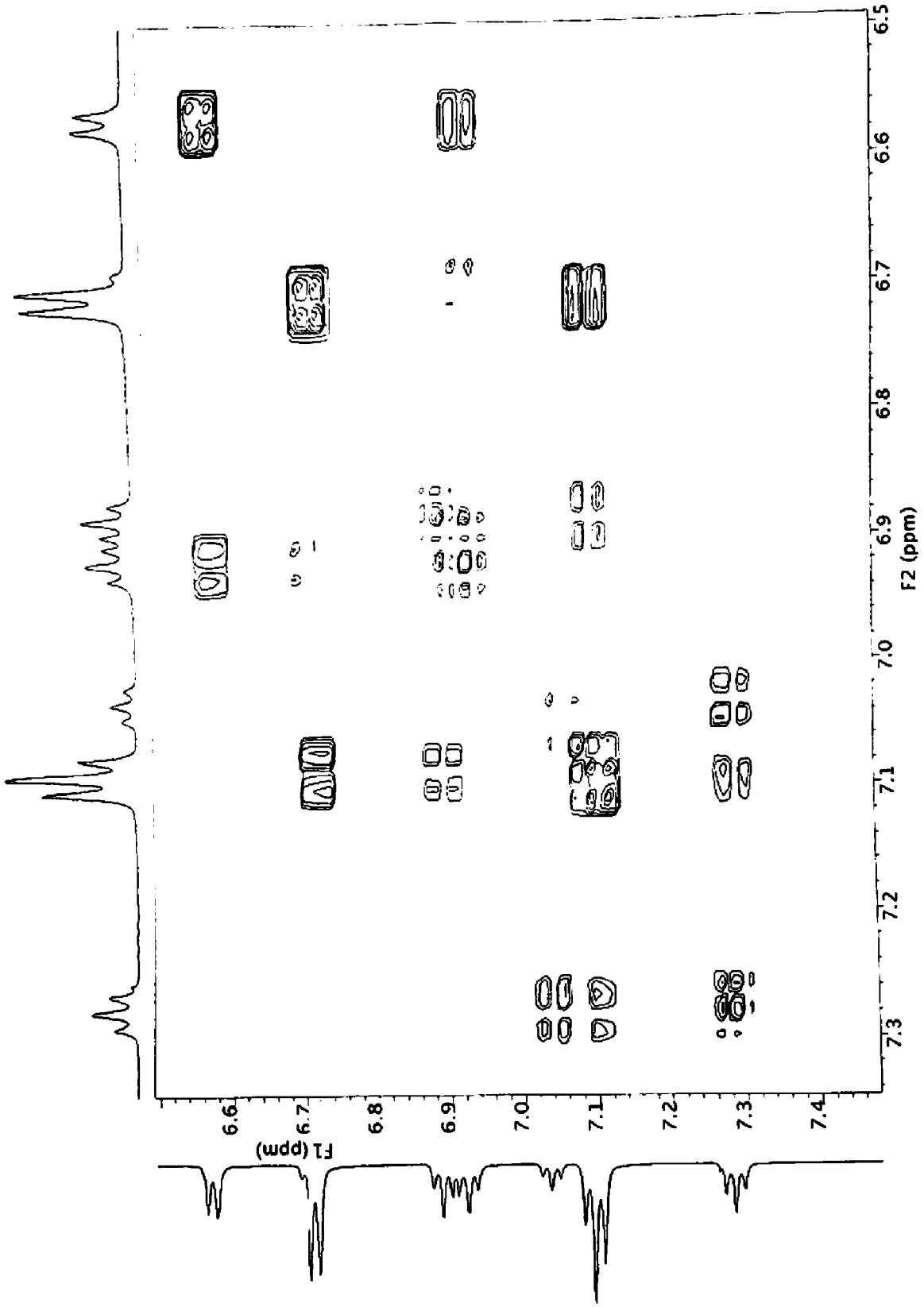
[Fig. 4]



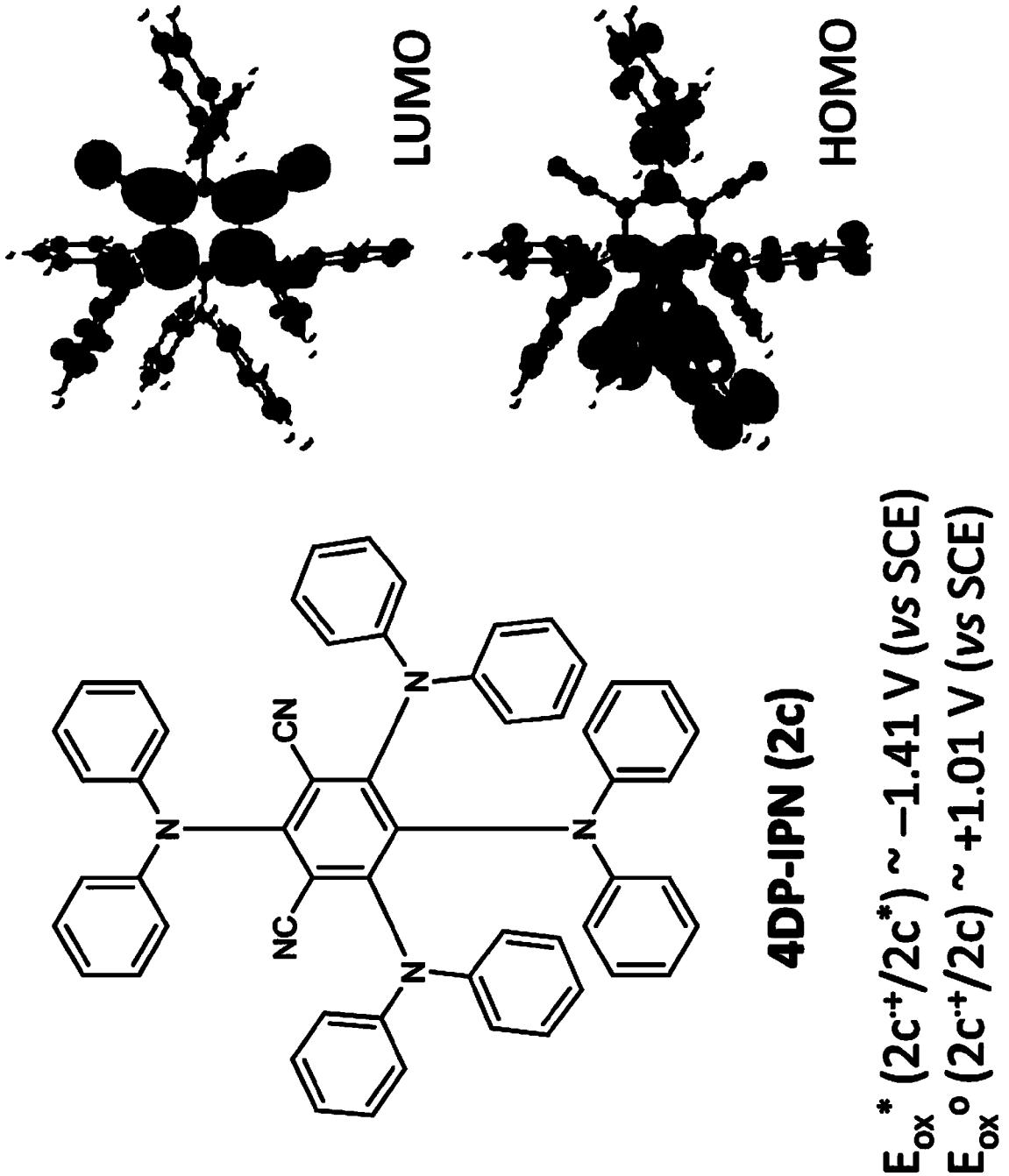
[Fig. 5]



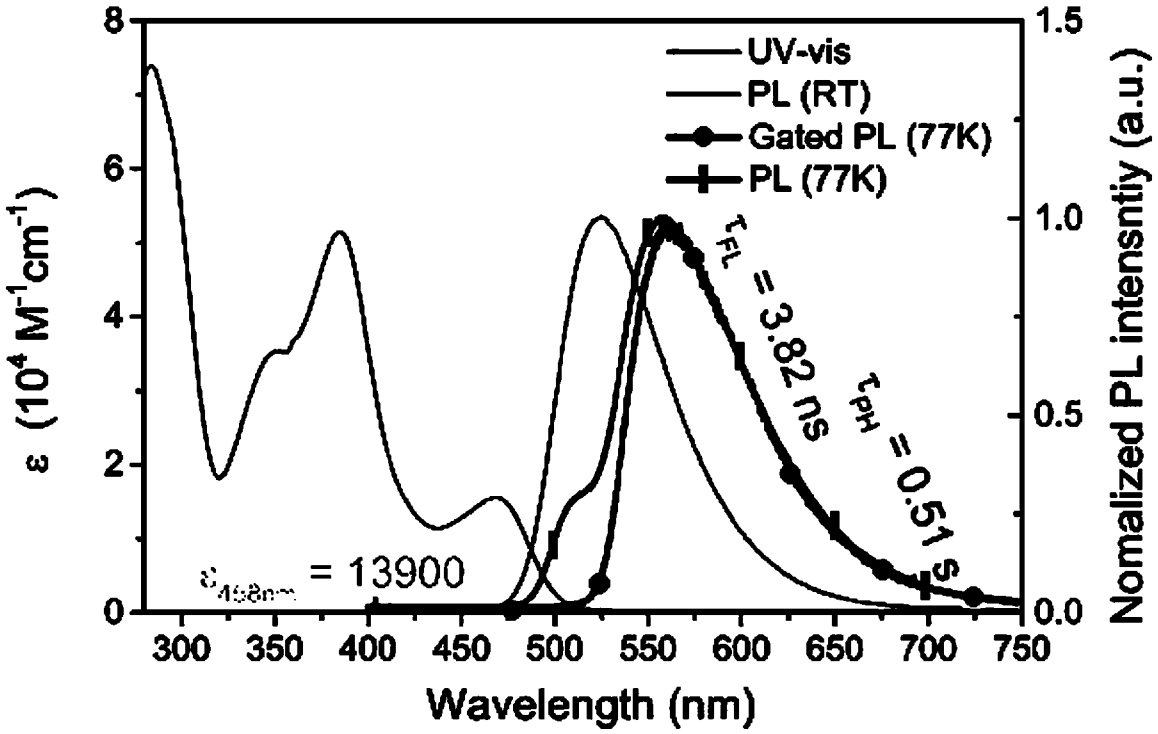
[Fig. 6]



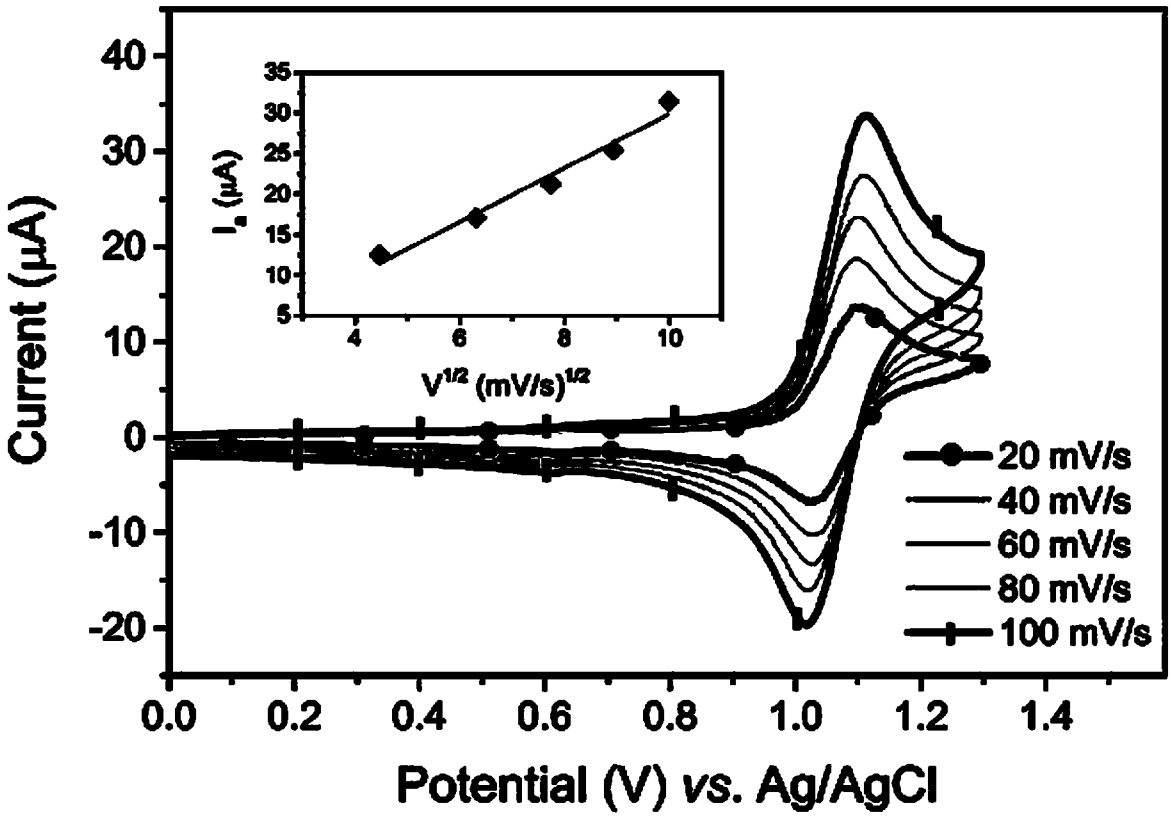
[Fig. 7]


LUMO
HOMO
CN
NC
N
4DP-IPN (2c)
E_{ox}^{*} ($2c^{\cdot+}/2c^{*}$) ~ −1.41 V (*vs* SCE)
E_{ox}^{o} ($2c^{\cdot+}/2c$) ~ +1.01 V (*vs* SCE)

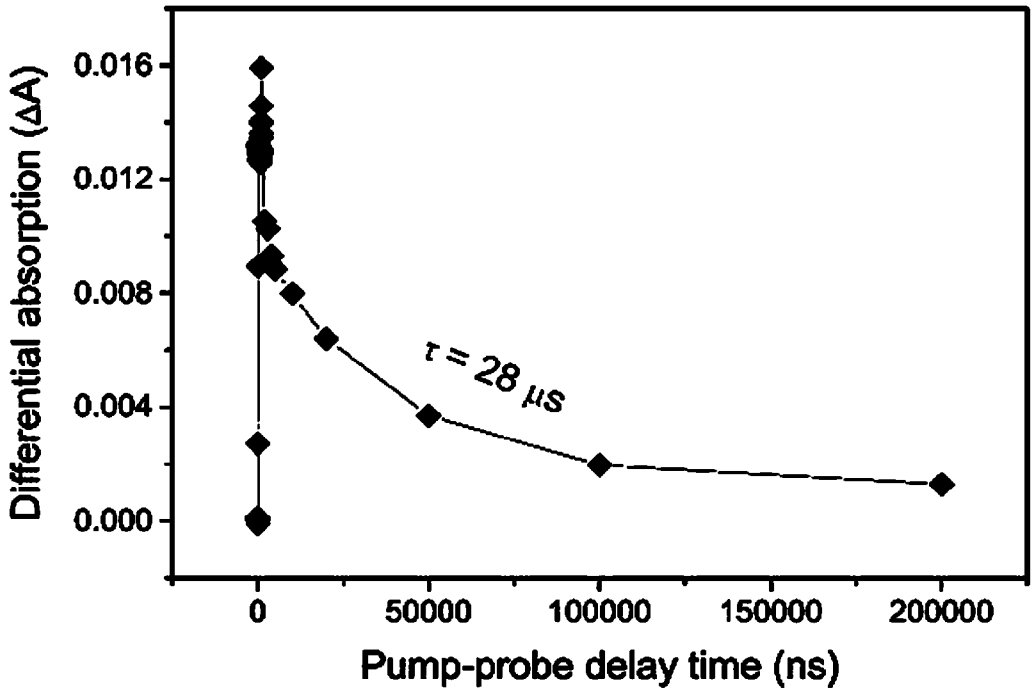
[Fig. 8]


UV-vis
PL (RT)
Gated PL (77K)
PL (77K)
τ_{FL} = 3.82 ns
τ_{PH} = 0.51 s
ε_{458nm} = 13900
ε (10⁴ M⁻¹cm⁻¹)
Nomalized PL intensntiy (a.u.)
Wavelength (nm)

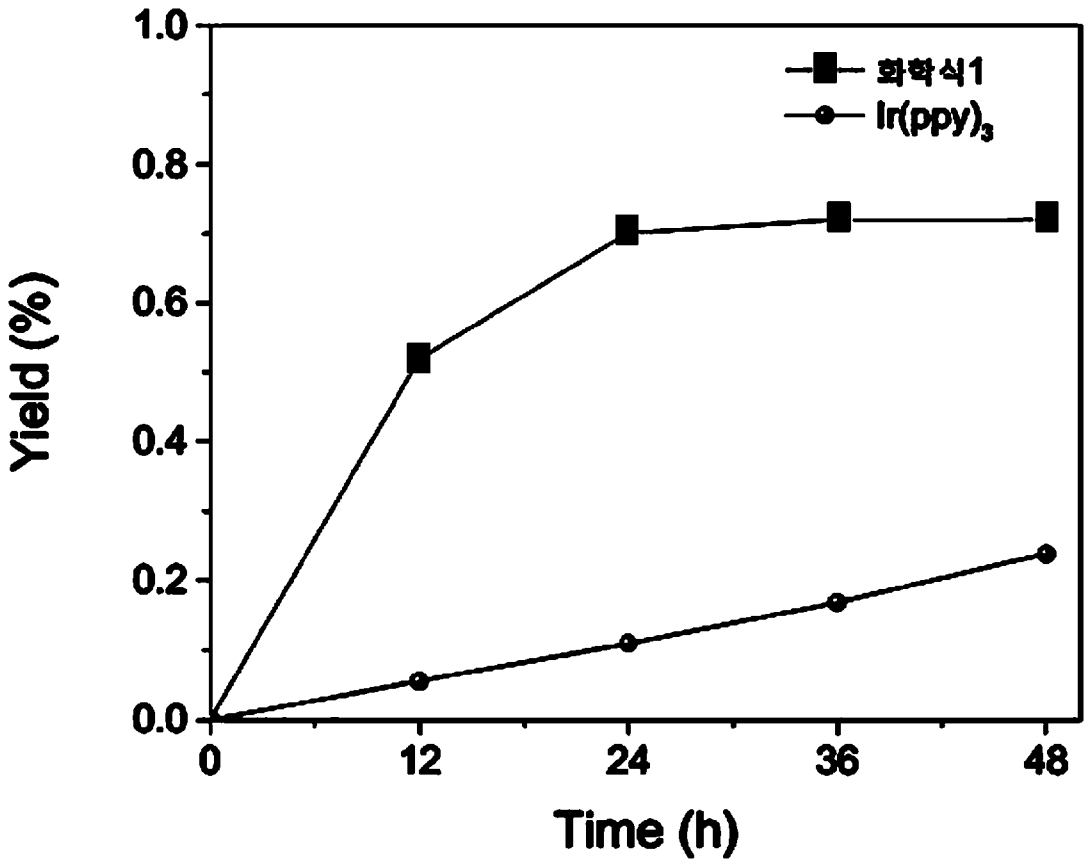
[Fig. 9]


I_a (μA)
$V^{1/2}$ (mV/s)$^{1/2}$
20 mV/s
40 mV/s
60 mV/s
80 mV/s
100 mV/s
Current (μA)
Potential (V) vs. Ag/AgCl

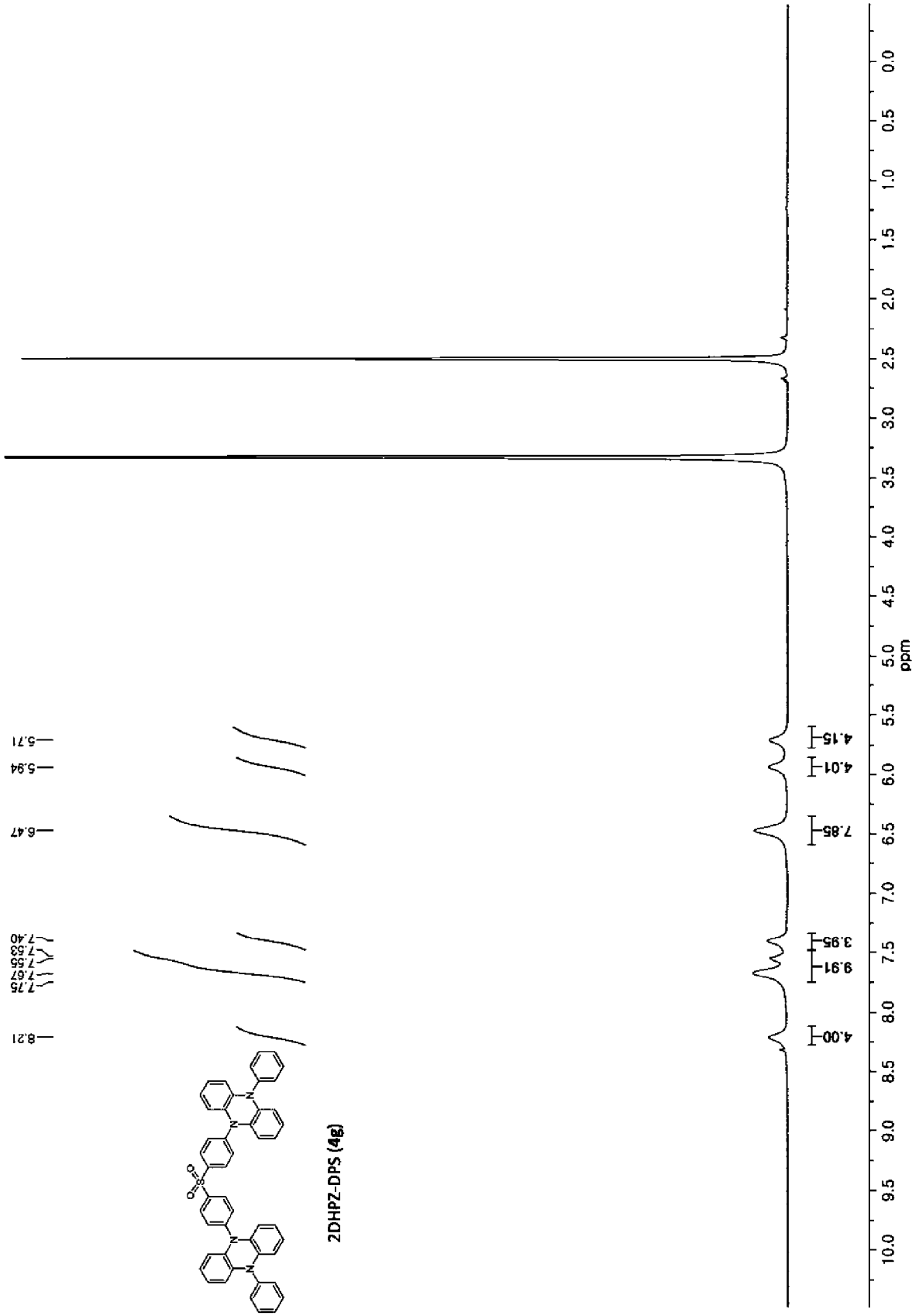
[Fig. 10]


Differential absorption (ΔA)
0.016
0.012
0.008
0.004
0.000
τ = 28 μs
0
50000
100000
150000
200000
Pump-probe delay time (ns)

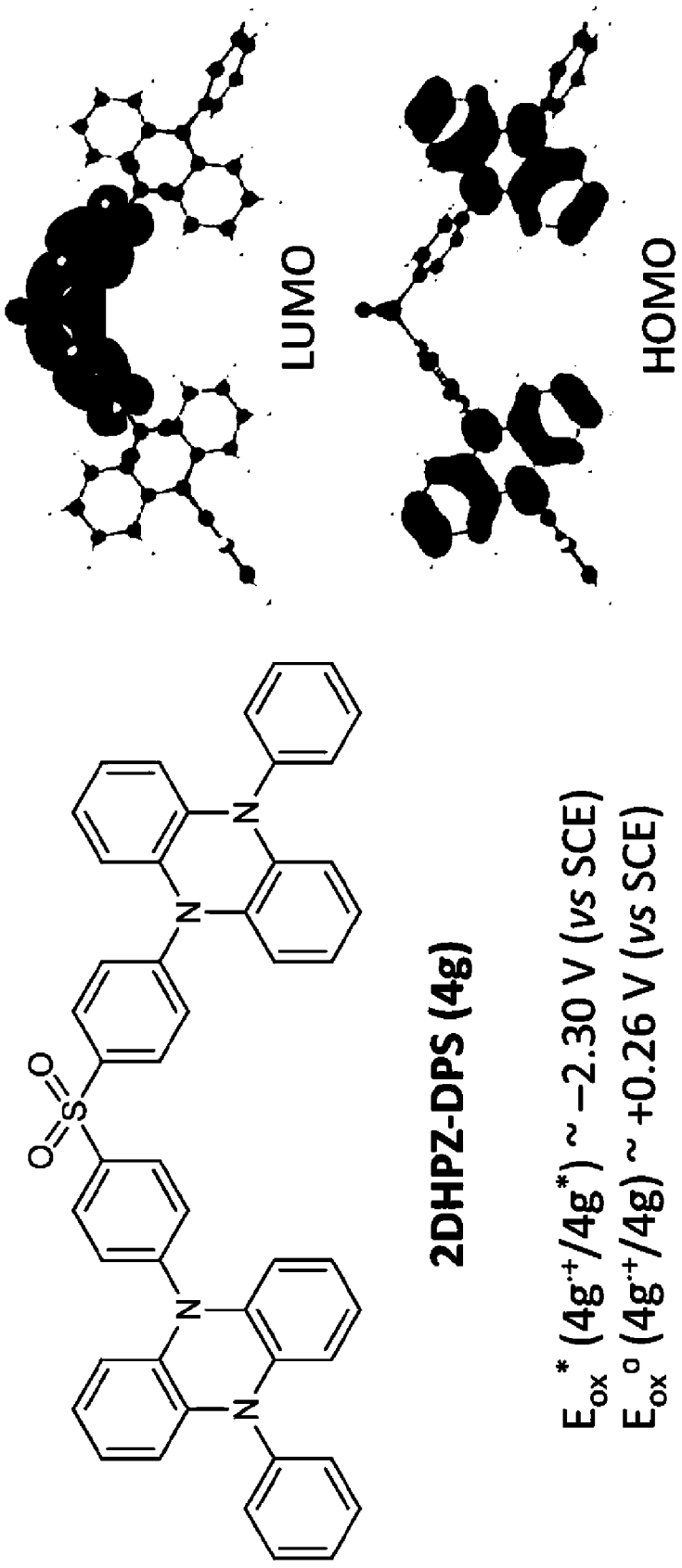
[Fig. 11]


Yield (%)
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
화학식1
Ir(ppy)3
0
12
24
36
48
Time (h)

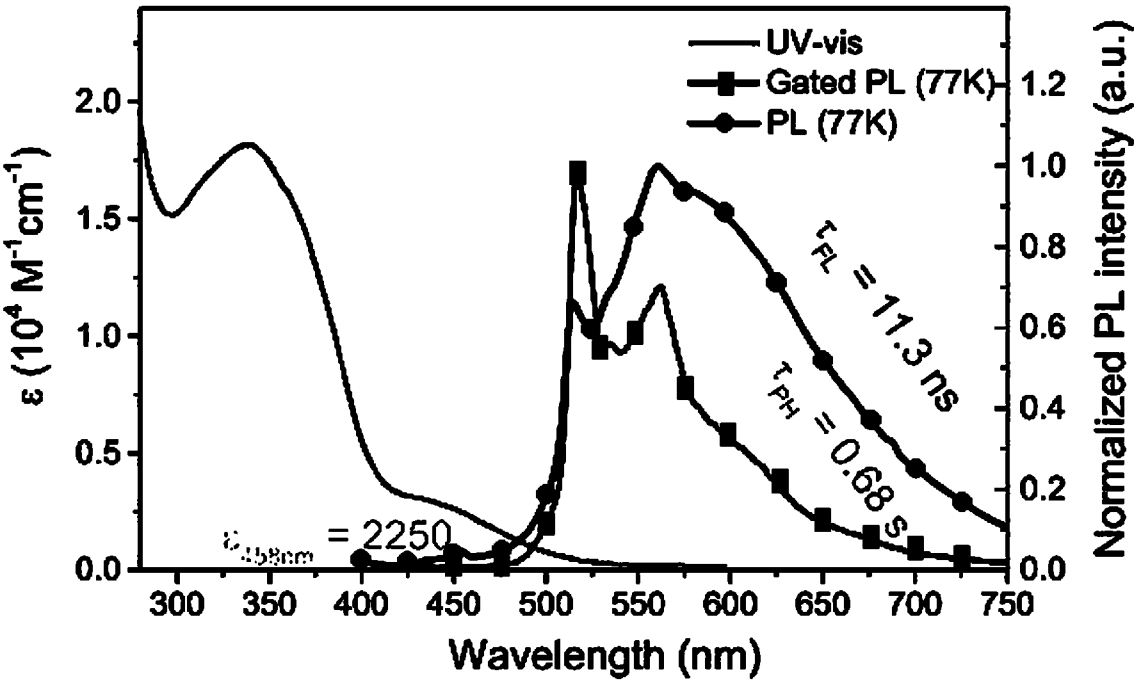
[Fig. 12]


2DHPZ-DPS (4g)
8.21
7.75
7.67
7.66
7.58
7.40
6.47
5.94
5.71
4.00
3.95
9.91
7.85
4.01
4.15
ppm

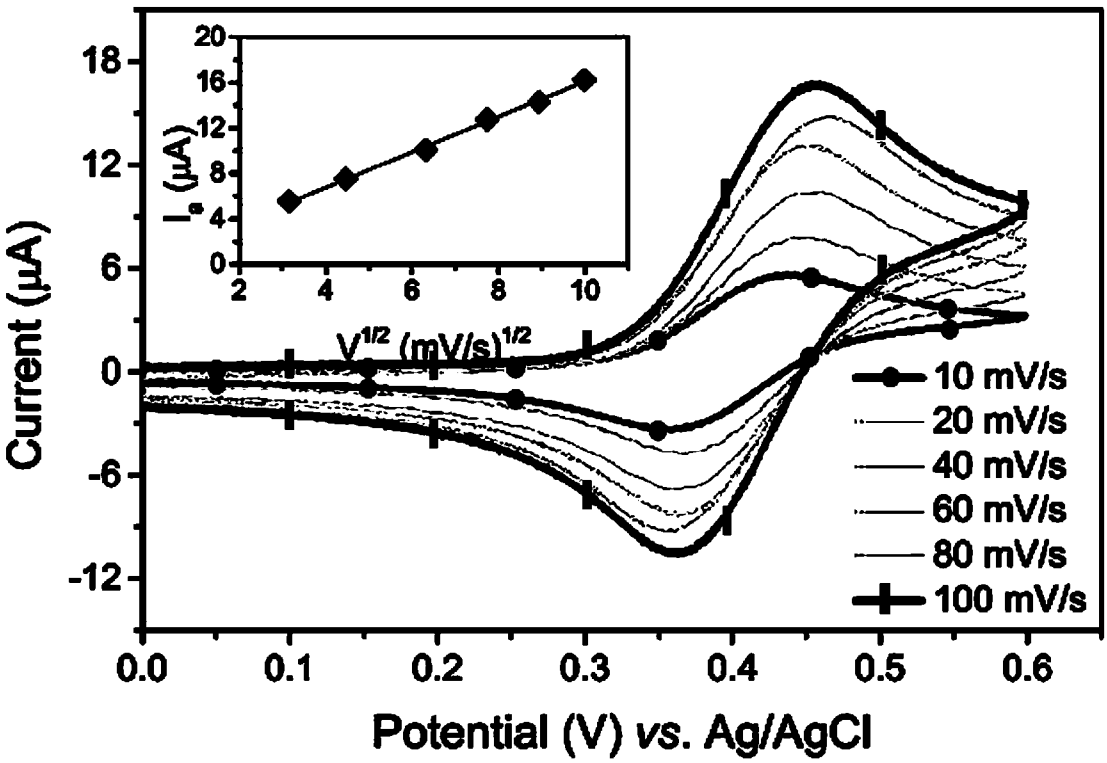
[Fig. 13]


LUMO
HOMO
2DHPZ-DPS (4g)
E_{ox}^{*} ($4g^{\cdot+}/4g^{*}$) ~ −2.30 V (*vs* SCE)
E_{ox}^{o} ($4g^{\cdot+}/4g$) ~ +0.26 V (*vs* SCE)

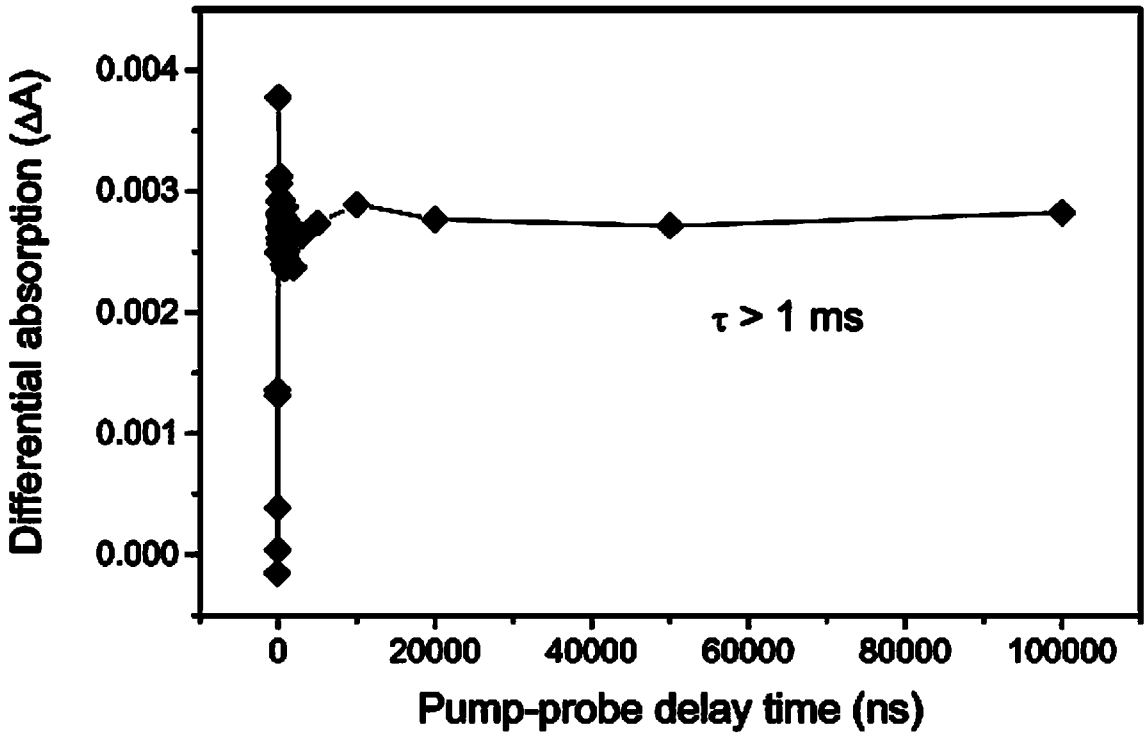
[Fig. 14]


UV-vis
Gated PL (77K)
PL (77K)
τ_{FL} = 11.3 ns
τ_{PH} = 0.68 s
ε_{358nm} = 2250
ε (10^4 $M^{-1}cm^{-1}$)
Normalized PL intensity (a.u.)
Wavelength (nm)

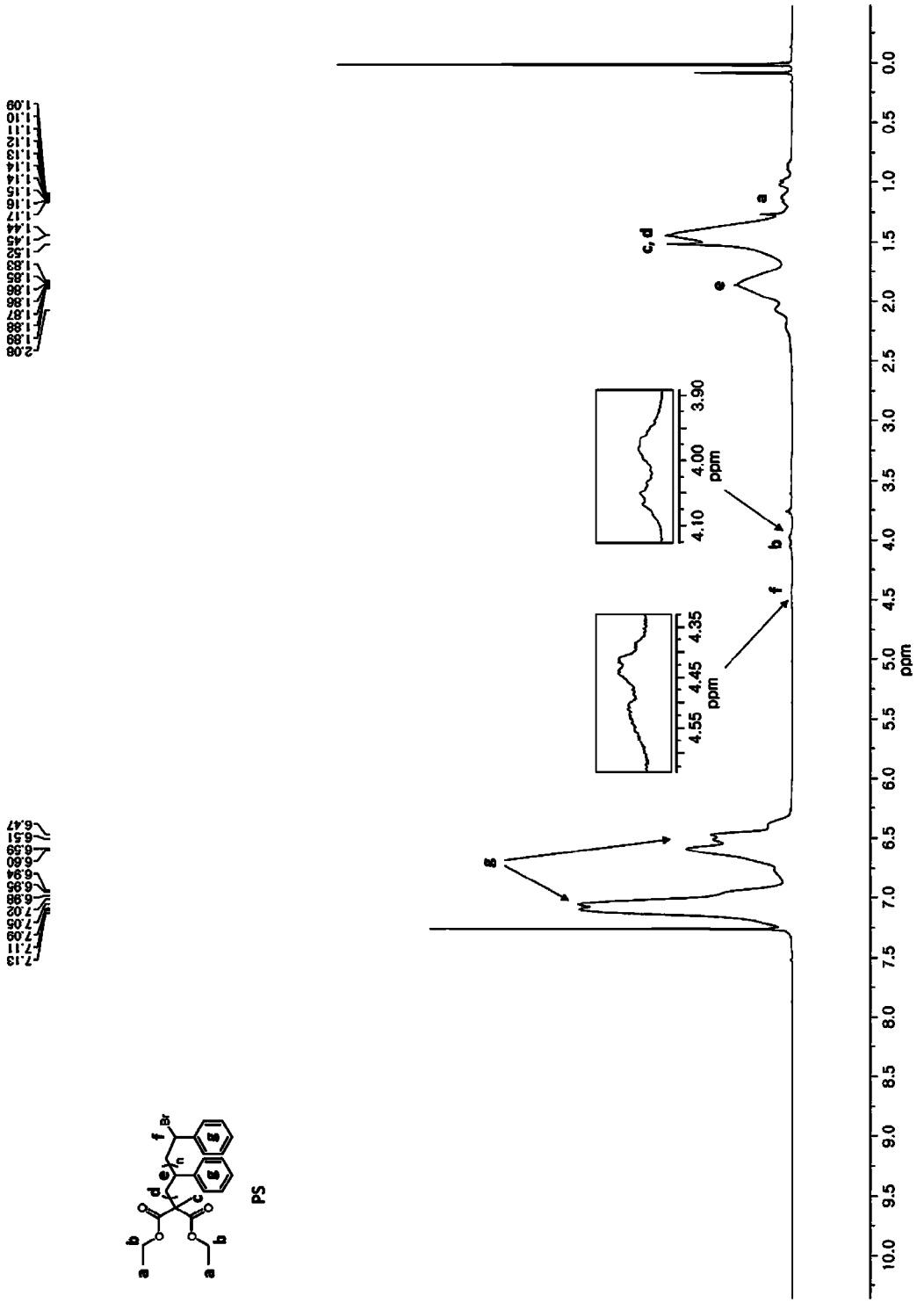
[Fig. 15]


I_a (μA)
$V^{1/2}$ $(mV/s)^{1/2}$
10 mV/s
20 mV/s
40 mV/s
60 mV/s
80 mV/s
100 mV/s
Current (μA)
Potential (V) vs. Ag/AgCl

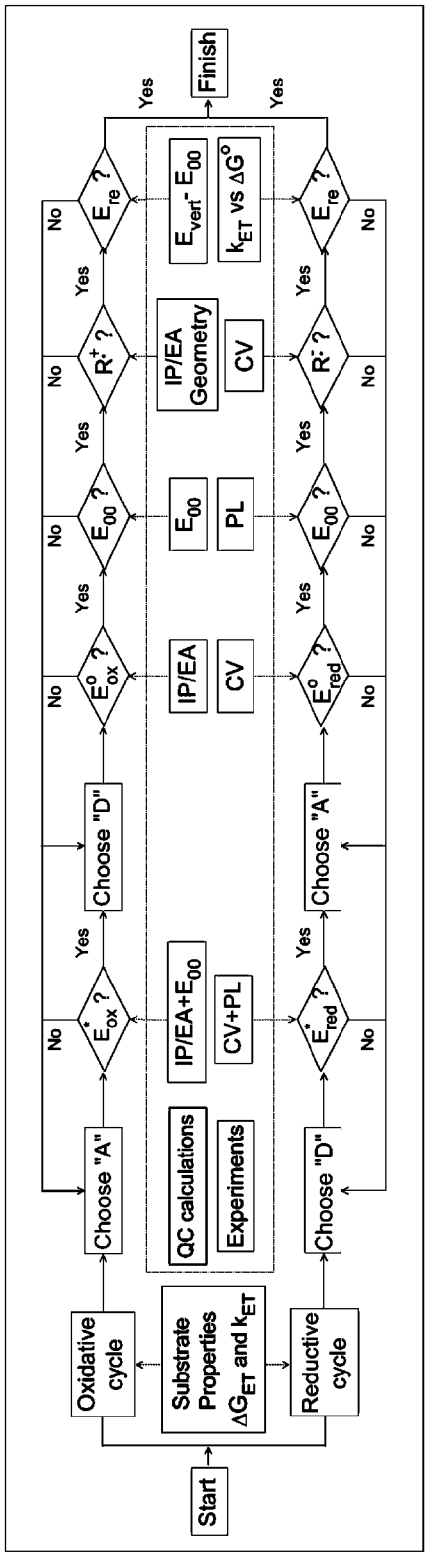
[Fig. 16]


Differential absorption (ΔA)
0.004
0.003
0.002
0.001
0.000
τ > 1 ms
0
20000
40000
60000
80000
100000
Pump-probe delay time (ns)

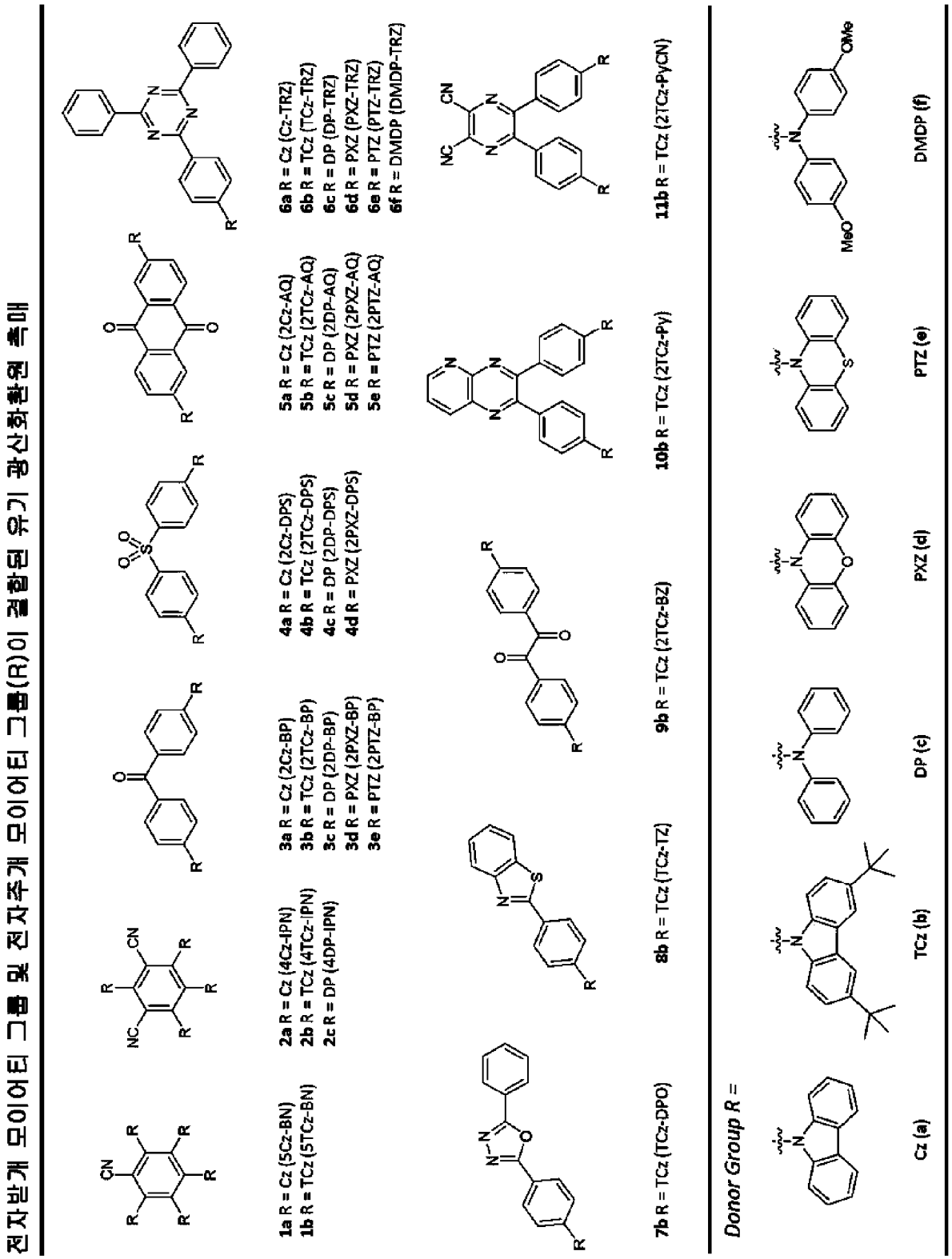
[Fig. 17]



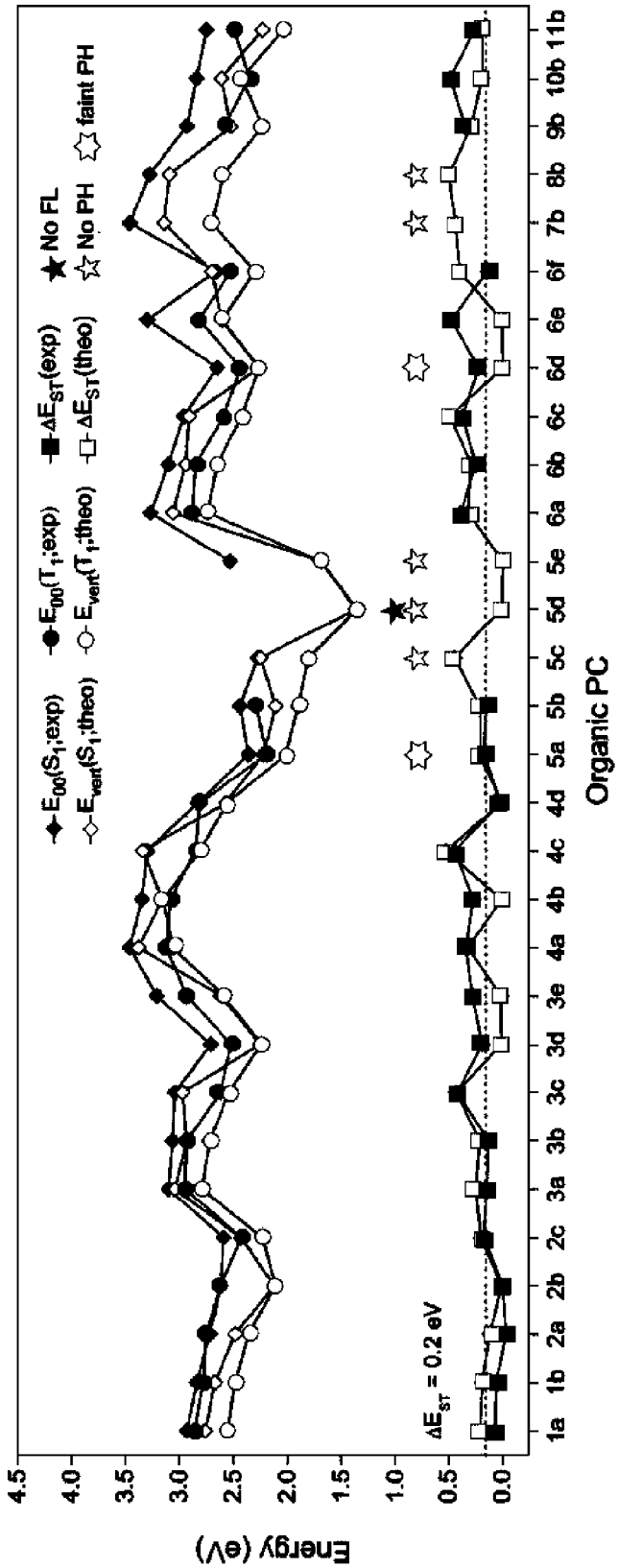
[Fig. 18]


Start
Substrate Properties
ΔG_{ET} and k_{ET}
Oxidative cycle
Reductive cycle
Choose "A"
Choose "D"
E^*_{ox} ?
E^*_{red} ?
QC calculations
Experiments
IP/EA+E_{00}
CV+PL
Choose "D"
Choose "A"
E^o_{ox} ?
E^o_{red} ?
IP/EA
CV
E_{00} ?
E_{00}
PL
R^+ ?
R^- ?
IP/EA Geometry
CV
E_{re} ?
E_{vert}- E_{00}
k_{ET} vs ΔG^o
Finish
Yes
No

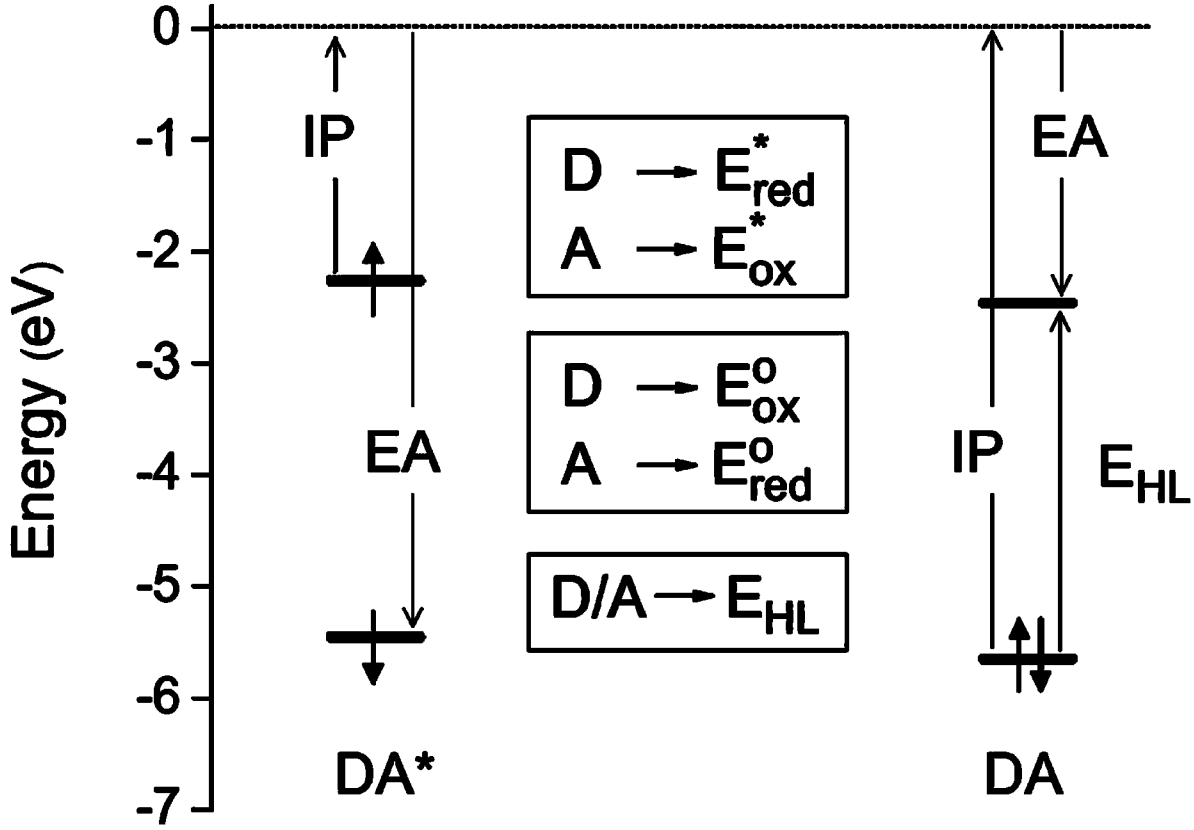
[Fig. 19]


전자받개 모이어티 그룹 및 전자주개 모이어티 그룹(R)이 결합된 유기 광산화환원 촉매
1a R = Cz (5Cz-BN)
1b R = TCz (5TCz-BN)
2a R = Cz (4Cz-IPN)
2b R = TCz (4TCz-IPN)
2c R = DP (4DP-IPN)
3a R = Cz (2Cz-BP)
3b R = TCz (2TCz-BP)
3c R = DP (2DP-BP)
3d R = PXZ (2PXZ-BP)
3e R = PTZ (2PTZ-BP)
4a R = Cz (2Cz-DPS)
4b R = TCz (2TCz-DPS)
4c R = DP (2DP-DPS)
4d R = PXZ (2PXZ-DPS)
5a R = Cz (2Cz-AQ)
5b R = TCz (2TCz-AQ)
5c R = DP (2DP-AQ)
5d R = PXZ (2PXZ-AQ)
5e R = PTZ (2PTZ-AQ)
6a R = Cz (Cz-TRZ)
6b R = TCz (TCz-TRZ)
6c R = DP (DP-TRZ)
6d R = PXZ (PXZ-TRZ)
6e R = PTZ (PTZ-TRZ)
6f R = DMDP (DMDP-TRZ)
7b R = TCz (TCz-DPO)
8b R = TCz (TCz-TZ)
9b R = TCz (2TCz-BZ)
10b R = TCz (2TCz-Py)
11b R = TCz (2TCz-PyCN)
Donor Group R =
Cz (a)
TCz (b)
DP (c)
PXZ (d)
PTZ (e)
DMDP (f)
OMe
MeO

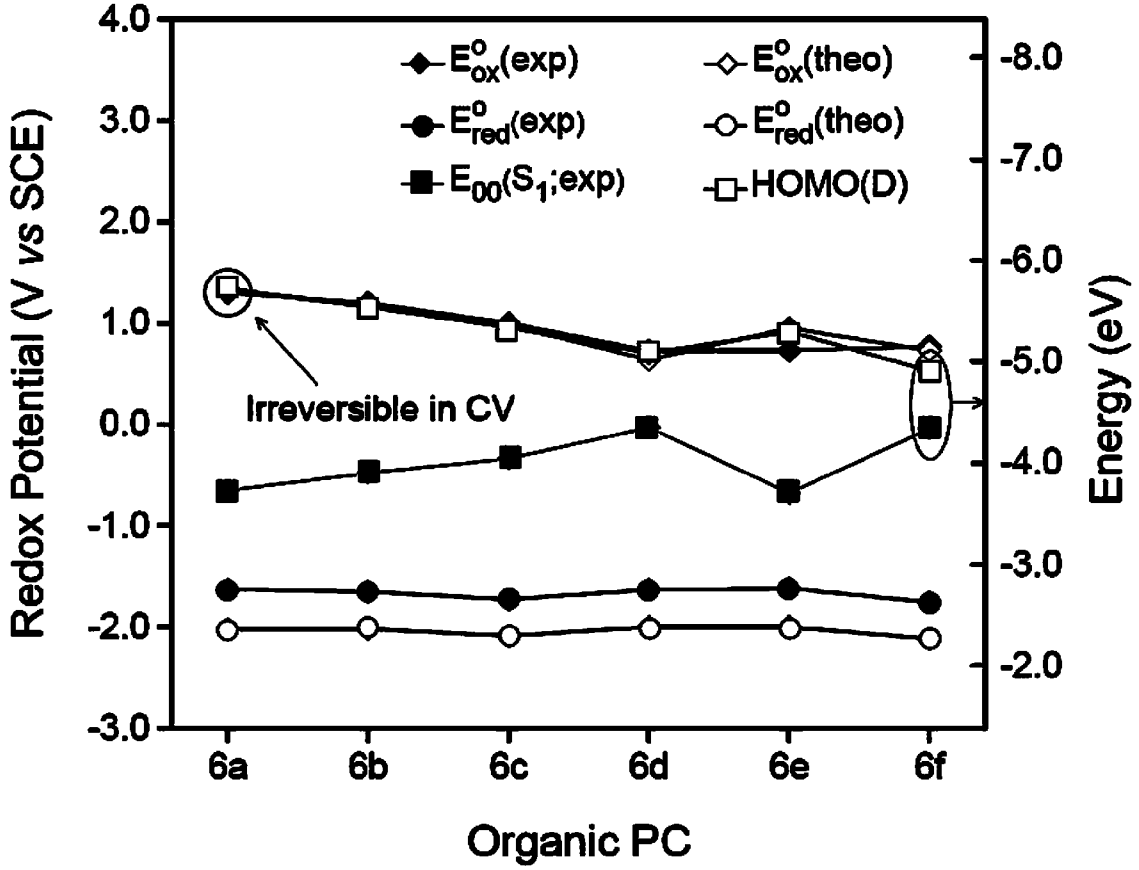
[Fig. 20]


Energy (eV)
Organic PC
$E_{00}(S_1;exp)$
$E_{vert}(S_1;theo)$
$E_{00}(T_1;exp)$
$E_{vert}(T_1;theo)$
$\Delta E_{ST}(exp)$
$\Delta E_{ST}(theo)$
No FL
No PH
faint PH
ΔE_{ST} = 0.2 eV

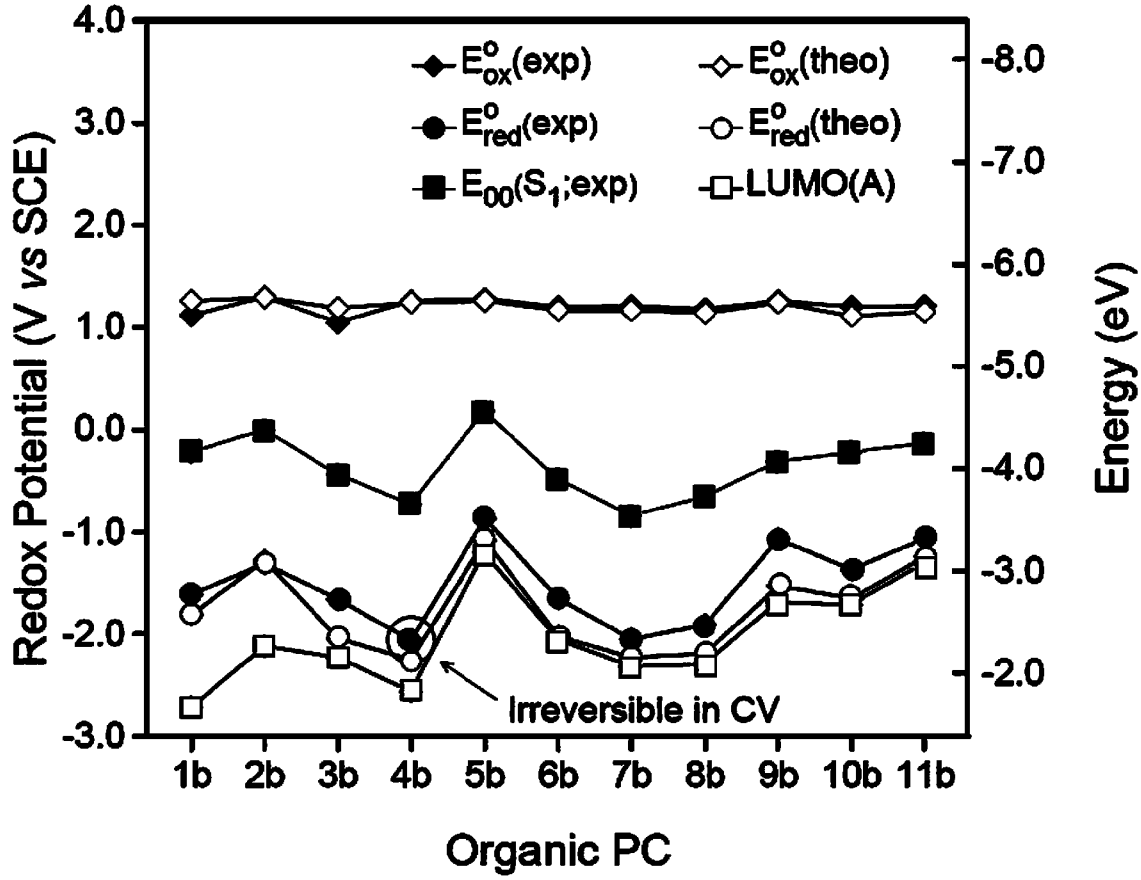
[Fig. 21]


0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
-7
Energy (eV)
IP
EA
DA*
D → E*red
A → E*ox
D → Eo ox
A → Eo red
D/A → EHL
EA
IP
EHL
DA

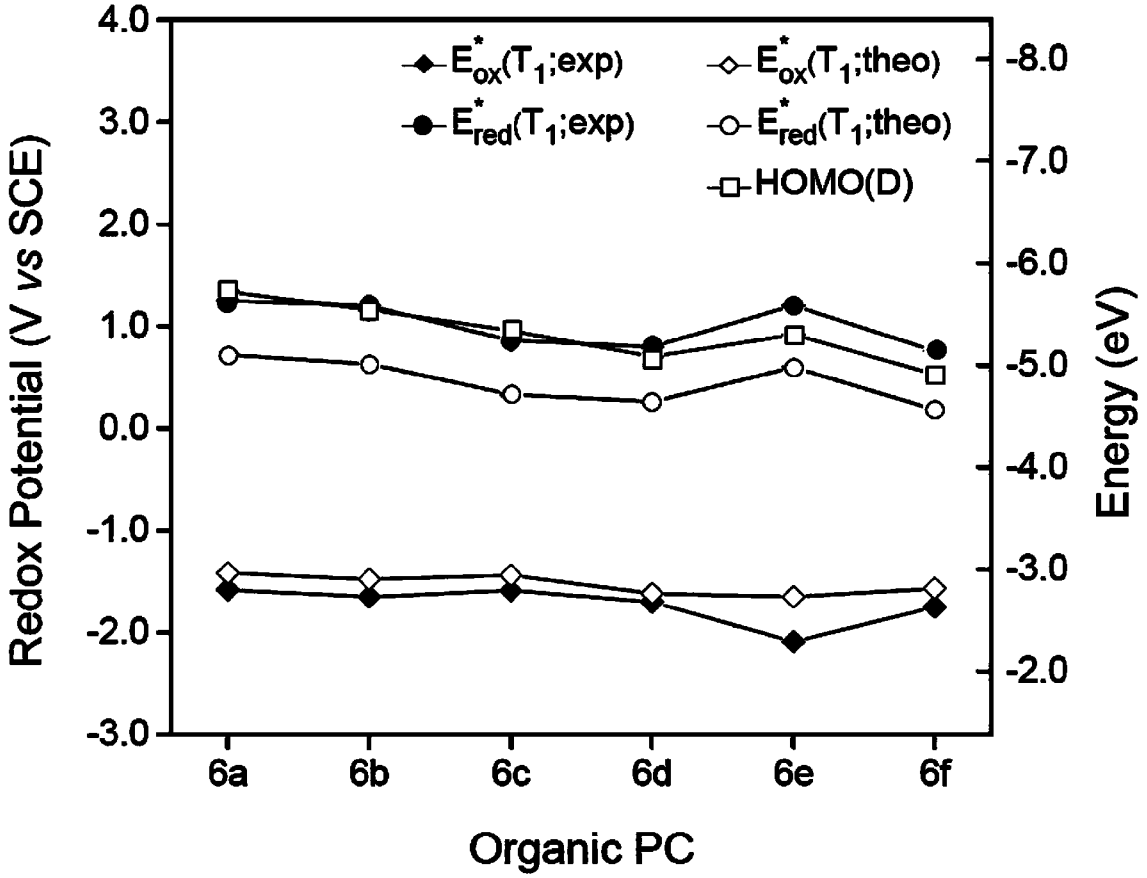
[Fig. 22]


E^o_{ox}(exp)
E^o_{ox}(theo)
E^o_{red}(exp)
E^o_{red}(theo)
$E_{00}(S_1;exp)$
HOMO(D)
Irreversible in CV
Redox Potential (V vs SCE)
Energy (eV)
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-8.0
-7.0
-6.0
-5.0
-4.0
-3.0
-2.0
6a
6b
6c
6d
6e
6f
Organic PC

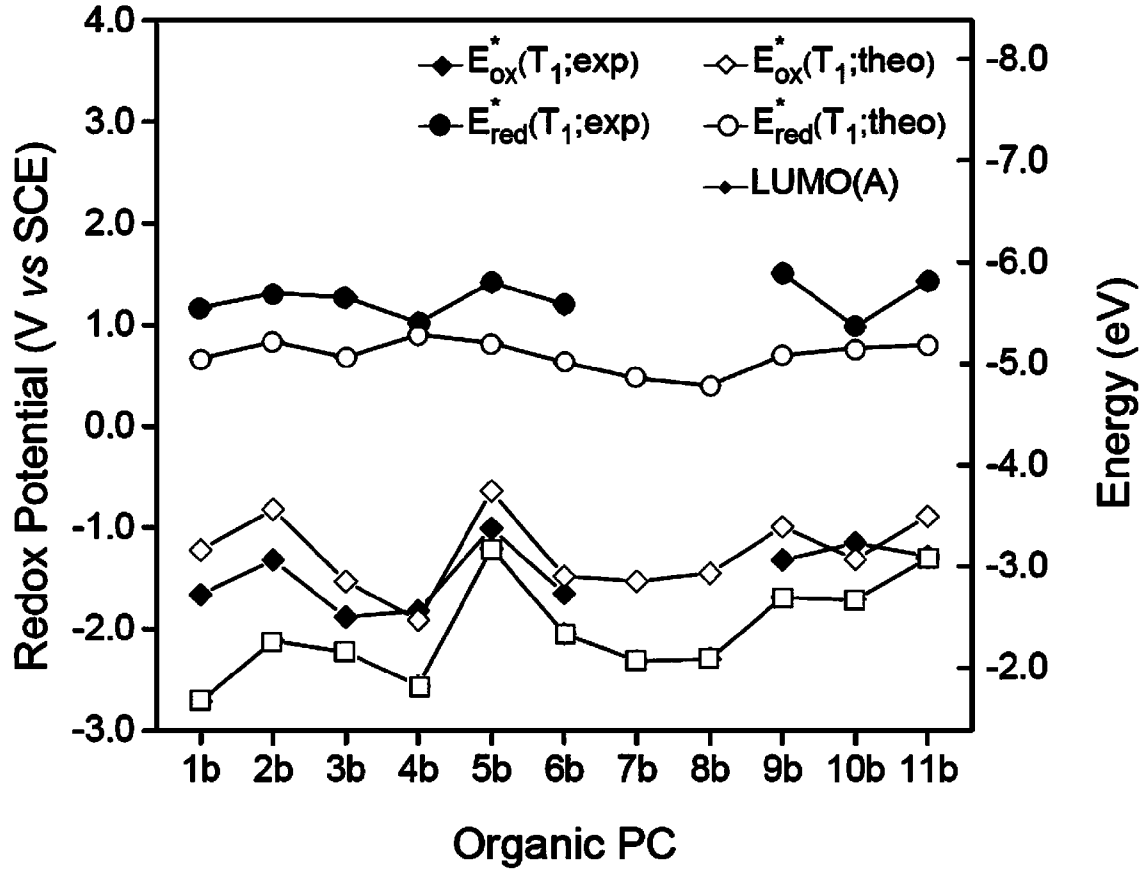
[Fig. 23]


E^o_{ox}(exp)
E^o_{ox}(theo)
E^o_{red}(exp)
E^o_{red}(theo)
$E_{00}(S_1;exp)$
LUMO(A)
Irreversible in CV
Redox Potential (V vs SCE)
Energy (eV)
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-8.0
-7.0
-6.0
-5.0
-4.0
-3.0
-2.0
1b
2b
3b
4b
5b
6b
7b
8b
9b
10b
11b
Organic PC

[Fig. 24]


$E^*_{ox}(T_1;exp)$
$E^*_{ox}(T_1;theo)$
$E^*_{red}(T_1;exp)$
$E^*_{red}(T_1;theo)$
HOMO(D)
Redox Potential (V vs SCE)
Energy (eV)
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-8.0
-7.0
-6.0
-5.0
-4.0
-3.0
-2.0
6a
6b
6c
6d
6e
6f
Organic PC

[Fig. 25]


$E^*_{ox}(T_1;exp)$
$E^*_{ox}(T_1;theo)$
$E^*_{red}(T_1;exp)$
$E^*_{red}(T_1;theo)$
LUMO(A)
Redox Potential (V vs SCE)
Energy (eV)
4.0
3.0
2.0
1.0
0.0
-1.0
-2.0
-3.0
-8.0
-7.0
-6.0
-5.0
-4.0
-3.0
-2.0
1b
2b
3b
4b
5b
6b
7b
8b
9b
10b
11b
Organic PC

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/011110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 31/02(2006.01)i, C08F 12/08(2006.01)i, C08F 4/32(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 35/00; B01J 31/02; C07C 211/54; C08F 2/50; C09K 11/06; C08F 12/08; C08F 4/32; C08F 20/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN Express(Registry, Caplus) & Keywords: electron donor, electron acceptor, organic photocatalyst, organocatalyzed atom transfer radical polymerization, organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer, oxidative quenching cycle, reductive quenching cycle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LUO, J. et al. Donor-acceptor fluorophores for visible-light-promoted organic synthesis: photoredox/Ni dual catalytic C(sp3)-C(sp2) cross-coupling. ACS catal. 2016, vol. 6, no. 2, pages 873-877 See abstract; figure 1; formula 1; table 1; S1.5 Synthesis of donor-acceptor fluorophores section(Supporting information).	1,7-9
Y		2-6
X	LU, J. et al. Donor-acceptor fluorophores for energy transfer mediated photocatalysis. J. Am. Chem. Soc. 2018(Electronic publication date: 02 October 2018), vol. 140, no. 42, pages 13719-13725 See abstract; formula 2.	1
Y		2-6
X	CHEN, H. et al. A photocatalytic decarboxylative/defluorinative [4+3] annulation of o-hydroxyphenylacetic acids and trifluoromethyl alkenes: synthesis of fluorinated dihydrobenzoxepines. Org. Chem. Front. 29 September 2018, vol. 5, no. 22, pages 3240-3244 See abstract; table 1.	1
Y		2-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 DECEMBER 2019 (27.12.2019)	**27 DECEMBER 2019 (27.12.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/011110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	THERIOT, J. C. et al. N,N-Diaryl dihydrophenazines as photoredox catalysts for PET-RAFT and sequential PET-RAFT/O-ATRP. ACS Macro Lett. 23 May 2018, vol. 7, no. 6, pages 662-666 See figure 3.	2-4
Y	US 2018-0237550 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF COLORADO, A BODY CORPORATE et al.) 23 August 2018 See claims 1, 4, 6, 12.	5,6
A	KOYAMA, D. et al. Ultrafast observation of a photoredox reaction mechanism: photoinitiation in organocatalyzed atom-transfer radical polymerization. J. Am. Chem. Soc. 04 January 2018, vol. 140, no. 4, pages 1285-1293 See abstract; INTRODUCTION section; formula 1.	10-15
A	KR 10-2017-0044821 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 26 April 2017 See claims 1, 3.	10-15
A	THERIOT, J. C. et al. Organocatalyzed atom transfer radical polymerization: perspectives on catalyst design and performance. Macromol. Rapid Commun. 2017, vol. 38, no. 13, pages 1700040(1)-1700040(12) See abstract; 3.5. Carbazoles section; page 1700040(7), left column, lines 10-54.	16-21
PX	SINGH, V. K. et al. Highly efficient organic photocatalysts discovered via a computer-aided-design strategy for visible-light-driven atom transfer radical polymerization. Nature catalysis. 2018(Electronic publication date on 11 October 2018), vol. 1, no. 10, pages 794-804 See pages 795-802. *The above document is a document declaring exceptions to lack of novelty in the present PCT application.	1-21
PX	SONG, Y. et al. Organic photocatalyst for ppm-level visible-light-driven reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization with excellent oxygen tolerance. Macromolecules. 2019(Electronic publication date on 17 July 2019), vol. 52, no. 15, pages 5538-5545 See RESULTS AND DISCUSSION section; figures 1-5.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/011110

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-9 pertain to an organic photocatalyst represented by chemical formula 1, and a preparation method thereof,
Claims 10-15 pertain to an organic photocatalyst represented by chemical formula 5, and a preparation method thereof, and claims 16-21 pertain to a method for designing an organic photocatalyst applied to oxidative photoreaction and reductive photoreaction.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/011110

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2018-0237550 A1	23/08/2018	WO 2017-070560 A1	27/04/2017
KR 10-2017-0044821 A	26/04/2017	KR 10-1820208 B1	18/01/2018

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/011110

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01J 35/00(2006.01)i, B01J 31/02(2006.01)i, C08F 12/08(2006.01)i, C08F 4/32(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01J 35/00; B01J 31/02; C07C 211/54; C08F 2/50; C09K 11/06; C08F 12/08; C08F 4/32; C08F 20/18

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN Express(Registry, Caplus) & 키워드: 전자 주개(electron donor), 전자 받개(electron acceptor), 유기 광촉매(organic photocatalyst), 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization), 유기촉매 라프트 중합(organocatalyzed reversible addition-fragmentation chain transfer), 산화적 광반응(oxidative quenching cycle), 환원적 광반응(reductive quenching cycle)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	LUO, J. 등, "Donor-acceptor fluorophores for visible-light-promoted organic synthesis: photoredox/Ni dual catalytic C(sp3)-C(sp2) cross-coupling", ACS catal., 2016, 제6권, 제2호, 페이지 873-877 초록; 도면 1; 도식 1; 표 1; S1.5 Synthesis of donor-acceptor fluorophores 섹션(Supporting information)	1,7-9
Y		2-6
X	LU, J. 등, "Donor-acceptor fluorophores for energy transfer mediated photocatalysis", J. Am. Chem. Soc., 2018(전자공개일자: 2018.10.02), 제140권, 제42호, 페이지 13719-13725 초록; 도식 2	1
Y		2-6
X	CHEN, H. 등, "A photocatalytic decarboxylative/defluorinative [4+3] annulation of o-hydroxyphenylacetic acids and trifluoromethyl alkenes: synthesis of fluorinated dihydrobenzoxepines", Org. Chem. Front., 2018.09.29, 제5권, 제22호, 페이지 3240-3244 초록; 표 1	1
Y		2-6

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2019년 12월 27일 (27.12.2019)	2019년 12월 27일 (27.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/011110

C (계속). 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	THERIOT, J. C. 등, "N,N-Diaryl dihydrophenazines as photoredox catalysts for PET-RAFT and sequential PET-RAFT/O-ATRP", ACS Macro Lett., 2018.05.23, 제7권, 제6호, 페이지 662-666 도면 3	2-4
Y	US 2018-0237550 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF COLORADO, A BODY CORPORATE 등) 2018.08.23 청구항 1, 4, 6, 12	5,6
A	KOYAMA, D. 등, "Ultrafast observation of a photoredox reaction mechanism: photoinitiation in organocatalyzed atom-transfer radical polymerization", J. Am. Chem. Soc., 2018.01.04, 제140권, 제4호, 페이지 1285-1293 초록; INTRODUCTION 섹션; 도식 1	10-15
A	KR 10-2017-0044821 A (성균관대학교산학협력단) 2017.04.26 청구항 1, 3	10-15
A	THERIOT, J. C. 등, "Organocatalyzed atom transfer radical polymerization: perspectives on catalyst design and performance", Macromol. Rapid Commun., 2017, 제38권, 제13호, 페이지 1700040(1)-1700040(12) 초록; 3.5. Carbazoles 섹션; 페이지 1700040(7), 좌컬럼, 라인 10-54	16-21
PX	SINGH, V. K. 등, "Highly efficient organic photocatalysts discovered via a computer-aided-design strategy for visible-light-driven atom transfer radical polymerization", Nature catalysis, 2018(전자공개일자: 2018.10.11), 제1권, 제10호, 페이지 794-804 페이지 795-802 *이 PCT 출원의 공지예외 주장된 내용임.	1-21
PX	SONG, Y. 등, "Organic photocatalyst for ppm-level visible-light-driven reversible addition-fragmentation chain-transfer (RAFT) polymerization with excellent oxygen tolerance", Macromolecules, 2019(전자공개일자: 2019.07.17) ,제52권, 제15호, 페이지 5538-5545 RESULTS AND DISCUSSION 섹션; 도면 1-5	1-21

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/011110

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,

2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,

3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

청구항 1-9는 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 광촉매, 및 이의 제조방법에 관한 것이고,
청구항 10-15는 화학식 5로 표시되는 것을 특징으로 하는 유기 광촉매, 및 이의 제조방법에 관한 것이며, 청구항 16-21은 산화적 광반응 및 환원적 광반응에 적용되는 유기 광촉매의 설계방법에 관한 것이다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.

2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.

3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.

4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.

☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.

☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/011110

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2018-0237550 A1	2018/08/23	WO 2017-070560 A1	2017/04/27
KR 10-2017-0044821 A	2017/04/26	KR 10-1820208 B1	2018/01/18