

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2020-0053791
(43) 공개일자 2020년05월19일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 35/00 (2006.01) *B01J 31/02* (2006.01)
C08F 12/08 (2006.01) *C08F 4/32* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B01J 35/004 (2013.01)
B01J 31/0222 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0137109
 (22) 출원일자 2018년11월09일
 심사청구일자 2018년11월09일

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

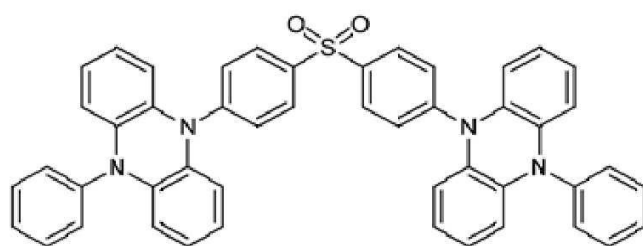
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 유기 광촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 유기 광산화환원 촉매(organic photoredox catalysts; OPC) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가시광에 의해 반응이 일어나는 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization; O-ATRP)에 적용되는 원자 이동 라디칼 중합을 위한 유기 광산화환원 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상기 촉매는 종래의 유기 광산화환원 촉매로 달성할 수 없었던 높은 수율로 고분자를 중합할 수 있으며, 촉매 적재량이 작아 부가적인 정제공정을 최소화 할 수 있어 원자 이동 라디칼 중합 반응에 효과적으로 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

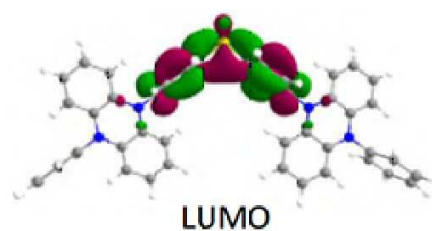
대표도 - 도3



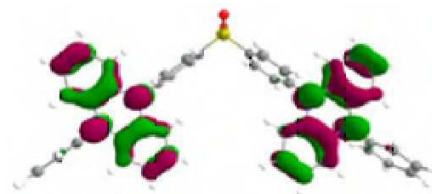
2DHPZ-DPS (4g)

$$E_{\text{ox}}^* (4g^+/4g^*) \sim -2.30 \text{ V (vs SCE)}$$

$$E_{\text{ox}}^0 (4g^+/4g) \sim +0.26 \text{ V (vs SCE)}$$



LUMO



HOMO

(52) CPC특허분류

B01J 31/0244 (2013.01)

C08F 12/08 (2013.01)

C08F 4/32 (2013.01)

B01J 2231/14 (2013.01)

(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

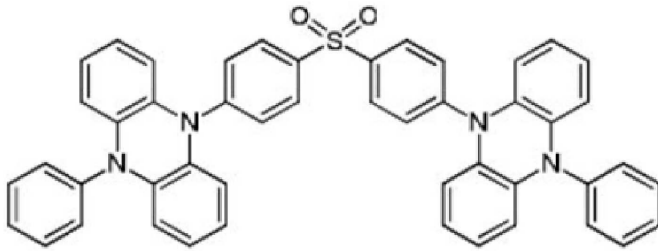
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매.

[화학식 1]



청구항 2

제 1 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 3

제 1 항에 있어서,

상기 비아크릴계 단량체는 스티렌(styrene)인 것을 특징으로 하는 유기 광촉매.

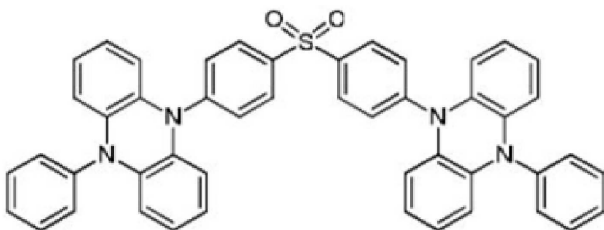
청구항 4

(a) 염기, 하기 화학식 2의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계;

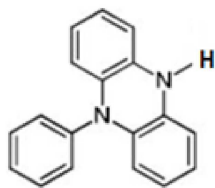
(b) 상기 (a) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 하기 화학식 3의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

(c) 상기 (b) 단계의 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매의 제조방법;

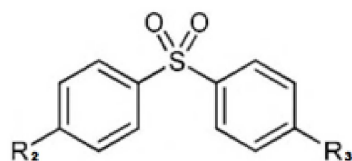
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R_2 내지 R_3 는 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

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

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 광촉매(organic photoredox catalysts; OPC) 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 가시광에 의해 반응이 일어나는 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed atom transfer radical polymerization; O-ATRP)에 적용되는 유기 광촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 것으로, 무기촉매 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 아크릴 단량체 범위가 소량으로 제한되며, 중합을 제어하기 위해서는 촉매의 적재량(일반적으로 100-1000ppm)이 높아야 한다는 문제점이 있다. 촉매 적재량 높을 경우 중합 후 촉매 제거 및 재활용과 같은 부가적인 정제 공정을 필요로 하기 때문에, O-ATRP에 대한 촉매의 양을 1ppm 이하로 감소시키는 것이 응용분야에서 O-ATRP로 중합된 화합물을 직접 사용할 수 있는지를 여부를 결정하게 된다.

[0004] 따라서, 촉매 적재량이 적은 고효율의 새로운 유기 광촉매(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, 어떤 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 브로모아니솔(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 수명이 오히려 짧은 문제가 있다.

[0006] Matyjaszewski et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 2016, 2411)은 여러 가지 촉매를 사용하여 가장 낮은 단일항 여기상태(S_1)의 환원력이 높은(-1.92V) 새로운 촉매를 도입하여 폴리메틸메타크릴레이트(Polymethylmethacrylate; PMMA)를 합성하는 방법을 개시하고 있다. 상기 문헌은 밀도범함수이론(Density Functional Theory; DFT) 계산의 도움으로 ATRP의 메커니즘을 명시적으로 밝히고 있고 금속을 사용하지 않는 ATRP와 관련된 경로에 대한 이해를 제공하였으나, 이는 아크릴 단량체에만 국한된 것이다.

[0007] 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.

[0008] 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.

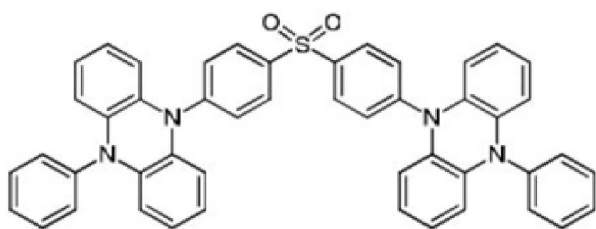
발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 종래의 유기 광촉매와 달리 소량의 촉매 적재량으로도 고효율의 원자 이동 라디칼 중합 반응을 실시할 수 있는 가시광 흡수력이 강하고, 높은 여기상태 산화포텐셜을 가지며, 긴 수명시간의 여기상태 삼중항을 효율적으로 생성하는 새로운 유기 광촉매를 개발함으로써, 본 발명을 완성하게 되었다.

[0010] 이에, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다.

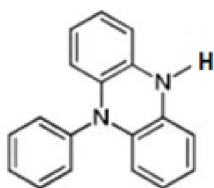
[0011] [화학식 1]



[0012]

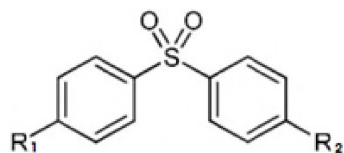
[0013] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2의 화합물과 화학식 3의 화합물을 혼합하여 반응시키는 상기 화학식 1의 유기 광촉매의 제조방법을 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다.

[0014] [화학식 2]



[0015]

[0016] [화학식 3]



[0017]

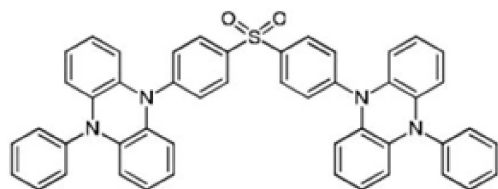
[0018] 상기 화학식 3에서, R₁ 내지 R₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.

[0020] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 제공한다.

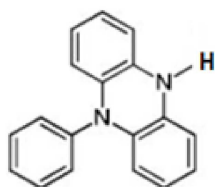
[0022] [화학식 1]



[0023]

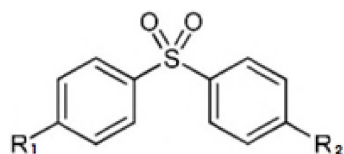
[0024] 또한, 본 발명은 염기, 하기 화학식 2의 화합물 및 유기용매의 혼합물을 교반하여 혼합하는 단계, 상기 혼합물에 유기용매에 용해된 하기 화학식 3의 화합물을 상기 혼합물에 첨가하고, 교반하여 반응시키는 단계 및 상기 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매의 제조방법을 제공한다.

[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] 상기 화학식 3에서, R₁ 내지 R₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.

발명의 효과

[0031] 본 발명자들은 가시광 흡수력이 강력한 새로운 유기 광촉매를 개발하고 상기 촉매는 소량만으로도 고효율의 원자 이동 라디칼 중합 반응을 실시할 수 있음을 실험적으로 확인하였다. 이에 본 발명에 따른 유기 광촉매는 저농도만으로도 종래의 광촉매로 달성할 수 없었던 높은 수율로 고분자를 중합할 수 있으며, 촉매 적재량이 작아

촉매를 제거하는 부가적인 정제공정을 최소화 할 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.

도면의 간단한 설명

도 1은 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합방법의 일반적인 메카니즘을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 유기 광촉매의 $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 유기 광촉매의 분자 구조와 계산된 HOMO와 LUMO의 기하구조를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 유기 광촉매의 광물리적 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 유기 광촉매의 전기화학적 특성 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 유기 광촉매의 TA(transient absorption) 측정 결과를 나타낸 것이다.

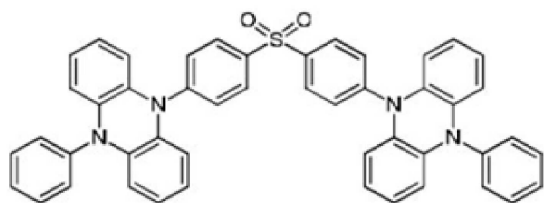
도 7은 본 발명에 따른 유기 광촉매를 이용하여 중합한 폴리스티렌(Polystyrene)의 $^1\text{H-NMR}$ 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명자들은 신규한 유기 광촉매를 개발하고, 상기 촉매가 종래의 유기 광촉매와 달리 가시광 흡수력이 강력하고, 높은 여기상태 산화포텐셜을 가지며, 긴 수명시간을 가지는 여기상태 삼중항을 효율적으로 생성하여, 소량의 촉매 적재량으로도 기존에 불가능했던 스티렌 단량체에 대해서 고효율의 원자 이동 라디칼 중합 반응을 실시할 수 있음을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

이에, 본 발명은 하나의 양태로 하기의 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매를 제공한다.

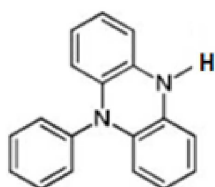
[화학식 1]



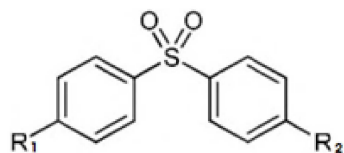
본 발명의 상기 화학식 1의 화합물은 비스[4-(5-페닐-5,10-디하이드로페나진)페닐]술포(Bis[4-(5-phenyl-5,10-dihydrophenazine)phenyl]sulfone)로도 명명된다.

본 발명의 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 2의 화합물과 하기 화학식 3의 화합물이 결합된 것일 수 있다.

[화학식 2]



[0041] [화학식 3]

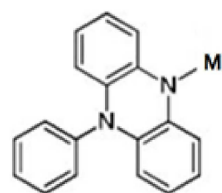


[0042]

[0043] 상기 화학식 3에서, R_1 내지 R_2 는 각각 독립적으로 할로젠 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.

[0044] 본 발명의 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 4의 금속염과 상기 화학식 3의 화합물이 결합된 것이다.

[0045] [화학식 4]



[0046]

[0047] 상기 화학식 4에서, M은 리튬(Li), 소듐(Na), 포타슘(K), 루비듐(Rb) 및 세슘(Cs)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[0048] 상기 화학식 2의 화합물 또는 화학식 4의 금속염은 전자주개 모이어티(electron donor moiety)로 기능하며, 상기 화학식 3의 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.

[0049] 본 발명에서 상기 뒤틀린 기하구조는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애를 주어 경계 분자궤도의 비편재화가 발생하는 것을 방해하여 목표 유기 광산화환원 촉매의 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.

[0050] 하나의 구체적인 실시예로, 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 유기 광촉매는 비아크릴계 단량체(nonacrylic monomer)의 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합(organocatalyzed photoredox-mediated atom transfer radical polymerization; O-ATRP)반응의 촉매로 이용될 수 있다. 상기 유기촉매 원자 이동 라디칼 중합반응의 일반적인 메커니즘을 도 1에 나타내었다.

[0051] 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 상기 비아크릴계 단량체는 스티렌(styrene)이다.

[0052] 하나의 구체적인 실시예로, 상기 중합방법은 광조사 하에서 단량체, 개시제 및 본 발명에 따른 화학식 1의 광촉매를 이용하여 실시될 수 있으며, 당 분야에 공지된 통상적인 방법으로 실시될 수도 있다.

[0053] 본 발명의 다른 양태로서, 본 발명은 상기 화학식 2의 화합물과 상기 화학식 3의 화합물을 혼합하여 반응시키는 상기 화학식 1의 유기 광산화환원 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0054] 하나의 실시예로, 본 발명의 상기 제조방법은

[0055] (a) 염기, 상기 화학식 2의 화합물 및 유기용매를 교반하여 혼합하는 단계;

[0056] (b) 상기 (a) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 상기 화학식 3의 화합물을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

[0057] (c) 상기 (b) 단계의 반응물에 증류수와 침전용매를 첨가하여 침전시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 1의 유기 광산화환원 촉매의 제조방법을 제공한다.

- [0058] 본 발명의 상기 (a) 단계는 화학식 2의 화합물을 유기용매에 용해시키고 염기와 반응시켜 화학식 2의 화합물의 음이온(친핵체)을 제조하는 단계이다.
- [0059] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 상기 염기는 리튬, 소듐, 포타슘, 루비듐 또는 세슘을 포함하는 무기 염기 또는 유기 염기이며, 바람직하게는 리튬하이드라이드, 리튬알루미늄하이드라이드, C_{1-16} 의 알킬 리튬, C_{1-16} 의 아릴 리튬, C_{1-16} 의 알킬록시 리튬, C_{1-16} 의 아릴록시 리튬, 리튬아마이드, 리튬메탈, 디아이소프로필아미노리튬, 디아이소프로필알루미늄하이드라이드, 소듐하이드라이드, 소듐알루미늄하이드라이드, C_{1-16} 의 알킬 소듐, C_{1-16} 의 아릴 소듐, C_{1-16} 의 알킬록시 소듐, C_{1-16} 의 아릴록시 소듐, 소듐아마이드, 소듐메탈, 포타슘하이드라이드, 포타슘알루미늄하이드라이드, C_{1-16} 의 알킬 포타슘, C_{1-16} 의 아릴 포타슘 또는 C_{1-16} 의 알킬록시 포타슘 또는 C_{1-16} 의 아릴록시 포타슘, 포타슘아마이드, 포타슘메탈, 루비듐하이드라이드, 루비듐알루미늄하이드라이드, C_{1-16} 의 알킬 루비듐, C_{1-16} 의 아릴 루비듐 또는 C_{1-16} 의 알킬록시 루비듐 또는 C_{1-16} 의 아릴록시 루비듐, 루비듐아마이드, 루비듐메탈, 세슘하이드라이드, 세슘알루미늄하이드라이드, C_{1-16} 의 알킬 세슘, C_{1-16} 의 아릴 세슘 또는 C_{1-16} 의 알킬록시 세슘 또는 C_{1-16} 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.
- [0060] 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 상기 (a) 단계의 교반은 0 내지 45℃, 바람직하게는 10 내지 40℃, 보다 바람직하게는 15 내지 30℃에서 실시한다. 상기 온도가 0℃ 미만인 경우 화학식 2의 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.
- [0061] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 상기 (a) 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 (a) 단계의 효율이 감소한다.
- [0062] 본 발명의 상기 (b)단계는 상기 (a) 단계의 혼합물에 유기용매에 용해된 상기 화학식 3의 화합물을 첨가하여, 화학식 1의 화합물을 생성하는 단계이다.
- [0063] 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 상기 (b) 단계의 교반은 40 내지 80℃, 바람직하게는 50 내지 90℃, 보다 바람직하게는 55 내지 65℃에서 실시한다. 상기 온도가 40℃ 미만인 경우 화학식 1의 화합물이 잘 생성되지 않으며, 80℃를 초과하는 경우 온도 증가에 따른 반응의 효율이 감소할 수 있다.
- [0064] 다른 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 상기 (b) 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 (b) 단계의 효율이 감소한다.
- [0065] 본 발명의 (a) 및 (b) 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-디메틸포름아미드를 사용하는 것이 보다 더 바람직하다.
- [0066] 하나의 구체적인 실시예로, 이에 제한되는 것은 아니나 본 발명의 상기 (a) 및 (b) 단계는 불활성 기체 또는 질소 대기 하에서 실시하는 것이 바람직하며, 질소 대기 하에서 실시하는 것이 보다 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 상기 (c) 단계는 (b) 단계의 반응물에 증류수를 첨가하여 남은 염기를 비활성화시키고 침전용매를 첨가하여 본 발명의 화학식 1의 광산화환원 촉매를 침전시키는 단계이다.
- [0068] 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 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.

- [0069] 다른 하나의 실시예로, 본 발명은 (d) 상기 (c) 단계의 침전물을 정제하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 상기 (d) 단계는 침전물로부터 순수한 화학식 1로 표시되는 유기 광산화환원 촉매를 수득하기 위한 단계이다.
- [0071] 하나의 구체적인 실시예로, 본 발명의 유기 광산화환원 촉매는 침전물을 여과한 후 세척하여 수득될 수 있다.
- [0072] 상기 여과는 반응 혼합물로부터 본 발명에 따른 광촉매를 수득하는 과정으로, 먼, 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.
- [0073] 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.
- [0075] 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.

[실시예]

실시예 1: 시험방법

1-1. 시험재료

- [0080] 본 발명의 실시예에서 이용한 화학물질과 용매는 상업적으로 판매되는 제품을 사용하였으며, 추가적인 정제공정은 거치지 않았다.

1-2. 합성 세부 사항

- [0083] 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 KMnO₄ 용액(물 300mL에 KMnO₄ 3g, K₂CO₃ 20g, 5% NaOH 수용액 5mL)에 침지시킨 후 탄화법(charring)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 MgSO₄상에서 건조시키고 회전 증발기(rotary evaporator)를 사용하여 감압 하에 증발시키는 것을 말한다.

1-3. 유기 광촉매 특성 측정

- [0086] 새로 합성된 유기 광촉매의 특성을 ¹H-NMR, ¹³C-NMR 및 질량 분석으로 측정하였다. ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 스펙트럼 측정은 Bruker, AVANCE III HD(400MHz) 또는 Agilent, 400-MR DD2(400MHz)에서 CDCl₃ 또는 DMSO-d₆ 용액을 이용

하였다. 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.

[0088] 1-4. 광물리적 특성 측정

[0089] Biochrom Libra S70을 사용하여 자외선-가시광선 (UV-vis) 스펙트럼을 측정하였다. 여기(excitation)발광을 위한 펄스 Xe램프(펄스폭 10 μ s), 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: 2 μ s 및 게이팅 시간: 200 μ s)로 77K에서 측정되었다. UV-vis 및 PL 측정은 20 μ M의 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 펄스(pulse) 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. 1M Ω 의 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 1롱패스(long-pass) 필터로 설정된 것처럼, 435nm보다 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.

[0091] 1-5. 전기화학적 특성 측정

[0092] 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 $^{\circ}$ C에서 +0.197V로 알려져 있다. 측정은 100mV/s의 스캔 속도에서 0.1M 테트라부틸 암모늄 헥사플루오로포스페이트($n-Bu_4NPF_6$, Aldrich, Electrochemical grade)를 포함하는 0.2mM CH_3CN 용액을 지지 전해질로 하여 수행하였다.

[0093] 산화환원 포텐셜은 시킬 수 있는 페로세늄/페로센 커플(Fc^+/Fc)에 대한 각 실험 후 보정되었으며, 상기 페로세늄/페로센 커플(Fc^+/Fc)은 CH_3CN 에서 $E^{\circ}(Fc^+/Fc) = 0.42V$ 대 SCE로 계산하여 모든 포텐셜을 수성 포화 칼로멜 전극(SCE) 스케일로 전환할 수 있다. 작업 용액은 측정하기 전에 N_2 로 15분 동안 탈기시킨 다음, 측정 동안 양의 N_2 압력으로 유지하였다.

[0095] 1-6. TA(transient absorption) 측정

[0096] 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 상태 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.

[0097] 본 측정에서는 355nm의 파장에서 300ps 펄스로 펌핑한 후 2.47eV(삼중항-삼중항 흡수 밴드)의 프로브 에너지에

서 TA 다이내믹스를 측정하였다.

[0099] 1-7. 합성된 중합체의 특성 측정

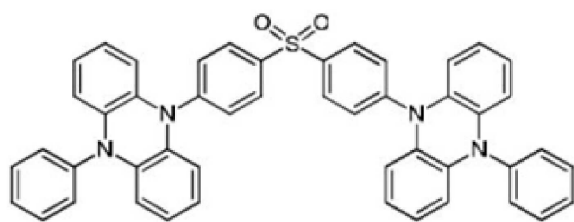
[0100] 합성된 중합체의 특성을 $^1\text{H-NMR}$ 및 겔투과 크로마토그래피(GPC)로 측정하였다. 합성된 중합체의 분자량(MW) 및 분자량의 분포는 굴절률(RI)검출기(Young Lin YL9170 RI 검출기) 및 3개의 컬럼이 결합된 GPC(Young Lin YL9100 HPLC 시스템)에 의해 결정되었다. 용리액으로 THF를 35°C 에서 유속 0.8 mL/min 으로 사용하였다. 보정을 위해 폴리 메틸메타크릴레이트(PMMA) 표준을 사용하였다. 용매로서 CDCl_3 를 사용하여 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트로미터 (Bruker, AVANCE III HD(400MHz) 또는 Agilent, 400-MR DD2(400MHz))를 사용하여 중합체 조성물을 결정하였다.

[0102] 실시예 2: 본 발명의 유기 광촉매 제조

[0103] 건조된 두 목 등근바닥 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°C 에서 2 시간 동안 교반하였다.

[0104] 냉각 후, 반응 혼합물을 물에 붓고 생성된 황색 침전물을 여과한 다음 메탄올로 세척하였다. 이어서, 수득된 조 생성물을 클로로포름 및 메탄올로부터 재결정화시켜 하기 화학식 1의 순수 생성물(0.411g, 60%)을 수득하였다.

[0105] [화학식 1]



[0106]

[0107] 상기 수득한 생성물을 $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO-d_6)로 측정한 결과는 도 2에 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).

[0109] 실시예 3: 유기 광촉매 특성 평가

[0110] 상기 실시예 2에서 제조된 화학식 1의 유기 광촉매의 특성을 측정하였다.

[0111] 도 3에 나타난 바와 같이 상기 화학식 1의 유기 광산화환원 촉매는 전자받개 모이어티와 전자주개 모이어티 사이에 큰 입체장애가 있음을 알 수 있다. 따라서 본 발명의 촉매는 경계분자궤도가 편재화되어 HOMO와 LUMO의 전자 밀도가 분포되는 공간의 겹침이 작아져 HOMO와 LUMO의 분리가 이루어지는 뒤틀린 기하구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 광촉매는 원자 이동 라디칼 중합에 적합한 E_{ox}° 및 $E_{\text{ox}}^*(T_1)$ ($E_{\text{ox}}^\circ = 0.26\text{ V}$ 및 $E_{\text{ox}}^*(T_1) = -2.30\text{ V}$)(도 3, 4g = 화학식 1의 화합물)를 갖고 있음을 알 수 있다.

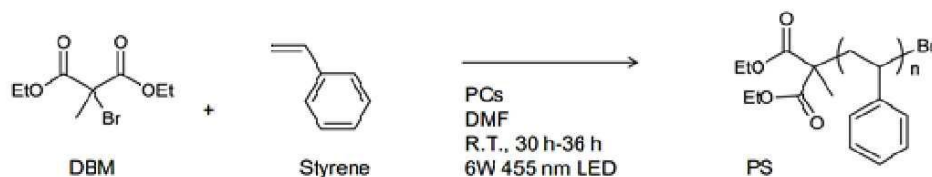
[0112] 상기 실시예 1-4에 따라 본 발명에 따른 유기 광촉매의 광물리적 특성을 측정하였다.

[0113] 그 결과, 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 유기 광촉매(화학식 1)는 매우 강한 가시광 흡수능($\epsilon_{450\text{ nm}} = 2250$)가지고 있음을 알 수 있다. 도 4에서 회색선은 자외선-가시광선, 붉은색 선은 77K에서의 게이트드 PL, 녹색 선은 DMF($2 \times 10^{-5}\text{ M}$), 77K에서의 PL 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[0114] 상기 실시예 1-5에 따라 본 발명에 따른 유기 광촉매의 전기화학적 특성을 측정하였다.

- [0115] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 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 본 발명에 따른 광촉매와 전극 사이의 단일 전자 전달(SET)이 확산 한계보다 빠르다는 것을 나타낸다.
- [0116] 상기 실시예 1-6에 따라 본 발명에 따른 유기 광촉매의 TA(transient absorption)를 측정하였다.
- [0117] 그 결과, 도 6에 나타난 바와 같이 효율적으로 여기상태 삼중항을 생성($\tau > 1$ ms)하는 것으로 나타남으로써 화학식 1의 여기상태 삼중항이 매우 긴 수명시간을 가진 것을 알 수 있었으며, 본 발명에 따른 광촉매의 삼중항 여기 상태는 이리듐 및 루테튬 착물에 대해 알려진 값보다 적어도 3 배 이상 긴 수명을 갖는 것으로 나타났다.
- [0118] 이러한 실험 결과는 본 발명에 따른 유기 광촉매 성능이 매우 우수하다는 것을 뒷받침한다.
- [0120] **실시예 4: 원자 이동 라디칼 중합반응 성능 시험**
- [0121] 본 발명에 따른 유기 광촉매의 성능을 알아보기 위해 다음과 같이 원자 이동 라디칼 중합반응을 실시하였다.
- [0122] 스티렌(Styrene; St), 디에틸 2-브로모-2-메틸말로네이트(diethyl 2-bromo-2-methylmalonate; DBM) 및 상기 실시예 2에서 제조된 화학식 1의 유기 광산화환원 촉매를 이용하여 폴리스티렌(Polystyrene; PS)를 합성하였다.
- [0123] 글로브 박스 내에서 20mL 유리 바이알에 St(1.0mL, 8.612mmol), DBM(16.8 μ L, 0.086mmol) 및 화학식 1의 화합물 (0.314mg, 0.000431mmol)을 채우고 반응 용매인 DMF 0.5mL로 용해시켰다. 반응 비율을 [St] : [DBM] : [화학식 1] = [100] : [1] : [0.005]로 하여 폴리스티렌을 합성하였다.
- [0124] 이 후, 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.
- [0125] 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(M_n = 8.61KDa, PDI = 1.38).
- [0126] 음성 대조군(Ref)으로, 촉매가 없는 상태에서 폴리스티렌의 중합을 실시하였다.
- [0127] 양성 대조군으로 Ir(ppy)₃와 Miyake 촉매를 이용하였으며, 본 실시예와 동일한 방법으로 폴리스티렌의 중합을 실시하였다.
- [0128] 본 실시예에 따른 폴리스티렌 합성 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1



PCs ¹	[M]:[I]:[PC]	Monomer/Solvent (v/v)	Time (h)	Yields (%) ²	M _{n,theo} (kDa)	M _{n,exp} (kDa) ³	$\bar{D}$	I* ⁴
Control	100:1:0	1/0.5	48	No separable polymers				
Control	100:0:0.005	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 1 (25°C)	100:1:0.005	1/0.5	36	63	6.8	8.7	1.50	0.78
화학식 1 (40°C)	100:1:0.005	1/0.5	36	73	7.9	8.7	1.40	0.90

[0129]

[0130]

상기 표 1에 나타나 있는바와 같이 촉매가 없는 상태(Ref)에서는 36시간 동안 블루 LED를 조사한 후에도 분리 가능한 중합체는 생성되지 않았다. 이는 상기 반응 조건에서는 광산화환원 촉매 없이 DBM 개시제로부터 라디칼이 생성되지 않음을 나타낸다.

[0131]

Ir(ppy)₃와 Miyake 촉매를 이용한 경우에는 수율이 19~33%에 불과하며, 높은 PDI (>1.60) 및 낮은 I*을 나타내었다.

[0132]

본 발명에 따른 유기 광촉매는 25°C에서 수득율 63%, PDI 1.50, I* 50ppm에서 0.78를 나타내어 폴리스티렌 합성에 매우 우수한 촉매임을 알 수 있다. 더욱이 온도를 25°C에서 40°C로 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 ¹H-NMR(도 7)에서 생성된 폴리스티렌에서 화학식 1의 유기 광촉매의 신호는 전혀 관찰되지 않았다.

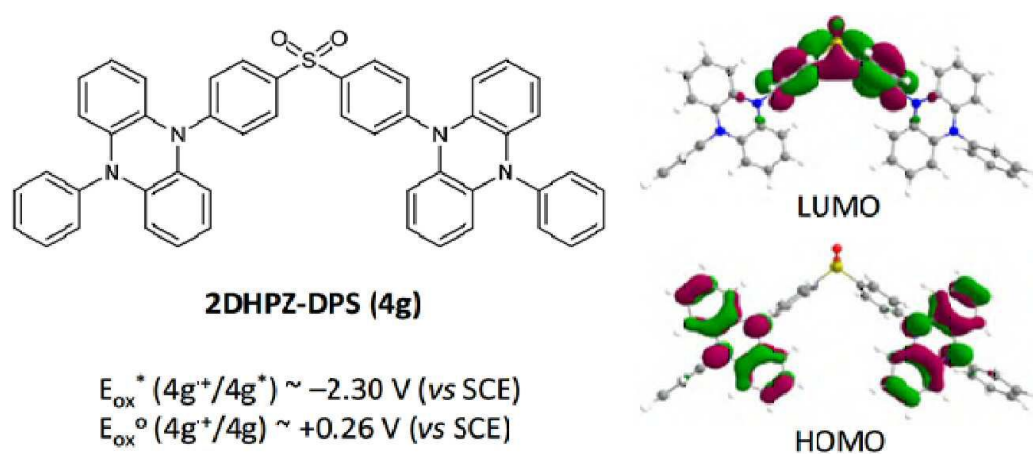
[0133]

따라서, 본 발명에 따른 유기 광촉매(화학식 1)는 촉매 적재량이 스티렌에 비하여 극히 적은 양(5.0×10^{-5})에 불과하더라도 우수한 수율로 폴리스티렌을 중합할 수 있음을 알 수 있다.

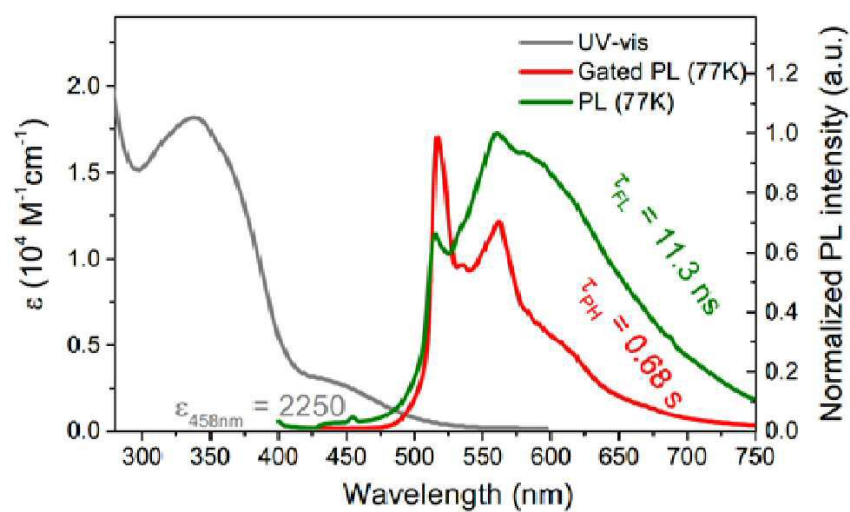
[0134]

또한, 저농도만으로도 중합반응을 진행할 수 있기 때문에 Ir(ppy)₃와 Miyake 촉매를 포함한 기존의 촉매와 달리 반응 후 촉매의 존재량이 적어 추가적인 정제공정을 최소화 할 수 있다.

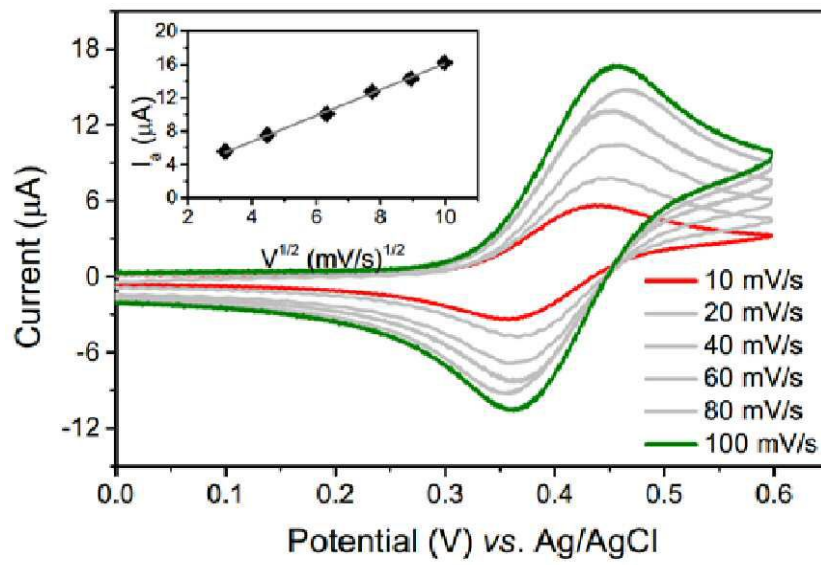
도면3



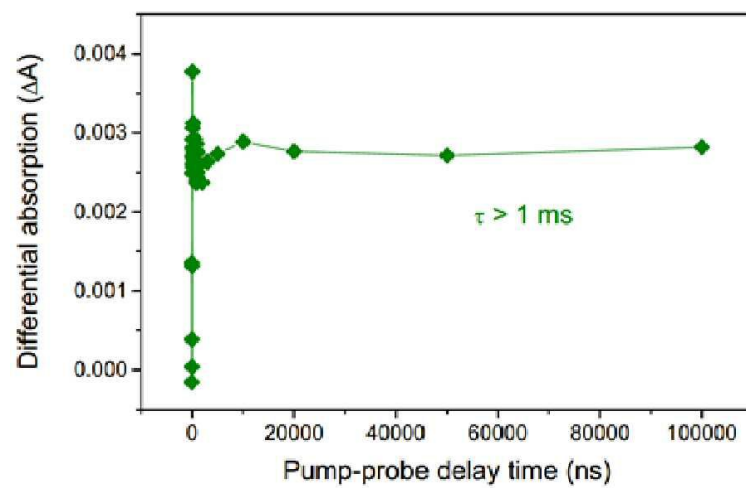
도면4



도면5



도면6



도면7

