



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125501  
(43) 공개일자 2020년11월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C07F 1/12 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01)  
G01N 33/58 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C07F 1/12 (2013.01)  
G01N 21/64 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0049583  
(22) 출원일자 2020년04월23일  
심사청구일자 2020년04월23일
- (30) 우선권주장  
1020190049283 2019년04월26일 대한민국(KR)

- (71) 출원인  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
- (72) 발명자  
이동일  
서울특별시 강서구 우현로 67
- 표경립  
서울특별시 마포구 월드컵북로 202-7
- 한상명  
전라북도 전주시 완산구 전주천동로 58
- (74) 대리인  
특허법인 플러스

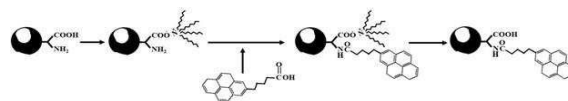
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금 나노클러스터와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학 센서

(57) 요약

본 발명은 금 나노클러스터와 이의 제조방법에 관한 것으로, 이를 포함하여 형광성을 향상시킬 수 있는 고발광 광학 센서를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**G01N 33/58** (2020.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711077868
과제번호	2018M3D1A1089380
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	Power-to-Gas 전환 반응용 맞춤형 거대원자 촉매 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2018.12.01 ~ 2019.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083639
과제번호	2017R1A2B3006651
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	거대원자입자 기반 맞춤형 전기화학 촉매 개발연구(3/5)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

---

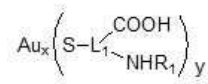
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는 금 나노클러스터.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서

$L_1$ 은 3가 연결기이고, 상기 3가 연결기는  $-O-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-COO-$ ,  $-NH-$  및  $-CONH-$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격이고,

$R_{11}$ 은 각각 독립적으로 수소 또는  $-R_{11}-Ar_1$ 이고,  $y$  단위 중 상기  $R_1$ 은 적어도 하나 이상은  $-R_{11}-Ar_1$ 이며, 상기  $R_{11}$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $Ar_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있고,

$x$ 는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이며,

$y$ 는 14, 18, 24, 35, 44, 60 또는 79이다.)

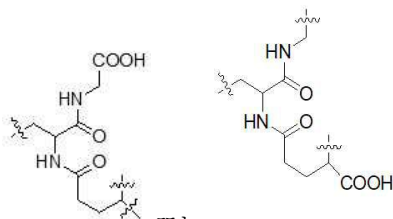
#### 청구항 2

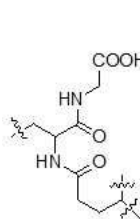
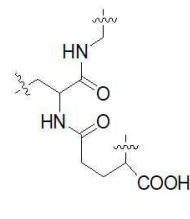
제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 상기 탄화수소 골격은  $-OH$ ,  $-COOH$  및  $-NH_2$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 치환기를 갖는 것인 금 나노클러스터.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,



상기  $L_1$ 은  또는  이며,

$R_{11}$ 은 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $Ar_1$ 은 탄소수 6 내지 30의 아릴인 금 나노클러스터.

#### 청구항 4

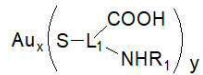
제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 금 나노클러스터를 포함하는 광학 센서.

#### 청구항 5

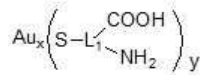
- 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 4급 암모늄염을 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물의 카르복실기에 4급 암모늄염을 1차결합하는 단계,
- 상기 1차결합된 화합물의 아미노기에 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 2차결합하는 단계 및
- 상기 2차결합된 화합물 중 카르복실기에 1차결합된 4급 암모늄염을 제거하는 단계

를 포함하여 하기 화학식 1로 표시되는 금 나노클러스터의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 화학식 1 내지 3에서

L<sub>1</sub>은 3가 연결기이고, 상기 3가 연결기는 -O-, -C(=O)-, -COO-, -NH- 및 -CONH-에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격이고,

R<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 -R<sub>11</sub>-Ar<sub>1</sub>이고, y 단위 중 상기 R<sub>1</sub>은 적어도 하나 이상은 -R<sub>11</sub>-Ar<sub>1</sub>이며, 상기 R<sub>11</sub>은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기 Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있고,

R<sub>2</sub>는 수소 또는 이탈기이며,

x는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이고,

y는 14, 18, 24, 35, 44, 60 또는 79이다.)

## 청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 b) 및 c)단계는 유기 용매에서 수행하는 것인 금 나노클러스터의 제조방법.

## 청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3에서 상기 탄화수소 골격은 -OH, -COOH 및 -NH<sub>2</sub>에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 치환기를 갖는 것인 금 나노클러스터의 제조방법.

## 청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 1차결합된 화합물과 하기 화학식 3의 화합물의 몰비는 1 : 5 내지 25인 금 나노클러스터의 제조방법.

## 청구항 9

제 5항에 있어서,

c)단계는 테트라알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산 또는 트리알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산으로 수행되는 것인 금 나노클러스터의 제조방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 금 나노클러스터와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학 센서에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 특정 개수의 금속 원자와 리간드로 구성되는 나노클러스터(nanocluster) 또는 거대원자(superatom)는 입자가 가지는 정전위상 전자(valence electron)가 새롭게 정의되는 거대원자 오비탈 이론을 따르며, 이를 하나의 거대한 원자로 보겠다는 이론이다.

[0003] 나노클러스터는 원자 하나 또는 나노입자(nanoparticle) 대비 안정적이며, 금속적인 성질보다 분자적인 성질이 강해 나노입자와는 전혀 다른 광학적 및 전기화학적 성질을 가진다. 특히, 나노클러스터는 금속 원자의 개수, 금속 원자의 종류 및 리간드 등에 따라 광학적, 전기적 및 촉매적 성질이 민감하게 달라짐에 따라, 매우 다양한 분야에서 나노클러스터에 관한 연구가 활발하게 진행 중이다.

[0004] 기존에는 물에만 녹는 금 나노클러스터를 유기 용매 상에서 말단기 결합 반응을 유도하기엔 반응이 원활하지 않아 결합 시, 결합되는 물질의 개수 조절이 용이하지 않았다. 특히, 상기 금 나노클러스터의 반응을 물에서 수행할 경우, 낮은 활성도 및 안정성으로 리간드 개수만큼 결합할 수 없을 뿐만 아니라 현저히 낮은 수율을 가졌다.

[0005] 또한, 물과 유기 용매를 혼합하는 혼합 용매 상에서 반응을 유도하여도 상기와 같이 낮은 수율 및 결합 개수 조절이 용이하지 않는 문제점은 여전히 발생되었다.

[0006] 이와 유사한 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1845153호가 제시되어 있다.

[0007] 이에 유기 용매 상에서 안정적으로 금 나노클러스터의 리간드에 다양한 물질을 용이하게 결합할 뿐만 아니라 결합 개수를 세밀하게 조절 가능하여 다양한 발광 및 형광 특성을 구현할 수 있는 개발이 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1845153호 (2018.04.06)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

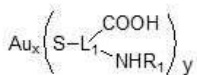
[0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 말단기인 아미노기에 결합하는 물질의 개수 조절이 가능한 금 나노클러스터와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학 센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 말단기인 아미노기에 결합 반응을 유기 용매 상에서 수행하는 금 나노클러스터의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 금 나노클러스터에 관한 것이다.

[0012] [화학식 1]



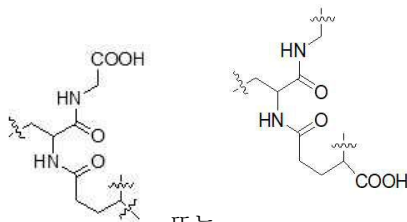
[0013] .

[0014] (상기 화학식 1에서

[0015]  $\text{L}_1$ 은 3가 연결기이고, 상기 3가 연결기는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{NH}-$  및  $-\text{CONH}-$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격이고,  $\text{R}_1$ 은 각각 독립적으로 수소 또는  $-\text{R}_{11}-\text{Ar}_1$ 이고,  $y$  단위 중 상기  $\text{R}_1$ 은 적어도 하나 이상은  $-\text{R}_{11}-\text{Ar}_1$ 이며, 상기  $\text{R}_{11}$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $\text{Ar}_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있고,  $x$ 는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이며,  $y$ 는 14, 18, 24, 35, 44, 60

또는 79이다.)

[0016] 상기 일 양태에 있어, 상기 화학식 1에서 상기 탄화수소 골격은 -OH, -COOH 및 -NH<sub>2</sub>에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 치환기를 갖는 것일 수 있다.

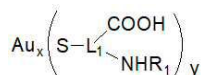


[0017] 상기 일 양태에 있어서, 상기 화학식 1에서 상기 L<sub>1</sub>은  $\text{R}_{11}$ 이며, R<sub>11</sub>은 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기이고, 상기 Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 내지 30의 아릴일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 일 양태는 상술한 금 나노클러스터를 포함하는 광학 센서에 관한 것이다.

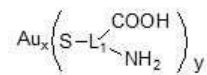
[0019] 본 발명의 또 다른 일 양태는 a) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 4급 암모늄염을 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물의 카르복실기에 4급 암모늄염을 1차결합하는 단계, b) 상기 1차결합된 화합물의 아미노기에 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 2차결합하는 단계 및 c) 상기 2차결합된 화합물 중 카르복실기에 1차결합된 4급 암모늄염을 제거하는 단계를 포함하여 하기 화학식 1로 표시되는 금 나노클러스터의 제조방법에 관한 것이다.

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] [화학식 3]



[0025]

[0026] (상기 화학식 1 내지 3에서

[0027] L<sub>1</sub>은 3가 연결기이고, 상기 3가 연결기는 -O-, -C(=O)-, -COO-, -NH- 및 -CONH-에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격이고, R<sub>1</sub>은 각각 독립적으로 수소 또는 -R<sub>11</sub>-Ar<sub>1</sub>이고, y 단위 중 상기 R<sub>1</sub>은 적어도 하나 이상은 -R<sub>11</sub>-Ar<sub>1</sub>이며, 상기 R<sub>11</sub>은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기 Ar<sub>1</sub>은 탄소수 6 내지 50의 아릴일 수 있고, R<sub>2</sub>는 수소 또는 이탈기이며, x는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이고, y는 14, 18, 24, 35, 44, 60 또는 79이다.)

[0028] 상기 일 양태에 있어, 상기 b) 및 c)단계는 유기 용매에서 수행하는 것일 수 있다.

[0029] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 화학식 1 내지 3에서 상기 탄화수소 골격은 -OH, -COOH 및 -NH<sub>2</sub>에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 치환기를 갖는 것일 수 있으며, 1차결합된 화합물과 하기 화학식 3의 화합물의 몰비는 1 : 5 내지 25일 수 있다.

[0030] 바람직하게 본 발명의 일 실시예에 따른 c)단계는 테트라알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산 또는 트리알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산으로 수행되는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0031] 본 발명에 따른 금 나노클러스터는 우수한 발광 특성 및 안정성으로 형광성을 현저히 높일 수 있다는 장점이 있

다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 금 나노클러스터의 제조방법은 물에만 녹는 금 나노클러스터를 유기 용매 상에서 반응을 수행할 수 있고, 말단기인 아미노기에 결합하는 물질의 결합 개수를 용이하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 실시예 1의 금 나노클러스터 제조방법을 도시화한 것이다.

도 2는 본 발명의 제조예 1에서 제조된 금 나노클러스터( $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ )의 전기분무 이온화 질량 분석(ESI-MS) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된  $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}\text{BPy}_{18}$  물질의  $^1\text{H}$ -NMR 그래프를 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 금 나노클러스터의 흡광도를 측정한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 금 나노클러스터를 350nm로 여기시킨 후 측정된 파장대에 대한 PL 특성 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예의 금 나노클러스터를 380nm, 480nm 및 650nm의 파장에서 측정된 말단기 결합 개수에 대한 PL 특성 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예 11의 금 나노클러스터를 380nm, 480nm 및 650nm의 파장에서 측정된 말단기 결합 개수에 대한 PL 특성 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 금 나노클러스터와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학 센서에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 또한 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

[0035] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0036] 또한, 본 발명의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제1, 제2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.

[0037] 본 명세서의 용어 “알킬”은 탄소 및 수소 원자만으로 구성된 1가의 직쇄 또는 분쇄 포화 탄화수소 라디칼을 의미하는 것으로, 1 내지 10개의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 6개의 탄소원자를 가질 수 있다. 이러한 알킬 라디칼의 예는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실 등을 포함하지만 이에 한정되지는 않는다. 용어 “알킬렌”은 포화 탄화수소로부터 유도된 2가의 유기 라디칼을 의미한다.

[0038] 본 명세서의 용어 “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐(indenyl), 플루오레닐, 피레닐, 크리세닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

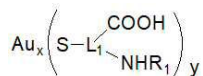
[0039] 본 명세서의 용어 “아릴렌”은 방향족 탄화수소로부터 유도된 방향족 고리 2가의 유기 라디칼을 의미한다.

[0040] 본 명세서의 용어 “할로” 또는 “할로젠”은 할로젠족 원소를 나타내며, 예컨대, 플루오로(F), 클로로(Cl), 브로모(Br), 요오도(I)를 포함한다.

[0041] 본 발명자들은 유기 용매 상에서 안정적으로 금 나노클러스터의 리간드에 다양한 물질을 용이하게 결합할 수 있을 뿐만 아니라 결합 개수를 세밀하게 조절 가능하여 다양한 발광 및 형광 특성을 구현할 수 있는 금 나노클러스터와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학 센서를 제공하고자 한다.

[0042] 상세하게, 본 발명은 하기 화학식 1을 만족하는 금 나노클러스터에 관한 것으로, 하기 화학식 1을 만족함으로써, 우수한 발광 특성 및 안정성을 가질 수 있다.

[0043] [화학식 1]



[0044]

[0045] (상기 화학식 1에서

[0046]  $\text{L}_1$ 은 3가 연결기이고, 상기 3가 연결기는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{NH}-$  및  $-\text{CONH}-$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 연결기를 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격이고,  $\text{R}_1$ 은 각각 독립적으로 수소 또는  $-\text{R}_{11}-\text{Ar}_1$ 이고,  $y$  단위 중 상기  $\text{R}_1$ 은 적어도 하나 이상은  $-\text{R}_{11}-\text{Ar}_1$ 이며, 상기  $\text{R}_{11}$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $\text{Ar}_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있고,  $x$ 는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이며,  $y$ 는 14, 18, 24, 35, 44, 60 또는 79이다.)

[0047] 본 발명에 따른 금 나노클러스터는 금(Au)을 포함하고, 금(Au)이 리간드인  $y$ 단위 내의 황(S)과 배위 결합한 형상을 가지며, 상기 화학식 1을 만족한다.

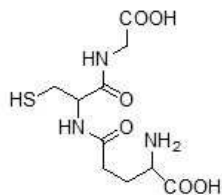
[0048] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 나노클러스터( $\text{Au}_x(\text{GS})_y$ )는 금(Au) 원자로 이루어진 코어(core)와 상기 코어를 둘러싸는 상기 GS인 리간드가 셸(shell)로 구성되는 코어-셸 구조를 가질 수 있다. 이 때, 상기 GS는 화학식 1에서의  $y$ 단위를 약칭하는 것이다.

[0049] 더욱 상세하게, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 나노클러스터는 금(Au) 원자가 코어(핵)로 중심에 있고, 상기 코어의 주위에는  $[\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}]$ 와 같은 사슬 2개 및  $[\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}-\text{Au}-\text{GS}]$ 와 같은 사슬 2개가 서로 고리 형태를 이루어 상기 코어를 감싸는(셸) 구조로 클러스터를 형성할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 화학식 1에서  $\text{L}_1$ 은 3개의 결합이 이루어진 3가 연결기로, 바람직하게는  $-\text{CONH}-$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격일 수 있다. 더 바람직하게는 상기 탄화수소 골격에서  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  및  $-\text{NH}_2$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 치환기를 갖는 것일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 탄화수소 골격에서  $-\text{COOH}$  치환기를 갖는 것일 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 안정적인 클러스터 구조를 가질 수 있고, 발광 수율을 현저히 향상시키기 위하여 상기 화학식 1에서  $\text{L}_1$ 은 글루타티온(Glutathione) 골격일 수 있고, 상기 글루타티온 골격은 말단기로 2개의 카르복실기( $-\text{COOH}$ ) 및 1개의 아미노기( $-\text{NH}_2$ )를 갖는 하기 화학식 4에 표시되는 화합물로부터 유도된 것이다.

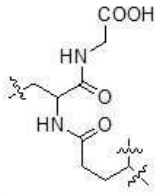
[0052] [화학식 4]



[0053]

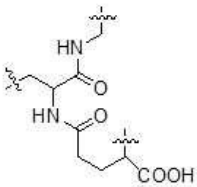
[0054] 보다 바람직하게는 하기 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 골격에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0055] [화학식 5]



[0056]

[0057] [화학식 6]



[0058]

[0059] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 나노클러스터는 말단기에 다양한 물질이 용이하게 결합될 수 있어 발광 세기 및 수율을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 결합 개수를 세밀하게 조절가능하여 다양한 발광 세기를 구현할 수 있다. 특히, 기존에는 리간드 개수만큼 말단기에 물질을 결합하는 것은 매우 어려웠으며, 수율이 현저히 낮은 단점이 있었으나, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 금 나노클러스터는 리간드 개수가 넓은 범위에서 화학양론적으로 결합이 가능한 장점을 가진다.

[0060] 상술한 다양한 물질은 상기 화학식 1의  $R_1$ 에 결합된 물질을 의미하고, 이하에서 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0061] 본 발명의 일 예에 있어, 상기  $R_1$ 은 각각 독립적으로 수소 또는  $-R_{11}-Ar_1$ 이고,  $y$  단위 중 상기  $R_1$ 은 적어도 하나 이상은  $-R_{11}-Ar_1$ 이다. 바람직하게는  $y$  단위 중 상기  $R_1$ 은 적어도 둘 이상은  $-R_{11}-Ar_1$ 일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서 상기  $R_{11}$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $Ar_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있고, 바람직하게는 상기  $R_{11}$ 은 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $Ar_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있다. 더 바람직하게는 상기  $R_{11}$ 은 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 또는 헥실렌이고, 상기  $Ar_1$ 은 다환 방향족기일 수 있으며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 피레닐 또는 크리세닐일 수 있다. 상기  $R_{11}$ 이 직접결합할 경우 에너지 전이 소멸이 발생하는 반면, 상기와 같은 말단기 결합이 형성될 경우, 더욱 많은 에너지 전이가 발생되어 우수한 형광성을 구현할 수 있다.

[0062] 본 발명에 따른 금 나노클러스터는 상기와 같이  $y$  단위 중 상기  $R_1$ 은 적어도 하나 이상이  $-R_{11}-Ar_1$ 로 결합되었을 때, 형광성을 부여할 수 있고, 결합 개수가 증대할수록 강한 형광성을 구현할 수 있다. 더욱이,  $y$  단위 중 상기  $R_1$  모두  $-R_{11}-Ar_1$ 로 결합되었을 때, 380nm, 480nm 및 650nm 3개 파장대의 형광도가 획기적으로 증가하고, 백색광을 구현할 수 있다. 상기와 같이  $y$  단위 중 상기  $R_1$  모두가 결합되는 것은 기존의 제조방법으로 구현할 수 없는 효과이다.

[0063] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 나노클러스터는 금원자 개수에 따라 결합가능한 리간드 개수가 존재하며, 구체적으로 상기 화학식 1의  $x$ 는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이며,  $y$ 는 14, 18, 24, 35, 44, 60 또는 79이다. 예를 들어,  $(x,y)$ 일 때, (18,14), (22,18), (25,18), (38,24), (67,35), (102,44), (144,60) 또는 (333,79)를 만족한다. 세밀하게 말단기 결합 개수를 조절하기 위하여 바람직하게는  $x$ 는 18, 22 또는 25이며,  $y$ 는 14 또는 18일 수 있으며, 예를 들어,  $(x,y)$ 일 때, (18,14), (22,18) 또는 (25,18)를 만족할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 나노클러스터는 10nm이하의 평균크기를 가질 수 있고, 바람직하게는 0.1 내지 5nm, 더 바람직하게는 0.5 내지 3nm의 평균크기를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 본 발명에 따른 금 나노클러스터는 상기와 같은 구성을 가짐으로써, 현저히 우수한 형광성을 구현할 수 있고, 소량으로도 극대화된 형광 효과를 구현할 수 있다.

[0066] 또한, 본 발명에 따른 금 나노클러스터는 카르복실기가 그대로 존재함으로써, 수용성을 구현할 수 있다. 이와

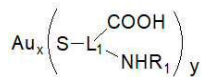
같이 수용성을 가짐으로써, 생체 진단 등의 바이오 분야에서도 다양하게 적용할 수 있다.

[0067] 본 발명의 또 다른 일 양태는 상술한 금 나노클러스터를 포함하는 광학 센서에 관한 것이다. 상기 광학 센서는 발광 및 형광 특성을 발현할 수 있는 광학적 특성을 갖는 센서를 의미하며, 구체적으로 형광 센서 또는 발광 센서일 수 있다. 사용되는 용도에 따라, 예를 들어, 바이오 센서, 에너지 하베스팅 센서 및 가스센서 등에서 선택될 수 있고, 더욱 상세하게, 바이오 이미징, 생체 진단, 질병 진단 및 가스 감지 등에서 선택되는 분야에서 적용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 나노클러스터는 그 자체로 광학 센서로서 사용될 수 있고, 다양한 부품, 물질, 시스템 등과 결합하여 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

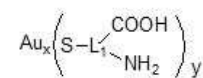
[0069] 본 발명의 또 다른 일 양태는 상술한 금 나노클러스터를 제조하는 방법이며, 상세하게 하기 화학식 1로 표시되는 금 나노클러스터의 제조방법에 관한 것으로, a) 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 및 4급 암모늄염을 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물의 카르복실기에 4급 암모늄염을 1차결합하는 단계, b) 상기 1차결합된 화합물의 아미노기에 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 2차결합하는 단계 및 c) 상기 2차결합된 화합물 중 카르복실기에 1차결합된 4급 암모늄염을 제거하는 단계를 포함한다.

[0070] [화학식 1]



[0071]

[0072] [화학식 2]



[0073]

[0074] [화학식 3]



[0075]

[0076] (상기 화학식 1 내지 3에서

[0077]  $\text{L}_1$ 은 3가 연결기이고, 상기 3가 연결기는  $-\text{O}-$ ,  $-\text{C}(=\text{O})-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{NH}-$  및  $-\text{CONH}-$ 에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 연결기를 포함하거나 포함하지 않는 탄화수소 골격이고,  $\text{R}_1$ 은 각각 독립적으로 수소 또는  $-\text{R}_{11}-\text{Ar}_1$ 이고, 상기  $\text{R}_1$ 은  $y$  단위 중 적어도 하나 이상은  $-\text{R}_{11}-\text{Ar}_1$ 이며, 상기  $\text{R}_{11}$ 은 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, 상기  $\text{Ar}_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있고,  $\text{R}_2$ 는 수소 또는 이탈기이며,  $x$ 는 18, 22, 25, 38, 67, 102, 144 또는 333이고,  $y$ 는 14, 18, 24, 35, 44, 60 또는 79이다.) 이 때, 화학식 1 내지 3의 설명은 상술한 금 나노클러스터의 설명에서 도출되는 것과 동일한 중복설명은 생략한다.

[0078] 기존의 금 나노클러스터는 물을 반드시 포함하는 조건 하에 반응을 수행하여 현저히 낮은 반응 활성화도 및 안정성으로 수율이 현저히 낮고, 반응 결합의 개수 조절이 어려운 문제점이 있었다. 이와 달리, 본 발명에 따른 금 나노클러스터의 제조방법은 리간드 말단기에 물질을 결합하는 반응 단계인 b) 및 c)단계는 물 없이 유기 용매 상에서 수행할 수 있고, 반응 활성화도 및 안정성이 우수하여 말단기 결합 반응 시 결합 개수를 원하는 대로 세밀하게 조절할 수 있으며, 물을 포함하는 조건에서 수행하는 반응 대비, 유기 용매 조건에서 수행하는 반응의 금 나노클러스터 수율은 3배 이상의 우수한 수율로 금 나노클러스터를 수득할 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 금 나노클러스터의 제조방법은 상기 a) 내지 c)단계를 순차적으로 수행할 수 있으며, 구체적으로는 하기와 같다.

[0080] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 a)단계에서 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 카르복실기 및 아미노기를 말단기로 포함하는 것으로, 상기 카르복실기에 4급 암모늄염을 반응시켜 1차결합할 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 물에만 녹는 물질이지만, 상기와 같은 a)단계를 거친 후, 물에 대한 용해성을 상실하고 유기 용매에 용해성을 가지게 되어 유기 용매 상에서 후속적인 반응이

진행될 수 있다. 상기와 같이 유기 용매 상에서 반응을 수행함으로써, 우수한 반응 활성도 및 안정성으로 말단기 결합 반응 시 결합 개수를 원하는 대로 세밀하게 조절할 수 있으며, 우수한 수율로 금 나노클러스터를 수득할 수 있다. 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 아미노기에 더욱 안정적으로 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 결합할 수 있다.

[0082] 구체적일 일 예에 있어, 상기 a)단계는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 물에 분산 또는 용해시킨 수용액에 4급 암모늄염을 유기 용매에 분산 또는 용해시킨 용액을 투입하여 1차결합함으로써 생성물이 유기 용매 상으로 상 이동을 유도하는 것일 수 있다. 이로써, 상술한 바와 같이 유기 용매 상에서 후속적인 반응을 유도할 수 있게 되는 것이다.

[0083] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 a)단계의 1차결합은 염기성 조건에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 pH 8 내지 10 의 조건하에서 반응하는 것일 수 있다. 상기와 같이 pH를 조절함으로써, 상 이동을 원활히 유도할 수 있다. 상기 1차결합은 화학식 2로 표시되는 화합물의 카르복실기와 4급 암모늄 염과의 이온 복합체(ionic complex)의 형태를 가질 수 있다. 상기 이온 복합체의 형태를 가짐으로써 물에 대한 용해도를 상실하고 유기 용매에 대해 용해성을 가질 뿐만 아니라, c)단계에서 4급 암모늄염을 금 나노클러스터로부터 다시 용이하게 분리할 수 있어 바람직하다.

[0084] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기 용매는 비수혼화성 비극성 용매일 수 있다. 구체적으로 지방족 알킬계 용매, 치환족 알킬계 용매 및 방향족계 용매 등에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 톨루엔, 자일렌, 벤젠, 디클로로메탄, 디클로로벤젠, 클로로포름, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 헵탄, 헥산, 옥탄, 데칸, 운데칸, 도데칸, 테트라데칸, 펜타데칸 및 헥사데칸(hexadecane) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 : 4급 암모늄 염은 1 : 1.5 내지 3의 중량비로 수행될 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 4급 암모늄염은 테트라알킬 치환된 구조의 암모늄염일 수 있고, 구체적으로는 테트라(C4-C20)알킬암모늄염일 수 있다. 구체적일 예를 들어, 테트라부틸 암모늄 브로마이드(TBACl, Tetrabutylammonium bromide), 테트라펜틸 암모늄 브로마이드(TPABr, Tetrapentylammonium bromide), 테트라헥실 암모늄 브로마이드(THXABr, Tetrahexylammonium bromide), 테트라헵틸 암모늄 브로마이드(THTABr, Tetraheptylammonium bromide), 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOABr, Tetraoctylammonium bromide), 테트라헥사데실 암모늄 브로마이드(THDABr, Tetrahexadecylammonium bromide), 테트라옥타데실 암모늄 브로마이드(TODABr, Tetraoctadecylammonium bromide), 테트라부틸 암모늄 클로라이드(TBACl, Tetrabutylammonium chloride), 테트라펜틸 암모늄 클로라이드(TPACl, Tetrapentylammonium chloride), 테트라헥실 암모늄 클로라이드(THXACl, Tetrahexylammonium chloride), 테트라헵틸 암모늄 클로라이드(THTACl, Tetraheptylammonium chloride), 테트라옥틸 암모늄 클로라이드(TOACl, Tetraoctylammonium chloride), 테트라헥사데실 암모늄 클로라이드(THDACl, Tetrahexadecylammonium chloride) 및 테트라옥타데실 암모늄 클로라이드(TODACl, Tetraoctadecylammonium chloride)등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 4급 암모늄염을 결합함으로써, 금 나노클러스터를 물에서 유기 용매로 상 이동을 효과적으로 유도하여 유기 용매 상에서 안정적으로 2차결합을 수행할 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 b)단계에서는 상기 1차결합된 화합물의 아미노기에 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 2차결합될 수 있다. 예를 들어, 상기 2차결합은 커플링시약 일례로 DCC/NHS 커플링 반응을 통하여 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 카르복실기와 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 아미노기의 결합반응을 유도하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물에 디사이클로헥실카르보디이미드(DCC, Dicyclohexylcarbodiimide)를 처리하여 불안정한 에스테르 중간체(Unstable intermediate ester)를 형성한 후 N-하이드록시숙신이미드(NHS, N-hydroxy succinimide)를 가하면 카르복실기는 준안정한 상태의 아민-반응성 NHS 에스테르 중간체로 변환될 수 있다. 상기 아민-반응성 NHS 에스테르 중간체는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 아미노기와 반응하여 아미드 결합을 형성한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 이탈기(leaving group)는 화학반응에서 화합물이 불균형 분해(heterolysis)될 때 전자쌍을 갖고 나오는 화합물 조각으로, 음이온(anion)이나 중성 분자로 추가적으로 갖고 나오는 전자쌍을 안정화시키는 능력이 원래 분자로부터 떨어져나가는 데 중요하다. 본 발명의 일 실시예에 따른 이탈기는 본 발명의 당업자가 인식할 수 있는 작용기라면 모두 가능하나, 일례로 할로젠기, N-숙시닐이미드기 등일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 디사이클로헥실카르보디이미드 및 N-하이드록시숙신이미드는 1:0.1 내지 1:5

몰비로 포함할 수 있고, 바람직하게는 원활한 2차결합을 위하여 1:1 내지 1:4 몰비로 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0089] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 b)단계의 2차결합은 염기성 촉매 하에 수행할 수 있다. 상기 염기성 촉매는 예를 들어, 피리딘, 피리미딘, 트리에틸아민, 디에틸아민, 디이소프로필아민, 디이소프로필에틸아민 및 디메틸아미노 피리딘 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 더 포함하여 수행할 수 있다. 상기와 같은 염기성 촉매를 반응용액에 부가함으로써 반응용액을 염기 조건으로 조절함으로써, 2차결합 반응이 보다 효과적으로 수행될 수 있다.
- [0090] 상기와 같은 2차 결합반응이 유기 용매 상에서 수행됨으로써, 화학식 3으로 표시되는 화합물이 매우 균일하게 화학양론적으로 금 나노클러스터에 공유결합이 가능하다. 또한 균일하며 화학양론적으로 반응되는 특성에 따라 화학식 3으로 표시되는 화합물의 반응 몰수에 따라 2차결합되는 화학식 3의 화합물의 몰수를 세밀하게 조절할 수 있어 목적에 맞는 발광 세기를 구현할 수 있다.
- [0091] 목적에 부합되는 발광 세기에 따라 상기 1차결합된 화합물과 상기 화학식 3의 화합물의 몰비를 조절할 수 있으나, 바람직하게는 1 : 5 내지 25일 수 있으며, 보다 바람직하게는 1 : 10 내지 20일 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 바람직하게는 상기  $R_{11}$ 은 탄소수 2 내지 6의 알킬렌이고, 상기  $Ar_1$ 은 탄소수 6 내지 50의 아릴기일 수 있다. 더 바람직하게는 상기  $R_{11}$ 은 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌 또는 헥실렌이고, 상기  $Ar_1$ 은 다환 방향족기일 수 있으며, 구체적으로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 피레닐 또는 크리세닐일 수 있다. 상기와 같은 말단기 결합이 형성될 경우, 우수한 형광성을 구현할 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 2차결합은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 y 단위 중 하나 이상을 결합할 수 있고, 이로써, 형광성을 부여할 수 있고, 결합 개수가 증대시켜 더욱 강한 형광성을 구현할 수 있다. 더욱이, y 단위 모두가 2차 결합되었을 때, 380nm, 480nm 및 650nm 3개 파장대의 형광도가 획기적으로 증가하고, 백색광을 구현할 수 있다. 상기와 같이 y 단위 모두가 결합되는 것은 기존의 제조방법으로 구현할 수 없는 효과이다.
- [0094] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 c)단계는 상기 2차결합된 화합물 중 카르복실기에 1차결합된 4급 암모늄염을 다시 제거하는 단계이다. 구체적으로 상기 1차결합된 4급 암모늄염을 제거하기 위하여 알킬카르복실산의 암모늄염을 이용할 수 있으며, 구체적으로 테트라알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산 또는 트리알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산, 바람직하게 테트라(C1-C5)알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산 또는 트리(C1-C5)알킬암모늄(C1-C20)알킬카르복실산을 이용하여 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 알킬카르복실산의 암모늄염은 알킬카르복실산의 테트라암모늄염일 수 있으며, 바람직하게는  $R_3COO^-N^+(R_4R_5R_6R_7)$ 을 만족할 수 있다. 상기  $R_3$ 은 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고, 상기  $R_4$  내지  $R_7$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다. 더 바람직하게는 상기  $R_3$ 은 탄소수 10 내지 20의 알킬기일 수 있고, 상기  $R_4$  내지  $R_7$ 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기일 수 있다. 상기와 같이 4급 암모늄염을 제거함으로써, 최종 금 나노클러스터에 카르복실기가 형성되어 유기 용매에 대한 용해성을 상실하고 다시 수용성을 가질 수 있다. 이와 같이 수용성을 가짐으로써, 물이 존재하는 생체환경에 적합성을 가져 바이오분야에서도 사용이 가능하다. 이 외에도 우수한 형광성을 요구하는 분야에서 다양하게 적용할 수 있다.
- [0095] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 금 나노클러스터와 이의 제조방법 및 이를 포함하는 광학 센서에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0096] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0098] [제조예 1]  $Au_{22}GS_{18}$  클러스터의 합성
- [0099] 12.50 mL의 물에 용해 되어있는 0.25 mmol의  $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$  및 7.50 mL의 물에 용해되어 있는 0.37 mmol의 글루

타티온(GS)을 230 mL의 물에 동시에 투입하고, 2 분 동안 격렬하게 교반 시킨 후, 용액의 색상이 탁한 노란색으로 변하면 1 M의 NaOH를 넣어주어 pH를 12로 높여주었다. 상기 용액에 3.5 mM 농도의  $\text{NaBH}_4$  0.1 mL를 용액에 한 방울씩 천천히 적하하였다. 이 후, 30 분 동안 교반 시킨 후, 1 M의 HCl을 이용하여 용액의 pH를 2.5로 낮춘 후, 상온에서 6 시간 동안 더 교반하였다. 반응이 완결되면 회전 증발하여 용매를 완전히 제거한 후 10 mL의 물에 녹이고 12 mL의 이소프로판올을 투입하여 생기는 고체를 원심분리기를 이용하여 침전시키는 재결정과정 통하여  $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$  나노클러스터를 분리하였다. 상층액에 추가로 2 mL의 이소프로판올을 투입하여 생기는 고체를 원심분리기를 통해 분리하였고, 이 과정은 상층액이 투명해 질 때까지 진행하였다. 이렇게 분리된 고체를 과량의 이소프로판올 및 메탄올로 씻어 반응하지 않고 남아있는 불순물을 제거하여 글루타티온 리간드(GS)로 보호된  $\text{Au}_{22}$  클러스터인 금 나노클러스터( $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ )를 얻었다.

[0100] 도 2에 제조예 1에서 제조된 금 나노클러스터( $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ )의 질량분석 결과를 나타내었다. 이로부터 금 나노클러스터( $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ )가 합성되었음을 알 수 있다.

[0102] [제조예 2]  $\text{Au}_{18}\text{GS}_{14}$  클러스터의 합성

[0103] 12.0 mL의 물에 용해 되어있는 0.25 mmol의  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및 8.0 mL의 물에 용해되어 있는 0.37 mmol의 글루타티온(GS)을 230 mL의 물에 동시에 투입하고, 2 분 동안 격렬하게 교반 시킨 후, 용액의 색상이 탁한 노란색으로 변하면 1 M의 NaOH를 넣어주어 pH를 10으로 높여주었다. 이 후 일산화탄소 가스를 1기압으로 2분 동안 퍼징을 한 후 16 시간동안 격렬하게 교반하였다. 반응이 완결되면 회전 증발하여 용매의 반을 증발 시킨 후 3000 Da cut off를 필터로 하는 이온제거 컬럼에 용액 담고 원심 분리기로 4000 rpm에서 7분 동안 돌려서 반응하지 않고 남아있는 불순물을 제거하여 글루타티온 리간드(GS)로 보호된  $\text{Au}_{18}$  클러스터인 금 나노클러스터( $\text{Au}_{18}\text{GS}_{14}$ )를 얻었다.

[0105] [제조예 3]  $\text{Au}_{25}\text{GS}_{18}$  클러스터의 합성

[0106] 80 mL의 메탄올에 용해 되어있는 0.394g의  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  및 40 mL의 물에 용해되어 있는 1.23g의 글루타티온(GS)을 동시에 혼합하고, 30 분 동안 격렬하게 교반 시킨 후, 용액의 색상이 탁한 하얀색으로 변하면 10 mL 물에 녹인 0.374g  $\text{NaBH}_4$ 를 넣어 1 시간 30 분 동안 격렬하게 교반하였다. 이 후 모든 용매를 증발시킨 후 10 mL의 물을 넣어 녹여주었다. 5mL씩 각각 팔콘 튜브(Falcon tube)에 옮겨 담은 후 1 mL씩 메탄올을 첨가하여 혼든 후 원심분리하였다. 상층액은 또 다른 팔콘 튜브로 옮겨 담고 아래에 떨어진 고체를 수득하였다. 상층액이 투명해질 때까지 메탄올을 첨가한 후 원심부리하는 방법을 반복하였다. 이렇게 분리된 고체를 과량의 이소프로판올 및 메탄올로 씻어 반응하지 않고 남아있는 불순물을 제거하여 글루타티온 리간드(GS)로 보호된  $\text{Au}_{25}$  클러스터인 금 나노클러스터( $\text{Au}_{25}\text{GS}_{18}$ )를 얻었다.

[0108] [실시예 1]  $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}\text{Bpy}_{18}$

[0109] 10 mL의 물에 제조예 1의  $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$  10 mg을 용해시킨 후, 1 mL의 톨루엔에 20 mg의 테트라옥틸암모늄 브로마이드( $\text{TOABr}$ )를 용해시킨 용액을 추가 투입하였다. 이 후, 1 M NaOH를 이용하여 pH를 9로 높인 후, 전체 용액을 교반함으로써 물에 녹아 있던  $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$ 이 테트라옥틸암모늄 양이온(TOA)와 강하게 이온 결합하여 이온 복합체를 형성하였다. 생성물인 이온 복합체는 물에서 용해도를 상실하여 모두 톨루엔 층으로 상 이동되었다. 이 후, 톨루엔 층을 바이알에 분리하고, 물 15 mL를 첨가하여  $\text{Au}_{22}\text{GS}_{18}$  와 반응하지 않은 과량의 테트라옥틸암모늄 브로마이드( $\text{TOABr}$ )와 다른 불순물들을 제거하여, TOA- $\text{Au}_{22}$  클러스터를 제조하였다.

[0110] 1-피렌발레릭산(BPy) 79 mg을 디클로로메탄 5mL에 녹인 후, 4-디메틸아미노피리딘을 2 mg 투입하였다. 이어서 디사이클로헥실카르보디이미드(DCC) 282 mg(1.35 mmol)을 디클로로메탄 1 mL에 녹인 후, 디사이클로헥실카르보디이미드가 1-피렌발레릭산(BPy)의 5배 몰비가 되도록 투입하고 교반하였다. N-하이드록시숙신이미드(NHS) 315

mg(2.7 mmol)을 아세톤 6 mL에 녹인 후 1-피렌발레릭산(BPy)의 10배의 몰비로 되도록 상기 반응액에 순차적으로 투입하였다. 이 후, 24 시간동안 교반한 후, 불순물을 제거하여 N-하이드록시숙신이미드가 1-피렌발레릭산에 결합된 반응 중간체(NHS-BPy)를 수득하였다.

[0111] 디클로로메탄 5 mL에 0.001 mmol로 용해되어 있는 상기 TOA-Au<sub>22</sub> 클러스터에 디클로로메탄 1 mL에 용해되어 있는 상기 반응 중간체(NHS-BPy) 0.015 mmol를 투입하여 16 시간동안 교반하였다. 이 후, 메탄올에 용해되어 있는 0.1M 테트라에틸암모늄 데카노익산 0.07 mmol을 투입하여 테트라옥틸암모늄 양이온(TOA)을 제거하여 금 나노클러스터를 제조하였고, 이를 폴리아크릴아미드 겔 전기 영동법(Polyacrylamide gel electrophoresis, PAGE)을 통하여 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>18</sub> 물질, Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>17</sub> 물질(실시예 2), Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>16</sub> 물질(실시예 3), Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>15</sub> 물질(실시예 4), Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>11</sub> 물질(실시예 5), Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>11</sub> 물질(실시예 6) 및 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>10</sub> 물질(실시예 7)을 각각 분리하여 수득하였다.

[0112] 도 3에 실시예 1에서 제조된 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>18</sub> 물질의 <sup>1</sup>H-NMR을 나타내었으며, 도 3이 시사하는 바와 같이 실시예 1의 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>18</sub>가 제조되었음을 알 수 있다.

[0114] [실시예 8] Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>Bpy<sub>7</sub>

[0115] 상기 실시예 1에서 디클로로메탄 5 mL에 0.001 mmol로 용해되어 있는 상기 TOA-Au<sub>22</sub> 클러스터에 디클로로메탄 1 mL에 용해되어 있는 상기 반응 중간체(NHS-BPy) 0.007 mmol을 투입한 것을 달리한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 수행하여 수득한 금 나노클러스터를 폴리아크릴아미드 겔 전기 영동법(Polyacrylamide gel electrophoresis, PAGE)을 통하여 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>7</sub> 물질을 분리하여 수득하였다.

[0117] [실시예 9] Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>Bpy<sub>6</sub>

[0118] 상기 실시예 1에서 디클로로메탄 5 mL에 0.001 mmol로 용해되어 있는 상기 TOA-Au<sub>22</sub> 클러스터에 디클로로메탄 1 mL에 용해되어 있는 상기 반응 중간체(NHS-BPy) 0.007 mmol을 투입한 것을 달리하여 수득한 금 나노클러스터를 폴리아크릴아미드 겔 전기 영동법(Polyacrylamide gel electrophoresis, PAGE)을 통하여 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>BPy<sub>6</sub> 물질을 분리하여 수득하였다.

[0120] [실시예 10] Au<sub>18</sub>GS<sub>14</sub>Bpy<sub>14</sub>

[0121] 상기 실시예 1에서 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>를 대신하여 제조예 2로부터 제조된 Au<sub>18</sub>GS<sub>14</sub>를 사용하여 금 나노클러스터 Au<sub>18</sub>GS<sub>14</sub>Bpy<sub>14</sub>를 수득한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0122] [실시예 11] Au<sub>25</sub>GS<sub>18</sub>Bpy<sub>18</sub>

[0123] 상기 실시예 1에서 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>를 대신하여 제조예 3으로부터 제조된 Au<sub>25</sub>GS<sub>18</sub>을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 금 나노클러스터 Au<sub>25</sub>GS<sub>18</sub>Bpy<sub>18</sub>를 수득하였다.

[0125] [비교예 1]

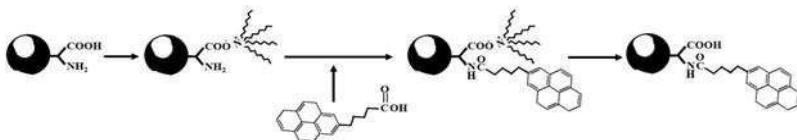
[0126] 상기 제조예 1로 제조된 Au<sub>22</sub>GS<sub>18</sub>을 그대로 사용하였다.

[0128] [비교예 2]

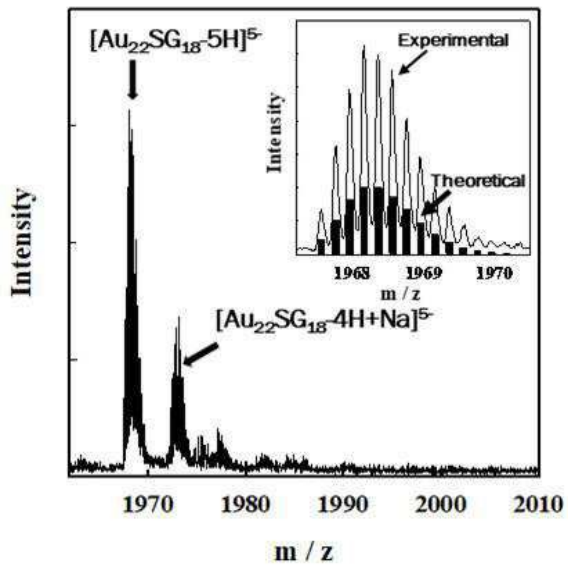
- [0129] 상기 제조예 1로 제조된 Au<sub>25</sub>GS<sub>18</sub>을 그대로 사용하였다.
- [0131] [결과 분석]
- [0132] 발광특성
- [0133] 도 4에 도시된 바와 같이 실시예 1 내지 11 및 비교예 1의 금 나노클러스터의 흡광도를 관찰하였다. 상기 흡광도를 통하여 금 나노클러스터에 결합된 피렌기(BPy)의 개수가 증가할수록 피크 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0134] 도 5에 도시된 바와 같이 실시예 1 내지 11 및 비교예 1의 금 나노클러스터의 PL특성을 관찰하였다. 비교예 1 대비, 350nm의 여기파장에서 측정하였을 때, 380nm, 480nm 및 650nm에서 발광 피크가 발현되는 것을 확인할 수 있었다. 피렌기(BPy)의 개수가 증가할수록 에너지 전이가 활발해지면서 형광성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 더욱이, 18개의 피렌기가 결합된 실시예 1의 경우 380nm, 480nm 및 650nm 발광 세기가 현격히 향상되면서 백색광으로 발광하는 것을 관찰하였다.
- [0135] 더욱이, 도 6에 도시된 바와 같이 실시예 1 내지 11의 금 나노클러스터로 380nm, 480nm 및 650nm 발광 피크의 발광 세기를 관찰하였을 때, 금 나노클러스터에 결합된 피렌기(BPy)의 개수가 증가할수록 발광 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0136] 또한, 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 11의 금 나노클러스터의 PL특성을 관찰하였다. 비교예 2 대비, 350nm의 여기파장에서 측정하였을 때, 380nm, 480nm 및 650nm에서 발광 피크가 발현되고, 발광 세기가 현격히 향상되면서 백색광으로 발광하는 것을 관찰하였다.
- [0137] 또한, 실시예 10의 금 나노클러스터도 실시예 1 및 실시예 11과 동일한 패턴을 갖고, 380nm, 480nm 및 650nm에서 발광 피크가 발현되고, 발광 세기가 현격히 향상되면서 백색광으로 발광하는 것을 관찰하였다.
- [0138] 본 발명에 따른 금 나노클러스터는 말단기 결합 개수를 용이하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 리간드 개수만큼 말단기 결합을 유도할 수 있어 강력한 발광 세기를 가질 수 있다. 우수한 발광 및 형광 특성으로 다양한 광학 센서에 적용이 가능하며, 최종물질은 수용성을 가짐으로써, 생체 등의 바이오분야에도 적용이 탁월하다.
- [0139] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명이 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에 서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0140] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

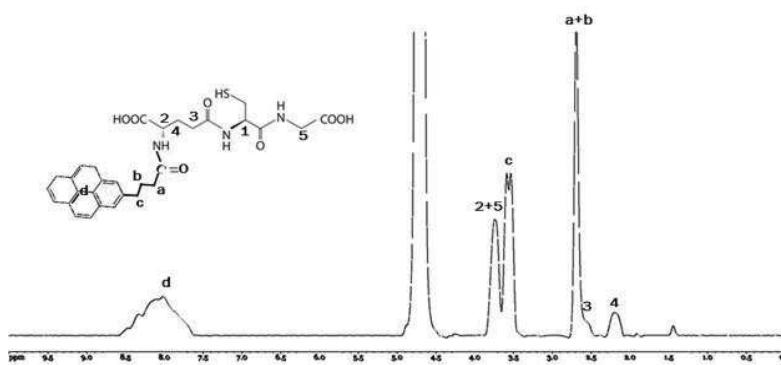
### 도면1



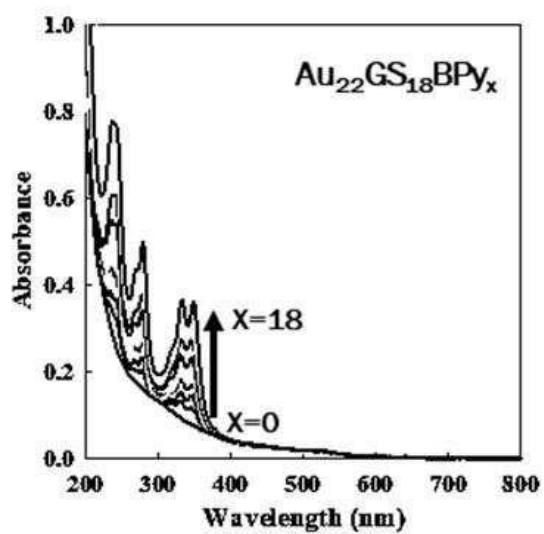
도면2



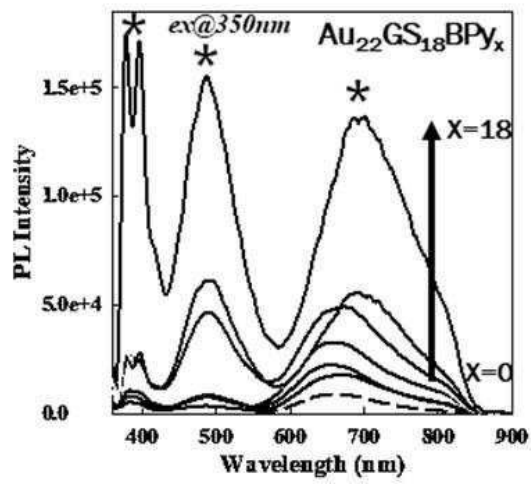
도면3



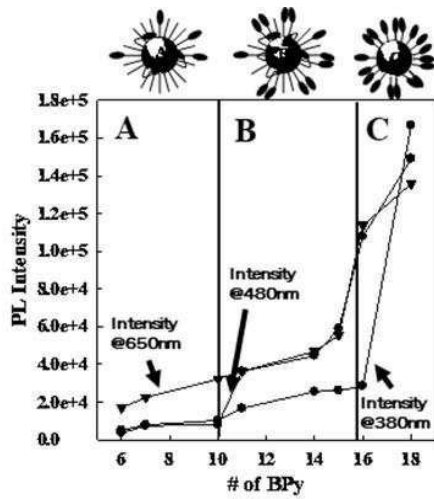
도면4



도면5



도면6



도면7

