(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0125506
(43) 공개일자 2020년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01F 1/00 (2006.01) *A61K 49/18* (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) *B22F 9/24* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01F 1/0045 (2013.01)
A61K 49/1818 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0049647
(22) 출원일자 2020년04월23일
심사청구일자 2020년04월23일
(30) 우선권주장
1020190049183 2019년04월26일 대한민국(KR)

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
이동일
서울특별시 강서구 우현로 67
곽규주
서울특별시 마포구 마포대로11길 84
(74) 대리인
특허법인 플러스

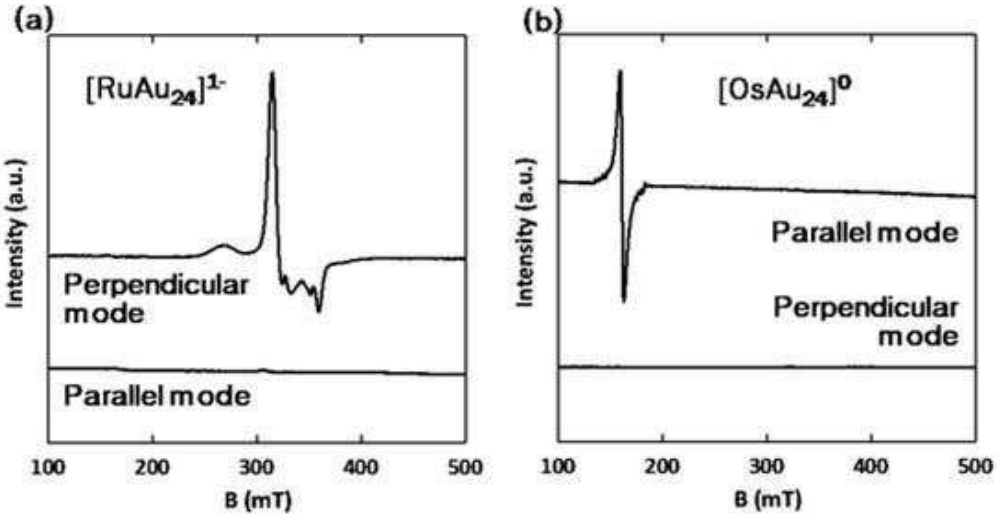
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체, 이의 제조방법 및 이를 채용한 자기공명영상 조영제에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명은 우수한 자성 특성을 가지며, 크기와 구조가 완전히 균일하여 스핀 형태가 매우 분명하고, 용액에서의 분산성이 우수한 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체, 이의 제조방법 및 이를 채용한 자기공명영상 조영제에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
B22F 1/025 (2013.01)
B22F 9/24 (2013.01)
A61K 2123/00 (2013.01)
B22F 2301/255 (2013.01)

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

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1을 만족하는, 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체.

[화학식 1]

$MAu_{24}(SR)_{18}$

(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알칸티올계인, 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체.

청구항 3

a) 금 전구체, 이종금속 전구체 및 촉매를 반응시켜 반용용액을 제조하는 단계; 및

b) 상기 반응용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계;

를 포함하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법.

[화학식 1]

$MAu_{24}(SR)_{18}$

(상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 금 전구체 : 이종금속 전구체의 몰비는 1 : 3 내지 5인, 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법.

청구항 5

하기 화학식 2를 만족하는 금 나노클러스터 및 하기 화학식 3을 만족하는 이종금속 나노클러스터를 갈바닉 치환 반응시켜 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계;를 포함하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법.

[화학식 1]

$MAu_{24}(SR)_{18}$

[화학식 2]

$Au_{25}(SR)_{18}$

[화학식 3]

$M_9(SR)_6$

(상기 화학식 1 내지 3에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 화학식 2의 금 나노클러스터 : 화학식 3의 이종금속 나노클러스터의 몰비는 1 : 2 내지 5인, 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법.

청구항 7

제 3항 또는 제 5항에 있어서,

상기 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알칸티올계인, 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항의 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체를 포함하는 자기공명영상 조영제.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 자기공명영상 조영제에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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] 한편, 자성 나노입자는 매우 다양한 응용 범위를 가지고 있으며, 특히 바이오 의료 산업에 있어 자성을 이용한 다양한 응용 분야가 개발됨에 따라 자성 나노입자에 대한 관심이 더욱 증폭되고 있다. 이러한 응용 범위는 자기공명영상(MRI) 조영제, 자성을 이용한 물질 분리, 자성을 이용한 약물 전달, 자성을 이용한 물질 센서 및 고주파 자기장 열 치료 등이 있다.

[0005] 그러나, 자성 나노입자는 입자의 크기 및 모양이 불균일하고, 그 표면 특성을 동일하게 제어하는 것이 어려움에 따라, 스핀 밀집 형태가 분명하지 않고 불균일하다는 단점이 있다.

[0006] 반면, 나노클러스터 자성체는 크기 및 모양이 불균일한 자성 나노입자와는 달리 크기와 구조가 완전히 균일함에 따라 스핀 형태가 매우 분명하고, 용액에서의 분산성이 우수하여 자성을 이용한 다양한 응용 분야에 활용이 가능할 수 있다.

[0007] 다만, 상기 나노클러스터 자성체는 자성 나노입자 대비 자성(magnets)이 작다는 단점이 있음에 따라, 보다 큰 자성을 가진 나노클러스터 자성체에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0008] 이와 유사한 선행문헌으로는 대한민국 등록특허공보 제10-1178512호가 제시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1178512호 (2012.08.24)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 우수한 자성 특성을 가지며, 크기와 구조가 완전히 균일하여 스핀 형태가 매우 분명한 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한 본 발명은 본 발명의 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체를 포함하는 자기공명영상 조영제를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체에 관한 것이다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $MAu_{24}(SR)_{18}$

[0015] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

[0016] 바람직하게 본 발명의 화학식 1에서 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알칸티올일 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 a) 금 전구체, 이종금속 전구체 및 촉매를 반응시켜 반용용액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 반응용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계;를 포함하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법(Ⅰ)에 관한 것이다.

[0018] [화학식 1]

[0019] $MAu_{24}(SR)_{18}$

[0020] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

[0021] 상기 다른 일 양태에 있어, 상기 이종금속 전구체 : 금 전구체의 몰비는 1 : 3 내지 5일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 또 다른 일 양태는 하기 화학식 2를 만족하는 금 나노클러스터 및 하기 화학식 3을 만족하는 이종금속 나노클러스터를 갈바닉 치환 반응시켜 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계;를 포함하는 이종금속 원자가 도핑된 나노클러스터 자성체의 제조방법(Ⅱ)에 관한 것이다.

[0023] [화학식 1]

[0024] $MAu_{24}(SR)_{18}$

[0025] [화학식 2]

[0026] $Au_{25}(SR)_{18}$

[0027] [화학식 3]

[0028] $M_9(SR)_6$

[0029] (상기 화학식 1 내지 3에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

[0030] 상기 또 다른 일 양태에 있어, 상기 화학식 2의 금 나노클러스터 : 화학식 3의 이종금속 나노클러스터의 몰비는 1 : 2 내지 5일 수 있다.

[0031] 바람직하게 본 발명의 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드는 (C1-C10)알칸티올일 수 있다.

[0032] 또한 본 발명은 본 발명의 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체를 포함하는 자기공명영상 조영제를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체는 금 나노클러스터에 루테늄 원자 또는 오스뮴 원자가 하나 도핑됨으로써 도핑된 원자의 고유 특성이 그대로 유지될 수 있으며, 이에 따라 우수한 자성 특성을 가질 수 있다.

[0034] 아울러, 금 원자 24개, 이종금속 원자 1개 및 유기티올계 리간드 18개로 동일한 구성을 가짐에 따라 그 크기와 구조가 완전히 균일할 수 있으며, 이에 따라 스핀 형태가 매우 분명할 수 있다.

[0035] 또한, 우수한 자성 특성을 가짐과 동시에 용매에 대한 분산성이 우수하여 자기공명영상(MRI) 조영제로써의 응용성이 높다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1의 a는 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$, 도 1의 b는 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전기분무 이온화 질량 분석(ESI-MS) 결과이다.

도 2는 평행(parallel) 또는 수직(perpendicular) 모드에서 측정한 전자스핀공명 분광도(EPR, electron paramagnetic resonance)로, 도 2의 a는 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{-1}$, 도 2의 b는 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$의 결과이다.

도 3은 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전자구조 예상 모식도이다.

도 4는 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전자구조 예상 모식도이다.

도 5는 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$의 구형파 전압전류법(SWV, Square Wave Voltammetry)을 통해 측정된 전압-전류도(왼쪽)와 UV-Vis-IR 흡광 스펙트럼(오른쪽)이다.

도 6은 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$ 및 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$의 구형파 전압전류법(SWV, Square Wave Voltammetry)을 통해 측정된 전압-전류도(왼쪽)와 UV-Vis-IR 흡광 스펙트럼(오른쪽)이다.

도 7은 산화 및 환원에 따른 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$ 및 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전자구조 예상 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체 및 이의 제조방법에 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.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 기존 자성 나노입자는 매우 우수한 자성 특성을 가지나, 입자의 크기 및 모양이 불균일하고, 그 표면 특성을 동일하게 제어하는 것이 어려움에 따라, 스핀 밀집 형태가 분명하지 않고 불균일하다는 단점이 있었다. 반면, 나노클러스터 자성체는 크기 및 모양이 불균일한 자성 나노입자와는 달리 크기와 구조가 완전히 균일함에 따라 스핀 형태가 매우 분명하나, 자성 나노입자 대비 자성(magnets)이 작다는 단점이 있었다.

[0041] 이에 본 발명자들은 연구를 심화한 결과, 금 원자 24개 및 이종금속 원자 1개가 특정 구조로 결합된 나노클러스터가 동일한 구성을 가짐에 따라 그 크기와 구조가 완전히 균일하면서도, 도핑된 원자의 고유 특성이 그대로 유지되어 우수한 자성 특성을 가질 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0043] 상세하게, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1을 만족하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체에 관한 것이다.

[0044] [화학식 1]

[0045] $MAu_{24}(SR)_{18}$

[0046] (상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)이다.)

[0047] 이처럼, 본 발명에 따른 나노클러스터 자성체는 금 나노클러스터에 루테늄 원자 또는 오스뮴 원자가 하나 도핑됨으로써 도핑된 원자의 고유 특성이 그대로 유지될 수 있으며, 이에 따라 우수한 자성 특성을 가질 수 있다.

[0048] 아울러, 금 원자 24개, 이종금속 원자 1개 및 유기티올계 리간드 18개로 동일한 구성을 가짐에 따라 그 크기와 구조가 완전히 균일할 수 있으며, 이에 따라 스핀 형태가 매우 분명할 수 있다.

[0049] 또한, 우수한 자성 특성을 가짐과 동시에 용매에 대한 분산성이 우수하여 자기공명영상(MRI) 조영제로써의 응용성이 높을 수 있다.

[0050] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 상기 유기티올계 리간드인 SR은 탄소수 1 내지 30의 알칸티올, 탄소수 6 내지 30의 아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알칸티올, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 헤테로사이클로알칸티올 및 탄소수 6 내지 30의 아릴알칸티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기 유기티올계 리간드는 작용기 내 하나 이상의 수소가 치환기로 더 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 이때, 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로겐기(-F, -Br, -Cl, -I), 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 7의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0051] 더욱 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 2-페닐에탄티올, 글루타티온, 티오프로닌, 티올레이티드 폴리(에틸렌글리콜), p-머캅토페놀 및 (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 바람직하게 본 발명의 유기티올계 리간드의 유기티올계는 (C1-C10)알킬티올일 수 있으며, 보다 바람직하게는 (C3-C10)알킬티올일 수 있으며, 구체적인 일례로, 프로필티올, 2-프로필티올, n-부틸티올, iso-부틸티올, neo-부틸티올, n-펜틸티올, n-헥실티올 또는 n-헵틸티올일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0053] 또한, 본 발명의 다른 일 양태는 상기 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법에 관한 것으로, 상기 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체는 싱크로 합성법(synchro synthesis) 또는 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction)의 두 가지 방법을 통해 제조될 수 있다.

[0054] 이와 같은 방법을 통해 금 나노클러스터에 루테늄 원자 또는 오스뮴 원자가 하나 도핑됨으로써 도핑된 원자의 고유 특성이 그대로 유지되어, 우수한 자성 특성을 가진 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체를 효과적으로 제조할 수 있다.

[0055] 아울러, 금 원자 24개, 이종금속 원자 1개 및 유기티올계 리간드 18개로 동일한 구성을 가진 나노클러스터 자성체를 제조할 수 있으며, 이에 따라 제조된 나노클러스터 자성체는 그 크기와 구조가 완전히 균일할 수 있으며, 스핀 형태가 매우 분명할 수 있다.

[0056] 이하, 싱크로 합성법(synchro synthesis) 또는 갈바닉 치환 반응(galvanic replacement reaction)을 이용한 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

[0057] 우선, 싱크로 합성법을 이용한 제조방법에 대하여 설명한다.

[0058] 본 발명의 일 양태에 따른 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법(Ⅰ)은 a) 금 전구체, 이종금속 전구체 및 촉매를 반응시켜 반용용액을 제조하는 단계; 및 b) 상기 반응용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0059] [화학식 1]

[0060] $MAu_{24}(SR)_{18}$

[0061] 상기 화학식 1에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)으로, 화학식 1의 SR은 상기에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.

[0062] 이때, 화학식 1을 만족하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체를 효과적으로 합성하기 위해서는 각 금속 전구체 간의 혼합 비율, 금속 전구체와 리간드 화합물 간의 혼합 비율, 환원제의 첨가량 및 용매의 선정이 중요할 수 있으며, 이에 대하여는 하기에 상세하게 설명한다.

[0063] 먼저, a) 금 전구체, 이종금속 전구체 및 촉매를 반응시켜 반응용액을 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0064] 언급한 바와 같이, a)단계에서는 각 금속 전구체 간의 혼합 비율을 적절하게 조절하여 주는 것이 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 합성 효율을 향상시킴에 있어 좋다. 구체적인 일 예시로, 상기 이종금속 전구체 : 금 전구체의 몰비는 1 : 1 내지 5일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 1.5 내지 3.5, 가장 좋게는 1 : 1.8 내지 3.2일 수 있다. 이와 같은 범위에서 화학식 1을 만족하는 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체가 효과적으로 합성될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 금 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 트리페닐포스핀금(Ⅰ)클로라이드($AuPPh_3Cl$), $HAuCl_4$, $AuCl_3$, $KAuCl_4$ 및 $Au(OH)_3$ 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $HAuCl_4$를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다.

[0066] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 이종금속 전구체는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 이종금속이 루테늄(Ru)인 경우, 루테늄 전구체는 $RuCl_3$, $Ru(NO)Cl_3$ 및 $Ru(NO)(NO_3)_a(OH)_b$(여기서, a 및 b는 각각 0 내지 3에서 선택되는 정수로, a+b=3이다.) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $RuCl_3$를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다. 이종금속이 오스뮴(Os)인 경우, 오스뮴 전구체는 $OsCl_3$, $Os(NO)Cl_3$ 및 $Os(NO)(NO_3)_a(OH)_b$(여기서, a 및 b는 각각 0 내지 3에서 선택되는 정수로, a+b=3이다.) 등으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 $OsCl_3$를 사용하는 것이 합성 효율을 향상시킴에 있어 보다 좋다.

[0067] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 촉매는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이 라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있으며, 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB) 및 테트라페닐포스핀 브로마이드(PPh_4Br) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 바람직하게는 테트라옥틸 암모늄 브로마이드(TOAB)를 사용하는 것이 반응 효율을 향상시킴에 있어 좋다.

[0068] 이때, 촉매의 첨가량은 특별히 한정하진 않으나, 일 구체예로 금 전구체 : 촉매의 몰비는 1 : 0.5 내지 10, 보다 좋게는 1 : 1 내지 5, 더욱 좋게는 1 : 1.5 내지 3일 수 있다.

[0069] 아울러, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 a)단계의 반응용액은 금 전구체와 이종금속 전구체의 용해 및 반응 용이성의 향상을 위해 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 용매는 디클로로메탄, 물, 탄소수 1~5의 알코올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라히드로푸란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으며, 바람직하게는 메탄올을 사용하는 것이 좋다. 이때, 상기 용매는 금 전구체 1 mmol을 기준으로 50 내지 100 ㎖가 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0070] 다음으로, b) 상기 반응용액에 유기티올계 리간드 화합물 및 환원제를 첨가하여 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계를 수행할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 유기티올계 리간드 화합물은 상기 SR 대비 수소가 떨어지기 전의 화합물인 RSH일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 탄소수 1 내지 30의 알칸티올, 탄소수 6 내지 30의 아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 사이클로알칸티올, 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴티올, 탄소수 3 내지 30의 헤테로사이클로알칸티올 및 탄소수 6 내지 30의 아릴알칸티올 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 상기

유기티올계 리간드는 작용기 내 하나 이상의 수소가 치환기로 더 치환되거나 치환되지 않을 수 있으며, 이때, 치환기는 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로겐기(-F, -Br, -Cl, -I), 니트로기, 시아노기, 히드록시기, 아미노기, 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 탄소수 2 내지 7의 알케닐기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기, 탄소수 3 내지 20의 헤테로사이클로알킬기 또는 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴기이되, 단, 상기 기재된 유기티올계 리간드의 탄소수는 치환기의 탄소수를 포함하지는 않는다. 또한, 상기 알킬기를 포함하는 모든 작용기에 있어 알킬기는 선형 또는 분지형일 수 있다.

[0072] 보다 구체적인 일 예시로, 상기 유기티올계 리간드는 펜탄티올, 헥산티올, 헵탄티올, 2,4-디메틸벤젠티올, 2-페닐에탄티올, 글루타티온, 티오프로닌, 티올레이티드 폴리(에틸렌글리콜), p-머캅토페놀 및 (r-머캅토프로필)-트리메톡시실란) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 본 발명의 일 예에 있어, 금 전구체 및 유기티올계 리간드 화합물의 혼합 비율은 당업계에서 통상적으로 혼합하는 비율일 수 있으며, 구체적인 일 예시로, 금 전구체 : 유기티올계 리간드 화합물의 몰비는 1 : 1 내지 15, 보다 좋게는 1 : 3 내지 10, 더욱 좋게는 1 : 4 내지 8일 수 있다. 이와 같은 범위에서 합성 효율이 우수하면서도 반응 불순물을 줄일 수 있어 좋다.

[0074] 본 발명의 일 예에 있어, 상기 환원제는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 있으며, 구체적인 일 예로, 환원제는 $NaBH_4$ 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이때, 상기 환원제는 금 전구체 1 mmol을 기준으로 5 내지 30 mmol이 첨가될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 아울러, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 b)단계의 반응 시간은 특별히 제한되지 않으나, 12시간 이상, 바람직하게는 24 내지 30시간일 수 있다. 이와 같은 범위에서 $Au_{25}(SR)_{18}$과 $M_9(SR)_6$(M= Ru 또는 Os)이 각각 제조된 후 $MAu_{24}(SR)_{18}$로 수렴하여 합성됨으로써 반응 부산물을 줄일 수 있으며, 합성 효율이 보다 증가할 수 있다.

[0076] 또한, b)단계의 반응 완료 후 고순도의 나노클러스터 자성체를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0078] 다음으로, 갈바닉 치환 반응을을 이용한 제조방법에 대하여 설명한다.

[0079] 본 발명의 일 양태에 따른 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법(Ⅱ)은 하기 화학식 2를 만족하는 금 나노클러스터 및 하기 화학식 3을 만족하는 이종금속 나노클러스터를 갈바닉 치환 반응시켜 하기 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0080] [화학식 1]

[0081] $MAu_{24}(SR)_{18}$

[0082] [화학식 2]

[0083] $Au_{25}(SR)_{18}$

[0084] [화학식 3]

[0085] $M_9(SR)_6$

[0086] 상기 화학식 1 내지 3에서 SR은 유기티올계 리간드이며, M은 루테늄(Ru) 또는 오스뮴(Os)으로, 화학식 1 내지 3의 SR은 상기에 기재된 바와 동일한 바, 중복설명은 생략한다.

[0087] 이때, 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체를 효과적으로 합성하기 위해서는 금 나노클러스터와 이종금속 나노클러스터의 혼합 비율이 중요할 수 있다.

[0088] 구체적인 일 예시로, 상기 화학식 2의 금 나노클러스터 : 화학식 3의 이종금속 나노클러스터의 몰비는 1 : 2 내지 5일 수 있으며, 보다 좋게는 1 : 2.5 내지 3, 더욱 좋게는 1 : 2.8일 수 있다. 이와 같은 범위에서 화학식 1을 만족하는 나노클러스터 자성체가 효과적으로 합성될 수 있다.

[0089] 아울러, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 화학식 2의 금 나노클러스터 및 화학식 3의 이종금속 나노클러스터의 용

해 및 반응 용이성의 향상을 위해 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적인 일 예시로, 상기 용매는 디클로로메탄, 물, 탄소수 1~5의 알코올, 아세토니트릴, 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 테트라히드로푸란(THF) 및 1,4-디옥산 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매일 수 있으며, 바람직하게는 디클로로메탄을 사용하는 것이 좋다. 이때, 상기 용매는 화학식 2의 금 나노클러스터 및 화학식 3의 이종금속 나노클러스터 1 mmol을 기준으로 5- ℓ 내지 7 ℓ가 첨가될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 또한, 본 발명의 일 예에 있어, 상기 단계의 반응 시간은 특별히 제한되지 않으나, 12시간 이상, 바람직하게는 24 내지 36시간일 수 있다. 이와 같은 범위에서 $Au_{25}(SR)_{18}$과 $M_9(SR)_6$(M= Ru 또는 Os)이 갈바닉 치환 반응을 통해 $MAu_{24}(SR)_{18}$로 수렴하여 합성됨으로써 반응 부산물을 줄일 수 있으며, 합성 효율이 보다 증가할 수 있다.

[0091] 또한, 본 단계의 반응 완료 후 고순도의 나노클러스터 자성체를 수득하기 위하여 추가적인 정제 과정이 더 수행될 수 있음은 물론이며, 추가적인 정제 과정은 통상적인 방법을 통해 수행될 수 있다.

[0092] 바람직하게 본 발명의 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체의 제조방법의 일 실시예에 따른 유기티올계 리간드의 유기티올계는 (C1-C10)알킬티올일 수 있으며, 보다 바람직하게는 (C3-C10)알킬티올일 수 있으며, 구체적인 일례로, 프로필티올, 2-프로필티올, n-부틸티올, iso-부틸티올, neo-부틸티올, n-펜틸티올, n-헥실티올 또는 n-헵틸티올일 수 있으나, 이에 한정이 있는 것은 아니다.

[0094] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 이종금속 원자가 도핑된 금 나노클러스터 자성체 및 이의 제조 방법에 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.

[0095] 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.

[0097] [실시예 1] 싱크로 합성법을 이용한 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 합성

[0098] 먼저, 0.4 mmol의 $HAuCl_4$, 0.1 mmol의 $RuCl_3$ 및 0.696 mmol의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB)를 30 mℓ의 메탄올에 녹였다. 15분 간 교반한 후 2.5 mmol의 n-헥산티올($C_6H_{13}SH$)을 2분에 걸쳐 적가하였다. 3분간 추가 교반한 후 5 mmol의 $NaBH_4$(in 5 mℓ H_2O)을 신속하게 한 번에 첨가하였다. 이후, 24시간 동안 추가 교반하여 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$가 다수 포함된 혼합 클러스터를 합성하였다.

[0099] 반응이 완료되면, 원심 분리를 통해 상청액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조시킨 후, 물 5 mℓ, 메탄올 15 mℓ, 에탄올 15mℓ로 각각 씻어 불순물을 제거하였다.

[0100] 이후, 획득한 혼합 클러스터를 아세토니트릴:디클로로메탄(2:1 부피비)의 혼합용매 250 mℓ에 넣어 12시간 동안 추출하여 고순도의 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$을 수득하였다.

[0101] [실시예 2] 싱크로 합성법을 이용한 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 합성

[0102] $RuCl_3$ 대신 $OsCl_3$를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 진행하여 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$을 수득하였다.

[0104] [실시예 3] 갈바닉 치환 반응을 이용한 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 합성

[0105] 2 μmol의 $Au_{25}(SC_6H_{13})_{18}$(in 10 mℓ 디클로로메탄)과 5.6 μmol의 $Ru_9(SC_6H_{13})_6$(in 4 mℓ 디클로로메탄)을 혼합한 후 24시간 동안 격렬하게 교반하였다.

[0106] 반응이 완료되면, 원심 분리를 통해 상청액과 침전물을 분리하여 침전물을 건조시킨 후, 물 5 mℓ, 메탄올 15

㎖, 에탄올 15㎖로 각각 씻어 불순물을 제거하였다.

[0107] 이후, 획득한 혼합 클러스터를 아세토니트릴:디클로로메탄(2:1 부피비)의 혼합용매 250 ㎖에 넣어 12시간 동안 추출하여 고순도의 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$을 수득하였다.

[0108] [실시예 4] 갈바닉 치환 반응을 이용한 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 합성

[0109] $Ru_9(SC_6H_{13})_6$ 대신 $Os_9(SC_6H_{13})_6$를 사용한 것 외 모든 과정을 실시예 3과 동일하게 진행하여 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$을 수득하였다.

[0111] [결과 분석]

[0112] 1) 합성 확인

[0113] 도 1의 a는 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$, 도 1의 b는 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전기분무 이온화 질량 분석(ESI-MS) 결과로, $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$ 및 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$가 단일물질로 각각 잘 합성된 것을 확인하였다.

[0114] 2) 자성 확인

[0115] 도 2는 평행(parallel) 또는 수직(perpendicular) 모드에서 측정한 전자스핀공명 분광도(EPR, electron paramagnetic resonance)로, 도 2의 a는 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$, 도 2의 b는 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$의 결과이다.

[0116] $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$ 는 평행모드에서는 피크가 관찰되지 않았으나 수직모드에서 피크가 관찰되었으며, 피크의 위치는 $g_{average}$=1.46 및 2.00에서 관찰되었다. 이는 홀전자가 3개 존재함을 의미하며, 이로부터 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$ 나노클러스터가 자성 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다.

[0117] $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$는 수직모드에서는 피크가 관찰되지 않았으나 평행모드에서 피크가 관찰되었으며, 피크의 위치는 $g_{average}$=4.02에서 관찰되었다. 이는 홀전자가 2개 존재함을 의미하며, 이로부터 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$ 나노클러스터가 자성 특성을 가진 것을 확인할 수 있었다.

[0118] 아울러, 분광도의 좁은 밴드 넓이를 기반으로 강한 스핀-궤도 중첩을 기대할 수 있으며, 이로부터 결정장(crystal field)의 영향을 배제할 수 있음에 대한 가능성을 확인할 수 있었다.

[0119] 도 3은 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전자구조 예상 모식도로, $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$는 스핀(홀전자)의 개수가 3개로 최대 3 보어 마그네톤(μ_B)의 스핀 자기모멘트를 기대할 수 있다.

[0120] 도 4는 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전자구조 예상 모식도로, $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$는 스핀(홀전자)의 개수가 2개로 최대 2 보어 마그네톤(μ_B)의 스핀 자기모멘트를 기대할 수 있다.

[0121] 도 5는 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$의 구형파 전압전류법(SWV, Square Wave Voltammetry)을 통해 측정된 전압-전류도(왼쪽)와 UV-Vis-IR 흡광 스펙트럼(오른쪽)으로, 루테늄이 하나 도핑되어 전자구조가 달라짐에 따라 구형파 전압전류 그래프 상에서 피크 간 간격이 1.31 V로 좁아진 것을 확인할 수 있었으며, UV-Vis-IR 흡광 스펙트럼 역시 특징적인 피크의 위치가 1.5 eV로 쉬프트된 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 도 6은 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$ 및 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$의 구형파 전압전류법(SWV, Square Wave Voltammetry)을 통해 측정된 전압-전류도(왼쪽)와 UV-Vis-IR 흡광 스펙트럼(오른쪽)으로, 구형파 전압전류 그래프 상에서 각각 피크 간 간격이 1.20 V와 1.19 V로 좁아진 것을 확인할 수 있었으며, UV-Vis-IR 흡광 스펙트럼 역시 특징적인 피크의 위치가 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$는 1.2 및 1.5 eV, $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$는 1.3 eV로 쉬프트된 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 3) 자성 제어 실험

[0124] [실험예 1] $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$의 산화

[0125] 2 μmol의 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$를 디클로로메탄 14 mℓ에 녹인 후 반대이온 제거제(removing counter ion)인 실리카겔(200-425 mesh particle size, Supelco)을 10 mℓ 첨가하고 5분간 섞어준 후, 침전물을 여과하여 분리하였다.

[0126] 이를 다시 디클로로메탄에 녹인 후 50℃에서 1 시간동안 교반한 후 다시 침전물을 여과하여 분리하였다.

[0127] 이를 1 L 이상의 메탄올로 씻어준 후 건조하여 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$를 수득하였다.

[0128] [실험예 2] $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$의 환원

[0129] 5 μmol의 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$를 디클로로메탄 10 mℓ에 녹인 후 반대이온(counter ion)인 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOAB) 5 μmol과 환원제인 $NaBH_4$ 5 μmol을 순차적으로 첨가하고, 실온에서 3시간 동안 교반하였다.

[0130] 과량의 물을 넣어 유기층을 분리한 후 건조하고, 다시 메탄올로 씻어 불순물을 제거하였다.

[0131] 끝으로, 아세토니트릴:디클로로메탄(2:1 부피비)의 혼합용매에 넣어 12시간 동안 추출하여 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$을 수득하였다.

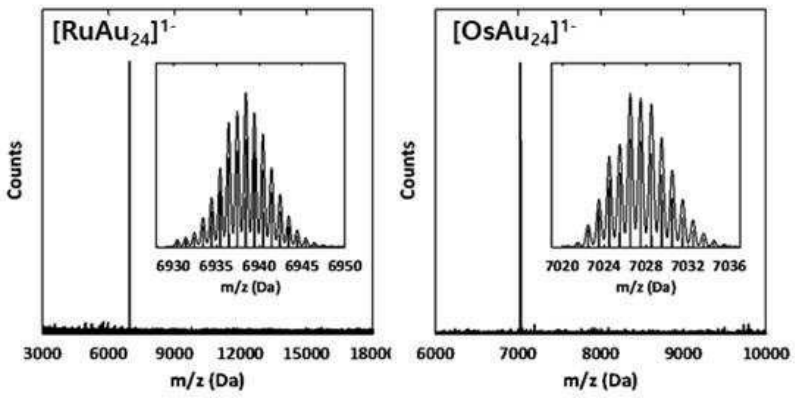
[0133] 도 7은 $RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$와 $OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}$의 전자구조 예상 모식도로, $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$을 산화시켜 전자를 하나 잃게 함으로써 $[RuAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$의 나노클러스터를 제조할 수 있으며, $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{0}$을 환원시켜 전자를 하나 받게 함으로써 $[OsAu_{24}(SC_6H_{13})_{18}]^{1-}$의 나노클러스터를 제조할 수 있다. 즉 산화-환원을 통해 스핀의 개수를 조절할 수 있으며, 이를 통해 구조의 변성을 최소화하여 물리적 변성이 없는 자성의 선택적 제어가 가능할 수 있다.

[0135] 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 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

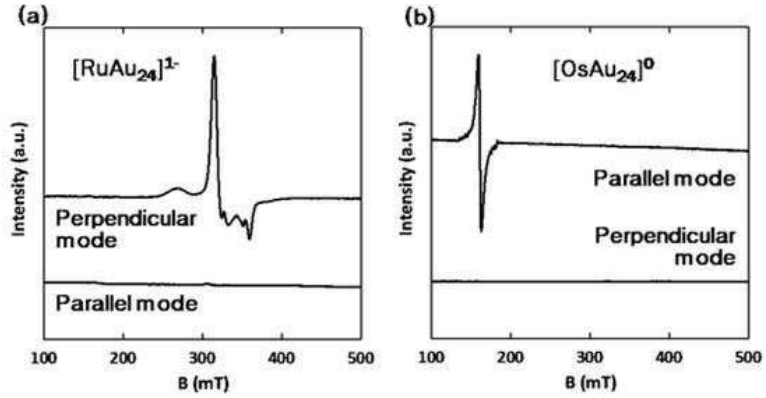
[0136] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

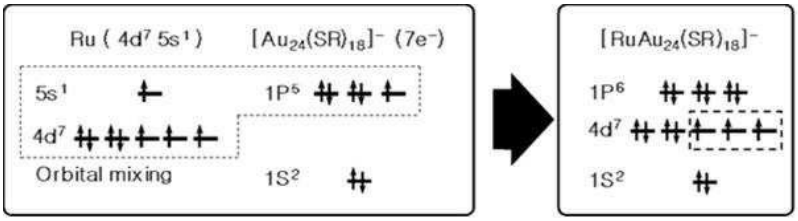
도면1



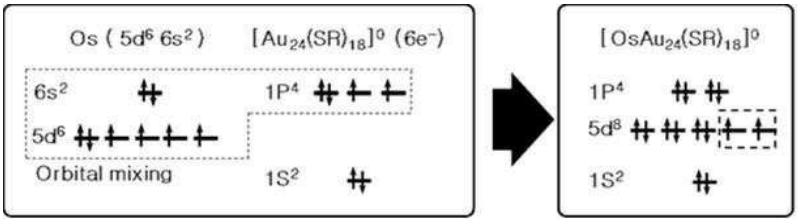
도면2



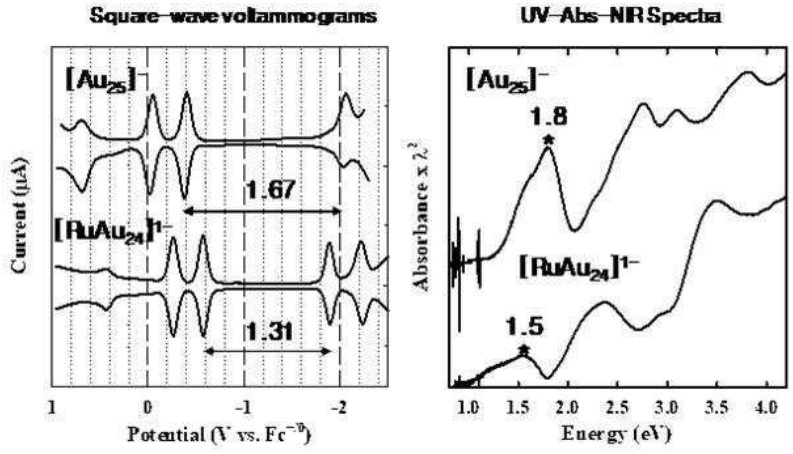
도면3



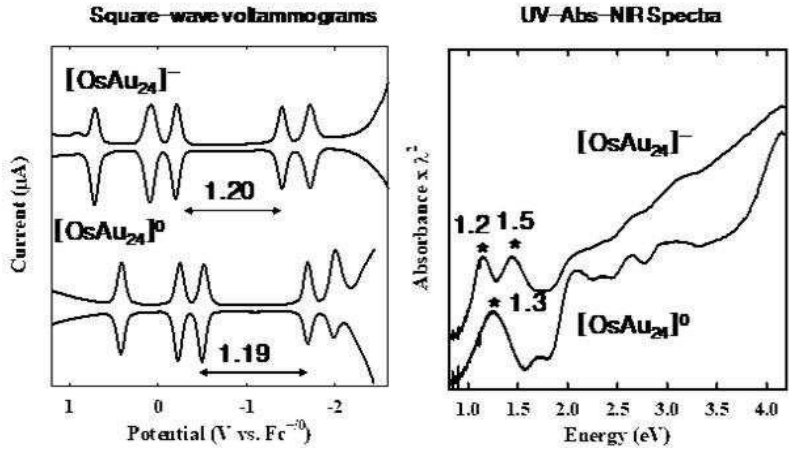
도면4



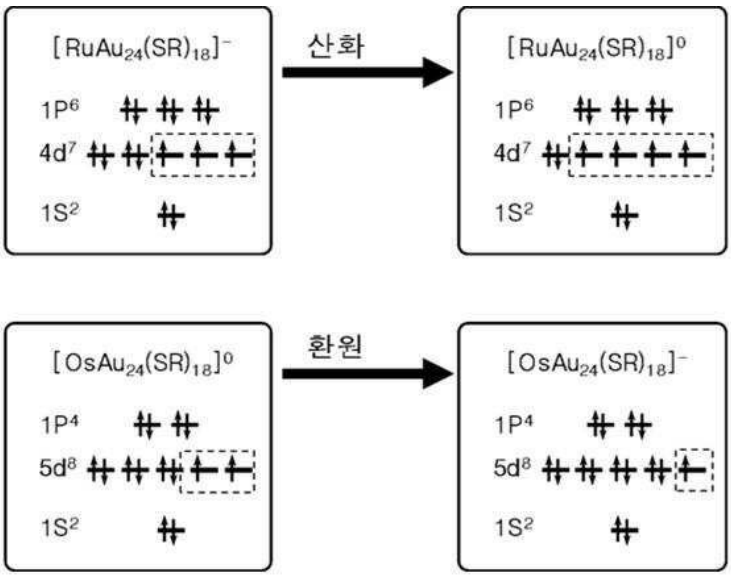
도면5



도면6


Square-wave voltammograms
UV-Abs-NIR Spectra
[OsAu24]−
1.20
[OsAu24]0
1.19
Current (μA)
1
0
-1
-2
Potential (V vs. Fc+/0)
[OsAu24]−
1.2 1.5
1.3
[OsAu24]0
Absorbance x λ2
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
Energy (eV)

도면7


[RuAu24(SR)18]−
1P6
4d7
1S2
산화
[RuAu24(SR)18]0
1P6
4d7
1S2
[OsAu24(SR)18]0
1P4
5d8
1S2
환원
[OsAu24(SR)18]−
1P4
5d8
1S2