The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Polymer Ligand Stabilized Fluorescent Platinum Nanoclusters : Synthesis, Characterization, and Their Applications
Author(s)	Huang, Xin
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/56099
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　HUANG　XIN　）	
論文題名	Polymer Ligand Stabilized Fluorescent Platinum Nanoclusters: Synthesis, Characterization, and Their Applications （ポリマーリガンドにより安定化された蛍光性白金ナノクラスター）

論文内容の要旨

Metal nanoclusters (M NCs) consisting of a few to several tens of atoms exhibit molecule-like behaviors such as discrete electronic state and size-dependent photoluminescence due to quantum size effect. Compared to common fluorophores like quantum dots (QDots) or organic dyes, M NCs possess a plenty of advantages such as facile synthesis, ultra-small size, water solubility, and excellent bio-compatibility. To date, fluorescent gold and silver nanoclusters (Au NCs and Ag NCs) have been already synthesized and employed in bio-labeling of living cells, whereas the fluorescent properties and practical applications of the platinum nanocluster (Pt NCs) are rarely discussed. Therefore, the motivation of this research is to produce the fluorescent polymer ligand stabilized Pt NCs with longer emission wavelength by a facile and feasible method and then applied them in various applications like heavy metal ions detection, cancer cells bio-imaging and chemical modified electrode.

Diverse colored fluorescent Pt NCs were prepared by a versatile and environment-friendly protocol employing the hyper-branched polyethylenimine (PEI) as a stabilizing ligand. By adjusting the molar ratio between Pt ions and reducing agent, the fluorescent Pt NCs with different emission wavelengths, from blue- to yellow-emitting, could be obtained. Among these, yellow fluorescent PEI-stabilized Pt NCs (Pt NCs@PEI) demonstrated excellent photo-stability towards high salt concentrations and slower attenuation of fluorescence against light irradiation compared with organic dyes. Most significant founding was that the formation process of fluorescent Pt NCs in PEI template could be elucidated as two processes: (1) the chelation of PEI with Pt ions to form a complex and (2) the reduction of Pt ions to Pt atoms and quick aggregation to generate Pt NCs. These NCs were most stabilized inside the cavities formed by tightly coiled polymer PEI chains *via* amino groups. Moreover, the pH-dependent emission wavelength phenomenon was originated from the chain transformation of cationic PEI and the changing of cavity dimension which could determine the size of NCs.

In particular, these Pt NCs@PEI exhibited the selective sensing behaviors towards the Cu^{2+} and Co^{2+} ions in contrast to other kinds of metal ions. These abilities of quantitative and sensitive detection were due to the formation of complex between the Cu^{2+} or Co^{2+} ions with amino groups of ligand, and the limit of detection (LOD) for the Co^{2+} ions reached to as low as 500 nM. Furthermore, yellow fluorescent aqueous Pt NCs@PEI were easily conjugated with anti-CXCR4 antibody to produce Pt NCs@PEI-(anti-CXCR4-Ab) conjugates, which were successfully applied in the bio-imaging of the membrane of cancer HeLa cells whose nuclei were simultaneously stained with DAPI. It is noteworthy that these Pt NCs@PEI exhibited lower cell cytotoxicity and better bio-compatibility compared with Qdots. Lastly, ultra-fine Pt NCs@PEI were used to modify the glassy carbon electrode (GCE) and subsequently the electrochemical behaviors of fluorescent Pt NCs@PEI-modified GCE in H_2SO_4 medium were examined. Meanwhile, we also investigated the factors like scanning speed and the size effect of NCs and the results showed these fluorescent Pt NCs@PEI have a certain catalytic ability in electrochemistry.

In future, fluorescent Pt NCs with longer emission wavelength (red or near infrared region) are expected to be synthesized by using other kinds of ligands to adjusting the size accurately. In addition, the catalytic behaviors of Pt NCs for methanol oxidation reaction (MOR) or oxidation reduction reaction (ORR), and the relationship between catalysis and fluorescence need to be further investigated.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　HUANG　XIN　）		
	（職）	氏　名
論文審査担当者	主 査　教 授	井 上 康 志
	副 査　教 授	難 波 啓 一
	副 査　教 授	平 岡 泰
	副 査　教 授	民 谷 栄 一

論文審査の結果の要旨

金属が1nm程度以下にまで微細化されると、金属の自由電子エネルギーが離散化され、量子性が顕在化する。この構造体はナノクラスターと呼ばれ、発光性など、従来のバルク金属や局在プラズモン特性を示す金属ナノ構造体とは異なる物性が発現するようになる。本論文は、蛍光性白金ナノクラスターを簡便に合成する方法、および合成したナノクラスターの物性評価、合成過程の解明、さらに生体イメージングへ展開した成果をまとめたものである。ポリエチレンイミンを合成場として用い、白金イオンに対する還元剤のモル比を制御することで、サイズの異なる白金ナノクラスターを合成する方法を考案した。発光波長がナノクラスターサイズに依存することを利用することで、465nm～570nmまでの発光波長を有する複数種の白金ナノクラスターを合成することに成功した。透過電子顕微鏡や動的光散乱法によるクラスターサイズの計測やX線光電子分光法による電子状態などの物性評価、深紫外ラマン分光法やフーリエ変換赤外分光法等を用いたナノクラスターの合成過程の解明等を行った。また、金属イオンに対する白金ナノクラスター蛍光の光安定性を評価し、カルシウムやナトリウム、マグネシウムイオンなど多くの金属イオンに対しては安定であるものの、コバルトおよび銅イオンに対しては消光効果があることを見出し、白金ナノクラスターがコバルトおよび銅イオンを検出するセンサーとして用いることが可能であることを明らかにした。さらに、白金ナノクラスター表面を修飾することでがん細胞に特異的に発現するレセプターを生体イメージングできることを示すとともに、細胞毒性が半導体量子ドットに比べて低く生体適合性が高いことを見出した。

以上のように、本論文では、蛍光性を有する白金ナノクラスターを簡便な方法で合成できること、また発光波長制御が容易に行えること、生体イメージングや金属イオンセンサーに適用できること、さらにナノクラスターの合成過程および各種物性を明らかにしている。この研究成果は生命機能学、特にバイオフォトニクス学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。