

【目的】本研究では含窒素ヘテロサイクリックカルベン（NHC）配位子を活用した安定金ナノクラスターを創出することで、生体イメージングを志向した新規ナノ材料の開発を目的とした。具体的には独自の NHC 配位子の設計によって安定性の高い金ナノクラスターを精密に作り分ける合成法を確立し、その光学特性を調査した。また得られた金ナノクラスターに対して HeLa 細胞を用いてイメージング材料としての応用可能性を検証した。

【方法】1. 2 座 NHC-金ナノクラスターの合成：2 座 NHC 配位子から金錯体を調製し、還元によって金ナノクラスターの合成を行った。得られた金ナノクラスターの物性および安定性の評価を行った。2. 光学的に純粋な NHC-金ナノクラスターの合成：光学活性なピナフチル骨格を含む 2 座 NHC 配位子を設計し、これを用いた金ナノクラスターの合成を行った。3. イメージング材料としての応用可能性の検証：蛍光を示す金ナノクラスターを用いて HeLa 細胞の顕微鏡観察を行った。また MTT アッセイを用いて細胞毒性を評価した。

【結果】金ナノクラスターの安定性の向上を期待し、NHC を様々な置換基で架橋した 2 座配位子から塩化金二核錯体を調製した。さらに NaBH_4 による還元を行い、その後塩酸処理を行うことで金原子 13 個、NHC 配位子 5 つ、塩素原子 2 個から成る金ナノクラスターが選択的に得られることを見出した。詳細な構造は単結晶 X 線構造解析によって確認し、興味深いことに NHC 配位子はアキラルにも関わらず金ナノクラスターは螺旋キラリティを有していることが分かった。得られた金ナノクラスターは赤色発光を示し、その量子収率は 23%と既存の金ナノクラスターの中でも極めて高いものであった。溶液を長時間の可視光照射や加熱を行ってもほとんど分解が見られなかったことから非常に高い安定性も兼ね備えていることが明らかとなった。またキラルなピナフチル骨格を含む 2 座 NHC 配位子を有する臭化金二核錯体を調製し、 NaBH_4 による還元を行ったところ金原子 10 個、NHC 配位子 4 つ、臭素原子 2 個から成ることが示された。単結晶 X 線構造解析によって、中心骨格は 2 つの四面体構造を 2 つの金原子で架橋した様な新奇な扁長楕円体をしていることが明らかとなった。本合成法は光学分割することなく純粋な NHC-金ナノクラスターを得るための有用な手法の 1 つであると考えられる。蛍光を示した NHC-Au₁₃ナノクラスターに関しては溶液を HeLa 細胞に加えて蛍光顕微鏡にて観察を行った。その結果、HeLa 細胞内に発光が検出され金ナノクラスターが細胞内に取り込まれていることが確認された。次に MTT アッセイを用いて金ナノクラスターの細胞毒性評価を行った。その結果、実際に観察を行った際の溶液においても致命的な細胞死は確認されなかったことから金ナノクラスターの毒性は低いと考えられ、金ナノクラスターのイメージング材料の応用可能性を示すことができた。

NHC-金ナノクラスターの創出とイメージング材料への展開

