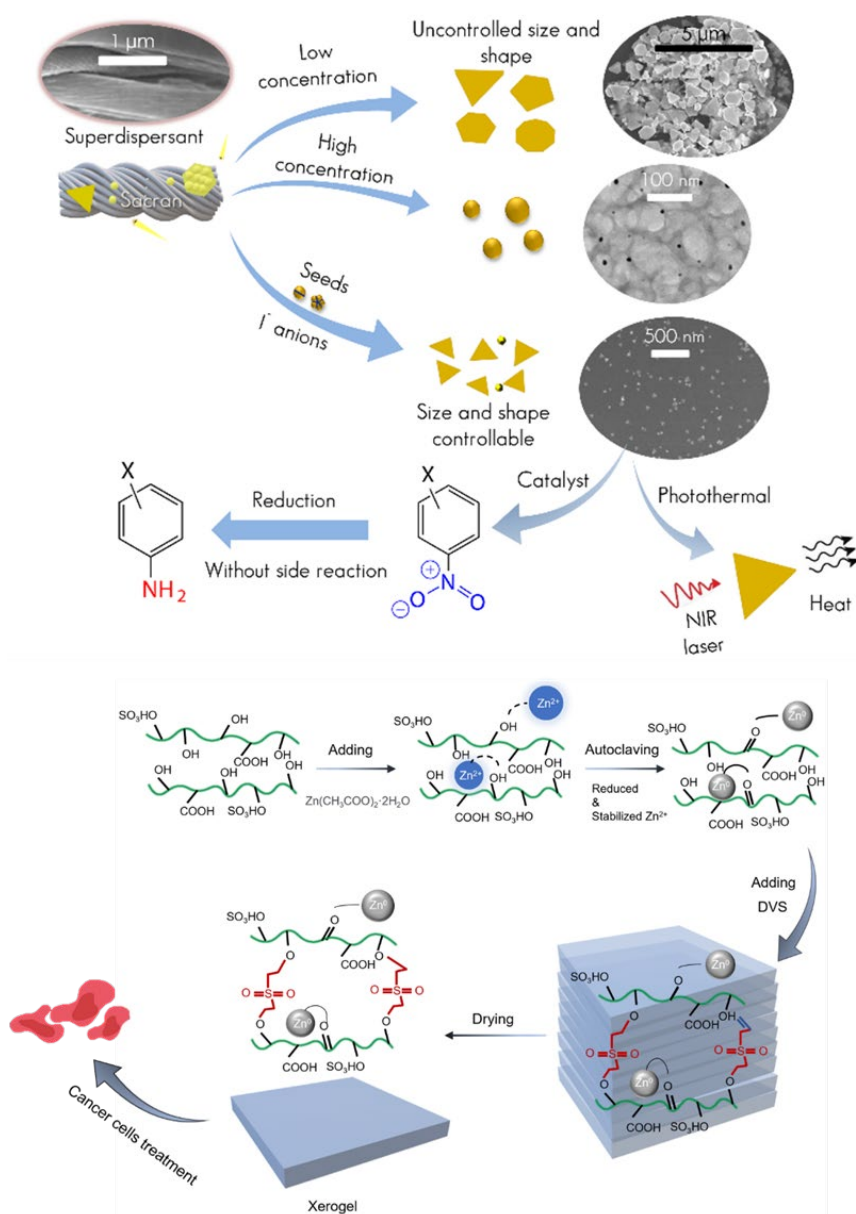


Title	サクランにおける機能性ナノ粒子の形成とハイブリッド化
Author(s)	Saosamniang, Pruetsakorn
Citation	
Issue Date	2024-09
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19397
Rights	
Description	Supervisor: 松村 和明, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	SAOSAMNIANG PRUETSAKORN		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 586 号		
学位授与年月日	令和 6 年 9 月 24 日		
論文題目	Functional Nanoparticle Formation in Sacran and Hybridization		
論文審査委員	松村 和明	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	山口 政之	同	教授
	谷池 俊明	同	教授
	桶葎 興資	同	准教授
	Pakorn Opaprakasit	タマサート大学	准教授

論文の内容の要旨



Graphical abstract

The size and shape of nanoparticles play a pivotal role in determining their properties and applications. Gold nanotriangles (AuNTs), in particular, exhibit anisotropic electrical conductivity, generating potent electric field enhancements at their vertices and surface plasmon resonance (SPR) in the near-infrared (NIR) region. These distinctive attributes render them exceptionally promising across various fields, including catalysis, sensors, cancer therapy, and as robust substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). The most effective method documented in the literature for synthesizing nanoparticles with high yields involves template-assisted synthesis, where a surfactant is used as the morphology-controlling agent. However, the toxicity of some surfactants highlights the need to establish a green synthesis process for AuNPs that ensures both high yield and precise control over shape and size distribution. The complexity arising from various components, such as reducing and stabilizing agents found in bio-products, presents a challenge for nanoparticle synthesis.

Polysaccharides are the most abundant group of bio-products. Despite their prevalence, there have been limited studies in recent decades investigating the utilization of pure polysaccharides for synthesizing Au nanoplates, and these studies often lack elucidation on the factors influencing nanoparticle shape control. The anisotropic shape formation are strongly affected by the hydroxyl or carboxyl functional groups in polysaccharide. Sacran is one of the fascinating cyanobacteria polysaccharide that is extracted from the freshwater cyanobacteria *Aphanothece sacrum*. It possesses remarkable attributes, including its high molecular weight ($10^6 - 10^8 \text{ g mol}^{-1}$) and a composition comprising more than ten types of sugars. Unlike other polysaccharides, sacran contains two types of anions, carboxylic acid and sulfate groups (22 mol% and 11 mol% to sugar residues in total, respectively), as well as neutral hexose and pentose units. The 11,000 sulfates efficiently attract cations in water, while the 22,000 carboxylates strongly bind with them. Sacran also possesses other functional groups, such as $-\text{OH}$ and $-\text{NH}_2$, which likely influence the control of AuNPs shape. In addition, ultrahigh dispersion properties of sacran have been demonstrated using carbon-nanotubes. These multifunctional characteristics motivated us to investigate the development of AuNPs in the presence of sacran.

This study investigates a method for inducing morphological changes in anisotropic AuNPs using sacran and elucidates its mechanism. Initially, the morphology of anisotropic AuNPs was manipulated by varying the concentration of sacran-to-gold precursor to influence the shape outcomes. While this approach did not afford complete control over the morphologies of anisotropic AuNPs, it did enable size control over specific morphologies at particular operating temperatures. Subsequently, controlled morphologies of Au nanoplates were attained by employing seeds and halide anions as shape-directing agents, ensuring high shape purity. **This green synthesis of AuNPs holds significant potential as an eco-friendly catalyst and shows promise for diverse applications in plasmonic photothermal therapy and biomedicine.**

Another investigation was focused on the synthesis of ZnO nanocomposite materials. Sacran, a supergiant polysaccharide, serves as a green reducing agent for the formation of ZnO nanoparticles

(NPs) within the sacran matrix. The incorporation of ZnO NPs significantly influences the physicochemical properties of the resulting xerogels. The liquid crystalline structure of sacran contributes to the formation of anisotropic xerogels. Through systematic studies, including swelling behavior analysis and mechanical testing, the impact of various parameters, such as pH variations and DVS-to-OH ratios, on the performance of sacran-ZnO nanocomposite xerogels is thoroughly evaluated. Additionally, cell viability studies using A549 cancer cells shed light on the biocompatibility and potential use of these nanocomposite xerogels as wound dressing. The comprehensive characterization and evaluation presented in this chapter provide valuable insights into the development of sacran-based materials for biomedical applications.

Keywords: Sacran Polysaccharide, Gold nanoplates, Shape controller, Cancer selective, Photothermal therapy.

論文審査の結果の要旨

本論文は、スイゼンジノリが産生する細胞外マトリックス多糖であるサクランを用いて、ナノ粒子の形成制御を行った結果をまとめたものである。金ナノ粒子は、表面プラズモン共鳴などの光学的特性を持ち、バイオイメージングやフォトニクスなどの分野で利用されている。その光学的特性はナノ粒子の大きさや形状、凝集状態に強く依存するため、それらの制御が重要である。異方性を持った金ナノ粒子はプラズモン共鳴の吸収波長を長波長側にシフトさせることによりセンシングやフォトサーマル効果の向上が期待される。異方性金ナノ粒子合成には、天然由来の多糖類が還元剤として利用されてきている。金ナノ粒子の核形成や成長過程に多糖類が持つ官能基の影響が重要であると言われている。そこで、水酸基に加えて硫酸基やカルボキシル基、アミノ基などを豊富に持つサクランの金ナノ粒子形状制御効果を検討した。その結果、濃度により大きさの異なる三角形の金ナノプレートの合成に成功した。この金ナノ粒子の異方性をSEM、TEM、STEM、UV、XPSなどで詳細にキャラクタライズを行った。得られた金ナノプレートは近赤外領域に吸収を持ち、近赤外光によるフォトサーマル効果が期待される。また、他の多糖類で作成したナノ粒子では凝集が起きるような高塩濃度の溶液中でも高い分散安定性を示すなど、サクランによる高いコロイド安定化効果を確認した。この金ナノプレートを添加したガン細胞に、近赤外光を照射することで高い障害性を示すことから、フォトサーマル効果による抗ガン作用を確認することもできた。また、金ナノプレートの異方性による高い比表面積を利用し、4-ニトロフェノールの4-アミノフェノールへの還元反応に対し、球状のナノ粒子に比べて高い触媒活性を示すことを確認するなど、種々の応用面での可能性が期待される。

また、酸化亜鉛のナノ粒子形成にもサクランをテンプレートとして使い、サクランキセロゲル中からの酸化亜鉛ナノ粒子の徐放性についても検討した。このコンポジット材料は酸化亜鉛による活性酸素産生を利用した抗がん効果を得ることが可能であり、新たなナノコンポジットバイオマテリアルとして期待出来る。以上、本論文は、天然由来多糖類であるサクランが、ナノ粒子の形状や性質を制御可能なテンプレートとして利用出来る可能性を示したものであり、学術的および応用的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。