

学位被授与者氏名	安樂 信哉 (ANRAKU Shinya)
学位の名称	博士 (工学)
学位番号	博 (一) 第 6 0 号
学位授与年月日	2 0 2 1 年 3 月 2 0 日
論文題目	Surface Modification and Functionalization of Hexaniobate Nanosheets with DNA and Polymethylmethacrylate
論文題目 (英訳または和訳)	DNA およびポリメチルメタクリレートによる六ニオブ酸塩ナノシートの表面修飾と機能化
論文審査委員	論文審査委員会 委員主査 : 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻准教授 宮元 展義 同審査委員: 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻教授 三田 肇 同審査委員: 福岡工業大学大学院物質生産システム工学専攻教授 呉 正行 同審査委員: 福岡工業大学大学院知能情報システム工学専攻教授 藤岡 寛之
論文審査機関	福岡工業大学大学院工学研究科
論文内容の要旨 (和文)	層状結晶を水溶液中で剥離・分散することで得られるナノシートは厚さ 1 nm、横幅数 μm という極めて大きなアスペクト比を有するコロイド粒子である。ナノ多層膜に基づく電子デバイス、高分子材料と複合化した高性能素材、溶媒中でナノシートが配向することで液晶性や構造色を発現したソフトマテリアルなど、多くのナノ機能材料構築のためのナノ部品として、ナノシートの利用が検討されてきている。またナノシートは極めて大きな比表面積を有することから、吸着材、触媒、センサーとしての応用も重要である。ナノシート表面に機能分子を固定化できれば、特定の分子のみを吸着する吸着剤や、疎水性高分子との複合化など、さらに幅広い応用が可能となる。しかし、従来法では、層状物質へ化学修飾をした後に、剥離して表面修飾ナノシートを得るため、剥離度が不十分であり、また修飾可能な化学種も限られていた。本論文では、独自の手法により、表面に水酸基を有する六ニオブ酸塩ナノシートの表面に、機能性生体分子である ssDNA および合成高分子であるメチルメタクリレートを化学修飾した結果について述べている。 本論文は全 4 章によって構成されている。 第 1 章では、本論文の背景を記述している。はじめに、層状結晶およびナノシート液晶について、その後に層状結晶への表面修飾について、および DNA とナノシートコロイドを用いた複合材料について概説している。 第 2 章では、六ニオブ酸塩ナノシートの表面に蛍光分子付き ssDNA を化学修飾した。この ssDNA 修飾ナノシートの分散液に、相補塩基配列をもつ消光分子付き ssDNA を添加すると、蛍光分子の消光を観察できたことから、ナノシート表面上に修飾された ssDNA が二重鎖形成していることを確認した。これらの成果は、遺伝子治療技術や DNA ナノテクノロジーによるナノ複合体形成などの応用にむけた基盤技術として重要である。 第 3 章では、溶媒中で完全剥離した六ニオブ酸塩ナノシートの表面に、分散状態を維持したままでのシリル化反応によって、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン(MPDMS)を化学修飾することに成功した。さらに、修飾された MPDMS を起点として、ラジカル重合によるメチルメタクリレートの重合を行い、ポリマー修飾ナノシートを合成した。ポリマー修飾ナノシートは、高分子の立体安定化作用により有機溶媒中で安定に分散し、液晶性を維持していることを確認した。この成果を発展させれば、構造が精密制御されたナノシート/疎水性高分子複合材料の合成が可能となり、高強度の複合素材などへの応用が期待される。 第 4 章では、本論文の結論を述べている。
論文内容の要旨 (英文)	Inorganic nanosheets obtained by exfoliation of layered crystal are anisotropic colloidal particles with the thickness of 1 nm and the lateral size of several μm . Nanosheets have been investigated for the nanomaterials to fabricate functional nanomaterials such as electronics device based on multi-layered nanofilms, high performance nanosheet/polymer composite materials, and soft materials with liquid crystallinity and structural color. Due to huge surface area, nanosheets are also important in the applications for adsorbent, catalyst and sensor. To further widen the range of

	applications such as adsorbent with high selectivity and tough nanocomposites with hydrophobic polymer, grafting of functional molecule on nanosheet surfaces is very important. In conventional studies, the interlayer surfaces of the layered crystal was grafted, followed by partial exfoliation; however, only low degree of exfoliation was achieved and modifying with bulky species was difficult. In this thesis, a functional biomolecule, ssDNA, and a synthetic polymer, methylmethacrylate, was successfully modified on hexaniobate nanosheet surface having hydroxyl group by originally developed method. This thesis is composed of 4 chapters as follows. In the Chapter 1, background of this thesis is described. Nanosheet liquid crystal, modification of layered crystal and composites of DNA and nanosheet are reviewed. In the Chapter 2, fluorescence-labeled ssDNAs were grafted on hexaniobate nanosheet. The fluorescence of the ssDNA-grafted nanosheet were quenched by adding complementary ssDNA with a quencher molecule, confirming that the grafted ssDNA can undergo hybridization reaction on the nanosheet surface. These results are important for future applications such as gene-therapy and fabrication nanocomposites by DNA-nanotechnology. In the Chapter 3, hexaniobate nanosheets were successfully grafted with 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPDMS) by the silylation reaction maintaining the fully dispersed state of the nanosheets in solvent. Polymer-grafted nanosheet were then synthesized by polymerizing methylmethacrylate by radical polymerization starting from the grafted MPDMS. Polymer-grafted nanosheets were well-dispersed in organic solvents due to steric stabilizing effect, keeping liquid crystallinity. Based on the present material, mechanically tough nanosheet/hydrophobic polymer composites with precisely regulated structure will be developed. In Chapter 4, conclusion of this thesis is shown.
論文審査結果	層状結晶を水溶液中で剥離・分散することで得られるナノシートは厚さ 1 nm、横幅数 μm という大きなアスペクト比を有するコロイド粒子である。ナノ多層膜に基づく電子デバイス、高分子材料と複合化した高性能素材、溶媒中でナノシートが配向することで液晶性を発現したソフトマテリアルなど、多くのナノ機能材料構築のためのナノ部品として、ナノシートの利用が検討されてきた。またナノシートは極めて大きな比表面積を有することから、吸着材、触媒、センサーとしての応用も重要である。ナノシート表面に機能分子を固定化できれば、特定の分子のみを吸着する吸着剤や、疎水性高分子との複合化など、さらに幅広い応用が可能となる。しかし、従来法では、層状物質へ化学修飾をした後に、剥離して表面修飾ナノシートを得るため、剥離度が不十分であり、また修飾可能な化学種も限られていた。そこで本論文では、独自の手法により、表面に水酸基を有する六ニオブ酸塩ナノシートの表面に、機能性生体分子である ssDNA および合成高分子であるメチルメタクリレート（PMMA）を化学修飾した結果について述べている。 本論文は全 4 章によって構成されている。第 1 章では、本論文の背景を記述している。はじめに、層状結晶およびナノシート液晶について、その後に層状結晶への表面修飾について概説し、さらに DNA とナノシートコロイドを用いた複合材料を紹介している。第 2 章では、六ニオブ酸塩ナノシートの表面に蛍光分子付き ssDNA を化学修飾した。ssDNA 修飾ナノシートに、相補塩基配列をもつ消光分子付き ssDNA を添加すると、蛍光分子の消光を観察できたことから、ナノシート表面に修飾された ssDNA であっても二重鎖形成が可能であることを確認した。これらの成果は、遺伝子治療技術や DNA ナノテクノロジーによるナノ複合体形成などにむけた基盤技術として重要である。第 3 章では、溶媒中で完全剥離した六ニオブ酸塩ナノシートの表面に、分散状態を維持したままでのシリル化反応によって、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン（MPDMS）を化学修飾することに成功した。さらに、修飾された MPDMS を起点として、ラジカル重合によるメチルメタクリレートの重合を行い、ポリマー修飾ナノシートを合成した。ポリマー修飾ナノシートは、有機溶媒中で安定分散し液晶性を維持した。この成果を発展させれば、構造が精密制御されたナノシート/高分子複合材料の

	合成が可能となり、高強度複合素材などへの応用が期待される。第 4 章では、本論文の結論および今後の課題と展望を述べている。 以上のように、本論文では無機ナノシート表面にシリル化するための新しい方法を開発し、ナノシートの表面修飾およびナノシートの機能化を行った。これらの成果は、無機化学やコロイド科学などの学術的な発展のみならず、ナノシート液晶を用いた有機-無機ハイブリット材料のような機能性材料創成への波及効果も大きい。これらの成果は、学術論文 3 編（うち第 1 著者 1 編）、著書 1 件、国際会議論文 3 件などとして発表され、評価を受けている。学位審査委員会は、上記に鑑み、この論文が博士（工学）の学位に適格であると判定した。 学位論文公聴会においては、論文内容に関連する種々の工学的及び技術的な質問があったが、いずれも適切な回答を行うことができた。また公聴会後の最終試験においては、学位論文に関連する分野の学識を有し、今後研究を進めていくための研究能力を備えていることが判明した。 以上の結果から、学位審査委員会は、この論文が博士（工学）の学位に適格であると判定した。
主な研究業績	参考論文 7 編 （査読付き論文）3 編 1. “Swelling Inhibition of Liquid Crystalline Colloidal Montmorillonite and Beidellite Clays by DNA” <i>Scientific Reports</i>, 8, 4367 (2018) Authors: Naoya Yamaguchi, Shinya Anraku, Erwan Paineau, Cyrus R Safinya, Patrick Davidson, Laurent J. Michot, Nobuyoshi Miyamoto 2. “Detecting Nanosheet Objects from Noisy CLSM Images Using Deep Learning Approach”, <i>Key Engineering Materials</i>, 804, 11-15, (2019). Authors: Hiroyuki Fujioka, Jarupat Sawangphol, Shinya Anraku, Nobuyoshi Miyamoto, Hitoshi Kino, Akinori Hidaka. 3. “Grafting of Fluorescence-Labeled ssDNA onto Inorganic Nanosheets and Detection of a Target DNA”, <i>Chemistry Letter</i> (accepted for publication). Authors: Shinya Anraku, Yoshiro Kaneko, Nobuyoshi Miyamoto. (著書) 1 編 4. “Chapter 5: Inorganic Nanosheets as Soft Materials” in <i>Functionalization of Molecular Architectures – Advances and Applications on Low-Dimensional Compounds</i>, Kazuhiro Shikinaka Ed., Pan Stanford Publishing, 123-157, (2019). Nobuyoshi Miyamoto, Shinya Anraku & Morio Shintate. (国際会議論文) 3 編 5. 5Anraku Shinya, Kaneko Yoshiro, Miyamoto Nobuyoshi, Modification of liquid crystalline inorganic nanosheets with single-strand DNA, 27th International Liquid Crystal Conference (ILCC2018), P1-C1-24, Kyoto International Conference Center, Kyoto, Japan, July 2018. 6. Shinya Anraku, Yoshiro Kaneko, Nobuyoshi Miyamoto, Modification of Liquid Crystalline Nanosheets with single-strand DNA, The 5th International Conference on Nanomechanics and Nanocomposites, 24-C-08, Fukuoka Institute of Technology, Fukuoka, Japan, August 2018.

	7 . 7Shinya Anraku, Yoshiro Kaneko, Nobuyoshi Miyamoto, Synthesis of ssDNA Grafted Hexaniobate Nanosheets, West Japan Nanosheet Society – Summer Camp 2018, Kaneya Annex, Nagasaki, Japan, August 2018.
--	---