

## 論文の内容の要旨

論文題目 イオン認識ゲート膜の開発とイオン認識非線形自律振動現象

氏名 伊藤 大知

生命に関する研究は近年ますます加速し、生命の全貌がシステムとして理解されつつある。この生体システムの特徴は協調現象・構造制御・分子認識で特徴付けられる。現在の人工システムで実現不可能な例として、一部だけ化学構造が異なる分子の選択的な輸送、自律的な再生・修復・増殖、脳の情報処理、非常に高いエネルギー変換効率でプロトン濃度勾配から ATP を合成するプロセスなどが挙げられるが、その機能は生体システム特有の性質に依って産み出されるものである。生体模倣材料システム工学は、物性-構造制御-機能のパラダイムから成る材料システム工学に生体システムの特徴を織り込むことによって、生命でしか実現できない機能を工学的にも実現可能にすることを目的とする工学分野である。

本研究の目的は、生体模倣材料システム工学の考え方にに基づき、生体膜のイオンチャネルの機能を模倣した特定イオンに応答して物質の輸送特性を制御する「イオン認識ゲート膜の開発」と、イオン認識応答のダイナミクスから生じる「自律非線形振動現象」の構築を行うことにある。生命は生体膜と生体膜で区切られた空間から成る場で全ての現象が起こる。イオン認識ゲート膜の開発とダイナミクスの解明は、生体模倣をシステム的に行う初の試みであり、生体模倣材料システム設計の根幹技術の一つとして期待される。

本論文は、第 1 章において生体模倣材料工学の背景と意義、その具体的な試みの一つとして本研究の目的である、「イオン認識ゲート膜の開発」と「自律非線形振動現象」の構築について説明した。イオン認識ゲート膜は多孔基材の細孔表面に特定のイオンシグナルにより膨潤・収縮するイオン認識ポリマー (poly-NIPAM-co-BCAm) がグラフト重合された構造を持つ膜である。応答特性はグラフトポリマーの応答特性によって決まり、膜形状は多孔基材によって保持される。応答機能と細孔形状保持を別々の材料によって行うことによって、ハイドロゲルキャスト膜とは異なった様々な輸送現象の制御を行うことができる。そして応答特性の非線形性故に、非平衡下のダイナミクスにおいて自律的な非線形振動現象を構築できる可能性があることを示した。

第 2 章ではパーオキサイドプラズマグラフト重合を用いたイオン認識ゲート膜の製膜法を検討した。

第 3 章では作成したイオン認識ゲート膜の圧力透過特性について検討した。具体的には

特定のイオンシグナルによる体積透過流束、溶質阻止率などの制御特性や、応答速度と応答可逆性、有機溶媒中での制御特性、また、グラフト重合量、共存アニオンの制御特性に与える影響を検討した。

第4章ではイオン認識ゲート膜の浸透圧制御について検討した。具体的には、特定イオンシグナルに応じて、シグナルイオン濃度勾配を駆動力にする場合と、シグナルイオンとは別に添加した **dextran** 濃度勾配を駆動力にする場合について検討した。また浸透圧が発生するダイナミクスについても検討した。

第5章ではイオン認識ゲート膜の非線形自律振動系の構築と現象の確認、及び解析を行った。具体的には **Teorell** 振動子を参考に浸透圧流と静水圧流束をカップリングすることによって非線形自律振動システムを提案し、実験により実証することを試みた。

第6章ではイオン認識振動系の振動メカニズムを、数理モデルを構築することにより考察した。イオン認識振動を典型的な弛張振動とみなして 1 次の常微分方程式モデルによって数理モデルを構築し考察を進めた。

第7章では本研究の総括、及び今後の展望を記した。今後はヒステリシス応答や多相応答などより強い非線形応答性を有する次世代の分子認識型ゲート膜開発が必要となると考えられる。そこで親疎水性相互作用に加え静電相互作用や水素結合も同時に分子認識により制御することにより、新たな応答特性を創製することを考え、**poly-MAPTAC-co-AA-co-BCAm** を新たに合成し、そのシグナルイオン分子認識による膨潤収縮挙動を異なる pH で測定し、その応答挙動を考察して、今後の研究の端緒となることを期待した。

最後に **Appendix** として、本論文の検討過程において得られた研究成果を添付した。**Appendix 1** 章ではイオン認識ゲート膜の拡散制御特性について検討した。具体的には特定のイオンシグナルによる中性あるいは荷電を持ったモデル薬物の拡散特性について検討する。特に膜構造、膜荷電の拡散特性に与える影響についても考察した。**Appendix 2** 章では、イオン認識ポリマーのイオンシグナル認識による膨潤収縮挙動の応答機構解明を検討した。具体的にはポリマー中のクラウンエーテルレセプターの定量、レセプターの錯体定数の決定、ポリマー溶液の融解エンタルピー変化、相転移エンタルピーの変化測定から、水の状態変化に着目しながら考察を行った。