

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 伊藤大知

本論文は、「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」と題し、生体膜の機能を模倣した特定の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非線形自律振動現象の構築を目的に行なわれた研究を纏めたもので、7章から成る。

第1章は序論であり、本研究の目的を述べている。まず刺激応答性ポリマー、刺激応答性人工膜、および人工膜とハイドロゲルを用いた非線形自律振動現象について既往の研究のレビューを行なっている。その上で、本研究の対象である、生体膜のイオンチャネルの機能を模倣し、特定イオンに応答して物質輸送現象を制御するイオン認識ゲート膜の提案を行っている。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である poly-N-isopropylacrylamide-co-benzo[18]crown-6-acrylamide がグラフト重合された構造を持つ膜である。この膜は特定イオンシグナルを捕捉認識し、膜細孔中でグラフト鎖が膨潤して、膜細孔が閉まる。また逆にシグナルイオンでないイオンに対しては認識捕捉せず、膜細孔中グラフト鎖が収縮して、膜細孔は開く。このようにイオン認識により膜細孔を開閉する機能を保持する。さらにイオン認識ゲート膜の非線形な応答ダイナミクスに着目し、イオン認識による非線形自律振動現象を構築できることを提案している。

第2章はイオン認識ゲート膜の作製法について述べている。遊離ラジカルを活性種とするプラズマグラフト重合法と、パーオキシドラジカルを活性種とするプラズマグラフト重合法を比較検討し、後者により効率的にクラウンエーテルレセプターを導入できることを示し、イオン認識ゲート膜の製膜法を確立している。さらに湿潤・乾燥によりグラフト鎖を膨潤・収縮させて、膜細孔の開閉を環境応答型 SEM により観察し、ゲート膜として機能することを示している。

第3章はイオン認識ゲート膜の圧力透過特性について述べている。クラウンエーテルレセプターが認識するイオンシグナルである  $Ba^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $K^{+}$  によって、体積透過流束の変化温度が高温側にシフトすることを示し、確かにイオン認識により圧力透過特性が変化することを明らかにしている。さらに純水透過流束の変化温度以上の温度一定条件では、特定イオンシグナルに反応して自律的に体積流束を制御し、この時の反応速度は架橋ゲルの数時間オーダーの反応速度に対して数秒オーダーと高速であり、完全な反応可逆性を有することを明らかにしている。また生体膜イオンチャネルとは異なり、有機溶媒中でも安定な反応性を示し、エタノール水溶液中での反応感度が10倍向上することを見出している。また細孔の開閉により体積透過流束を制御するのみでなく、溶質阻止率も制御することを示し、分子シグナルに反応して阻止特性を変化させる新規な分離膜として機能することを示している。最後に将来のゲート膜設計法確立の第一歩として、既往の報告による動的光散乱法によるポリマー-Stokes 径と基材膜の構造から圧透過流束を予測し、実験値と比較を行い、低

グラフトポリマー量のゲート膜に関しては、実験と推算のおおよその一致をみている。

第4章はイオン認識ゲート膜の浸透圧制御について述べている。イオンシグナルに応じて、イオンシグナル濃度勾配を駆動力にする場合と、イオンシグナルとは別に添加した dextran 濃度勾配を駆動力にする場合について、それぞれ浸透圧を発生することを明らかにしている。また浸透圧発生のダイナミクスが、膜中の初期シグナルイオン濃度に大きく依存し、膜中イオン濃度が高い場合は応答の遅れ現象が現れることを明らかにしている。

第5章はイオン認識非線形自律振動現象の実験によるコンセプトの証明について述べている。Teorell 振動子を参考に、イオン認識ゲート膜を介して静水圧流と浸透圧流をカップリングすることによって、特定イオンにのみ応答して自励発振する非線形自律振動現象を提案し、まず実験的に2値安定性が実現する条件を探索し、同一供給イオン濃度でも透過圧力が異なれば静水圧流も浸透圧流も流れることを見出し、さらに細管フィードバック条件の最適化とクラウンエーテル浸漬を行なうことによって、イオン認識非線形自律振動の実験的証明に成功し、その定性的なメカニズムについての考察を行なっている。この現象は分子認識によって起こる点と、細孔の開閉現象を伴う点で、創見性・将来性に富んだものである。

第6章はイオン認識非線形自律振動現象の数理モデル構築について述べている。イオン認識非線形自律振動現象は、シグナルイオン水溶液が静水圧流により進入し膜細孔が閉まる速いモードと、浸透圧流によるクラウンレセプターからシグナルイオンが排除され膜細孔が開く遅いモードの結合からなる、典型的な弛張振動である。この現象に対し、Teorell 振動子の数理モデルと、生体膜イオンチャネルの複合体であるシナプスの興奮現象をモデル化した Hodgkin-Huxley モデルを参考にし、膜の現象論的輸送方程式から出発し、輸送パラメータの飽和型非線形特性と時間遅れ応答効果を導入した数理モデルを構築し考察を行っている。この検討により、本系の非線形振動現象の主因となっている浸透圧流の自触媒的增加現象を明らかにした。さらにパラメータを変えた様々な計算により、持続振動が起こる条件など、分子認識非線形自律振動の閾値的発生について明らかにしている。

第7章は、第2章から第6章に記載した内容を総括するとともに、将来本研究結果が材料システム工学の重要な要素技術を構成し、かつ DDS・再生医療・バイオセンサー・分離プロセス技術など具体的な応用技術の発展へと期待されることを示している。

以上要するに、本論文は材料システム工学の考え方に基づき、特定イオンを認識して輸送現象特性を変化させるイオン認識ゲート膜の開発と、非平衡下におけるイオン認識ゲート膜の非線形自律振動現象の構築を行なったものである。本論文は個別の技術開発にとどまらず、超分子による分子認識という分子レベルの現象から、マクロな輸送現象制御に至る、システム的材料設計論と、非平衡下で非線形性に起因するダイナミクスをシステム的材料設計論に基づいて構築する方法論の確立に寄与するもので、化学システム工学への貢献は大きいものと考えられる。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。