

審査の結果の要旨

氏名 上野 智永

自然界では秩序構造が自発的に形成する自己組織化現象が多く見られる。特に生命は、分子の自己集合や時空間構造を利用した複雑なネットワーク形成を基に様々な機能を創発している。本学位請求論文では、自己組織化現象を、自己集合と散逸構造が相互に補完しあうことで階層的なシステムを形成し機能を創発する現象にとらえ、その究極的な自己組織化体として生命体を挙げている。そして高度な機能を創発するために、バイオミメティックスの観点から生命の本質的な機能を抽出し、それを模倣したシステムを人工的に構築する試みを行っている。生命に見られる (i) 自発的な定在パターン形成、(ii) 反応や拡散等の境界条件変化による段階的なパターンの発展および形態形成、(iii) 散逸構造と連結した可塑性の高い物質システムによる機能創発、を生命の本質的な機能にとらえている。これらを模倣した人工的なシステムを、様々な分子設計が可能なゲルネットワークを基盤として、Ferrocyanide-Iodate-Sulfite (FIS) 反応や Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応などの化学反応で得られる散逸構造を用いて構築し、機能創発を行っている。以下に本論文の各章の概要を示す。

第一章では、自然界にみられる秩序構造が自発的に形成する自己組織化現象を、自己集合と散逸構造が相互に補完しあう現象と定義し、究極的な自己組織化体として生命を捉えることができると述べている。さらに、生命が有するシステムや機能を例示し、それを人工的に模倣するための具体的な手法について紹介した上で、本論文の位置づけ、目的、構成について述べている。

第二章では、FIS 反応によるポリアクリルアミドゲル中でのパターン形成の基本的な特性を、温度、ゲル媒体の厚みや膨潤度をパラメータとして調べている。FIS 反応は自触媒反応を伴う基質-消費系の反応であり、溶液を連続的に供給することで pH 4~7 程度の範囲で pH 振動が生起する。この反応を空間に展開すると pH 変化が種々の空間パターンとして現れる。スポットが分裂・増殖していく自己複製パターンの形成を確認し、温度上昇に伴うフロント波の伝播速度の増加、スポットの分裂周期の低下、さらにスポットサイズの低下が起こることを見いだしている。温度による拡散係数の変化は小さいため、反応速度、特に高 pH 状態でのプロトンの生成速度がスポットサイズに影響したと推察している。さらにゲル厚みや膨潤度がパターンに与える影響について検討しており、ゲルが厚くなると定在パターンから動的に変化するパターンとなることを示している。またゲルの膨潤度が低くなるにつれて、振動スポットパターンから自己複製スポットパターン、ラメラパターンに変化することを明らかにしている。膨潤度が低くなるとゲル中の物質拡散が遅くなるためフロント波の伝播速度が変化し、パターンに影響を与えたと考察している。

第三章では、第二章で得られた知見を元に、FIS 反応によるパターン形成を媒体の機能化によって制御している。網目密度が異なるヘテロ構造のゲル媒体を作成し、網目密度の違いによる物質拡散性の変化を利用して、人工的な境界条件を付与したシステムを構築している。このようなゲル媒体によって、ゲルのヘテロ構造に対応した pH パターンが発生することを確認している。またこの境界条件が、ゲルのヘテロ構造とは異なるより高次のパターン形成を誘起することを明らかにしている。さらに、外部刺激によりゲル媒体の網目構造を変化させることでパターン形成

を制御するシステムを構築している。40°C でコイル状態からグロビュール状態に相転移する poly(*N*-isopropylmethacrylamide)マクロモノマーをアクリルアミドと共重合させ、グラフト鎖として導入したゲル媒体を作製している。各温度における分岐点やパターン形成挙動を調べた結果、相転移温度を境に分岐点に変化がみられることを見だし、グラフト鎖の影響について議論している。

第四章では、散逸構造が生み出す時間構造と物質の可塑性が連結されたシステムを構築している。Terpyridine と Ru の錯形成は酸化状態と還元状態で配位構造が異なり、酸化状態では Terpyridine が一つ配位した構造が安定となるのに対し、還元状態では Terpyridine が二つ配位した構造が安定となる。これを利用して、末端に Terpyridine を修飾した PEG 鎖を合成し、錯体の結合・解離が分子量変化やネットワークの構造変化に変換される分子設計を行っている。BZ 反応は、触媒となる Ru 錯体の酸化・還元状態を周期的に変化させる。そこで Terpyridine-Ru 錯体の可逆的な錯形成と BZ 反応を組み合わせることで、周期的な連結点の結合・解離を誘起し、分子量やネットワーク構造の変化を生み出すシステムを構築している。実際に BZ 反応によって酸化・還元振動が誘起され、ポリマー溶液の粘度が自励振動することを確認している。Ru-Terpyridine 錯体が BZ 反応の金属触媒として機能し、Terpyridine 末端修飾ポリマー間の結合・解離による周期的な分子量の変化およびネットワーク構造の変化を得ることができたと考察している。

第五章は総括であり、本論文全体の内容をまとめるとともに、本研究によって構築した化学システムや機能創発の可能性について述べている。

以上のように、本学位請求論文は、ゲルを媒体とした FIS 反応によって生じる pH の空間パターンを定在パターンや動的パターンとして制御できることを示している。さらにゲル媒体を機能化し、そのダイナミクスを制御することによって、より高度で操作性の高いパターン形成が可能であることを示している。このような pH パターンは非平衡系のプロセスによってはじめて実現されるものであり、新規的なパターンテンプレートとしての応用が期待される。また物質の可塑性と非平衡系で生じる散逸構造が結びつくことで、定在パターンや動的パターンに付随して物質の状態が変化し、自律的に形態形成や移動を行う材料が実現可能となる。これは、自律的に駆動するソフトマシンの開発へとつながり、マテリアル工学の可能性を拡張するのみならず、究極的なソフトマシンである生命の理解の深化にも貢献できると期待される。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。