

【領域番号】 2010

【領域略称名】 分子ナノ創発化学

【領域代表者（所属）】 川合知二（領域代表者 大阪大学・産業科学研究所・特任教授）

**領域全体の研究目的と達成度**

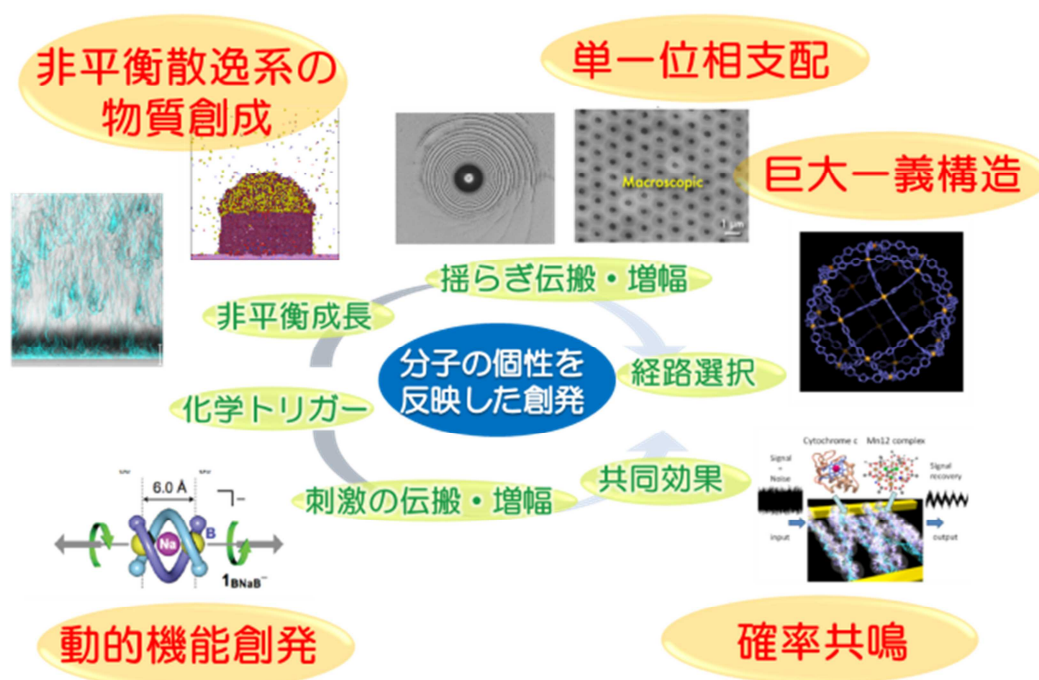
本領域では、従来の隣接原子・分子間の相互作用を中心とする静的な自己集合を越えて、非平衡開放系における時間・空間の自己組織化の原理を取り入れ、高次な組織体や機能の「創発」を目指した研究を推進した。物理と化学、理論と実験、基礎と応用を融合し、生命機能にも学びつつ研究を進めて、分子の個性を反映した創発現象の発見と体系化を目的とした。

代表的な成果として、A01 班では非平衡散逸系プロセスによる酸化物ナノワイヤー成長を実験及び理論の側面から明らかにし、階層を超えた創発的な構造形成に成功した。A02 班では、多成分自己組織化における一義的構造形成に成功し、巨大高次構造の創発を達成した。A03 班では、アロステリック効果などバイオモチーフを人工分子系で巧みに活用することで、ナノサイズの分子集合体による動的機能創発を達成した。A04 班では、非線形電気特性を示す分子を集積化し、ボトムアップ/トップダウンプロセス融合することで、パルスの発生や確率共鳴など単一分子電気特性からは容易に予想できない機能を創発した。

これらの成果から、創発の因子として、非平衡成長、ゆらぎ伝播・増幅、経路選択、化学トリガー、刺激の伝播・増幅、共同効果などを見出し、分子ナノシステムにおいて巨大構造・機能の創発を導く概念として、非平衡散逸系における物質創成、単一位相支配、巨大一義構造、動的機能創発、確率共鳴が重要であることを明らかにした。

以上のように、これまで交流の無かった分野間の橋渡しを行い、新しい学術領域「創発化学」の学理形成の基礎を築くことに成功した。本領域は新学術領域に相応しく、物質創成、自己組織化、分子科学における我が国の学術水準の向上・強化に寄与するプロジェクトとして十分な成果を上げた。

**分子ナノシステムにおける巨大構造・機能創成**



## 各研究項目の状況（項目に設定したキーワードに対応した達成状況）

### A01 班：階層を越えるプログラム自己創発化学の学理

**目的：**ナノスケールの分子システムでは、熱ゆらぎや外部からのノイズが構造形成や機能発現に積極的な役割を担っている。このようなシステムを平衡から遠く離れた非平衡状態におくと、ゆらぎはさらに増幅され、近接分子間相互作用を超えた長距離相互作用がしばしば誘発されて、新たな階層構造や機能の創発に至ることがある。A01 班の主題は非平衡状態にアシストされた化学系の創発現象の学理体系の構築にあり、物理的な創発概念と化学的な創発現象のすりあわせという異分野学術領域の協働を最重要課題として研究を展開した。

**キーワード：**散逸構造、非線形性、ゆらぎ、ノイズ、確率共鳴、非平衡熱統計力学、計算機シミュレーション、分子論的数理モデル、階層形成、核形成

#### ・核形成から階層形成に至る実験と分子論的計算機シミュレーション

甲斐（理論）・川合（実験）グループの共同研究により、非平衡散逸系の分子論的数理モデルに基づき、気体-液相-固相反応素過程の完全選択的な発現を理論的・実験的に確立して一般化した。これを広い範囲の無機ナノワイヤ形成に適用して、従来は不可能であった多種多様な機能性金属酸化ナノワイヤ群を創製した。米谷グループは、A02 班の藤田グループによる球状錯体の創発形成過程のシミュレーションモデルを構築し、球状錯体  $M_6L_8$  のランダム初期配置からの創発形成過程のシミュレーションに初めて成功した。

#### ・非線形性と散逸構造、階層形成の創発

山口グループは、ナノメートルサイズのフラーレンからマイクロメートルサイズの対数らせん構造を得ることに成功した。坂口グループは、電気化学重合法により、二次元に共役系が発達した高分子鎖を表面合成した。中林グループは、非線形電気化学振動子ネットワークを形成し、少数の練成とは全く異なる、生体回路と類似した機能の創発を観測した。中田グループは、外部環境に対して、多様な運動様相とモードスイッチングを示す分子システムを構築した。朝倉グループは、光照射によって化学振動を制御する技術を開発し、散逸構造としての時間周期現象を制御することに成功した。

#### ・ゆらぎ、ノイズの役割と確率共鳴

浅井グループは、ゆらぎを利用して基本的な情報処理を行うシステムの設計を行った。確率共鳴による微弱信号検出器、ゆらぎを利用する A/D 変換器などを検討し、A04 班とともに分子ナノデバイスを設計した。

### A02 班：分子ナノシステムの高次構造創発

**目的：**有機小分子、金属錯体、無機クラスターなどの構成要素から、ファイバー、螺旋、リング、カプセルなど、有限・無限構造を持った高次構造が創発的に組み上がる系を探索した。構造のみならず、構成成分には見られなかった新たな機能の創発も探求した。これらの研究を、有機化学、錯体化学、生体関連化学、構造解析、等、さまざまな分野の研究者で連携して展開した。

**キーワード：**自己集合、自己組織化、階層構造、金属錯体、クラスター、包摂現象、空間化学、高次構造・

#### ・自己集合、自己組織化による高次構造の創発

藤田グループは  $M_{12}L_{24}$  立方八面体、 $M_{24}L_{48}$  菱形立方八面体錯体の多成分自己組織化過程において、幾何学的な制約が働いて、単一構造への収束が起こることを明らかにし、「幾何学制御」という高次構造の創発に至る新しい概念に到達した。小西グループは、金属原子の「自己組織化によるクラスター種の形成」と「クラスターの超分子的集積化」を連続的に行い「集合体の集合化」により、階層を超えた高次構造の形成に成功した。

#### ・非平衡系を利用した高次構造や高次機能の創発

君塚グループは、液-液界面や固-液界面が与える非平衡条件に着目し、濃度勾配を駆動力とする散逸ナノ構造が形成されることを発見した。小林グループは、分子集合高次構造(分子集合カプセル)の構造変化と、それに連動するゲスト包接の熱力学平衡状態のシフトを光刺激によって制御することを達成した。

#### ・高次構造による空間化学

植村グループは、多孔性金属錯体のナノ空間に高分子を導入し、通常の高分子鎖の集合体とは著しく異なる挙動を発見した。また、ナノ空間からの分子放出という非平衡現象に着目し、化学モーターの開発に成功した。小島グループは、ドデカフェニルポルフィリンに水素結合サイトや金属配位サイトを導入し、ナノサイズのチャンネルを有する高次構造の形成に成功した。民秋グループは、半合成クロロフィル分子を利用して、自己集積によってチューブ状の超分子構造体が創発的に組み上げられることを明らかにした。田原グループは、階層的な分子間相互作用の制御により、二次元多孔性ネットワークにキラリティー制御

を実現した。

#### ・高次構造による機能創発および高次構造創発を支える分析技術

今井グループは、光学活性分子と発光分子を系統的に組み上げ、高次構造を有する光学活性超分子有機発光材料を開発し、構成要素からは予測できない円偏光発光特性を観測した。山口グループは、タンパク質などの大型分子の創発現象を解明するための、多価イオンプローブの開発に成功した。

### **A03 : バイオモチーフによる動的機能創発**

**目的：**生体内では「生体分子機械」と呼ばれる様々な刺激応答性ナノ構造体が柔軟かつダイナミックな機能を生み出している。A03 班では、分子認識を軸として、生体系の際だった特徴である情報の保存、複製、増幅に着目した動的機能の創発について研究する。生体の模倣や生体と人工のモジュール複合化を行い、多数の分子が同期して働く共同効果、アロステリズムに着目し、分子機械を指向する分子ナノシステムの構築を目指した。

**キーワード：**アロステリズム、生体分子機械、ソフトマテリアル、光異性化、分子認識、自己集合、酸化還元、

トポロジカル超分子、階層構造、プログラム自己組織化

#### ・生体モチーフによる機能創発：タンパク質、ペプチド系

相田グループは分子シャペロンを化学修飾して組織化し、刺激応答性を有するチューブ状バイオコンテナーを合成した。平尾グループは、アミノ酸やポリペプチドが形成する不斉構造規制場に注目し、生体分子の自己組織化特性を利用して機能性金属錯体の動的な機能創発を達成した。星野グループは、プラスチック抗体の動的デザインが重要であることを見出し、コイル・グロビュール相転移を利用することで、分子認識速度の制御を達成した。

#### ・生体モチーフによる機能創発：DNA・RNA 系

井川グループは、RNA とペプチドとの複合化による動的な RNA 分子システムの構築を行なった。二つの RNA 断片からなる RNA 酵素二つが対をなし、相互に RNA 断片の連結を行うロバストなシステムを構築した。伊藤グループは進化分子光学の手法を化学的に拡張して光異性化分子を導入することにより、波長選択的にペプチドとタンパク質との結合を制御することに成功した。

#### ・人工モチーフによる動的機能創発

新海グループは、生体内での創発を導くアロステリック効果を人工分子系で巧みに活用して、分子集積過程が閾値をもって応答する非線形型の自己組織化とこれに基づく高感度センシングや分子集積状態の制御を行なった。古荘グループは、生体分子の構造モチーフであるらせん構造をもとにした人工分子の設計・合成を行い、分子レベルでの一方向の捻り運動の制御を達成した。三宅グループでは、金属錯体の配位立体化学とダイナミクスに着目し、らせん構造を有する錯体化合物の外部刺激応答型構造スイッチングを達成した。

### **A04 : ボトムアップ/トップダウンプロセス融合による機能創発**

**目的：**分子などの構成要素の自己組織化（ボトムアッププロセス）と、リソグラフィーなどのトップダウンプロセスにより作製するナノ構造体を融合させることで、構成要素の総和以上の機能を創発させること目指した。この目的を達成するために、(1) 単一分子の物性と構造の相関を明らかにすること、(2) 構成要素を合目的に集積化すること、および集積化したことにより現れる機能を明らかにすること、(3) ナノ環境による構成要素の制御、について研究を行い、これらを総合してシステムとしての機能発現を目指した。

**キーワード：**ナノリソグラフィー、ナノ空間、確率共鳴素子、揺らぎ・雑音、表面構造、分子電子・光・素子

#### ・単一分子素子

小川グループは、ポルフィリン・イミド直結型分子を合成し、カーボンナノチューブを電極として電気特性を調べて、単一分子で整流特性が現れることを見出した。山田グループは、単一分子電気伝導の温度依存性の測定を行い、トンネル過程と熱活性化型の伝導メカニズムが混在していることを示した。木口グループは、自己組織化プロセスにおいて作成した Au イオンクラスターでの電気伝導測定を達成した。

#### ・単一分子素子の集積化による機能創発

赤井グループは、有機半導体連続膜におけるクーロンブロッケイド伝導を明らかにし、確率共鳴現象素

子の動作に成功した。松本グループは、分子の酸化還元ネットワークとナノサイズ空間規制電極を用いたデバイスを形成し、クーロンネットワークに基づく確率共鳴現象を見出した。山下グループは、カーボンナノチューブネットワーク電流経路中に金属ナノ粒子をランダムに配置したデバイスを形成し、抵抗変化型メモリの動作を達成した。若山グループは、有機分子を浮遊ゲートとした電解効果トランジスタにおいて不揮発性単一電子メモリの動作を行なった。分子の HOMO、LUMO に対応する閾値電圧を持つクーロンブロッケードを観測した。

#### ・ナノ環境による内部構成要素の制御

松井グループは、凹凸モールドによるナノ空間を機能性分子である P6CAM 光反応性液晶分子の配向場として用いて「ナノインプリント・グラフォエピタキシー」を達成した。石田グループは、ルテニウム錯体分子を分散させた超分子単分子膜の基板の上に液晶を配置したデバイスにおいて、電圧印加による対流パターン形成と 100 マイクロメートルスケールに及ぶ増感を達成した。中西グループは、疎水性界面活性剤分子の気-有機溶媒-水の三相界面でおこる自己組織化挙動により形成したナノフレイク状マイクロ微粒子について、光励起によるモルフォロジー変化を誘起するシステムの構築を達成した。池田グループは、原子レベルで表面構造規制した単結晶金電極基板状に機能性分子を集積することで、分子間の共同的な相互作用を制御し、個々の構成分子とは異なる集合分子層としての電気化学応答が発現することを見出した。