

適応性空間の化学

Chemistry of Adaptable Space

課題番号：18H05262

北川 進 (Kitagawa, SUSUMU)

京都大学・高等研究院・物質-細胞統合システム拠点・特別教授



研究の概要（4行以内）

動的なナノ空間機能を有する多孔性配位高分子(PCP)の開発と、異なる機能を有する PCP を融合させる界面の化学の開拓をすすめ、空間のドメインの有機的な融合によって外部刺激・環境変化といったシグナルに高次に応答する「適応性空間」を創出する。

研究分野：錯体化学

キーワード：多孔性配位高分子、動的機能、界面、連携機能

1. 研究開始当初の背景

生物は様々な環境の変化に対し自らを適応させる。この自発的適応機能を化学の視点で捉えれば、例えば分子シグナルの授受や細胞膜内外の物質移動といったナノレベルの多重な機能を協同的に連携作用させて応答を行う「流れ」の確立にある。その機能実現には個々の動的な機能を有するナノ空間と、それらの有機的な連結・連携が重要である。しかし、そのような空間を介した信号や物質等の流れを合目的的に設計し、人工的に合成する手法の開発は遅れていた。

2. 研究の目的

本課題では、生物の受容、検出、移送、変換などの基本操作を材料化学的な空間素子として設計し、それらを連結・連携させることで多様な環境変化に応答する新しい概念の多孔性物質を創出することを目指す。機能開拓の舞台として多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers: PCP)を主として用いる。特に、異なる機能を有する PCP を融合させる界面の化学を深化させ、その制御・創製の基盤技術を確立し、外部刺激・環境変化といったシグナルを増幅・伝搬する流れを生み出し、高次に応答する空間システムを創出することで「適応性空間の化学」の学理を構築する。

3. 研究の方法

本研究が掲げる適応性空間の創出にあたり重要な課題は、動的空間を有する PCP の設計に加え、各 PCP の有機的な融合法の開拓である。すなわち、ナノ空間の化学、結晶界面の自在操作（構造構築・表面修飾、お

び複合化）手法の開発といった、サイズスケール、電荷、分子運動などの総合的な視点をふまえた物質科学が不可欠である。

本研究は、空間のサイズスケールを横断した PCP の精緻な合成化学的デザインに加え、時間スケールを考慮した PCP 結晶表面および界面の化学を積極的に開拓し、PCP 結晶の接合や細孔チャンネル内の拡散制御、ひいてはナノ空間での一方向物質移動（反応・輸送）を実現する方法論を開発する。

4. これまでの成果

本研究課題が掲げる「適応性空間」の創出にあたり、1. 動的ナノ空間材料の開発、2. 界面による情報の受容と変換、3. 空間ドメインの有機複合・融合化、及び4. 計算化学による連携機構の統括的理解が重要である。こうした観点から、以下、代表的な成果をハイライトして記述する。

(1) 動的ナノ空間材料の開発

適応機能発現のための重要な素子の一つとして、外部環境を認識して応答し、機能を発現する動的な空間を有する多孔性材料が必要である。そこで我々は、PCPへ動的分子を導入することでその実現を試みた。細孔内へ熱によって振動するバタフライ型の動的分子を導入することで、局所的な分子運動を PCP 内の物質拡散速度制御に繋げることで、新しい機構を開発した。PCP の細孔内では、温度によって動的分子がチャンネルを開閉するように運動することから、これを「分子ゲート」と名付けた。この分子ゲート機構により、温度制御によって極めて精密に PCP 内のガス拡散速度を制御できるようになり、結

果としてアルゴンと酸素、エチレンとエタンといった従来分離に多くのエネルギーと手間がかかっていた混合ガスを効率的に分離させることが可能になった。この成果は、局所的な動的分子の動きを多孔性材料の新しい機能へとつなげた例として高い評価を受け、米国の *Science* 誌に掲載された。

(2) 界面による情報の受容と変換

本課題のもう一つの大きな挑戦は、PCP の界面における情報の受容・変換プロセスの実現と、その観測技術の開発である。物質の最表面における分子レベルの動的現象は、一般的な手法ではその観測が極めて困難である。そこで我々は、PCP 単結晶表面を原子間力顕微鏡 (AFM) により直接的に観察する手法を開発した。本手法により、我々は、PCP 単結晶の表面構造を分子レベルで明らかにしただけでなく (世界初)、その表面が外界に存在する分子を敏感に認識し、動的に応答していることを突き止めた。本成果は、技術的な革新を生んだだけでなく、これまで未知とされていた PCP 表面の動的挙動を明らかにした極めて前衛的かつ重要なものであり、英国の *Nature Chemistry* 誌に掲載された。本成果が明らかにした PCP の表面および界面における分子情報の受容 (読み出し) 機能は、今後の変換機能の開拓へと繋がる。

(3) 空間ドメインの有機的複合・融合化

PCP の接合法として究極的な形は、熔融状態における接合である。熔融 PCP を得る一つの方法として、我々は従来三次元構造を有する PCP を、一次元のケージ (籠状) 化合物へと敢えて低次元化させるというアプローチにより、流動性・展延性を有する新しいソフト・液状多孔体の開発に成功した。

本成果は、これまで固体として認識されていた多孔性材料に新しいカテゴリーを提案するものであり、世界的にも注目されている。合成アプローチおよび材料の物性などに関する一連の業績は、総説論文として米国の *Accounts of Chemical Research* に掲載された。

5. 今後の計画

令和 2 年度以降は、異なる機能を有する PCP を融合させる界面の化学の開拓を更にすすめ、これまで個々のサブテーマで見出された現象や知見、方法論を統合させることに注力する。個別の物質機能では成し得ない相乗的物質・情報変換機能を有する材料を創生する方法論を確立し、「適応性空間の化学」を一つの化学領域として打ち出すべく研究を展開してゆく。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む)
主要な論文:

[1] "Dual-Ligand Porous Coordination Polymer Chemiresistor with Modulated Conductivity and Porosity" Yao, M.; Zheng, J.; Wu, A.; Xu, G.; Nagarkar, S.; Zhang, G.; Tsujimoto, M.; Sakaki, S.; Horike, S.; Otake, K.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 172–176 (2020)

[2] "Observation of an exotic state of water in the hydrophilic nanospace of porous coordination polymers" Ichii, T.; Arikawa, T.; Omoto, K.; Hosono, N.; Sato, H.; Kitagawa, S.; Tanaka, K. *Commun. Chem.*, **3**, 1–6 (2020)

[3] "New Dimension of Coordination Polymers and Metal–Organic Frameworks toward Functional Glasses and Liquids" Horike, S.; Nagarkar, S.; Ogawa, T.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 2–15 (2020)

[4] "Carbon dioxide capture and efficient fixation in a dynamic porous coordination polymer" Wu, P.; Li, Y.; Zheng, J.; Hosono, N.; Otake, K.; Wang, J.; Liu, Y.; Xia, L.; Jiang, M.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Nat. Commun.*, **10**, 4362 (2019)

[5] "Design and Control of Gas Diffusion Process in a Nanoporous Soft Crystal" Gu, C.; Hosono, N.; Zheng, J.; Sato, Y.; Kusaka, S.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Science*, **363**, 387–391 (2019)

[6] "Highly Responsive Nature of Porous Coordination Polymer Surfaces Imaged by in situ Atomic Force Microscopy" Hosono, N.; Terashima, A.; Kusaka, S.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. *Nat. Chem.*, **11**, 109–116 (2019)

[7] "Modular Design of Porous Soft Materials via Self-Organization of Metal–Organic Cages" Hosono, N.; Kitagawa, S. *Acc. Chem. Res.*, **51**, 2437–2446 (2018)

受賞:

[1] Susumu Kitagawa, Emanuel Merck Lectureship Award (Darmstadt, Germany, 2019)

[2] Susumu Kitagawa, Clarivate Analytics Highly Cited Researcher, 2019

[3] Susumu Kitagawa, Grand Prix of the Fondation de la maison de la chimie (France, 2018)

[4] Susumu Kitagawa, Clarivate Analytics Highly Cited Researcher, 2019

等

7. ホームページ等

<http://www.kitagawa.icems.kyoto-u.ac.jp>