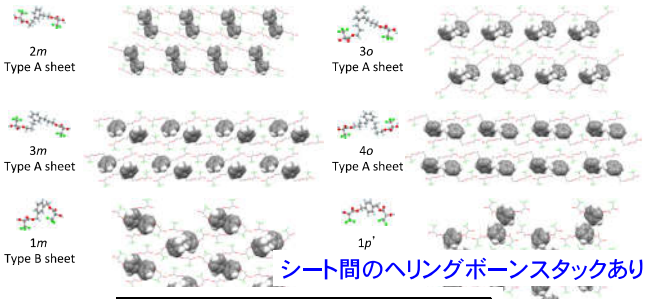
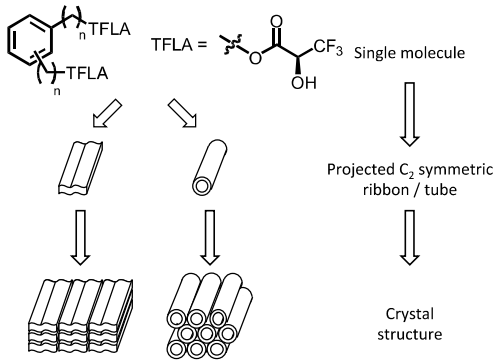
シート



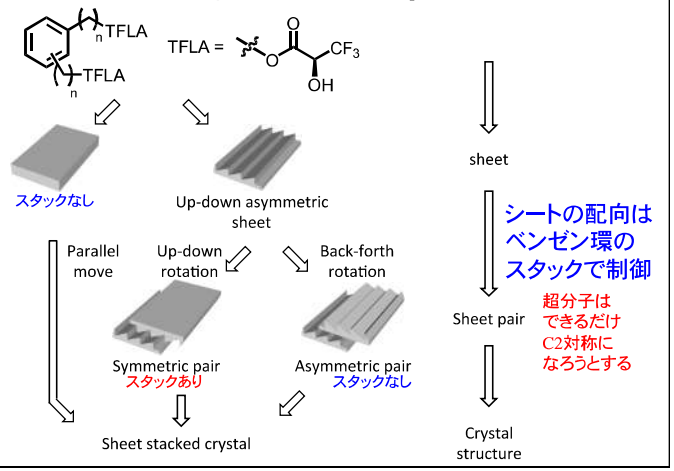
シート間のヘリングボーンスタックあり

sheet	Type A (Parallel H-bond)		Type B (Alternate H-bond)	
Parallel move	none		2o	3p
Up-down rotation	2m	3o	1m	1p'
	3m	4o	2p	2m'
Back-forth rotation	1m'	1m''		
Up-down and back-forth rotation	none			

まとめ リボン・チューブ



まとめ シート



シートの配向はベンゼン環のスタックで制御

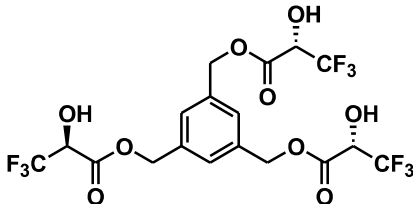
超分子はできるだけC2対称になろうとする

基本的に投影面はC_2対称

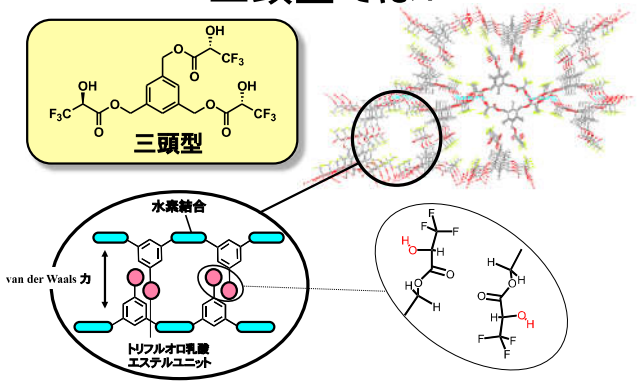
チューブ・リボンはC_2対称

シートは単独または2枚でC_2対称

三頭型では?



三頭型では?

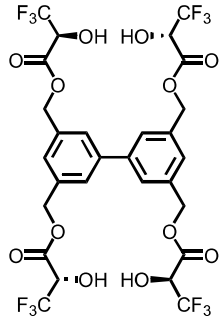


・1つのTFLAエステルユニットは水素結合を形成していなかった

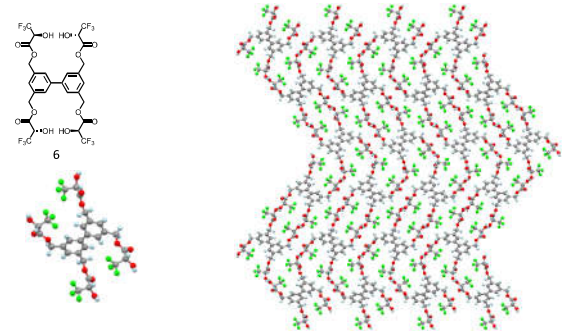
シートはできているが、シート間の連結はなかった

86

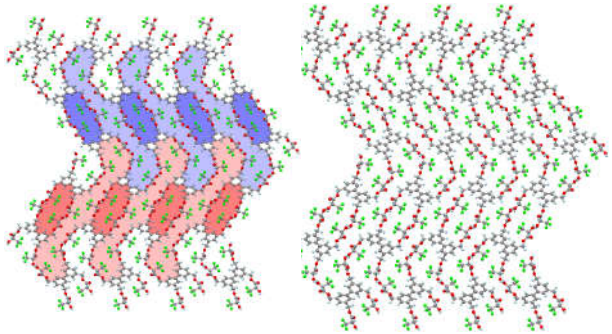
四頭型では?



四頭型では?



四頭型では?



シートができてからその連結を示唆

目次

- 発端:トリフルオロ乳酸エステルの水素結合
  - 蒸留による光学純度の不均化
  - X線結晶構造解析の結果
  - 多中心水素結合
- 結晶工学的トンネル構築
  - 二頭型トリフルオロ乳酸エステル
  - 対称性による結晶内分子配置の決定
  - 超分子階層性
- トンネル細孔の機能開拓
  - ガス分子の機械吸蔵 分子レベルのボトルネック
  - 第2種永久機関への展開

Conventional Porous Compounds

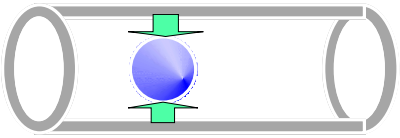
Zeolite Graphite SWCNT MOF Organic-Z

- Single crystal (uniform size, easy to observe)
- 1D-Tunnel micropore (molecular size)
- Soft micropore (dynamic function)

なぜ Å サイズのトンネルか?

トンネルにはいろいろな機能の可能性

1. 細孔ガス吸着
2. 並進運動の制限

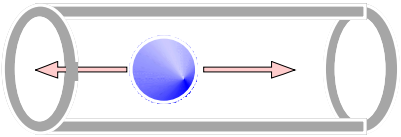


壁面による強力な安定化

なぜ Å サイズのトンネルか?

トンネルにはいろいろな機能の可能性

1. 細孔ガス吸着
2. 並進運動の制限



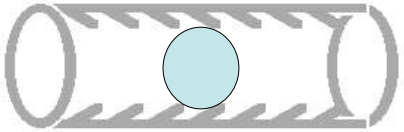
並進運動の余地は1次元だけ

三次元の酔歩は再帰性を持たない
一次元、二次元の酔歩は再帰性を持つ

なぜ Å サイズの柔らかなトンネルか?

柔らかなトンネルは更なる機能の可能性.

1. 細孔ガス吸着
2. 並進運動の制限



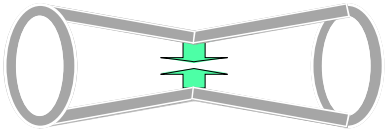
ラチェット構造をもつ柔らかなトンネルはブラウンポンプになるかも。真のナノテクノロジー

なぜ Å サイズの柔らかなトンネルか?

しかし、柔らかなトンネルは潰れる.

自然は真空を嫌う

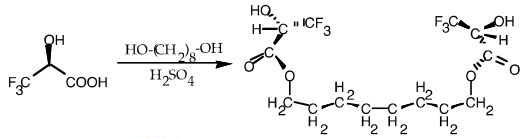
壁面間の強いvan der Waals相互作用がトンネルを潰す

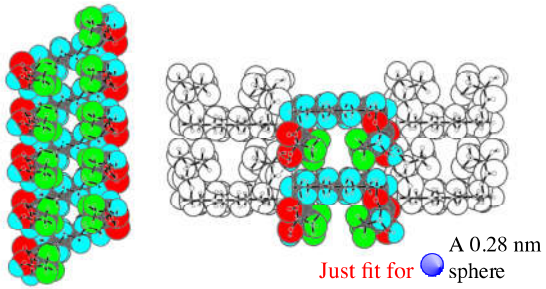


柔らかさとÅサイズのトンネルは両立しにくい

だから挑戦的なテーマである!

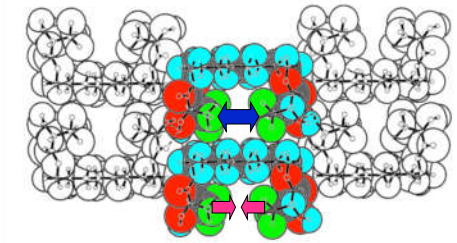
TFLA-d8-*SS*の結晶



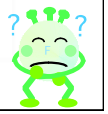


壁面間の引力はあるはずなのに…

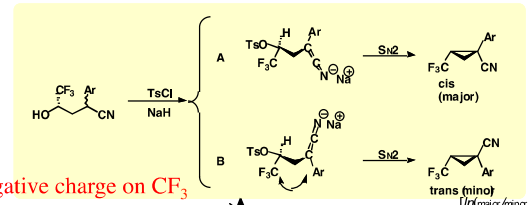
目に見えない柱＝斥力の存在



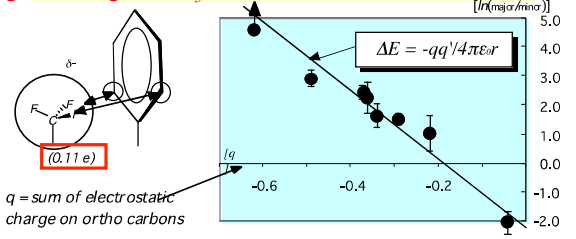
小さいとは言え、van der Waals力は作用しているはず



見えない柱とは?



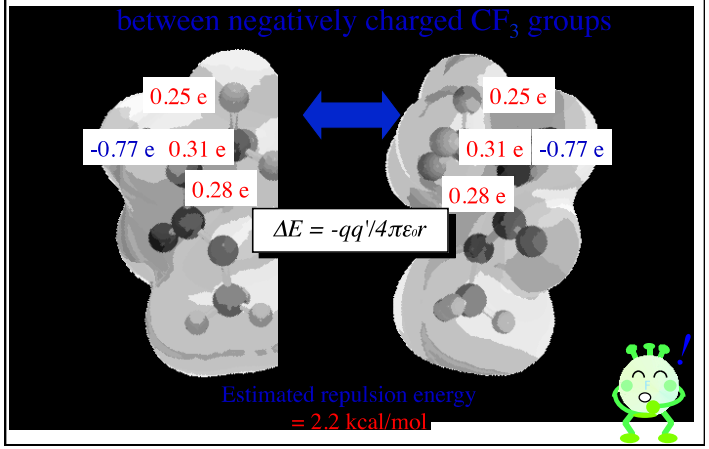
Negative charge on CF_3



T. Katagiri, S. Yamaji, M. Handa, M. Irie, K. Uneyama, *Chem. Comm.*, **2001**, 2054-2055.

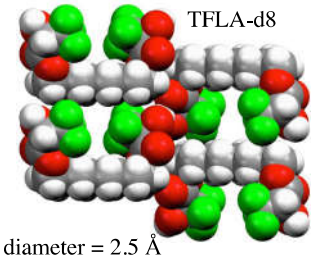
静電反発の効果

between negatively charged CF_3 groups



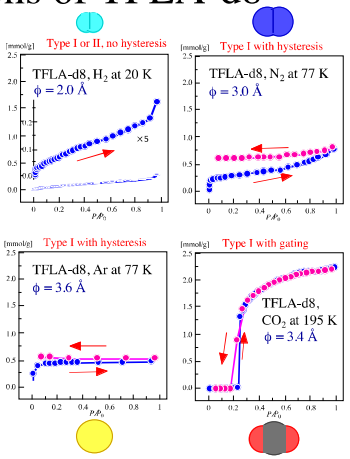
Estimated repulsion energy
= 2.2 kcal/mol

Gas adsorptions of TFLA-d8



TFLA-d8

diameter = 2.5 Å
serration pitch = 5.2 Å



H_2	N_2	Ar	CO_2
2.0	3.0	3.6	3.4 Å
2.7	4.1	3.6	5.3 Å