



Title	開閉自在なナノバルブ
Author(s)	関, 朋宏
Citation	化学, 71(4), 65-66
Issue Date	2016-04-01
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/61075
Rights	本記事は化学2016年4月号、65-66ページの著者版原稿である。
Type	column (author version)
File Information	kagaku_NatureCommun.pdf



[Instructions for use](#)

開閉自在なナノバルブ

“Active porous transition towards spatiotemporal control of molecular flow in a crystal membrane”
Y. Takasaki, S. Takamizawa, *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8934.

有機超弾性を示す結晶を、気体の透過方向や流量を制御するナノバルブとして応用した。格子内に 1 次元チャンネルを持つある有機結晶は、結晶の一部を“押す”とチャンネルの方向が 90 度回転し、チャンネルを通じたガスの透過方向・流量を制御することができる。

有機分子からなる結晶は、多くの場合硬くて脆く機械的な強度が弱い。一方、透明性を保持し壊れることなく柔軟に変形する有機結晶も知られ、特に光照射や温度変化によって変形が誘起される系は体系的に研究されている¹。また、針やピンセットを用い、結晶に直接力を加えた際の変形の挙動も詳細な研究がなされている。力を加えて有機結晶が変形した後、加えていた力を除いても変形が保持される性質を塑性 (plasticity)、変形が回復する性質を弾性 (elasticity) という。X 線構造解析などを基に、塑性や弾性を示す結晶に共通に見られる結晶構造の特徴がそれぞれ提案されている²。

最近、横浜市立大学の高見澤教授らは、有機結晶では未知とされていた超弾性 (superelasticity) を発見した³。ある有機結晶は、機械的負荷を与えると結晶外形が変形し、除荷すると変形が解消され元の結晶外形が再生する。このゴムの様な弾性が、機械的負荷による結晶内の分子配列の変化に起因する場合、超弾性と呼ばれる。合金の示す超弾性は古くから知られているが、有機分子の超弾性は過去に報告がなかった。有機結晶は有機分子の性質を反映した多様かつ柔軟な結晶構造を形成し得るため、超弾性現象の新たな応用展開が期待できる。今回新たに、結晶格子にチャンネルを有する新規有機結晶の超弾性を利用し、気体の透過の方向や流量を制御するナノバルブへの応用に成功した。

銅錯体 **1** とピラジン **2** (図 a) からなる共結晶 **A** は、単結晶であり(100)方向に 1 次元に伸長したチャンネル状の空隙 (直径: 約 0.8 nm) を持つ。ガラス製の針を用い、**A** の[00-1]面に機械的負荷を与える (針で結晶を押す) と、超弾性現象が確認された。負荷を与えた部分において、表面の色の変化と結晶外形の変形を示し、除荷すると元に戻った。X 線構造解析によって、変形・変色を示した部分において、分子の配列を維持し、相対的な配向 (つまりチャンネルの方向も) が約 90 度回転していることを明らかにした。複数の針を用いると、力を加えた部分のみで結晶構造が切り替わり、結晶の任意の場所・サイズで結晶内のチャンネルの方向を切り替えることができた (図 b)。

次に超弾性を示す **A** を、気体の流速方向や流量を制御するナノバルブへと応用した。図 c で示すように CO₂ ガスが流れる 1 次元のパイプの出口を結晶 **A** で蓋をし、**A** のチャンネルとパイプの伸長方向が垂直となるように設置した。この結晶の表面に、シリコンオイルが充填されたチューブ状のキャピラリーを接触させた時、オイルは動かなかった。つまり、CO₂ ガスは **A** の結晶を透過しないことが確かめられた (図 c 左)。次に、**A** の結晶を両端から押すと、チャンネルの方向が 90 度回転するためシリコンオイルが動き出し、**A** のチャンネルを通じたガスの透過が確認された (図 c 右)。力を徐荷すると、再び結晶を通じたガスの透過が抑制された。この時この垂直方向では、結晶を通じたガスの透過が可能であることも確かめられ、ガスの透過方向を自在に切り替え可能であることを明らかにした。電気を使わないマニュアルな操作で、ナノバルブを開閉し気体の流量および方向を切り替え可能なため、水素等の可燃性ガス流の安全制御への活用が期待される。

有機結晶の細孔を利用したガスの吸着や透過はこれまでも報告されているが、超弾性現象と組み合わせ手動で開閉可能なナノバルブへと応用した点は独創的である。これに加え、1 mm 以下の結晶の一部に正確に力を加え、この結晶を透過する気体を定量するとい

