

金属イオンと有機配位子が配位結合した MOF (Metal-Organic Framework) は、金属の配位数や分子構造の調整により結晶の「内部」と「外部」の高度なナノ空間制御が可能な材料である。⁽¹⁾ そのため、MOF は高比表面積・低密度という特徴を有し、高活性な触媒材料やガス吸着材として期待される。しかし、従来の MOF 研究では、骨格となる配位子の構造を利用した結晶構造制御が主流である。無機多孔体などの研究例にみられる精密な外形・サイズ制御の例は少なく、MOF ナノ結晶が示す物性や機能について未解明な点が多い。

本研究では、ナノサイズ化された MOF の物性や機能について基礎的な知見を得る目的で、nm ~ μm サイズでの MOF 結晶の精密な空間制御合成法の確立を目指した。また、空間制御された MOF 結晶への色素導入により、物性の可視化とその光物性に対するナノサイズ効果について検討した。

はじめに、結晶サイズ・外形の制御を目指した。結晶成長時の核生成・結晶成長速度に影響を与える種々の因子を検討したところ、溶媒 (成長環境) の極性を変えるだけで、MOF の結晶構造を保持したまま約 10 nm から 1 μm のサイズ制御に成功した。また、反応開始時の温度の影響も大きく、低温では結晶サイズは大きくなり、高温では小さくなることがわかった。さらに、架橋配位子を活性化するために塩基を加えたところ、添加量に応じてサイズが小さくなる傾向を見出した。以上より、空間制御に必要な外的因子を明らかにし、9 nm から 1.5 μm 間での MOF ナノ結晶の精密な空間制御に成功した。

上述の制御法に加え、MOF の成長過程で色素を共存させることにより、約 130 ~ 13 nm の範囲で結晶サイズが制御された色素包摂 MOF (色素@MOF) の合成にも成功した。サイズ制御された色素@MOF は、いずれも有機色素が溶解した溶液のものと同様の吸収/発光スペクトルを示した。この結果は、細孔内に色素が溶液状態と類似した孤立状態で包摂されたことを示唆している。また、色素@MOF の結晶サイズが減少するとともに、絶対発光量子収率 (QY) は高くなった (図 1a)。これは、MOF のナノ結晶化により、熱失活による無輻射失活過程等が抑制され、発光効率向上に寄与したと考えられる。また、MOF のナノ空間を通して起こる蛍光エネルギー移動(FRET)においても、色素包摂 MOF の結晶サイズ効果は顕著な違いを与えた。さらに、図 1b の

消光材濃度に対する蛍光消光効率の Stern-Volmer plot より、16 nm と 75 nm の消光効率に約 2 倍の差があることがわかった。このことは、結晶界面との距離が相対的に近くなる小さな結晶ほどエネルギー移動は高効率であることを示し、色素@MOF の光物性における結晶サイズ効果を明確に示す結果である。

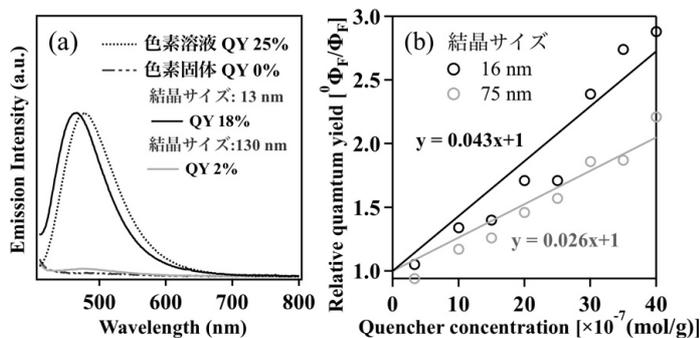


図 1. (a) サイズの異なる色素@MOF および色素 (溶液・固体) の発光スペクトル, (b) Stern-Volmer プロット

文献 1) J. Cravillon et al., *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 2130-2141.