

サイズおよび外形の均一なナノ結晶は、規則的な配列によりオパールと類似した特徴的な色彩を示す。この現象は「構造色」と呼ばれ、僅かな配列の違いにより色彩が変わる。しかし、ポリスチレンやシリカの球状ナノ粒子は合成時に得られる粒子径に応じた構造色を示す物質として用いられているが、外的な因子に対する応答性などさらなる機能性の付与は容易ではない。そこで、サイズや外形に加え、表面の分子構造を制御可能なナノ結晶として金属-有機構造体 (MOF: Metal-Organic Framework) に着目した。最近、サイズ・外形が制御された亜鉛系MOF (ZIF-8) について構造色の発現が報告され、表面に吸着した界面活性剤の濃度によってその結晶配列と構造色に差異が現れることが見出されている。¹しかしながら、MOFを用いた構造色の研究例は未だ少なく、サイズ・外形以外の要因が結晶配列と構造色に与える影響については未解明な点が多く残されている。本研究では、MOFナノ結晶表面の分子構造が構造色の色彩変化に与える影響を明らかにすることを旨とした。

文献を参考に、酢酸亜鉛(II)二水和物 (900 mg, 4.10 mmol) の水溶液 (15 mL) に、2-メチルイミダゾール (3.35 g, 40.8 mmol) と界面活性剤としてセチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB, [CTAB] = 0.270 mg/mL) を含む水溶液 (15 mL) を混合することで、ZIF-8 を得た。得られたナノ結晶は、平均粒径 212 nm の立方体形状であった (図 1 a-i)。一方、結晶作製時の CTAB 水溶液濃度がわずかに高い場合 ([CTAB] = 0.272 mg/mL) では、平均粒径 168 nm の結晶が得られた (図 1a-ii)。得られた結晶はそれぞれ、反応時と同濃度の CTAB 水溶液を用いて未反応原料を除去することで、遠心分離後の沈殿状態でそれぞれ赤色 (図 1 a-i, inset)、緑色 (図 1 a-ii, inset) の構造色を示した。

次に、得られた結晶の表面状態と構造色の関係を明らかにする目的で、水分散状態の結晶表面に対して競争的に配位する競争配位子の添加を行った。競争配位子として 1-Buthylimidazole (1-BuIm) を添加した場合には、50 μmol 以上の添加により添加前と比べて構造色由来の可視光反射率は高くなった (図 1b)。また、競争配位子の添加量の増加とともに、反射ピーク波長は短波長側にシフトする傾向にあった (図 1b)。このことは、結晶表面へ配位した競争配位子同士の疎水性相互作用により、規則的に配列した結晶が多くなるためであると考えられる。さらに、他の競争配位子の添加も検討したところ、同様の傾向が見られた。特に、1-(3-aminopropyl)imidazole を添加した場合には、少量の添加で反射ピークは大きく短波長シフトし、反射率も高くなった。一連の結果は、結晶界面に配位した分子間の疎水性 (または水素結合性) 相互作用によって、MOF ナノ結晶の配列とそれに由来する構造色を動的に制御可能であることを示唆している。

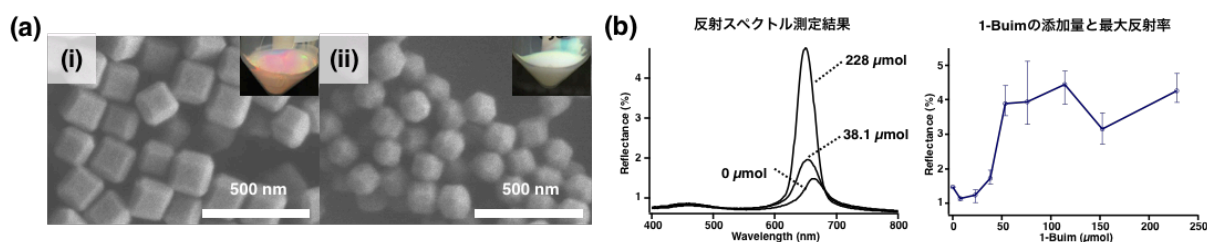


Figure 1. (a) SEM images of obtained ZIF-8 nanocrystals ([CTAB] = (i) 0.270 mg/mL, (ii) 0.272 mg/mL), (b) Plots of maximum reflectance intensity and wavelength versus added 1-BuIm amount.