

フォトリフラクティブ活性と分子構造の関連性: アゾカルバゾールおよび関連色素化合物のさらなる構造修飾

Relationship between Photorefractive Activity and Molecular Structure: Further Structural Modification of Azocarbazole Dyes

バイオ・マテリアル学科 今井敏郎 (Toshiro IMAI)

A joint research project with Kawabe's group of CIST on development of organic photorefractive device of faster response is continuing. We prepared several *p*-nitrophenylazocarbazole dyes of structural variation in the carbazole N-substituent and tested for improved photorefractive properties. We are also preparing some analogues having acceptor part other than nitro group, for example, cyano, sulfone, and ester groups, aiming at the use of shorter wavelength for the writing process.

現在、新規フォトリフラクティブシステムについての川辺研との共同研究が進行中である。フォトリフラクティブ材料としてはアゾ化合物が使われることが多く、本研究でも、図1に示す、アゾカルバゾール色素のヒドロキシエチル置換体 NACzEtOH を PMMA 中に分散させた薄膜試料が比較的優れたフォトリフラクティブ効果を示すことから、このものが先導化合物となっていた。2011年度には、中央のπ共役橋部分をアゾ結合 N=N から、2つのイミノ結合 N=CH と CH=N に、さらにはオレフィン結合 CH=CH に置き換えたものを合成し、フォトリフラクティブ活性についての比較を行って、N=CH 体が N=N 体に劣らない性能を示すことを明らかにした。

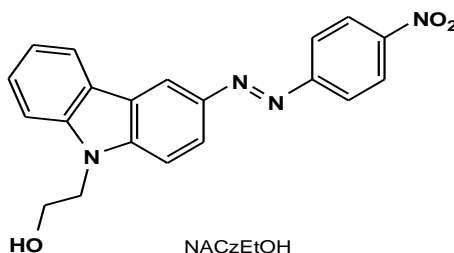


Fig. 1 A Leading Compound of the Present Study

また、ドナー部をカルバゾールから他のより強いドナー、例えばインドリンやテトラヒドロキノリンのものに変えたアゾ色素も調製し、比較した。当然ながら、これらは吸収がかなり長波長側にシフトするので、同じ波長での評価で議論をするのは難しかったが、それぞれ特徴のある挙動を示した。

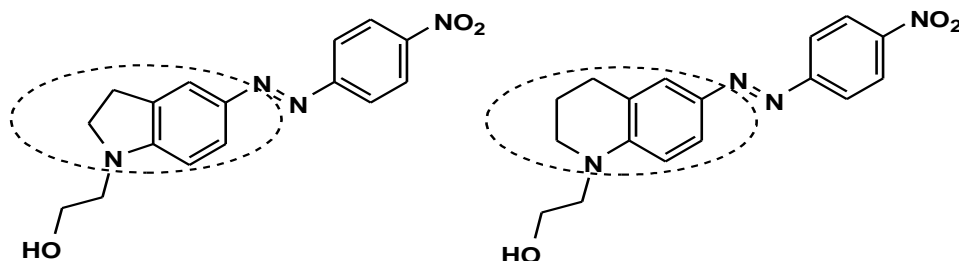


Fig. 2 Introduction of Stronger Donor than Carbazole

2012年度には、よりファインチューニングな検討として、カルバゾールN上の

アルキル基として、炭素鎖長 2・4・6・9 および 12 のものについて、単純なアルキル基のものと、前 3 者については末端に OH のついたものを調製し、系統的に比較した。その結果、水酸基をもつものとしては当初の先導化合物の EtOH 体が優れているが、アルキル基が長くなると水酸基のないものの方がむしろいい結果を与えることが明らかとなった。しかしながら、炭素数が 9 以上になると、PMMA 中に均一に分散した膜試料をつくるのが難しくなることから、6 程度が最適らしい。

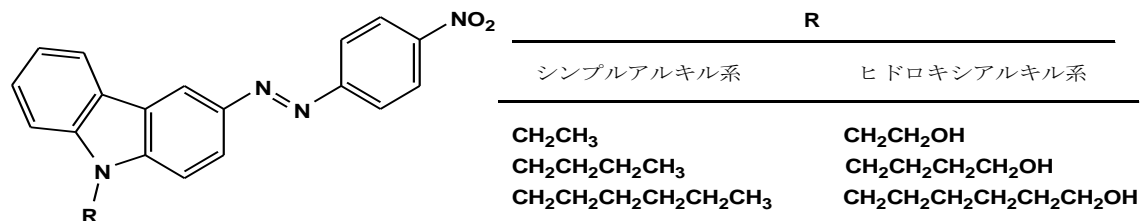


Fig. 3 Variation of Alkyl Groups on the Carbazole Nitrogen

また上の直鎖状アルキルのものの他に、分岐のある 2-エチルヘキシル置換体も調製した。このものは、直鎖のヘキシル体などと同程度の優れたフォトリラクティブ活性をもつとともに、製膜性においてより優れていることが分かった。

さらに、カルバゾール窒素上のアルキル基中に水酸基以外の極性基を導入したものもいくつか調製し、フォトリラクティブ活性を比較した。その結果、エステル基などを含むものに、製膜性において極めて優れるとともに、フォトリラクティブ活性も高いものがあることを見出している。このことは、ホストのポリマーとしてポリエステル (PMMA) を用いていることを考えると、ゲスト色素とホストポリマーがともにエステル基をもつことで相溶性が増した結果であると考えられる。

アクセプター部についてはこれまでニトロフェニル基に固定していたが、それよりアクセプター性の弱いもの、例えばスルホニル基・シアノ基・ケト基やエステル基などに変えたものを合成し比較評価したいと考えており、一部は合成が完了している。これにより、吸収の短波長化が達成できるであろうから、書き込みに新たに青色レーザーを用いることが可能となるだろう。

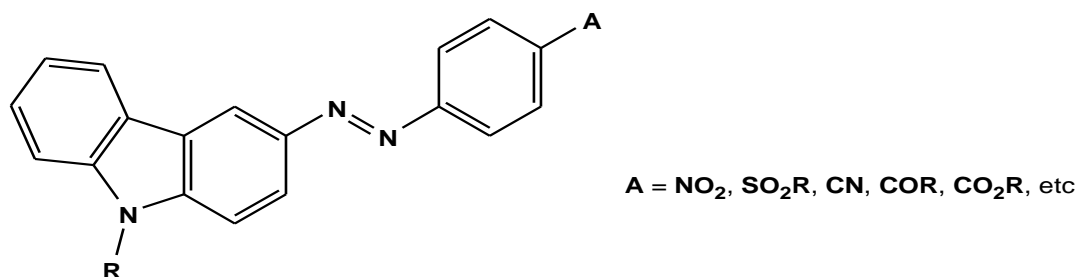


Fig. 4 Change to Weaker Acceptor Group in Place of Nitro