

ピロリン骨格アクセプターを有する色素ナノ構造体の作製と評価

Preparation and Evaluation of Nanoaggregates Composed of Dyes with a Pyrroline-Type Acceptor

○今井将人¹, 稲田駿介¹, 佐藤迪吉¹, 帯刀陽子², 岡田修司¹ (1.山形大院理工, 2. 東京農工大院工)

○Masato Imai¹, Shunsuke Inada¹, Yukichi Sato¹, Yoko Tatewaki², Shuji Okada¹

(1. Yamagata Univ., 2. Tokyo Univ. A & T.,)

E-mail: tcm11489@st.yamagata-u.ac.jp

[緒言] 強いアクセプターである 4-シアノ-5-ジシアノメチレン-2-オキソ-3-ピロリン (CDCOP) 骨格の 3 位にドナー性置換基を導入した誘導体は、二次非線形光学色素として注目されている¹⁾。しかしながら、CDCOP 色素誘導体をポリマー中に分散させて電気光学ポリマーとして用いる場合、ポーリングを効果的に行うために色素が分子分散していることが望まれるが、実際には色素の会合体を形成する傾向が見られた。一方、種々の π 共役有機化合物において、ナノ結晶化に伴う格子状態や光・電気特性の変化が報告されている。そこで本研究では、CDCOP 色素に再沈法を適用して様々な条件下でナノ構造体を作製し、その光特性や構造の変化について検討した。

[実験] Fig. 1 に示す CDCOP 色素誘導体を使用した。いずれの化合物も良溶媒にはアセトンを用いた。一方、非溶媒には超純水を使用し、**1** に関しては、溶解性を示さなかったヘキサン、シクロヘキサンも用いた。さらに、界面活性剤の添加の有無や非溶媒温度の影響などについても検討を行った。

作製した分散液については、溶液やバルク結晶との UV-vis スペクトル

の比較を行った。また、ナノ構造体の形状変化を SEM で、結晶構造変化を粉末 XRD でそれぞれ検討した。

[結果・考察] いずれの化合物でも、約 100 nm のサイズのナノ構造体を得られた。UV-vis スペクトルでは、ナノ構造体分散液はバルク結晶と同様のスペクトルを示したが、粉末 XRD では異なる回折パターンを示した(Fig. 2)。ナノ構造体では、低角側の強いピークがより低角側にシフトしている。**2** の場合も **1** と同様に回折パターンが変化した。室温で作製した場合には板状のナノ結晶が得られたが、加熱した超純水に溶液を注入し加熱し続けることで、長さ約 1 μm から 5 μm 程度の結晶が得られた。これは、良溶媒の蒸発または温度上昇による結晶成長に基づく形状の変化だと思われる。

1) A. Kaneko, Z. Lu, H. Wang, R. J. Twieg, G. Mao, K.

D.Singer, T. Kaino, *Nonlinear Opt. Quant. Opt.*, **34**, 45 (2005).

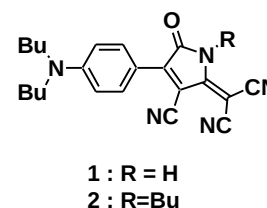


Fig. 1 CDCOP derivatives

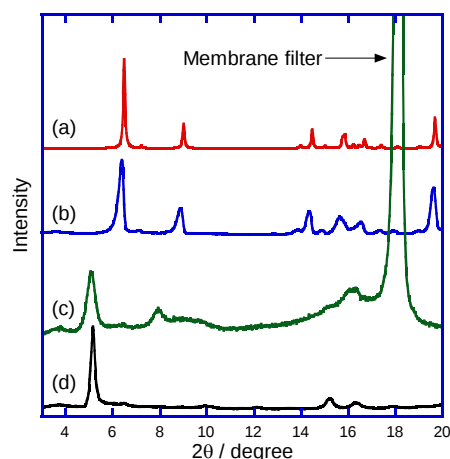


Fig. 2 XRD patterns of **1** : (a) Powdered crystals (calculated), (b) powdered crystals, (c) nanoaggregates obtained in water and (d) nanoaggregates obtained in cyclohexane