

2A03

4-アミノアゾベンゼン-4'-スルホン酸の極性2Dネットワークを利用した 分子配向制御とそのSHG特性

(阪大院工) ○阪井達哉・藤内謙光・久木一郎・宮田幹二

【緒】一般に π 共役系に電子吸引基、供与基を置換させた有機分子は、その超分極率の大きさや応答の速さから二次非線形光学材料としての様々な応用が期待されている。しかしいくら大きな非線形光学定数をもつ分子を用いても、結晶レベルで互いに打ち消しあうような配列をとれば非線形効果は発現しない。つまり、有用な有機非線形光学材料を得るためには、結晶を形成する分子の超分極率の大きさと共に、それが打ち消しあわないような分子配列を取ることが重要となる。ところが実際には複雑な有機分子の配列を制御することは困難であり、二次非線形光学材料に適した極性結晶構造を設計・構築するのは非常に難しい。

今回我々は4-aminoazobenzene-4'-sulfonic acid (AAS)が結晶中で水素結合による2D極性モチーフを形成する性質に注目し(Fig.1)、構造制御要素として種々の塩基性ゲストを加えることでモチーフの配向が揃った極性結晶を設計・構築することに成功した。

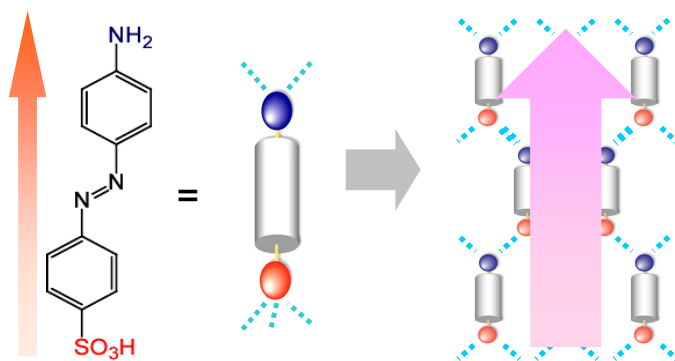


Fig.1 2D hydrogen bonding network of AAS

【実験】AASと種々の塩基性化合物(Fig.2)との有機塩を作成し、再結晶によって得られた単結晶をX線構造解析することで結晶構造を決定した。また、これらのうち極性構造が得られたものについては、非線形光学効果の一つである第二高調波発生(SHG)を測定した。今回の測定では1.4 μm ~1.6 μm の通信波長帯域のレーザーを用い、Kurtz-Perry粉末法によってSHG活性を検討した。さらに得られたSHGの強度と半経験的分子軌道計算(INDO/S法)から求めた超分極率や解析した結晶構造との相関について考察を行った。

【結果と考察】AASと種々の塩基性化合物とからなる結晶の分子配列をX線構造解析によって決定した結果、ほとんどの結晶においてAASが2D極性モチーフを形成し、その間を加えた塩基性化合物が埋める構造であるこ

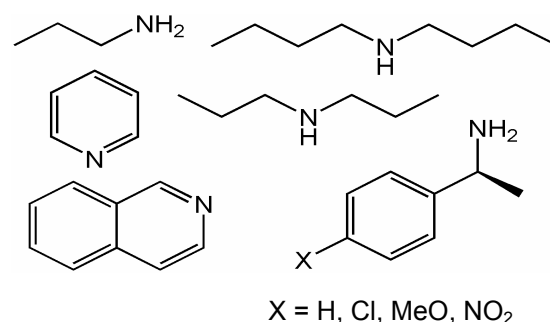


Fig.2 basic guest molecules

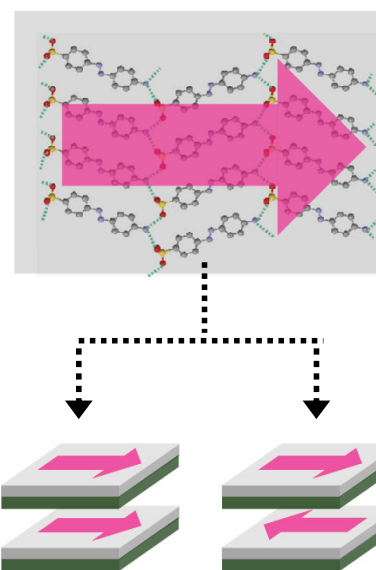


Fig.3 stacking pattern of 2D motif

とが分かった。また、それらの結晶構造におけるモチーフの向きに注目すると、加える塩基性化合物の性質や形状によってモチーフの配向が揃い極性をもった構造と交互に逆を向いた非極性構造の二種類が存在した(Fig.3)。

まず塩基性化合物として様々な複素環化合物を用いたところ、いくつかの結晶においてモチーフの配向が揃った極性構造が見られた(Fig.4a)。これはモチーフ同士の距離が間を埋める塩基性化合物の芳香環によって広がることにより、モチーフ同士の静電的な反発が減少するためではないかと考えられる。また、同様に種々の1級及び2級アミンを用いた場合にもいくつかの組み合わせでモチーフの配向が揃った非対称中心構造が得られた。特に *n*-dibutylamine を用いた結晶においてはAAS層間のアミン分子が両側のAASと同じ方向に水素結合することにより3次元状の水素結合ネットワークを形成することで極性構造を構築した(Fig.4b)。

次に (*R*)-1-phenylethylamine のようにキラリティをもつ化合物を用いたところ、ほとんどの場合に極性構造を構築することがわかった(Fig.4c)。これはキラリティが導入されることにより2Dモチーフ内にらせん構造が誘起され、らせんの凹凸による立体障害のためモチーフの重なり方が制限されるためではないかと考えられる。また、置換基を変えてアミンの大きさを変化させても同様の構造を形成できることが分かった。

次に、こうして得られた様々な極性結晶について、二次非線形光学効果の一つである第二高調波発生(SHG)を測定した。今回測定する結晶のほとんどは600 nm~650 nmに吸収端をもつため、測定には波長1.4~1.6 μm のレーザーを使い、粉末試料での測定が可能で簡単にSHG活性を確認することができるKurtz-Perry粉末法を用いた。すると測定した多くの結晶においてレーザーのSHGにあたる700 nm~800 nmの光が検出された。検出したSHGの強度を、同時に測定した基準物質である尿素結晶と比較したところ最も強いもので約20倍となった。また、加える塩基性化合物が異なると、同様の構造であってもSHGの強度が大きく変化することが分かった。

さらに、類似した分子配列をとるこれらの結晶のSHG活性の違いを考察するため、半経験的分子軌道計算(INDO/S法)によってAASや塩基性化合物の第一超分極率 β やその周波数依存性を計算した。すると、塩基性化合物の超分極率には大きな違いは見られなかったことから、これらのSHG活性の違いはAASの分子配列のわずかな違いによるものと考えられる。

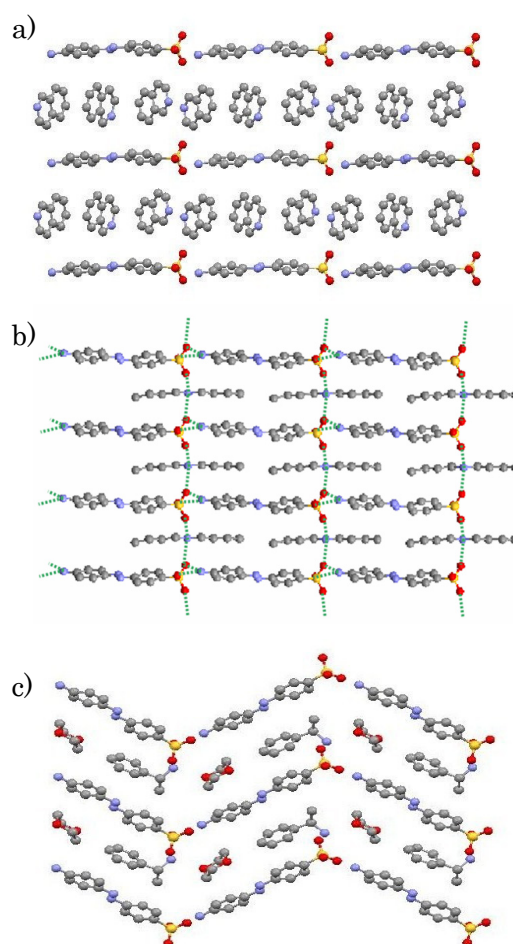


Fig.4 crystal structures of AAS with a) isoquinoline b) dibutylamine and c) (*R*)-1-phenylethylamine