

有機非線形化合物ベンザールバルビツール酸 誘導体の合成とレーザー特性



研究ノート

近藤 純一*

Synthesis and Laser Properties of Organic Nonlinear Benzalbarbituric Acid Derivatives

Key Words : SHG, Nonlinear, Laser, Benzalbarbituric acid

1. はじめに

物質に光が入射した場合、それに対応する電気分極は、通常一次の線形応答として観測できるが、レーザー光のような大出力光を照射した時は、これまで無視されていた高次の電気分極応答が認められるようになる。ここで、入射光の電場をE、それに対応する電気分極をPとするとPは次式で表わすことができて、二次以降

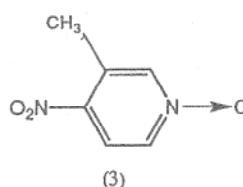
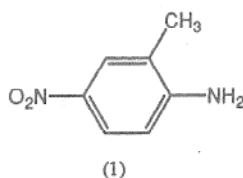
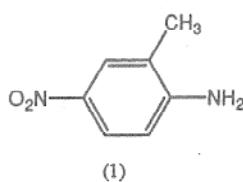
$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E \cdot E + \chi^{(3)} E \cdot E \cdot E + \dots + \chi^{(n)} E \dots E$$

の電気分極応答を非線形応答という。このような非線形性の発現は、1970年代から始まるレーザー工学の発展とともに身近かなものになってきた。二次の非線形の具体的用途としては、光変調、たとえば2分の1の波長変換が可能になり光ディスクの高密度記録が、また三次の非線形については、光双安定性に基づく高速演算素子、光メモリー等光コンピューターへの応用が考えられている。これまで、非線形性を示す物質としては、実用面から無機強誘電性化合物を中心に研究が進められてきたが、有機化合物では、無機化合物とは異なるπ電子が関与する大

きな非線形発現が期待できることから多くの関心がもたれてきた。ここでは、我々が行ってきた有機非線形化合物の研究のなかで、ベンザールバルビツール酸誘導体をとりあげ、その性質について紹介する。

2. 二次の有機非線形化合物

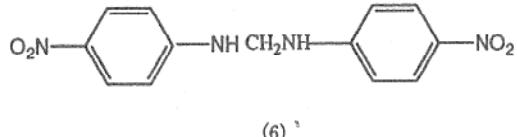
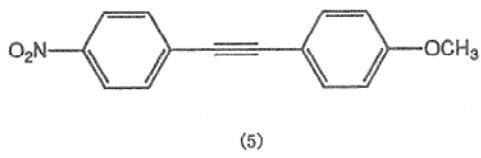
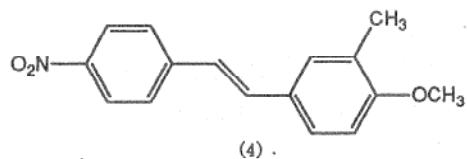
二次の非線形性発現のためには、結晶中で、分子が反転対称中心に欠けるパッキング状態をとることが必要十分条件となる。これまで、第二高調波発生(SHG)を示す化合物として、非対称位置へ置換基を導入した2-メチル-4-ニトロアニリン(1)¹⁾、不斉炭素化合物を利用したN-(4-ニトロフェニル)-L-プロリノール(2)²⁾、基底状態での双極子モーメントを抑制した3-メチル-4-ニトロピリジン-1-オキサイド(3)³⁾などは、それぞれ反転対称中心要素を欠けるように工夫した代表例としてあげることができる。



その他、大きなSHG活性を示すように、分子内π電子移動構造をとりやすいスチルベン系化

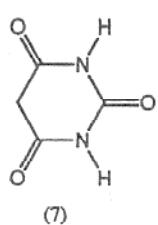
*Koichi KONDO
1939年1月16日生
1962年大阪市立大・工学部・応用
化学科卒業
現在、大阪大学工学部応用精密化
学科機能高分子化学講座、講師、
工博、高分子合成
TEL 06-877-5111(内線4307)

合物(4)⁴⁾, トラン系化合物(5)⁵⁾や, 分子がA型に積み重なって異方性分極構造をとる化合物(6)⁶⁾などが典型的SHG活性有機化合物として考えられる。特に(4)は、現在まで最高のSHG活性(対尿素比~1000倍)が報告されている。



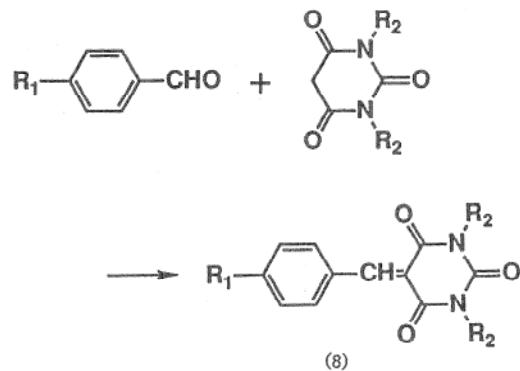
3. ベンザールバルビツール酸誘導体の合成とその非線形光学特性

有機非線形化合物のSHG評価にあたっては、分子間水素結合により反転対称中心に欠ける結晶構造をとる尿素を基準物質に用いる粉末法が第一次スクリーニングとして広く行われている。一方、尿素と類似構造を有する環状ウレア化合物の非線形性についての研究例は少なく、我々が研究を始める対象化合物となった。特に、バルビツール酸誘導体の多くは睡眠薬として、これまで膨大な研究があり、その基本骨格は(7)



のように水素結合を形成しやすい構造をとっている。事実、バルビツール酸誘導体について調べたところその多くはSHG活性を示すことが分ったが、対尿素比で1以下の活性しか認められなかった。ニトロウラシルのような環状アミド化合物では、対尿素比6のSHG活性を示すことは初期の有機非線形化合物の研究例として知られていたが、さらに大きなSHGをもたらすためには、π共役系を新に

付与し、その効果を調べることが必要になってきた。ところで、バルビツール酸は5位炭素の酸性度が高く、ベンズアルデヒドとは容易に反応し、きわめて短時間内に数多くのπ電子系を有するベンザールバルビツール酸誘導体(8)を合成することができる。



(8)は、バルビツール酸グループが弱い電子吸引基として働く基本的に(1)型分子に属すると考えることができる。置換基R₁=OH, NHCOCH₃, CH₃, R₂=H, CH₃についてはSHG活性で、なかでもp-アセトアミドベンザール1,3-ジメチルバルビツール酸(8a; R₁=NHCOCH₃, R₂=CH₃)は対尿素比21倍のSHG活性を示した⁷⁾。またR₁=CH₃のような弱い電子供与基を有する誘導体(8b; R₂=CH₃)でも10倍程度の比較的高いSHG活性を示した

表1 ベンザールバルビツール酸誘導体の非線形(SHG)特性

Relative SHG powder efficiency (x Urea)

	R ₁	R ₂ =CH ₃	R ₂ =CH ₃
a	N(CH ₃) ₂	0	0
b	OH	weak (305)	11 (350)
c	OCH ₃	0	0
d	NHCOCH ₃	21 (289)	0 (325)
e	CH ₃	10 (143)	0
f	H	0	0

m.p. in parenthesis (°C)

(表1)。特に、R₁=OH, NHCOCH₃基を有する化合物は、mpが高く、その熱安定性は、TGA, DSC分析からも確認できた(図1)。次

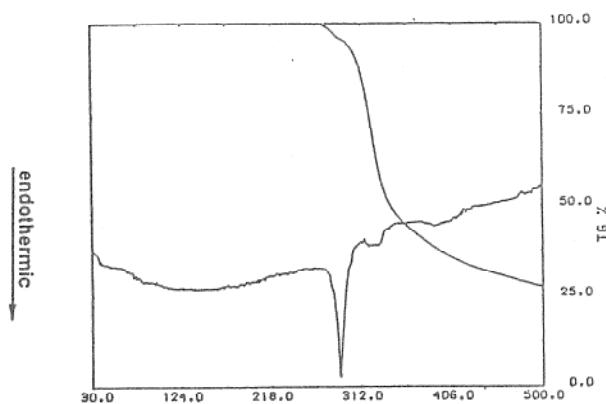


図1 8aの熱分析

にX線回折による構造解析を行ったところ8aは空間群Pc, 8bは空間群P2₁に属し, どちらも反転対称中心を持たないパッキング状態をとる結晶構造からなり, SHG測定結果とも一致した. 8aではアセトアミドNH基とバルビツール酸2位カルボニル酸素とhead to tail型分子間水素結合を形成し, これがSHG発現と熱安定性に寄与するものと考えた⁸⁾(表2). 一方, p-アセトアミドベンザールバルビツール酸(8c; R₁=NHCOCH₃, R₂=H)は, 反応条件によりSHG活性になるいわゆる多形をとる化合物で, 表2には, SHG不活性のものについて示した. これらSHG活性化合物の結晶育成にあたって, 8aは, 難溶性で適当な溶媒がなく, いまだ結

表2 結晶学的データ

	8a	8b	8c
Formula	C ₁₅ H ₁₅ N ₃ O ₄	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃	C ₁₃ H ₁₁ N ₃ O ₄
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	Pc	P2 ₁	Pbca
Cell dimension			
a (Å)	5.472 (1)	8.948 (1)	13.324 (2)
b (Å)	8.500 (1)	6.002 (1)	29.207 (7)
c (Å)	16.618 (4)	12.287 (1)	12.106 (2)
α (°)	90	90	90
β (°)	118.36 (2)	97.47 (1)	90
γ (°)	90	90	90
V (Å ³)	680.1 (3)	654.3 (1)	4711 (2)
Z	2	2	16
Rvalue	0.039	0.061	0.103

晶成長には至っていないが, 8bは, ベンゼンを溶媒に用い, 温度降下法(40°Cから0.1°C/day)により10日間かけて, 1×1.6×2.7cm³大のType I型淡黄色結晶を得た. そのレーザー特性を他の有機非線形化合物カルコン, 無機非線形化合物KTPとの値とともに表3にまとめた⁹⁾. 表からKTPに比べ許容角, 硬度が低いなどの難点がみられる.

表3 種々の非線形化合物のレーザー特性

	p-MBMBA (8b)	CHALCONE	KTP
d _{eff} (pm/V)	8.0	6.5	7.0
Acceptance Angle (mrad cm)	0.53	0.3	12.0
Hardness (Vickers)	25.5	12.0	566

p-MBMBA : p-Methylbenzal-1, 3-dimethylbarbituric acid
CHALCONE : 1-(4'-Methoxyphenyl)-3-(4"-ethoxyphenyl)
propene
KTP : KTiOPO₄

3. おわりに

現在, 半導体レーザーの青色・緑色化については, KTPによる素子化が現実のものとなり, 一方, ZnSe系半導体青色レーザー発振が1991年以来急速に進展しているため, 有機非線形化合物による素子化への関心は若干薄れてきた. しかし, そのような実用面を別にして, 二次の非線形性発現の基本となる反転対称中心に欠ける結晶構造をもたらす分子設計については依然として未解決のままである. 分子間力と結晶構造との関係を明らかにすることが新たな研究発展の鍵となろう.

参考文献

- 1) G. F. Lipscombe, A. F. Garito, and R. S. Narang, Appl. Phys. Lett., 38, 663 (1981).
- 2) J. Zyss, J. F. Nicoud, and M. Coquillay, J. Chem. Phys., 81, 4160 (1984).
- 3) J. Zyss, D. S. Chemla, and J. F. Nicoud, J. Chem. Phys., 74, 4800 (1981).

生産と技術

- 4) W. Tam, B. Guerin, J. C. Calabrese, and S. H. Stevenson, Chem. Phys. Lett., 154, 93 (1989).
- 5) T. Kurihara, H. Tabei, and T. Kaino, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 959 (1987).
- 6) 山本弘信 八月朔日猛, 渡辺敏行 宮田清蔵 日化誌, 789, (1990).
- 7) K. Kondo, S. Ochiai, K. Takemoto, and M. Irie, Appl. Phys. Lett., 56, 718 (1990).
- 8) K. Kondo, S. Ochiai, K. Takemoto, Y. Kai, N. Kasai, and K. Yoshida, Chem. Phys. Lett., 188, 282 (1991).
- 9) K. Kondo, M. Fukutome, N. Ohnishi, H. Aso, Y. Kitaoka, and T. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 3419 (1991).

