The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	非線形光学特性を示す N-(4-ニトロフェニル) ピロール, ジアゾール, トリアゾール誘導体の設計と評価
Author(s)	岡崎, 正樹
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/40311
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【 17 】

氏　　名	岡　﨑　正　樹（おかざきまさき）
博士の専攻分野の名称	博　　士（理　　学）
学 位 記 番 号	第　12764　号
学位授与年月日	平成 8 年 12 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	**非線形光学特性を示す *N*-(4-ニトロフェニル)ピロール，ジアゾール，トリアゾール誘導体の設計と評価**
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中筋 一弘 (副査) 教 授 小田 雅司　教 授 髙橋 成年　教 授 植田 育男 教 授 山口 兆

論 文 内 容 の 要 旨

二次非線形光学効果の一つである第二高調波発生（SHG）においては，その効率は二次非線形光学定数（$x^{(2)}$）に依存し，更には $x^{(2)}$（=2d）に分子レベルにおいて対応する分子超分極率（β）に依存することになる。また，その用途の非線形光学材料にとって，望みの第二高調波（SH）光波長での吸収は致命的である。ところで，β と青色光透過性とは，一般的にはトレード・オフの関係にある。本研究では，両者の両立を可能にする分子設計指針を提示することを目的として，*N*-フェニルアゾール誘導体（これ以降“アゾール”を，ピロール，ジアゾール，トリアゾールの総称として用いる）について検討を行った。その観点から研究した結果，実際に SHG 素子として機能した，3，5-ジメチル-1-(4-ニトロフェニル)ピラゾール（DMNP）を見出した。さらに，DMNP の改良をも検討し，それらの研究の過程で下記の点を明らかにした。

(1) 4-ニトロアニリンの電子供与性置換基であるアミノ基のアゾール基への変換は，青色光透過性を高め，励起状態と基底状態との双極子モーメントの差（$\Delta\mu$）を大きくすることにより，遷移エネルギーの増大による β の低減を補う。

(2) 1-(4-ニトロフェニル)ピラゾールでの遷移エネルギーに対するピラゾール環上の置換基効果は，3，4，5 位でそれぞれ σ_p^+，σ_R^0，σ_I に相関し，加成性も成り立つ。青色光透過性を損なわずに置換基を導入するには 5 位の置換基効果の活用が重要である。

(3) 2，4-ジメチルイミダゾール，3，5-ジメチルピラゾールおよび 3，5-ジメチル-1H-1，2，4-トリアゾール誘導体においてはアゾール種に関わらず，類似の結晶構造を有していた。これらのアルキル誘導体の結晶は，SHG 素子用材料として相応しい分子配列を有していた。

(4) *N*-(4-ニトロフェニル)アゾールのニトロ基を他の電子求引性基に変換した場合，遷移エネルギーの置換基効果は σ_p^- よりもさらに共鳴効果の寄与の大きな置換基定数（本研究において〈σ〉とした）に相関を示した。

(5) *N*-(4-ニトロフェニル)アゾールでは，4-ニトロアニリンとは異なり，フェニル基のピリジル基への変換は遷移エネルギーの増大をもたらさず，青色光透過性の向上の手段にはならない。アミノ基からアゾール基への変換に

伴う配置間相互作用（CI）の変化に起因していると考えられる。

(6) 基本波の吸収による結晶温度の上昇をもたらす，DMNP の1000 nm 付近の微弱な吸収は，C-H の振動に起因し，重水素化によって低減する。

(7) DMNP の重水素化は，結晶構造に影響を及ぼさない。従って，非線形光学特性にも影響を及ぼさないと考えられる。

論文審査の結果の要旨

非線形光学効果は有機共役パイ電子系において，既知の無機化合物とは異なる大きな効果が期待されている。岡﨑君は，非線形効果を巧みに分子レベルで解釈し，有機電子論を適用して極めて優れた青色光第二高調波発生の性能を示す有機物質の開発に成功した。

すなわち，1）アゾール基を活用して青色光の透過性が高く且つ励起状態と基底状態の双極子モーメントの差が大きくなる分子を設計・合成し，2）電子ドナー，アクセプターの各種の置換基を導入して性能の向上と結晶構造の制御を検討し，3）重水素置換による耐久性の検討も行った。

以上の研究は，有機電子論を活用した分子レベルから分子集合体の構造の制御の検討にいたる研究によって，高度の性能を持つ非線形光学材料の開発に成功したのであり，有機化学と物性物理の境界領域の重要な基礎研究であり，博士（理学）の学位論文として十分価値をあるものと認める。