

芳香族複素環を有する活性エステル類を含む PMMA フィルムの
熱誘起による屈折率変化

神奈川大工 ○石田良仁・奥嶋由紀・亀山敦、東工大院理工 安藤慎治

【緒言】 屈折率変換材料は光情報記憶装置や光導波路といった光学素子に応用できる物質であり、光などの刺激により屈折率が減少する材料は多数報告されている。一方、屈折率が増加する材料はあまり報告されていない。最近、我々は芳香族複素環を有する活性エステル類を側鎖に有するポリマーフィルムについて、活性エステル類の熱転位により屈折率が増加することを明らかにした¹⁾。しかし、活性エステルの構造と屈折率変化の相関などはまだ明らかになっていない。そこで本研究では、様々な活性エステル類を含むPMMAフィルムについて、活性エステル類の構造と熱転位挙動および屈折率変化について検討した。

【実験および結果と考察】 S-2-ベンゾオキサゾリル-4-メトキシチオベンゾエート(**1a**)は4-メトキシベンゾイルクロリドと2-メルカプトベンゾオキサゾールとの縮合反応により得た(収率66%)。その他の化合物**2a**と**3a**についても同様に合成を行った(収率8%、83%)。DSC測定により求めた熱転位温度は、**1a**が104 °C、**2a**が160 °C、**3a**が135 °Cであり、S-アシル体の方がO-アシル体よりも熱転位しやすいことが分かった。化合物**1a**の加熱によるN-アシル体への構造変化(Scheme 1)をFT-IRスペクトルにより確認したところ、1353 cm⁻¹にC=S結合の伸縮振動に基づくピークが出現した(Fig. 1)。化合物**2a**と**3a**についても、FT-IRスペクトルで活性エステル部分の熱転位が支持された。**1a**または**3a**を50 wt%含むPMMAフィルムを作製し、オープン中において110 °Cで加熱した場合、30分間の加熱でそれぞれのS-アシル体からN-アシル体への転化率が100%に達することが分かった。次に、膜厚10 μmの**1a**含有フィルムを調製し、加熱前後の屈折率の変化をプリズムカップラーで測定した(Fig. 2)。Fig. 2において633、845、1310、1558 nmの波長において屈折率の増加が見られ、屈折率の増加は平均でΔ*n* = +0.0049であった。

1) M, Miyasaka.; A, Higurashi.; A, Kameyama.; *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1363-1365.

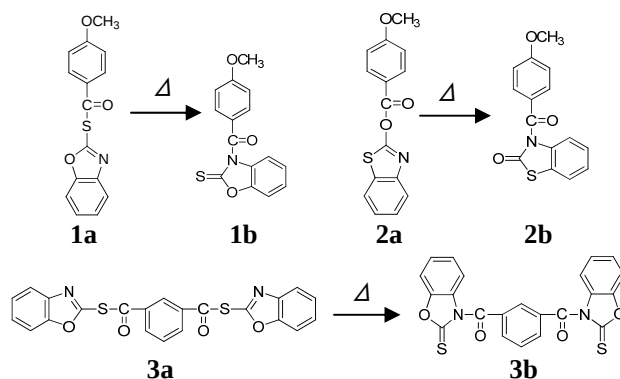
Thermal Induced Refractive Index Change of PMMA Film Containing Active Esters with Aromatic Heterocycles

Yoshihito ISHIDA¹, Yuki OKUSHIMA¹, Shinji ANDO² and Atsushi KAMEYAMA (¹ Department of Chemistry, Kanagawa University, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686. ² Department of Chemistry and Material Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552)

Tel: +81-45-481-5661, Fax: +81-45-413-9770, E-mail: y-ishida@kanagawa-u.ac.jp

Key Word: Active Ester / Thermal Rearrangement / Refractive Index Change

Abstract: Thermal rearrangement reaction of active ester compounds bearing aromatic heterocycles was performed in PMMA film as a matrix. The reflective index of the PMMA films containing active esters (50 wt%) was increased by thermal treatment at 110 °C for 30 min.



Scheme 1. Thermal Rearrangement of Active Esters with Aromatic Heterocycles

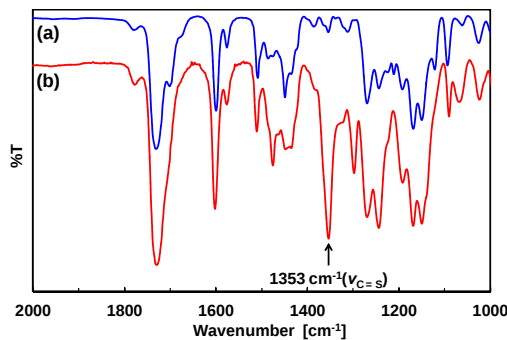


Fig. 1. FT-IR Spectra of **1a** (a) before and (b) after thermal treatment at 110 °C for 30 min.

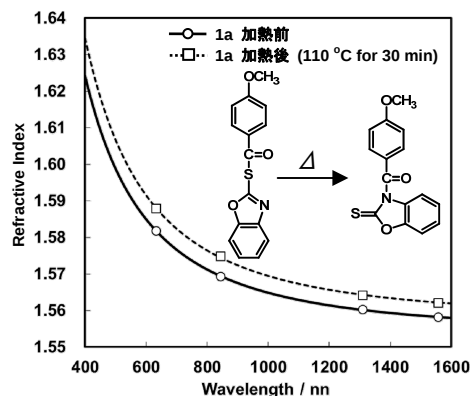


Fig. 2. Refractive index of PMMA film (film thickness: approx. 10 μm) containing **1a** (50 wt%) on Si substrate as a function of the wavelength.