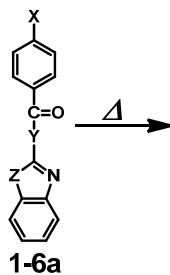


芳香族複素環を有する置換安息香酸エステルの
PMMA フィルム中での熱転位と屈折率変化

神奈川大工 ○安田明日美・奥嶋由紀・石田良仁・上田充・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その熱転位温度、および屈折率変化と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芳香族複素環化合物を合成し、活性エステル類の構造と熱転位挙動を、化合物単体、化合物を含む PMMA フィルムおよび溶液についてそれぞれ検討した。



Scheme 1. Structure of Benzoate Derivatives Bearing Aromatic Heterocycles

Compound	X	Y	Z
1	H	S	O
2	OCH ₃	S	O
3	C≡N	S	O
4	H	O	S
5	OCH ₃	O	S
6	C≡N	O	S

<実験および結果と考察>

2-ベンズオキサゾリルチオベンゾエイト(**1a**)はベンゾイルクロリドと 2-メルカプトベンズオキサゾールとの縮合反応により得た(収率 81%)。その他の化合物 **2-6a** についても同様に合成を行った(収率 66~9%)。化合物 **1a** から *N*-アシル体 **1b** への転位反応を 110 °C, 30 min で加熱することにより行った(Scheme 1)。FT-IR スペクトルにおいて新たに 1354 cm⁻¹ に C=S 結合の伸縮振動に基づくピークが出現したことから熱転位反応の進行が支持された(Figure 1)。化合物 **2a** と **3a** についても同様に、FT-IR スペクトルで活性エステル部分の熱転位が進行することが分かった。**1-3a** を 50 wt% 含む PMMA フィルムを作製し、ホットプレートにおいて 110 °C で加熱した場合、30 min 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。その一方で、**1-3a** を 30 wt% 含む PMMA フィルムを作製しホットプレートにおいて 80 °C で加熱した場合、置換基 X の種類に基づき転化率の増加速度に顕著な違いが見られた(Figure 2)。電子供与性のメトキシ基を有する **2a** は加熱 30 min 後に転化率が約 60%であったのに対して、電子求引性のシアノ基を有する **3a** は転化率の増加速度が **2a** の約 2 倍大きくなった。これはベンゼン環 *p*-位の官能基の置換基効果により化合物中のカルボニル基の C 原子の δ⁺性が小さい **2a** の反応性が低くなり、一方で C 原子の δ⁺性が大きい **3a** は反応性が高くなったためだと考えられる。

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

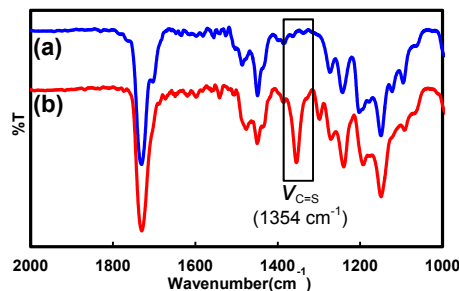


Figure 1. IR spectra of **1a** in PMMA matrix (30 wt%) (a) before and (b) after thermal treatment at 110 °C for 30 min.

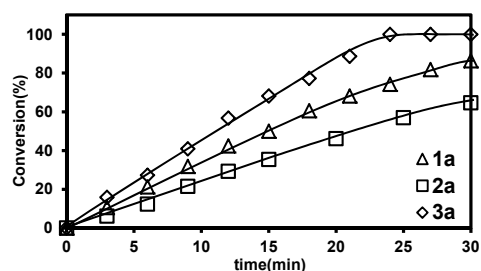


Figure 2. Time-conversion plots of thermal rearrangement reaction of **1a**, **2a** and **3a** in PMMA matrix (30 wt%) at 80 °C.

Thermal Rearrangement Reaction and Refractive Index Change of Substituted Benzoate Derivatives Bearing Aromatic Heterocycles in PMMA Film

Asumi YASUDA¹, Yuki OKUSHIMA¹, Yoshihito ISHIDA¹, Mitsuru UEDA¹, Shinji ANDO² and Atsushi KAMEYAMA (¹ Department of Chemistry, Kanagawa University, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686. ²Department 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: kameya01@kanagawa-u.ac.jp

Key Word: Aromatic Heterocycles / Refractive Index Change / Thermal Rearrangement Reaction / Active Esters / PMMA

Abstract: Substituent effect on the thermal rearrangement reaction of substituted benzoate derivatives bearing aromatic heterocycles was investigated in PMMA as a matrix. The relationship between the thermal rearrangement behavior and refractive index change of the PMMA films was also evaluated.