

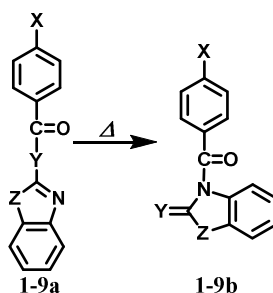
芳香族複素環を有する

安息香酸エステル誘導体の転位反応と屈折率変化

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>

外部から刺激を受けることで屈折率が増加する屈折率変換材料は光回路や光スイッチといった光学素子などに応用される。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が、屈折率が増加する材料はあまり報告されていない。当研究室で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反応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



Scheme 1. Structure of Benzoate Derivatives Bearing Aromatic Heterocycles.

Compounds	X	Y	Z
1	H	S	O
2	OCH ₃	S	O
3	CN	S	O
4	H	O	S
5	OCH ₃	O	S
6	CN	O	S
7	H	S	S
8	OCH ₃	S	S
9	CN	S	S

構造とその熱転位反応性、および屈折率変化との相関関係はまだ十分には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、溶液および化合物を含むPMMA フィルムについてそれぞれ検討した。また、化合物を含むPMMA フィルムに対して熱処理を行い、化合物の熱転位に伴う屈折率変化についても併せて検討した。

<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-メルカプトベンゾオキサゾールとの縮合反応により合成した。その他の化合物 **2-9a** についても同様に合成を行った。化合物単体での熱転位反応を調べるために **1-9a** の DSC 測定を行った。**1-6a** に関しては DSC 曲線の変曲点から融点(T_m)である吸熱ピークが確認された直後に転位(T_r)の発熱ピークが確認された。Fig. 1 に示したように **4a** の T_r は 123 °C であった。DSC 測定後のサンプルに対して

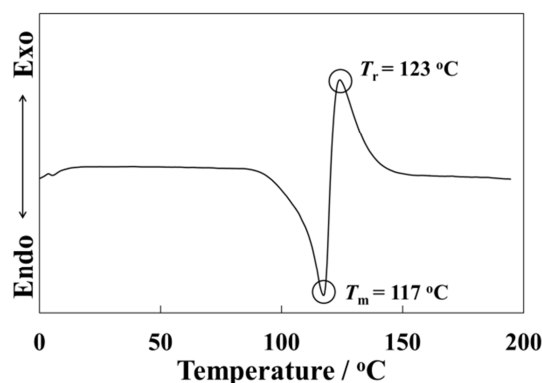


Figure 1. Differential scanning calorimetry spectrum of **4a**.

Rearrangement Reaction of Benzoate Derivatives Bearing Aromatic Heterocycles and their Refractive Index Change

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. 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: kameya01@kanagawa-u.ac.jp

Key Word: Aromatic Heterocycles / Benzoate / Rearrangement Reaction / PMMA / Refractive Index Change

Abstract: Rearrangement reaction of benzoate derivatives bearing aromatic heterocycles was investigated under the crystal, solution, and the dispersion in PMMA matrix. Refractive index change of the PMMA films containing the compounds by thermally induced rearrangement reaction was also evaluated.

行った FT-IR 測定においても *N*-アシル体由来のピークが確認されたことから熱転位が進行したことが分かった。しかし **7-9a** の場合、融点は確認されたが、転位ピークは確認されなかった。FT-IR スペクトルにおいてもピークに変化は見られなかった。このことから **7-9a** は 300 °C の熱を加えても転位反応が進行しないが **1-6a** 単体に関しては *S*-アシル体または *O*-アシル体から *N*-アシル体への転位反応は融点に依存すると考えられる。さらに溶液中での転位反応を調べるために、密閉容器を用いて 1,2-ジクロロベンゼン-*d*₄ 溶液を 80 °C で加熱し、¹H-NMR スペクトルで転位反応を追跡した。加熱時間と転化率の相関図から一次プロットを作成し、直線の傾きから反応速度定数 *k* を求めた。その結果、反応速度定数 *k* は **2a**

(OCH₃) < **1a** (H) < **3a** (CN) の順に大きくなった。

同様の転位反応の反応機構²⁾を参考に考えると *S*-アシル体から *N*-アシル体への転位反応は安息香酸部位の δ⁺性のカルボニル炭素への求核攻撃により進行すると考えられる。置換基が電子求引性のシアノ基はカルボニル炭素の δ⁺性が大きくなり反応性が高くなるのに対して、電子供与性のメトキシ基ではカルボニル炭素の δ⁺性が小さくなり反応性が低くなる。このことから電子吸引性の高いシアノ基が置換している **3a** が最も反応速度定数が大きくなったと理解できる。次に **1-2a** を 50 wt%、**3a** を 30 wt% 含む PMMA フィルムを作製し、加熱前と 100 °C のホットプレート上で 1 h 加熱した後での屈折率変化を測定した。Fig. 3 より、633、845、1310、1558 nm の波長における屈折率が最大で、**1a** (50 wt%) では 0.0104、**2a** (50 wt%) では 0.0109、**3a** (30 wt%) では 0.0035 増加することがわかった。屈折率の質量に対する加成性を仮定すると **3a** が 50 wt% の場合の屈折率増加は 0.0107 となる。以上本研究では、4-位の電子求引性置換基の効果により転位反応が効率よく進行することを明らかにした。

Table 1. *T_m* and *T_r* of **1-9a**.

化合物	X	Y	Z	<i>T_m</i> (°C)	<i>T_r</i> (°C)
1a	H	S	O	112	115
2a	OCH ₃	S	O	104	- ^{a)}
3a	CN	S	O	131	136
4a	H	O	S	117	123
5a	OCH ₃	O	S	155	161
6a	CN	O	S	168	- ^{a)}
7a	H	S	S	137	- ^{b)}
8a	OCH ₃	S	S	169	- ^{b)}
9a	CN	S	S	257	- ^{b)}

Clear exothermic peak was not observed to 200 °C (a) or 300 °C (b).

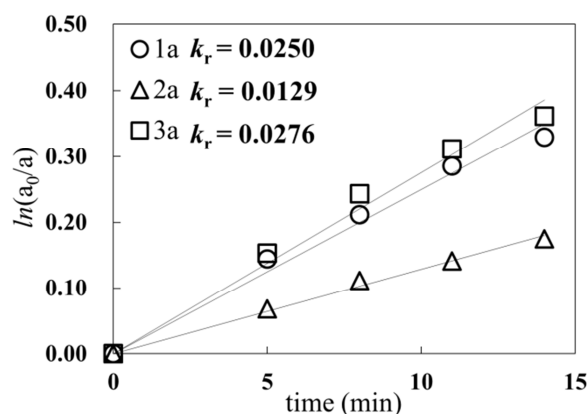


Figure 2. First-order rate plots of thermal rearrangement reaction of **1-3a** in 1,2-dichlorobenzene-*d*₄ at 80 °C.

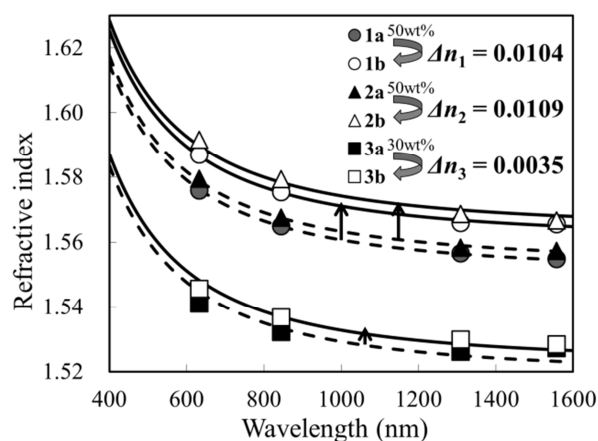


Figure 3. Refractive index of PMMA film containing **1-3a** (**1a**, **2a**: 50 wt%, **3a**: 30 wt%) before (dashed line) and after (solid line) thermal treatment at 80 °C for 1 h.

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

2) Jong Hee Lee.; Sang Hyun Park.; Hysun Lee. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2007, 28, 1211-1213.