

側鎖に芳香族複素環を有するポリスチレン類の光化学反応と屈折率変化

神奈川大工¹・東工大院理工² ○前田諒¹・石田良仁¹・上田充¹・安藤慎治²・亀山敦¹

[緒言]

熱や光の刺激によって屈折率が変化する透明ポリマー材料は光通信分野への応用が検討されている。このような光学材料の多くは、光化学反応により屈折率が減少するものであり、屈折率が増加するポリマー材料の報告例は非常に少ない。Kern ら¹⁾は、側鎖にアリールエステルを有するポリマーフィルム中で、側鎖アリールエステルの光フリース転位に伴い、屈折率が増加することを報告している。一方、当研究室では、側鎖に芳香族複素環類の活性エステル部分を有するポリスチレンのフィルムを加熱すると、側鎖活性エステル部分が *S*-アシル体から *N*-アシル体に転位し、屈折率が約 0.01 増加することを報告している²⁾。この知見は、芳香族複素環は構造的に転位しやすい性質を持っていることを示唆している。筆者は、芳香族複素環類の化学構造を工夫することで光による転位反応が起こると考えた。本研究では光化学反応で屈折率が増加する新しいポリマー材料の開発を目的として、側鎖に芳香族複素環類を有するポリマーを合成し、その光化学反応と屈折率変化について明らかにする。

[実験・結果と考察]

1. 芳香族複素環を有するスチレンモノマー(1a,1b)の合成とラジカル重合

Scheme 1 に示したように、芳香族複素環類と *p*-Chloromethyl styrene を反応させ、それぞれ収率約 60% で対応するスチレンモノマー **1a** と **1b** を合成した。

次にラジカル開始剤として V-70 を 2 mol% 用い 1,4-Dioxane 中、30 °C で **1a** および **1b** のフリーラジカル重合を行い、それぞれポリマー **2a** と **2b** を合成した (Table 1)。数平均分子量 M_n はいずれも 12000 であった。モノマーおよびポリマーの構造は、FT-IR スペクトルと ¹H NMR スペクトルを用いて確認した。また、ポリマー **2a** と **2b** のガラス転移温度 T_g は、いずれも約 70 °C であった。

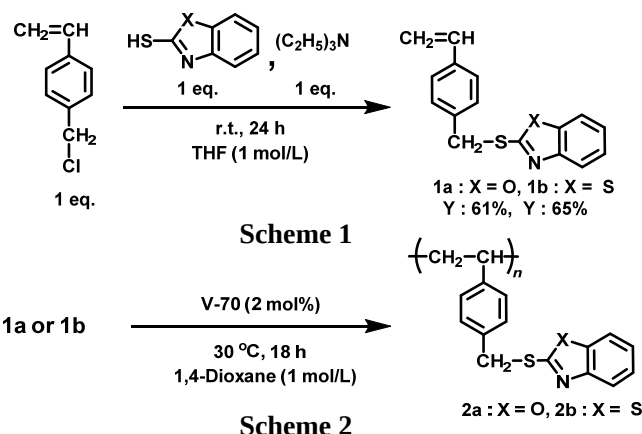


Table 1. Synthesis of the Polymer 2a and 2b

Polym.	Yield (%)	M_n^a	M_w^a	M_w/M_n	T_g (°C) ^b
2a	44	12000	21000	1.8	70
2b	56	12000	24000	2.0	69

a) Determined by GPC based on polystyrene standard using THF as the eluent. b) Determined by DSC at the heating rate of 10 °C under N₂ flow.

Photochemical reaction and refractive index change of polystyrenes with aromatic heterocycles in the side chains

Ryo Maeda,¹ Yoshihito Isida,¹ Mitsuru Ueda,¹ Shinji Ando,² and Atsushi Kameyama¹

(¹Faculty of Engineering, Kanagawa Univ., ²Graduate school of Engineering, Tokyo Tech.)

Tel: 045-481-5661, Fax: 045-413-9770, E-mail: kameya01@kanagawa-u.ac.jp

Key Word: Aromatic heterocycle / Polystyrene / Photo-rearrangement reaction / Refractive index

Abstract: In this study, we synthesized polystyrenes with aromatic heterocycle groups in the side chains.

Photo-induced rearrangement reaction of the polymer derivatives by photo-irradiation was investigated in the film state. Furthermore, refractive index change of the film based on the rearrangement reaction was estimated.

2. ポリマーフィルムの光化学反応

溶液からのスピんキャスト法でポリマー**2a**と**2b**のフィルムを調製し、280 nm 光(照度 1.1 mW/cm²)を照射して光化学反応を行った。UV-vis スペクトル変化より、光照射により**2a**のフィルムでは、290 nm の吸光度が減少し、310 nm の吸光度が増加した。**2b**のフィルムでは 286 nm の吸光度が減少し、335 nm の吸光度が増加した。また、**2a**の UV-vis スペクトル変化では 293 nm に等吸収点が見られ、**2b**の UV-vis スペクトル変化では 313 nm に等吸収点が観測された。このことから、光照射に伴い、フィルム状態で

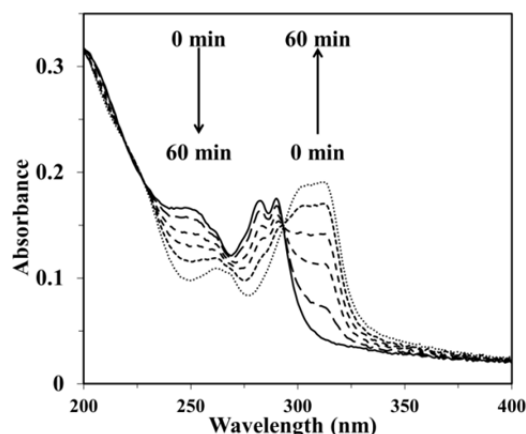


Figure 1. UV-vis spectral change of **2a** under 280 nm irradiation.

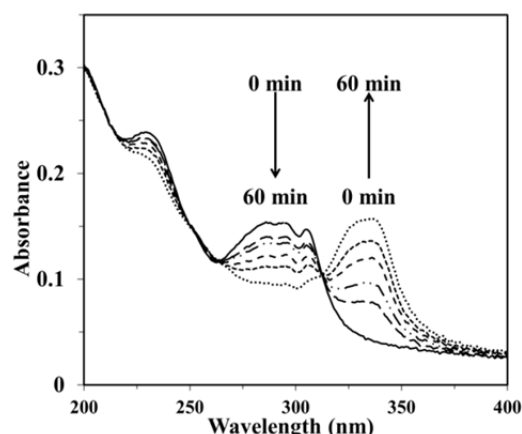
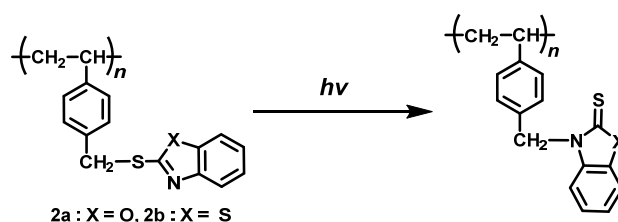


Figure 2. UV-vis spectral change of **2b** under 280 nm irradiation.

ポリマー**2a**と**2b**の単一な光化学反応が進行したことが分かった。また、光照射後のポリマーフィルムの FT-IR スペクトルにおいて、いずれの場合にも 1390 cm⁻¹ 付近に C=S 結合由来のピークが確認された。以上のことから、光照射によりポリマー側鎖の芳香族複素環が *S*-ベンジル体から *N*-ベンジル体へ転位したことが分かった。この光化学反応では、光により PhCH₂-S 結合が均一開裂してラジカル種が生成し、転位が進行するものと考えられる。



Scheme 3

Table 2. Refractive Index Properties of the Films^a of **2a** and **2b**

Polym.	n_1^b	n_2^c	Δn^d	$\Delta \text{Thickness} (\%)$
2a	1.6607	1.6680	+ 0.0073	+ 0.3
2b	1.7034	1.7105	+ 0.0071	- 0.2

a) Film thickness is ca. 0.1 μm . b) Before photo-irradiation, c) After under 280 nm irradiation on 30 min, d) $\Delta n = n_2 - n_1$. Refractive index determined by ellipsometry measuring device.

3. ポリマーフィルムの屈折率変化

ポリマー**2a**と**2b**のフィルムに 2.の実験と同様の条件で光照射を 30 分行い、その前後の屈折率変化を Table 2 に示した。光照射することで、**2a**フィルムの屈折率は 0.0073 増加し、**2b**フィルムの屈折率は 0.0071 増加した。これは、転位後の芳香族複素環の構造中に C=S 基が新しく生成し、分子屈折が大きくなったためだと思われる。

[References]

- 1) T. Griesser, J. C. Kuhlmann, M. Wieser, W. Kern, and G. Trimmel, *Macromolecules* **2009**, 42, 725.
- 2) M. Miyasaka, A. Higurashi, A. Kameyama, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1363.
- 3) 安田 明日美、神奈川大学 物質生命化学科 2013 年度卒業論文.