

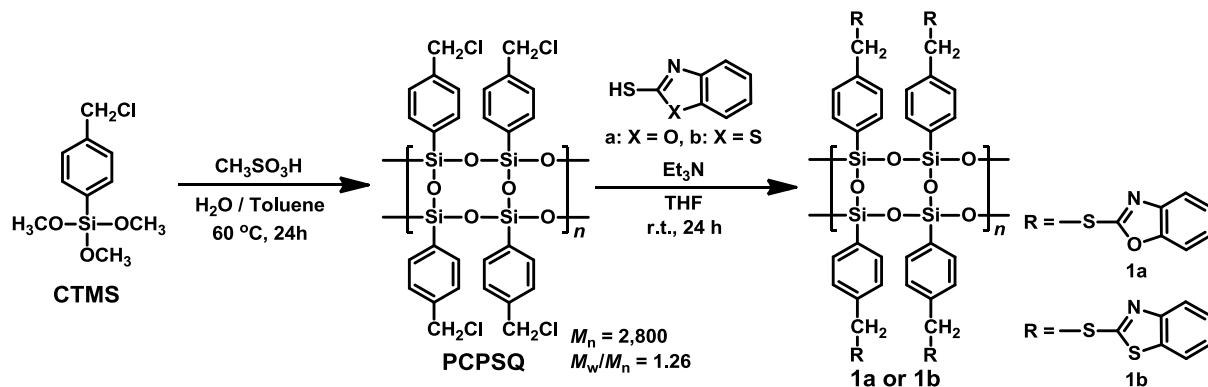
側鎖に芳香族複素環類を有するラダー型ポリシルセスキオキサンの合成と 光誘起屈折率変化

神奈川大工¹・東工大院理工²

前田諒¹、野口慧人¹、○石田良仁¹、安藤慎治²、上田充¹、亀山敦¹

【緒言】 外部刺激で屈折率が変化する屈折率変換材料は光回路や光スイッチの光学素子などへの応用が検討されている。光刺激により屈折率が減少する有機ポリマーは多数報告されているが、屈折率が増加するポリマー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]。また最近、芳香族複素環を側鎖に有するポリスチレンを合成し、新規な光転位反応が進行し、屈折率が増加することを明らかにした[2]。本研究では、この新規光化学反応を基盤とし、耐熱性の屈折率増加ポリマーの開発を目的とし、側鎖に芳香族複素環を有するラダー型ポリシルセスキオキサンの合成、光化学反応挙動、および光誘起屈折率変化について報告する。

【実験及び結果と考察】 酸触媒または塩基触媒を用いた(*p*-クロロメチル)フェニルトリメトキシシラン(CTMS)の重縮合によるポリマーの合成を検討した結果、メタンスルホン酸を用いた場合、可溶性ポリマー(PCPSQ)が得られた(Scheme 1)。そのポリマーの M_n は 2800、 M_w/M_n は 1.26 であった。FT-IR、¹H-NMR、²⁹Si-NMR よりこのポリマーの主構造はラダー構造であり、一部末端の Si-OH などが確認された。得られた PCPSQ の熱重量分析(TGA)から 5%重量減少温度が 376 °C であり、優れた耐熱性を示すことが分



Scheme 1. Synthesis of Ladder Poly(silsesquioxane)s with Pendant Aromatic Heterocycles

Synthesis of Ladder Poly(silsesquioxane)s with Pendant Aromatic Heterocycles and Their Photo-induced Refractive Index Change

Ryo MAEDA¹, Keito NOGUCHI¹, Yoshihito ISHIDA¹, Shinji ANDO², Mitsuru UEDA¹, and Atsushi KAMEYAMA¹

(¹Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1 Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama 221-8686, JAPAN, ²Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, JAPAN)

Tel: +81-45-481-5661, Fax: +81-45-413-9770, E-mail: kameya01@kanagawa-u.ac.jp

Key Word: Ladder Poly(silsesquioxane), Aromatic Heterocycle, Photochemical Reaction, Rearrangement, Refractive Index

Abstract: Ladder poly(silsesquioxane)s with pendant aromatic heterocycles were synthesized by polycondensation of 4-(chloromethyl)phenyltrimethoxysilane (CTMS) followed by condensation reaction of pendant chloromethyl group with aromatic heterocycles. The photo-induced rearrangement reaction from S-benzyl to N-benzyl derivatives of the obtained polymer proceeded selectively by the irradiation at 280 nm in the film state. The refractive index of the polymer films increased ranging from 0.0083 to 0.0076 by the irradiation.

かった。

得られた **PCPSQ** と 2-メルカプトベンゾオキサゾール (a) または 2-メルカプトベンゾチアゾール (b) との反応により **PCPSQ** の側鎖への光反応性基の導入を行い、それぞれ

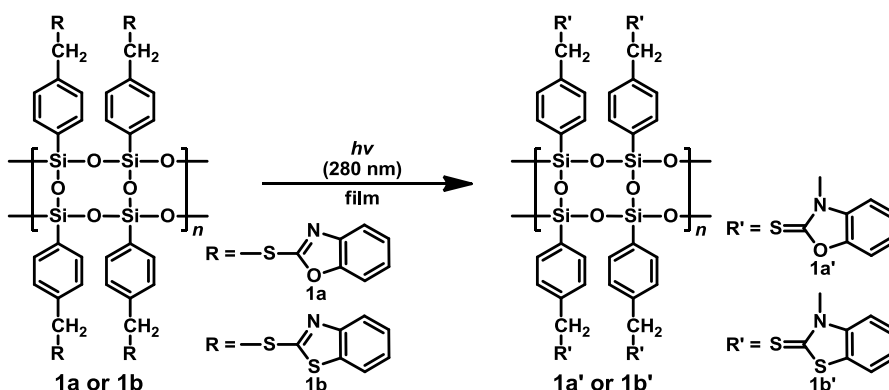
れ **1a** (導入率 99%)、**1b** (導入率 92%) が得られた (Table 1)。**1a** と **1b** の ^{29}Si -NMR スペクトルにより、ポリシルセスキオキサン部分はラダー構造のみであることが分かった。

次に、ポリマー **1a** 及

Table 1. Synthesis and Refractive Index of the Films^{a)} of **1a** and **1b**

Polym.	Yield (%)	D.I. of R ^{b)} (%)	M_n ^{c)}	M_w/M_n ^{c)}	n_1 ^{d)}	n_2 ^{e)}	Δn ^{f)}
1a	69.3	99	6,400	1.32	1.646	1.651	+0.0083
1b	71.3	92	6,300	1.20	1.678	1.686	+0.0076

a) Film thickness is 0.1 μm . b) Degree of introduction of R. Determined by ^1H -NMR spectrum. c) Determined by GPC based on Poly(styrene) standards using THF as an eluent. d) Refractive index before photo-irradiation at 633 nm by ellipsometer. e) After photo-irradiation for 20 min at 280 nm (1.06 mW/cm²). f) $\Delta n = n_2 - n_1$.



Scheme 2. Photo-induced Rearrangement Reaction of **1a** and **1b**

び **1b** のフィルムに光照射 (280 nm, 1.06 mW/cm²) を 30 分間行い、光化学反応を検討した。**1a** のフィルムでは、281 nm の吸光度が減少し、310 nm の吸光度が増加した。また 290 nm に等吸収点が確認された (Figure 1)。**1b** についても同様の吸収スペクトル変化が観察された。光照射後の FT-IR スペクトルにおいて、いずれも 1390 cm⁻¹ 付近に C=S 結合由来のピークが確認された (Figure 2)。これらの結果から、光照射により側鎖の芳香族複素環が選択的に *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 (Scheme 2)。次に、前述の条件で光照射を 20 分間行い、照射前後のポリマーフィルムの屈折率変化を測定した (Table 1)。**1a** フィルムでは屈折率が 0.0083 増加し、**1b** フィルムでは 0.0076 増加した。以上の結果より、側鎖に芳香族複素環を有するラダー型ポリシルセスキオキサン **1a** と **1b** は光屈折率増加ポリマーとして有用であることが明らかとなった。

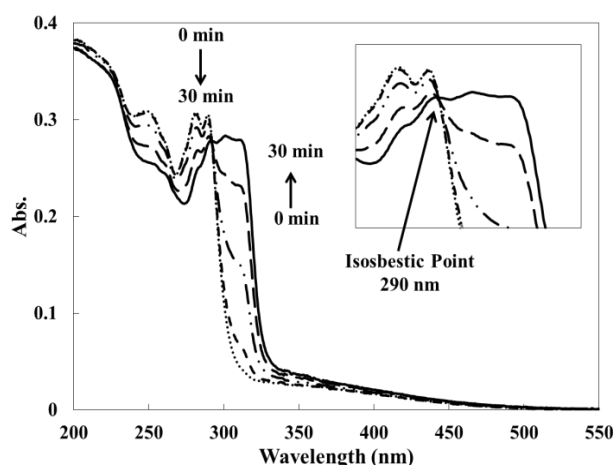


Figure 1. UV-vis spectral changes of **1a** film under 280 nm (1.06 mW/cm²) irradiation for 30 min.

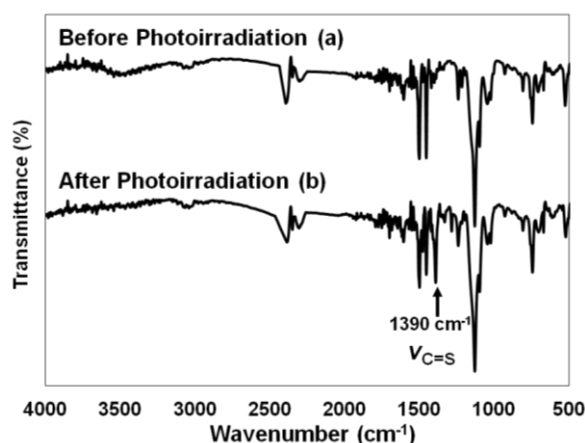


Figure 2. FT-IR spectral changes of **1a** film before (a) and after (b) under 280 nm (1.06 mW/cm²) irradiation for 30 min.

参考文献

- [1] M. Miyasaka, A. Higurashi, A. Kameyama, *Chem. Lett.* **2011**, 40, 1363-1365.
- [2] 前田諒, 石田良仁, 上田充, 安藤慎治, 亀山敦, *Polymer Preprints, Japan*, **2015**, 64 (2), 2Pe079.