

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 24 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05889

研究課題名(和文) 新奇な光転位反応を基盤とした屈折率変化高分子の創製

研究課題名(英文) Development of refractive index change polymers based on novel photo-rearrangement reaction

研究代表者

亀山 敦 (Kameyama, Atsushi)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：80231265

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新奇な光転位により屈折率が増加する高分子材料の開発を目的とした。光転位に伴いC=O基やC=S基が生成する化合物を分子設計し、芳香族複素環含有カルボン酸誘導体、ベンジル置換芳香族複素環誘導体を合成した。いずれも光化学反応において、光転位が選択的に進行することを明らかにした。また、光転位する官能基を側鎖に有するポリスチレン、ラダー型ポリシルセスキオキサンなどを合成し、そのフィルム状態での光転位反応が選択的に進行することを見出した。この光転位に伴いポリマーフィルムの屈折率が0.008～0.04増加し、合成した高分子が屈折率変化高分子として有用であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光や熱などの外部刺激で屈折率が変化する屈折率変化高分子は、光通信における光導波路や光記録素子への応用が期待されている。既知の屈折率変化高分子で利用されている光化学反応は、ほとんどが教科書記載の光化学反応であるが、様々な課題が指摘されている。したがって、選択的で高効率の新奇な光転位反応による屈折率変化を確立し、それを基盤とした光機能性高分子の研究は学術的意義、および高速通信を実現するための素材開発として大きな意義がある。本研究では、新規光転位官能基を有する、ビニル系ポリマー、ラダー型ポリシルセスキオキサン、ポリウレタンなど様々な構造の屈折率変化高分子を開発した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop polymeric materials that their refractive index increase based on novel photo-rearrangement. The compounds that generate C=O or C=S groups during the photo-rearrangement were designed. Some aromatic heterocycle-containing carboxylic acid derivatives and benzyl derivatives were synthesized to investigate their photochemical reaction. It was revealed that the photo-rearrangement of the compounds selectively proceeded. Polystyrene and ladder-type polysilsesquioxane derivatives with the photo reactive groups in side chains were synthesized. The photo-rearrangement of the polymers in the film state was examined to find that the photo-rearrangement proceeds selectively. The refractive index of the polymer films increased from 0.008 to 0.04 after the photo-rearrangement, and it was demonstrated that the synthesized polymers are useful as refractive index changing polymers.

研究分野：高分子化学

キーワード：芳香族複素環 光転位 分子屈折 高分子 屈折率変化

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

光や熱などの外部刺激で屈折率が変化する屈折率変化高分子は、光通信における光導波路や光記録素子への応用が期待されている。屈折率変化高分子を開発するためには、固体状態で化学構造のどの部分をどのように変化させて屈折率を変化させるかが重要である。現在まで報告されている屈折率変化高分子で利用されている光化学反応は、ほとんどが教科書記載の光化学反応であり、主に可逆的な光異性化反応、光転位反応がある。光異性化を利用した研究は多数報告されているが、この場合物質の屈折率が減少する。また、繰返し利用が可能であるが、徐々に熱的逆異性化が起こり、光異性化で変化した屈折率の値が元の数値に近づく。光転位反応の例として、アリールエステル類の光フリース転位反応がある。この場合、化合物の屈折率が増加することが特徴であるが、いくつかの副反応も報告されており、それぞれ反応の選択性、副生成物の残存、および屈折率変化の再現性などの課題が指摘されている。

物質の屈折率 n を Lorentz-Lorentz の式に基づいて考えると、屈折率変化の本質は特定の構造変化による分子屈折の変化、および分子体積が変化することである。筆者は、外部刺激による構造変化において、分子極性の大きい C=O 基や C=S 基が生成すれば、分子屈折が大きくなり、その物質の屈折率が大きくなると考え、側鎖ベンゾイル S-(2-ベンゾオキサゾリル) 基を有するポリスチレン誘導体をフィルム状態で加熱すると、側鎖がベンゾイル (3-ベンゾオキサゾリン-2-チオン) に転位し、屈折率が約 0.01 増加することを報告した。これは、屈折率変化に対する本作業仮設の妥当性を支持する結果である。このような背景から、本研究では分子極性の大きい C=O 基や C=S 基の生成を伴う新奇な光転位反応を開発し、それを基盤とした屈折率変化高分子の開発を検討した。

2. 研究の目的

本研究は、新奇な光転位反応により屈折率が変化する高分子を創製することを目的とする。芳香族複素環誘導体の中で、転位した後に C=O 基や C=S 基が生成する化合物に着目し、芳香族複素環を有するカルボン酸誘導体、ベンジル置換芳香族複素環誘導体を分子設計し、合成を行う。これら化合物の光転位反応について詳細に調べ、新奇な光化学反応としての有用性を明らかにする。次に、側鎖に光転位反応性を示す芳香族複素環部分を有する高分子の設計として、透明性の良いビニル系高分子、および縮合系高分子など様々な化学構造の高分子の合成を検討し、一般性の高い屈折率高分子の合成法を確立する。さらに、合成した種々の高分子のフィルム状態で光転位反応、およびそれに伴う屈折率変化について体系的に調べ、高分子の化学構造、光反応性、屈折率変化の相関を明らかにするとともに、これまでにない屈折率変化高分子を開発する。

3. 研究の方法

(1) 芳香族複素環を有するカルボン酸誘導体などの合成、光転位、および屈折率変化

これまでの芳香族複素環を有するカルボン酸誘導体の熱転位に関する知見を基に、光転位により C=O 基や C=S 基を生成する芳香族複素環部分として、ベンゾオキサゾールオキシ基、またはベンゾオキサゾールチオ基を有するカルボン酸誘導体、およびベンジル置換芳香族複素環誘導体を合成し、それらの光化学反応の知見を得る。本研究の目的に対して、これらの固相における光化学反応を明らかにすることが重要であるので、合成した各種化合物を含むポリメタクリル酸メチル (PMMA) のフィルムを調製し、これに紫外光を照射して光化学反応を調べる。化合物の構造と光化学反応の効率、選択性などを明らかにする。また、この光照射に伴うフィルムの屈折率の変化を調べ、本研究の分子設計の妥当性を明らかにする。

(2) 側鎖に光反応性基を有するポリマーの合成、光転位、および屈折率変化

ベンゾオキサゾールオキシ基、または、ベンゾオキサゾールチオ基を有するカルボン酸誘導体を側鎖に有する高分子は、透明性に優れた高分子構造が重要である。ここでは、前述の側鎖を有するポリスチレン、有機無機ハイブリッド構造で透明性の良いラダー型ポリシルセスキオキサンの合成法を確立する。次に、合成した高分子のフィルムを調製し、その光転位反応について検討し、高分子の構造と光転位反応について知見を得る。また、光転位反応に伴う屈折率変化について明らかにする。

(3) 芳香族ポリウレタンの合成、主鎖の光転位、および屈折率変化

これまで、側鎖に芳香族ウレタン部分を有する高分子フィルムの光フリース転位、およびそれに伴う屈折率増加が報告されている。これは光転位に伴い、C=O 基と NH₂ 基が生成するためであるが、一部副反応が併発し、低分子脱離成分がフィルム中に残存するなどの課題が指摘されている。また、芳香族ポリウレタンの光化学反応として、主鎖の分解も報告されている。筆者は、化学構造の選択、および適切な光照射条件で光化学反応を行うことにより、高分子主鎖の選択的な光フリース転位が進行し、大きな屈折率の増加が得られると考えた。芳香族ポリウレタンは、光転位に有利と考えられるヒドロキシメチルフェニル構造を主鎖に含むように分子設計を行い、二官能性芳香族イソシアネートと 2 官能性アルコールとして 1,4-ビス (ヒドロキシメチル) ベンゼンの重付加反応によるポリウレタンの合成を計画した。得られたポリウレタンのフィルムを調製し、その光化学反応について検討し、高分子の構造と光化学反応について知見を得る。また、光化学反応に伴う屈折率変化について明らかにする。

4. 研究成果

(1) 芳香族複素環を有するカルボン酸誘導体などの合成、光転位、および屈折率変化

ベンゾオキサゾールオキシ基、または、ベンゾオキサゾールチオ基を有するカルボン酸誘導体を4種類、二官能性のベンゾオキサゾールチオ基を有するカルボン酸誘導体1種類を合成した。それらをPMMAに対して30~50 wt% 分散させた溶液からスピンコート法によりフィルムを石英基板上に調製し、280 nm 光 (1.88 mW/cm²)を照射して光化学反応を行った。いずれの場合も、UV-vis 吸収スペクトルにおいて等吸収点が確認され、選択的に光化学反応が進行したことが分かった。また、反応後のFT-IR スペクトルにおいて、C=O 基、またはC=S 基の生成が確認され、選択的な光転位が進行したことが支持された。また、2-ベンジルオキシベンゾオキサゾールオキシ基、2-ベンジルオキシベンゾチアゾール誘導体を合成し、同様にPMMA フィルムを調製して光化学反応を検討した結果、いずれの場合にもフィルム中で選択的に光転位が進行する知見が得られた。また、サンプル溶液からのフィルム調製において、溶液をアルゴン置換した場合、フィルムの光転位の効率が良かった。溶液中の残存酸素の影響を考慮すると、この光転位反応はラジカル的に進行していると考えられる。これらのフィルムの光転位に伴い、フィルムとしての屈折率が0.007程度増加することを明らかにした。

(2) 側鎖に光反応性基を有するポリマーの合成、光転位、および屈折率変化

スチレンモノマーとして、ベンゾオキサゾールオキシ基を有する4-ビニル安息香酸誘導体を合成し、そのラジカル重合による側鎖に光転位部分を有するポリスチレン誘導体の合成を検討した。室温付近のラジカル重合など種々条件の検討を行ったが、いずれの場合にも、重合中にベンゾオキサゾールオキシ部分の熱的な転位が副反応として起こり、目的の高分子を合成することは困難であった。

一方、別のスチレンモノマーとして、4-ビニルメチルオキシベンゾオキサゾールを合成し、そのラジカル重合により目的の側鎖に光反応性基を有するポリスチレン誘導体を合成した。この高分子のフィルムに280 nm 光を用いて光化学反応を検討した結果、側鎖部分が選択的に転位し、C=O 基が生成する知見が得られた。また、このフィルムの光転位に伴い、フィルムとしての屈折率が0.008程度増加することを明らかにした。

側鎖に光転位部分を有するラダー型ポリシルセスキオキサンは、二段階で合成した。まず、塩基触媒を用いたクロロメチルフェニルトリメトキシシランの重縮合により側鎖にクロロメチルフェニル基を有するラダー型ポリシルセスキオキサンを合成した。次に、この高分子のクロロメチル基の置換反応を利用して、目的の高分子の合成を達成した。この高分子のフィルムに280 nm 光を用いて光化学反応を検討した結果、側鎖部分が選択的に転位する知見が得られた。このフィルムでは光転位に伴い、屈折率が約0.008増加することを明らかにした。

(3) 芳香族ポリウレタンの合成、主鎖の光転位、および屈折率変化

ジラウリン酸ジブチルズズを触媒に用い、2官能性アルコールである1,4-ビス(ヒドロキシメチル)(HMB)ベンゼンと芳香族ジイソシアネートとの重付加反応により芳香族ポリウレタンを合成した。HMBに対して芳香族ジイソシアネートを2~4 mol%過剰に用いた場合、数平均分子量が15000以上のポリウレタンが得られた。合成したポリウレタンのフィルムに254 nm (1.75 mW/cm²)の光照射を行った結果、いずれの場合にも転位が進行したことが示唆された。光照射後のフィルムのFT-IRで、C=O 基とNH₂ 基の生成が確認され、また¹H-MNR スペクトルにおいて副反応は認められず、この芳香族ポリウレタン主鎖部分で選択的な光フリース転位がすることが明らかとなった。また、高分子の構造中の芳香環の密度が高い方が光フリース転位の効率が良い知見が得られた。最も芳香環の密度が高いポリウレタンのフィルムの場合、光転位に伴って屈折率が約0.041の大きな屈折率増加が得られることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 A. Takahashi, T. Watanabe, S. Ando, A. Kameyama	4. 巻 32
2. 論文標題 Refractive Index Modulation by Photo-Fries Rearrangement of Main Chain-Type Aromatic Polyurethanes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Photopolym. Sci. Tech.	6. 最初と最後の頁 243-247
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2499/photopolymer, 32, 243	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 高橋 明、渡邊太一、安藤慎治、亀山 敦
2. 発表標題 キシレン構造を有する芳香族ポリウレタンの光フリース転位と屈折率増加
3. 学会等名 第26回 ポリイミド・芳香族系高分子会議
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 高橋 明、岸 祐太郎、石毛 亮平、安藤 慎治、亀山 敦
2. 発表標題 イソブチレン部分を有する芳香族ポリウレタンの光フリース転位と屈折率増加
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 前原 健志、高橋 明、亀山 敦
2. 発表標題 トリベンジルシチオアヌレートの新奇な光転位反応に伴う屈折率増加
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Takahashi, T. Watanabe, Y. Kishi, A. Kameyama
2. 発表標題 Refractive Index Modulation by Photo-Fries Rearrangement of Main Chain-Type Aromatic Polyurethanes
3. 学会等名 The 36th International Conference of Photopolymer Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 光学材料、光学素子、及び物品の屈折率を変化させる方法	発明者 亀山 敦、高橋 明	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-4789	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 光学材料、光学素子、および物品の屈折率を変化させる方法	発明者 亀山 敦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特許第6497745	取得年 2019年	国内・外国の別 国内

〔その他〕

神奈川大学研究者情報 https://kenkyu.kanagawa-u.ac.jp/kuhp/KgApp?kyoinId=ykmngygmggg

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----