



岐阜大学機関リポジトリ

Gifu University Institutional Repository

## Study on Fluorine-Containing Functional Dyes

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2008-02-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: BHARATI, JOGLEKAR-KHOPKAR メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/20.500.12099/1788">http://hdl.handle.net/20.500.12099/1788</a>

**STUDY ON FLUORINE-CONTAINING  
FUNCTIONAL DYES**

**A THESIS  
SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT OF  
THE DEGREE OF  
DOCTOR OF PHILOSOPHY IN ENGINEERING  
(CHEMISTRY)**

**BY  
Mrs. BHARATI JOGLEKAR-KHOPKAR**

**DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
FACULTY OF ENGINEERING  
GIFU UNIVERSITY  
JAPAN**

[2025.1.10 14:00 印 67]

**JANUARY 1997**

氏名(本籍)	BHARATI JOGLEKAR (インド)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	甲第 67 号
学位授与年月日	平成 9 年 3 月 25 日
専攻	物質工学専攻
学位論文題目	Study on Fluorine-Containing Functional Dyes (含フッ素機能性色素の研究)
学位論文審査委員	(主査) 教授 柴田 勝 喜 (副査) 教授 矢野 紳 一 教授 杉 義 弘 助教授 松 居 正 樹

## 論文内容の要旨

本学位論文は、フッ素を含む機能性色素の合成と物性評価に関するものである。

第一章では、昇華型感熱転写色素として、ペルフルオロアルキル基が置換したアゾピリドン色素の合成とそれらの物性評価を行っている。膜形成能と転写感度は、ペルフルオロアルキル基が長く ( $C > 6$ ) になると不利になる傾向にあった。しかし、転写後の光安定性は、アゾ基に対してオルト位にペルフルオロアルキル基 ( $C1-C4$ ) を導入することで改善されることがわかった。

第二章では、ペルフルオロアルキルスルホニル基が置換したジスアゾ色素の合成と二色性について検討している。その結果、これらの色素は、有機溶媒(ヘキサン)への溶解性は必ずしも良好ではなかった。しかし、一連の誘導体のうち、中央のアリール環がナフチレン基の最大吸波長は 578nm で、アゾ色素には珍しく極めて深色的であった。すべての誘導体の二色性(オーダーパラメーター、 $S$ )は、ZLI-4792 中では 0.75-0.76 で、実用レベルの目安となる 0.70 以上であった。遷移モーメントと長軸とのなす角度は 2.1-2.6 度で極めて小さいこと、および分子を円筒とみた場合の直径に対する長軸の比は 2.98 以上でかなり細長いこと、良好な二色性が得られたと考えられた。

第三章では、ペルフルオロアルキルスルホニル基が置換したベンゼン類の合成を検討している。対応するチオフェノール類を塩基の存在下、ペルフルオロアルキル=アイオダイドと処理することで、(ペルフルオロアルキルチオ)ベンゼン類を得、ついでスルフィド部位を酸化することで相当する(ペルフルオロアルキルスルホニル)ベンゼン類が好収率で得られることを見い出している。その際、置換基の種類によって酸化剤の選択が重要であった。また、対応する(ペルフルオロアルキルスルホニル)ニトロベンゼンを還元することで、(ペルフルオロアルキルスルホニル)アニリン類を好収率で得ている。

第四章では、ペルフルオロブチルスルホニル基が置換した一連のジスアゾ色

素を合成して、それらを二次の非線形光学材料用のクロモファーとして評価している。4-[4-[4-(ペルフルオロブチルスルホニル)フェニルアゾ]ナフチルアゾ]-*N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)アニリンは従来よく知られている4-(4-ニトロフェニルアゾ)-*N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)アニリン (Disperse Red 1) よりも大きな二次の非線形光学定数 ( $d_{33} = 67 \text{ pm V}^{-1}$ )を示し、電場配向処理後のクロモファーの緩和特性も優れている(ポリカーボネートにドーブ、50 °C、1900 時間後で50%保持)ことがわかった。これらは、ペルフルオロアルキルスルホニル基の強い電子求引性と剛直性の起因していると考えられた。

第五章では、第四章で得られたクロモファーをポリメチルメタクリレート (PMMA) と共重合体とし、二次の非線形光学材料として評価している。このポリマーは、分子量 171000、ガラス転移温度 130 °C、最大吸収波長 544 nm、二次の非線形クロモファーを 0.8 mol%含んでいた。この共重合体は、Disperse Red 1 をペンダントしたものより( $15 \text{ pm V}^{-1}$ )ものより大きな  $d_{33}$  値 ( $20 \text{ pm V}^{-1}$ )を示し、電場配向後の緩和特性に優れていた(80 °C、800 時間後で 40 % 保持)。

以上のように、本論文は、ペルフルオロアルキル基やペルフルオロアルキルスルホニル基が置換した新規な機能性色素の合成と機能性に関するもので、それぞれの目的に応じた分子設計の結果、従来品に比べて、より性能に優れた材料を得ることに成功している。

## 論文審査の結果の要旨

本学位論文は、フッ素を含む機能性色素の合成と物性評価に関するものである。

第一章では、昇華型感熱転写色素として、ペルフルオロアルキル基が置換したアゾピリドン色素の合成とそれらの物性評価を行っている。膜形成能と転写感度は、ペルフルオロアルキル基が長く ( $C > 6$ ) になると不利になる傾向にあった。しかし、転写後の光安定性は、アゾ基に対してオルト位にペルフルオロアルキル基 ( $C1-C4$ ) を導入することで改善されることがわかった。

第二章では、ペルフルオロアルキルスルホニル基が置換したジスアゾ色素の合成と二色性について検討している。その結果、これらの色素は、有機溶媒(ヘキサン)への溶解性は必ずしも良好ではなかった。しかし、一連の誘導体のうち、中央のアリール環がナフチレン基の最大吸波長は 578nm で、アゾ色素には珍しく極めて深色的であった。すべての誘導体の二色性(オーダーパラメーター、 $S$ )は、ZLI-4792 中では 0.75-0.76 で、実用レベルの目安となる 0.70 以上であった。遷移モーメントと長軸とのなす角度は 2.1-2.6 度で極めて小さいこと、および分子を円筒とみた場合の直径に対する長軸の比は 2.98 以上でかなり細長いこと、良好な二色性が得られたと考えられた。

第三章では、ペルフルオロアルキルスルホニル基が置換したベンゼン類の合成を検討している。対応するチオフェノール類を塩基の存在下、ペルフルオロアルキル=アイオダイドと処理することで、(ペルフルオロアルキルチオ)ベ

ンゼン類を得、ついでスルフィド部位を酸化することで相当する（ペルフルオロアルキルスルホニル）ベンゼン類が好収率で得られることを見い出している。その際、置換基の種類によって酸化剤の選択が重要であった。また、対応する（ペルフルオロアルキルスルホニル）ニトロベンゼンを還元することで、（ペルフルオロアルキルスルホニル）アニリン類を好収率で得ている。

第四章では、ペルフルオロブチルスルホニル基が置換した一連のジスアゾ色素を合成して、それらを二次の非線形光学材料用のクロモファーとして評価している。4-[4-[4-(ペルフルオロブチルスルホニル)フェニルアゾ]ナフチルアゾ]-*N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)アニリンは従来よく知られている4-(4-ニトロフェニルアゾ)-*N*-エチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)アニリン（Disperse Red 1）よりも大きな二次の非線形光学定数 ( $d_{33} = 67 \text{ pm V}^{-1}$ )を示し、電場配向処理後のクロモファーの緩和特性も優れている（ポリカーボネートにドープ、50 °C、1900 時間後で50%保持）ことがわかった。これらは、ペルフルオロアルキルスルホニル基の強い電子求引性と剛直性の起因していると考えられた。

第五章では、第四章で得られたクロモファーをポリメチルメタクリレート（PMMA）と共重合体とし、二次の非線形光学材料として評価している。このポリマーは、分子量 171000、ガラス転移温度 130 °C、最大吸収波長 544 nm、二次の非線形クロモファーを 0.8 mol%含んでいた。この共重合体は、Disperse Red 1 をペンダントしたものより ( $15 \text{ pm V}^{-1}$ )ものより大きな  $d_{33}$  値 ( $20 \text{ pm V}^{-1}$ )を示し、電場配向後の緩和特性に優れていた（80 °C、800 時間後で 40 % 保持）。

以上のように、本論文は、ペルフルオロアルキル基やペルフルオロアルキルスルホニル基が置換した新規な機能性色素の合成と機能性に関するもので、それぞれの目的に応じた分子設計の結果、従来品に比べて、より性能に優れた材料を得ることに成功している。