

# 有機色素のクロミズム特性を利用した有機ハロゲン化合物の分光学的モニタリング技術の開発

広島大学大学院先進理工系科学研究科 大山 陽介

大気中や水中の有機ハロゲン化合物を検出・定量できる分析法の確立およびモニタリングできるシステムの開発は、人間生活や地球環境保全の面で非常に重要であることは論を俟たない。有機ハロゲンを定性定量分析する一般的な手法として、GC/MS 分析法（ガスクロマトグラフィー(GC)と質量分析(MS)の複合検出システム）がある。GC/MS 分析法では、複数の有機ハロゲンの混合物を GC により各成分に分離し、MS により各成分の有機ハロゲンが何であるかを同定する。GC/MS 分析法は、高感度かつ高精度であるが、専門的解析技術を必要とするため汎用性に乏しいだけでなく、サンプルの一部を取り出して測定するバッチ方式であり、オンラインでのリアルタイム測定や大気中や試料中の有機ハロゲン化合物の可視化は不可能であり、その場観察（画像化）ができない。一方、有機ハロゲン分子を認識することで色調（光吸収スペクトル）が変化する有機色素（有機ハロゲンセンサー）を開発することができれば、試料中や大気中の有機ハロゲンを迅速、高感度かつオンラインでのリアルタイムで測定できるだけでなく、目視による可視化（画像化）も可能な有機ハロゲン検出・定量・可視化分析法の確立を図れるものと期待できる。しかしながら、有機ハロゲンセンサーの分子設計指針・開発および研究手法・評価技術も全く確立しておらず、安価で汎用性の紫外可視吸収（UV-Vis）分光光度計を用いた光学分析法により有機ハロゲンを検出・定量・可視化する研究領域を創成することが緊急の解決課題である。すなわち、本研究の目的は、有機ハロゲンを検出・定量・可視化できる色素センサーを創製し、有機ハロゲン検出のメカニズムの解明と研究手法・評価技術に関する有用な知見を得ることで、Society 5.0 や SDGs に資する未踏の有機ハロゲン検出・定量・可視化光学分析法（研究概念の構築および JIS や ISO などの国家・国際規格化）の創成を図るところにある。

そこで、本研究課題を遂行するために、本研究者は有機色素の色調が溶媒によって変化する現象であるソルバトクロミズム（Solvatochromism）に着目した。一般に、ソルバトクロミズムとは溶媒の極性に依存して色調（光吸収波長）が変化する現象のことであるが、広義においては溶媒の種類に依存した色調変化の現象を指す。また、溶媒極性の増大に伴い光吸収スペクトルが長波長シフトすることを正のソルバトクロミズムといい、逆に短波長シフトすることを負のソルバトクロミズムという。一方で、本研究者は、新規に合成したカウンターアニオン(I)を有する D- $\pi$ -A(Donor- $\pi$ -Acceptor)型ピラジニウム色素 **OEJ-2** が、有機ハロゲン溶媒中において特異的な色調変化（光吸収極大波長の

著しい長波長シフト)を示すことを初めて見出し、本現象をオルガノハロゲノクロミズム (Organohalogenochromism: OHC) と名付けた。有機色素の OHC を解明することができれば、光化学や物理化学分野における新しい光学的理論の確立 (新たな溶媒パラメーターやソルバトクロミズムに関する物理学的関数を創成) のみならず、ひいては有機色素の OHC を利用して大気中や試料中の微量有機ハロゲン化合物をモニタリング (可視化) する有機ハロゲンセンサーの開発も期待できる。そこで、本研究では、**OEJ-2** の OHC を実験結果と理論計算に基づいて解明することを試みた。理論計算から、**OEJ-2** は非ハロゲン溶媒および有機ハロゲン溶媒の種類に依存せず、負のソルバトクロミズムを示すことが予想された。しかしながら、実際に **OEJ-2** を有機溶媒に溶かすと、非ハロゲン溶媒のアセトンや THF 中では橙色を呈すが、有機ハロゲン溶媒のジクロロメタンやジブロモメタン中では赤褐色を呈した。光吸収スペクトル測定から、**OEJ-2** は非ハロゲン溶媒中では 500nm 以下に光吸収極大波長を示し、有機ハロゲン溶媒中では 600nm 以上に光吸収極大波長を示すことがわかった。そこで、溶媒の誘電率( $\epsilon_r$ )に対して実測の光吸収極大波数( $\tilde{\nu}$ )をプロットした結果、**OUK-2** は、非ハロゲン溶媒の  $\epsilon_r$  に対してほぼ一定の波数を取っているのに対し、有機ハロゲン溶媒中において光吸収極大波数は著しく低波数領域に位置していることから、分子軌道計算から予想された負のソルバトクロミズムではなく、特異的なソルバトクロミズムである OHC を示すことが明らかとなった。さらに、有機ハロゲン溶媒の種類 (フッ素系、塩素系、臭素系、ヨウ素系) に依存して光吸収極大波長が異なる (色調が変化する) ことがわかった。非ハロゲン重溶媒およびハロゲン重溶媒中での  $^1\text{H-NMR}$  測定から、**OEJ-2** の OHC は、D- $\pi$ -A 型ピラジニウム色素のピラジニウム環およびカウンターアニオン( $\Gamma$ )と有機ハロゲン溶媒分子のハロゲン原子間での相互作用により色素の電子構造 (色調) が変化することに起因していることが示唆された。このように本研究から、D- $\pi$ -A 型ピラジニウム色素の OHC は溶媒極性に基づいた既存のソルバトクロミズムの理論からでは説明できないことを実験と理論計算から実証した。今後、有機ハロゲン分子を包接させた OHC 色素結晶を作製し、単結晶 X 線解析から包接錯体結晶のパッキング構造を明らかにすることで、OHC 色素-有機ハロゲン溶媒分子間相互作用の形成を調査し、OHC の解明に迫りたい。