

研究助成研究成果報告書

令和 7 年 8 月 8 日

公益財団法人江野科学振興財団
理 事 長 江 野 眞 一 郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について下記のとおり報告します。

申請者名

大山 陽介

印

記

1.研究課題名

和 文

揮発性有機ハロゲン化合物を可視化する有機色素含有ポリウレタン材料の開発

英 文

Development of polyurethane materials containing organic dye for visualizing volatile organohalogen compounds

2.申請者名(代表研究者)

氏 名 大山 陽介	ローマ字表記 Yousuke Ooyama
所属大学・機関名 広島大学・大学院先進理工系科学研究科	英訳表記 Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University
学部・部課名 応用化学プログラム	英訳表記 Applied Chemistry Program
役職名 教授	英訳表記 Professor

3.共同研究者（下段 英訳表記）

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)
(氏 名) ----- (英訳表記)	----- (英訳表記)

4.英文抄録（300 語以内）

Bathochromic shift-type OHC (b-OHC) was found in donor- acceptor (D-A) type pyridinium dye bearing halide ion as a counter anion as well as donor- π -acceptor (D- π -A) type pyridinium dye; the intramolecular charge transfer-based photoabsorption maxima ($\lambda_{\max}^{\text{abs}}$) in halogenated solvents show the large bathochromic shift, in comparison with those in non-halogenated solvents. It was revealed that there is a good relationship between the most positive surface electrostatic potential ($V_{\text{S,max}}$) values associated with the most positive σ -hole on halogen atoms in organohalogen molecule and the intramolecular charge transfer (ICT)-based photoabsorption maximum wavenumbers ($\tilde{\nu}_{\max}^{\text{abs}}$), indicating that the formation of halogen bond (XB) or complex such as $[\text{R-X}\cdots\text{Y}]^-$ between the halogen atom (X) of organohalogen molecule and the counter anion (Y^-) of dye molecule contributes to the expression of b-OHC. The experimental and theoretical results revealed that the formation of XB or complex $[\text{R-X}\cdots\text{Y}]^-$ induces the decrease in the ring current of pyridinium ring that the LUMO is mainly localized, resulting in expression of b-OHC due to the stabilization of the LUMO energy level. Moreover, the pronounced b-OHC of D- π -A pyridinium dye relative to that of D-A pyridinium dye is attributed to the well-separated HOMO and LUMO distributions for the D- π -A pyridinium dye, leading to the intense ICT-based photoabsorption and a great perturbation to the LUMO energy level by the formation of XB or $[\text{R-X}\cdots\text{Y}]^-$. Consequently, we believe that this work contributing to a deeper insight into the mechanism for the expression and the origin of OHC leads to development of organic dye possessing hypsochromic shift-type OHC (h-OHC) as well as modulation of b-OHC by selecting kinds of counter anions.

5.研究目的

近年、環境中での残留性が高い有機ハロゲン化合物やダイオキシン等の残留性有機汚染物質（POPs: Persistent Organic Pollutants）による人体への有害性および地球規模の汚染が懸念されていることから、2001 年に POPs の管理を目的して国際環境計画（United Nations Environment Program）を中心とした「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）」が採択され、現在までに日本を含む 181 ヶ国と欧州連合が締結し POPs 条約が発効されている。このような国際情勢から、大気・土壌・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）が変化する有機ハロゲンセンサー色素を開発することができれば、試料中のみならず大気中の揮発性有機ハロゲン化合物（Volatile OrganoHalogen Compound: VOHC）を迅速、高感度かつオンラインでのリアルタイムで観測できるだけでなく、目視による可視化（画像化）も可能な有機ハロゲン化合物の検出・定量・可視化分析法の確立を図れるものと期待できる。実際に、2012 年に 1,2-ジクロロプロパンやジクロロメタンなどの塩素系有機溶剤を洗浄剤として使用していた大阪のオフセット印刷会社の従業員らが胆管ガンを発症し死亡していたことが報道され、VOHC の有害性が広く認知されるようになった。このような社会的背景から、本研究では、有機ハロゲン分子を認識し、その種類に応じて色調（光吸収スペクトル）が特異的に変化する有機色素のオルガノハロゲノクロミズムに関する本代表研究者の基礎研究に基づいて、1) VOHC を迅速、高感度で認識し可視化する機能性色素材料を開発（環境評価材料として社会実装）し、2) 紫外可視吸収（UV-Vis）分光光度計を用いた有機ハロゲン化合物の検出・識別・定量・可視化光学分析法（JIS や ISO などの国家・国際規格化）を創成することを目的とする。本研究の到達目標として、有機ハロゲンセンサー色素をポリウレタン樹脂塗料に分散させて基板に散布したポリウレタンコーティング膜および直接ポリマー化によるポリウレタンフィルムを作製し、VOHC を接触させて色調変化を目視（画像取得）およびポータブル分光光度計を用いたその場測定による光吸収スペクトルを検出することを達成する。

6.研究内容及び成果の本文

別紙に作成添付してください。(冒頭に所属、氏名、研究課題を記載ください)

7.今後の研究の見通し

近年では、有機フッ素化合物である PFAS (Per and PolyFluoroAlkyl Substances) は、難分解性、生体蓄積性および有毒性が強い「永遠の化学物質」とも呼ばれ、環境への排出により水や土壌から農畜水産物を介して人体へと取り込まれることで健康被害を与えることが懸念されている。今後、さらに多くの国内外の研究者が OHC に関心を示し究明することで、OHC を利用した有機ハロゲン化合物を検出・吸着・可視化する機能性色素材料開発へと展開することに期待したい。

8.本助成金による主な発表論文、著書名

1. K. Kozuka, K. Imato and Y. Ooyama*; Approach to Elucidation of Organohalogenochromism (OHC) of D-A Pyridinium and D- π -A Pyridinium Dyes with Objective of Halogen Bond; *Chem. Asian J.*, **2025**, doi.org/10.1002/asia.202500746. (Invited Article)
2. K. Kozuka, K. Imato and Y. Ooyama*; Organohalogenochromism: Toward Colorimetric Detection of Volatile Organic Halogen Compounds; *ChemPhotoChem*, **2025**, 9, e202400187 (Invited Concept Article). 雑誌の表紙絵に採用

[注1] 本報告書は、助成金を受けた翌年9月末までに必ず提出してください。

[注2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。<E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com>

[注3] この報告書を当財団のホームページに掲載させていただきますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。

お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

貴財団の研究助成による成果を国際科学雑誌にて公表しております。つきましては、6. 研究内容及び成果の本文について、当該発表論文を基に英文で作成できれば幸いです。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以 上