

## D- $\pi$ -A 型ピリジニウム系色素のオルガノハロゲノクロミズムの調査

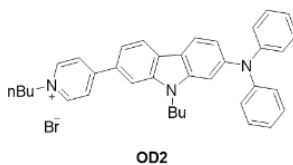
(広島大工<sup>1</sup>・広島大院先進理工<sup>2</sup>) ○小塚 訓平<sup>1</sup>、東埜 泰規<sup>2</sup>、今任 景一<sup>2</sup>、今榮 一郎<sup>2</sup>、大山 陽介<sup>2</sup>

Organohalogenochromism (OHC) of D- $\pi$ -A type Pyridinium Dyes (<sup>1</sup> School of Engineering, Hiroshima University, <sup>2</sup> Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Kumpei Kozuka,<sup>1</sup> Taiki Higashino,<sup>2</sup> Yousuke Ooyama,<sup>2</sup> Keiichi Imato,<sup>2</sup> Ichiro Imae<sup>2</sup>

Donor- $\pi$ -Acceptor (D- $\pi$ -A) pyridinium dyes show negative solvatochromism leading to the hypsochromic shift of the photoabsorption bands with increasing solvent polarity. In our previous work, on the other hand, it was found that newly developed D- $\pi$ -A type pyridinium dye OD2 exhibit specific bathochromic shift in halogenated solvents<sup>1)</sup>. We proposed that the specific solvatochromism of dyes in halogenated solvents is termed organohalogenochromism (OHC). The OHC may be attributed to the interaction between the dye and halogenated molecules, or the delocalization of the charge in the dye molecule in halogenated solvents. However, the mechanism of OHC has not been clarified so far. To investigate effects of the interaction between the dye and halogenated solvents to OHC, the photoabsorption spectra of **OD2** were evaluated in a mixture of non-halogenated and halogenated solvents. Based on the experimental results and molecular orbital calculations, the mechanism of OHC will be discussed.

**Keywords** : Solvatochromism, Halogenated solvents, Organohalogenochromism, Pyridinium dye

Donor- $\pi$ -Acceptor(D- $\pi$ -A)型ピリジニウム色素は負のソルバトクロミズム（溶媒の誘電率 ( $\epsilon_r$ ) の増加に伴う光吸収帯の短波長シフト) を示すことがよく知られている。一方、先行研究において新規に合成したD- $\pi$ -A型ピリジニウム系色素である**OD2**は、ハロゲン溶媒中において特異的に光吸収帯が長波長シフトするオルガノハロゲノクロミズム(OHC)特性を有することを見出している<sup>1)</sup>。本OHCは、色素-ハロゲン溶媒分子間相互作用やハロゲン溶媒中における色素分子の電荷の非局在化に起因していると予想されるが、そのメカニズムは明らかになっていない。そこで本研究では、OHCについてより深く調査するために、非ハロゲン溶媒とハロゲン溶媒の混合比率を変化させた溶液でのUV/vis光吸収スペクトル測定を行った。結果としてハロゲン溶媒の割合の増加とともに光吸収帯の長波長シフトが確認された。これらの実験結果と分子軌道計算からOHCのメカニズムについて考察した結果を報告する。



solvent	$\epsilon_r$ <sup>a</sup>	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/\text{nm}$ <sup>b</sup>
CHBr <sub>3</sub>	4.404	622
CHCl <sub>3</sub>	4.807	651
THF	7.52	658
CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	7.77	700
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8.93	727
CH <sub>3</sub> CN	36.64	769

<sup>a</sup> Dielectric constant.

<sup>b</sup> The longest wavelength absorption maximum.

1) Y. Ooyama, K. Kushimoto, Y. Oda, D. Tokita, N. Yamaguchi, S. Inoue, T. Nagano, Y. Harima and J. Ohshita, *Tetrahedron* **2012**, 68, 8577-8580.