

液体シンチレーターを指向した有機近赤外発光材料開発

Development of Near-infrared Luminescent Organic Materials for Liquid Scintillators

京大院工 °田中一生

Kyoto Univ. °Kazuo Tanaka

E-mail: tanaka@poly.synchem.kyoto-u.ac.jp

近赤外光は物質透過性に優れることから、近赤外シンチレーターは夾雑物を含む試料からの放射線量計測に有用であると考えられる。特に、有機材料は様々な溶媒への溶解性を付与できることから、無機結晶では適用が困難な液体中での計測にも有効であると期待できる。ここで近赤外発光を得るには狭エネルギーギャップの電子構造が必要であり、一般的には拡張 π 共役系を基盤として置換基修飾や元素導入により行われるが、必然的に分子は大型となる。そのため溶媒への溶解性が低下する。ここで我々は、共役系を伸長せずに最低空軌道(LUMO)のみを引き下げ、狭ギャップ構造を実現する画期的な設計指針を確立した。その結果、様々な溶媒に可溶性な近赤外発光材料の開発に成功した。本講演では新たな分子設計指針と得られた新材料について説明する。

共役系を伸長せずに狭ギャップ構造を実現する原理を説明する[1]。共役系の炭素を窒素に置換(アザ置換)すると、電気陰性度の差のために電子のエネルギー準位が引き下げられる。通常、HOMOもLUMOも影響され、狭エネルギーギャップ化されることは偶然に依ることが多かった。ここで、Figure 1のジイミン錯体の電子軌道の分布において、HOMOが無くLUMOのみ存在している(孤立LUMO)骨格炭素に着目した。その炭素原子を窒素に変換(アザ置換)すると、HOMOのエネルギー準位は固定したままLUMOのみ引き下げられ、効率よく狭ギャップ化が可能ではないかと考えた。実際、孤立LUMOにアザ置換を施すことで、493 nm

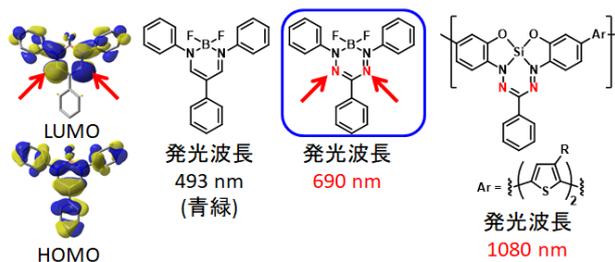


Figure 1. ジイミン錯体における孤立LUMOと長波長発光性高分子。

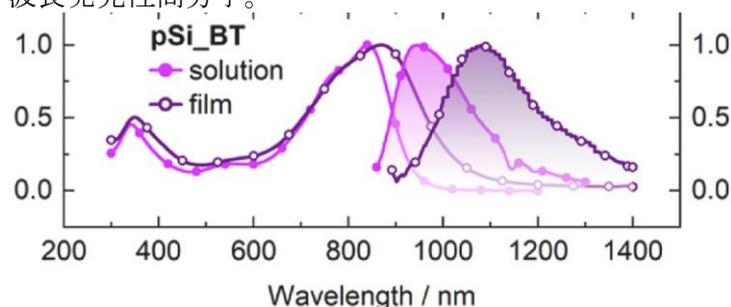


Figure 2. LUMOのみ存在する炭素原子(左端の赤矢印)を窒素に変えることで200 nmの発光波長の長波長化が見られた(青枠の分子)。高分子化と元素の種類を調節することで1,000 nm以上の発光極大を実現した。

の発光極大波長からアザ置換体では690 nmに長波長シフトを示し、二か所のアザ置換による大幅な狭エネルギーギャップ化が可能であることが示された。さらにこの分子をモノマーとして高分子を合成した(Figure 1)。得られた材料は溶媒へ溶解性し、フィルム化も容易であった。光学測定の結果、870 nm吸収、1,080 nm発光を得るに至った(Figure 2) [2]。

参考文献: [1] *Chem. Lett.* **2021**, 50, 269. [2] *Polymer* **2022**, 239, 124463.