

令和 2 年 4 月 3 0 日

公益信託 NEXCO 関係会社高速道路防災対策等に関する支援基金
受託者 三菱UFJ 信託銀行株式会社 御中

研究概要書

研究課題：不可逆的な分子構造の変化による応力歪みの可視化技術の開発

研究代表者：山口大学大学院 創成科学研究科 教授 鬼村 謙二郎

はじめに

トンネルや道路橋などのコンクリート構造物の亀裂などの検査・診断は、目視検査や打音検査が一般的であるが、特別な場合は超音波探傷検査、磁気探傷検査などさまざまな方法で実施されている。近年はドローンによる空撮技術の発達に伴い、画像撮影と非接触診断が主流になると思われる。そのためコンクリートのひび割れに対しては、簡便で明確に視認できる『応力歪み可視化技術』の開発が強く望まれている。

1. 研究の目的

高度成長期に建設されたコンクリート製トンネルや建築物の劣化の早期発見と事故防止は現代社会の抱える喫緊の課題である。本研究では、応力によって分子構造の変化に伴う色や蛍光色の変化を不可逆的に起こす刺激応答性分子を開発する。熱や光で可逆的に変化する色素を用いるとトンネルや橋梁のコンクリートに施工を考えた場合、ひび割れ箇所の色変化が真夏の日差しや高温により消去されてしまう危険がある。本研究では上記の応力が掛かった部位の蛍光発光が消失する課題を解決するために、応力による構造変化が不可逆性を示す分子の開発を目的とする。

2. 研究の学術的背景と本研究のコンセプト

環状イミド骨格を持つ化合物は強い蛍光を示す 2,3-ジアリールマレイミド誘導体を提案した。マレイミド誘導体は強い蛍光発光は *N*-置換マレイミド部位と 2,3-ジアリール部位が連結した共役構造に起因する。一方、炭素 2 重結合が無い 2,3-ジアリール-*N*-置換スクシンイミドは無色で蛍光発光性を示さない。即ち、スクシンイミド型からマレイミド型に分子構造の変化を起こすことができれば「無蛍光色」から「強蛍光発光性」物質に変換できる。通常、炭素-炭素結合の開裂には大きなエネルギー（応力）が必要となるが、分子内に適度な歪みがある化合物では比較的弱い力で炭素-炭素結合を切断することが可能となる。以下に示した立体的に込み合っているスクシンイミド体よりもマレイミド体の方が安定しているため、レトロ Diels-Alder 反応による小さいエネルギー（応力）で異性化し、強い蛍光発光特性を有するマレイミド誘導体に異性化する。本研究ではマレイミド誘導体に Diels-Alder 反応に立体障害の小さいエチニル基を導入し、フラン誘導体との Diels-Alder 反応およびレトロ Diels-Alder 反応に可否と光学特性の変化と熱特性を評価した。

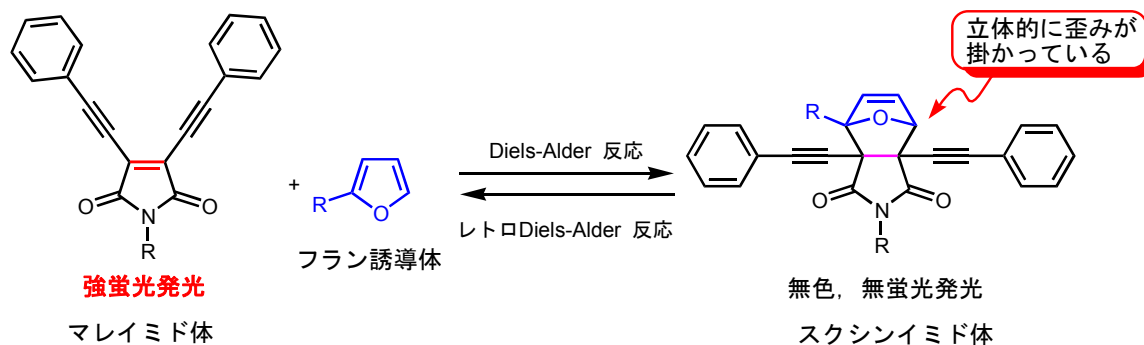


図-1 2,3-ジエチニル-*N*-置換マレイミドとフラン誘導体の Diels-Alder およびレトロ反応。

3. 結果及び考察

4種類のN-置換2,3-ジエチニルマレイミド誘導体を合成し¹H NMR, ¹³C NMRにて構造解析を行った。表-1に各化合物の最大吸収波長 (A_{max}), 最大蛍光波長 (λ_{max}), 蛍光量子収率 (Φ_F)を示した。更にBPEDMI, BTMSEDMI, BPhEDMI, BBPhEDMIのUV-Vis, PL測定の結果を表1に示した。表-1のRun 1-4よりエチニル基の導入によって有効共役鎖長が伸長することで吸収波長は長波長側にシフトしたが蛍光波長はほとんど変化がなく, 蛍光量子収率は低下した。エチニル基が持つ直線性の影響でマレイミド環の2,3位の置換基が回転しやすくなり, 電子供与性の置換基と電子吸引性のマレイミド骨格との間で起こる電子の局在化が阻害されることによってバンドギャップに影響を与えたことが, 蛍光波長に変化がなかった原因だと考えられる。また, 分子の回転にエネルギーが消費されるため蛍光量子収率も低下したと考えられる。

表-1 N-置換2,3-ジエチニルマレイミド誘導体の吸収波長, 蛍光波長, 蛍光量子収率

Run	BEDMI	$A_{max}^{a)}$ nm	λ_{max} (excitation) ^{a)} nm (nm)	$\Phi_F^{a)}$ %
1	BPEDMI	241, 327	453 (241)	12.6
2	BTMSEDMI	255, 296, 364	465 (364)	1.7
3	BPhEDMI	255, 416	493 (416)	6.8
4	BBPhEDMI	284, 440	527 (440)	87.0

a) Concentration: 1.0×10^{-4} mol/L in THF.

図-2にN-置換2,3-ジエチニルマレイミド誘導体の可視光状態と近紫外線を照射したときの蛍光発光の写真を示した。

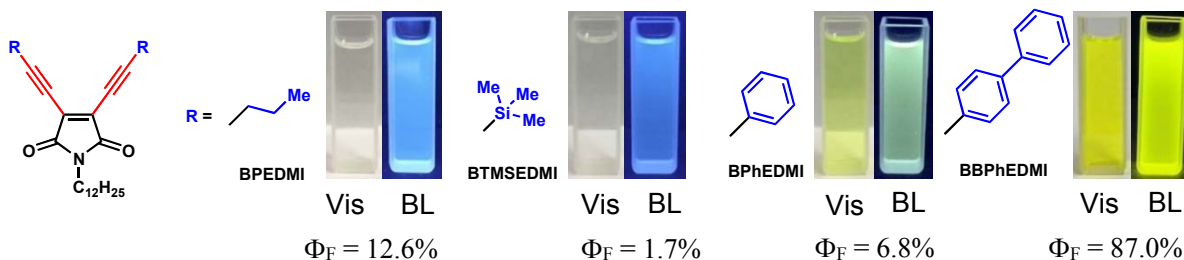


図-2 2,3-ジエチニル-N-置換マレイミドの可視光および紫外線照射(365 nm)時の写真 (THF 溶液, 濃度: 1.0×10^{-4} mol/L).

N-置換2,3-ジエチニルマレイミド誘導体とフラン誘導体とのDiels-Alder反応を検討した。反応条件としてフラン誘導体を過剰に添加し, 窒素雰囲気下, 60~130 °Cの加熱条件で行った。しかしながらDiels-Alder反応付加体の痕跡は認められるが, 多くは分解生成物を思われた。Diels-Alder反応付加体が得られなかった原因として熱による分解や重合反応などの副反応が進行したためと思われる。特に三重結合やマレイミドの二重結合部位は重合性を有しているためと推察された。

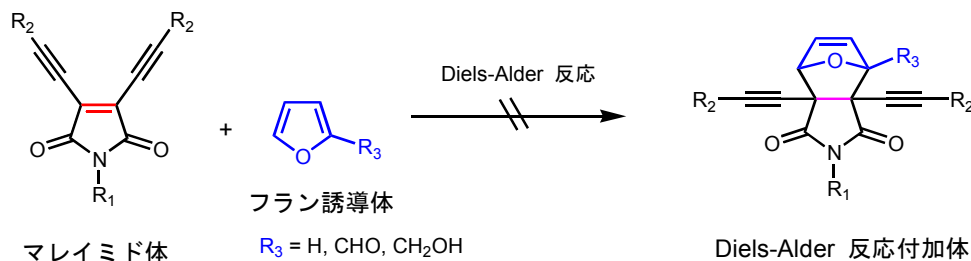


図-3 2,3-ジエチニル-N-置換マレイミドとフラン誘導体のDiels-Alder反応。

まとめ、本研究で得られた成果、今後の課題等

本研究では強い蛍光を示す2,3-ジエチニルマレイミド誘導体を合成できたが, 立体障害のためフランとのDiels-Alder反応付加体は得られなかった。今後, Diels-Alder反応によって構造が大きく変化する環状イミド誘導体とフラン誘導体とのDiels-Alder反応の条件や可逆性, 蛍光色の変化を検討する。