

(記入日) 令和 5 年 4 月 2 8 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：環状イミド誘導体を用いた刺激応答性材料の開発と応用

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

コンクリートのひび割れを簡便で明確に視認できる検知技術が強く望まれている。橋やトンネル等のコンクリートの崩落する前には応力が掛かり、ひび割れが発生する。安全に効率良くコンクリート構造物の亀裂などの検査・診断するためには非接触診断が望ましく、簡便で明確に視認できる『応力歪み可視化技術』の開発に着手した。

### 1. 研究の目的

コンクリート製建築物の劣化早期発見には設置・維持管理の容易さや視認性の課題を解決する『ひび割れ検出方法』の必要条件として(1) 通常は無色透明、(2) 応力が掛かった部位だけが変色する、(3) 変色部位の検出は紫外線照射により強い蛍光を発する、(4) 定期点検期間を考慮し 1 年間は検出可能とする、が挙げられる。しかしながら得られたローダミン誘導体を用いたフィルムに応力を掛けた際の生じた色彩や蛍光色の変化は加熱により薄くなる現象が認められた。これは分子構造が応力により変化した開環アミド構造は蛍光発光を示すが、熱により元のスピロラクタム構造に戻る『可逆性』があるためと考えられる。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。より安全・安心される建築物にするためには、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克服する必要がある。そのため応力による構造変化が不可逆性を示す新たな刺激応答分子を開発する必要がある。現在、別途、研究を進めている検出法を以下に提案する。

### 2. 研究の学術的背景と本研究のコンセプト

炭素 2 重結合が連続している 4-アリール-N-置換フタルイミドは蛍光発光性を示す。一方、4 位のアリール部位が反応して炭素 2 重結合の連続性が失われると蛍光特性が消失あるいは変色する。即ち、炭素 2 重結合の連続性に関連した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(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。

本研究で開発した分子を含有した塗料を塗布あるいは汎用高分子に混ぜてフィルム状にしてコンクリートの表面に固着させる。このコンクリートに応力を掛け、破壊させる。その過程においてひびや剥離により色変化の有無を調査する。Diels-Alder 付加体は蛍光発光性を示さなかったが、原料のアントラセン誘導体は緑色の蛍光を発した。この Diels-Alder 付加体をコンクリート表面に塗膜として固定化し、ひび割れによって発生した応力により Diels-Alder 付加の逆反応が進行し、アントラセン誘導体に変化することでひび割れた箇所が緑色に蛍光発光を示すと期待できる。また Diels-Alder 付加体は特殊な条件下で生成するため、熱等による消去は起こらない。

### 3. 結果と考察

本研究はフタルイミド誘導体を用いた Diels-Alder 反応を行い、合成した物質の光学特性を調査した。

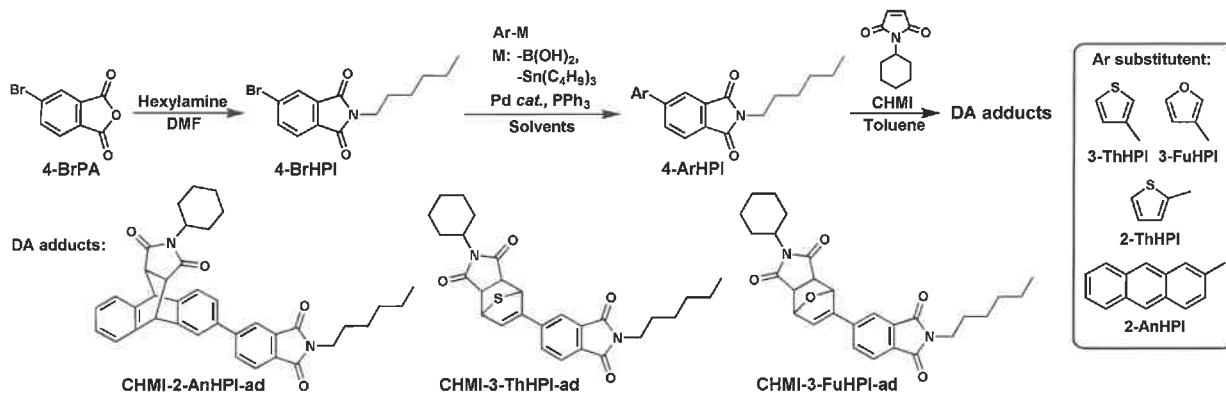


図-1 4-アрил-N-ヘキシルフタルイミド誘導体の合成と Diels-Alder 付加体の構造.

**[実験]** 4-ブロモ無水フタル酸とヘキシルアミンとの反応によりイミド環形成を行い、鈴木-宮浦クロスカップリング反応、Stille カップリング反応によりチエニル基、フリル基、アントリル基を導入した 3-ThHPI、3-FuHPI、2-ThHPI、2-AnHPI を合成した。その後、*N*-シクロヘキシルマレイミド(CHMI)との Diels-Alder 反応により Diels-Alder 付加体(D-A adducts)を合成した。得られた D-A 付加体は  $^1\text{H-NMR}$  により構造を確認し、UV-vis および PL 測定により調査した。

**[結果と考察]** 3-ThHPI、3-FuHPI と CHMI との Diels-Alder 反応では D-A 付加体の合成が確認できなかったが、2-AnHPI と CHMI との Diels-Alder 反応により CHMI-2-AnHPI-ad の合成を確認した(Figure 2)。Diels-Alder 反応を行ったことにより、2-AnHPI と比較して、CHMI-2-AnHPI-ad の吸収波長、蛍光波長はともに短波長側にシフトしたことが確認された。これは構造にねじれが生じて立体的になり、 $\pi$  電子共役系が短くなったためと考えられる。また、3-ThHPI、3-FuHPI、2-ThHPI、2-AnHPI に熱を加えると蛍光発光色が変化し、サーモクロミズムの特徴が認められた。

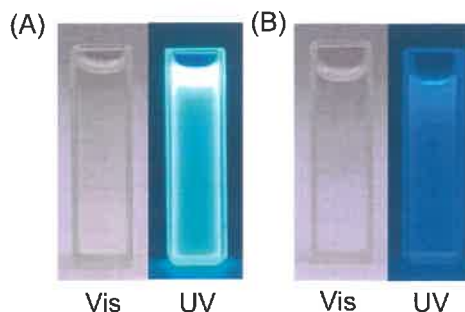


図-2 (A) 2-AnHPI と (B) CHMI-2-AnHPI-ad 誘導体の THF 溶液中可視光および紫外光(365 nm) 照射時の写真.

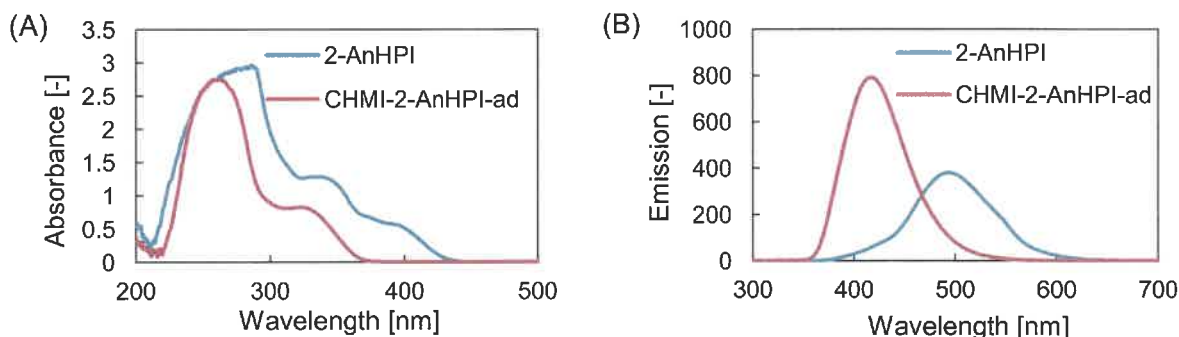


図-3 2-AnHPI and CHMI-2-AnHPI-ad の THF 溶液中委における(A) 可視 - 紫外光および(B) 紫外光分光光度計によるスペクトル.

#### 4. まとめ、今研究で得られた成果、今後の課題等

2-AnHPI と CHMI を Diels-Alder 反応させたことにより、2-AnHPI と比べて、CHMI-2-AnHPI-ad の吸収波長、蛍光波長ともに短波長側にシフトした。これは構造にねじれが生じて立体的になり、 $\pi$  電子共役系が短くなったためと考えられる。今後は得られた Diels-Alder 付加体を高分子あるいは塗料に混練し、引張応力の検知機能を調査する。