(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6444429号
(P6444429)
(45)発行日　平成30年12月26日(2018.12.26)　(24)登録日　平成30年12月7日(2018.12.7)

(51)Int.Cl.		F I		
C09K 9/02	(2006.01)	C09K	9/02	Z
C09K 11/06	(2006.01)	C09K	11/06	
C08G 61/06	(2006.01)	C08G	61/06	
G01L 1/00	(2006.01)	G01L	1/00	

請求項の数 11　(全 40 頁)

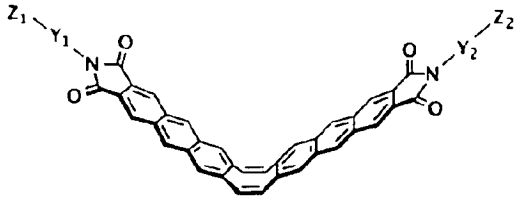
(21)出願番号　特願2016-560217(P2016-560217)
(86)(22)出願日　平成27年11月16日(2015.11.16)
(86)国際出願番号　PCT/JP2015/082143
(87)国際公開番号　WO2016/080358
(87)国際公開日　平成28年5月26日(2016.5.26)
審査請求日　平成29年5月26日(2017.5.26)
(31)優先権主張番号　特願2014-233309(P2014-233309)
(32)優先日　平成26年11月18日(2014.11.18)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　503360115
国立研究開発法人科学技術振興機構
埼玉県川口市本町四丁目１番８号
(74)代理人　100167689
弁理士　松本　征二
(72)発明者　藪　浩
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号
国立大学法人東北大学内
(72)発明者　齊藤　祐太
宮城県仙台市青葉区片平二丁目１番１号
国立大学法人東北大学内
(72)発明者　齊藤　尚平
愛知県名古屋市千種区不老町１番　国立大学法人名古屋大学内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂、メカノクロミック発光材料の製造方法及びメカノクロミック樹脂の製造方法

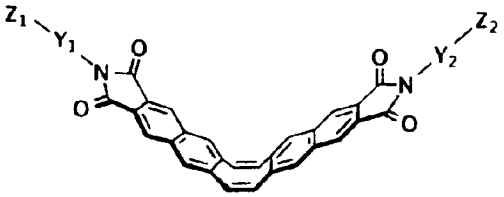
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）又は式（２）で表され、
【化１】



(1)

（式中、Y_1及びY_2は式（１）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。）

【化２】

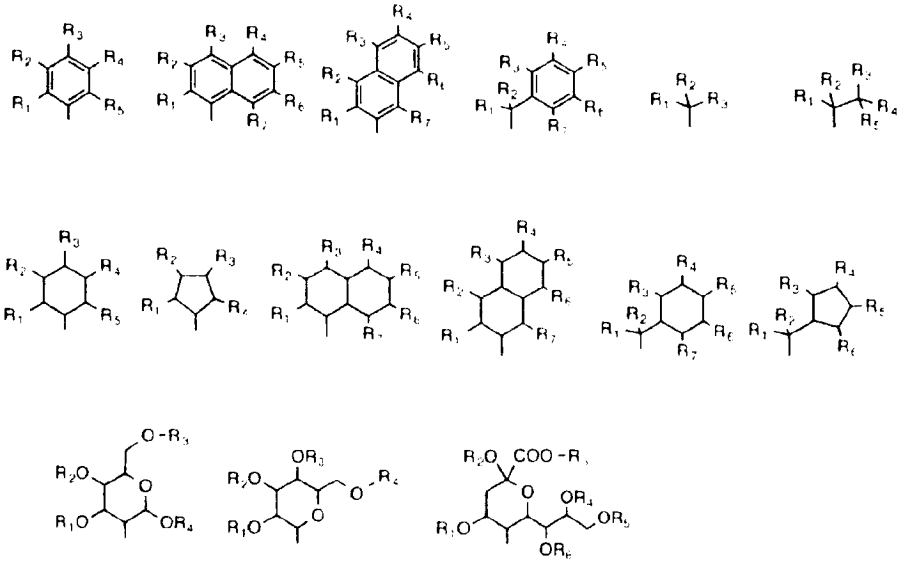


(2)

（式中、Y_1及びY_2は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。）

前記Y_1及びY_2が、以下の置換基から選択される、メカノクロミック発光材料。

【化３】

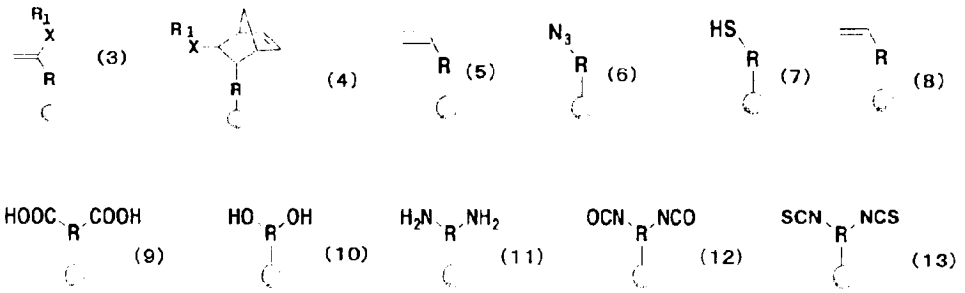


（R_1～R_7の内、任意の一つは重合基Z_1又はZ_2を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、CCl_3、又はOCH_3を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は同じであっても異なっていてもよい。）

【請求項２】

前記重合基Z_1及びZ_2が、以下の置換基から選択される請求項１に記載のメカノクロミック発光材料。

【化４】



（上記式（３）及び（４）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式（３）及び（４）中のR_1は、請求項１のR_1と同様である。また、式（３）～（１３）中のＲは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。●はY_1又はY_2を表す。）

【請求項３】

請求項１又は２に記載のメカノクロミック発光材料がポリマー鎖に架橋しているメカノクロミック樹脂。

【請求項４】

前記メカノクロミック樹脂がフィルム状又は繊維状である請求項３に記載のメカノクロミック樹脂。

【請求項５】

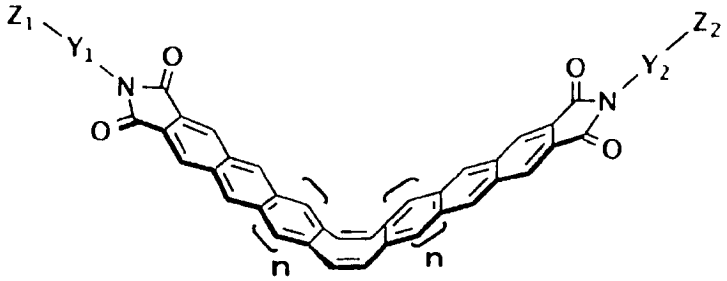
請求項３又は４に記載のメカノクロミック樹脂を含む張力センサー。

【請求項６】

下記式（１６）で表される化合物と下記式（２５）で表される化合物を反応させる工程を含む、

下記式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料の製造方法であって、

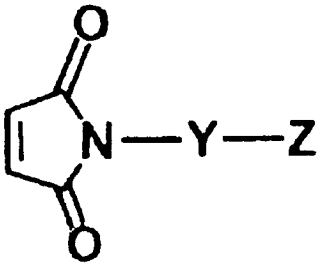
【化５】



(26)

（式中、Y_1及びY_2は式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。ｎは、０～３の整数を表す。）

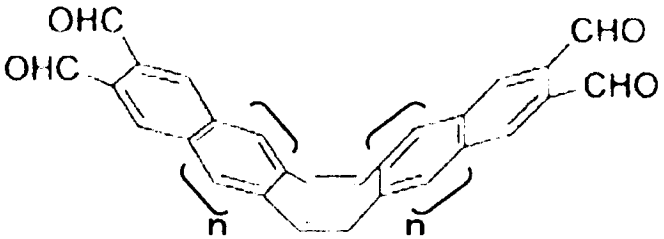
【化６】



（16）

（式中、ＹはＹ$_1$又Ｙ$_2$と同じである。Ｚは、Ｚ$_1$又はＺ$_2$と同じである。）

【化７】

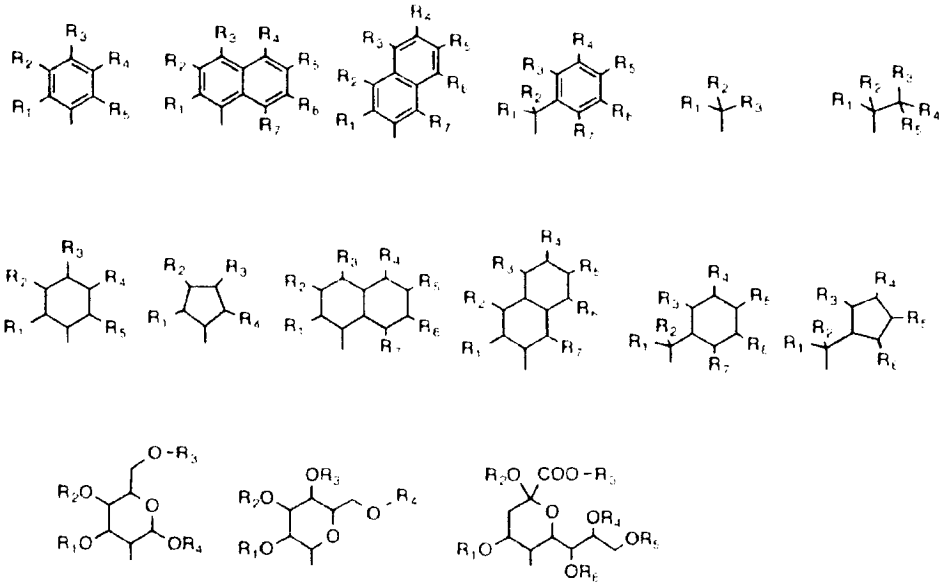


（25）

（式中、ｎは０～３の整数を表す。）

前記Ｙ$_1$及びＹ$_2$が、以下の置換基から選択される、メカノクロミック発光材料の製造方法。

【化８】

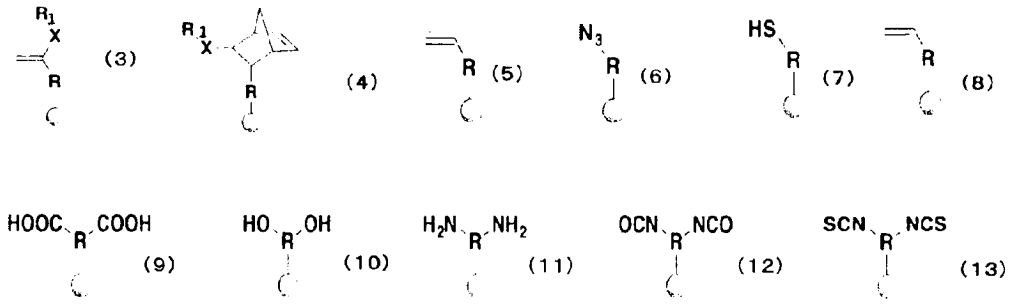


（Ｒ$_1$～Ｒ$_7$の内、任意の一つは重合基Ｚ$_1$又はＺ$_2$を表す。重合基Ｚ$_1$又はＺ$_2$以外のＲ$_1$～Ｒ$_7$は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＦ$_3$、ＣＣｌ$_3$、又はＯＣＨ$_3$を表す。重合基Ｚ$_1$又はＺ$_2$以外のＲ$_1$～Ｒ$_7$は同じであっても異なっていてもよい。）

【請求項７】

前記重合基Ｚ$_1$及びＺ$_2$が、以下の置換基から選択される請求項６に記載のメカノクロミック発光材料の製造方法。

【化９】



（上記式（３）及び（４）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式（３）及び（４）中のR_1は、請求項６のR_1と同様である。また、式（３）～（１３）中のＲは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。●はY_1又はY_2を表す。）

【請求項８】

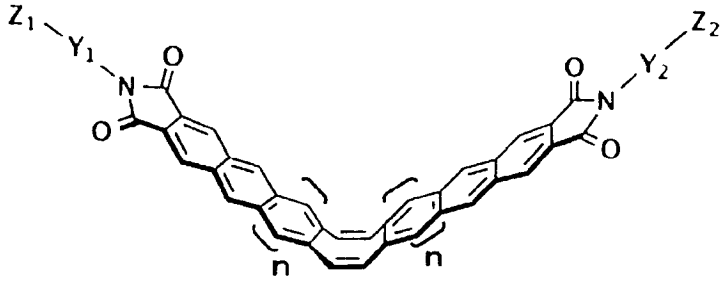
前記ｎが、０又は１である請求項６又は７に記載のメカノクロミック発光材料の製造方法。

【請求項９】

有機溶媒中で、下記式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料、重合性モノマー、及び触媒あるいは開始剤を混合する工程、

を含むメカノクロミック樹脂の製造方法であって、

【化１０】



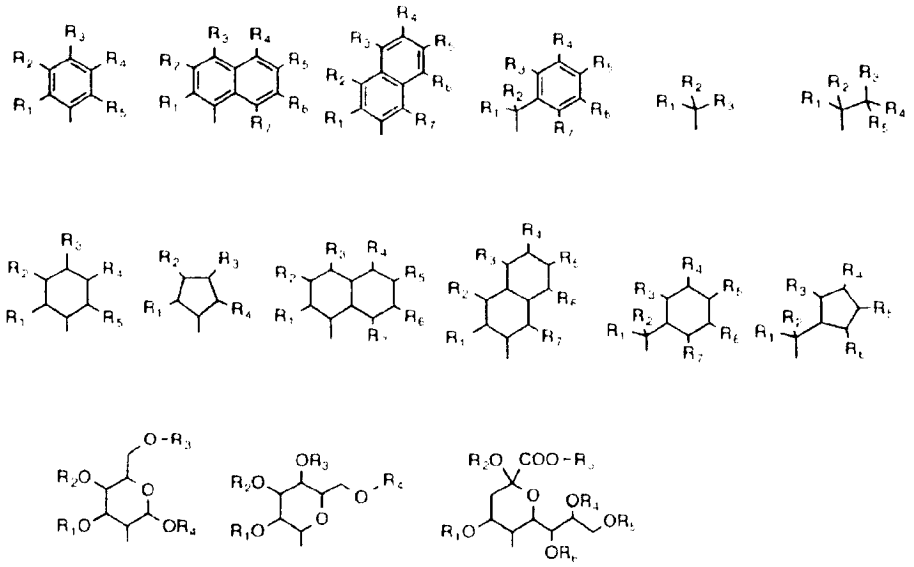
(26)

（式中、Y_1及びY_2は式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。ｎは、０～３の整数を表す。）

前記Y_1及びY_2が、以下の置換基から選択される、

メカノクロミック樹脂の製造方法。

【化１１】

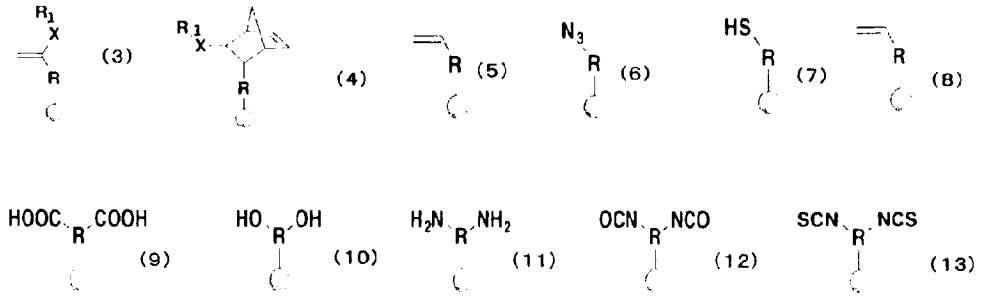


（R_1～R_7の内、任意の一つは重合基Z_1又はZ_2を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、CCl_3、又はOCH_3を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は同じであっても異なっていてもよい。）

【請求項１０】

前記重合基Z_1及びZ_2が、以下の置換基から選択される請求項９に記載のメカノクロミック樹脂の製造方法。

【化１２】



（上記式（３）及び（４）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式（３）及び（４）中のR_1は、請求項９のR_1と同様である。また、式（３）～（１３）中のＲは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。●はY_1又はY_2を表す。）

【請求項１１】

上記ｎが、０又は１である請求項９又は１０に記載のメカノクロミック樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、メカノクロミック発光材料、及び該メカノクロミック発光材料を架橋したメ

カノクロミック樹脂、メカノクロミック発光材料の製造方法及びメカノクロミック樹脂の製造方法に関し、特に、延伸・収縮により発光色が迅速に変化するメカノクロミック樹脂及びその製造方法、並びに、メカノクロミック樹脂を合成するためのメカノクロミック発光材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

機能性材料は、その特性に応じて様々な用途が開発されており、その一例として、材料が受ける圧縮、延伸、曲げ等の力学的ストレスを可視化する試みがなされている。

【０００３】

力学的ストレスを可視化する方法として、エキシマーの分散による可視化（非特許文献１参照）、色素分子の結合開裂による可視化（非特許文献２参照）、化学発光によるエネルギー移動による可視化（非特許文献３参照）、小分子の放出による可視化（非特許文献４参照）等が知られている。

【０００４】

また、ジアリールビベンゾフラノン構造がウレタン結合またはエステル結合をしているウレタン構造またはエステル構造を繰り返し単位とするポリマーからなるメカノクロミック材料が知られている（特許文献１参照）。

【０００５】

ところで、合成π共役分子は、古くから染料や顔料、芳香族系ポリマー、光記録材料の組成物として使われ、近年は有機ＥＬ光線力学療法用剤、蛍光プローブなどのかたちで実用的に普及している。一般的に、合成π共役分子は剛直な芳香環や多重結合（おもにsp^2炭素）から構成されるため、必然的に剛直な構造をもつものが圧倒的に多い。

【０００６】

剛直な構造は、狙った形の分子骨格を合成することができ、また、構造変化が小さいため無輻射失活過程が遅く高い発光効率を示す等、物性面でも多くの強みを持つ。一方で、基本となる分子骨格が剛直であるということは無機材料に似て、構造の柔軟性に由来する物性の変換は難しく、静的な物性の発現に留まっていると考えることもできる。そのため、本発明者らは、図１（１）に示すように、柔軟な共役八員環（シクロオクタテトラエン）の対面に二つの剛直な「翼」として発光性アントラセンイミドを縮環させた化合物を作成している。この化合物は、図１（２）に示すように、八員環の動きに連動してＶ字型とΛ字型の反転挙動を示し、立体構造の動きに伴う電子構造の変化により、Ｖ字型の時には青色に、平面状の時には緑色に発光する（非特許文献５、６参照）。

【０００７】

上記化合物を利用することで、材料が受ける力学的刺激（力学的ストレス）の度合いを、発光色変化により視覚的に示すことで、力学的刺激の程度や損傷位置を可視化することができる。上記化合物を利用した可視化技術として、例えば、本発明者らは、接着剤に上記化合物を分散させることで、接着剤の硬化過程を可視化することができ、更に、硬化が不充分な箇所を非接触で判別できることを見出している（非特許文献７参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特開２０１４－５８６０６号公報

【非特許文献】

【０００９】

【非特許文献１】Christoph Weder et al.,"Deformation-Induced Color Changes in Melt-Processed Photoluminescent Polymer Blends", Chem Mater, 2003, 15, p4717-4724

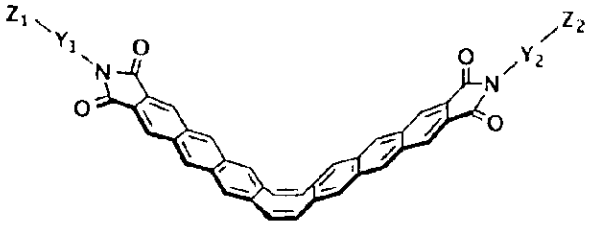
【非特許文献２】N. R. Sottos et al.,"Force-induced activation of covalent bonds in mechano

responsive polymeric materials", Nature, 2009, Vol. 459, p68−72
【非特許文献3】R. P. Sijbesma et al., "Mechanically induced chemiluminescence from polymers incorporating a 1, 2−dioxetane unit in the main chain", Nature Chem, 2012, Vol. 4, p559−562
【非特許文献4】Stephen L. Craig et al., "Mechanochemical Activation of Covalent Bonds in Polymers with Full and Repeatable Macroscopic Shape Recovery", ACS Macro Lett , 2014, 3, p216−219
【非特許文献5】S. Saito et al., "A π−Conjugated System with Flexibility and Rigidity That Shows Environment−Dependent RGB Luminescence", Journal of the American Chemical Society, 2013, 135, p8842−8845
【非特許文献6】S. Saito et al., "Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Aceneimide Wings for Multiluminescent Flapping π Systems", Chemistry − A European Journal, 2014, 20, p2193−2200
【非特許文献7】齊藤尚平、山口茂弘、「π共役骨格を動かして機能を発現する」、化学、Vol. 69、No. 5（2014）、p32−37
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【0010】
しかしながら、非特許文献１～３に記載されている可視化方法は、何れも非可逆であり、繰り返し使用できないという問題がある。また、非特許文献４に記載されている２つの可視化方法のうち、１つは可逆的な着色変化は２回目以降に力学的ストレスをかけた時にしか起こらず、作製した機能性材料をそのまま使用できないという問題がある。もう１つは、小分子を放出する際に熱をかける必要があり、更に、引っ張り前後の蛍光の明るさの差がわずか数％しかないという問題がある。したがって、非特許文献１～４に記載されている可視化方法では、力学的ストレスを可逆的かつ迅速に可視化することができないという問題がある。
【0011】
一方、特許文献１に記載されている方法は、力学的ストレスを可逆的に可視化することができる。しかしながら、特許文献１に記載されているメカノクロミック発光材料は、力学的刺激によるジアリールビベンゾフラノン構造の炭素—炭素結合の切断で発生するラジカル種により可視化している。そのため、力学的刺激から解放後、ラジカル種が再結合して元の色に戻るまで約２時間程度かかり、材料にかかるストレスをリアルタイムで確認できないという問題がある。
【0012】
また、非特許文献７に記載されている化合物は、接着剤の硬化過程を可視化することはできるが、例えば、材料が受けるストレスの程度の変化をリアルタイムに可視化することができないという問題がある。
【0013】
本発明は上記問題点を解決するためになされた発明で、鋭意研究を行ったところ、（ｉ）下記式（１）又は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料をポリマー鎖に架橋したメカノクロミック樹脂は、延伸・収縮により発光色が迅速かつ可逆的に変化するので、

材料にかかるストレスをリアルタイムで可視化できること、（ｉｉ）非特許文献５～７に記載されているアントラセンイミド二量体又はナフタレンイミド二量体に単に重合基を導入してもメカノクロミック樹脂の合成は困難であるが、アントラセンイミド二量体又はナフタレンイミド二量体と重合基の間に凝集を阻害する置換基を導入することで、メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂を合成できること、を新たに見出した。

【００１４】

【化１】

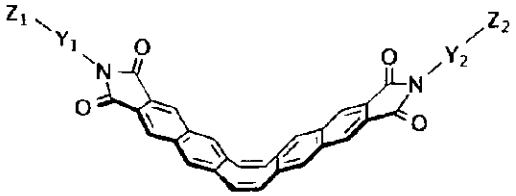


(1)

（式中、Y_1及びY_2は式（１）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。）

【００１５】

【化２】



(2)

（式中、Y_1及びY_2は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。）

【００１６】

すなわち、本発明の目的は、メカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂、メカノクロミック発光材料の製造方法及びメカノクロミック樹脂の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

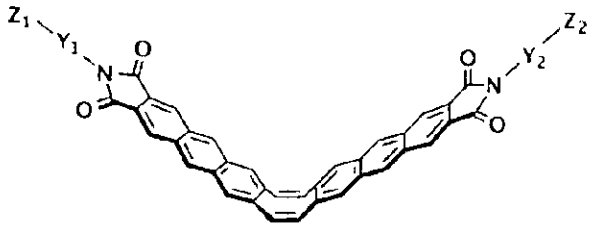
【００１７】

本発明は、以下に示す、メカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂、メカノクロミック発光材料の製造方法及びメカノクロミック樹脂の製造方法である。

【００１８】

（１）下記式（１）又は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料。

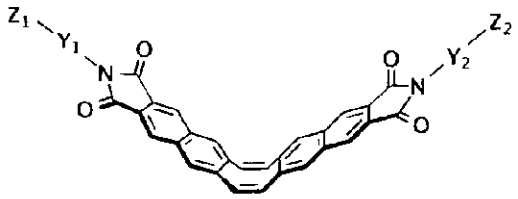
【化３】



(1)

（式中、Y_1及びY_2は式（１）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。）

【化４】

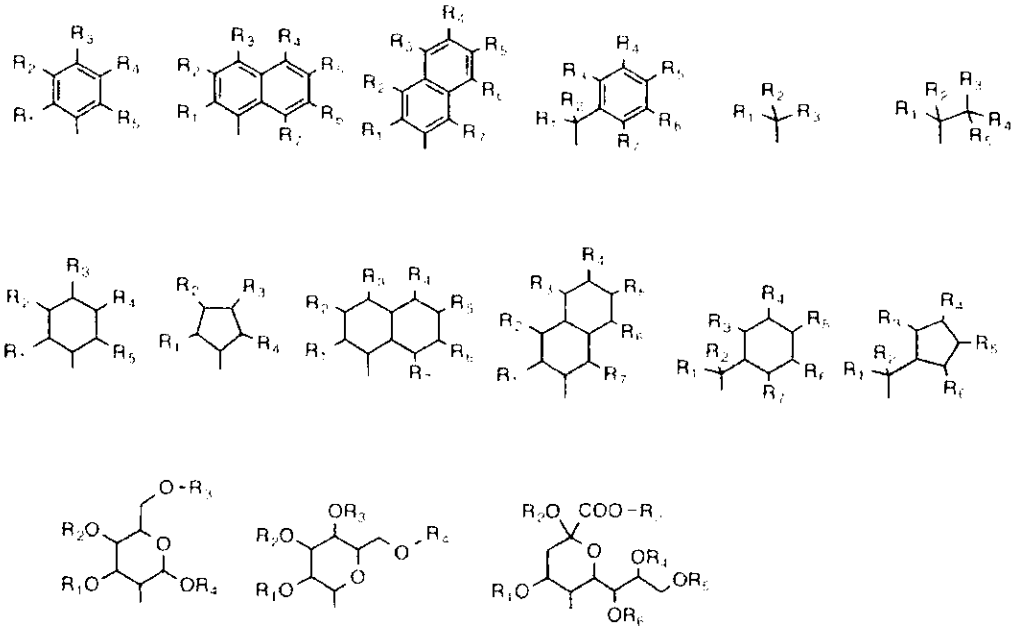


(2)

（式中、Y_1及びY_2は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。）

（２）前記Y_1及びY_2が、以下の置換基から選択される上記（１）に記載のメカノクロミック発光材料。

【化５】

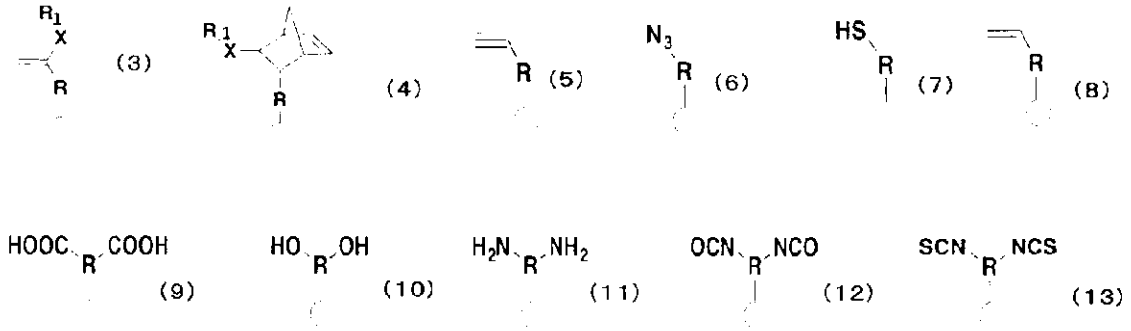


（R_1～R_7の内、任意の一つは重合基Z_1又はZ_2を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、CCl_3、又はOCH_3を表す。重合基

Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は同じであっても異なっていてもよい。）

（３）前記重合基Z_1及びZ_2が、以下の置換基から選択される上記（１）又は（２）に記載のメカノクロミック発光材料。

【化６】



（上記式（３）及び（４）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式（３）及び（４）中のR_1は、上記（２）のR_1と同様である。また、式（３）～（１３）中のＲは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。●はY_1又はY_2を表す。）

（４）上記（１）～（３）の何れか一に記載のメカノクロミック発光材料がポリマー鎖に架橋しているメカノクロミック樹脂。

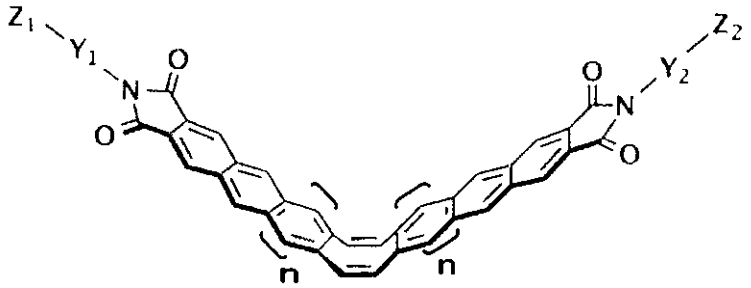
（５）前記メカノクロミック樹脂がフィルム状又は繊維状である上記（４）に記載のメカノクロミック樹脂。

（６）上記（４）又は（５）に記載のメカノクロミック樹脂を含む張力センサー。

（７）下記式（１６）で表される化合物と下記式（２５）で表される化合物を反応させる工程を含む、

下記式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料の製造方法。

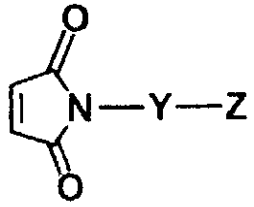
【化７】



(26)

（式中、Y_1及びY_2は式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。ｎは、０～３の整数を表す。）

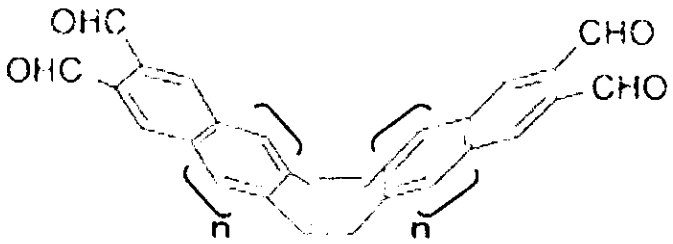
【化８】



(16)

（式中、ＹはＹ$_1$又Ｙ$_2$と同じである。Ｚは、Ｚ$_1$又はＺ$_2$と同じである。）

【化９】

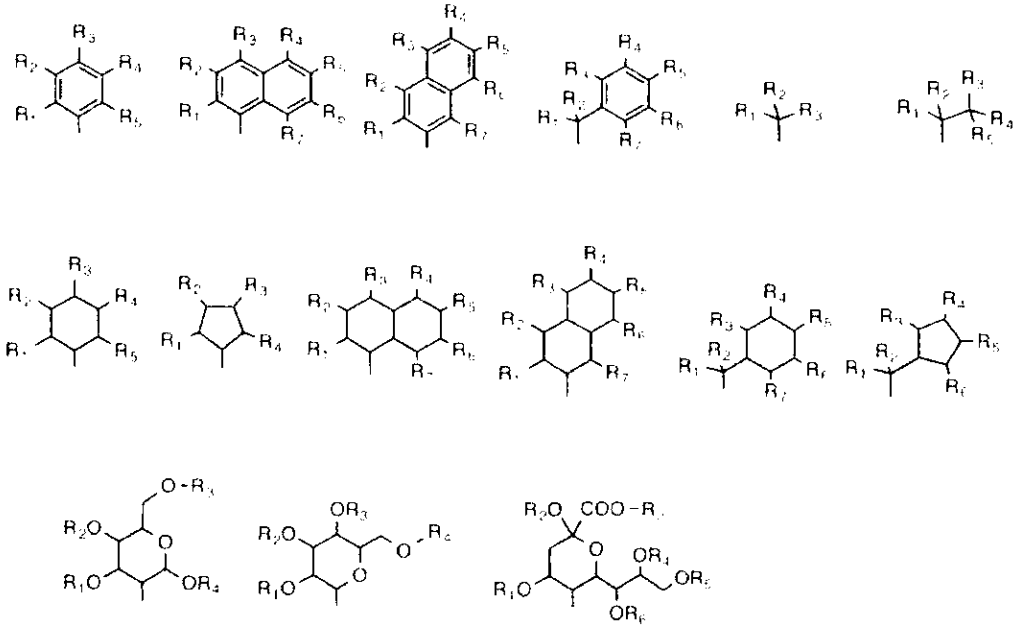


(25)

（式中、ｎは０～３の整数を表す。）

（８）前記Ｙ$_1$及びＹ$_2$が、以下の置換基から選択される上記（７）に記載のメカノクロミック発光材料の製造方法。

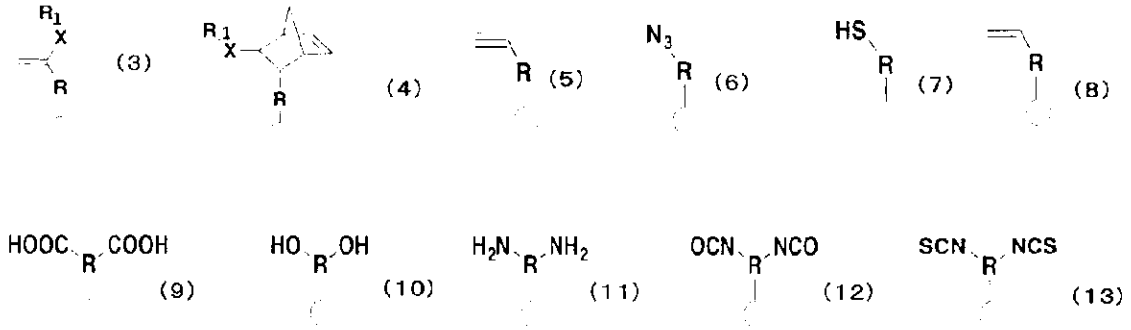
【化１０】



（Ｒ$_1$～Ｒ$_7$の内、任意の一つは重合基Ｚ$_1$又はＺ$_2$を表す。重合基Ｚ$_1$又はＺ$_2$以外のＲ$_1$～Ｒ$_7$は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、ＣＦ$_3$、ＣＣｌ$_3$、又はＯＣＨ$_3$を表す。重合基Ｚ$_1$又はＺ$_2$以外のＲ$_1$～Ｒ$_7$は同じであっても異なっていてもよい。）

（９）前記重合基Ｚ$_1$及びＺ$_2$が、以下の置換基から選択される上記（７）又は（８）に記載のメカノクロミック発光材料の製造方法。

【化１１】



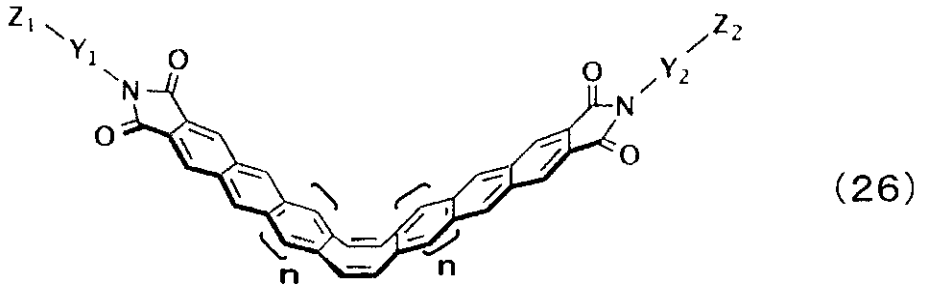
（上記式（３）及び（４）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式（３）及び（４）中のR_1は、上記（８）のR_1と同様である。また、式（３）～（１３）中のＲは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。●はY_1又はY_2を表す。）

（１０）前記ｎが、０又は１である上記（７）～（９）の何れか一に記載のメカノクロミック発光材料の製造方法。

（１１）有機溶媒中で、下記式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料、重合性モノマー、及び触媒あるいは開始剤を混合する工程、

を含むメカノクロミック樹脂の製造方法。

【化１２】

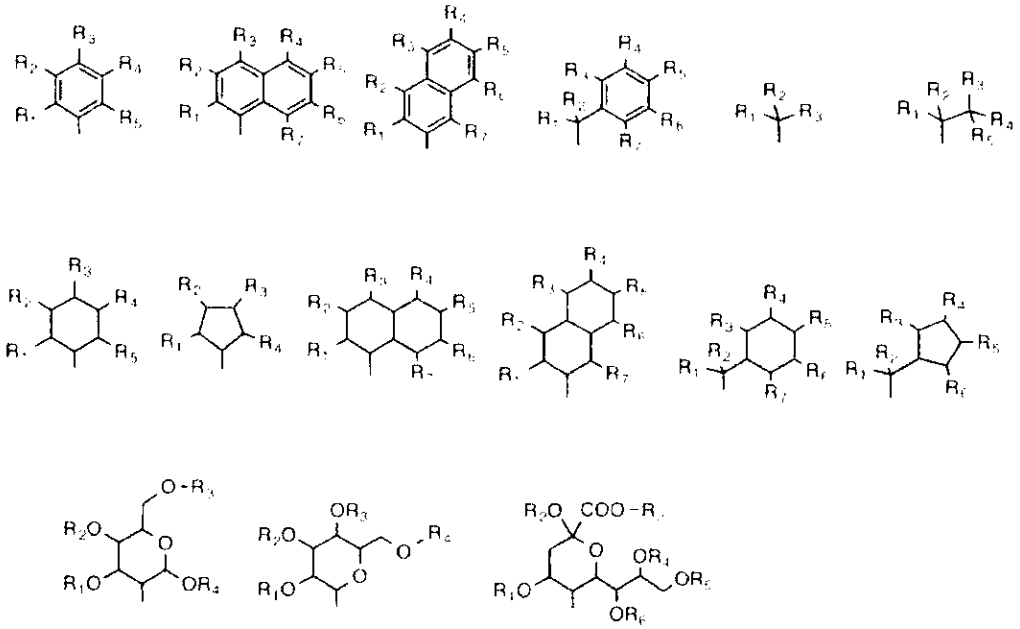


(26)

（式中、Y_1及びY_2は式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。Z_1及びZ_2は重合基を表し、同じであっても異なってもよい。ｎは、０～３の整数を表す。）

（１２）前記Y_1及びY_2が、以下の置換基から選択される上記（１１）に記載のメカノクロミック樹脂の製造方法。

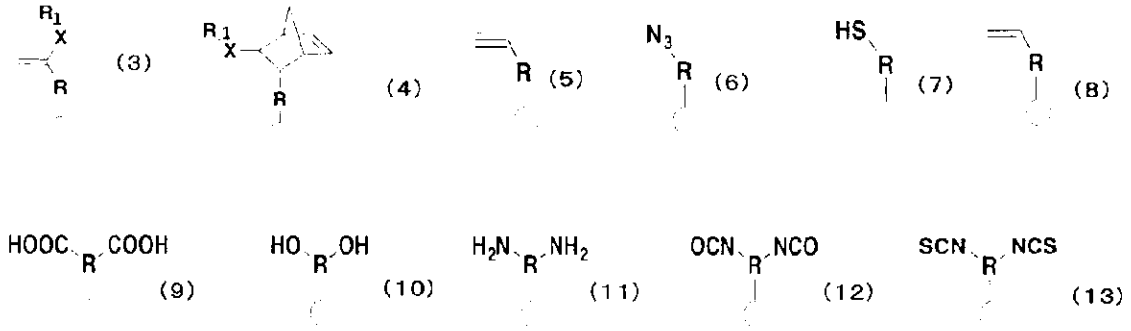
【化１３】



（R_1～R_7の内、任意の一つは重合基Z_1又はZ_2を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、CCl_3、又はOCH_3を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は同じであっても異なっていてもよい。）

（１３）前記重合基Z_1及びZ_2が、以下の置換基から選択される上記（１１）又は（１２）に記載のメカノクロミック樹脂の製造方法。

【化１４】



（上記式（３）及び（４）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。上記式（３）及び（４）中のR_1は、上記（１２）のR_1と同様である。また、式（３）～（１３）中のＲは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。●はY_1又はY_2を表す。）

（１４）上記ｎが、０又は１である上記（１１）～（１３）の何れか一に記載のメカノクロミック樹脂の製造方法。

【発明の効果】

【００１９】

本発明のメカノクロミック樹脂は、非特許文献１～７、及び特許文献１に記載されているメカノクロミック材料とは異なり、延伸・収縮により発光色が迅速かつ可逆的に変化するので材料にかかるストレスをリアルタイムで可視化することができる。

また、本発明のメカノクロミック発光材料は、アントラセンイミド二量体、ナフタレン

イミド二量体等の原料と重合基の間に凝集を阻害する置換基を導入しているので、メカノクロミック樹脂の重合過程で、メカノクロミック発光材料が凝集することがない。

【図面の簡単な説明】

【００２０】

【図１】図１（１）及び（２）は、非特許文献５に記載されている、柔軟な共役八員環（シクロオクタテトラエン）の対面に二つの剛直な「翼」として発光性アントラセンイミドを縮環させた化合物を示している。

【図２】図２は、図面代用写真で、図２（１）は実施例１で合成した化合物Ａ１をクロロホルムに溶解した写真で、図２（２）は、比較例１で合成した化合物Ａ２をクロロホルムに懸濁した写真である。

【図３】図３は、実施例４で得られたフィルム（２０ｍｍ×１０ｍｍ）の応力－歪み（Ｓ－Ｓ）曲線を、引っ張り試験器（ＤＰＵ、ＩＭＡＤＡ）を用いて測定した結果を示している。

【図４】図４（１）は、図面代用写真で、実施例４で合成したフィルムの乾燥固体の写真、図４（２）は、図面代用写真で、実施例４で合成したフィルムのクロロホルムにより膨潤したゲル状固体の写真、図４（３）は夫々の発光スペクトルを示す図である。

【図５】図５は、実施例４で合成したフィルムの延伸前後の蛍光スペクトルを示す。

【図６】図６は、実施例５及び比較例２のフィルム（１６ｍｍ×１０ｍｍ）のＳ－Ｓ曲線を示す。

【図７】図７は、実施例５で合成したフィルムのクロロホルムにより膨潤したゲル状固体の発光スペクトルを示している。

【図８】図８は、実施例５で合成したフィルムを引っ張り試験器にセットし、３６５ｎｍの励起光を照射し、その蛍光発光変化をプローブ型蛍光分光光度計（オーシャンフォトニクス製ＵＳＢ４０００）により測定した時の、各伸びにおける蛍光スペクトルを示す。

【図９】図９は、実施例５で合成したフィルムの延伸・収縮を繰り返した時のフィルム応力と蛍光波長４４０ｎｍ（青色）、５３２ｎｍ（緑色）の強度変化を時系列でプロットした図である。

【図１０】図１０は、図面代用写真で、実施例５で得られた樹脂で作製した繊維を紫外線ランプ（波長３６５ｎｍ）で励起した際の蛍光写真である。

【発明を実施するための形態】

【００２１】

以下に、本発明のメカノクロミック発光材料、該メカノクロミック発光材料を架橋したメカノクロミック樹脂についてさらに具体的に説明する。

【００２２】

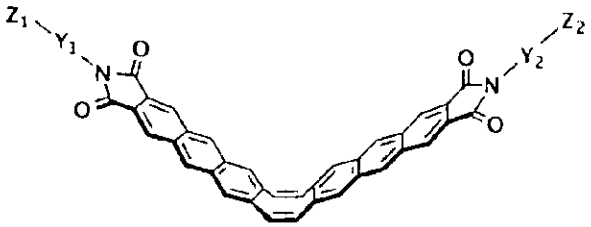
先ず、本発明において、「メカノクロミック発光材料」とは、力学的なストレスにより発光する波長が変化し、発光色が変化する材料を意味する。また、「メカノクロミック樹脂」とは、メカノクロミック発光材料がポリマー鎖に架橋している樹脂で、樹脂を伸縮することで、発光色が変化する樹脂を意味する。

【００２３】

本発明のメカノクロミック樹脂は、下記式（１）又は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料を、ポリマー鎖に架橋することで合成することができる。

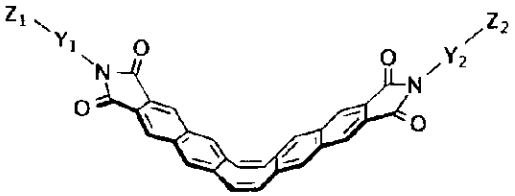
【００２４】

【化１５】



(1)

【００２５】
【化１６】

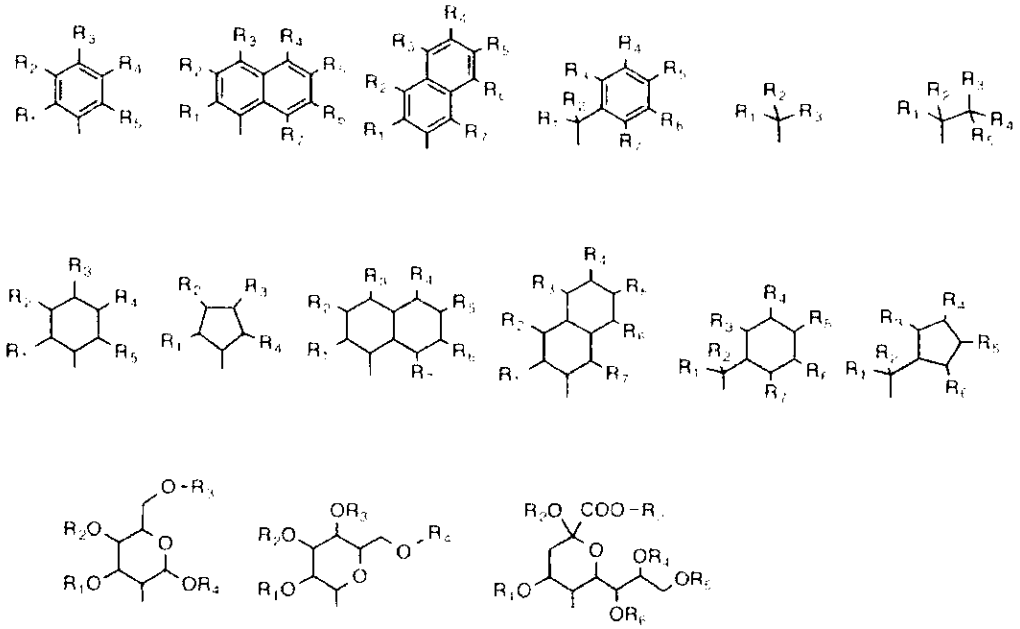


(2)

【００２６】
上記式（１）又は式（２）中のY_1及びY_2は、式（１）又は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基を表し、同じであっても異なってもよい。式（１）又は式（２）のY_1及びY_2、並びにZ_1及びZ_2が結合していないアントラセンイミド二量体又はナフタレンイミド二量体は、非特許文献５、６に記載されているように、凝集するとそれぞれ赤色又は緑色に発光する。しかしながら、その凝集能のため、ポリマー鎖に架橋反応するための溶媒中でも凝集してしまい、メカノクロミック樹脂が得られにくい。Y_1及びY_2に示す凝集を阻害する置換基を介して重合基Z_1及びZ_2を導入することで、ポリマー鎖への架橋反応がし易くなる。

【００２７】
上記のとおり、Y_1及びY_2は、架橋反応するための溶媒中で式（１）又は式（２）で表されるメカノクロミック発光材料が凝集することを阻害することができ、且つポリマー鎖と架橋するための重合基を導入できる置換基であれば特に制限は無い。例えば、以下の置換基を挙げることができる。

【化１７】



【００２８】

上記に例示される置換基のR_1～R_7の内、任意の一つは後述する重合基Z_1又はZ_2を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、CCl_3、又はOCH_3を表す。重合基Z_1又はZ_2以外のR_1～R_7は同じであっても異なっていてもよい。

【００２９】

炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基の具体例としては、例えば、メチル、エチル、ｎ－プロピル、２－プロピル、ｎ－ブチル、１－メチルプロピル、２－メチルプロピル、ｔｅｒｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、１－メチルブチル、１－エチルプロピル、ｔｅｒｔ－ペンチル、２－メチルブチル、３－メチルブチル、２，２－ジメチルプロピル、ｎ－ヘキシル、１－メチルペンチル、１－エチルブチル、２－メチルペンチル、３－メチルペンチル、４－メチルペンチル、２－メチルペンタン－３－イル、３，３－ジメチルブチル、２，２－ジメチルブチル、１，１－ジメチルブチル、１，２－ジメチルブチル、１，３－ジメチルブチル、２，３－ジメチルブチル、１－エチルブチル、２－エチルブチル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、ノナデシル、イコシル、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル又はシクロヘキシル等が挙げられる。前記したアルキル基の中では、炭素数１～１６のアルキル基が好ましい。

【００３０】

炭素数６～２０のアリール基の具体例としては、フェニル、インデニル、ペンタレニル、ナフチル、アズレニル、フルオレニル、フェナントレニル、アントラセニル、アセナフチレニル、ビフェニレニル、ナフタセニル又はピレニル等が挙げられる。

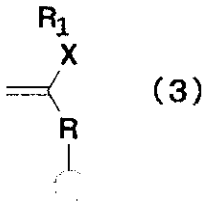
【００３１】

重合基Z_1及びZ_2は、上記の凝集を阻害する置換基Y_1又はY_2と結合し、ポリマー鎖と架橋できるものであれば特に制限は無く、ラジカル重合モノマー、メタセシス開環重合モノマー、クリック反応モノマー、二官能性モノマー等を挙げることができる。

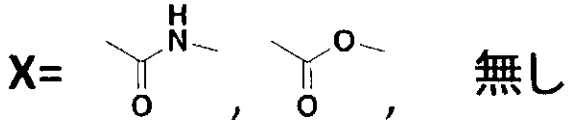
【００３２】

ラジカル重合モノマーとしては、以下の式（３）で表す重合基を挙げることができる。

【化１８】



(3)



【００３３】

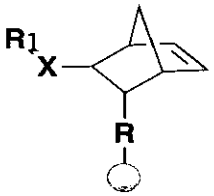
上記式（３）中、Ｘはアミド又はエステルを表すが、含まれなくてもよい。また、Ｒは炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基を表すが、Ｒは含まれなくてもよい。R_1は、Ｈ、炭素数１～２０の直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、炭素数６～２０のアリール基、Ｆ、Ｃｌ、Ｂｒ、Ｉ、CF_3、CCl_3、又はOCH_3を表す。なお、式（３）中の●は、Y_1又はY_2を表し、下記式（４）～（１３）も同様である。上記式（３）で表されるラジカル重合モノマーとしては、メチル（メタ）アクリルアミド、エチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、２－プロピル（メタ）アクリルアミド、ｎ－ブチル（メタ）アクリルアミド、１－メチルプロピル（メタ）アクリルアミド、２－メチルプロピル（メタ）アクリルアミド、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド、ｎ－ペンチル（メタ）アクリルアミド、１－メチルブチル（メタ）アクリルアミド、１－エチルプロピル（メタ）アクリルアミド、ｔｅｒｔ－ペンチル（メタ）アクリルアミド、２－メチルブチル（メタ）アクリルアミド、３－メチルブチル（メタ）アクリルアミド、２，２－ジメチルプロピル（メタ）アクリルアミド、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリルアミド等のアルキル（メタ）アクリルアミド類；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、２－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、１－メチルプロピル（メタ）アクリレート、２－メチルプロピル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、１－メチルブチル（メタ）アクリレート、１－エチルプロピル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ペンチル（メタ）アクリレート、２－メチルブチル（メタ）アクリレート、３－メチルブチル（メタ）アクリレート、２，２－ジメチルプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、１－メチルペンチル（メタ）アクリレート、１－エチルブチル（メタ）アクリレート、２－メチルペンチル（メタ）アクリレート、３－メチルペンチル（メタ）アクリレート、４－メチルペンチル（メタ）アクリレート、２－メチルペンタン－３－イル（メタ）アクリレート、３，３－ジメチルブチル（メタ）アクリレート、２，２－ジメチルブチル（メタ）アクリレート、１，１－ジメチルブチル（メタ）アクリレート、１，２－ジメチルブチル（メタ）アクリレート、１，３－ジメチルブチル（メタ）アクリレート、２，３－ジメチルブチル（メタ）アクリレート、１－エチルブチル（メタ）アクリレート、２－エチルブチル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類；プロピルレン、２-メチル－１－プロピレン、１－ブテン、２－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ブテン、３，３－ジメチル－１－ブテン、３－メチル－２－エチル－１－ブテン、２，３－ジメチル－１－ブテン、２－ｔｅｒｔ－ブチル－３，３－ジメチル－１－ブテン、１－ペンテン、２－メチル－１－ペンテン、３－メチル－１－ペンテン、４－メチル－１－ペンテン、２－メチル－３－エチル－１－ペンテン、２，４，４－トリメチル－１－ペンテン、１－ヘキセン等のシクロペ

ンテン又はシクロヘキセン；ビニルベンゼン（スチレン）、１－ビニルインデン、５－ビニルインデン、１－ビニルペンタレン、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、２－ビニルアズレン、９－ビニル－９Ｈ－フルオレン、２－ビニル－９Ｈ－フルオレン、１－ビニルフェナントレン、２－ビニルフェナントレン、３－ビニルフェナントレン、６－ビニルフェナントレン、８－ビニルフェナントレン、１－ビニルアントラセン、２－ビニルアントラセン、９－ビニルアントラセン、１－ビニルアセナフチレン、２－ビニルビフェニレン、１－ビニルナフタセン、２－ビニルナフタセン、１－ビニルピレン、４－ビニルピレン等のビニルアリール類；等が挙げられる。

【００３４】

メタセシス開環重合モノマーとしては、以下の式（４）で表す重合基を挙げることができる。

【化１９】



（４）

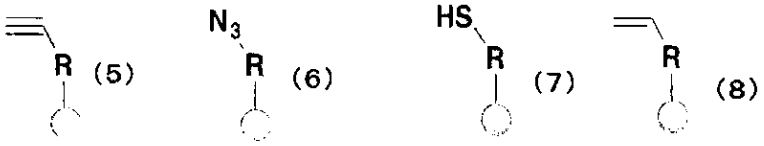
【００３５】

上記式（４）中、Ｘ、R_1及びＲは式（３）と同じである。上記式（４）で表されるメタセシス開環重合モノマーとしては、ノルボルネン、アセチルノルボルネン、５－メチルノルボルネン、５－エチルノルボルネン、５－ブチルノルボルネン、５－フェニルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネン、５－アセチルノルボルネン、５－アセチルオキシノルボルネン、５－メトキシカルボニルノルボルネン、５－エトキシカルボニルノルボルネン、５－メチル－５－メトキシカルボニルノルボルネン等を挙げることができる。

【００３６】

クリック反応モノマーとしては、以下の式（５）～（８）で表す重合基を挙げることができる。

【化２０】



【００３７】

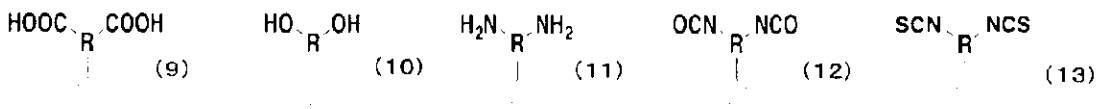
上記式（５）～（８）中、Ｒは式（３）のＲと同じである。上記式（５）で表されるモノマーとしては、メチルアセチレン、エチルアセチレン、プロピルアセチレン、ブチルアセチレン、ペンチルアセチレン、ヘキシルアセチレン、シクロプロピルアセチレン、フェニルアセチレン等が挙げられる。上記式（６）で表されるモノマーとしては、メチルアジド、エチルアジド、プロピルアジド、ブチルアジド、ペンチルアジド、ヘキシルアジド、

シクロプロピルアジド、フェニルアジド等が挙げられる。上記式（７）で表されるモノマーとしては、メチルチオール、エチルチオール、プロピルチオール、ブチルチオール、ペンチルチオール、ヘキシルチオール、シクロプロピルチオール、チオフェノール等が挙げられる。上記式（８）で表されるモノマーとしては、ビニル、エチルビニル、プロピルビニル、ブチルビニル、ペンチルビニル、ヘキシルビニル、シクロプロピルビニル、フェニルビニル等が挙げられる。なお、クリック反応の場合、アジドとアルキン、ビニルとチオールが反応する。したがって、重合基Z_1、Z_2として式（５）のモノマーを用いた場合は、後述するポリマー鎖を構成する重合性モノマーはアジドを有するモノマーを用いればよい。同様に、重合基Z_1、Z_2として式（６）のモノマーを用いた場合はアルキンを有する重合性モノマー、重合基Z_1、Z_2として式（７）のモノマーを用いた場合はビニルを有する重合性モノマー、重合基Z_1、Z_2として式（８）のモノマーを用いた場合はチオールを有する重合性モノマー、を用いればよい。

【００３８】

二官能性モノマーとしては、以下の式（９）～（１３）で表す重合基を挙げることができる。

【化２１】



【００３９】

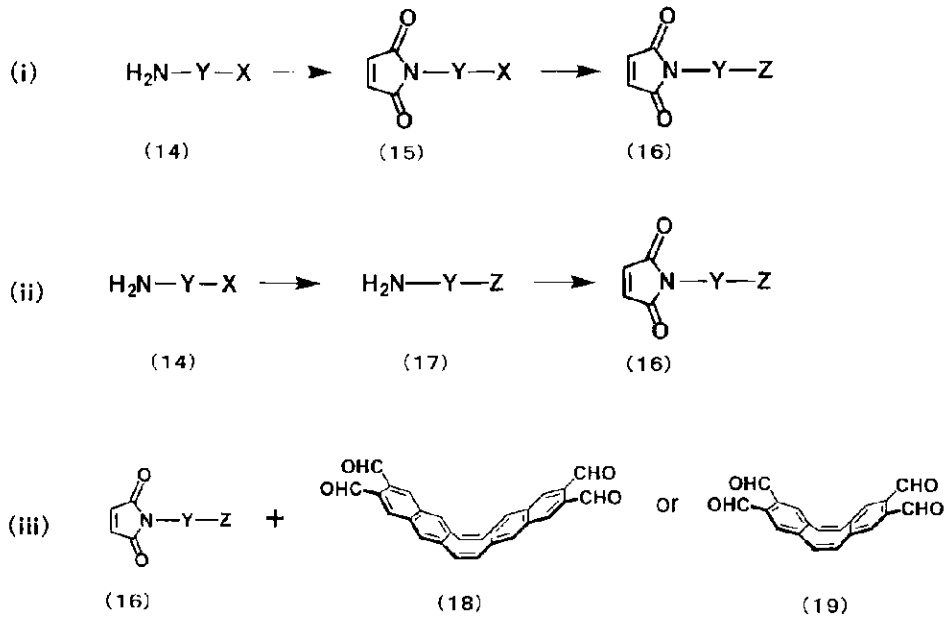
上記式（９）～（１３）中、Ｒは式（３）のＲと同じである。上記式（９）で表されるモノマーとしては、メチルジカルボン酸、エチルジカルボン酸、プロピルジカルボン酸、ブチルジカルボン酸、ペンチルジカルボン酸、ヘキシルジカルボン酸、シクロプロピルジカルボン酸、フェニルジカルボン酸等が挙げられる。上記式（１０）で表されるモノマーとしては、メチルジオール、エチルジオール、プロピルジオール、ブチルジオール、ペンチルジオール、ヘキシルジオール、シクロプロピルジオール、フェニルジオール等が挙げられる。上記式（１１）で表されるモノマーとしては、メチルジアミン、エチルジアミン、プロピルジアミン、ブチルジアミン、ペンチルジアミン、ヘキシルジアミン、シクロプロピルジアミン、フェニルジアミン等が挙げられる。上記式（１２）で表されるモノマーとしては、メチルジシアネート、エチルジシアネート、プロピルジシアネート、ブチルジシアネート、ペンチルジシアネート、ヘキシルジシアネート、シクロプロピルジシアネート、フェニルジシアネート等が挙げられる。式（１３）で表されるモノマーとしては、メチルジチオシアネート、エチルジチオシアネート、プロピルジチオシアネート、ブチルジチオシアネート、ペンチルジチオシアネート、ヘキシルジチオシアネート、シクロプロピルジチオシアネート、フェニルジチオシアネート等が挙げられる。クリック反応と同様、二官能性モノマーを用いた場合も、当該二官能性モノマーと反応することができる重合性モノマーを、ポリマー鎖用の重合性モノマーとして適宜選択すればよい。例えば、重合基がジカルボン酸を含む場合は、ジアミン又はジオールを含む重合性モノマーを選択すればよい。

【００４０】

上記式（１）又は式（２）に表すメカノクロミック発光材料は、例えば、以下に示す手順により合成することができる。なお、以下に示す合成方法は単なる例示に過ぎず、他の方法であってもよい。

【００４１】

【化２２】



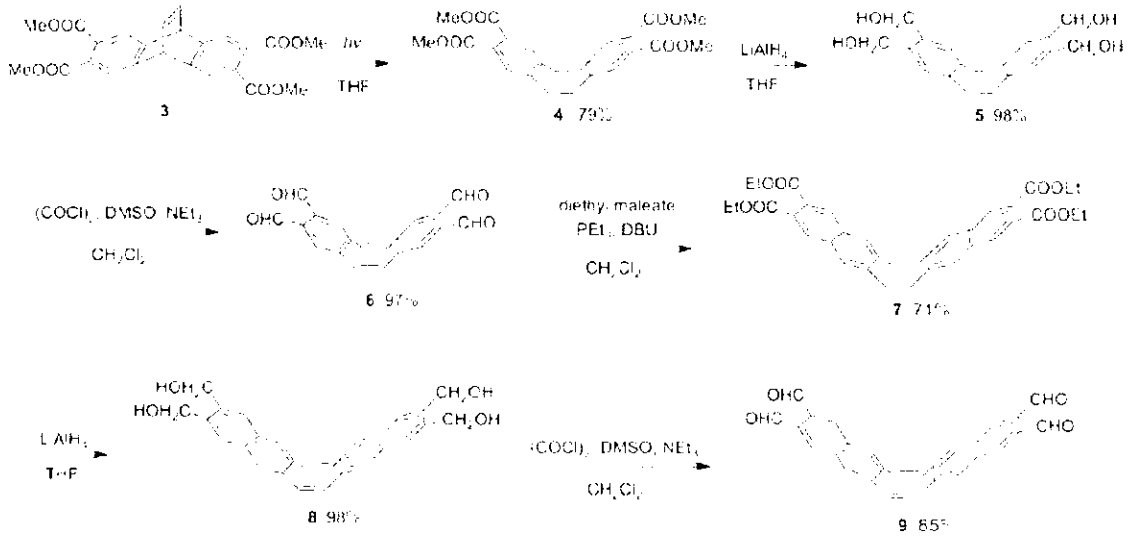
【００４２】

先ず、（ｉ）メカノクロミック発光材料の凝集を阻害する置換基Ｙ（Y_1又はY_2を纏めてＹと記載する。）に結合している重合基Ｚ（Z_1又はZ_2を纏めてＺと記載する。）の部分がＸ（Ｉ、Ｂｒ、Ｃｌ等のハロゲン）である式（１４）の化合物を無水マレイン酸と反応させてイミド化した式（１５）の化合物を得る。次いで、カップリング反応により、Ｘを重合基Ｚに置換した式（１６）の化合物を得る。（ｉｉ）または別法として、式（１４）の化合物を用いたカップリング反応により、まずＸを重合基Ｚに置換した式（１７）の化合物を得る。次いで、式（１７）の化合物を無水マレイン酸と反応させてイミド化した式（１６）の化合物を得てもよい。（ｉｉｉ）そして、Ｗｉｔｔｉｇオレフィン化と続くＫｎｏｅｖｅｎａｇｅｌ縮合によるアセン伸長反応により、式（１６）の化合物を、式（１８）の化合物又は式（１９）の化合物と反応させることで、本発明の式（１）又は式（２）で表されるメカノクロミック樹脂の作製に用いられるメカノクロミック発光材料を得ることができる。

【００４３】

なお、上記の式（１８）及び（１９）で表される化合物は、非特許文献５のＳｕｐｐｏｒｔｉｎｇ　ＩｎｆｏｒｍａｔｉｏｎのＳ３に記載されている以下の手順で合成することができる。

【化２３】

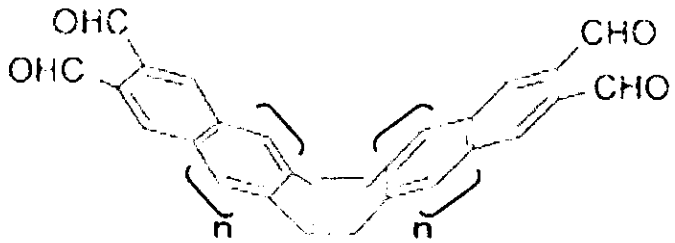


【００４４】

上記手順に示すとおり、式（１８）で表される化合物（上記９）は、６→７→８→９の手順により、式（１９）で表される化合物（上記６）にベンゼン環を追加することで合成できる。したがって、上記６→７→８→９の手順を繰り返すことでベンゼン環の数を調整することができるので、本発明のメカノクロミック発光材料の原料となる化合物は、以下の式（２５）で表すことができる。

【００４５】

【化２４】



(25)

【００４６】

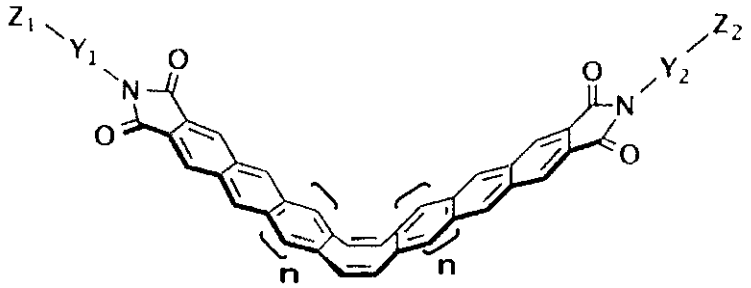
上記式中、ｎは０～３の整数を表す。

【００４７】

そして、式（２５）で表される化合物を原料に用いた場合も、ｎの数に関係なく、上記と同様に式（１６）で表される化合物と反応させることで、式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料を合成することができる。

【００４８】

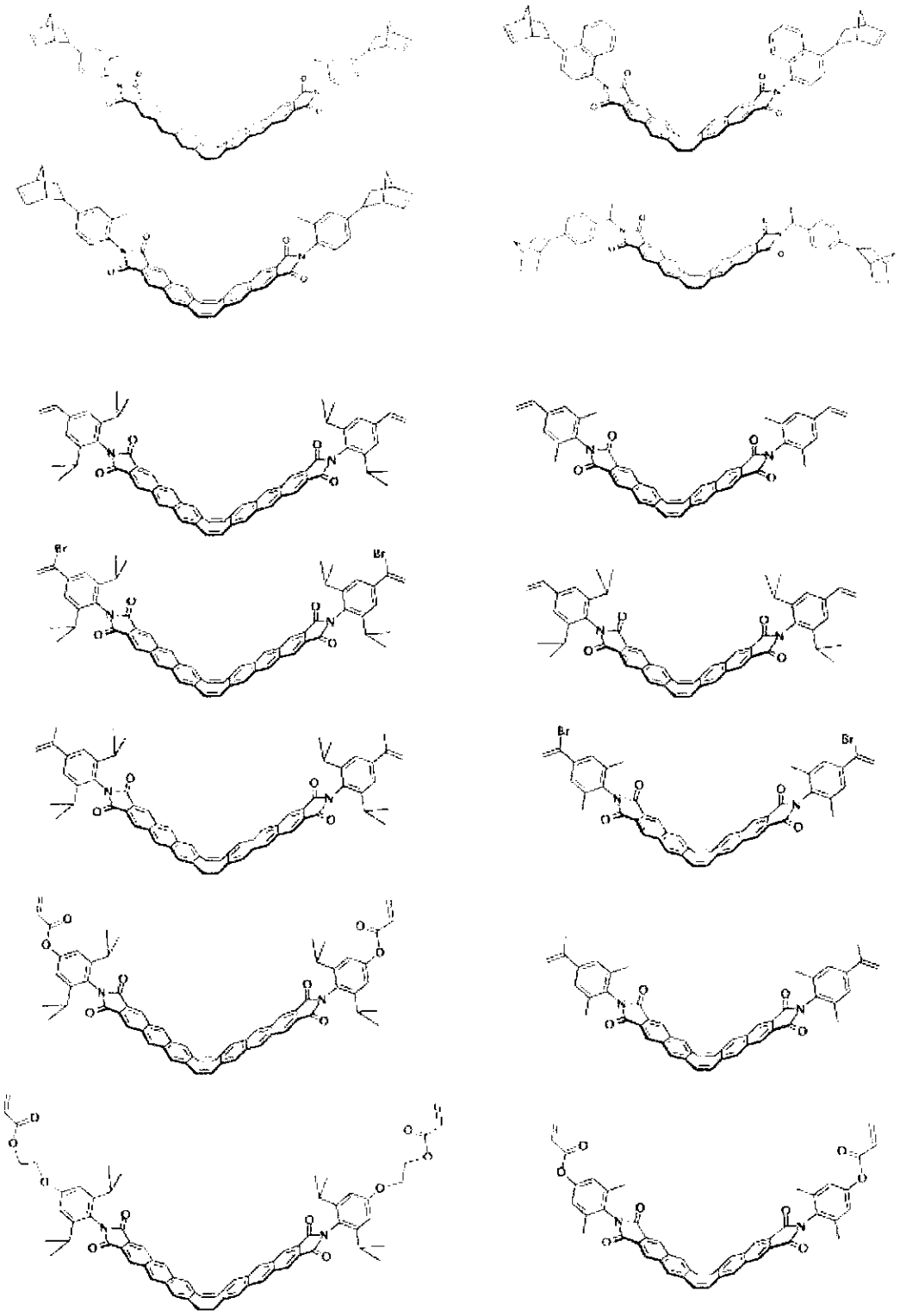
【化２５】



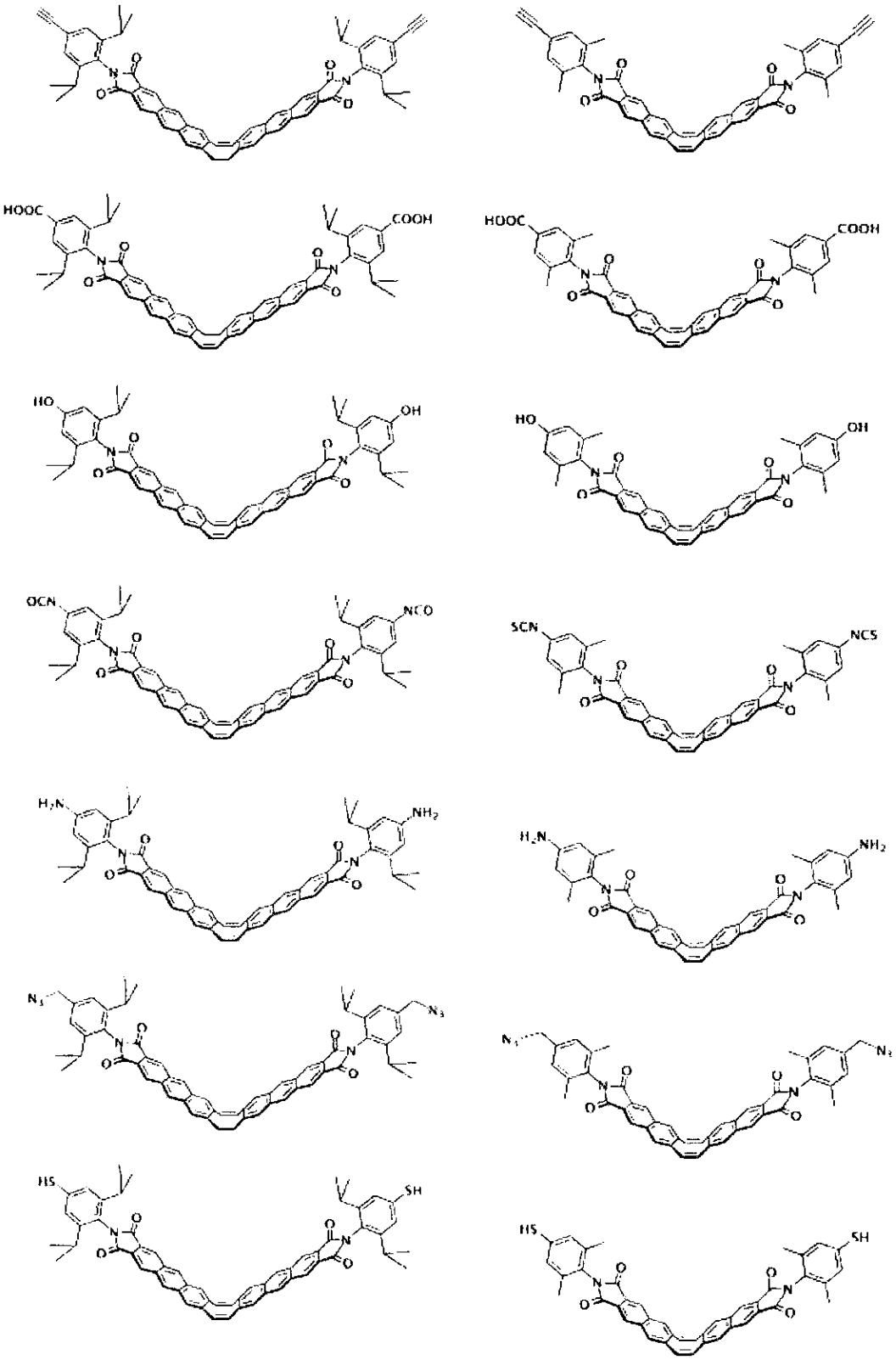
(26)

【００４９】
上記式中、ｎは０～３の整数を表す。Y_1、Y_2、Z_1、Z_2は上記と同様である。
【００５０】
以下に、式（２６）に含まれるメカノクロミック発光材料の具体例を例示するが、以下の例示はより理解を深めるためのものであって、例示したメカノクロミック発光材料に限定されるものではない。
【００５１】

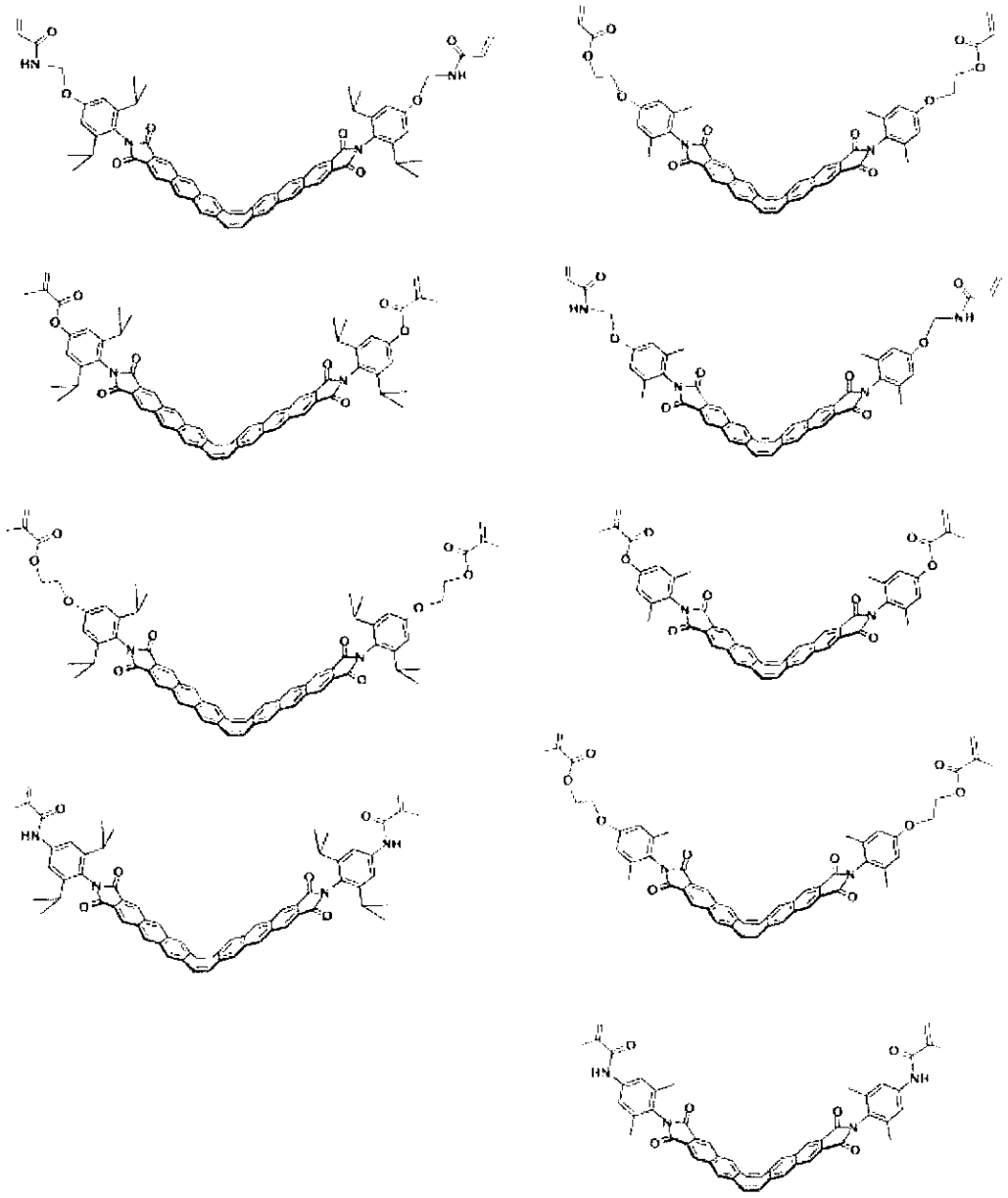
【化２６】



【化２７】



【化２８】



【００５２】
本発明のメカノクロミック樹脂は、上記の式（２６）で表されるメカノクロミック発光材料、重合性モノマー、及び触媒あるいは開始剤を有機溶媒中で混合することで合成することができる。

【００５３】
ポリマー鎖を構成する重合性モノマーは、本発明のメカノクロミック発光材料を架橋することができ、合成後のメカノクロミック樹脂が伸縮できれば特に制限は無い。例えば、重合性モノマーとしては、開環重合、ラジカル重合、縮合重合、クリック反応が出来るモノマーが挙げられる。

【００５４】
開環重合できるモノマーとしては、ノルボルネン、アセチルノルボルネン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、エチレンイミン、トリメチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、β－プロピオラクトン、γ－ブチロラクトン、ε－カプロラクトンなどが挙げられる。

【００５５】
ラジカル重合できるモノマーとしては、エチレン、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレン、α－メチルスチレン、ｏ－クロロスチレン又はビニルトルエン、ビニルアルコールと１～１８個の炭素原子を有するモノカルボン酸とのエステル、例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニル－ｎ－ブチレート、ビニルラウレート及びビニルステアレート、有利に３～６個の炭素原子を有するα，β－モノエチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸、殊にアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸と、一般に１～１２個、有利に１～８個、殊に１～４個の炭素原子を有するアルカノールとのエステル、例えば殊にメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート及び２－エチルヘキシルアクリレート、２－エチルヘキシルメタクリレート、ジメチルマレエート、ジ－ｎ－ブチルマレエート、α，β－モノエチレン性不飽和カルボン酸のニトリル、例えばアクリロニトリル、及びＣ４～Ｃ８共役ジエン、例えば１，３－ブタジエン及びイソプレン等が挙げられる。

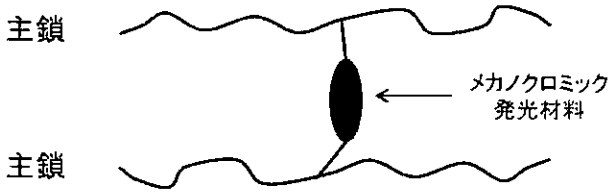
【００５６】
縮合重合できるモノマーとしては、上記式（９）～（１３）に例示する重合基を含むモノマーが挙げられる。また、クリック反応できるモノマーとしては、上記のとおり、重合基Z_1、Z_2として式（５）のモノマーを用いた場合は、アジドを有する重合性モノマーを用いればよい。同様に、重合基Z_1、Z_2として式（６）のモノマーを用いた場合はアルキンを有する重合性モノマー、重合基Z_1、Z_2として式（７）のモノマーを用いた場合はビニルを有する重合性モノマー、重合基Z_1、Z_2として式（８）のモノマーを用いた場合はチオールを有する重合性モノマー、を用いればよい。

【００５７】
合成の際には、上記モノマーを単独で用いてもよいし、２種類以上用いることでランダム共重合体としてもよい。

【００５８】
触媒あるいは開始剤は、重合性モノマー、メカノクロミック発光材料からメカノクロミック樹脂が合成できれば特に制限は無い。例えば、触媒としては、Ｇｒｕｂｂ'ｓ触媒、Ｈｏｖｅｙｄａ－Ｇｒｕｂｂ'ｓ触媒、Ｒｕ錯体、塩化タングステン、テトラメチルスズなど等が挙げられる。また、開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルペルオキシド、過酸化水素－鉄（ＩＩ）塩、過硫酸塩－亜硫酸水素ナトリウム、トリエチルボランなどが挙げられる。

【００５９】
合成したメカノクロミック樹脂は、例えば、以下の式（２０）のように表すことができる。

【化２９】



（20）

【００６０】
主鎖については、所期の樹脂特性となるように、上記重合性モノマーを適宜選択すればよい。例えば、硬いメカノクロミック樹脂（高Ｔｇ・高降伏応力・伸び小）を合成したい場合は、主鎖がポリスチレン、ポリメチルメタクリレート等となる重合性モノマーを用いればよい。また、柔らかいメカノクロミック樹脂（低Ｔｇ・低降伏応力・伸び大）を合成

したい場合は、主鎖がポリウレタン、ポリブタジエン、ポリアセチルノルボルネン、ポリジメチルシロキサン等となる重合性モノマーを用いればよい。

【００６１】

本発明のメカノクロミック樹脂は、伸長又は伸縮することで、可逆的かつ瞬時に発光色が変わる。また、負荷がかかっている間は、変化した発光色が長時間持続する。したがって、メカノクロミック樹脂をフィルム状にし、測定対象物にフィルムの端部を接着することで張力センサーとして使用することができる。また、建築物や橋脚等の構造物等の表面に薄膜状に塗布することで、構造物のどの部分に負荷がかかっているのか等についても瞬時に観察することができる。

【００６２】

また、メカノクロミック樹脂を繊維状にしてもよい。例えば、スポーツ用ウェアの生地に織り込めば、運動中にウェアのどの部分に負荷がかかっているのか観察できるので、張力センサーとして用いることができる。通常の服の生地に織り込んだ場合は、体の動きに応じて服の色を変えることができるので、ファッション用にも使用できる。また、工業用のエアフィルター、濾過フィルター等に織り込めば、フィルターに係る圧力の分布を調べることもできる。

【００６３】

以下に実施例を掲げ、本発明を具体的に説明するが、この実施例は単に本発明の説明のため、その具体的な態様の参考のために提供されているものである。これらの例示は本発明の特定の具体的な態様を説明するためのものであるが、本願で開示する発明の範囲を限定したり、あるいは制限することを表すものではない。

【実施例】

【００６４】

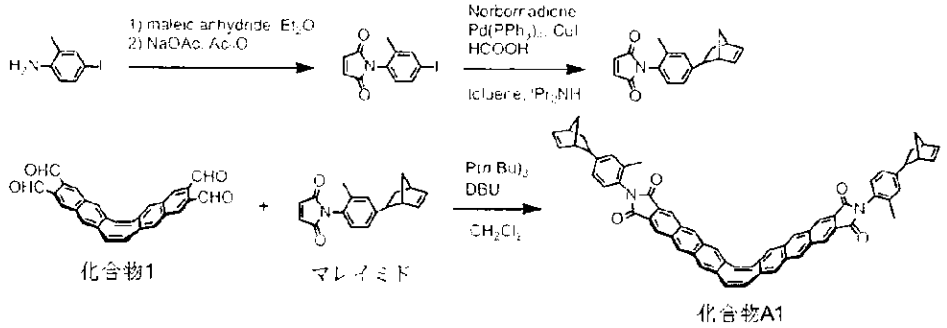
〔メカノクロミック発光材料の合成〕

＜実施例１＞

以下に記載する手順で、アントラセンイミド二量体とノルボルネンを２－メチルフェニル基で架橋したπ共役化合物（化合物Ａ１）を合成した。

【００６５】

【化３０】



【００６６】

はじめに、Ｎ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－２－メチルフェニル）マレイミドを２段階で合成した。４－ヨード－２－メチルアニリン（５．３３ｇ、２２．９ｍｍｏｌ）をジエチルエーテル（２０ｍＬ）に溶かし、無水マレイン酸（１．８７ｇ、１９．１ｍｍｏｌ）のジエチルエーテル溶液（２０ｍＬ）に窒素雰囲気下、０℃でゆっくりと滴下した。その後室温で２時間撹拌し、析出した固体を濾取し、ジエチルエーテルで洗浄した。濾取した固体と酢酸ナトリウム（３０２ｍｇ）を無水酢酸（３０ｍＬ）に溶かし、１４０℃で３時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、水を加えて塩化メチレンで

抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比１：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、白色固体としてＮ－（４－ヨード－２－メチルフェニル）マレイミド（４．２０ｇ、１３．４ｍｍｏｌ、７４％）を得た。Ｎ－（４－ヨード－２－メチルフェニル）マレイミドのスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.70 (s, 1H), 7.62 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 6.87 (s, 1H), 6.84 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 2.11 (s, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 169.0, 140.0, 138.8, 136.0, 134.4, 130.3, 129.8, 95.1, 17.6; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{11}H_8INO_2$, 312.9600; found 312.9606.

【００６７】

Ｎ－（４－ヨード－２－メチルフェニル）マレイミド（２．５０ｇ、７．９８ｍｍｏｌ）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（１８５ｍｇ、０．１６０ｍｍｏｌ）、ヨウ化銅（６１．０ｍｇ、０．３２０ｍｍｏｌ）、ぎ酸（１．２０ｍＬ）をトルエン（３０ｍＬ）、ジイソプロピルアミン（１０ｍＬ）に溶かし、窒素雰囲気下、８０℃で６時間加熱した。室温まで放冷後、水を加えて塩化メチレンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比１：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離することで粗生成物を得た。さらにクロロホルムを展開溶媒としてサイズ排除カラムクロマトグラフィーにより分離することで、無色オイルとしてＮ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－２－メチルフェニル）マレイミド（３７９ｍｇ、１．３６ｍｍｏｌ、１７％）を得た。Ｎ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－２－メチルフェニル）マレイミドのスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.22 (s, 1H), 7.20 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 6.85 (s, 2H), 6.26-6.24 (m, 1H), 6.18-6.16 (m, 1H), 2.97-2.92 (m, 2H), 2.72-2.69 (m, 1H), 2.14 (s, 3H), 1.76-1.71 (m, 1H), 1.66-1.56 (m, 2H), 1.45-1.43 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 170.0, 147.5, 137.4, 137.1, 135.9, 134.3, 130.4, 128.3, 127.2, 126.0, 48.0, 45.7, 43.4, 42.2, 33.6, 17.9; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{18}H_{17}NO_2$, 279.1259; found 279.1266.

【００６８】

次に、Ｎ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－２－メチルフェニル）マレイミド（３３６ｍｇ、１．２０ｍｍｏｌ）の塩化メチレン溶液（１０ｍＬ）にトリブチルホスフィン（３２０μＬ、１．２８ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下、０℃で滴下し、反応溶液を室温で２０分撹拌した。その後、反応溶液を化合物１（２０８ｍｇ、０．５００ｍｍｏｌ）（上記［化３０］参照）の塩化メチレン溶液（１６０ｍＬ）に窒素雰囲気下、０℃でゆっくりと滴下し、ジアザビシクロウンデセン（５．０μＬ、３４μｍｏｌ）を加えた。室温で１５時間撹拌した後、水を加えて反応を止め、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物を塩化メチレン－ヘキサン混合溶媒（混合比９：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、溶媒を減圧留去して残った固体をアセトンで洗浄することで、黄色固体として化合物Ａ１（１０４ｍｇ、０．１１５ｍｍｏｌ、２３％）（上記［化３０］参照）を得た。化合物Ａ１のスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.54 (s, 8H), 7.92 (s, 4H), 7.26 (s, 2H), 7.24 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.27-6.24 (m, 2H), 6.19-6.16 (m, 2H), 2.99-2.95 (m, 4H), 2.75-2.70 (m, 2H), 2.20 (s, 6H), 1.81-1.43 (m, 8H); HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{64}H_{46}N_2O_6$, 906.3458; found 906.3461.

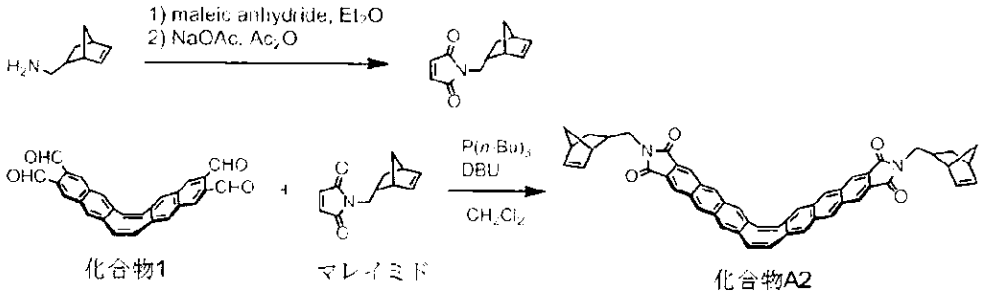
【００６９】

＜比較例１＞

以下に記載する手順で、アントラセンイミド二量体とノルボルネンをメチレン基で架橋したπ共役化合物（化合物Ａ２）を合成した。

【００７０】

【化３１】



【００７１】

はじめに、Ｎ－（（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）メチル）マレイミドを合成した。２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニルメタンアミン（５．１０ｇ、４１．４ｍｍｏｌ）をジエチルエーテル（５０ｍＬ）に溶かし、無水マレイン酸（３．６２ｇ、３６．９ｍｍｏｌ）のジエチルエーテル溶液（５０ｍＬ）に０℃でゆっくりと滴下した。反応溶液を室温で２時間撹拌し、析出した固体を濾取し、ジエチルエーテルで数回洗った。濾取した固体と酢酸ナトリウム（８００ｍｇ）を無水酢酸（８０ｍＬ）に溶かし、１４０℃で４時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、水を加えて塩化メチレンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比３：２）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、白色固体としてＮ－（（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）メチル）マレイミド（６．６０ｇ、３２．５ｍｍｏｌ、８８％）を得た。Ｎ－（（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）メチル）マレイミドのスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 6.68 (s, 2H), 6.23-6.21 (m, 1H), 6.10-6.07 (m, 1H), 3.30-3.17 (m, 2H), 2.80 (s, 1H), 2.66 (s, 1H), 2.46-2.40 (m, 1H), 1.86-1.80 (m, 1H), 1.57 (s, 1H), 1.43-1.40 (m, 1H), 1.20 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 0.62-0.58 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 170.7, 137.5, 133.8, 132.4, 49.3, 44.0, 42.3, 41.6, 37.9, 28.9; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{12}H_{13}NO_2$, 203.0946; found 203.0953.

【００７２】

次に、Ｎ－（（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）メチル）マレイミド（１２２ｍｇ、０．６００ｍｍｏｌ）の塩化メチレン溶液（８ｍＬ）にトリブチルホスフィン（１６０μＬ、０．６４１ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下、０℃で滴下し、反応溶液を室温で２０分撹拌した。その後、反応溶液を化合物１（１０４ｍｇ、０．２５０ｍｍｏｌ）（上記［化３１］参照）の塩化メチレン溶液（１２０ｍＬ）に窒素雰囲気下、０℃でゆっくりと滴下し、ジアザビシクロウンデセン（４．０μＬ、２７μｍｏｌ）を加えた。室温で１０時間撹拌した後、水を加えて反応を止め、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物を、塩化メチレンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、黄色固体として化合物Ａ２（３

９．６ｍｇ、５２．５μｍｏｌ、２１％）（上記［化３１］参照）を得た。なお、化合物Ａ２の^{1}Ｈ　ＮＭＲ測定では、重クロロホルム溶媒に対する溶解性が低く十分なシグナル強度が得られなかったため、重テトラクロロエタン溶媒中で加熱して溶解させた後、室温で測定を行った。化合物Ａ２のスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, 1,1,2,2-tetrachloroethane-d_2): δ 8.49 (s, 4H), 8.39 (s, 4H), 7.90 (s, 4H), 7.20 (s, 4H), 6.26-6.24 (m, 2H), 6.18-6.16 (m, 2H), 3.49-3.36 (m, 4H), 2.80 (s, 2H), 2.72 (s, 2H), 2.56-2.54 (m, 2H), 1.88-1.85 (m, 2H), 1.40-1.19 (m, 4H), 0.69-0.66 (m, 2H); HRMS (APCI, positive): [M^{+}] calcd. for $C_{52}H_{38}N_2O_4$, 754.2832; found 754.2843.

【００７３】

図２（１）は、実施例１で合成した化合物Ａ１（１μｍｏｌ）を、クロロホルム（０．６ｍＬ）に溶解した写真である。図２（２）は、比較例１で合成した化合物Ａ２を、化合物Ａ１と同様の条件でクロロホルムに添加した写真である。図２（１）及び（２）から明らかなように、実施例１で合成した化合物Ａ１は、有機溶媒中において良好な溶解性を示し、後述する重合反応によるフィルム合成が問題なく実施できることを確認した。一方、比較例１で合成した化合物Ａ２は有機溶媒に対する溶解性が低く、図２（２）に示すように懸濁液状となり、重合反応によるフィルム合成が困難であった。

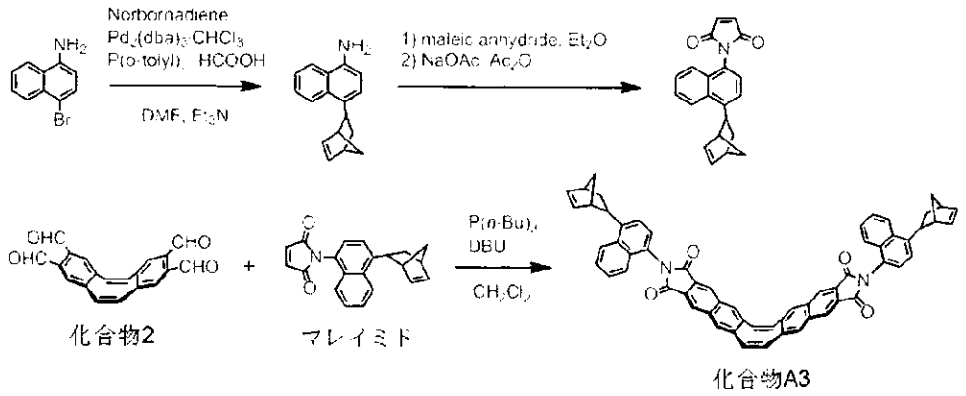
【００７４】

＜実施例２＞

以下に記載する手順で、ナフタレンイミド二量体とノルボルネンをナフタレン環の１位と４位で架橋したπ共役化合物（化合物Ａ３）を合成した。

【００７５】

【化３２】



【００７６】

はじめに、Ｎ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－１－ナフチル）マレイミドを２段階で合成した。

４－ブロモ－１－ナフチルアミン（４．２２ｇ、１９．１ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム・クロロホルム錯体（１９８ｍｇ、０．１９１ｍｍｏｌ）、トリス（オルトトリル）ホスフィン（２３２ｍｇ、０．７６２ｍｍｏｌ）、ぎ酸（２．９０ｍＬ、７６．９ｍｍｏｌ）をジメチルホルムアミド（２４ｍＬ）、トリエチルアミン（６ｍＬ）に溶かし、窒素雰囲気下、６０℃で５時間加熱した。室温まで放冷後、水を加えて塩化メチレンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比４：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより分離することで、無色オイルとして４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－１－ナフチルアミン（２．９６ｇ、１２．６

ｍｍｏｌ、６６％）を得た。４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－１－ナフチルアミンのスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.12-8.03 (m, 2H), 7.53-7.48 (m, 2H), 6.86-6.80 (m, 2H), 6.38-6.36 (m, 1H), 6.31-6.30 (m, 1H), 4.01 (s, 2H), 2.97-2.92 (m, 2H), 2.72-2.69 (m, 1H), 1.76-1.71 (m, 1H), 1.66-1.56 (m, 2H), 1.45-1.43 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 141.9, 139.2, 135.9, 133.2, 131.3, 125.8, 125.5, 124.5, 124.3, 124.4, 124.3, 121.3, 111.4, 53.3, 50.6, 42.8, 33.9, 32.0; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{17}H_{17}N$, 235.1361; found 235.1372.

【００７７】

４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－１－ナフチルアミン（３．９６ｇ、１６．８ｍｍｏｌ）をジエチルエーテル（３０ｍＬ）に溶かし、無水マレイン酸（１．１０ｇ、１１．２ｍｍｏｌ）のジエチルエーテル溶液（５０ｍＬ）に０℃でゆっくりと滴下した。反応溶液を室温で２時間撹拌し、析出した固体を濾取し、ジエチルエーテルで数回洗った。濾取した固体と酢酸ナトリウム（６０２ｍｇ）を無水酢酸（６０ｍＬ）に溶かし、１４０℃で３時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、水を加えて塩化メチレンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比３：２）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、白色固体としてＮ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－１－ナフチル）マレイミド（２．８０ｇ、８．８８ｍｍｏｌ、７９％）を得た。Ｎ－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）－１－ナフチル）マレイミドのスペクトルデータは以下の通り。

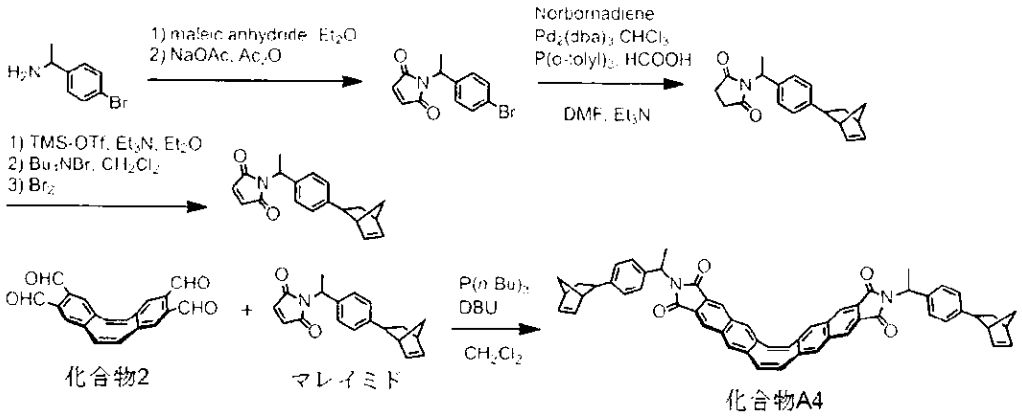
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.21-8.11 (m, 1H), 7.60-7.46 (m, 4H), 7.33-7.27 (m, 1H), 6.96 (s, 2H), 6.38-6.36 (m, 1H), 6.31-6.30 (m, 1H), 3.50-3.03 (m, 2H), 2.60-1.10 (m, 5H) (mixture of isomers); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 176.53, 176.50, 144.53, 144.49, 140.02, 139.99, 137.8, 136.6, 133.2, 132.7, 129.1, 128.9, 127.0, 126.5, 126.2, 126.0, 125.9, 125.8, 125.5, 125.3, 124.7, 124.2, 123.7, 122.2, 121.3, 46.2, 46.1, 45.9, 42.2, 39.6, 34.8, 34.6, 29.0, 28.3, 13.7, 11.0, 10.3 (mixture of isomers); HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{21}H_{17}NO_2$, 315.1259; found 315.1266.

【００７８】

次に、Ｎ－（（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）メチル）マレイミド（１５３ｍｇ、０．４８５ｍｍｏｌ）の塩化メチレン溶液（１０ｍＬ）にトリブチルホスフィン（１３０μＬ、０．５２０ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下、０℃で滴下し、反応溶液を室温で２０分撹拌した。その後、反応溶液を化合物２（６３．２ｍｇ、０．２００ｍｍｏｌ）（上記［化３２］参照）の塩化メチレン溶液（５０ｍＬ）に窒素雰囲気下、０℃でゆっくりと滴下し、ジアザビシクロウンデセン（５．０μＬ、３４μｍｏｌ）を加えた。室温で１４時間撹拌した後、水を加えて反応を止め、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比４：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで黄色固体として化合物Ａ３（３１．６ｍｇ、３５．９μｍｏｌ、１８％）（上記［化３２］参照）を得た。化合物Ａ３は、クロロホルムなどの有機溶媒中において良好な溶解性を示し、重合反応によるフィルム作成が問題なく実施できることを確認した。化合物Ａ３のスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.38 (s, 4H), 8.22-8.12 (m, 2H), 7.90 (s, 4H), 7.64-7.39 (m, 10H), 7.20 (s, 4H), 6.39-6.37 (m, 2H), 6.32-6.29 (m, 2H), 3.51-3.04 (m, 4H), 2.42-1.24 (m, 10H); HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{62}H_{42}N_2O_4$, 878.3145; found 878.3152.

【００７９】
＜実施例３＞
以下に記載する手順で、ナフタレンイミド二量体とノルボルネンを（１－フェニル）エチル基で架橋したπ共役化合物（化合物Ａ４）を合成した。
【００８０】
【化３３】



【００８１】
はじめに、Ｎ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）エチル）マレイミドを３段階で合成した。
１－（４－ブロモフェニル）エチルアミン（２５．１ｇ、０．１２５ｍｏｌ）をジエチルエーテル（１００ｍＬ）に溶かし、無水マレイン酸（１０．４ｇ、０．１０６ｍｏｌ）のジエチルエーテル溶液（２００ｍＬ）に０℃でゆっくりと滴下した。反応溶液を室温で２時間撹拌し、析出した固体を濾取し、ジエチルエーテルで数回洗った。濾取した固体と酢酸ナトリウム（１．２０ｇ）を無水酢酸（１２０ｍＬ）に溶かし、１４０℃で４時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、水を加えて塩化メチレンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比４：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、白色固体としてＮ－（１－（４－ブロモフェニル）エチル）マレイミド（２３．５ｇ、８４．０ｍｍｏｌ、７９％）を得た。Ｎ－（１－（４－ブロモフェニル）エチル）マレイミドのスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.46-7.43 (m, 2H), 7.31-7.28 (m, 2H), 6.64 (s, 2H), 5.30 (q, J = 7.6 Hz, 1H), 1.79 (d, J = 7.6 Hz, 3H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 170.3, 139.1, 140.0, 131.5, 129.0, 121.6, 48.9, 17.4; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{12}H_{10}BrNO_2$, 278.9895; found 278.9904.

【００８２】
Ｎ－（１－（４－ブロモフェニル）エチル）マレイミド（５．６０ｇ、２０．０ｍｍｏｌ）、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム・クロロホルム錯体（２０５ｍｇ、０．１９８ｍｍｏｌ）、トリス（オルトトリル）ホスフィン（２４３ｍｇ、０．７９８ｍｍｏｌ）、ぎ酸（３．００ｍＬ、７９．５ｍｍｏｌ）をジメチルホルムアミド（４０ｍＬ）、トリエチルアミン（１０ｍＬ）に溶かし、窒素雰囲気下、６０℃で５時間加熱した。室温まで放冷後、水を加えて塩化メチレンで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比４：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで、白色固体としてＮ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）

エチル）－２，５－ピロリジンジオン（３．７１ｇ、１２．４ｍｍｏｌ、６３％）を得た。Ｎ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）エチル）－２，５－ピロリジンジオンのスペクトルデータは以下の通り。

^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.39-7.36 (m, 2H), 7.23-7.21 (m, 2H), 6.24-6.22 (m, 1H), 6.16-6.14 (m, 1H), 5.40 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 2.95-2.87 (m, 2H), 2.66-2.63 (m, 1H), 2.63 (s, 2H), 1.80 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 1.80-1.40 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 176.9, 145.6, 137.2, 137.1, 136.8, 127.5, 127.4, 50.0, 48.1, 45.6, 43.3, 42.2, 33.5, 28.0, 16.5; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{19}H_{21}NO_2$, 295.1572; found 295.1580.

【００８３】

Ｎ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）エチル）－２，５－ピロリジンジオン（３．４０ｇ、１１．５ｍｍｏｌ）、トリエチルアミン（３．４０ｍＬ、２４．４ｍｍｏｌ）をジエチルエーテル（６０ｍＬ）に溶かし、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルシリル（４．４０ｍＬ、２４．３ｍｍｏｌ）を０℃でゆっくりと滴下した。室温で２時間撹拌した後、再び０℃に冷却し、トラブリルアンモニウムブロミド（３７．２ｍｇ、０．１１５ｍｍｏｌ）、塩化メチレン（６０ｍＬ）を加えた。０℃で５分間撹拌した後、臭素（６２０μＬ、１２．０ｍｍｏｌ）を加え、０℃で２０分撹拌した。溶媒を減圧留去し、残留物にジエチルエーテルを加え、不溶残留物を除いた。溶媒を減圧留去し、残留物をクロロホルム－ヘキサン混合溶媒（混合比４：１）を展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで無色オイルとしてＮ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）エチル）マレイミド（１．４２ｇ、４．８４ｍｍｏｌ、４２％）を得た。Ｎ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）エチル）マレイミドのスペクトルデータは以下の通り。

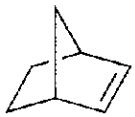
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.35-7.31 (m, 2H), 7.24-7.20 (m, 2H), 6.62 (s, 2H), 6.24-6.22 (m, 1H), 6.16-6.14 (m, 1H), 5.33 (q, J = 7.2 Hz, 1H), 2.95 (s, 1H), 2.87 (s, 1H), 2.69-2.66 (m, 1H), 1.93-1.20 (m, 3H), 1.81 (d, J = 7.2 Hz, 3H), 0.80-0.75 (m, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ 17.05, 142.5, 139.2, 137.1, 135.9, 135.8, 126.6, 125.0, 56.0, 52.9, 50.6, 35.6, 42.8, 31.6, 17.7; HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{19}H_{19}NO_2$, 293.1416; found 293.1419.

【００８４】

次に、Ｎ－（１－（４－（２，５－ビシクロ［２．２．１］ヘプテニル）フェニル）エチル）マレイミド（１４３ｍｇ、０．４８７ｍｍｏｌ）の塩化メチレン溶液（１０ｍＬ）にトリブチルホスフィン（１３０μＬ、０．５２０ｍｍｏｌ）を窒素雰囲気下、０℃で滴下し、反応溶液を室温で２０分撹拌した。その後、反応溶液を化合物２（６３．２ｍｇ、０．２００ｍｍｏｌ）（上記［化３３］参照）の塩化メチレン溶液（５０ｍＬ）に窒素雰囲気下、０℃でゆっくりと滴下し、ジアザビシクロウンデセン（６．０μＬ、４０μｍｏｌ）を加えた。室温で１６時間撹拌した後、水を加えて反応を止め、塩化メチレンで抽出を行った。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。残留物を、塩化メチレンを展開溶媒としてシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製することで黄色固体として化合物Ａ４（４８．０ｍｇ、５７．５ｍｍｏｌ、２９％）（上記［化３３］参照）を得た。化合物Ａ４は、クロロホルムなどの有機溶媒中において良好な溶解性を示し、重合反応によるフィルム作成が問題なく実施できることを確認した。化合物Ａ４のスペクトルデータは以下の通り。

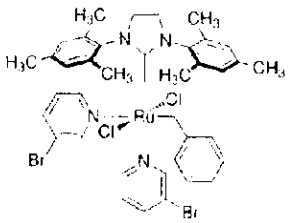
^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ 8.12 (s, 4H), 7.76 (s, 4H), 7.41-7.39 (m, 4H), 7.22-7.19 (m, 4H), 7.10 (s, 4H), 6.21-6.18 (m, 2H), 6.13-6.09 (m, 2H), 5.58 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 2.91-2.83 (m, 4H), 2.63-2.60 (m, 2H), 1.92 (d, J = 7.2 Hz, 6H), 1.85-1.20 (m, 8H); HRMS (APCI, positive): [M^+] calcd. for $C_{58}H_{46}N_2O_4$, 834.3458; found 834.3463.

【００８５】
〔メカノクロミック樹脂１の合成〕
＜実施例４＞
先ず、下記式（２１）で表すノルボルネン（Ａｌｄｒｉｃｈ社製）のジクロロメタン溶液を２００ｇ／Ｌの濃度で調製した。また、上記実施例１で合成した化合物Ａ１の２．０ｇ／Ｌのジクロロメタン溶液を調製した。
次に、ノルボルネンのジクロロメタン溶液を１００μＬ、化合物Ａ１のジクロロメタン溶液を２５０μＬ混合した後、下記式（２２）で表す第３世代Ｇｒｕｂｂ'ｓ触媒（Ａｌｄｒｉｃｈ社製）のジクロロメタン溶液（１０ｇ／Ｌ）を１０μＬ加え、撹拌した。触媒添加後、速やかに溶液粘度が上昇し、ゲル状の固体を得た。これは開環メタセシス重合により、ノルボルネンが重合し、ポリノルボルネンとなった上、さらに化合物Ａ１が架橋点として組み込まれた結果であると考えられる。ゲル状固体をクロロホルムに溶解させ、遠心分離により余剰のモノマーを取り除いた後、クロロホルムに再溶解させ、メタノール中に再沈殿することで黄色の固体を得た。また、クロロホルム溶液をガラス基板上でキャスト、乾燥させることにより、乾燥フィルムを得た。
【００８６】
【化３４】



(21)

【化３５】



(22)

【００８７】
〔Ｓ－Ｓ曲線〕
図３は、実施例４で得られたフィルム（２０ｍｍ×１０ｍｍ）の応力－歪み（Ｓ－Ｓ）曲線を、引っ張り試験器（ＤＰＵ、ＩＭＡＤＡ）を用いて測定した結果を示している。実施例４で得られたフィルムは降伏点を示し、降伏応力は１９．３Ｎ、降伏伸びは１．１程度であった。また、降伏後は速やかに応力が低下し、１．３程度の伸びで破断した。このことから、得られたフィルムは硬いガラス状ポリマーであることが示唆された。
【００８８】

〔蛍光スペクトル〕

図４（１）は実施例４で合成したフィルムの乾燥固体の写真、図４（２）は実施例４で合成したフィルムのクロロホルムにより膨潤したゲル状固体の写真で、図４（３）は夫々の発光スペクトルを示す図である。なお、発光スペクトルは日本分光社製ＦＰ－６５０を用いて、励起波長３６５ｎｍで測定した。図４（２）のゲル状固体は紫外線励起すると緑色の蛍光を示したのに対し、図４（１）の乾燥固体は青色の蛍光を示した。これは、それぞれ溶液中およびポリマー固体中のアントラセンイミドダイマーの蛍光と一致する。更に、上記のとおり、樹脂の合成に関与しなかった余剰のモノマーは取り除かれていることから、得られた蛍光は実施例４で合成したメカノクロミック樹脂自体の蛍光である。したがって、実施例４で合成したメカノクロミック樹脂は、アントラセンイミドダイマーが主鎖に組み込まれたポリノルボルネンが得られていることが示された。

【００８９】

〔メカノクロミック発光〕

実施例４で合成したフィルムの両端部を夫々ガラス基板に粘着テープで固定し、ガラス基板を離すことでフィルムを延伸した。図５は、フィルムの延伸前後の蛍光スペクトルを示す。延伸後にスペクトルがレッドシフトしていることが明らかとなった。このことから、実施例４で作製したメカノクロミック樹脂のフィルムは、メカノクロミック発光を示すことが証明された。また、フィルムを延伸する力を解除し、フィルムが元に戻ると、メカノクロミック発光も直ぐに元の色に戻ることを確認した。

【００９０】

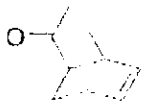
〔メカノクロミック樹脂２の合成及び比較例〕

＜実施例５＞

先ず、下記式（２３）で表す５－アセチル－２－ノルボルネン（Ａｌｄｒｉｃｈ社製）のジクロロメタン溶液を６２５ｍＭの濃度で調整した。また、実施例１で合成した化合物Ａ１のジクロロメタン溶液を０．２５ｍＭ、及び上記式（２２）で表す第３世代Ｇｒｕｂｂ'ｓ触媒のジクロロメタン溶液を１．３ｍＭの濃度で調製した。５－アセチル－２－ノルボルネンのジクロロメタン溶液を４ｍＬ、化合物Ａ１のジクロロメタン溶液を４ｍＬ、式（２２）で表す第３世代Ｇｒｕｂｂ'ｓ触媒のジクロロメタン溶液を１ｍＬ混合することで、ゲル状固体を得た。得られた固体はクロロホルムに溶解させ、ヘキサン／トルエン（１：１）混合溶液で洗浄した。クロロホルム溶液をガラス基板上でキャスト製膜する事により、フィルムを得た。

【００９１】

【化３６】



(23)

【００９２】

＜比較例２＞

化合物Ａ１のジクロロメタン溶液を除いた以外は、実施例５と同様の条件で重合を行い、ポリアセチルノルボルネンのホモポリマーも合成した。合成したホモポリマーの分子量をゲル濾過クロマトグラフィー（ＨＬＣ－８２３０、東ソー）で測定したところ、数平均分子量は３０万であった。したがって、実施例５で合成したメカノクロミック樹脂の主鎖の長さは、数平均分子量が３０万以上と推測される。

【００９３】

〔Ｓ－Ｓ曲線〕

上記実施例５及び比較例２で得られたフィルムの応力－歪み（Ｓ－Ｓ）曲線を、引っ張り試験器（ＤＰＵ、ＩＭＡＤＡ）を用いて測定した。図６は、実施例５及び比較例２のフィルム（１６ｍｍ×１０ｍｍ）のＳ－Ｓ曲線を示す。比較例２のフィルムは降伏応力４．５Ｎ、降伏伸びは１．１であり、破断応力は３．４Ｎ、破断伸びは１．８７であった。一方、実施例５の化合物Ａ１が架橋したフィルムの降伏伸びは同様であったが、降伏応力は７．４Ｎに上昇し、破断応力、伸びはそれぞれ７．２Ｎ、３．０７であった。これは架橋ゴムの特性を良く示している。

【００９４】

〔蛍光スペクトル〕

図７は、実施例５で合成したフィルムのクロロホルムにより膨潤したゲル状固体の発光スペクトルを示している。発光スペクトルは日本分光社製ＦＰ－６５０を用いて、励起波長３６５ｎｍで測定した。ゲル状固体は、紫外線励起すると緑色の蛍光を示し、これは溶液中のアントラセンイミドダイマーの蛍光と一致することからアントラセンイミドダイマーが主鎖に組み込まれたポリアセチルノルボルネンが合成されていることが示された。

【００９５】

〔メカノクロミック発光〕

実施例５で合成したフィルムを引っ張り試験器にセットし、３６５ｎｍの励起光を照射し、その蛍光発光変化をプローブ型蛍光分光光度計（オーシャンフォトニクス製ＵＳＢ４０００）により測定した。図８は、各伸びにおける蛍光スペクトルを示す。図８に示すように、フィルムの蛍光が降伏点（図８中の１．１）を超えたあたりから矢印に示すようにレッドシフトし、青色から緑色に変化している様子が明瞭に観察された。このことから、本フィルムはメカノクロミック発光を示す事が証明された。また、フィルムを延伸する力を解除しフィルムが元に戻ると、メカノクロミック発光も直ぐに元の色に戻ることを確認した。

【００９６】

〔繰り返し実験〕

実施例５で合成したフィルムを引っ張り試験器にセットし、３６５ｎｍの励起光を照射し、その蛍光発光変化をプローブ型蛍光分光光度計（オーシャンフォトニクス製ＵＳＢ４０００）により測定した。本実験では、引っ張り試験器によりフィルムを３倍まで延伸し、約５秒後に元の長さまで戻した後、再び３倍延伸する実験を繰り返した。図９は、繰り返し実験中のフィルム応力と蛍光波長４４０ｎｍ（青色）、５３２ｎｍ（緑色）の強度変化を時系列でプロットした図である。図９に示すように、延伸中は応力の上昇と共に青色の蛍光強度が低下し、緑色の蛍光が強くなるのに対し、収縮中では応力の低下と共に速やかに緑色蛍光の強度が低下し、青色蛍光が強くなることが見て取れる。以上の結果から、応力に対して速やかに蛍光色変化が生じることを確認した。

【００９７】

〔繊維の形成〕

実施例５で得たポリマーをクロロホルムに溶解させ、パスツールピペットを用いてメタノール中にゆっくりと析出させたところ、直径２００μｍ程度の繊維が得られた。図１０は、得られた繊維を紫外線ランプ（波長３６５ｎｍ）で励起した際の蛍光写真である。繊維全体が青色に光っており、繊維を引っ張ると、蛍光色が変化する事が確認できた。

【００９８】

〔メカノクロミック樹脂３の合成〕

＜実施例６＞

化合物Ａ１に代え、実施例３で合成した化合物Ａ４を用いた以外は、実施例５と同様の条件で合成を行った。実施例６においても、フィルムを作製することができ、また、フィルムを延伸すると発光が弱まり、フィルムが元に戻ると青色発光状態に直ぐに戻ることを確認した。

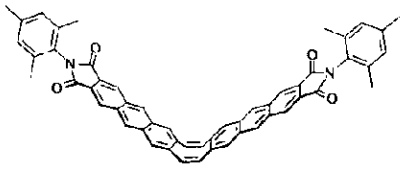
【００９９】

＜比較例３＞

株式会社武田産業の伸縮性ポリウレタンフィルム５７ｍｇをテトラヒドロフラン６．０ｍＬに溶かし、０．３ｍｇの下記式（２４）の化合物を添加したのち、ドッグボーン型にかたどったテフロン（登録商標）鋳型へ溶液を流し込み、自然乾燥させてメカノクロミック発光材料を含む樹脂フィルムを得た。その後、フィルムを延伸しつつ発光色が変わるかどうかを観察したが、初期状態からフィルムの破断に至るまで発光色の変化は見られなかった。このことから、メカノクロミック発光材料をただ単に樹脂にドープするだけでは応力に応答した発光色変化は得られず、化学結合を介して架橋点としてポリマー鎖に導入することで初めて応力を可視化できることを示した。

【０１００】

【化３７】



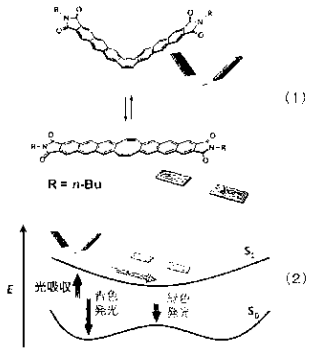
(24)

【産業上の利用可能性】

【０１０１】

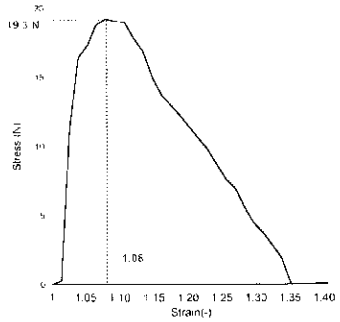
本発明のメカノクロミック樹脂は、延伸・収縮により色が迅速に変化するので材料にかかるストレスをリアルタイムで可視化できる。したがって、ダメージセンサー、圧力センサー等のセンサー類の他、コーティング材料やスポーツ用素材等への適用が期待される。

【図１】

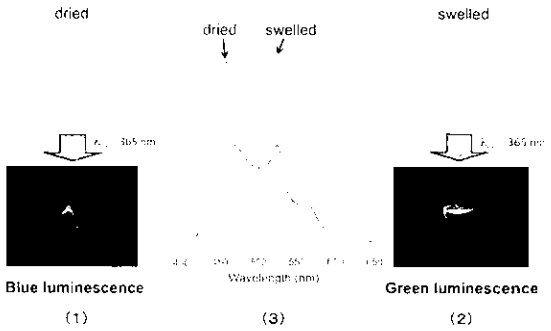


【図２】

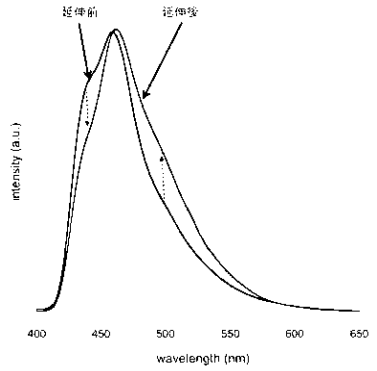
【図３】



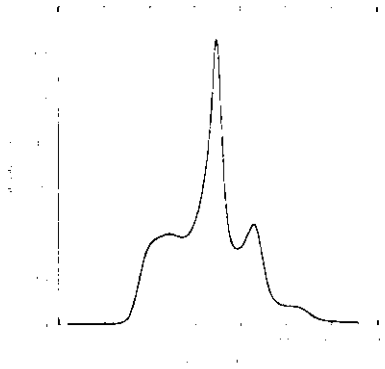
【図４】



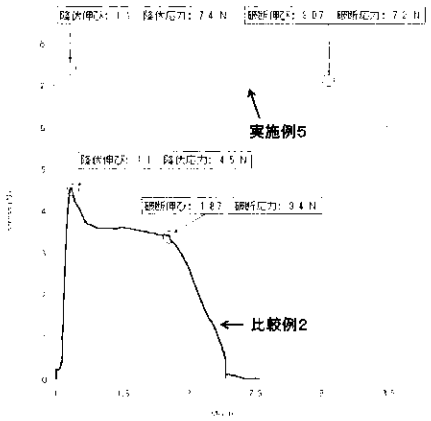
【図５】



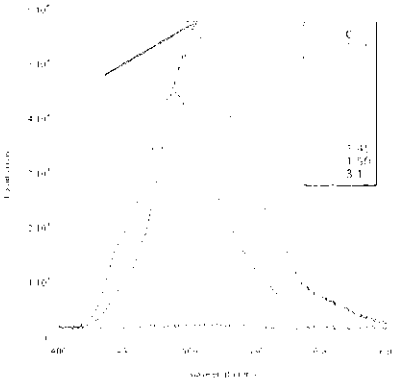
【図７】



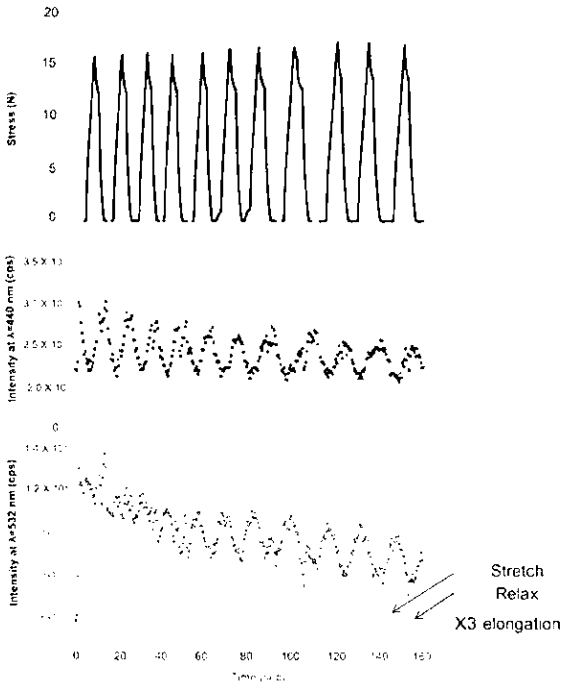
【図６】



【図８】



【図９】



【図１０】

フロントページの続き

(72)発明者　山口　茂弘
愛知県名古屋市千種区不老町１番　国立大学法人名古屋大学内
(72)発明者　信末　俊平
愛知県名古屋市千種区不老町１番　国立大学法人名古屋大学内

審査官　磯貝　香苗

(56)参考文献　特開平１０－１３０６３９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１４－０５８６０６（ＪＰ，Ａ）
Chunxue Yuan et al, Hybridization of a Flexible Cyclooctatetraene Core and Rigid Acene imide Wings for Multiluminescent Flapping π Systems, Chem.Eur.J, ２０１４年, 20, 2193-2200
Chunxue Yuan et al, A π Conjugated System with Flexibility and Rigidity That Shows Environment-Dependent RGB Luminescence, J.Am.Chem.Soc., ２０１３年, 135, 8842-8845

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０９Ｋ　　９／０２
Ｃ０８Ｇ　６１／０６
Ｃ０９Ｋ　１１／０６
Ｇ０１Ｌ　　１／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）