ターンオン型蛍光ラジカルプローブを用いたメカノラジカルの検 出

(北大院工 ¹・北大 WPI-ICReDD²) ○久保田 浩司 ^{1,2}・豊島 直喜 ¹・Jin Mingoo^{1,2}・伊 藤 肇 ^{1,2}

Detection of Mechanoradicals Using Prefluorescent Radical Probes (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University) OKoji Kubota, ^{1,2} Naoki Toyoshima, ¹Mingoo Jin, ^{1,2} Hajime Ito^{1,2}

Polymeric materials can suffer from deformations and even break down upon being subjected to external stresses such as heat, light and mechanical force. Among them, the destruction of polymeric materials at the molecular level by mechanical stimuli such as friction and impact has not yet been systematically understood. The main reason for this is that the mechanoradicals generated by the cleavage of polymer chains are unstable, making it difficult to visualize and quantify them. Here we present a potentially general strategy to detect polymeric mechanoradicals visually and quantitatively using prefluorescent radical probes in the solid state. Specifically, mechanoradicals generated by ball milling of a wide range of commodity polymers such as polystyrene, polyethylene, poly(methyl methacrylate) were successfully visualized via racial-radical coupling with nitroxide-based radical trapping agents. Keywords: Mechanoradical; Fluorescent Probe; Ball Mill; Mechanochemistry; Polymer

高分子材料は熱や光、力学的作用といった様々な外部刺激によって構造的劣化を生じる。その中でも、摩擦や衝撃などの力学的刺激による高分子材料の分子レベルの破壊は、いまだ体系的な理解がなされていない。その主な理由として、高分子鎖の切断にともなって発生するメカノラジカル種が不安定なため、その可視化および定量評価が困難であることが挙げられる。本研究では、ターンオン型蛍光ラジカルプローブを用い固体状態で発生する高分子メカノラジカル種を可視化および定量評価する方法を開発した。「具体的には、ボールミルによる機械的な刺激によってポリスチレン、ポリエチレン、ポリメタクリレートなどの汎用ポリマー中で発生したメカノラジカルを、ターンオン型蛍光ラジカルプローブで捕捉することで、蛍光として検出することに成功した。

1) Detection of polymeric mechanoradicals using a chain-transfer agent under ball milling conditions has been reported. T. Yamamoto, S. Kato, D. Aoki, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *Early View*.