ポリマーメカノラジカルを検出可能なジアリール酢酸系分子プローブの合成と評価

(東工大物質理工¹)○内田 優斗¹・山本 拓実¹・青木 大輔¹・大塚 英幸¹ Synthesis and Evaluation of Diarylacetic Acid-Based Molecular Probes for Detecting Polymeric Mechanoradicals (¹ *Dept. of Chem. Sci. and Eng., Tokyo Tech.*) ○Yuto Uchida,¹ Takumi Yamamoto,¹ Daisuke Aoki,¹ Hideyuki Otsuka¹

The detection of polymer mechanoradicals is important to investigate the fracture phenomena of polymers by mechanical force. However, the detection of mechanoradicals in the solid state is still limited owing to their high reactivity. We have succeeded in developing fluorescent radical precursors based on diphenylmethane, which can detect mechanoradicals (**Fig. 1**). In this work, we focused on diarylacetic acid (DAAA) derivatives which have a diphenylmethane skeleton in their structure to develop a novel molecular probe for the detection of mechanoradicals. As a result of ball-milling tests on the mixture of DAAA derivatives and poly(methyl methacrylate), DAAA derivatives with methoxy groups at ortho position showed fluorescence under UV irradiation. These results suggested that the DAAA derivative with methoxy groups at ortho position has the ability to detect mechanoradicals. *Keywords: Mechanochemistry; Molecular probe; Mechanoradical; Electron paramagnetic resonance*

力学的刺激による高分子鎖切断に伴い発生するメカノラジカルを検出・可視化することは、高分子の劣化機構解明や寿命を予測する上で重要である。演者らはこれまでに固体高分子中で発生するメカノラジカルを検出可能な分子プローブとして、水素原子が引き抜かれると視認性の高い蛍光を呈するラジカル種へと変換されるジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体の開発に成功している 1)。本研究では DAAN 誘導体と類似の分子骨格を有するジアリール酢酸 (DAAA) のメカノラジカル検出能を調査した (Fig. 1)。DAAA 誘導体とポリメタクリル酸メチルの混合試料をボールミルにてすり

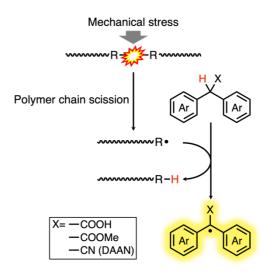


Fig. 1 The conceptual illustrations of this work.

潰し、蛍光スペクトル測定を行った。その結果、オルト位にメトキシ基を導入した DAAA 誘導体では蛍光が確認され、メカノラジカルの可視化に成功した。

1) T. Yamamoto, S. Kato, D. Aoki, H. Otsuka, Angew. Chem. Int. Ed., 60, 2680 (2021).