

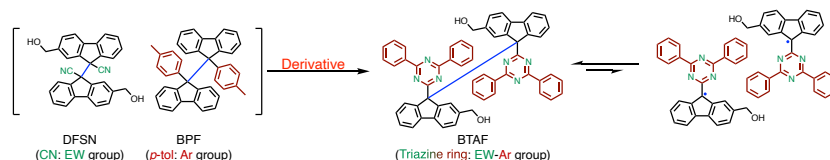
ビスアリールフルオレン骨格を有するラジカル系メカノフォアの合成、反応、および DFT 計算

(相模中央化学研究所¹・東京工業大学²・) ○杉田 一^{1,2}・Yi Lu²・已上 幸一郎¹・青木 大輔²・大塚 英幸²

Synthesis, Reactions, and DFT Study of Radical-type Mechanophores with Bisarylfluorene Skeletons (¹*Sagami Chemical Research Institute*, ²*Department of Chemical Science and Engineering, Dept. of Chem. Sci. and Eng., Tokyo Tech.*) ○Hajime Sugita,^{1,2} Yi Lu,² Koichiro Mikami,¹ Daisuke Aoki,² Hideyuki Otsuka²

Radical-type mechanophores (RMs) are expected for self-healing and visualization of damaged parts or mechanical stress in polymeric materials via homolysis of their central C–C bonds. They showed different oxygen- or thermo-stabilities, and they are important factors to keep RM properties in polymer processing. To understand the relationship between the structure of RMs and both stabilities, we synthesized bistriazinefluorene (BTAF) as a derivative of bisphenylfluorene (BPF) and difluorenylsuccinonitrile (DFSN). Variable temperature electron paramagnetic resonance (EPR) measurements revealed that ground polymer with a BTAF generated radical species. ΔE in C–C bond dissociation reaction which was evaluated by density functional theory (DFT) calculation of DFSN, BPF, and BTAF are 15.9 kcal/mol, 2.8 kcal/mol, and 9.1 kcal/mol, respectively, and these results were consistent with thermo-stability. **Keywords** : *Mechanochemistry; Mechanoradical; Electron paramagnetic resonance; Density functional theory calculation*

ラジカルメカノフォア (RM) は自己修復性、損傷部位や応力検知といった材料に期待されており^{1,2)}、それらの特性は RM の中心炭素炭素結合のホモリシスによって発現される。しかし RM の熱安定性や酸素安定性は骨格によって大きく異なるため、高分子材料の加工過程においてメカノフォアの機能を損なう場合がある。そこで本研究では DFSN³⁾ や BPF^{4,5)} の誘導体である BTAF を合成し、分子骨格による熱安定性、酸素安定性の影響を調査した。BTAF の温度可変 電子スピン共鳴 (ESR) 測定や BTAF が導入された高分子試料破碎後のサンプルの ESR 測定はどちらもラジカル種の生成を示した。DFT 計算より見積もられた DFSN、BPF、BTAF の開裂反応における原系と生成系のエネルギー差はそれぞれ 15.9 kcal/mol、2.8 kcal/mol、9.1 kcal/mol と実験事実より考えられる熱安定性と良い一致を示した。



1) H. Otsuka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 1138; 2) H. Otsuka et al., *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 10482; 3) H. Otsuka et al., *ACS Macro Lett.*, **2018**, *7*, 1359; 4) J. C. Scaiano et al., *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2579; 5) H. Otsuka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 17744.