

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ポリマーメカノラジカルを検出可能な蛍光分子プローブの設計と応用に関する研究
Title(English)	Study on the Design and Application of Fluorescent Molecular Probes for Detecting Polymeric Mechanoradicals
著者(和文)	山本拓実
Author(English)	Takumi Yamamoto
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12743号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,石曾根 隆,稲木 信介,佐藤 浩太郎,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12743号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

2023 年度 博士論文

**ポリマーメカノラジカルを検出可能な
蛍光分子プローブの設計と応用に関する研究**

Study on the Design and Application of Fluorescent Molecular
Probes for Detecting Polymeric Mechanoradicals



東京工業大学 物質理工学院 応用化学系

応用化学コース

山本 拓実

目次

第 1 章 序論	1
1.1. 緒言	2
1.2. 高分子メカノケミストリーの誕生と発展	3
1.3. 安定な蛍光ラジカルの誕生と発展	8
1.4. 問題提起および本論文の目的	12
1.5. 論文の構成	13
1.6. 参考文献	16
第 2 章 ジアリアルアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出	21
2.1. 緒言	22
2.2. ジアリアルアセトニトリル (DAAN) 誘導体の合成	27
2.2.1. DAAN-OMe/OMe の合成経路	27
2.2.1.1. 4-メトキシマンデロニトリルの合成	27
2.2.1.2. DAAN-OMe/OMe の合成	28
2.3. テトラリアルスクシノニトリル (TASN-tetraOMe) の合成	29
2.4. コントロールサンプル (Bisphenol A-diOMe)	30
2.5. DAAN-OMe/OMe の特性評価	31
2.5.1. DAAN-OMe/OMe ラジカルの蛍光スペクトル測定	31
2.5.2. DAAN-OMe/OMe ラジカルの大気安定性調査	33
2.5.3. DAAN-OMe/OMe のメカノラジカル検出能の調査	34
2.5.4. コントロールサンプルの擦り潰し試験	35
2.5.5. DAAN-OMe/OMe が高分子鎖切断に与える影響の調査	38
2.5.6. ESR 測定および蛍光強度測定による高分子鎖切断の定量評価	40
2.5.7. DAAN-OMe/OMe を利用した高分子鎖切断挙動の分子量依存性の評価	46
2.6. 結言	53
2.7. 実験項	54
2.8. 参考文献	58

第 3 章	ジアリールアセトニトリル骨格の置換基と メカノラジカルの検出能および蛍光波長の相関	61
3.1.	緒言	62
3.2.	異なる置換基を有する DAAN 誘導体の合成	66
3.3.	DAAN 誘導体の置換基がメカノラジカルの検出能に及ぼす影響	69
3.3.1.	軌道間相互作用	70
3.3.2.	ラジカルの熱力学的安定性	72
3.3.3.	DFT 計算によるメカノラジカル検出能の予測	75
3.3.4.	メカノラジカル検出能の評価	76
3.4.	DAAN ラジカルの置換基が蛍光特性に及ぼす影響	81
3.4.1.	DAAN ラジカルの発光波長	81
3.4.2.	蛍光波長と基底状態および励起状態のフロンティア軌道	82
3.4.3.	置換基が電子遷移に与える影響	84
3.4.4.	TD-DFT 計算を用いた蛍光波長の予測	87
3.4.5.	R-NO₂/OMe で蛍光発光が観測されない原因	88
3.4.5.1.	基底状態 (D ₀) と最低励起状態 (D ₁) の分子構造	88
3.4.5.2.	遷移双極子モーメント	93
3.5.	結言	95
3.6.	実験項	96
3.7.	参考文献	183
第 4 章	嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体の メカノラジカル検出能向上	185
4.1.	緒言	186
4.2.	新規 DAAN 誘導体の設計	188
4.3.	嵩高い置換基を有するジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体の合成	190
4.3.1.	m^tBu₂-DAAN-OMe/OMe の合成経路	190
4.3.2.	m^tBu₄-DAAN-OMe/OMe の合成経路	192
4.4.	DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能の調査	194

4.5.	tBu 導入による蛍光スペクトルの変化	199
4.6.	ポリカーボネートから発生するメカノラジカルの検出	201
4.7.	結言	202
4.8.	実験項	203
4.9.	参考文献	206
第 5 章	側鎖にジアリールアセトニトリル骨格を有する高分子の開発	207
5.1.	緒言	208
5.2.	DAAN 骨格を側鎖に有する高分子の合成	209
5.2.1.	PS-DAAN の合成	209
5.3.	PS-DAAN のメカノラジカル検出能の調査	214
5.4.	PS-DAAN の熱物性の評価	217
5.5.	結言	219
5.6.	実験項	220
5.7.	参考文献	222
第 6 章	エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化	223
6.1.	緒言	224
6.2.	DAAN 含有エラストマーの合成	226
6.2.1.	SN エラストマーの合成	226
6.2.2.	DN エラストマーの合成	226
6.2.3.	エラストマーへの DAAN の添加	228
6.3.	DAAN-OMe/OMe を添加したエラストマーの引張試験	229
6.4.	紫外光照射下での各種エラストマーの引張試験	230
6.4.1.	SN エラストマーと DN エラストマーの比較	230
6.4.2.	DN エラストマーにおける第一網目の架橋密度の影響	231
6.4.3.	DN エラストマーにおける第一網目の高分子種の影響	233
6.4.4.	DN エラストマーにおける引張速度の影響	234
6.5.	蛍光強度の減衰挙動	236
6.6.	結言	237

6.7. 実験項	237
6.8. 参考文献	239
第7章 総論	241
研究業績	245
謝辞	250

第 1 章

序論

第1章 序論

本論文は、高分子鎖の「力」による切断を可視化するための分子プローブの設計指針を提示し、実材料の劣化検出への応用例を示すものである。高分子の力学的刺激による劣化は高分子科学と呼ばれる分野が確立されて以来、ミクロからマクロまでさまざまなスケールで研究され続けている。高分子の力学的刺激による劣化現象を簡便に可視化できる分子プローブを開発すれば、昨今の情報技術分野の目覚ましい発展と相まって、高分子材料の寿命予測や劣化機構解明を画像処理技術と融合させながら行える可能性がある。本章では研究議論に先立ち、関連する研究分野について概観し、本研究の位置づけを述べる。

1.1. 緒言

物質はその概念が提唱され、実体が確認されることによって初めて科学の主題として研究対象になる。高分子は1920年のStaudingerによる「高分子説」提唱を契機に学問体系の礎を築き^[1]、それまで手探りに行われてきた高分子合成に関する研究が体系化され反応機構論や反応速度論が発展してきた。今日では、分子科学、物質科学、材料科学、生命科学、計算科学などの幅広い分野の研究者によって「高分子」に内在していた多くの課題が研究され、多種多様な高分子材料が社会実装されるようになった。高分子材料は優れた成形加工性、軽量性、化学的安定性、多様な熱的特性や力学物性などの魅力的な性質を有するため、プラスチック、ゴム、繊維、ゲルなどの様々な形態で日用品から工業製品、さらには航空・宇宙分野などで幅広く利用されている。

一方で、高分子材料の急速な利用用途拡大に伴い、環境に与える影響は深刻化している^[2]。高分子材料の多くは、原材料として石油や石炭などの化石資源を利用しており、大量生産・大量消費は化石資源の枯渇につながる^[3]。また、高分子材料の燃焼時に発生する温室効果ガスは地球温暖化の原因の一つとされている^[4]。さらには、化学的安定性が仇となり廃棄物が海洋に流出し汚染する海洋汚染やマイクロプラスチック問題などが叫ばれるようになってきた^[5]。現在そのよう背景から、可能な限り資源の価値を維持しつつ効率的に利用して付加価値を生み出す、循環型経済(サーキュラーエコノミー)が高分子分野でも重要視されている^[6,7]。持続可能な社会を形成していくためにも、環境負荷の低減と性能・機能を両立した環境低負荷型の高分子材料の開発や再生可能材料への代替等が検討されている。代表的な研究例としては、本来化学的に安定な高分子を生分解可能な高分子へと置き換えていく試みや、合成高分子を化石資源ではなく天然資源由来のものに切り替えていく試みが挙げられる^[8-10]。また、すでに利用されている高分子材料の破壊・劣化現象に関する研究も、高分子材料の強硬化や長寿命化に向けて重要な研究分野であるといえる。高分子の破壊・劣化原因は熱^[11-13]、光^[14,15]、電気的作用^[16]、力学的刺激^[17]など多岐に渡る。その中でも固体高分子における力学的刺激による劣化については、我々が高分子材料を利用する上で一般的な劣化原因の一つであるにも関わらず、未だ体系的な理解は限定的である。その主な理由として、外部応力による高分子鎖の切断に伴って発生する反応活性なラジカル種である「メカノラジカル」が超微量かつ不安定なため、固体材料中、常温条件において定量評価および可視化が困難なことが挙げられる。この課題を克服するための指針として、メカノラジカルを安定な蛍光性のラジカル種に変換した上で、電子スピン共鳴(ESR)測定や蛍光強度測定によって多角的に評価する方法が考えられる。

本論文では、固体高分子の力学的刺激による分子鎖切断の統一的な評価実現を目指し、高分子鎖の切断を可視化する蛍光性分子プローブの開発を目的とした。また、開発した分子プローブを用い、高分子材料に力学的な刺激を与えた際に発生するメカノラジカルの可視化に取り組んだ。以降では、高分子メカノケミストリーと呼ばれる研究分野の変遷と安定な蛍光ラジカルに関連する研究の動向について述べる。

1.2. 高分子メカノケミストリーの誕生と発展

1920 年に高分子化学の概念を提唱した Staudinger は、1930 年代には高分子鎖がすり潰しや攪拌といった力学的刺激により切断されることを報告している^[18-20]。その後、Kauzman らによって、力学的刺激による高分子主鎖切断の際には共有結合の均一開裂により反応活性なメカノラジカルが生じることが提唱された^[21]。この提案後、Melville らはポリメチルメタクリレートの希薄溶液にスチレンを添加し超音波照射すると、スチレンの重合が進行することから間接的にラジカルの発生を証明し^[22]、Henglein らの 2,2-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) によるメカノラジカルのトラッピング^[23]や Sohma らの広範な電子スピン共鳴 (ESR) 測定によってメカノラジカルの存在が証明された (Figure 1-1)^[24-27]。このような高分子鎖の切断に主眼をおいた研究は 20 世紀の後半まで続いた^[28,29]。

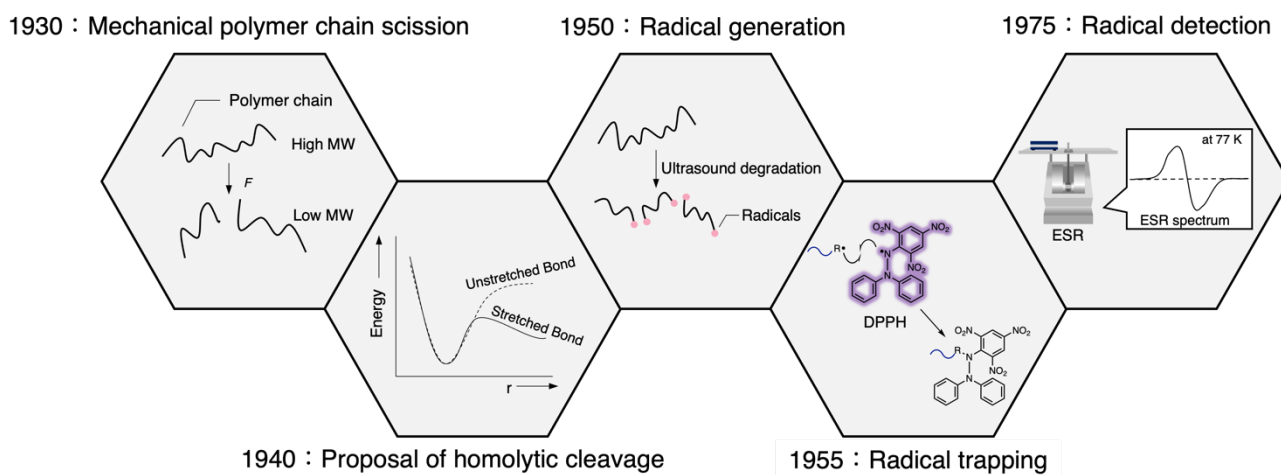


Figure 1-1. Timeline of studies on polymer mechanoradical detection from 1930 to 1975.

その後、1980 年に Encina らが発表した、高分子主鎖中にパーオキシド結合を導入しポリビニルピロリドンの力学的刺激による分解を促進した研究を契機に、高分子の力学的刺激による分子鎖切断を精密な分子設計によって制御する研究が行われるようになった^[30]。その先駆的な研究としては 2000 年代半ばに相次いで報告された、Moore らによるアゾ基含有ポリエチレングリコールに関する研究や^[31]、Sijbesma らと Craig らによってそれぞれ報告された力学的刺激に応答する金属錯体に関する研究が挙げられる^[32,33]。後に、このような力学的刺激に応答する機能分子は「メカノフォア (mechanophore)」と呼ばれるようになり、現在も盛んに研究されている^[34-40]。メカノフォアを高分子鎖中に導入すると、ポリマー鎖から力学的エネルギーがメカノフォアに伝搬する。その伝搬したエネルギーはメカノフォア分子中の特定の結合のみを選択的に活性化し、ラジカルの均一開裂^[31]、禁制反応の誘起^[41]、色彩や蛍光の変化・化学発光^[42-44]、酸の生成^[45-47]、低分子成分の放出^[48-50]、カチオン種の生成^[51]など様々な機能を発現可能なことが明らかになってきた (Figure 1-2)。

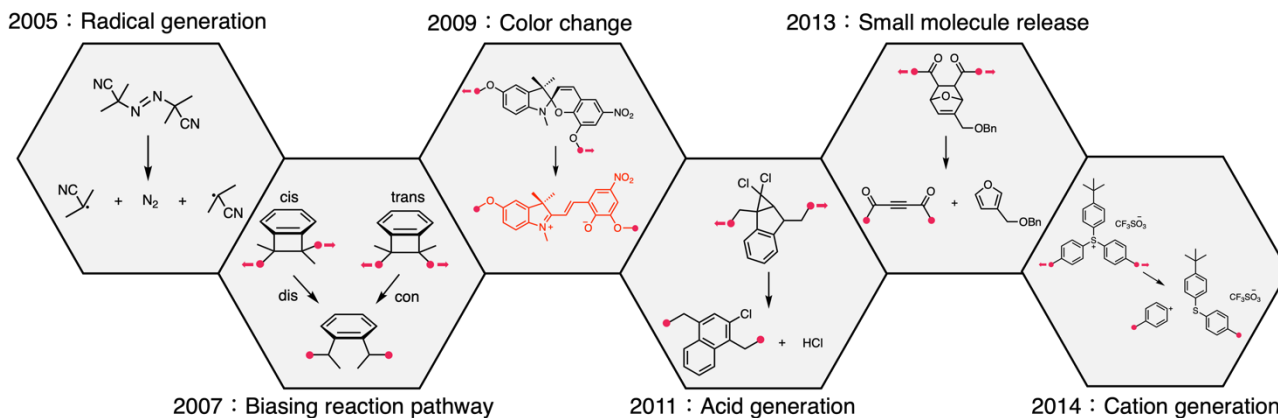
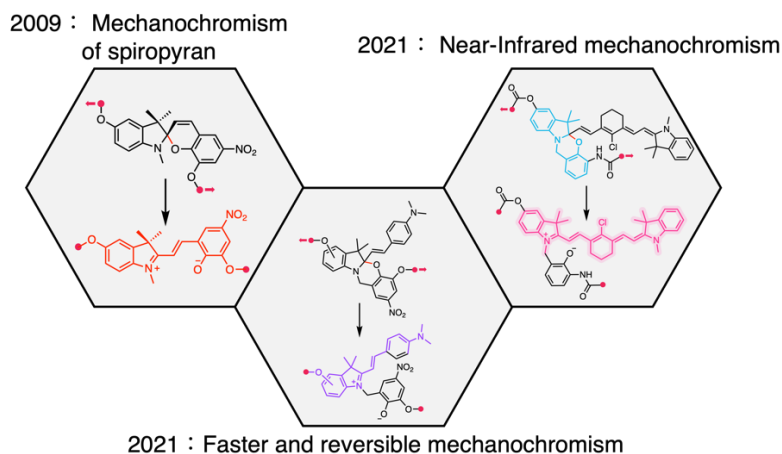


Figure 1-2. Timeline of polymer mechanochemistry developments from 2005 to 2014.

中でも、力学的刺激によって色彩や蛍光の変化・化学発光を誘起するメカノフォアは「メカノクロモフォア (mechanochromophore)」とも呼ばれ、高分子にかかる応力を可視化できることから力学的刺激による高分子材料の劣化機構の解明や寿命予測への応用に向けて精力的に研究がなされている。現在までにスピロピラン^[42,43]、ナフトピラン^[52,53]、ロードミン^[54,55]などの分子内異性化反応に伴う共役長の変化によって色彩を変化させるものや、1,2-ジオキセタン^[44,56]、Diels–Alder 付加体^[57]、ジアリールビベンゾフラン (DABBF)^[58,59] のような結合解離を伴い色彩変化や化学発光を示すものなど様々なメカノクロモフォアが開発され、高分子材料に対してクロミック特性が付与されてきた。

近年では、従来のメカノクロモフォアに改良を加え、マルチカラー化^[60-67]、力学応答性の向上^[68]、近赤外での発光性の付与^[68]など、新たなメカノクロモフォアに関する研究が数多く報告されている (Figure 1-3)。しかし、それに伴い分子設計の複雑化や高分子鎖への導入プロセスの煩雑化が生じており、メカノクロモフォアの汎用性向上が大きな課題として残されている。



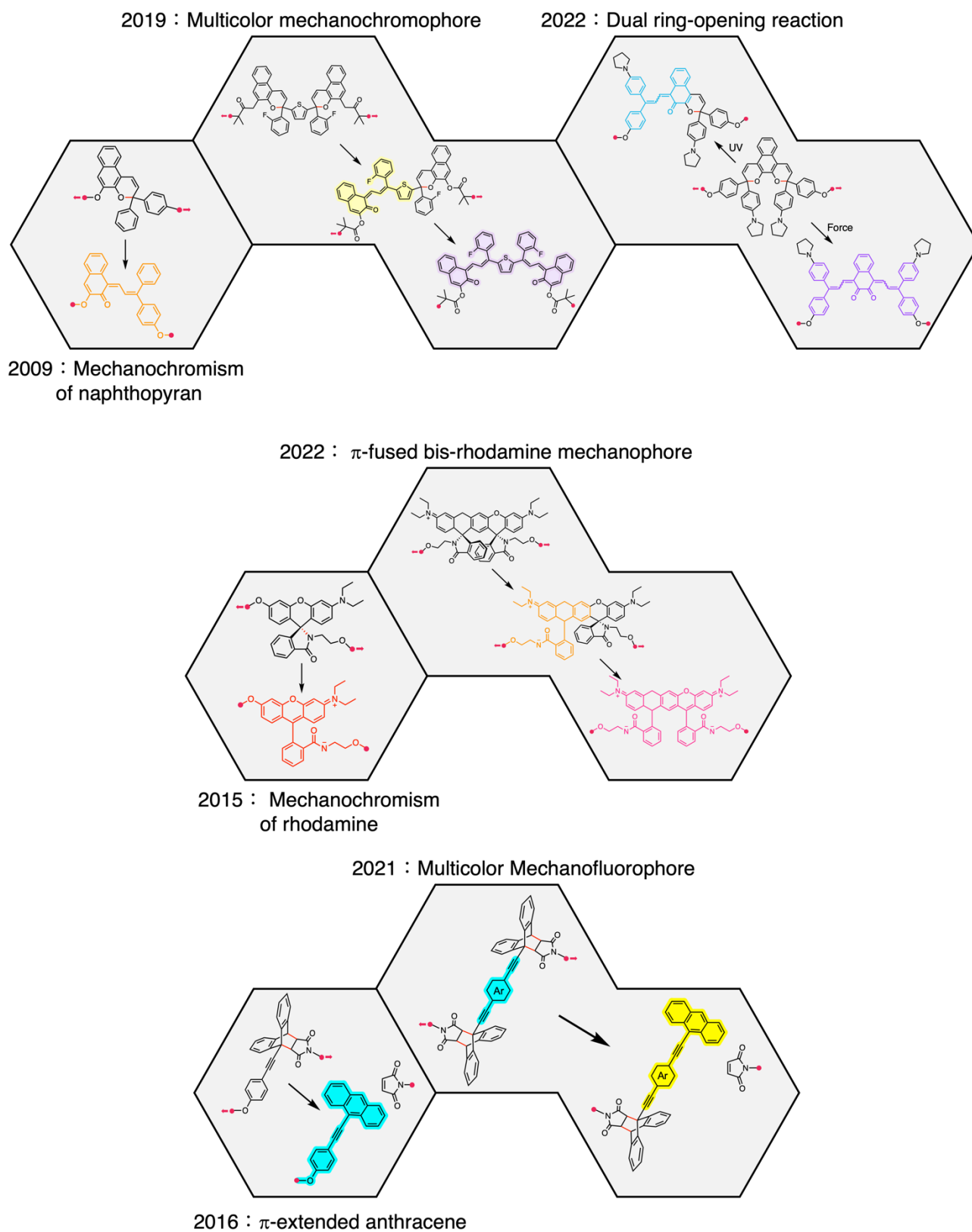


Figure 1-3. Timeline of mechanochromophore development from 2009 to 2022.

第1章 序論

そのようなメカノフォアに関する研究と同時期に、メカノラジカルの反応性の高さを利用した化学反応に関する研究も行われるようになった。その先駆けとなった研究としては、Schmidt-Naake らによって報告された分子鎖切断に伴い発生したポリマー末端のメカノラジカルをマクロイニシエーターとして捉え、重合反応を進行させた研究が挙げられる^[69]。また、Torkelson らはメカノラジカル同士のカップリング反応を利用してブロックポリマーを合成に成功している^[70]。これらの研究を応用し、Gong らはダブルネットワーク (DN) ゲルの自己高強度化を達成した。具体的には、DN ゲルにモノマー溶液を膨潤させた上で力学負荷によりネットワークを破壊し、発生するメカノラジカルから重合反応を進行させた^[71]。さらに、Ito らは、ターンオン型蛍光ラジカルプローブとメカノラジカルのカップリング反応を引き起こし、固体状態で発生する高分子メカノラジカルの可視化を実現した^[72]。分子プローブの設計には TEMPO のようなラジカル種が一般に蛍光分子の消光剤として働くことを利用している。この反応の利点としては、汎用高分子の後天的な蛍光修飾法として利用可能な点が挙げられる (Figure 1-4)。加えて、このようなターンオン型蛍光ラジカルプローブは線状高分子から発生するメカノラジカルだけではなく^[73,74]、環状ポリマーなどの特殊構造ポリマー由来のメカノラジカルの検出や^[75]、ダブルネットワークゲル中で生じる犠牲結合の可視化にも用いられており^[76]、高分子鎖切断に関する基礎から応用まで幅広い研究領域での利用が進んでいる。

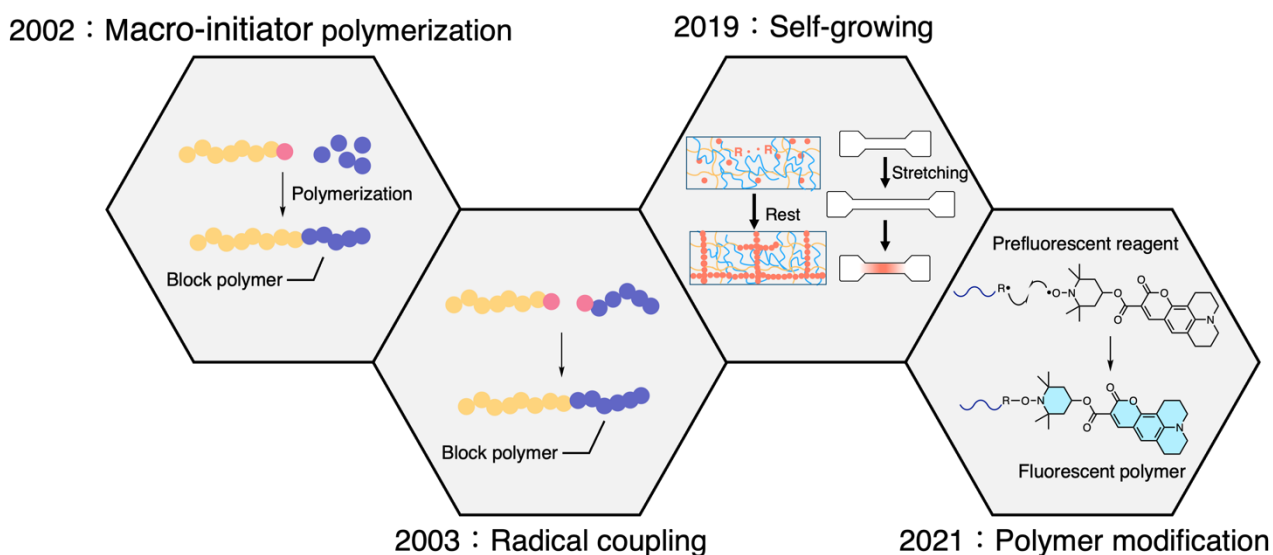


Figure 1-4. Timeline of studies on polymer mechanoradicals from 2002 to 2021.

近年では、メカノフォアを利用し、重合反応を位置特異的に生じさせることに成功した研究も数多く報告されている。特に、力学的刺激によって触媒構造を暴露させた Sijbesma らの研究は自己修復材料への応用可能性から高い注目を集めた^[77]。また Craig らはメカノフォアとして *gem*-ジブロモシクロプロパン骨格を利用し、力学的刺激により架橋反応が進行することを報告した^[78]。さらに、Sijbesma らはトリフェニルイミダゾール (TPI) ラジカルがチオール連鎖移動剤を介し重合開始剤として機能することに着目し、TPI の二量体であるヘキサアリアルビイミダゾール (HABI) 骨格を有するポリウレタンを合成した^[79]。合成したポリウレタンにチオール連鎖移動剤とモノマー溶液を膨潤させ凍結すると TPI ラジカルが発生し架橋反応が進行し高分子が高強度化することを報告した。加えて Otsuka らは力学的刺激によりラ

第1章 序論

ジカル種由来の桃色着色を示すメカノフォアであるジフルオレニルスクシノニトリル (DFSN) 骨格とメタクリロイル基を有するセグメント化ポリウレタンを合成し、バルク系における自己強化エラストマーの合成に成功した^[80]。この系では DFSN の解離により発生するシアノフルオレン (CF) ラジカルが開始種として作用し、メタクリロイル基の重合反応による架橋反応でポリウレタンが高強度化する。興味深いことに、メタクリロイルラジカルはセグメント化ポリウレタン中のジフェニルメタン骨格のベンジル位水素を引き抜き、ジフェニルメチルラジカルを発生させ黄色蛍光を示す。すなわち、一つの材料で高強度化、着色、蛍光の3機能を同時に発現させることに成功した (Figure 1-5)。本実験系は、Chen らによって DFSN の代わりに脂肪族ジセレニドを利用しても、同様のメカニズムでセグメント化ポリウレタンが高強度化し、ジフェニルメチルラジカルが生じることが実証されており、さらなる応用研究が進んでいる^[81]。

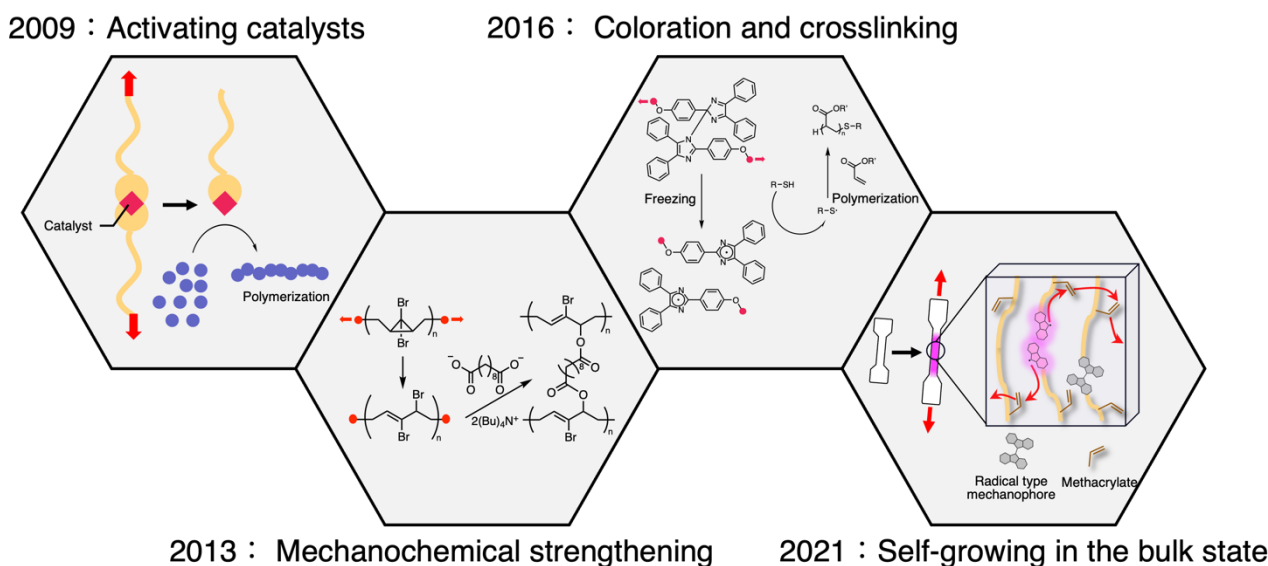


Figure 1-5. Timeline of study on polymer mechanochemistry from 2009 to 2021.

このように、高分子メカノケミストリーの歴史は時代の流れとともに、高分子鎖の破壊メカニズムの解明から、力学的刺激を活用する機能性高分子の研究へと発展を遂げ、近年ではメカノラジカルの反応性を利用した多機能な高分子材料の開発へと展開してきている。しかし、依然として高分子材料中で発生するメカノラジカルに起因する反応を観測し制御することは困難である。今後、こうしたメカノラジカルを利用した機能性高分子材料の創成には、メカノラジカルを簡便に定性・定量評価可能なシステムの構築が望まれる。

1.3. 安定な蛍光ラジカルの誕生と発展

1.2. でジフェニルメチルラジカルが蛍光発光を示すことを述べたが、一般的にラジカル種は不安定なことに加えて、消光剤として機能することがほとんどであり、その発光特性については未解明な部分が多い^[72,82]。初めて安定なラジカルが報告されたのは、1900年にまで遡る。Gomberg はベンゼン中でトリフェニルメチルラジカルがその二量体との平衡下で安定に存在することを提唱した^[83]。Gomberg は当時、塩化トリフェニルメタンを亜鉛によって還元させることで得られた無色結晶を、トリフェニルメチルラジカル (TPM) のカップリング二量体であるヘキサフェニルエタンと考えていた。この結晶をベンゼンに溶解させると黄色を呈することや、酸素との反応によってトリフェニルメチルラジカル由来の過酸化物が得られることを確認し、溶液中でトリフェニルメチルラジカルが平衡状態にあることを示した。しかし、その約70年後に二量体の構造は Gomberg が提唱したヘキサフェニルエタンではなく、パラ位で結合生成が起きたダイマー構造であることが明らかになった^[84]。

安定ラジカルの発見後、不対電子特有の性質として導電性や磁気特性について盛んに研究が行われてきた。しかし、蛍光性に関しては Julia らや Lambert らのトリフェニルメチル骨格を基本とする蛍光ラジカルの報告が知られているものの近年まで系統的な研究はなされてこなかった^[85-89]。その要因の一つとしては、蛍光ラジカルの希少性に加えて、光励起状態での化学的安定性の低さが挙げられる。現在までに開発されてきた蛍光ラジカルの殆どはトリフェニルメチル骨格に対してハロゲノ基などの嵩高い置換基を導入することで速度論的に安定化しラジカル同士の再結合反応を抑止している。しかし、ハロゲノ基が導入された蛍光ラジカルの代表であるペルククロ化トリフェニルメチルラジカル (PTM)^[90]は紫外光照射により直ちに分解し、塩素の脱離に伴う縮環によって発光性を持たないペルククロ-9-フェニルフルオレニルラジカルに変化する^[91]。この分解性の高さを改善するために、Armet らは1987年にメタ位にハロゲノ基を有さない安定な蛍光ラジカルとしてトリス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル (TTM) を報告した (Figure 1-6)^[92]。しかし、TTM でさえも紫外光照射下での半減期はアセトン溶液中でわずか4分程度であった。

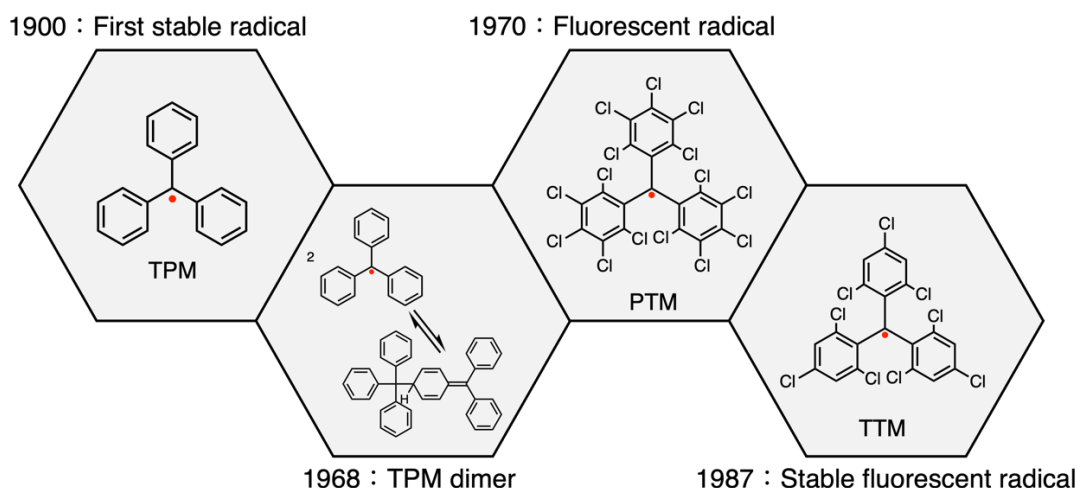


Figure 1-6. Timeline of studies on organic stable fluorescent radicals from 1900 to 1987.

また、多くの蛍光ラジカルは発光量子収率 (photoluminescence quantum efficiency, PLQE) の低さも課題とされてきた。TTM の PLQE は最大でも 3%程度であったことから、Julia らは高い発光量子収率を示す

第1章 序論

TTM 誘導体として TTM-1Cz (PLQE = 53%) を開発した^[93,94]。TTM-1Cz は TTM に共役アミンであるカルバゾール構造を導入することで、共役アミン部位が電子供与体 (ドナー)、TTM 部位が電子受容体 (アクセプター) として機能するように設計されている。その結果、共役アミン部位側から TTM 側に電子が移動した励起状態 (分子内電荷移動励起状態) による発光が生じ、無極性溶媒中において高い発光量子収率を実現したと考えられている。さらに、Kusamoto らは TTM 以上に高い光安定性を示す蛍光ラジカルとして (3,5-ジクロロ-4-ピリジル)-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル (PyBTM) を開発した^[95]。これらの研究以降、蛍光ラジカルの開発が加速し、ジフェニルメタンを基本骨格とする蛍光ラジカルの開発や^[96]、TTM の改良による高い外部量子収率 (external quantum efficiency, EQE) を示す蛍光ラジカルの開発が行われた (Figure 1-7)^[97]。最近の研究によって、TTM に対してカルバゾール骨格を繰り返し単位とする dendromer を結合させると、分子の非対称性が増し TTM ラジカルの PLQE が 2% から 63% にまで向上することが明らかになった^[98]。興味深いことに、この研究によってカルバゾールを結合させた TTM は共役長が伸びているのにも関わらず dendromer の世代数増大に伴って蛍光波長が短波長側にシフトすることも明らかになっており、閉殻分子と異なる性質が確認されている^[98,99]。

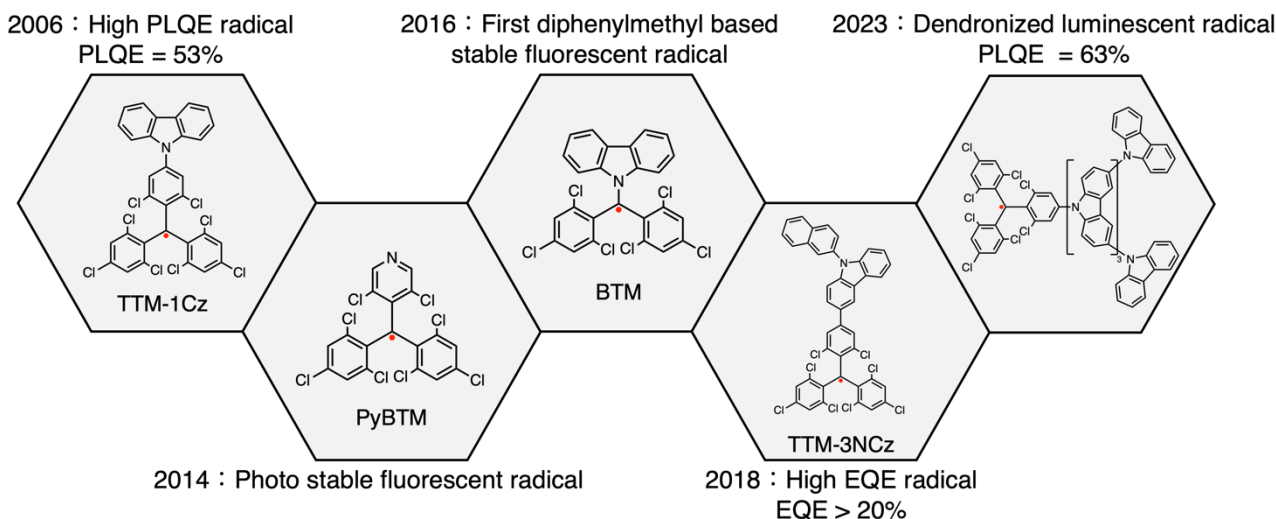


Figure 1-7. Timeline of studies on organic stable fluorescent radicals from 2006 to 2018.

閉殻分子と異なるラジカルの発光の特徴としてはマグネトルミネッセンス (magnetoluminescence, ML) と呼ばれる現象も知られている^[100]。ML とは、蛍光波長が磁場に応答して変化する現象であり、蛍光ラジカルに特有の現象である^[101]。ラジカル種同士は集合してジラジカルになると、スピンの反平行な一重項状態と平行な三重項状態を取り得るため、磁場によって一重項状態と三重項状態の比率が変化する。そのため、ある程度凝集状態を形成した蛍光ラジカルに磁場を与えると、三重項状態の分子の比率が増大し、短波長成分の蛍光強度が強くなり、長波長成分の蛍光強度が弱くなる。この現象は近年、蛍光ラジカルを精密に配列させた配位高分子^[102,103]や 2 個の蛍光ラジカルを剛直なリンカーによって繋いだ単分子ジラジカルを用いて詳細に解析され、最低 2 個のラジカルが集合できれば ML を発現することが明らかになった (Figure 1-8)^[104]。

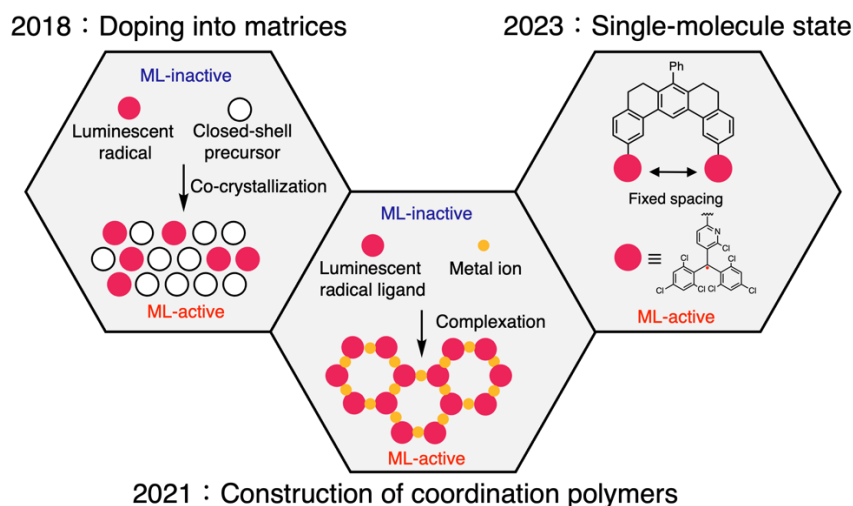


Figure 1-8. Timeline of studies on magnetoluminescence (ML) from 2018 to 2023.

21 世紀に入り、様々な特徴を有する蛍光ラジカルが開発される中で、分子の電子密度^[103,105,106]や置換基効果^[107,108]に関する基礎的な研究だけではなく、材料応用を志向した研究も行われるようになった。具体的には、有機発光ダイオード (organic light-emitting diode, OLED)^[97,109]やペンダント型蛍光ラジカルポリマー^[110]、発光型太陽光集光器 (luminescent solar concentrator, LSC)^[111]など光学材料への応用を目指した研究が行われるようになってきている (Figure 1-9)。また、蛍光ラジカルに関する研究が盛んになったことで、より効率的に分子設計を行うため、計算化学を利用した蛍光ラジカルの安定性や蛍光特性の予測に関する研究も報告されるようになってきている^[112-114]。

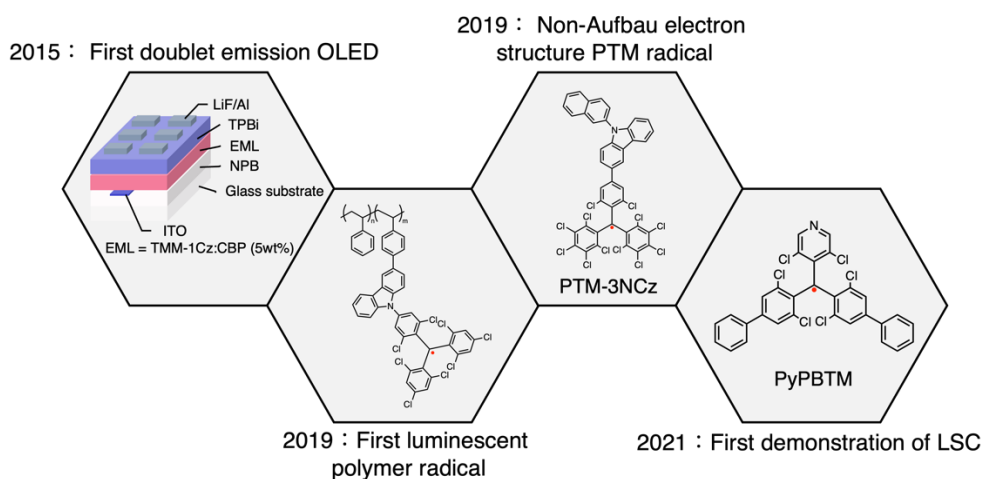


Figure 1-9. Timeline of studies on organic stable fluorescent radicals from 2015 to 2021.

ここまでに、化学構造を適切に選択することで蛍光ラジカルを安定化させる方法に触れたが、蛍光ラジカルに速度論的安定性を付与する別の方法としては固体高分子を用いて分子運動の抑止する手法も存在する。Otsuka らはテトラアリアルスクシノニトリル (TASN) に外部刺激を加えた際に発生するジアリールアセトニトリル (DAAN) ラジカルが黄色蛍光を示すことを明らかにしている^[115]。この DAAN ラジカルは、溶液中では二量体の TASN に瞬時に戻るものの、固体高分子中であれば分子運動が抑止されラジ

第1章 序論

カル状態を維持できる^[116-123]。また、Toivola らはジアリールメタン骨格を有するエポキシ樹脂は圧縮によりジフェニルメチルラジカルが生じ赤色蛍光を示すことを報告している^[124]。さらに、Wu らはポリビニルアルコール (PVA) が光分解する際にラジカルが発生することを利用し、低分子のアニオンラジカル由来の蛍光を観測することに成功している^[125]。具体的には、トリカルボニル置換ベンゼン誘導体を PVA 中に分散させた上で UV 照射し、PVA 由来のラジカルを連鎖移動させ、トリカルボニル置換ベンゼン誘導体のアニオンラジカル由来の蛍光の観測を達成した (**Figure 1-10**)。最近ではこの研究を発展させ、トリカルボニル置換ベンゼン誘導体をイミダゾリウムイオン液体に分散、同様に UV 照射させることで安定して蛍光ラジカルを観測できることを見出している^[126]。このような固体高分子中やイオン液体中で発生するラジカルは、蛍光分子同士の濃度消光やラジカル同士のカップリング反応による失活を防げるため、これまで困難であったラジカル種の蛍光特性を調査できる可能性を秘めているといえる。本論文の3章では、蛍光ラジカルの蛍光特性評価にあたり、固体高分子中に蛍光ラジカルを分散させることでラジカル種に速度論的安定化をもたらし、溶液条件では不可能なラジカル種の蛍光強度測定を実施している。

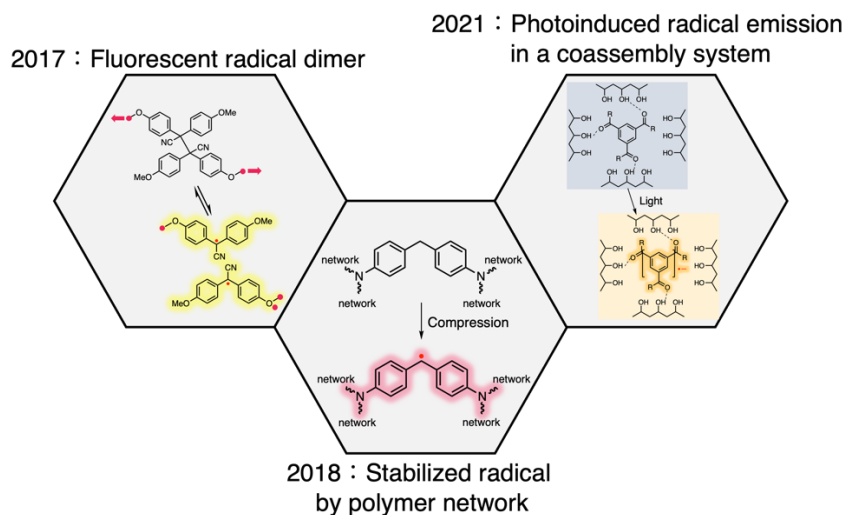


Figure 1-10. Timeline of studies on organic stable fluorescent radicals from 2017 to 2021.

第1章 序論

1.4. 問題提起および本論文の目的

前項までに、高分子メカノケミストリーの研究が進んできた歴史および、蛍光ラジカルの研究状況について述べた。高分子メカノケミストリーの中でもメカノラジカルに関する研究は、破壊の程度を評価する研究から、破壊によって生じるメカノラジカルを化学反応に利用した創造的な分野へと発展してきた。このようなメカノラジカルを利用した反応を最大限活かすためには、メカノラジカルの発生を簡便に評価する手法が求められる。

現在、メカノラジカル検出手法は、ニトロソ化合物^[26,127-130]やニトロン化合物^[131]、2,2'-ジフェニル-1-ピクリルヒドラジル (DPPH) ^[23,29,132-137] などのスピントラップ剤を利用した方法や、メカノラジカルの反応性の高さを利用してフェントン反応^[71,138]を引き起こす方法など多岐にわたっている。しかし、依然として固体状態で短寿命なメカノラジカルを検出する手法は限られている。固体高分子中で発生するメカノラジカルを簡便に検出できれば、材料の寿命予測や危険予知のみならず、メカノラジカルを利用した化学反応誘起の効率化にもつながる。

そこで、本研究では大気中で安定に存在可能な蛍光ラジカルに着目し、固体高分子中で発生するメカノラジカルを検出する新たな手法を開発することを目的とした。具体的には、ジアリールアセトニトリル (DAAN) 骨格に着目し、固体高分子中で生じる高分子鎖切断をモニタリングする蛍光分子プローブとして採用した。その着目理由として以下の二点が挙げられる。

- (i) DAAN 骨格は、ジフェニルメタン骨格を有しており 2 つのベンゼン環に挟まれたベンジル位水素は活性ラジカルが存在すると選択的に引き抜かれ蛍光性の DAAN ラジカルを与えることが期待される。
- (ii) TASN の解離種である DAAN ラジカルは一般的なラジカル種に比べて安定であることに加え、紫外光照射下で視認性の優れた蛍光を示す^[115-118]。

これらの知見をもとに本研究では、高分子に力学的刺激を印加し発生させたメカノラジカルと DAAN との間で生じる水素移動反応 (Hydrogen atom transfer, HAT) を利用し、メカノラジカルを安定な DAAN ラジカルに変換することで ESR を用いたラジカルの定量のみならず DAAN ラジカルに由来する蛍光を利用し多角的にメカノラジカルを評価可能か調査した。また、DAAN 誘導体の置換基の種類による分子の電子状態の変化がメカノラジカル検出能並びに蛍光波長に与える影響を系統的に調査した。さらに、高分子修飾反応によって高分子側鎖に直接 DAAN 骨格の導入し、汎用高分子に破壊検知機能を付与した。最終的に開発した DAAN 誘導体を高分子材料中に添加し、メカノラジカルを可視化し高分子材料の劣化現象を解析した。

第1章 序論

1.5. 論文の構成

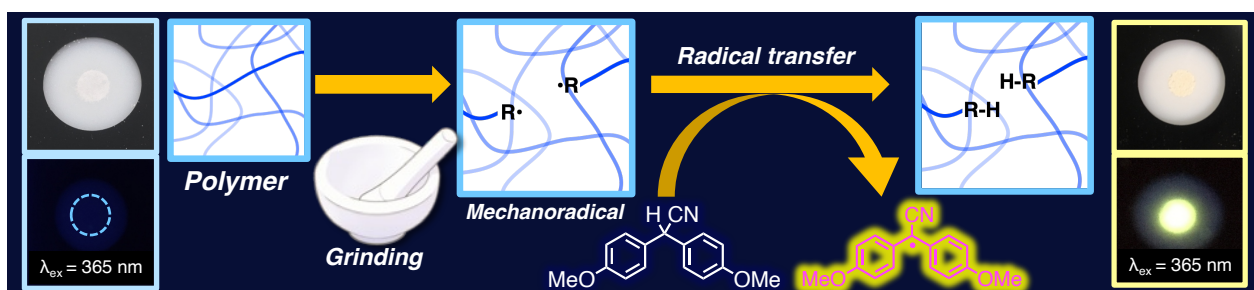
以下に本論文の構成を示す。

第1章 序論

本研究の背景・目的・意義、および構成に関して記述した。

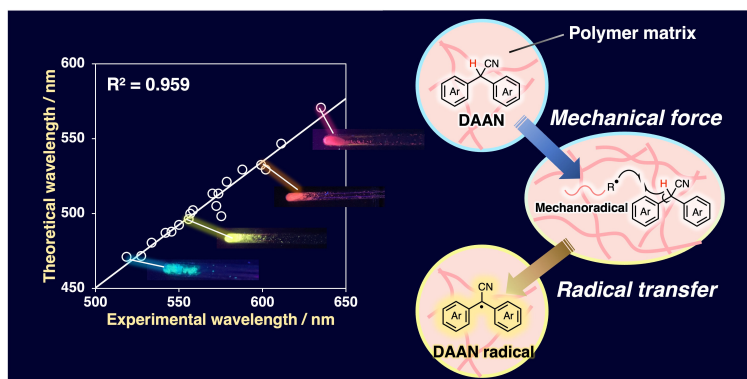
第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

メカノラジカルを検出するための蛍光分子プローブとしてパラ位にメトキシ基を有する DAAN 誘導体 (DAAN-OMe/OMe) を合成した。合成した DAAN-OMe/OMe と様々な分子量のポリスチレンの混合試料をボールミルですり潰すことによってポリスチレン由来のメカノラジカルを発生させ、DAAN-OMe/OMe のメカノラジカル検出能を調査した。



第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

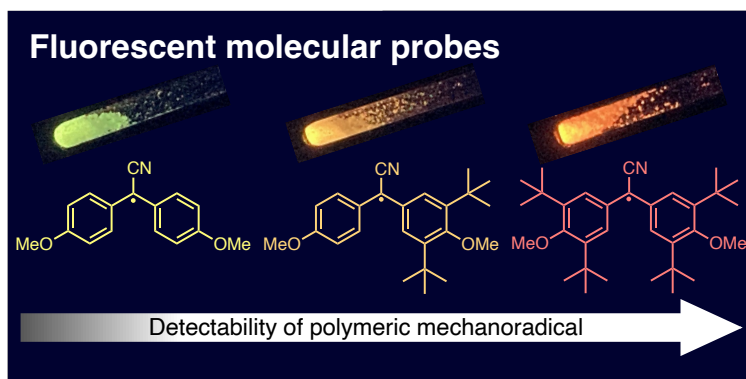
第2章で合成した DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能の置換基の影響を調査するため、様々な置換基を有する DAAN 誘導体を合成した。合成した DAAN 誘導体とポリスチレンの混合試料をボールミルですり潰し、DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能および蛍光スペクトルを調査した。



第1章 序論

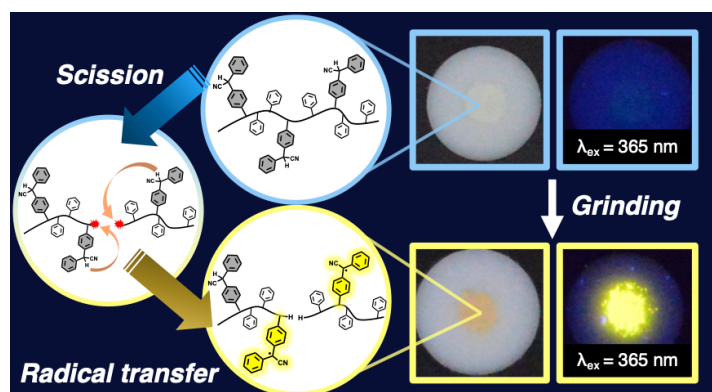
第4章 嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上

第3章で合成した DAAN 誘導体の評価で得られた知見を用いて、よりメカノラジカル検出能の高い分子プローブの開発に取り組んだ。具体的な設計指針としては、ラジカルの熱力学的な安定性を損なわないようにしながら、ラジカル中心を立体的に保護するために、DAAN 誘導体の芳香環のメタ位に対して嵩高い置換基を導入した。合成した DAAN 誘導体とポリスチレンの混合試料をボールミルですり潰し、ESR スペクトル測定からラジカルの発生量を定量した。また、ESR スペクトルと蛍光スペクトルの経時変化を追跡しラジカルの寿命について調査した。



第5章 側鎖にジアリールアセトニトリル骨格を有する高分子の開発

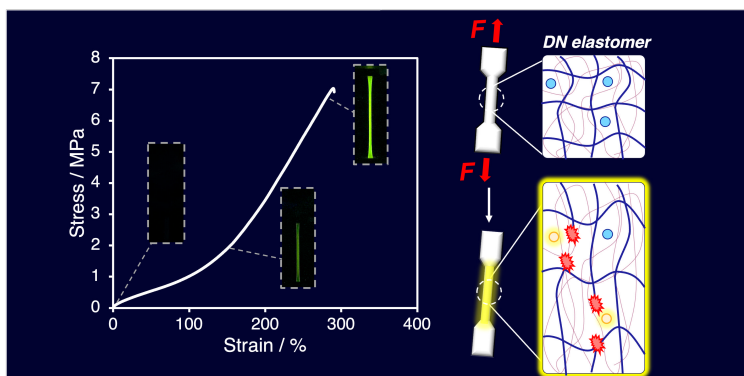
第4章までで詳細な物性調査を行った DAAN 骨格を、高分子反応を用いて高分子側鎖に直接導入し、DAAN の均一分散性を向上を志向した高分子の開発を行った。合成した高分子型蛍光分子プローブをボールミルで擦り潰し、メカノラジカル検出能を評価するとともに、熱物性の測定を行うことで DAAN 骨格が主鎖に与える影響を調査した。



第1章 序論

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

大量合成が可能な DAAN 誘導体である **DAAN-OMe/OMe** を、後天的に汎用的なエラストマーに添加し、エラストマー中で発生するメカノラジカルの可視化に取り組んだ。合成した DAAN 含有エラストマーの引張試験と蛍光スペクトル測定を行い、エラストマー中で生じる分子鎖切断メカニズムについて調査した。



第7章 総論

各章にて得られた知見を総括し、今後の展望を述べた。

第 1 章 序論

1.6. 参考文献

- [1] H. Staudinger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1920**, *53*, 1073–1085.
- [2] Y. Miao, A. von Jouanne, A. Yokochi, *Polymers* **2021**, *13*, 449.
- [3] R. Geyer, J. R. Jambeck, K. L. Law, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, 25–29.
- [4] I. D. Posen, P. Jaramillo, A. E. Landis, W. M. Griffin, *Environ. Res. Lett.* **2017**, *12*, 034024.
- [5] T. Narancic, S. Verstichel, S. Reddy Chaganti, L. Morales-Gamez, S. T. Kenny, B. De Wilde, R. Babu Padamati, K. E. O'Connor, *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 10441–10452.
- [6] O. Guselnikova, O. Semyonov, E. Sviridova, R. Gulyaev, A. Gorbunova, D. Kogolev, A. Trelin, Y. Yamauchi, R. Boukherroub, P. Postnikov, *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 4755–4832.
- [7] B. Grignard, S. Gennen, C. Jérôme, A. W. Kleij, C. Detrembleur, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 4466–4514.
- [8] A. Gandini, T. M. Lacerda, A. J. F. Carvalho, E. Trovatti, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1637–1669.
- [9] S. Lambert, M. Wagner, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6855–6871.
- [10] M. S. Kim, H. Chang, L. Zheng, Q. Yan, B. F. Pflieger, J. Klier, K. Nelson, E. L. W. Majumder, G. W. Huber, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 9915–9939.
- [11] G. G. Cameron, J. M. Meyer, I. T. McWalter, *Macromolecules* **1978**, *11*, 696–700.
- [12] T. Hirata, T. Kashiwagi, J. E. Brown, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1410–1418.
- [13] R. Miranda, J. Yang, C. Roy, C. Vasile, *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *72*, 469–491.
- [14] J. F. Rabek, *Photodegradation Polym.* **1996**, 136–145.
- [15] E. Yousif, R. Haddad, *Springerplus* **2013**, *2*, 1–32.
- [16] D. W. Kitchin, O. S. Pratt, *Trans. Am. Inst. Electr. Eng. Part III Power Appar. Syst.* **1962**, *81*, 112–119.
- [17] J. Zhou, T. Hsu, J. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202300768.
- [18] H. Staudinger, E. O. Leupold, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, *63*, 730–733.
- [19] H. Staudinger, H. F. Bondy, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, *63*, 734–736.
- [20] H. Staudinger, W. Heuer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1934**, *67*, 1159–1164.
- [21] W. Kauzman, H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 3113–3125.
- [22] H. W. Melville, A. J. R. Murray, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 996.
- [23] V. A. Henglein, *Die Makromol. Chemie* **1955**, *15*, 188–210.
- [24] J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
- [25] M. Tabata, T. Miyazawa, O. Kobayashi, J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 178–180.
- [26] M. Tabata, J. Sohma, *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 589–595.
- [27] M. Sakaguchi, J. Sohma, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 1233–1245.
- [28] M. K. Beyler, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921–2948.
- [29] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5755–5798.
- [30] M. V. Encina, E. Lissi, M. Sarasúa, L. Gargallo, D. Radic, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1980**, *18*, 757–760.
- [31] K. L. Berkowski, S. L. Potisek, C. R. Hickenboth, J. S. Moore, *Macromolecules* **2005**, *38*, 8975–8978.
- [32] W. C. Yount, D. M. Loveless, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14488–14496.
- [33] J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4460–4462.

第 1 章 序論

- [34] N. Willis-Fox, E. Rognin, T. A. Aljohani, R. Daly, *Chem* **2018**, *4*, 2499–2537.
- [35] M. Stratigaki, R. Göstl, *Chempluschem* **2020**, 1095–1103.
- [36] H. Hu, Z. Ma, X. Jia, *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 3115–3129.
- [37] E. Izak-Nau, D. Campagna, C. Baumann, R. Göstl, *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 2274–2299.
- [38] G. I. Peterson, T.-L. Choi, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6465–6474.
- [39] R. T. O’Neill, R. Boulatov, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 148–167.
- [40] M. A. Ghanem, A. Basu, R. Behrou, N. Boechler, A. J. Boydston, S. L. Craig, Y. Lin, B. E. Lynde, A. Nelson, H. Shen, D. W. Storti, *Nat. Rev. Mater.* **2021**, *6*, 84–98.
- [41] C. R. Hickenboth, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, J. Baudry, S. R. Wilson, *Nature* **2007**, *446*, 423–427.
- [42] S. L. Potisek, D. A. Davis, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13808–13809.
- [43] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- [44] Y. Chen, A. J. H. Spiering, S. Karthikeyan, G. W. M. Peters, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 559–562.
- [45] C. E. Diesendruck, B. D. Steinberg, N. Sugai, M. N. Silberstein, N. R. Sottos, S. R. White, P. V. Braun, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 12446–12449.
- [46] C. Nagamani, H. Liu, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2540–2543.
- [47] Y. Lin, T. B. Kouznetsova, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 99–103.
- [48] M. B. Larsen, A. J. Boydston, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8189–8192.
- [49] X. Hu, T. Zeng, C. C. Husic, M. J. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15018–15023.
- [50] Y. Lu, H. Sugita, K. Mikami, D. Aoki, H. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 17744–17750.
- [51] T. Shiraki, C. E. Diesendruck, J. S. Moore, *Faraday Discuss.* **2014**, *170*, 385–394.
- [52] F. Ercole, T. P. Davis, R. A. Evans, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1500–1511.
- [53] M. J. Robb, T. A. Kim, A. J. Halmes, S. R. White, N. R. Sottos, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12328–12331.
- [54] Z. Wang, Z. Ma, Y. Wang, Z. Xu, Y. Luo, Y. Wei, X. Jia, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6469–6474.
- [55] T. Wang, N. Zhang, J. Dai, Z. Li, W. Bai, R. Bai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 11874–11881.
- [56] E. Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. P. Sijbesma, C. Creton, *Science* **2014**, *344*, 186–189.
- [57] R. Göstl, R. P. P. Sijbesma, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 370–375.
- [58] K. Imato, A. Irie, T. Kosuge, T. Ohishi, M. Nishihara, A. Takahara, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6168–6172.
- [59] K. Imato, T. Kanehara, T. Ohishi, M. Nishihara, H. Yajima, M. Ito, A. Takahara, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1307–1311.
- [60] M. E. McFadden, M. J. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11388–11392.
- [61] C. Baumann, M. Stratigaki, S. P. Centeno, R. Göstl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13287–13293.
- [62] H. Hu, X. Cheng, Z. Ma, Z. Wang, Z. Ma, *Polym. Chem.* **2022**, *42*, 2.
- [63] H. Hu, X. Cheng, Z. Ma, Z. Wang, Z. Ma, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5507–5514.
- [64] M. Wu, Y. Li, W. Yuan, G. De Bo, Y. Cao, Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 17120–17128.

- [65] M. E. McFadden, S. K. Osler, Y. Sun, M. J. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22391–22396.
- [66] S. K. Osler, M. E. McFadden, T. Zeng, M. J. Robb, *Polym. Chem.* **2023**, *14*, 2717–2723.
- [67] W. He, Y. Yuan, M. Wu, X. Li, Y. Shen, Z. Qu, Y. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202218785.
- [68] H. Qian, N. S. Purwanto, D. G. Ivanoff, A. J. Halmes, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Chem* **2021**, *7*, 1080–1091.
- [69] G. Schmidt-Naake, M. Drache, M. Weber, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2232–2238.
- [70] A. H. Lebovitz, M. K. Gray, A. C. Chen, J. M. Torkelson, *Polymer* **2003**, *44*, 2823–2828.
- [71] T. Matsuda, R. Kawakami, R. Namba, T. Nakajima, J. P. Gong, *Science* **2019**, *363*, 504–508.
- [72] K. Kubota, N. Toyoshima, D. Miura, J. Jiang, S. Maeda, M. Jin, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16003–16008.
- [73] C. Wang, S. Akbulatov, Q. Chen, Y. Tian, C.-L. Sun, M. Couty, R. Boulatov, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3154.
- [74] Q. Huang, O. Hassager, J. Madsen, *Macromolecules* **2022**, *55*, 9431–9441.
- [75] J. Noh, M. B. Koo, J. Jung, G. I. Peterson, K. T. Kim, T.-L. Choi, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 18432–18438.
- [76] Y. Zheng, J. Jiang, M. Jin, D. Miura, F. X. Lu, K. Kubota, T. Nakajima, S. Maeda, H. Ito, J. P. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7376–7389.
- [77] A. Piermattei, S. Karthikeyan, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 133–137.
- [78] A. L. B. Ramirez, Z. S. Kean, J. A. Orlicki, M. Champhekar, S. M. Elsagr, W. E. Krause, S. L. Craig, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 757–761.
- [79] F. Verstraeten, R. Göstl, R. P. Sijbesma, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8608–8611.
- [80] K. Seshimo, H. Sakai, T. Watabe, D. Aoki, H. Sugita, K. Mikami, Y. Mao, A. Ishigami, S. Nishitsuji, T. Kurose, H. Ito, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 8406–8409.
- [81] X. Li, F. Yang, Y. Li, C. Liu, P. Zhao, Y. Cao, H. Xu, Y. Chen, *CCS Chem.* **2023**, *5*, 925–933.
- [82] N. Soh, Y. Katayama, M. Maeda, *Analyst* **2001**, *126*, 564–566.
- [83] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- [84] H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 249–254.
- [85] J. Carilla, L. Fajari, L. Juliá, J. Riera, L. Viadel, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6529–6532.
- [86] V. M. Domingo, X. Burdons, E. Brillas, J. Carilla, J. Rius, X. Torrelles, L. Julia, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6847–6855.
- [87] A. Jiménez, A. Selga, J. L. Torres, L. Juliá, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4583–4586.
- [88] A. Heckmann, C. Lambert, M. Goebel, R. Wortmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5851–5856.
- [89] A. Heckmann, S. Dümmler, J. Pauli, M. Margraf, J. Köhler, D. Stich, C. Lambert, I. Fischer, U. Resch-Genger, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 20958–20966.
- [90] M. Ballester, G. de la Fuente, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 4509–4510.
- [91] M. A. Fox, E. Gaillard, C. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7088–7094.
- [92] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castaner, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichtfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608–5616.
- [93] V. Gamero, D. Velasco, S. Latorre, F. López-Calahorra, E. Brillas, L. Juliá, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 2305–2309.
- [94] D. Velasco, S. Castellanos, M. López, F. López-Calahorra, E. Brillas, L. Juliá, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7523–

7532.

- [95] Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11845–11848.
- [96] X. Ai, Y. Chen, Y. Feng, F. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2869–2873.
- [97] X. Ai, E. W. Evans, S. Dong, A. J. Gillett, H. Guo, Y. Chen, T. J. H. Hele, R. H. Friend, F. Li, *Nature* **2018**, *563*, 536–540.
- [98] R. Xiaotian, W. Ota, T. Sato, M. Furukori, Y. Nakayama, T. Hosokai, E. Hisamura, K. Nakamura, K. Matsuda, K. Nakao, A. P. Monkman, K. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302550.
- [99] K. Matsuda, R. Xiaotian, K. Nakamura, M. Furukori, T. Hosokai, K. Anraku, K. Nakao, K. Albrecht, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 13443–13446.
- [100] S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12711–12715.
- [101] K. Kato, S. Kimura, T. Kusamoto, H. Nishihara, Y. Teki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 2606–2611.
- [102] S. Kimura, R. Matsuoka, S. Kimura, H. Nishihara, T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 5610–5615.
- [103] S. Kimura, M. Uejima, W. Ota, T. Sato, S. Kusaka, R. Matsuda, H. Nishihara, T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4329–4338.
- [104] R. Matsuoka, S. Kimura, T. Miura, T. Ikoma, T. Kusamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 13615–13622.
- [105] S. Kimura, A. Tanushi, T. Kusamoto, S. Kochi, T. Sato, H. Nishihara, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1996–2007.
- [106] S. Kimura, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, T. Kusamoto, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 2025–2029.
- [107] Y. Hattori, S. Tsubaki, R. Matsuoka, T. Kusamoto, H. Nishihara, K. Uchida, *Chem.:Asian J.* **2021**, *16*, 2538–2544.
- [108] Y. Hattori, T. Kusamoto, H. Nishihara, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 64802–64805.
- [109] A. Abdurahman, T. J. H. Hele, Q. Gu, J. Zhang, Q. Peng, M. Zhang, R. H. Friend, F. Li, E. W. Evans, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1224–1229.
- [110] A. Abdurahman, Q. Peng, O. Ablikim, X. Ai, F. Li, *Mater. Horizons* **2019**, *6*, 1265–1270.
- [111] S. Mattiello, F. Corsini, S. Mecca, M. Sassi, R. Ruffo, G. Mattioli, Y. Hattori, T. Kusamoto, G. Griffini, L. Beverina, *Mater. Adv.* **2021**, 4–9.
- [112] C. He, Z. Li, Y. Lei, W. Zou, B. Suo, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 574–580.
- [113] C. Tonnelé, D. Casanova, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 13826–13833.
- [114] X. Wang, P. Xue, C. Zhou, Y. Zhang, P. Li, R. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 18343–18350.
- [115] T. Sumi, R. Goseki, H. Otsuka, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11885–11888.
- [116] S. Kato, K. Ishizuki, D. Aoki, R. Goseki, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1087–1091.
- [117] S. Kato, D. Aoki, H. Otsuka, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 2636–2640.
- [118] F. Hoshino, T. Kosuge, D. Aoki, H. Otsuka, *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3*, 2681–2685.
- [119] S. Kato, S. Furukawa, D. Aoki, R. Goseki, K. Oikawa, K. Tsuchiya, N. Shimada, A. Maruyama, K. Numata, H. Otsuka, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 126.
- [120] S. Kato, D. Aoki, H. Otsuka, *ACS Appl. Polym. Mater.* **2021**, *3*, 594–598.
- [121] S. Kato, D. Aoki, K. Oikawa, K. Tsuchiya, K. Numata, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2021**, *10*, 623–627.
- [122] J. Kida, D. Aoki, H. Otsuka, *Aggregate* **2021**, *2*, e50.

第 1 章 序論

- [123] S. Kato, D. Aoki, H. Otsuka, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1223–1225.
- [124] R. Toivola, S. H. Jang, D. Mannikko, S. Stoll, A. K. Y. Jen, B. D. Flinn, *Polymer* **2018**, *142*, 11–22.
- [125] Y. Li, G. V. Baryshnikov, C. Xu, H. Ågren, L. Zhu, T. Yi, Y. Zhao, H. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23842–23848.
- [126] W. Zheng, X. Li, G. V. Baryshnikov, X. Shan, F. Siddique, C. Qian, S. Zhao, H. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202305925.
- [127] S. Vivatpanachart, H. Nomura, Y. Miyahara, *Polym. J.* **1981**, *13*, 481–486.
- [128] M. Sono, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Macromolecules* **2017**, *50*, 254–263.
- [129] M. Sono, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1088–1099.
- [130] T. Hayashi, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, A. Fujii, S. Inada, H. Yamamoto, *Polymer* **2021**, *217*, 123416.
- [131] F. Wang, M. Burck, C. E. Diesendruck, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 42–45.
- [132] G. Ayrey, C. G. Moore, W. F. Watson, *J. Polym. Sci.* **1956**, *19*, 1–15.
- [133] P. E. M. Allen, G. M. Burnett, G. W. Hastings, H. W. Melville, D. W. Ovenall, *J. Polym. Sci.* **1958**, *33*, 213–225.
- [134] S. L. Malhotra, *J. Macromol. Sci. Part A* **1986**, *23*, 729–748.
- [135] C. Damm, W. Peukert, *Langmuir* **2009**, *25*, 2264–2270.
- [136] Ö. Laçın, J. Kwiczak-Yiğitbaşı, M. Erkan, Ş. C. Cevher, B. Baytekin, *Polym. Degrad. Stab.* **2019**, *168*, 108945.
- [137] N. Willis-Fox, E. Rognin, C. Baumann, T. A. Aljohani, R. Göstl, R. Daly, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2002372.
- [138] H. T. Baytekin, B. Baytekin, B. A. Grzybowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3596–3600.

第2章

ジアリアルアセトニトリル誘導体による メカノラジカルの検出

2.1. 緒言

序論でも述べたとおり、高分子の力学的刺激による分子鎖切断に関する研究は1930年代から行われている。現在までに報告されている高分子鎖切断方法は、素練り、粉碎、超音波照射、凍結と融解、高速攪拌など多岐にわたっている。

力学的刺激による高分子鎖切断は他の高分子の劣化機構では見られない特異な分解挙動を示す。具体的には力学的刺激により高分子鎖切断を行ったとき、応力印加時間に対して分子量をプロットすると、時間経過とともに分子量の低下割合は減少し、ある分子量に対して漸近するようなグラフが得られる(Figure 2-1)^[1]。この時の重合度は臨界重合度と呼ばれる。これは力学的刺激により高分子鎖切断を行うと、印加される力学的エネルギーに左右されることなく一定分子量以下に高分子鎖が破壊されないことを意味している。

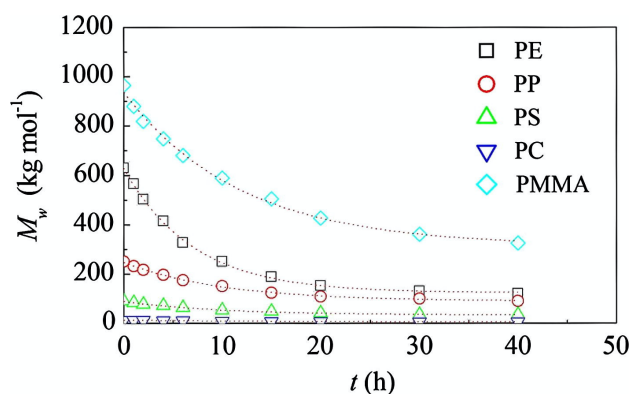


Figure 2-1. Molecular weight, M , as a function of milling time, t . Data refer to polymers subjected to mechanical processing at a milling frequency of about 14.6 Hz. Best-fitted curves are shown.^[1]

力学的刺激による高分子の切断に関しては古くから二つのモデルが知られている。一つ目がPeterlinモデルである^[2]。高分子の主鎖切断は結晶ラメラを結ぶ非晶鎖(タイ分子)で起こるというモデルで、破壊に至る大変形の途中ではFigure 2-2に示すような長さ一杯に引き延ばされたタイ分子に応力集中が生じ、この部分の高分子鎖が切断されメカノラジカルが生じるものとしている。しかし、このモデルには三つの欠点がある。第一に結晶性高分子でしか成り立たない点、第二に結晶中の折りたたみ鎖がほどけない理由を与えていない点、第三にメカノラジカルが結晶部で生成する可能性を考慮していない点である。

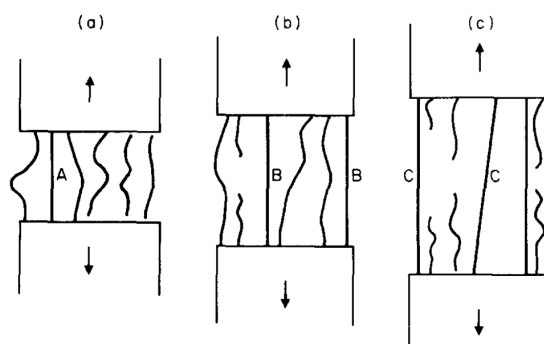


Figure 2-2. Peterlin model. Deformation and fracture of the polymer chains in a semi-crystalline polymer.^[3]

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

二つ目のモデルが Zhurkov モデルである^[4]。このモデルでは高分子の切断は **Figure 2-3** に示すように、どこかで主鎖切断が起これば近くの高分子から水素を引き抜いて二次生成ラジカルを2個作り、 β 位切断を起こすことで末端ラジカルが再生産されることを示した。

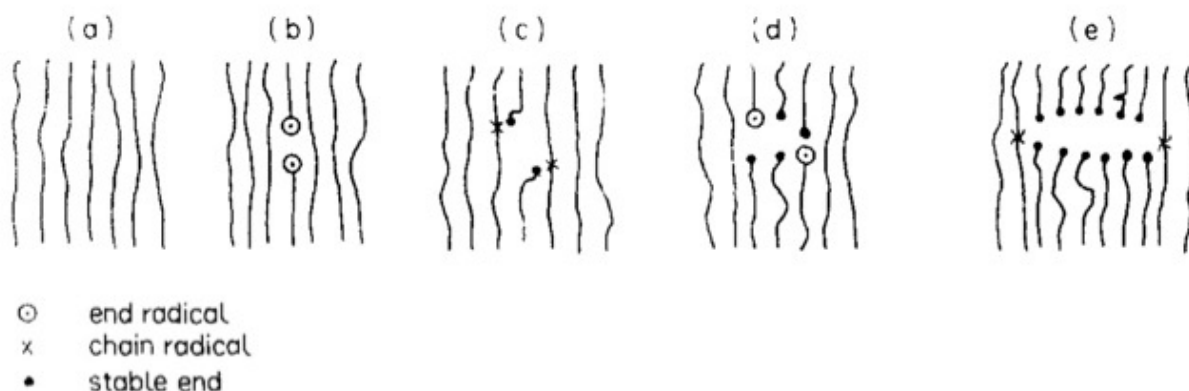


Figure 2-3. Zhurkov model. (a) Chain breaking, (b) primary formation of mechanoradicals (end radicals), (c) hydrogen abstraction by the primary radicals and formation of chain radicals, (d) β -scission of the chain radicals with formation of a double bond and another end radical, (e) void formation after many cycles of the reactions.^[3]

しかし、上記二つのモデルはいずれも臨界重合度の存在を説明するのには不十分であった。そこで Sohma^[5]らはメカノラジカルの生成には臨界重合度があることを説明するためのモデルを提案した (**Figure 2-4**)。このモデルでは、鎖状高分子の単量体間の相互作用のエネルギーは相似の低分子間の相互作用と大差なく、これら低分子の van der Waals エネルギー E_v と仮定できるものとしている。その上で、二つの高分子間 A, B でずりを生じさせるためには n 個の繰り返し単位が同時に動かねばならず、これに必要なエネルギーは $n \times E_v$ である。一方、主鎖の C-C 結合のエネルギーを E_{C-C} とすれば、 n が十分に大きくなると $n \times E_v > E_{C-C}$ となる。この場合、長い高分子が互いにずれるよりも主鎖が切れた方がエネルギー消費は少なく、この状態の時にメカノラジカルが発生する。したがって、このモデルから臨界重合度 n_c は下式で与えられるものとした。

$$n_c \times E_v = E_{C-C}$$

Sohma らはポリエチレンを例にとって $E_{C-C} = 83 \text{ kcal/mol}$ 、 $E_v = 1.0 \text{ kcal/mol}$ を代入すれば n_c は 83 になることを算出した上で、分子量の異なる種々のポリエチレンに対し実際に擦り潰し試験を行った。その結果、重合度 100 以上ではメカノラジカルが生成され、重合度 71 以下の場合メカノラジカルが生成されないことを示し上記の Sohma モデルの妥当性を示した。このモデルの利点としては、入力情報として結合エネルギー (E_{C-C}) と分子間力 (E_v) が分かっているならばポリマーの臨界重合度を算出することができる点にある。しかし、分子間力の大きさや高分子の骨格が特定されていない場合、臨界重合度を算出できないという問題がある。

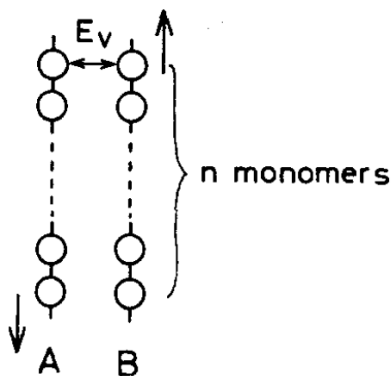


Figure 2-4. A model for a critical degree of polymerization for production of mechanoradicals. E_v is an energy between monomers, which is identical for n -monomers. Arrows indicate shear direction.^[3]

そこで臨界重合度を実験的に算出するために、これまでに下記に示すような実験式が報告されてきた。
Sato and Nalepa model^[6]

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + k't$$

$$k' = \frac{k}{m}$$

Baramboim model^[7-9]

$$M_t = M_\infty + (M_0 - M_\infty)e^{-kt}$$

Tang model^[10]

$$\frac{1}{M_t - M_\infty} - \frac{1}{M_0 - M_\infty} = kt$$

OHM model^[11-13]

$$\ln\left(\frac{1}{M_\infty} - \frac{1}{M_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{M_\infty} - \frac{1}{M_0}\right) - kt$$

Variables :

- t = time
- $M_t = M_n$ at time t
- M_0 = initial M_n value
- M_∞ = limiting molecular weight
- k = degradation rate constant
- m = monomer molecular weight

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

上記の関係式はいずれも、実験的に初期分子量と力学的刺激を印加した後の分子量を算出することで、無限時間力学的刺激を与えた際の分子量、すなわち臨界重合度を算出できる。これらの式を読み解くと、力学的刺激による高分子鎖切断の速度定数は、高分子の初期分子量に大きく依存するといえる。また、近年、これらの式を用いて切断速度定数算出し、高分子の力学的刺激に対する安定性を定量的に評価する研究が数多く報告されている^[14-16]。

高分子の力学的刺激による劣化を分光的に評価する手法としては、メカノラジカルを電子スピン共鳴 (ESR) 測定によって評価する方法がある。最も広範に利用されている ESR を用いたメカノラジカル検出手法としてはスピントラップ法が挙げられる。スピントラップ法が開発される以前は応力印加直後の高分子を凍結した上で ESR によってラジカル種を観測していた^[5,17-24]。しかし、この方法は凍結させるまでの時間にラジカルが消滅することがあり、定量性に欠けるという問題があった。その問題を解決するために 1960 年代後半に E.G. Janzen らによって提案されたのがスピントラップ法である^[25]。この方法ではスピントラップ剤 (ニトロ化合物やニトロソ化合物) とフリーラジカルを反応させ、安定なアミノオキシドラジカル (スピンアダクト) を生じさせることで ESR を用いてスピンアダクトのラジカルを観測する。元々は、活性酸素や一酸化窒素などの検出に利用されていたスピントラップ法だが、Sohma らはペンタメチルニトロソベンゼン (PMNB) を添加したベンゼン溶液中で PMMA に超音波照射することで ESR シグナルが観測されることを報告した (Figure 2-5)^[26]。この報告を契機にメカノラジカル検出にスピントラップ法が利用されるようになった。その結果、メカノラジカルを観測する上で温度の制約がなくなったことに加え、溶液中であれば定量的にメカノラジカル発生を評価できるようになった^[27-29]。近年では化学、生物学、医学など様々な分野でラジカルを定量評価する手法として広く利用されている^[30,31]。しかし、未だバルク系での簡便かつ定量的なメカノラジカル検知の実現には至っていない。バルク状態は実材料として用いる環境と近いため、バルク系におけるメカノラジカル検知および定量評価を実現することができれば、材料の寿命予測や危険予知並びに破壊現象解明へ大きく寄与できる。

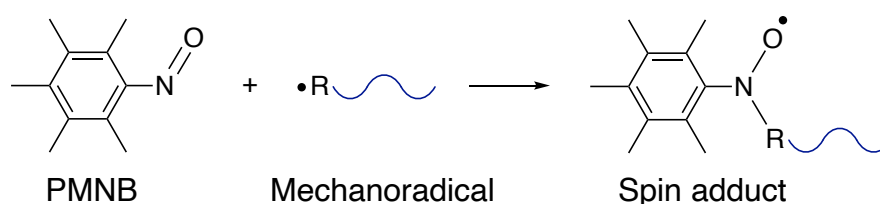


Figure 2-5. Short-lived radical species is trapped by spin-trapping reagent to form a spin adduct that has much a longer lifetime than the original free radical.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

そこで、本章ではメカノラジカルとの反応で安定な蛍光性ラジカルに変換される分子プローブを合成し、固体高分子中で発生するメカノラジカルの電子スピン共鳴 (ESR) 測定および蛍光強度測定による多角的な定量測定を検討した。具体的な分子プローブの設計としては、ジフェニルメタン骨格にシアノ基を導入したジフェニルアセトニトリル (DAAN) 骨格に着目した。DAAN は連鎖停止型酸化防止剤として機能することが知られており^[32]、周囲に反応活性なラジカル種が存在するとベンジル位の水素が引き抜かれ、耐酸素性を有する DAAN ラジカルを生成する^[33]。加えて、DAAN ラジカルは蛍光発光を示すことが知られている^[34]。これらのことから、高分子鎖切断に伴い発生するメカノラジカルと DAAN 誘導体が反応することで DAAN ラジカルが生じ、ESR および蛍光強度測定によって多角的にメカノラジカルの発生を評価できるのではないかと着想した (Figure 2-6)。分子プローブの機能評価するにあたり、汎用高分子の一つであるポリスチレン (PS) と合成した DAAN 誘導体を混合し、ボールミルによる擦り潰し試験を実施することで、PS の切断速度定数、DAAN ラジカルの発生量、蛍光強度の相関を調査した。

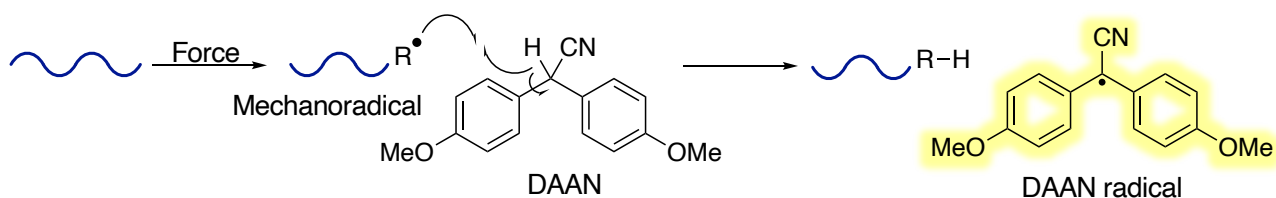


Figure 2-6. Conceptual illustration of this chapter.

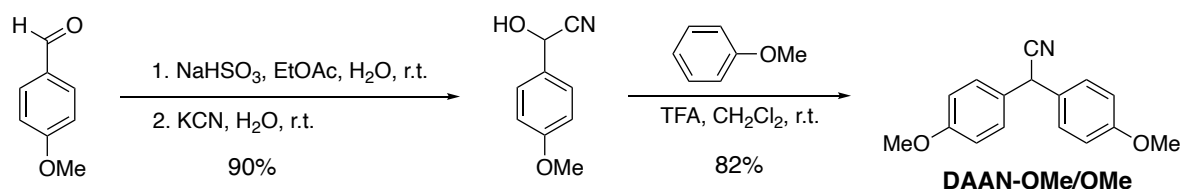
第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.2. ジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体の合成

DAAN 誘導体の置換基としては様々な候補が考えられるが、合成が簡便かつ蛍光特性の評価を阻害しない白色粉末として合成可能なことが知られているパラ位にメトキシ基を有する **DAAN-OMe/OMe** を選択し合成した。

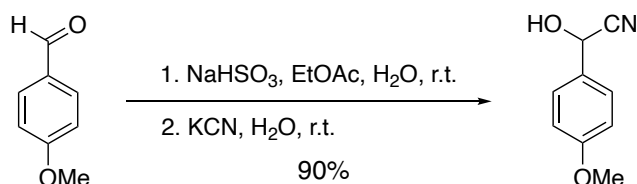
2.2.1. DAAN-OMe/OMe の合成経路

高分子鎖切断によって生じるメカノラジカルを検出する分子プローブとして **DAAN-OMe/OMe** を **Scheme 2-1** に従って合成した。



Scheme 2-1. Synthetic route of DAAN-OMe/OMe as a molecular probe.

2.2.1.1. 4-メトキシマンデロニトリルの合成



Scheme 2-2. Synthesis of 4-methoxymandelonitrile.

p-アニスアルデヒドとシアン化カリウムを反応させ、対応するシアノヒドリンを合成した (**Scheme 2-2**)。収率 90%にて白色結晶を得た。生成物の ^1H NMR スペクトルより、全てのシグナルの化学シフトが既報と一致したことから、目的物の生成を確認した (**Figure 2-7**)^[34]。

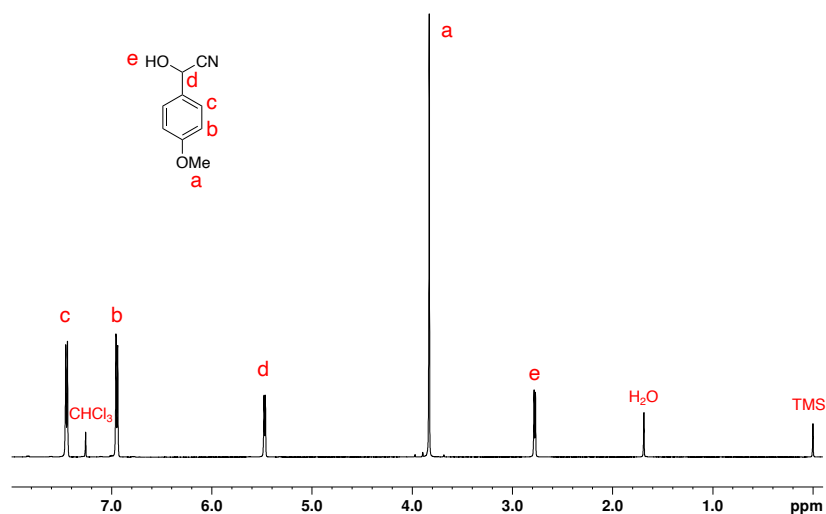
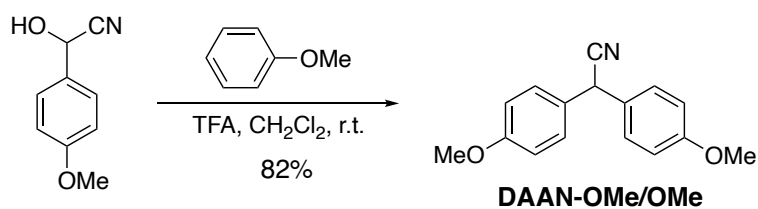


Figure 2-7. ^1H NMR spectrum of 4-methoxymandelonitrile (CDCl_3 , 500 MHz).

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.2.1.2. DAAN-OMe/OMe の合成



Scheme 2-3. Synthesis of DAAN-OMe/OMe.

トリフルオロ酢酸 (TFA) を触媒として、4-メトキシマンデロニトリルとアニソールをジクロロメタン溶液中で縮合させた (Scheme 2-3)。収率 82%にて白色結晶を得た。生成物の ¹H NMR より二つのパラ置換芳香環に由来するシグナルが観測され全てのシグナルが矛盾なく帰属できたことから目的物の生成を確認した (Figure 2-8, 2-9)。

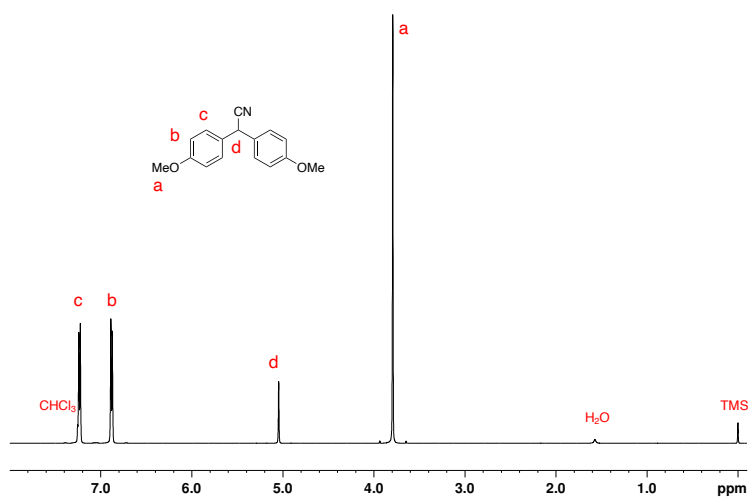


Figure 2-8. ¹H NMR spectrum of DAAN-OMe/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

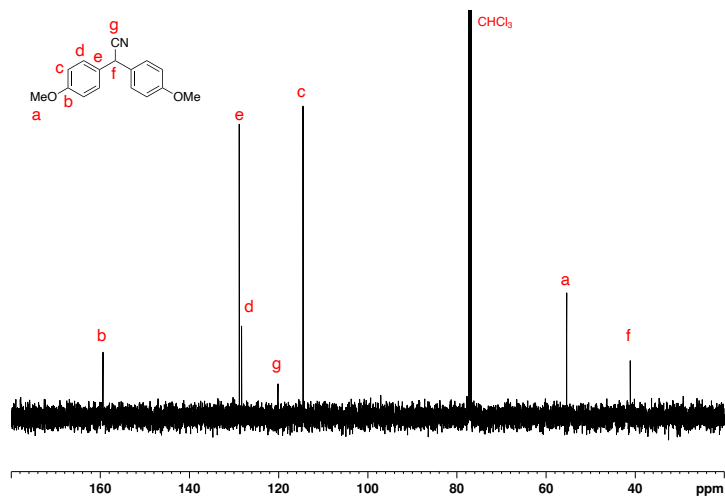
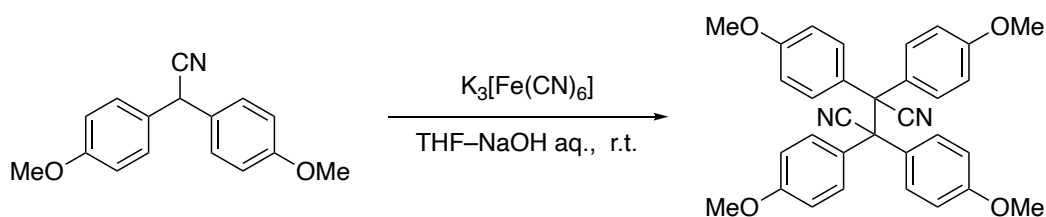


Figure 2-9. ¹³C NMR spectrum of DAAN-OMe/OMe (CDCl₃, 125 MHz).

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.3. テトラアリールスクシノニトリル (TASN)-tetraOMe の合成



Scheme 2-4. Synthesis of TASN-tetraOMe.

DAAN-OMe/OMe ラジカルの蛍光スペクトル測定を行うことを目的として、DAAN-OMe/OMe の酸化的二量化を行った (Scheme 2-4)。その結果、収率 84%にて白色固体を得た。 1H NMR より 5.5 ppm 付近のベンジル位プロトン由来のシグナルの消失を確認し、全てのシグナルが矛盾なく帰属できたことから目的物の生成を確認した (Figure 2-10, 2-11)。

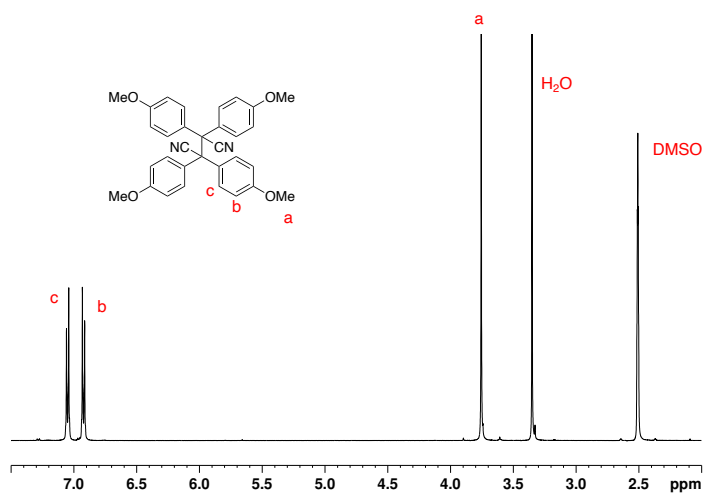


Figure 2-10. 1H NMR spectrum of DAAN-OMe/OMe (DMSO- d_6 , 500 MHz).

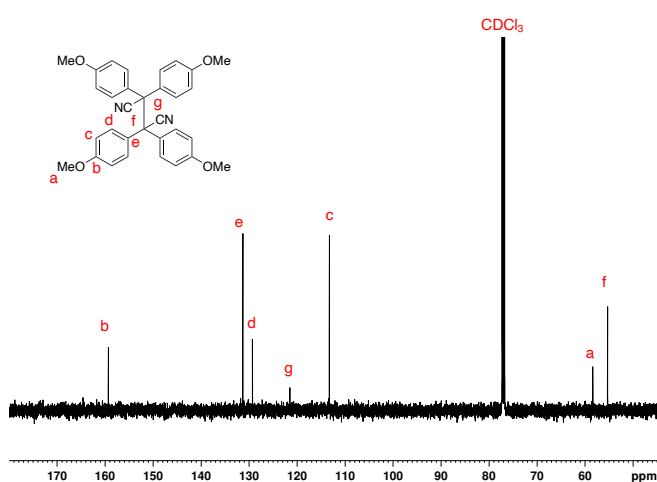
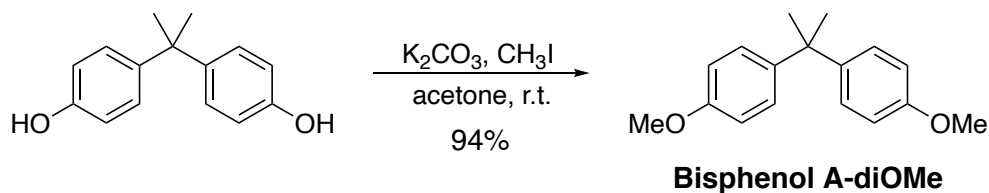


Figure 2-11. ^{13}C NMR spectrum of TASN-tetraOMe (CDCl₃, 125 MHz).

2.4. コントロールサンプル (Bisphenol A-diOMe) の合成



Scheme 2-5. Synthesis of Bisphenol A-diOMe

DAAN-OMe/OMe のコントロールサンプルとして Bisphenol A-diOMe を合成した (Scheme 2-5)。アセトン溶媒中で Bisphenol A とヨードメタンを用いて Williamson エーテル合成を行った。その結果、白色固体を取率 94% で得た。生成物の ^1H NMR より二つのパラ置換芳香環に由来するシグナルが観測され全てのシグナルが矛盾なく帰属できたことから目的物の生成を確認した (Figure 2-12)。

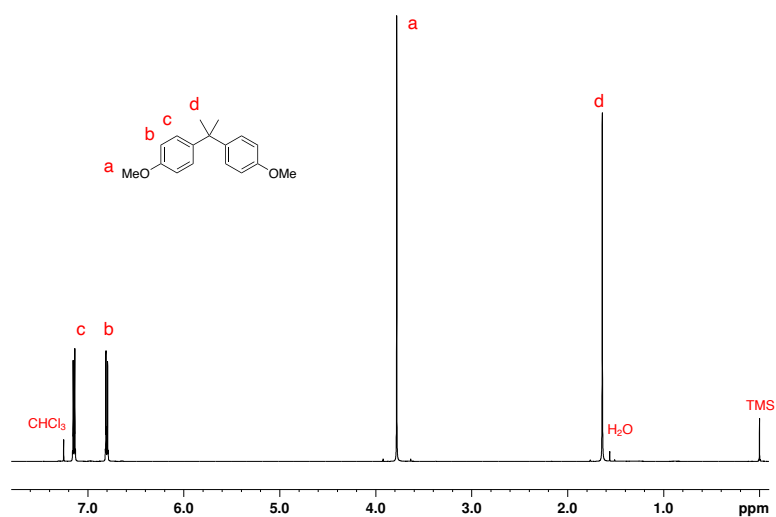


Figure 2-12. ^1H NMR spectrum of Bisphenol A-diOMe (CDCl_3 , 500 MHz).

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.5. DAAN-OMe/OMe の特性評価

2.5.1. DAAN-OMe/OMe ラジカルの蛍光スペクトル測定

DAAN-OMe/OMe のメカノラジカル検出能を調査するに先立ち、DAAN-OMe/OMe ラジカルの蛍光スペクトル測定および ESR スペクトル測定を目的として、TASN-tetraOMe のボールミルによる擦り潰し試験 (50 mg, 30 Hz, 30 min) を行った。その結果、擦り潰し前には白色だった粉末が、擦り潰し後には DAAN ラジカル由来の桃色着色を呈していた。また、ハンディ UV ランプにて 365 nm の紫外光を照射したところ、擦り潰し後のサンプルからのみ黄色蛍光が確認された (Figure 2-13)。また、蛍光スペクトル測定により 561 nm にピークトップを持ち、超波長側にブロード化する DAAN ラジカルの特徴的なシグナルが観測された (Figure 2-14)。さらに、ESR スペクトル測定の結果から炭素ラジカル由来のシグナル ($g = 2.003$) が観測された。以上のことから DAAN-OMe/OMe ラジカルが発生したと判断した (Figure 2-15)。

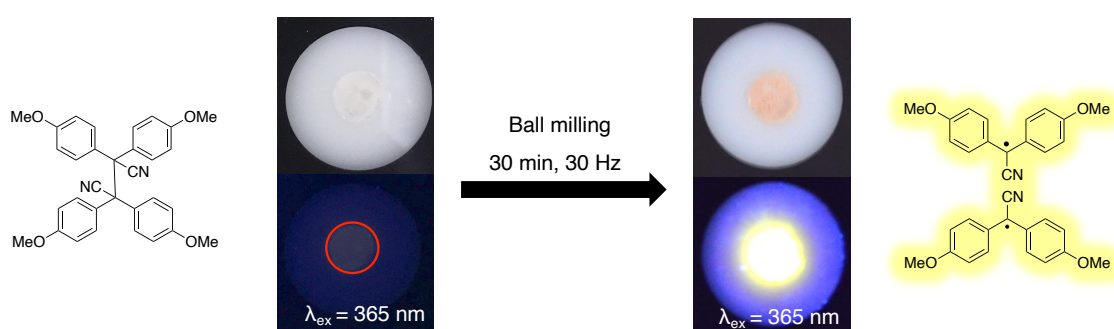


Figure 2-13. Photographs of TASN-tetraOMe before and after grinding under visible light (top) and UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) irradiation (bottom).

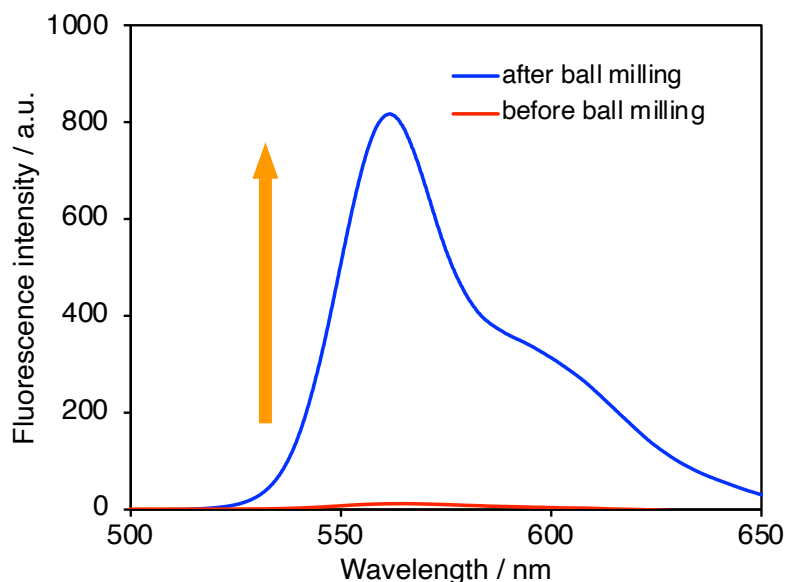


Figure 2-14. Fluorescent spectra of TASN-tetraOMe before and after ball milling (50 mg, 30 Hz, 30 min) at $\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm.

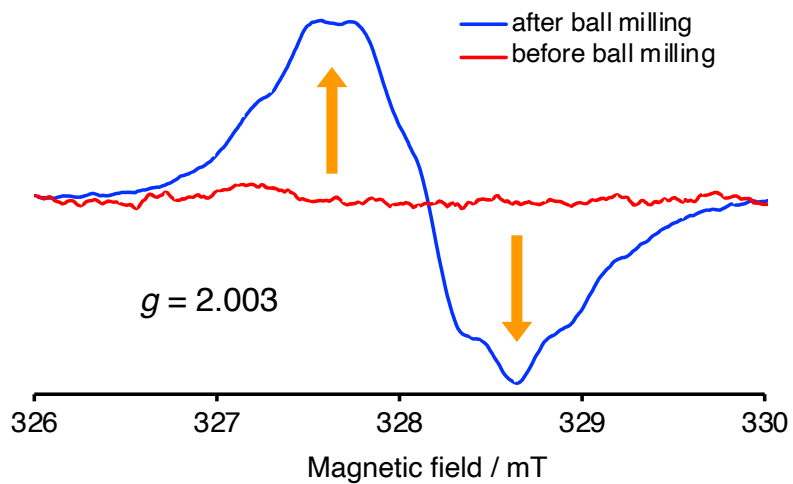


Figure 2-15. ESR spectra of TASN-tetraOMe before and after ball milling (50 mg, 30 Hz, 30 min).

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.5.2. DAAN-OMe/OMe ラジカルの大気安定性調査

緒言でも述べたように、大気中で安定に存在できる炭素ラジカルの報告例は少なく、中でも大気安定性と蛍光性を有するラジカルの例は極めて限定的である。加えて、蛍光性ラジカルの安定性評価は主に脱気下の溶液状態における検討のみであり、大気中、常温常圧の固体状態におけるラジカルの安定性を評価した例はほとんどない。

DAAN ラジカルの類縁体であるジフェニルメチルラジカルは大気下では即座に失活し ESR 測定によって炭素ラジカルを検出できないことが知られている^[35]。一方で DAAN ラジカルはシアノ基の導入により大気安定性が向上していると考えられる。そこで、TASN-tetraOMe の擦り潰し後のサンプルの、脱気下あるいは大気下にてラジカル量の自然減衰挙動の経時変化を、ESR 測定にて追跡した。その結果、脱気下および大気下どちらにおいても高い安定性を示した (Figure 2-16, 2-17)。近似直線を用いてラジカルの半減期 $T_{1/2, \text{vac}}$ 、 $T_{1/2, \text{air}}$ を推定すると、それぞれ、 $T_{1/2, \text{vac}} = 2.00 \times 10^4 \text{ s}$ 、 $T_{1/2, \text{air}} = 9.68 \times 10^3 \text{ s}$ と見積もられた。通常のメチルラジカルの半減期が $1.0 \times 10^{-4} \text{ s}$ 程度^[36]であることを鑑みると DAAN ラジカルは極めて安定であるといえる。なお、脱気下のラジカルの減衰原因は DAAN ラジカル同士のカップリング反応に起因していると考えられ、大気下のラジカルの減衰原因はカップリング反応に加えて、大気中の酸素等による失活と考えられる。

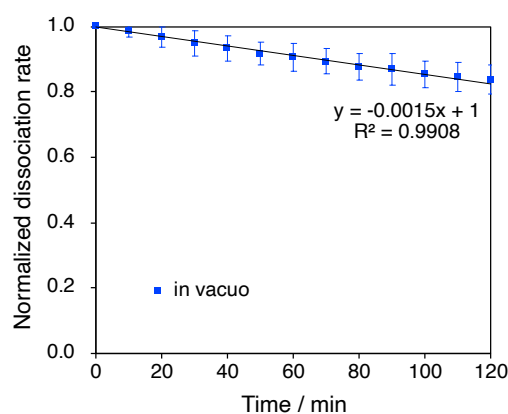


Figure 2-16. Time-dependent dissociation rate of TASN-tetraOMe calculated from ESR measurements in vacuo, showing the recombination of the dissociated TASN moieties.

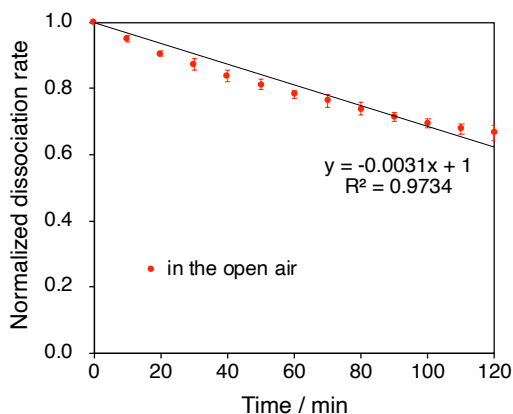


Figure 2-17. Time-dependent dissociation rate of TASN-tetraOMe calculated from ESR measurements in the open air, showing the recombination of the dissociated TASN moieties and reaction with oxygen.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.5.3. DAAN-OMe/OMe のメカノラジカル検出能の調査

DAAN-OMe/OMe のメカノラジカル検出能を評価するために、代表的な汎用高分子の一つである PS との粉末混合擦り潰し試験を実施した。具体的には DAAN-OMe/OMe (10 mg, 39.5 μmol) と PS (50 mg, $M_n = 264 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.04$) の混合試料のボールミルによる擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) を行い、GPC 測定、ESR 測定、蛍光スペクトル測定を行った。その結果、擦り潰し前後で見え目に大きな変化は見られなかったが、ハンディ UV ランプにて 365 nm の光を照射したところ、擦り潰し後のサンプルからのみ黄色蛍光が目視で確認できた (Figure 2-18)。また、GPC 溶出曲線から、擦り潰し時間の増加に伴い PS の分子量が低下していくことが確認された (Figure 2-19)。それと同時に、炭素ラジカル由来の g 値 2.003 の ESR スペクトル (Figure 2-20)、DAAN-OMe/OMe ラジカル由来と考えられる 556 nm にピークトップを持つ蛍光スペクトル (Figure 2-21) が確認された。

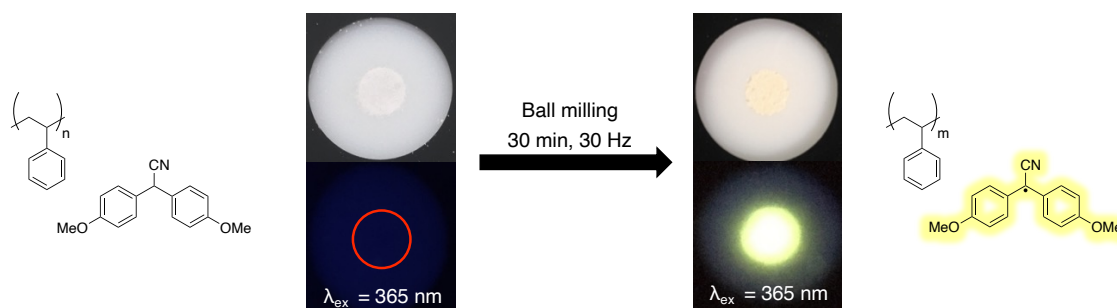


Figure 2-18. Photographs of a mixture of polystyrene ($M_n = 264\,000$; $M_w/M_n = 1.05$) and DAAN-OMe/OMe before and after grinding under visible light (top) and UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) irradiation (bottom).

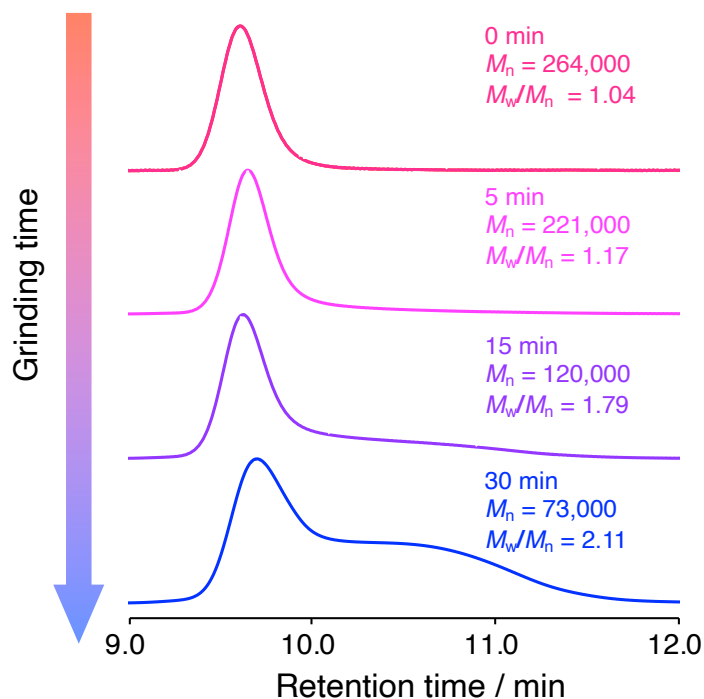


Figure 2-19. GPC curves of mixture of polystyrene ($M_n = 264\,000$; $M_w/M_n = 1.05$) and DAAN-OMe/OMe before and after ball milling. Data refer to sample subjected to mechanical processing at milling frequency about 30.0 Hz.

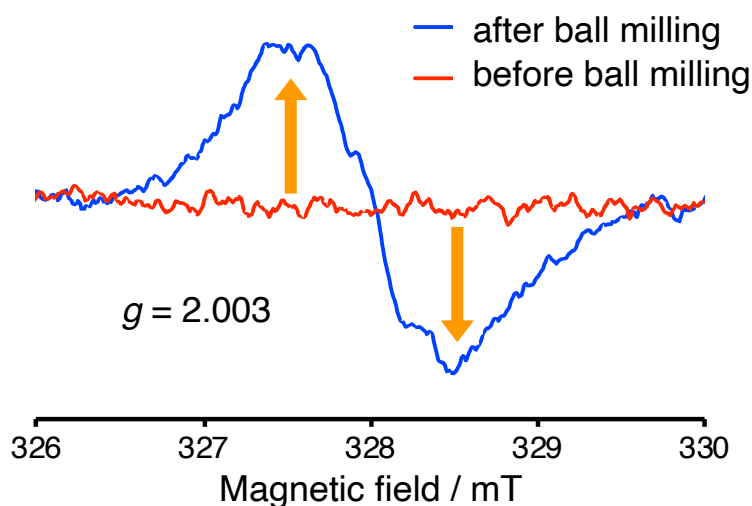


Figure 2-20. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/OMe before and after ball milling.

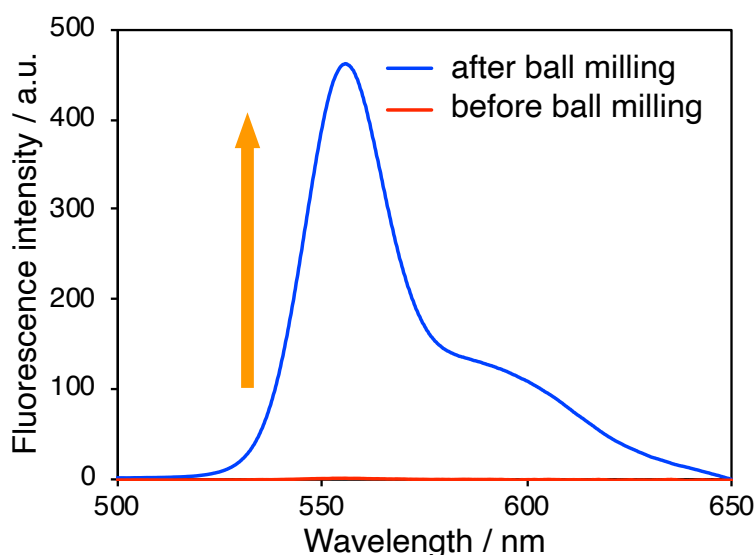


Figure 2-21. Fluorescence spectra ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/OMe before and after ball milling.

2.5.4. コントロールサンプルの擦り潰し試験

2.5.3. の対照実験として PS のみ、DAAN-OMe/OMe のみ、PS と Bisphenol A-diOMe の混合試料の擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) を実施し、擦り潰し後のサンプルの ESR 測定を行った。その結果、Figure 2-22 から Figure 2-24 に示すように、いずれの系でもラジカル由来のシグナルは観測されなかった。すなわち、PS の主鎖切断によって発生するメカノラジカルは反応性が高く空気中で速やかに失活し ESR によってラジカルを検出できないこと、DAAN-OMe/OMe は擦り潰しに対して安定であること、またメカノラジカルを検出するにあたり、DAAN 誘導体のベンジル位水素が必要であることが明らかになった。

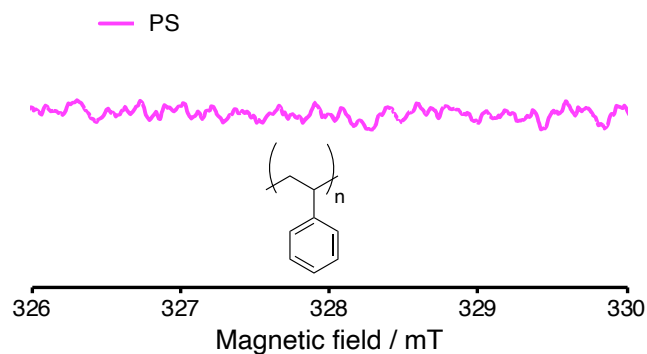


Figure 2-22. ESR spectrum of PS after ball milling.

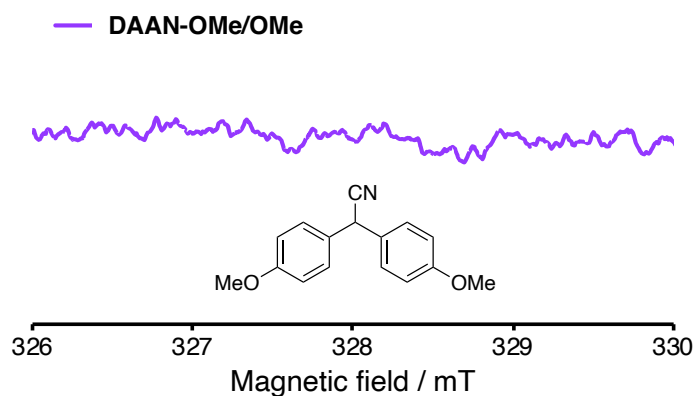


Figure 2-23. ESR spectrum of DAAN-OMe/OMe after ball milling.

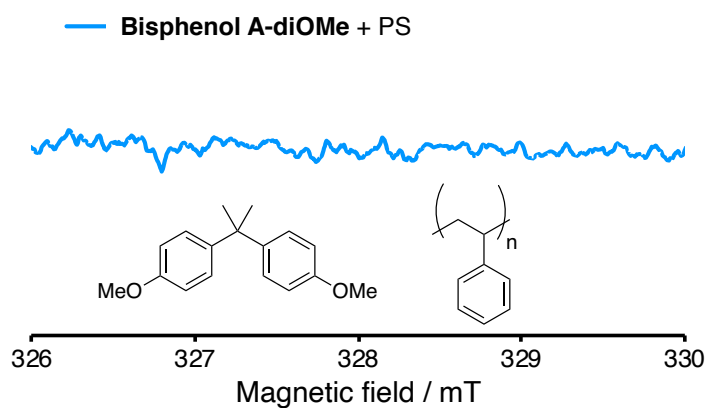


Figure 2-24. ESR spectrum of mixture of bisphenol A dimethyl ether (bisphenol A-diOMe) and PS after ball milling.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

以上の結果から、高分子鎖切断によって生じたメカノラジカルが、DAAN のベンジル位水素を引き抜き、DAAN ラジカルが生成したことが示唆された (Figure 2-25)。

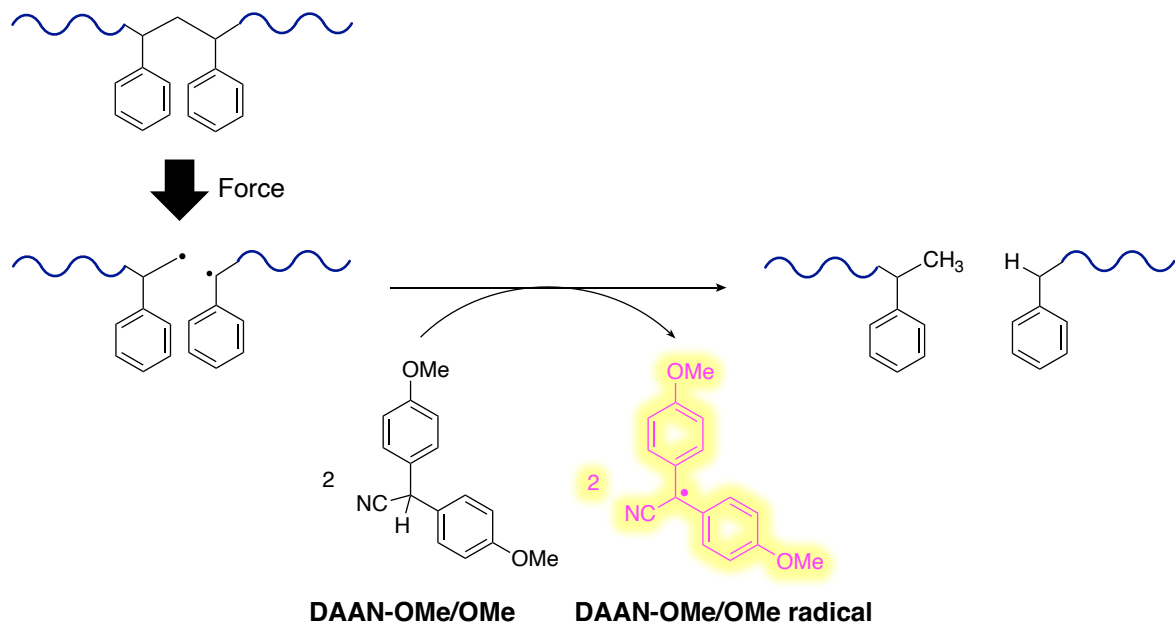


Figure 2-25. Plausible mechanism of fluorescence expression from DAAN-OMe/OMe radicals by polystyrene backbone scission.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.5.5. DAAN-OMe/OMe が高分子鎖切断に与える影響の調査

2.5.4. まです、DAAN-OMe/OMe がメカノラジカルを検出可能なことが明らかになった。次に、DAAN-OMe/OMe が高分子鎖の切断に与える影響を評価するために、大気下または窒素雰囲気下で PS (50 mg, $M_n = 182 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.04$) を DAAN-OMe/OMe の存在下または非存在下で擦り潰した際の分解挙動を評価した。各条件における擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) 前後の分子量と分子量分布を Table 2-1 に、GPC 溶出曲線を Figure 2-26 に示す。その結果、窒素雰囲気下または DAAN-OMe/OMe 存在下において高分子鎖の切断が抑制されることが明らかになり、両条件を満たす場合に最も擦り潰し後の M_n が大きかった。PS の擦り潰し試験の過程でメカノラジカルが生じると、解重合反応に加えて周囲の酸素分子との反応が起こり、過酸化ラジカルが生成する。するとそれに続く反応によって活性ラジカル種が増幅し、連鎖的な分解が進行すると考えられる (Figure 2-27)^[37,38]。したがって、窒素雰囲気下で擦り潰し試験を実施した場合には前述の自動酸化反応が抑制され、分子量の減少も抑制されたものと考えられる。また、DAAN-OMe/OMe を添加した場合は、PS 由来の反応活性なラジカル種と DAAN-OMe/OMe との反応によって解重合反応や自動酸化反応が抑制され、分子量の減少が抑制されたものと考えられる。

Table 2-1. M_p , M_n , and M_w/M_n of PS samples before and after ball milling (30 Hz, 30 min) under various conditions

	Entry	Condition	M_p	M_n	M_w/M_n
Before	-	-	189000	182000	1.04
	1	under the atmosphere	195000	48000	2.20
After	2	under N ₂	195000	56000	2.16
	3	under the atmosphere, DAAN contained	198000	68000	1.86
	4	under N ₂ , DAAN contained	197000	73000	1.81

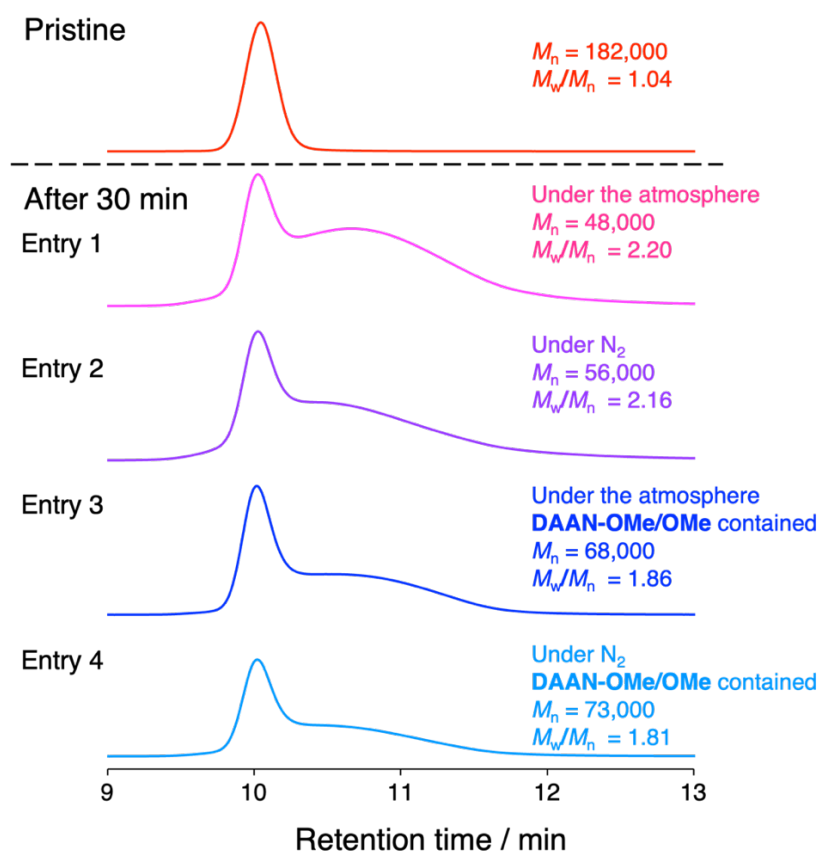


Figure 2-26. GPC curves of the mixtures of PS before and after ball milling (30 Hz, 30 min) under various conditions.

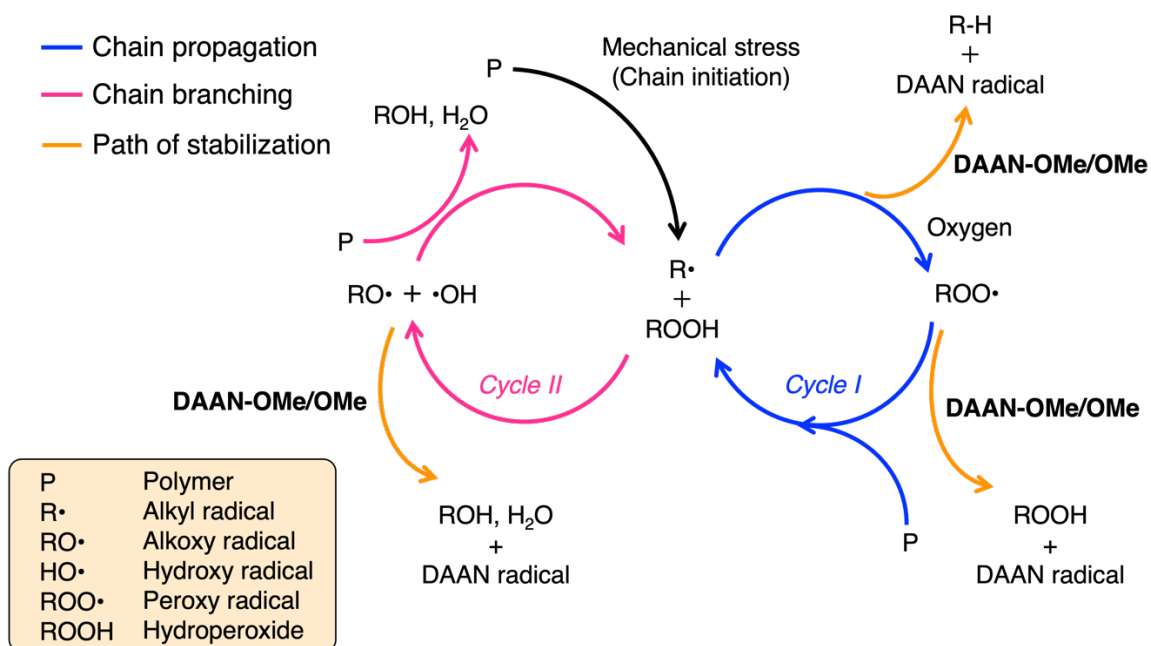


Figure 2-27. Auto-oxidation cycle of polymers and inhibition mechanism by DAAN-OMe/OMe.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.5.6. ESR 測定および蛍光強度測定による高分子鎖切断の定量評価

DAAN-OMe/OMe を用いて、分子量低下を定量的に評価可能であるかを調査するために、様々な分子量の PS (50 mg) と DAAN-OMe/OMe (10 mg, 39.5 μmol) の混合試料の擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) を行った。用いたサンプルの擦り潰し前後の分子量および分子量分布を **Table 2-2** に、GPC 溶出曲線を **Figure 2-28** に示す。

Table 2-2. M_p , M_n , and M_w/M_n of polystyrene samples before and after ball milling (30 Hz, 30 min) in the presence of DAAN-OMe/OMe

Sample No.	Status	M_p	M_n	M_w/M_n
1	before grinding	15000	14000	1.14
	after grinding	15000	14000	1.07
2	before grinding	83000	66000	1.15
	after grinding	77000	46000	1.30
3	before grinding	89000	83000	1.04
	after grinding	85000	46000	1.39
4	before grinding	217000	201000	1.05
	after grinding	208000	65000	1.97
5	before grinding	288000	264000	1.05
	after grinding	253000	73000	2.10

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

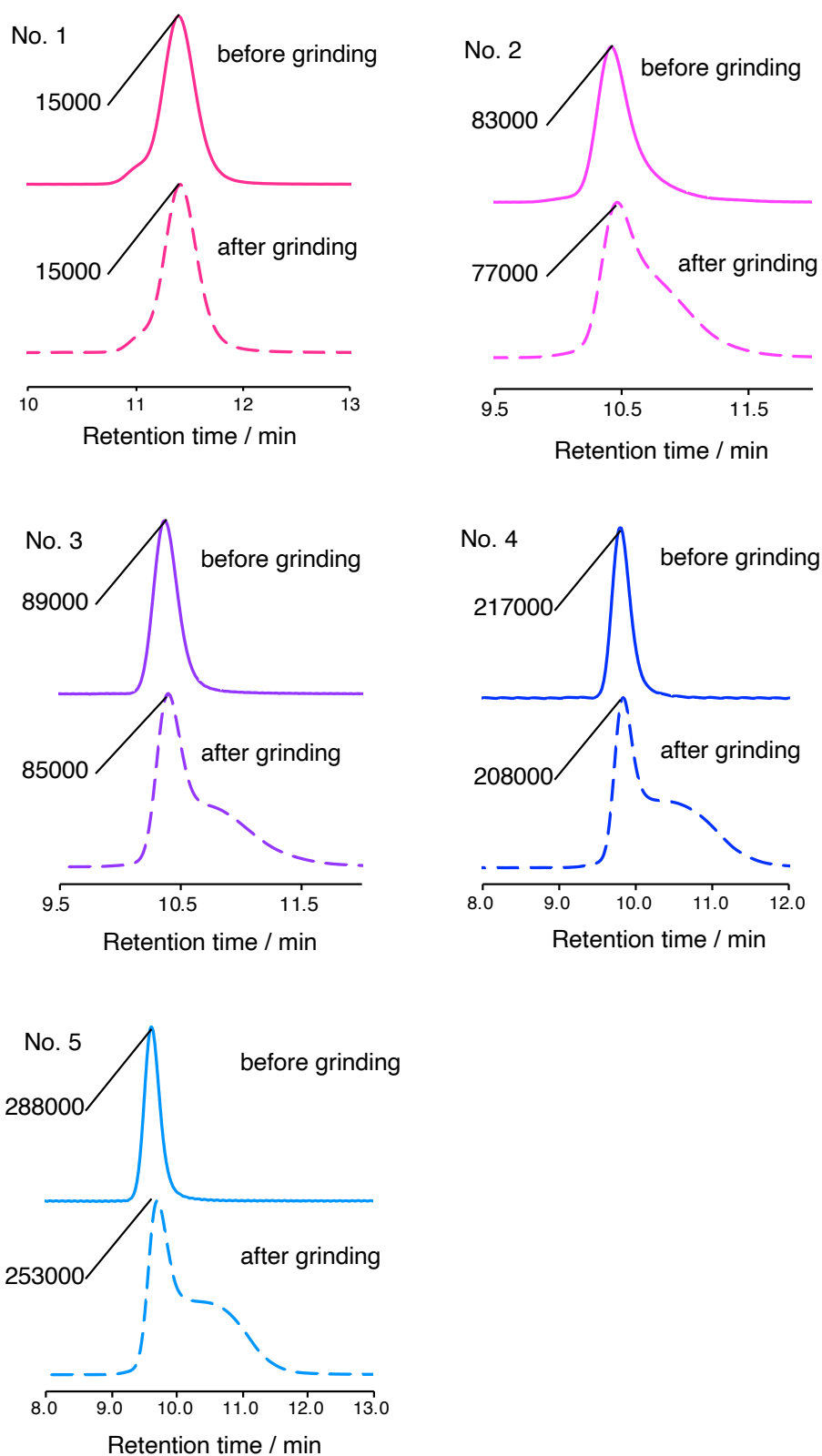


Figure 2-28. GPC curves of the mixtures of polystyrene and DAAN-OMe/OMe before and after ball milling (30 Hz, 30 min).

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

さらに、**Figure 2-29** に各サンプルの擦り潰し時間に対する蛍光スペクトル、**Figure 2-30** に各サンプルの擦り潰し時間に対する蛍光強度と ESR から算出した DAAN ラジカルの発生量を示す。初期分子量が最も小さい Sample No.1 ($M_n = 14.0 \text{ kg mol}^{-1}$) 以外は擦り潰し時間の増加とともに、蛍光強度および、DAAN ラジカル発生量が線形的に増加することが確認された。Sample No.1 ($M_n = 14.0 \text{ kg mol}^{-1}$) では線形的な蛍光強度増加および DAAN ラジカル発生量の増加は見られなかったものの、蛍光強度と DAAN ラジカル発生に良い相関が見られた。Sample No.1 ($M_n = 14.0 \text{ kg mol}^{-1}$) において、擦り潰し時間 5 分以降、蛍光強度および DAAN ラジカル発生量の増加速度が低下した理由は、擦り潰し前にわずかに存在する高分子量側の肩の部分が擦り潰し時間 5 分の段階でほぼ消滅したためだと考えられる。

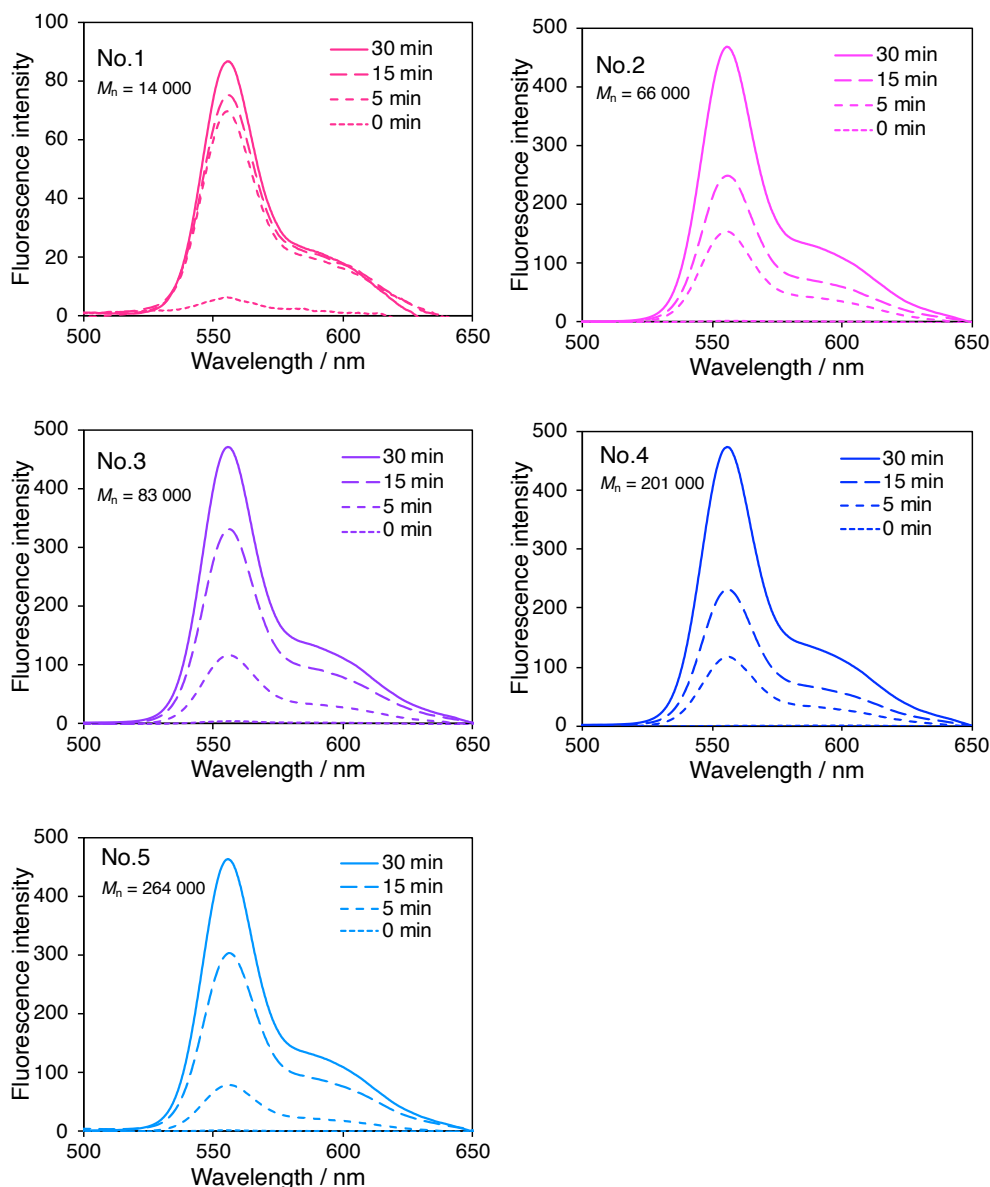


Figure 2-29. Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of mixtures of polystyrene samples and DAAN-OMe/OMe before and after ball milling.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

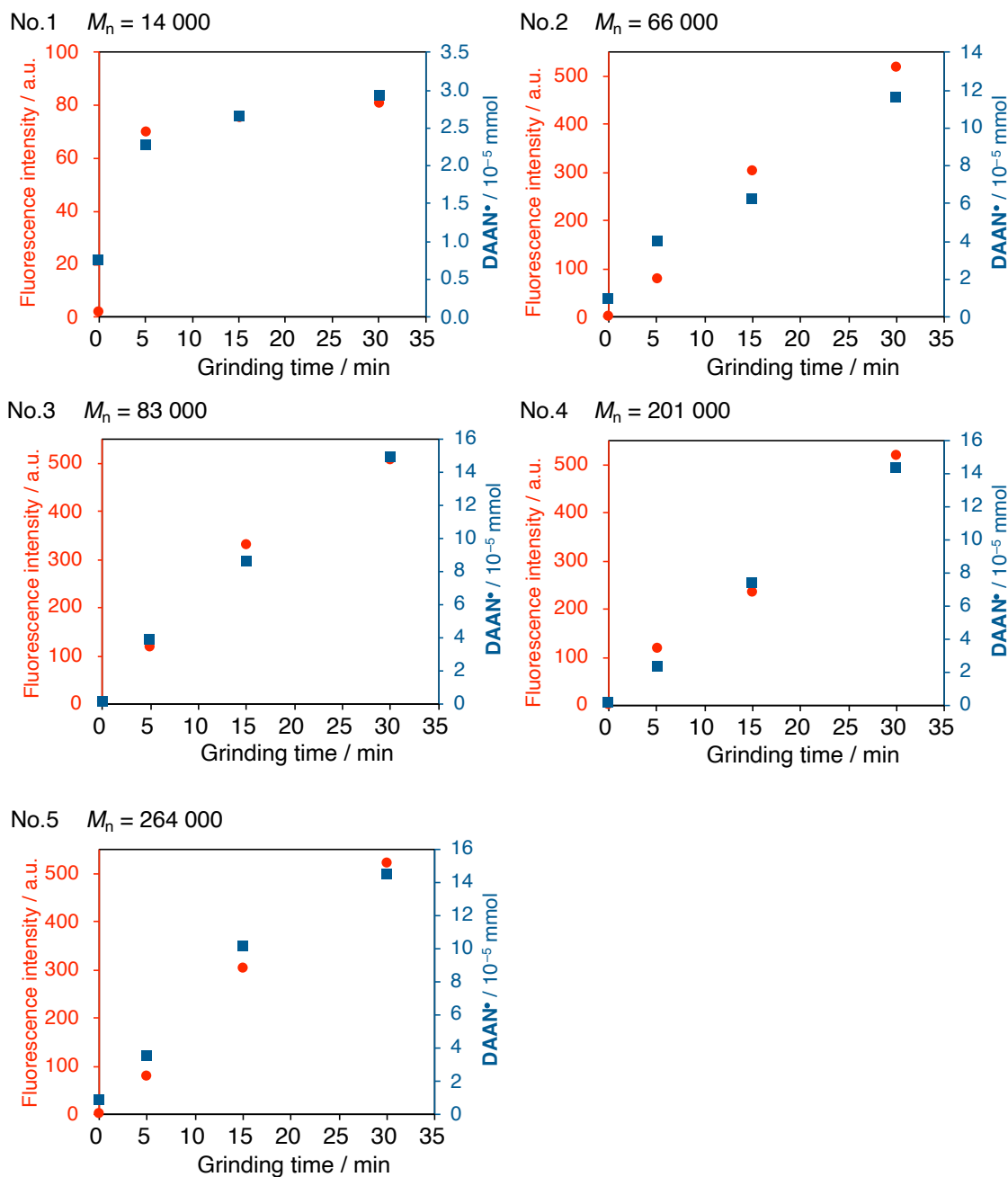


Figure 2-30. Fluorescence intensity of mixtures of polystyrene samples and DAAN-OMe/OMe before and after grinding ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 556 \text{ nm}$) and DAAN-OMe/OMe radical (mol) estimated from ESR measurements.

得られた **Figure 2-30** の結果をもとに、擦り潰し終了時の数平均分子量に対して蛍光強度 (**Figure 2-31**) または DAAN ラジカル発生量 (**Figure 2-32**) をプロットすると、いずれのサンプルでも分子量の低下に伴って、蛍光強度および DAAN ラジカル発生量が増加することが確認された。

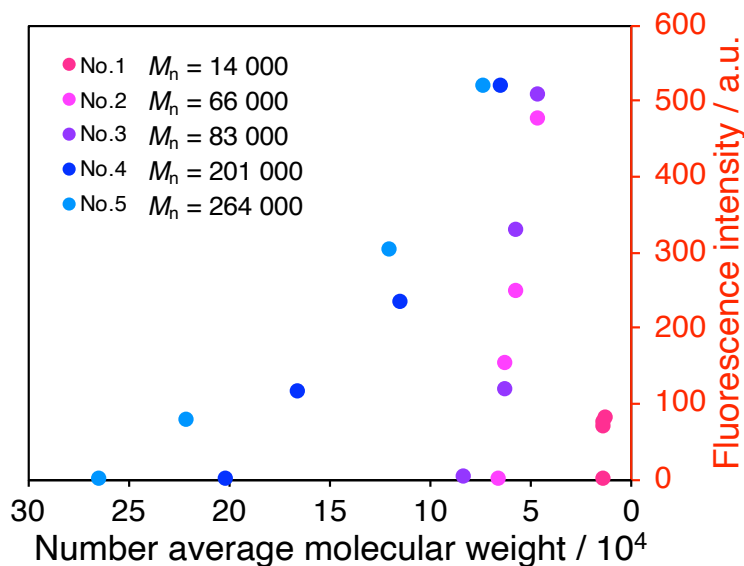


Figure 2-31. Fluorescence intensity of mixtures of polystyrene samples and DAAN-OMe/OMe before and after grinding ($\lambda_{ex} = 365$ nm; $\lambda_{em} = 556$ nm).

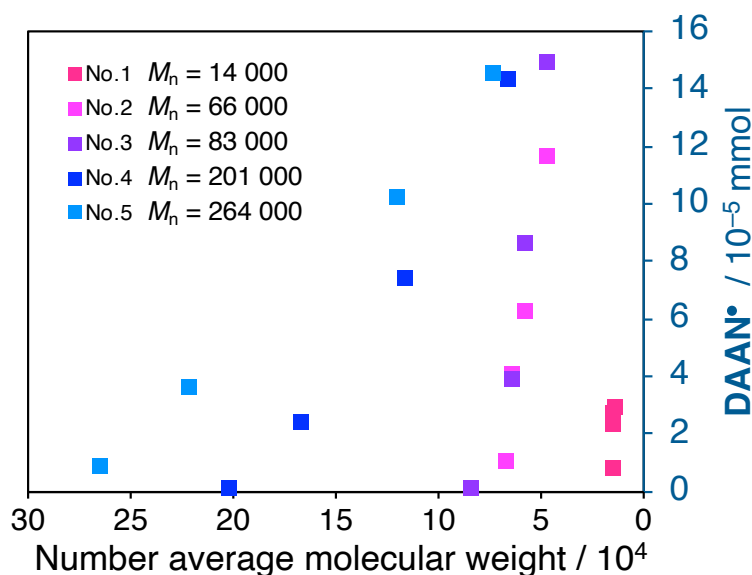


Figure 2-32. DAAN-OMe/OMe radical (mol) calculated using ESR measurements of mixtures of polystyrene samples and DAAN-OMe/OMe before and after grinding.

最後に蛍光強度と、DAAN ラジカル発生量の相関関係を求めるために、ここまでする擦り潰し試験の全てのデータをまとめたものを Figure 2-33 に示す。その結果、DAAN ラジカル発生量と蛍光強度の間には正の線形相関が確認された。すなわち、DAAN-OMe/OMe を用いることで ESR 測定のみならず、蛍光強度測定によっても定量的にメカノラジカルの発生を評価できることが明らかになった。

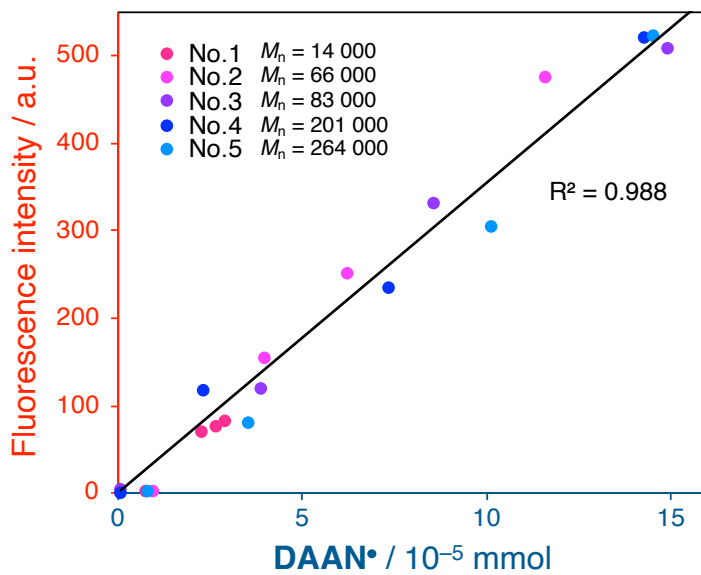


Figure 2-33. Correlation between fluorescence intensity and DAAN-OMe/OMe radical (mol). The solid line denotes the linear fit.

2.5.7. DAAN-OMe/OMe を利用した高分子鎖切断挙動の分子量依存性の評価

2.5.5.までで DAAN-OMe/OMe がメカノラジカルを定量的に検出可能な分子プローブであることが明らかになった。そこで、高分子の初期分子量の違いによる分子鎖切断挙動の変化を調査するため、様々な分子量の PS (50 mg) と DAAN-OMe/OMe (10 mg, 39.5 μmol) の混合試料の擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) を行った際に発生している DAAN ラジカル発生量および蛍光強度の解析を行った。

Figure 2-34 に擦り潰し前の数平均分子量に対するボールミルによる擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) 後の蛍光強度と ESR 測定から算出した DAAN ラジカル発生量を示す。この結果から初期分子量 8.3 kg mol⁻¹ 程度までは分子量の増加に伴って蛍光強度、DAAN ラジカル発生量は共に増加していき、その後一定の値を取ることが明らかになった。

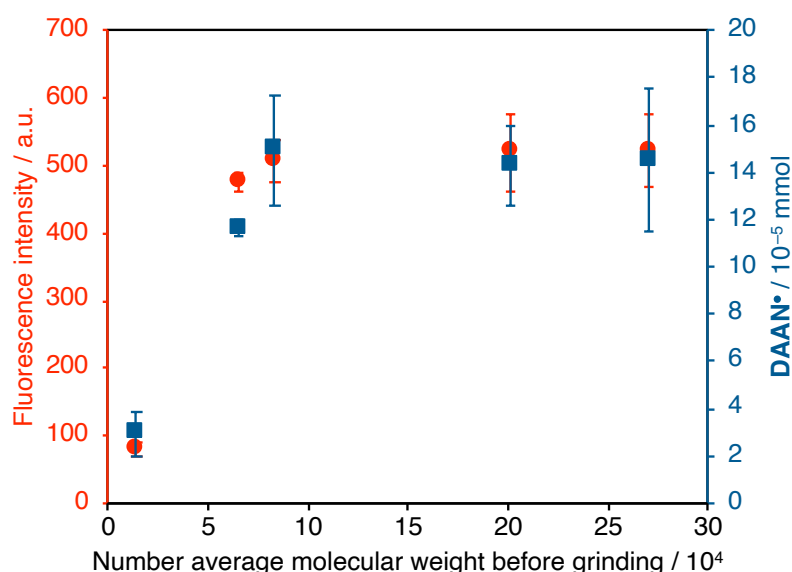


Figure 2-34. Fluorescence intensity of mixtures of polystyrene samples and DAAN-OMe/OMe after grinding ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{em}} = 556 \text{ nm}$) and amount of DAAN-OMe/OMe radical (mol) calculated by ESR measurements.

この原因を明らかにするために PS の切断速度定数の算出を検討した。高分子の切断速度定数の算出手法としては下記に示す 4 つのモデルが知られている。本実験で得られた結果をこれら 4 つの式に当てはめ決定係数 (R^2) の算出を行った。

Sato and Nalepa model^[6]

$$\frac{1}{M_t} = \frac{1}{M_0} + k't$$

$$k' = \frac{k}{m}$$

Baramboim model^[7-9]

$$M_t = M_\infty + (M_0 - M_\infty)e^{-kt}$$

Tang model^[10]

$$\frac{1}{M_t - M_\infty} - \frac{1}{M_0 - M_\infty} = kt$$

OHM model^[10-12]

$$\ln\left(\frac{1}{M_\infty} - \frac{1}{M_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{M_\infty} - \frac{1}{M_0}\right) - kt$$

Variables :

t = time

$M_t = M_n$ at time t

M_0 = initial M_n value

M_∞ = limiting molecular weight

k = degradation rate constant

m = monomer molecular weight

Table 2-3. Coefficient of determination of the regression equations

Model	R ²
Sota and Nalepa	0.994
Baramboim	0.975
Tang	0.991
OHM	0.994

その結果、**Table 2-3** に示すように Sota and Nalepa model および OHM model を用いた場合に最も決定係数が高くなった。ここで Sota and Nalepa model と OHM model を比較すると、Sota and Nalepa model は M_∞ を必要としないことから、臨界分子量が不明な高分子でも切断速度定数を算出可能であるという利点がある。今後、様々な種類の高分子の擦り潰し試験を行うことを想定すると、臨界分子量を必要としない Sota and Nalepa model を用いた方が統一的に解析可能となるといえる。したがって、本論文では Sota and Nalepa model を用いて切断速度定数の算出を行った。具体的には各 PS サンプルの擦り潰し試験 (30 Hz, 0 ~ 90 min) を実施し、GPC 溶出曲線から数平均分子量を算出した上で Sota and Nalepa model を適用することで切断速度定数を求めた。

各 PS サンプルの GPC 溶出曲線を **Figure 2-35** に、 M_n 、 M_w 、および M_w/M_n の経時変化を **Figure 2-36** に示す。**Figure 2-37** より擦り潰し時間の増加に伴って分子量が低下していくことが確認され、**Figure 2-36a**、**Figure 2-36b** より擦り潰し時間の増加に伴って分子量の低下率が減少していくことが確認された。また、**Figure 2-36c** より擦り潰しによって分子量分布は一時的に広がるものの、擦り潰しを続けることで分子量分布が狭まっていくことから、臨界重合度の存在が示唆された。

第2章 ジアリアルアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

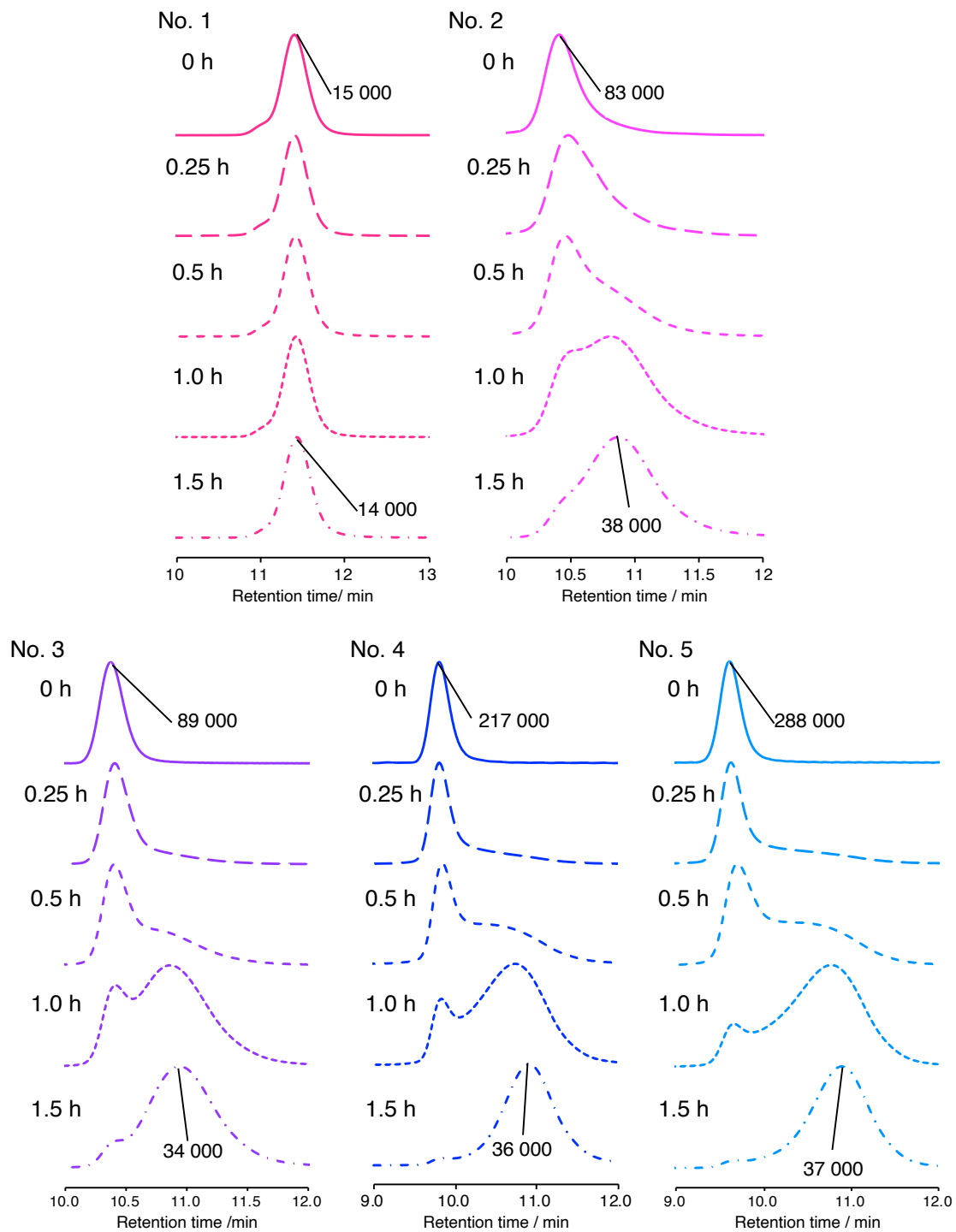


Figure 2-35. GPC curves of the mixture of DAAN-OMe/OMe and PS before and after ball milling.

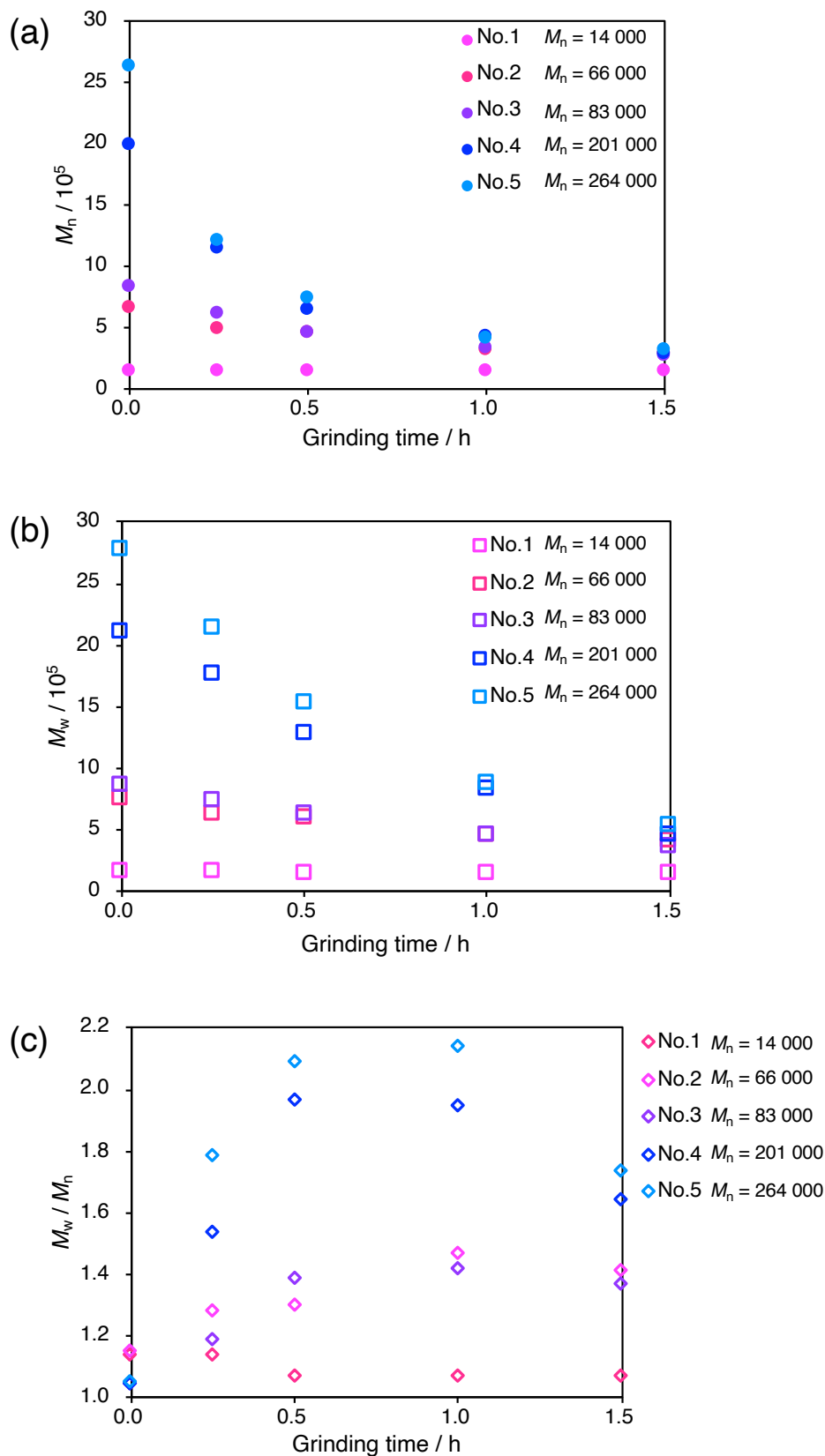


Figure 2-36. a) Number-average molecular weight, M_n , as a function of grinding time; b) Weight-average molecular weight, M_w , as a function of grinding time; c) Molecular weight distribution, M_w/M_n , as a function of grinding time.

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

ここから、切断速度定数の分子量依存性について考察する。各分子量のPSの切断速度定数を算出するにあたり、擦り潰し時間に対して $1/M_n$ をプロットしたものを **Figure 2-37** に示す。また、算出した切断速度定数を **Table 2-4** に示す。さらに、それらの結果を用い **Figure 2-38** および **Figure 2-39** を作成した。**Table 2-4** より初期の数平均分子量 83.0 kg mol^{-1} 以上のPSの切断速度定数はほぼ等しい値を取っていることが明らかになった。即ち数平均分子量 83.0 kg mol^{-1} 以上のPSは、ある擦り潰し時間に発生するメカノラジカルの量が等しいため、DAAN ラジカル発生量および蛍光強度が近い値を示したと考えられる。一方で、初期分子量 14.0 kg mol^{-1} のPSはGPCによる明確な分子量低下は観測されなかったため、切断速度定数は0となった。これはPSの分子量が小さいことで、ボールミルによる力学的刺激が主鎖の切断に至るほど十分に伝達されなかったためだと考えられる。

また **Figure 2-38**、**Figure 2-39** より切断速度定数とDAAN ラジカルの発生量および蛍光強度に良い相関が見られた。以上のことから、高分子鎖切断、蛍光強度、DAAN ラジカル発生量には相関関係があると言え、固体高分子中で発生するメカノラジカルをESR測定のみならず蛍光強度測定を用いて多角的に評価可能であることが明らかになった。

Table 2-4. Initial number average molecular weight and chain scission rate constant of polystyrene

Sample No.	Initial number average molecular weight	Chain scission rate constant k_s / min^{-1}
1	14000	0
2	66000	$2.42 \times 10^{-5} (\pm 0.2 \times 10^{-5})$
3	83000	$3.00 \times 10^{-5} (\pm 0.2 \times 10^{-5})$
4	201000	$3.44 \times 10^{-5} (\pm 0.2 \times 10^{-5})$
5	264000	$3.38 \times 10^{-5} (\pm 0.2 \times 10^{-5})$

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

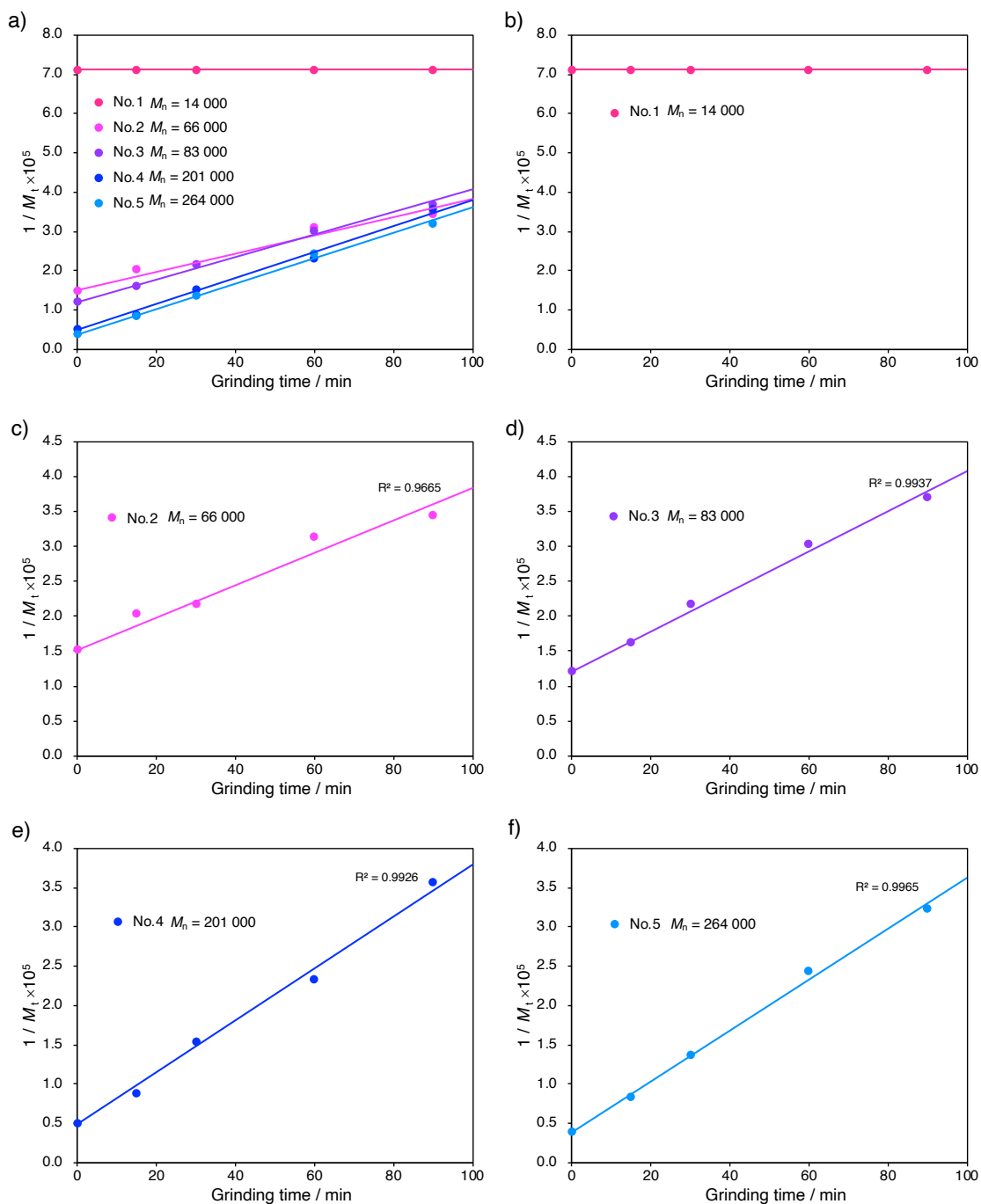


Figure 2-37. Relationship between grinding time and $1/M_t$ of polystyrene a) all samples, b) initial number average molecular is $14.0\ \text{kg mol}^{-1}$, c) initial number average molecular is $66.0\ \text{kg mol}^{-1}$, d) initial number average molecular is $83.0\ \text{kg mol}^{-1}$, e) initial number average molecular is $201\ \text{kg mol}^{-1}$, and f) initial number average molecular is $264\ \text{kg mol}^{-1}$. The solid line is the linear fit.

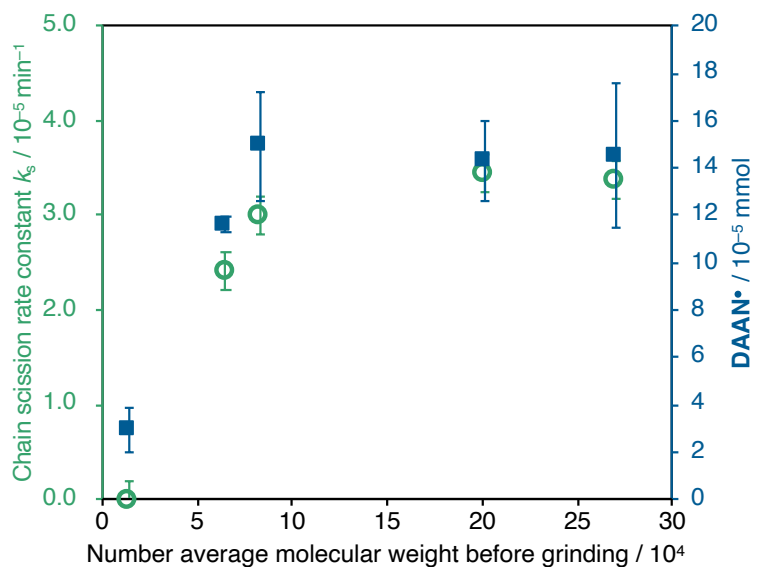


Figure 2-38. Amount of DAAN-OMe/OMe radical (mol) calculated by ESR spectroscopy and k_s values of polystyrene.

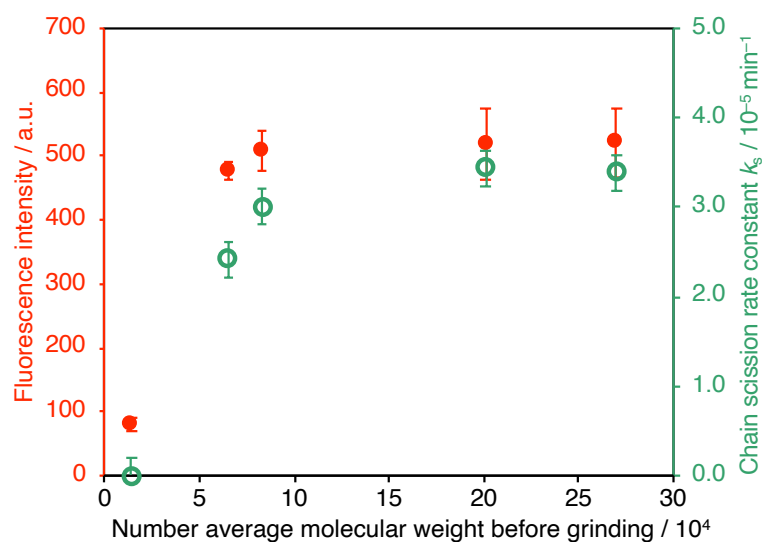


Figure 2-39. Fluorescence intensity of mixtures of polystyrene samples and DAAN-OMe/OMe after grinding (λ_{ex} = 365 nm; λ_{em} = 556 nm) and k_s values of polystyrene.

第2章 ジアリアルアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.6. 結言

本章ではメカノラジカル検出を志向した分子プローブとして **DAAN-OMe/OMe** を合成した。合成した **DAAN-OMe/OMe** と汎用高分子の一つである PS の混合試料の擦り潰し試験を実施し **DAAN-OMe/OMe** のメカノラジカル検出能の調査を行った。その結果、DAAN ラジカル発生量と蛍光強度には正の線形相関が確認された。また、PS の切断速度定数もラジカル発生量および蛍光強度と良い相関関係があることが明らかになった。以上のことから、メカノラジカルを ESR 測定だけでなく汎用な分光装置の一つである蛍光強度測定を用いて定量評価可能であることが明らかになった。

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

2.7. 実験項

General Procedures

All reactions were carried out under nitrogen atmosphere unless otherwise indicated. All solvent and reagents were purchased from Sigma-Aldrich, Wako Pure Chemical Industries, Tokyo Chemical Industry, or Kanto Chemical, and used as received unless otherwise noted. CuBr was washed with acetic acid and then washed with ethanol and dried at 70 °C. Styrene was filtrated by aluminum oxide 90 active basic. ¹H NMR spectra were obtained using a 500 MHz Bruker AVANCE III HD500 spectrometer. ¹³C NMR spectra were obtained using a 400 MHz JEOL JNM-ECZ400S/L1 spectrometer. Gel permeation chromatography (GPC) measurements were performed in THF at 40 °C on TOSOH HLC-8320 or TOSOH HLC-8340 GPC system equipped with a guard column (TOSOH TSK guard column Super H-L), three columns (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, and 2500), a differential refractive index detector, and UV-vis detector at a flow rate of 0.6 mL/min. The GPC was calibrated with monodisperse polystyrene standards ($M_n = 4430\text{--}324200 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.03\text{--}1.08$), and all molecular weight data are reported as polystyrene equivalents. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Shimadzu DSC-60A differential scanning calorimeter at a heating rate of 10 °C/min under N₂ flow.

ESR Spectroscopy

Ground samples were transferred into an ESR glass capillary and weighed, and the capillary was sealed after being degassed. ESR measurements were carried out on a JEOL JES-X320 X-band ESR spectrometer. The spectra of the ground samples were measured using a microwave power of 0.1 mW and a field modulation of 0.1 mT with a time constant of 0.03 s and a sweep rate of 0.50 mTs⁻¹ at room temperature. The amount of DAAN radical was determined by comparing the area of the observed integral spectrum with a 0.05 mM solution of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPOL) in the benzene under the same experimental conditions. The Mn²⁺ signal was used as an auxiliary standard. The *g* value was calculated according to the following equation:

$$g = hv/\beta H$$

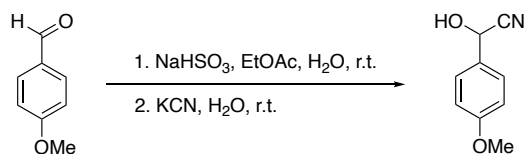
where *h* is the Planck constant, *v* is the microwave frequency, β is the Bohr magneton and *H* is the magnetic field.

Grinding Tests

Grinding tests were performed using mixer mill machine (Retsch MM 400). The mechanical energy was controlled by the frequency of the screw-top grinding jars. The powdered sample (50–60 mg) was placed in a 10 mL stainless steel screw cap jar containing one 5 mm stainless steel ball. The jar was sealed and locked into the ball-mill machine. The samples were ground for 5–90 min at 30 Hz (milling at a lower frequency, e.g., 15 Hz, values generated a lower number of mechanoradicals than at 30 Hz). All experiments were conducted at room temperature.

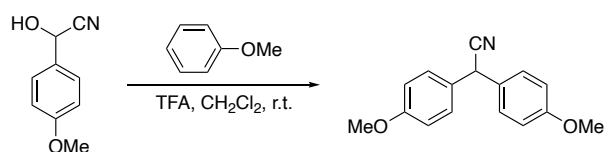
Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence measurements were carried out using a spectrofluorometer (JASCO FP-6500) between 450 and 650 nm.

Synthesis Procedure**Synthesis of 4-methoxymandelonitrile**

In a three-necked round-bottomed flask, a solution of *p*-anisaldehyde (14.6 mL, 120 mmol) in ethyl acetate (240 mL) was formed. With stirring, a solution of sodium bisulfite (25.0 g, 240 mmol) in water (120 mL) was added at room temperature. The mixture was allowed to stir at room temperature for 1 h, and then a solution of KCN (15.6 g, 240 mmol) in water (240 mL) was added dropwise at 0 °C. Once the addition was complete, the mixture was allowed to stir for 16 h as it warmed to room temperature. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate, then the combined organic extracts were washed with brine and were dried over Na₂SO₄. After filtration, evaporation, and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give 4-methoxymandelonitrile as a white powder (17.7 g, 90% yield).

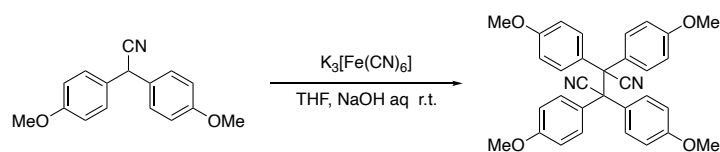
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.49–7.44 (m, 2H, aromatic), 6.98–6.93 (m, 2H, aromatic), 5.49 (s, 1H, –CH(CN)OH), 3.84 (s, 3H, –OCH₃), 2.45 (s, 1H, –OH).

Synthesis of DAAN-OMe/OMe

4-Methoxymandelonitrile (4.96 g, 30.0 mmol), anisole (10.0 mL, 92.0 mmol), and dichloromethane (20 mL) were added to a 300 mL two-necked round-bottomed flask under nitrogen atmosphere. With stirring, trifluoroacetic acid (20 mL) was added dropwise at room temperature. Then, the mixture was allowed to stir for 7 h at room temperature. The solution was extracted with dichloromethane, washed with water and brine, and then dried over Na₂SO₄. After evaporation, dissolving the residue in THF (150 mL), and reprecipitating in water, the resulting precipitate was filtrated and dried in vacuo to obtain **DAAN-OMe/OMe** as white powder (6.33 g, 82% yield).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H, aromatic), 6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H, aromatic), 5.05 (s, 1H, –CH(CN)–), 3.79 (s, 6H, OCH₃); ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.39, 128.82, 128.29, 120.13, 114.50, 55.35, 41.07; FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3004, 2965, 2935, 2896, 2839, 2243, 2043, 1888, 1609, 1585, 1509, 1443, 1303, 1254, 1176, 1027, 833, 808, 772, 592, 542.

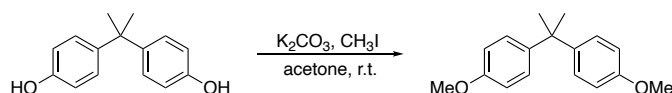
Synthesis of TASN-tertOMe



DAAN-OMe/OMe (2.01 g, 7.9 mmol) and tetrahydrofuran (63 mL) were added to a 200 mL two-necked flask under nitrogen atmosphere. With stirring, potassium ferricyanide (2.91 g, 8.7 mmol) in 5 M NaOH aqueous solution (15.8 mL) was added dropwise at room temperature. Then, the mixture was allowed to stir for 15 minutes at room temperature. After filtration, the residual was washed with water. After the crude solid was reprecipitated in methanol from THF for three times, the resulting precipitate was filtrated and dried in vacuo to give TASN-tertOMe as white powder (1.68 g, 84.2% yield).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ /ppm 7.06–7.04 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H), 6.81–6.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 8H), 3.75 (s, 12H, OCH₃).^[34]

Synthesis of bisphenol A-diOMe



4,4'-Isopropylidenediphenol (6.12 g, 2.68 mmol), K₂CO₃ (84.0 g, 25.5 mmol, 10 equiv), acetone (300 mL), and iodomethane (45.6 mg, 32.1 mmol, 12 equiv) were added to a 500 mL two-necked flask under nitrogen atmosphere. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h and filtered to remove insoluble solid. After evaporation, the resulting crude product was purified by column chromatography (silicagel, ethyl acetate/hexane = 1/10, v/v) to give pure product as white powder (6.43 g, yield 94%).

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl₃) : δ /ppm 7.15–7.14 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 6.81–6.79 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H), 3.78 (s, 6H, OCH₃), 1.64 (s, 6H, C(CH₃)₂).

Preparation methods of Polystyrene Samples

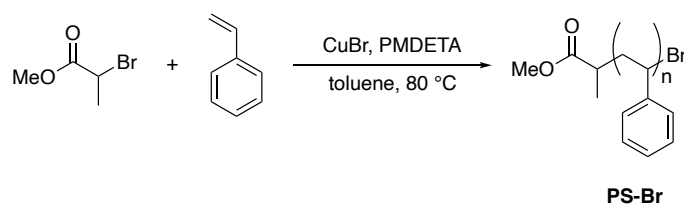
Polystyrene samples are prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) or purchased from Agilent Technologies.

Sample No.	M_n	M_w/M_n	Preparation method
1	14000	1.14	Synthesized
2	66000	1.15	Synthesized
3	83000	1.04	Purchased (Product Number : PL2013-5001)
4	201000	1.05	Purchased (Product Number : PL2013-7001)
5	264000	1.05	Purchased (Product Number : PL2013-8001)

第2章 ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

The sample No.1 and other synthesized sample were prepared using the following method.

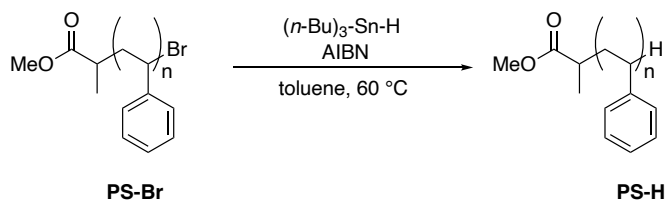
Synthesis of PS-Br



Cu(I)Br (224 mg, 1.56 mmol) was added to a round-bottomed flask under N₂. Styrene (70 mL, 609 mmol) was passed through activated basic alumina and purged with N₂ for 30 minutes. The purified styrene, PMDETA (0.65 mL, 3.12 mmol) and anhydrous toluene (25 mL) were added to a sealed round-bottomed flask and purged with N₂. The mixture was stirred for 20 min at room temperature and then placed in a preheated oil bath maintained at 80 °C. Finally, methyl 2-bromopropionate (0.17 mL, 1.56 mmol) were injected into the round-bottomed flask all at once. The resulting solution was allowed to stir at 80 °C for 5 h. The reaction was stopped via exposure to air at 0 °C and dilution with THF. The solution was filtered through a column filled with neutral alumina in order to remove the copper complex. After evaporation and precipitation into methanol, the resulting polymer was filtrated and dried in vacuo to give bromo-terminated polystyrene as a white powder (22.9 g, 95% yield). The M_n and M_w/M_n values were determined by analytical GPC with polystyrene standards. $M_n = 14.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.12$. All the reactions (Sample No. 1-2) were carried out in the similar manner.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.27–6.26 (br, aromatic), 4.40 (br, >CHBr), 3.51–3.38 (br, –OCH₃), 2.31–1.00 (br, backbone).

Synthesis of PS-H



In a 300 mL round-bottomed flask, a mixture of PS-Br (14.0 kg mol^{-1} , $M_w/M_n = 1.12$, 6.09 g, 0.390 mmol) and azoisobutyronitrile (AIBN) (47.8 mg, 0.291 mmol) was prepared. With stirring, tributyltin (0.350 mL, 1.32 mmol) and toluene were added, and the mixture was stirred at 60 °C for 1 hour under nitrogen atmosphere. Once cooled to room temperature, diluted with chloroform, and the tin catalyst was removed with an alumina column. After evaporation and precipitation into methanol, the resulting polymer was filtrated and dried in vacuo to give PS-H as a white powder (4.97 g, 82% yield). The M_n and M_w/M_n values were determined by analytical GPC with polystyrene standards. $M_n = 14.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.12$. All the reactions (Sample No. 1-2) were carried out in the similar manner. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ /ppm 7.27–6.26 (br, aromatic), 3.51–3.38 (br, –OCH₃), 2.31–1.00 (br, backbone).

2.8. 参考文献

- [1] F. Delogu, G. Gorrasi, A. Sorrentino, *Prog. Mater. Sci.* **2017**, *86*, 75–126.
- [2] G. S. P. Verma, A. Peterlin, *J. Macromol. Sci. Part B* **1970**, *4*, 589–601.
- [3] J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
- [4] S. N. Zhurkov, V. A. Zakrevskiy, V. E. Korsukov, V. S. Kuksenko, *J. Polym. Sci. Part A-2 Polym. Phys.* **1972**, *10*, 1509–1520.
- [5] T. Kawashima, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, *Polym. J.* **1973**, *5*, 135–143.
- [6] T. Sato, D. E. Nalepa, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 865–867.
- [7] Y. Shen, K. Chen, Q. Wang, H. Li, H. Xu, X. Xu, *J. Macromol. Sci. Part A* **1986**, *23*, 1415–1431.
- [8] N. Xiuyuan, H. Yuefang, L. Bailin, X. Xi, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 201–206.
- [9] J. Li, S. Guo, X. Li, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *89*, 6–14.
- [10] S. Tang, D. Liu, *Adv. Technol. Mater. Mater. Process.* **2006**, *8*, 180–187.
- [11] H. Y. Yen, M. H. Yang, *Polym. Test.* **2003**, *22*, 129–131.
- [12] G. J. Price, P. J. West, P. F. Smith, *Ultrason. Sonochem.* **1994**, *1*, S51–S57.
- [13] G. J. Price, P. F. Smith, *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 419–424.
- [14] G. I. Peterson, J. Noh, K. T. Bang, H. Ma, K. T. Kim, T. L. Choi, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1623–1628.
- [15] G. I. Peterson, W. Ko, Y.-J. Hwang, T.-L. Choi, *Macromolecules* **2020**, *53*, 7795–7802.
- [16] J. Kida, K. Imato, R. Goseki, D. Aoki, M. Morimoto, H. Otsuka, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 3504.
- [17] J. Sohma, T. Komatsu, H. Kashiwabara, T. Seguchi, *J. Soc. Chem. Ind. Japan* **1965**, *68*, 1535–1538.
- [18] S. Moriuchi, M. Nakamura, S. Shimada, H. Kashiwabara, J. Sohma, *Polym* **1970**, *11*, 630–639.
- [19] V. A. Zakrevskii, V. Y. Korsukov, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1972**, *14*, 1064–1071.
- [20] V. A. Radtzig, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1975**, *17*, 179–190.
- [21] M. Tabata, H. Yamakawa, K. Takahashi, J. Sohma, *Polym. Degrad. Stab.* **1979**, *1*, 57–68.
- [22] J. Tiño, J. Plaček, F. Szöcs, *Eur. Polym. J.* **1975**, *11*, 609–611.
- [23] J. Tiño, M. Čapla, F. Szöcs, *Eur. Polym. J.* **1970**, *6*, 397–401.
- [24] A. M. Dubinskaya, P. Y. Butyagin, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1968**, *10*, 283–288.
- [25] E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 31–40.
- [26] M. Tabata, T. Miyazawa, O. Kobayashi, J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 178–180.
- [27] M. Tabata, J. Sohma, *Eur. Polym. J.* **1980**, *16*, 589–595.
- [28] M. Sono, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Macromolecules* **2017**, *50*, 254–263.
- [29] M. Sono, K. Kinashi, W. Sakai, N. Tsutsumi, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1088–1099.
- [30] G. Delaittre, M. Dietrich, J. P. Blinco, A. Hirschbiel, M. Bruns, L. Barner, C. Barner-Kowollik, *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 1700–1705.
- [31] B. K. Sinha, F. Leinisch, S. Bhattacharjee, R. P. Mason, *Chem. Res. Toxicol.* **2014**, *27*, 674–682.
- [32] E. Font-Sanchis, C. Aliaga, K.-S. S. Focsaneanu, J. C. Scaiano, *Chem. Commun.* **2002**, *2*, 1576–1577.
- [33] M. Frenette, C. Aliaga, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2579–2582.
- [34] T. Sumi, R. Goseki, H. Otsuka, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 11885–11888.
- [35] D. W. Cooke, R. E. Muenchausen, B. L. Bennett, E. B. Orler, D. A. Wroblewski, M. E. Smith, M. S. Jahan, D. E.

第2章 ジアリアルアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出

Thomas, *Radiat. Phys. Chem.* **1999**, *55*, 1–13.

[36] D. Griller, K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 13–19.

[37] F. Stricker, M. Horton, in *TAPPI Eur. PLACE Conf.*, **2003**, pp. 1017–1060.

[38] C. Wang, S. Akbulatov, Q. Chen, Y. Tian, C.-L. Sun, M. Couty, R. Boulatov, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 3154.

[39] D. W. Ovenall, G. W. Hastings, P. E. M. Allen, *J. Polym. Sci.* **1958**, *33*, 207–212.

第3章

ジアリアルアセトニトリル誘導体の置換基と
メカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

3.1. 緒言

安定な有機ラジカルに関する研究は、1900年に報告されたトリフェニルメチルラジカルの合成を興りとし^[1]、不對電子由来の磁気特性に主眼を置いた研究が数多くなされてきた^[2,3]。その後、1970年に報告されたペルククロ化トリフェニルメチルラジカル (PTM) の合成を契機に、トリアリールメタンを基本骨格とした安定な蛍光ラジカルが数多く開発され有機ラジカルの発光特性への関心が高まった^[4,5]。ラジカル種の発光は、閉殻分子のような一重項状態や三重項状態に起因する発光ではなく、二重項状態に起因する発光であるため理論上量子効率に制限はないとされている (Figure 3-1)^[6]。具体的には、閉殻分子では一重項最低励起状態 (S_1)と一重項基底状態 (S_0) の状態間に三重項最低励起状態 (T_1) が存在し、 S_1 から T_1 への交換交差によるエネルギー損失が生じる可能性があるが、有機ラジカルの多重項状態である四重項最低励起状態 (Q_1) は二重項最低励起状態 (D_1) よりも高エネルギー準位に存在するため、項間交差によるエネルギー損失がなく、閉殻分子に比べて理論上は高効率な発光量子収率が期待される。

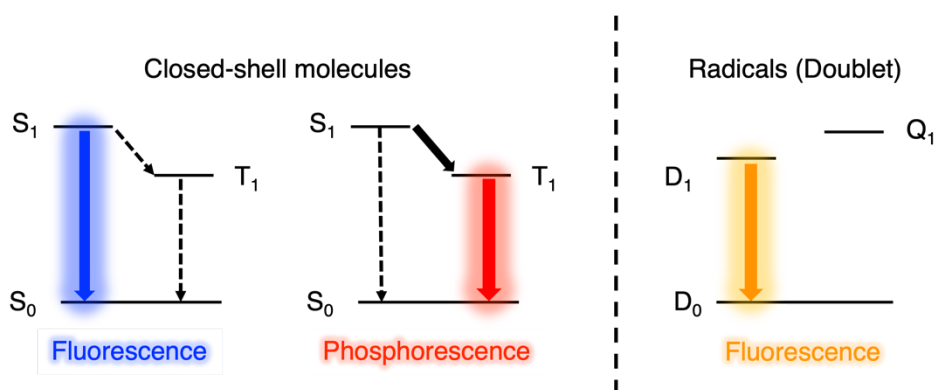


Figure 3-1. Radiative transition processes. S_0 : singlet ground state, S_1 : lowest singlet excited state, T_1 : lowest triplet excited state, ISC: intersystem crossing, D_0 : doublet ground state, D_1 : lowest doublet excited state, Q_1 : lowest quartet excited state.

しかし、有機ラジカルの多くは発光を示さない。その理由は大別して二つ存在する。第一に、多くのラジカル種は、励起状態において反応性に富み、物理的・化学的刺激によって分解したり、他の分子と迅速に反応し新たな化合物を形成するため、化合物単体での安定性に欠ける^[7,8]。第二に、放射遷移の速度 (k_r) に比べ無輻射遷移の速度 (k_{nr}) が速く、非発光過程の内部転換が早いことから、吸収したエネルギーを熱として放出してしまう^[9]。そのため、以前から様々な有機ラジカルが合成・研究されてきているが、磁性分野が多く、二重項状態における光機能に関しては研究例が少ない。

近年数少ない発光性の安定なラジカル種の中でも、Armet らが合成したトリス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル (TTM) の誘導体が数多く報告され高い注目を集めている^[6,10-14]。TTM 誘導体は、中心炭素に結合している3つの芳香環が、中心炭素上に存在する不對電子を π 共役により非局在化させ安定化している。また、それぞれの芳香環にハロゲン等の嵩高い置換基を導入し、立体障害を生じさせ、分子運動を抑制することで、トリフェニルメチルラジカルより高い安定性を実現している。これまで、TTM 自体は蛍光量子収率が低いことや光安定性が低いことなどが問題視されており、さまざまな改良が行われてきた^[4,15]。

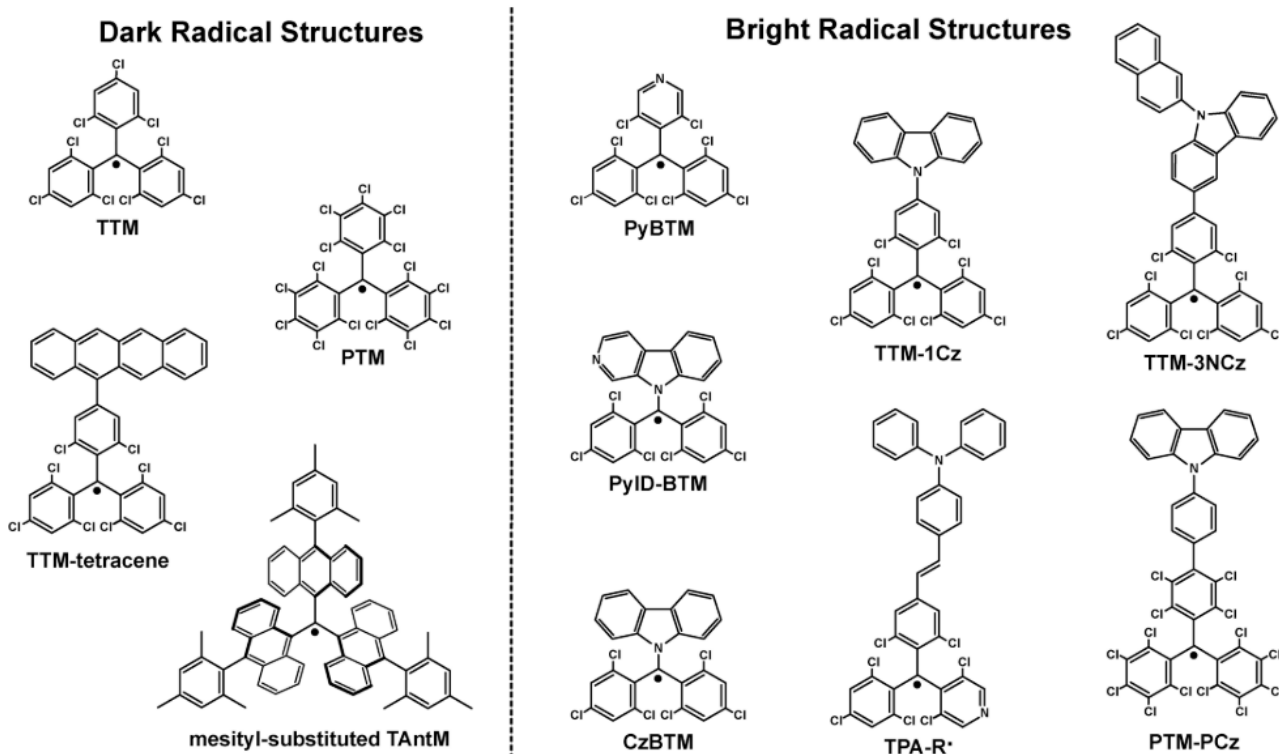


Figure 3-2. Dark and bright radical structures. Chemical structures of the dark TTM, PTM, TTM-tetracene, and mesityl-substituted TAntM radicals as well as the bright PyBTM, PyID-BTM, CzBTM, TTM-1Cz, TTM-3NCz, TPA-R, and PTM-PCz radicals. Alternant radicals (left) are generally non-emissive, while non-alternant radicals (right) can have efficient light emission.^[15]

TTM 誘導体の蛍光量子収率に関してはこれまでの研究の成果から、交互炭化水素 (alternant hydrocarbon) に比べ非交互炭化水素 (non-alternant hydrocarbon) の方が高い蛍光量子収率を示すことが明らかになってきた (**Figure 3-2**)^[11]。しかし、ここで重要な点は、非交互炭化水素であることはラジカルが発光する可能性を大幅に高めるものの、それ自体はラジカルが発光するための十分な基準ではないということである。その理由について以下に簡単に述べる。Coulson-Rushbrooke の定理より、ナフタレンのような交互炭化水素系の閉殻分子において被占軌道と空軌道は基準エネルギー a に対して対称に分布する^[16,17]。ここでベンジルラジカルや TTM のような交互炭化水素系の開殻分子については、半占軌道 (singly occupied molecular orbital, SOMO) が非結合性軌道 (nonbonding molecular orbital, NBMO) として $E = a$ に位置する。さらに Longuet-Higgins による Coulson-Rushbrooke の定理の拡張に基づく対形成原理 (pairing theorem) から、 $\Delta E_{\text{HOMO-SOMO}} = \Delta E_{\text{SOMO-LUMO}}$ となる (**Figure 3-3**)^[18-20]。一方、非交互炭化水素系ではこのような対称性は存在しない。即ち、交互炭化水素系の開殻分子は HOMO-SOMO および SOMO-LUMO の電子遷移は遷移双極子モーメントが同じ大きさで縮退しているといえる。その結果、交互炭化水素系の開殻分子は無輻射失活が大きくなり、効率的な蛍光発光を示さない場合が多い。その一方で交互炭化水素系の開殻分子でも、分子をマトリックスで固定化し無輻射失活を抑制したり、置換基により分子の軌道対称性を崩したりすることで発光特性を付与することも可能となる。

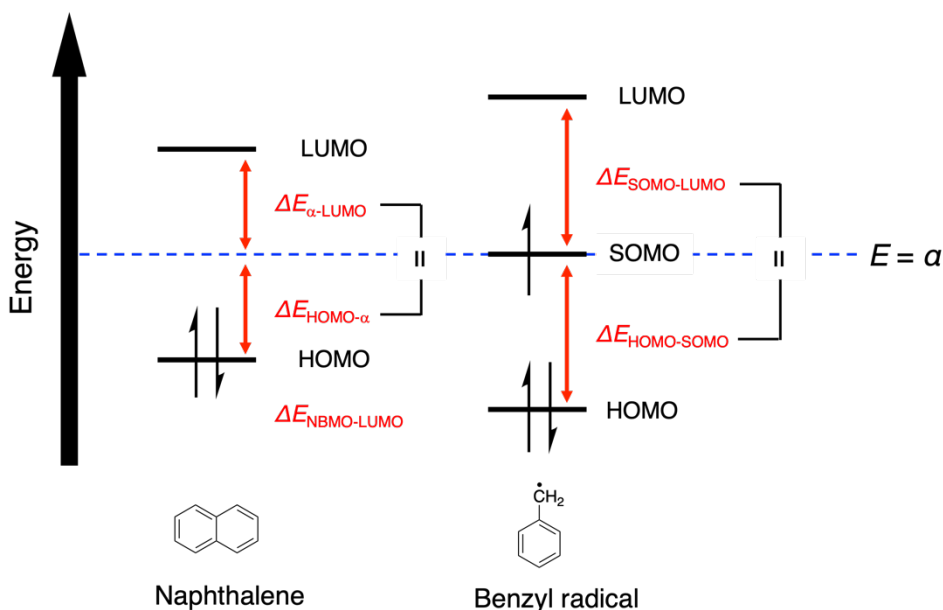


Figure 3-3. Energy diagrams of frontier orbitals in alternat hydrocarbons.

例えば Peregichka らは、2020 年にトリス(2,3,5,6-テトラクロロ-4-ヨードフェニル)メチルラジカル (3I-PTM^R) を、その水素化誘導体である 3I-PTM^H の結晶中に組み込むことで 91% を超える高い発光量子収率 (photoluminescence quantum yield, PLQY) を実現した (Figure 3-4)^[13]。また、Kusamoto らは、粉末状態では発光を示さない (3,5-ジクロロ-4-ピリジル)ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)メチルラジカル (PyBTM) を、その水素化誘導体である α H-PyBTM の結晶中にドーピングすることで最大 89% の PLQY を達成している^[21]。その他にも、低分子結晶中に取り込ませずとも、ポリメタクリル酸メチルやポリスチレン (PS) などのポリマーマトリックス中に蛍光ラジカル分子を分散させることで、蛍光ラジカルの PLQY の向上に成功した例が報告されている^[21,22]。

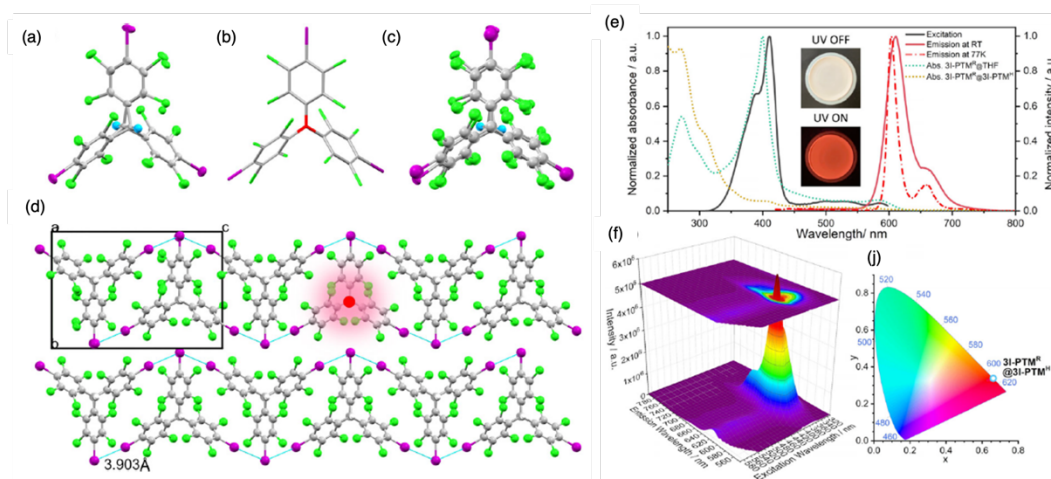


Figure 3-4. a) Crystallographic structure of 3I-PTM^H. b) DFT optimized structure of 3I-PTM^R with the radical center highlighted in red. c) Superimposed (a) and (b). d) Crystal packing of 3I-PTM^H, visualizing the incorporation of 3I-PTM^R. e) Absorption, excitation ($\lambda_{em} = 610$ nm), and emission ($\lambda_{ex} = 410$ nm) spectra. j) CIE coordinates of 3I-PTM^R@3I-PTM^H.^[13]

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

これらの背景から、第2章で示した DAAN 誘導体を用いたメカノラジカル検出に関する実験は、i) 合成化学的に単離が困難なラジカルを高分子マトリックス中で発生させられること、ii) 発生するラジカルは高分子中に分散していることに加えその発生量がごく微量なため蛍光分子同士の分子間相互作用がほぼ生じないこと iii) 発生したラジカルの分子運動は固体高分子により抑制され無輻射失活の速度が低下することから、これまで困難であった蛍光ラジカルの発光特性を評価する上で、優れた生成場および解析場になると着想した。

そこで本章では、第2章で合成した **DAAN-OMe/OMe** を基本骨格として、芳香環上に導入する置換基により電子状態を変化させ、これまで系統的な研究報告例が少ないラジカル種の置換基が蛍光特性に与える影響を調査した。それと同時に、メカノラジカルの検出能も調査した (**Figure 3-5**)。

Solvent-free radical generation and analysis system

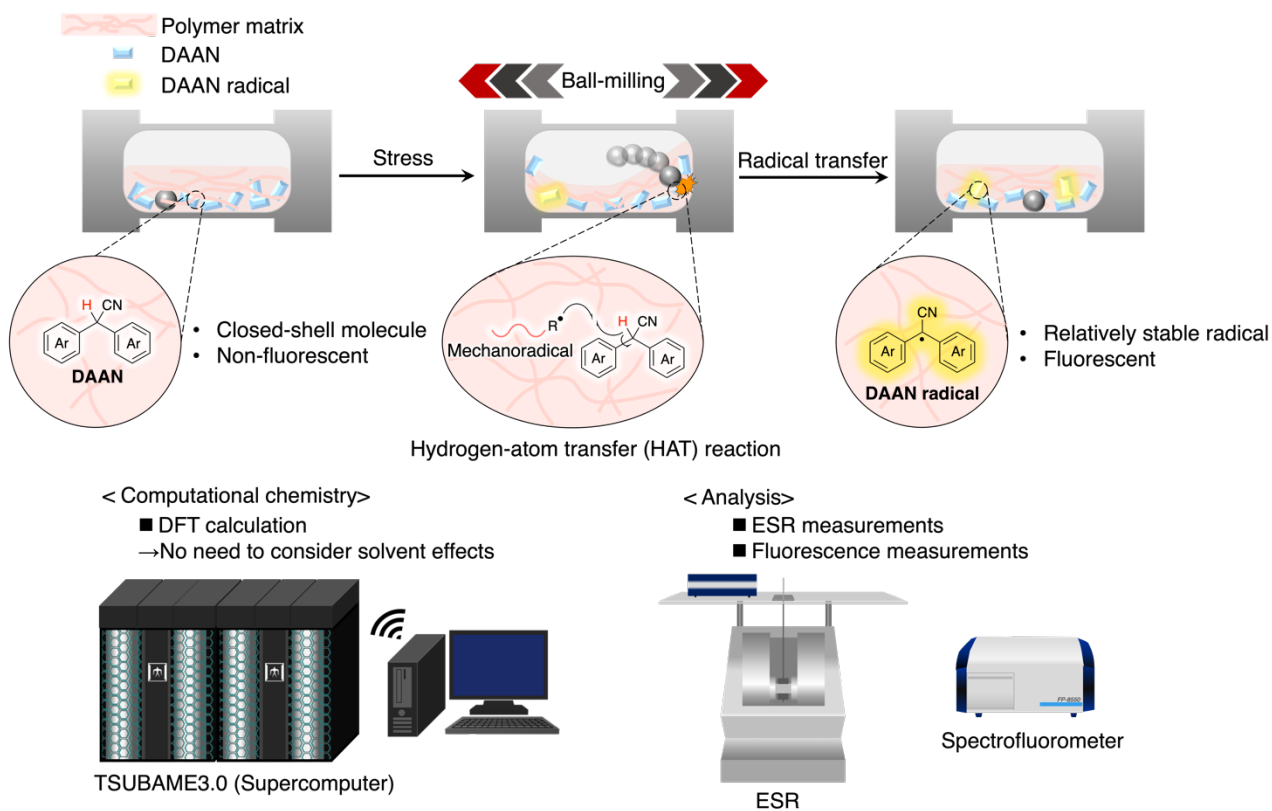


Figure 3-5. Conceptual illustration of this chapter.

3.2. 異なる置換基を有する DAAN 誘導体の合成

分子プローブの置換基とその蛍光特性並びにメカノラジカル検出能を評価するために、異なる置換基を有する DAAN 誘導体 19 種類を合成した (Scheme 3-1)。

パラ位の置換基としては第 2 章で合成したメトキシ基に加えて、電子供与性活性化基であるメチルチオ基、メチル基、電子供与性不活性化基であるフッ素および臭素、電子求引性不活性化基である、メチルエステル基、アセチル基、シアノ基およびニトロ基を選択した。また、置換位置の影響を評価するために、オルト位またはメタ位にメトキシ基を有する誘導体の合成も行った。各種置換基を有する DAAN 誘導体は、Scheme 3-1 に従い合成した。各化合物の合成は $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, FT-IR および MS 測定により確認した。化合物合成の詳細な実験操作や、得られた化合物のスペクトルデータは章末に記載する (Figure S2-Figure S39)。なお、各置換基 R を有する DAAN 誘導体を R^1/R^2 と表記するものとする。ラジカル検出能や蛍光特性の評価には合成した 19 種類に加えて、市販されている芳香環に置換基を持たない DAAN 誘導体 (H/H) も利用した。また、本文中でラジカル種について言及する際には $\text{R-R}^1/\text{R}^2$ といった表記によりラジカル種と水素付加体の混同を避ける (Figure 3-6)。また、今回の実験に用いた DAAN 誘導体は置換基の種類によって下記の通り 4 つのグループに色分けをした (Figure 3-7)。

灰色：十分なキャプトデイティブ効果が期待できない誘導体

青色：芳香環に電子供与性基と電子求引性基を一つずつ有するような誘導体

赤色：芳香環に一つまたは二つの電子供与性基を有する誘導体

緑色：パラ位以外にも置換基を有する誘導体

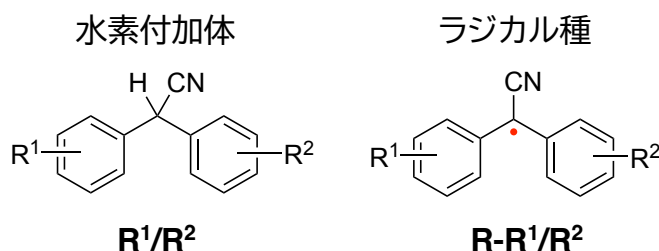
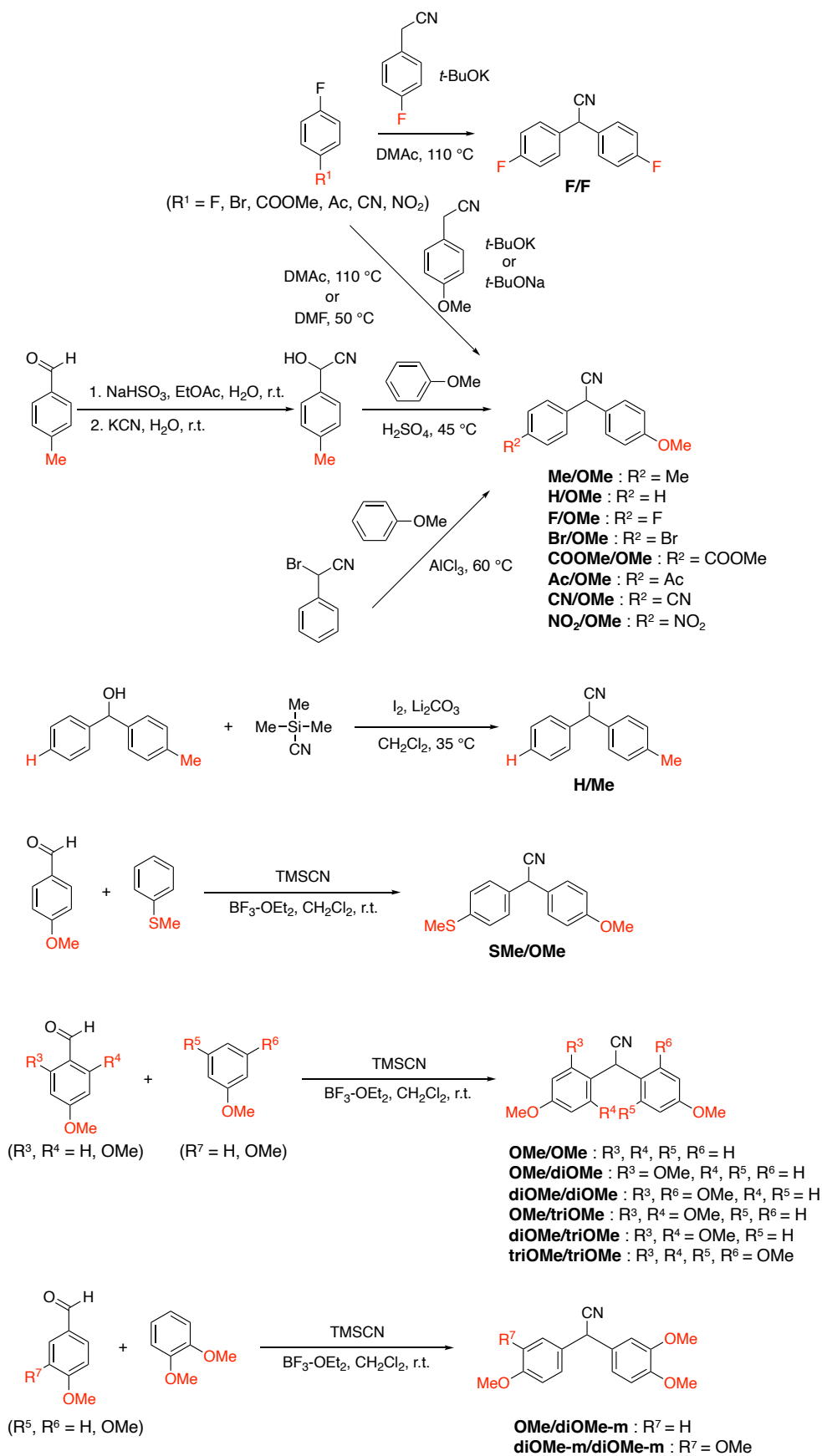


Figure 3-6. Nomenclature of DAAN derivatives and DAAN radicals.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関



Scheme 3-1. Synthesis scheme of DAAN derivatives.

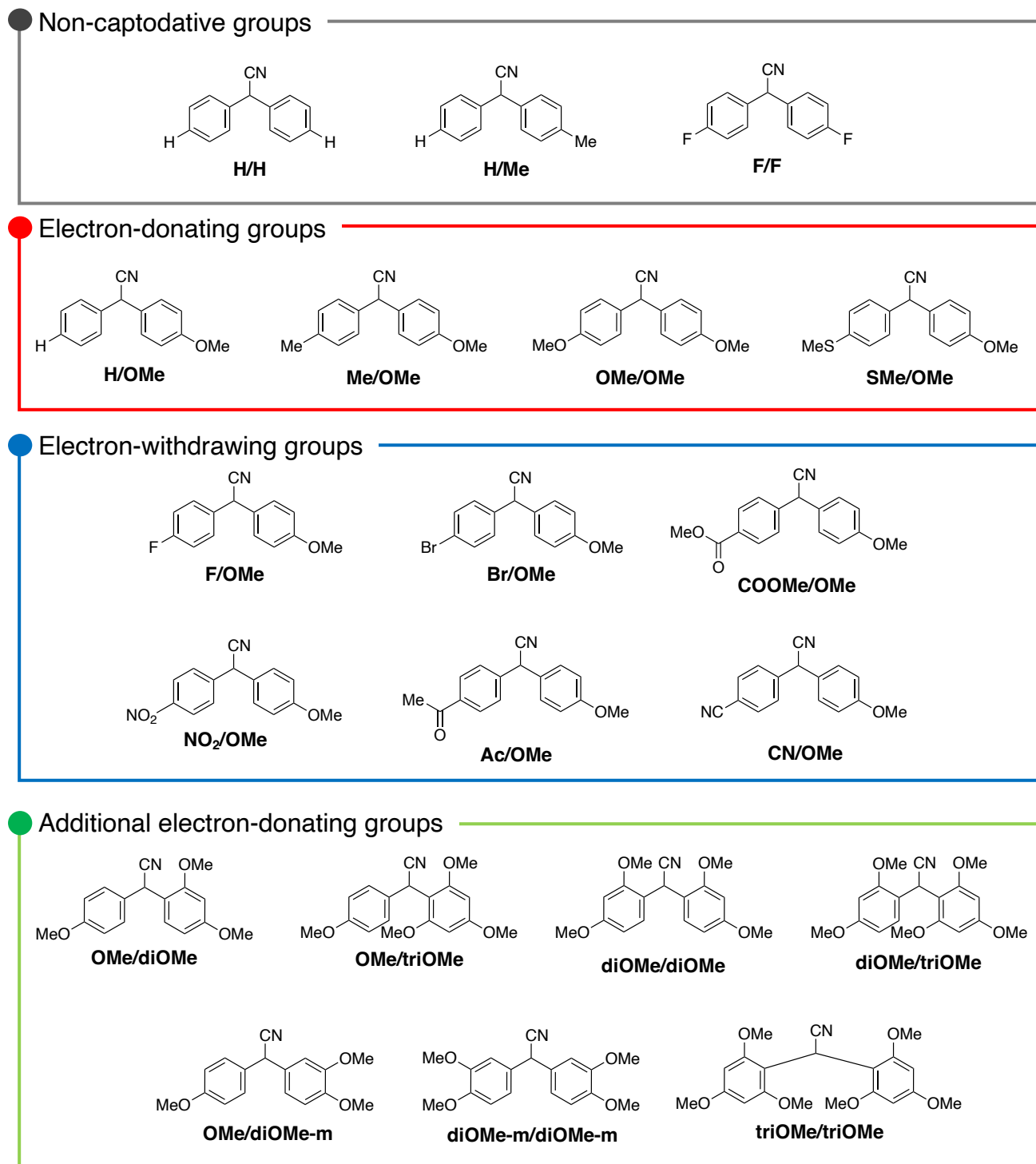


Figure 3-7. Chemical structures of DAAN derivatives.

3.3. DAAN 誘導体の置換基がメカノラジカルの検出能に及ぼす影響

DAAN 誘導体がメカノラジカルを検出するためには以下の2点が重要だと考えられる (Figure 3-8)。

- 1) DAAN 誘導体のベンジル位の水素原子がメカノラジカルによって引き抜かれやすいこと
- 2) 発生した DAAN ラジカルが安定であること

これらの仮説を検証するために、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって各 DAAN 誘導体の熱力学的なパラメーターを算出するとともに、PS と DAAN 誘導体の混合試料の擦り潰し試験により発生する DAAN ラジカルの量を ESR 測定から算出した。

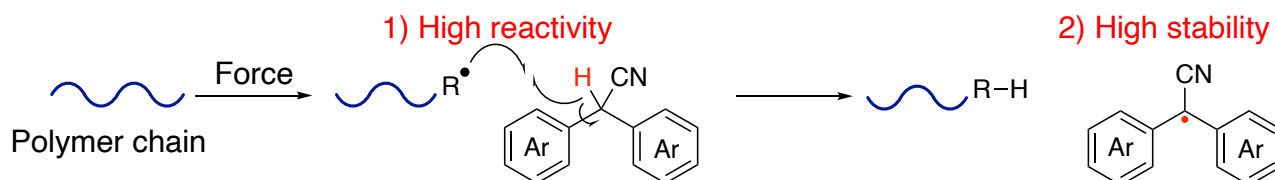


Figure 3-8. Schematic illustration of the elements required for molecular probes.

3.3.1. 軌道間相互作用

DAAN 誘導体のベンジル位水素のメカノラジカルによる引き抜かれやすさを評価するにあたり、メカノラジカルと DAAN 誘導体の軌道間相互作用に着目した。一般に、ラジカルの不対電子は半占軌道 (singly occupied molecular orbital, SOMO) に収まっている。このラジカル種の SOMO が、反応する閉殻分子の最高被占軌道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) または最低未占軌道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) と相互作用し、ラジカル反応は進行する。そのため、軌道間の位置関係としては **Figure 3-9** に示す 4 通りが考えられる。なお HOMO と LUMO のどちらと相互作用しやすいかは、一般にエネルギー準位の差によって決定される^[23]。

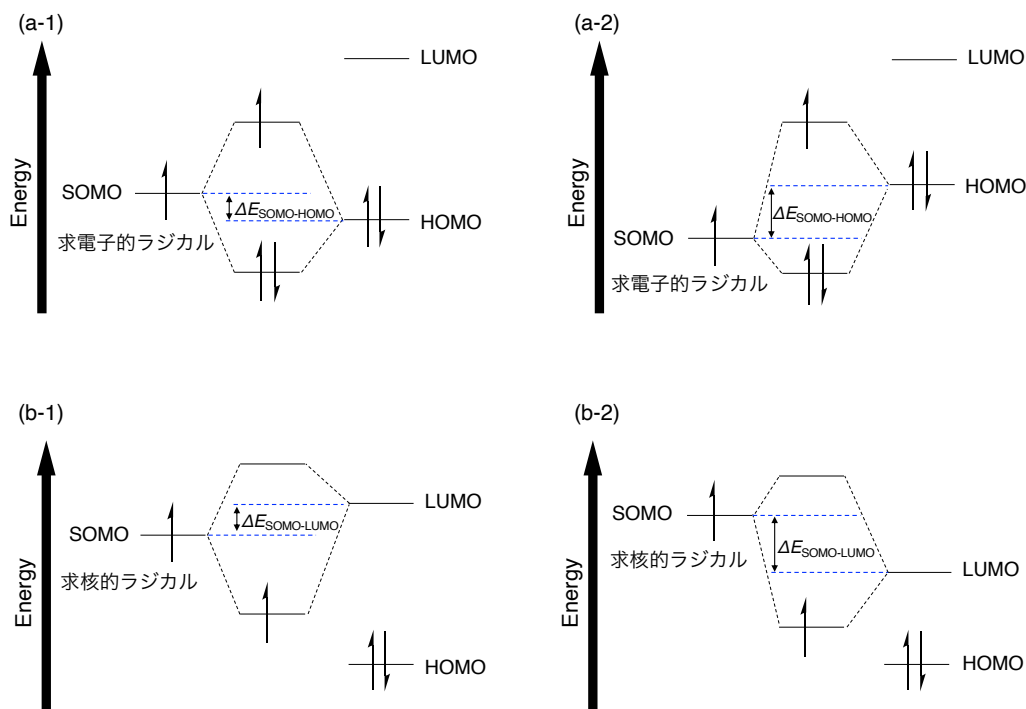
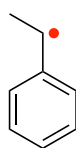


Figure 3-9. Representative energy diagrams for orbital interactions involved in the radical reaction.

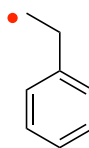
上記のことを前提に、本実験系について考える。PS の擦り潰しによって発生するメカノラジカルの不対電子は α -SOMO に収容されている。メカノラジカルが DAAN 誘導体の水素原子を引き抜くためには、メカノラジカルの α -SOMO が DAAN 誘導体のベンジル位の水素の結合性軌道 (σ_{C-H}) と相互作用する必要がある。そこで、DFT 計算によって、PS の分子鎖切断によって発生するメカノラジカルのモデル構造である 1-フェニルエチルラジカルおよび 2-フェニルラジカルの α -SOMO と DAAN 誘導体の σ_{C-H} の軌道のエネルギー準位の差を算出し、メカノラジカルと DAAN 誘導体との相対的な反応のしやすさを評価した (σ_{C-H} の判断に使用したフロンティア軌道の図は章末を参照 (**Figure S40-59**))。DFT 計算には蛍光波長の予測を行うことを考慮に入れ、基底状態および励起状態の計算を得意としている UM06-2X/6-311+G(d,p) を用いた。その結果、1-フェニルエチルラジカルおよび 2-フェニルラジカルと DAAN 誘導体の σ_{C-H} の軌道エネルギー準位差は、電子供与性の置換基を多く有する誘導体ほど小さくなり、メカノラジカルとの反応性が高くなることが予測された (**Table 3-1**)。

Table 3-1. C-H bonding orbital (σ_{C-H}) energy level

	C-H bonding orbital (σ_{C-H})	Orbital Number	σ_{C-H} energy level / eV	ΔE SOMO ₁ - σ_{C-H} / eV	ΔE SOMO ₂ - σ_{C-H} / eV
triOMe/triOMe	HOMO	99	-7.00	0.96	0.13
OMe/diOMe-m	HOMO	75	-7.19	1.15	0.06
OMe/triOMe	HOMO	83	-7.23	1.20	0.10
diOMe-m/diOMe-m	HOMO	83	-7.23	1.20	0.10
diOMe/triOMe	HOMO	91	-7.24	1.20	0.11
SMe/OMe	HOMO	71	-7.26	1.22	0.13
diOMe/diOMe	HOMO	83	-7.34	1.31	0.21
OMe/diOMe	HOMO	75	-7.36	1.33	0.23
OMe/OMe	HOMO	67	-7.58	1.55	0.45
Ac/OMe	HOMO	70	-7.87	1.84	0.74
CN/OMe	HOMO	65	-8.02	1.98	0.89
H/Me	HOMO	55	-8.13	2.10	1.01
Me/OMe	HOMO-1	62	-8.30	2.26	1.17
H/H	HOMO	51	-8.37	2.33	1.24
Br/OMe	HOMO-1	75	-8.38	2.34	1.25
F/F	HOMO	59	-8.49	2.45	1.36
F/OMe	HOMO-1	62	-8.58	2.55	1.45
H/OMe	HOMO-1	58	-8.59	2.56	1.46
COOMe/OMe	HOMO-1	73	-8.81	2.78	1.68
NO₂/OMe	HOMO-2	68	-9.46	3.42	2.33



1-Phenylethyl radical
 α -SOMO = -6.03 eV



2-Phenylethyl radical
 α -SOMO = -7.13 eV

$$\Delta E \text{ |SOMO}_1 - \sigma_{C-H}\text{|} = |(\alpha\text{-SOMO level of 1-phenylethyl radical}) - (\sigma_{C-H} \text{ energy level})|$$

$$\Delta E \text{ |SOMO}_2 - \sigma_{C-H}\text{|} = |(\alpha\text{-SOMO level of 2-phenylethyl radical}) - (\sigma_{C-H} \text{ energy level})|$$

3.3.2. ラジカルの熱力学的安定性

次に、メカノラジカルによって DAAN 誘導体のベンジル位水素が引き抜かれることで発生する DAAN ラジカルの安定性について考える。ラジカルの安定性には熱力学的安定性と速度論的安定性の二つの定義がある。熱力学的安定性はラジカル中心の電子状態に依存し、速度論的安定性はラジカル中心の立体的な嵩高さに依存するとされている。ラジカルの熱力学的安定性を評価する手法としては結合解離エンタルピー (bond dissociation enthalpy, BDE) や、ラジカル安定化エンタルピー (radical stabilization enthalpy, RSE) が知られている。BDE は (1) 式に示すように、ラジカル R \cdot の水素付加体 R-H が R \cdot と H \cdot に開裂する際に必要なエネルギーであり、その値が小さいほどホモリシスの容易さとともに、生成したラジカルが熱力学的に安定であることを意味する (Figure 3-10)。

$$R-H \rightarrow R\cdot + H\cdot$$

$$BDE(R\cdot) = H_{298}(R\cdot) + H_{298}(H\cdot) - H_{298}(RH) \quad (1)$$

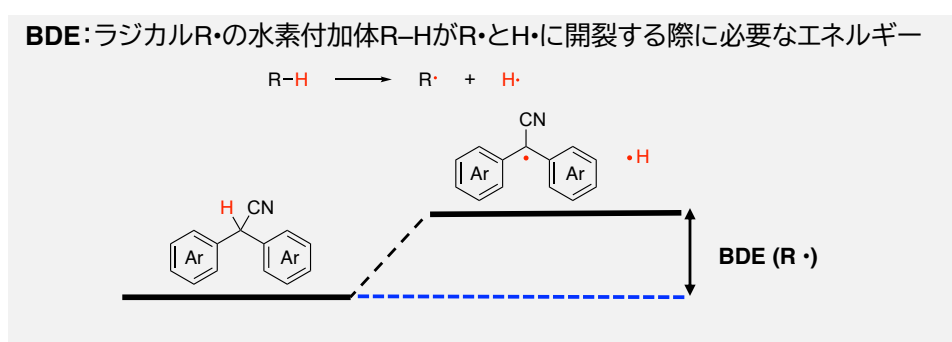


Figure 3-10. Schematic diagram of BDE.

RSE は (2) 式に示すようにメチルラジカルを基準とし、水素引き抜き反応の生じやすさを計算することで生成するラジカルの熱力学的安定性を相対化する手法である (Figure 3-11)。

$$R-H + CH_3\cdot \rightarrow R\cdot + CH_4$$

$$RSE(R\cdot) = H_{298}(R\cdot) + H_{298}(CH_4) - H_{298}(RH) - H_{298}(CH_3\cdot) \quad (2)$$

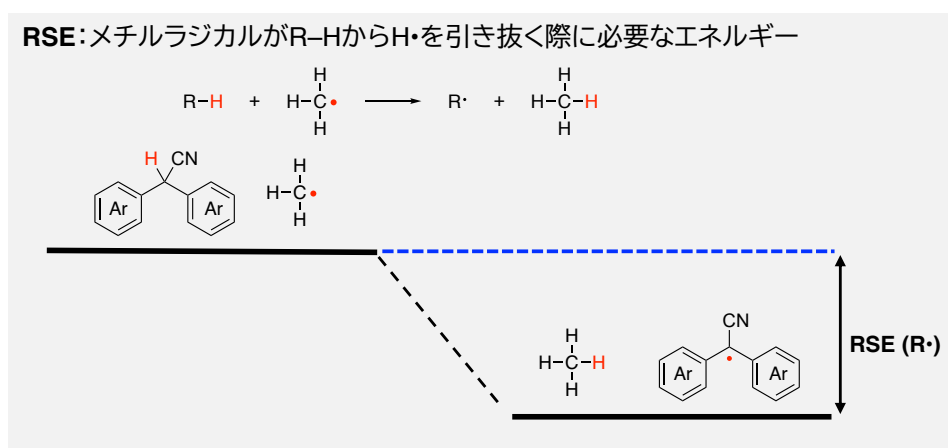


Figure 3-11. Schematic diagram of RSE.

なお、上記の定義から、BDE と RSE は (3) 式のように関連づけられる。

$$\text{RSE}(\text{R}\cdot) = \text{BDE}(\text{RH}) - \text{BDE}(\text{CH}_4) \quad (3)$$

このようなラジカルの熱力学的安定性は近年 DFT 計算によって高い精度で予測可能なことが多くの先行研究から明らかになってきている^[24-29]。そこで、本研究でも Gaussian による DFT 計算 (UM06-2X/6-311+G(d,p)) を実行し、BDE からラジカルの熱力学的安定性を評価した。計算結果を RSE と併記し Table 3-2 に示す。なお、今回の DFT 計算には蛍光波長の予測を行うことを考慮に入れ、基底状態だけではなく励起状態の計算も得意としている UM06-2X/6-311+G(d,p) を用いた。

Table 3-2. BDE and RSE of DAAN derivatives

	BDE / kJ mol ⁻¹	RSE / kJ mol ⁻¹
SMe/OMe	313	-120
OMe/OMe	313	-120
Me/OMe	315	-118
Ac/OMe	315	-118
CN/OMe	315	-118
COOMe/OMe	316	-118
F/OMe	316	-117
NO₂/OMe	316	-117
OMe/diOMe-m	316	-117
Br/OMe	316	-117
H/OMe	317	-117
H/Me	319	-114
F/F	319	-114
OMe/diOMe	320	-114
H/H	321	-113
diOMe-m/diOMe-m	323	-111
OMe/triOMe	327	-106
triOMe/triOMe	331	-103
diOMe/diOMe	333	-101
diOMe/triOMe	339	-95

その結果、芳香環上に電子供与性基であるメトキシ基が合計 3 個以上あるような場合や、逆に電子供与性基がない場合に BDE が大きくなり、ラジカル種が熱力学的に不安定になることが示唆された。一方で、芳香環に電子供与性基を一つまたは二つ有する場合や、電子供与性基と電子求引性基を一つずつ有する場合には BDE が小さくなり、ラジカル種が熱力学的に安定になることが示唆された。この計算結果は、キャプトデイティブ効果 (captodative effect) を反映したものだといえる。キャプトデイティブ効果とは、一つのラジカル中心に対して、電子供与性 (dative) 基と電子求引性 (capto) 基が結合するとラジカルが安定化する効果であり、置換基の関係は π 共役系を介しても良いことが知られている^[30-35]。以上より DAAN 誘導体においても、キャプトデイティブ効果を十分に発揮可能な分子ほど発生するラジカルが熱力学的に安定になることが DFT 計算によって支持された (Figure 3-12)。

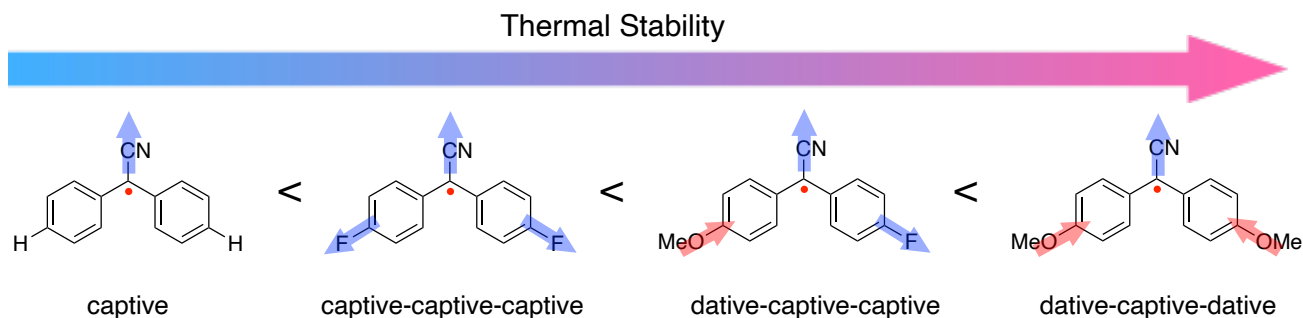


Figure 3-12. Order of thermodynamic stability of DAAN radicals due to captodative effect. (Red arrows represent electron-donating groups and blue arrows represent electron-withdrawing groups.)

オルト位にメトキシ基を有する場合はBDEが大きくなる傾向が見られた。これは、水素原子が引き抜かれた後のDAAN誘導体の中心炭素は sp^3 混成軌道から sp^2 混成軌道に変化するが (Figure 3-13)、オルト位に置換基を有するDAAN誘導体は、オルト位に置換を有さない誘導体と比べ、立体反発の影響で分子平面性を高くすることができず芳香族性が低くなり、結果的に熱力学的に安定化できないためだと考えられる。

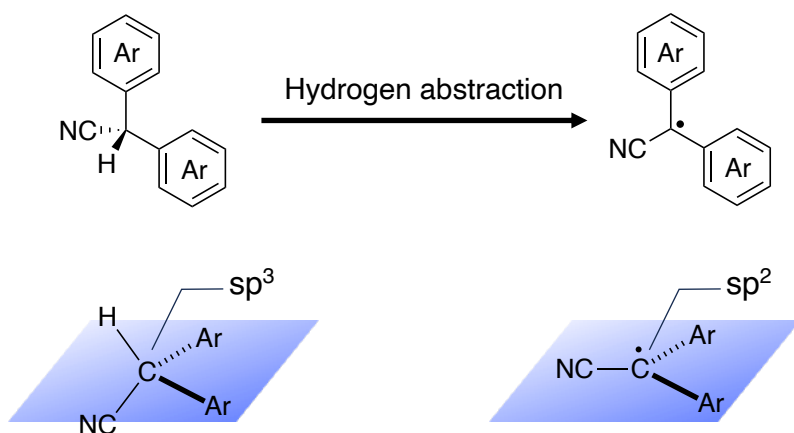


Figure 3-13. Chemical structure change from the closed-shell to the radical state of DAAN derivatives.

計算化学的に化合物の芳香族性を調査する手法としては、NICS (nucleus-independent chemical shift)^[36-39]や HOMA (harmonic oscillator model of aromaticity)^[40,41]が知られている。NICSは仮想原子(ダミーアトム)を芳香環の中央に配置し、その環電流の遮蔽効果の程度を測定することで芳香族性を定量化する手法だが、DAANラジカルの場合ジアリールメタン骨格の中心炭素の芳香族性を正確に見積もることが難しい。そこで本研究では、(3.4)式

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha_j}{n} \sum_i^n (R_{opt,j} - R_{j,i})^2 \quad (3.4)$$

Table 3-3. HOMA of DAAN radicals

	HOMA
NO₂/OMe	0.817
Br/OMe	0.816
SMe/OMe	0.815
F/F	0.813
Ac/OMe	0.813
COOMe/OMe	0.813
CN/OMe	0.813
OMe/OMe	0.813
F/OMe	0.812
Me/OMe	0.812
H/Me	0.811
H/OMe	0.810
H/H	0.809
OMe/diOMe-m	0.807
OMe/diOMe	0.803
diOMe-m/diOMe-m	0.801
OMe/triOMe	0.794
diOMe/diOMe	0.786
triOMe/triOMe	0.778
diOMe/triOMe	0.769

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

のように完全な芳香族性を有する分子の最適な結合長との偏差平方規格和で定義される HOMA を用いた。(3.4) 式では、芳香族性ならば 1 に近づき、非芳香族性ならば 0 に近づく。ここで、 α_j は正規化定数、 n は芳香族性を考える部位の結合数、 $R_{opt,j}$ は最適化された結合長、 $R_{j,i}$ は計算的に得られた結合長を表す。今回は HOMA の計算に広く利用されている $\alpha_j = 257.7$ 、 $R_{opt,j} = 1.388 \text{ \AA}$ (C-C 結合) を採用した^[40]。その結果、オルト位に置換基を有する DAAN ラジカルは、オルト位に置換基を有さない誘導体と比べ HOMA の値が 1 から離れ、立体反発による芳香族性の低下が明らかになった (Figure 3-14, Table 3-3)。

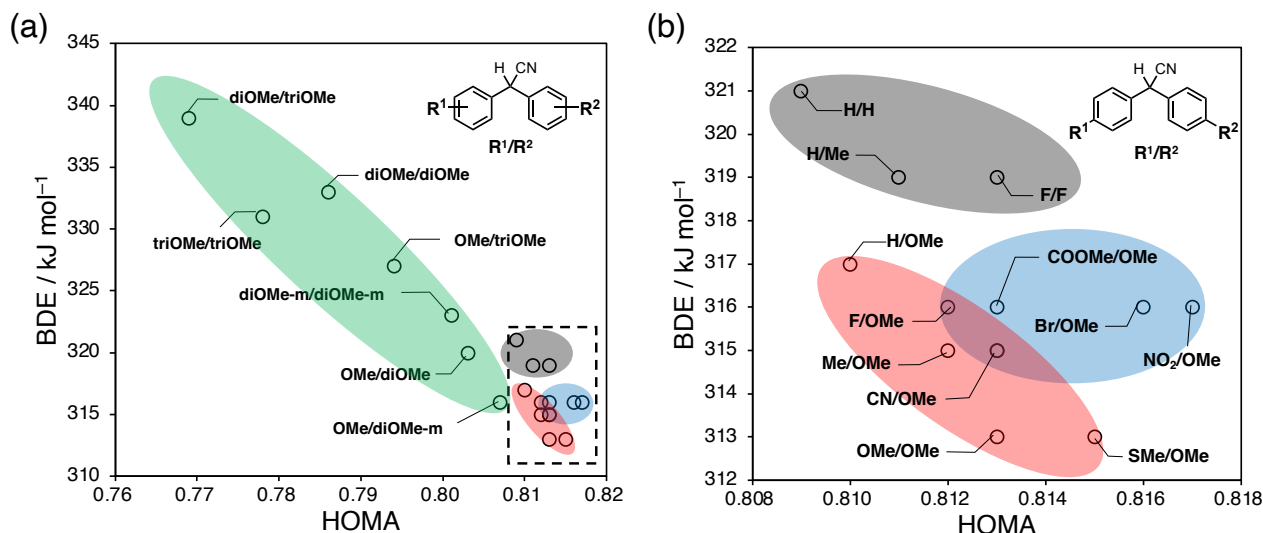


Figure 3-14. (a) BDE and HOMA of DAAN derivatives obtained from DFT calculations (all derivatives). (b) BDE and HOMA of DAAN derivatives obtained from DFT calculations (para-substituent derivatives).

3.3.3. DFT 計算によるメカノラジカル検出能の予測

4.3.1.および 4.3.2.の DFT 計算の結果をグラフとしてまとめたものを **Figure 3-15** に示す。このグラフでは、 σ_{C-H} の値が大きく、BDE が小さいほど (右下にプロットされた化合物ほど) メカノラジカル検出能が高いと予測される。

パラ位にのみ置換基を有する DAAN 誘導体の計算結果についてまとめた **Figure 3-15a** を見ると、**SMe/OMe** が最も高いメカノラジカル検出能を示すことが予測された。さらに、詳細に見ていくと、灰色のグループに属する誘導体に比べ、青色のグループや、赤色のグループに属する誘導体の方が、熱力学的にメカノラジカル検出能が高いことが予測された。さらに **Figure 3-15b** から、パラ位にのみ置換基を有する誘導体に比べ、緑色のグループに属する誘導体は、BDE の値が大きく発生するラジカル種の熱力学的安定性は低くなるものの、 σ_{C-H} の値も大きいためメカノラジカルとの反応性は高いことが予測された。

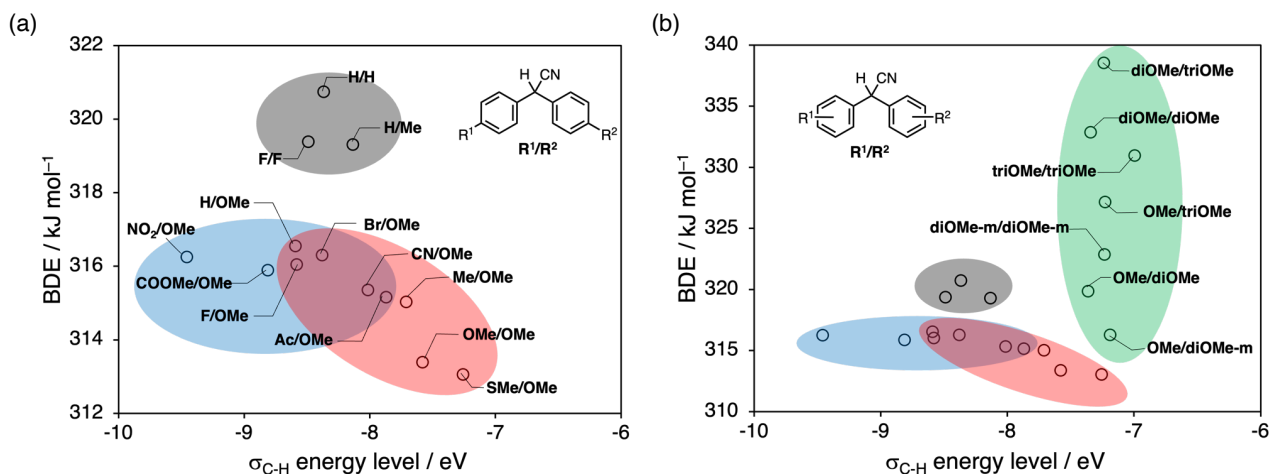


Figure 3-15. Computational predictions of reactivity and thermal stability in DAAN derivatives. BDE and $\Delta E_{\text{SOMO-HOMO}}$ of DAAN derivatives calculated by DFT, (a) para substituent derivatives, (b) all derivatives.

3.3.4. メカノラジカル検出能の評価

ここまでの DFT 計算によるメカノラジカル検出能の予測結果を踏まえ、実際に PS ($M_n = 66.0 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.46$, 100 mg) と DAAN 誘導体 (50 μmol) の混合試料のボールミルによる擦り潰し試験 (30 Hz, 10 min) を行い、ESR 測定から各 DAAN 誘導体の DAAN ラジカル発生率を算出した。各 DAAN 誘導体の DAAN ラジカル発生率を **Figure 3-16** に示す (ESR スペクトルに関しては章末を参照 (**Figure S60-79**))。パラ位にのみ置換基を有する DAAN 誘導体に関しては **H/H**、**F/F**、**H/Me** のメカノラジカル検出能が低く、**SMe/OMe** が最も高いメカノラジカル検出能を示した。この結果は、 σ_{C-H} の値が大きいく、BDE が小さいほどメカノラジカル検出能が高くなるという DFT 計算による予測と一致している。

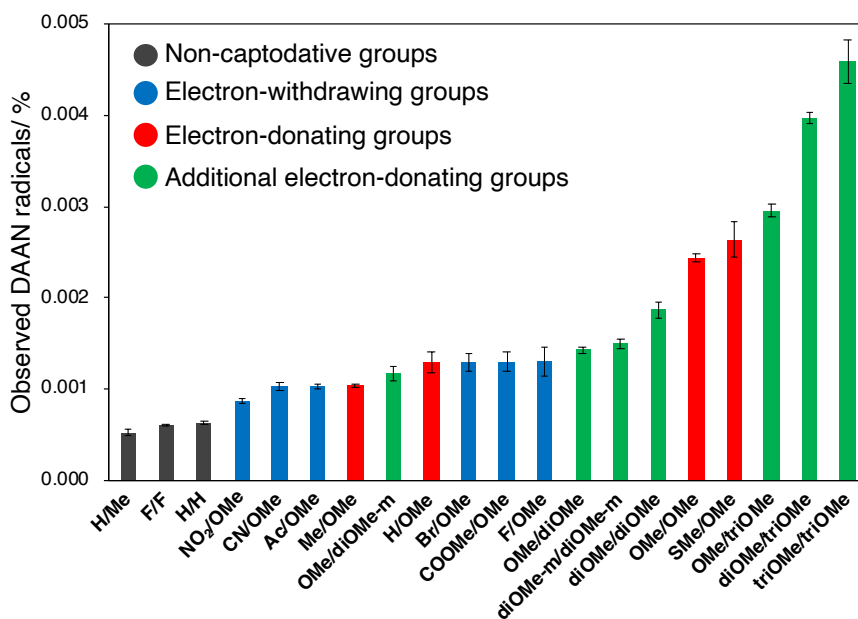


Figure 3-16. Conversion ratio of DAAN to DAAN radicals calculated based on ESR measurements.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

しかし、パラ位にメチル基を有する DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能は BDE で見積もられるよりも低い結果となった。この理由に関してはメカノラジカルとメチル基が反応しベンジルラジカルが生じるなどの副反応が進行する可能性があるためだと考えられる (Figure 3-17)。

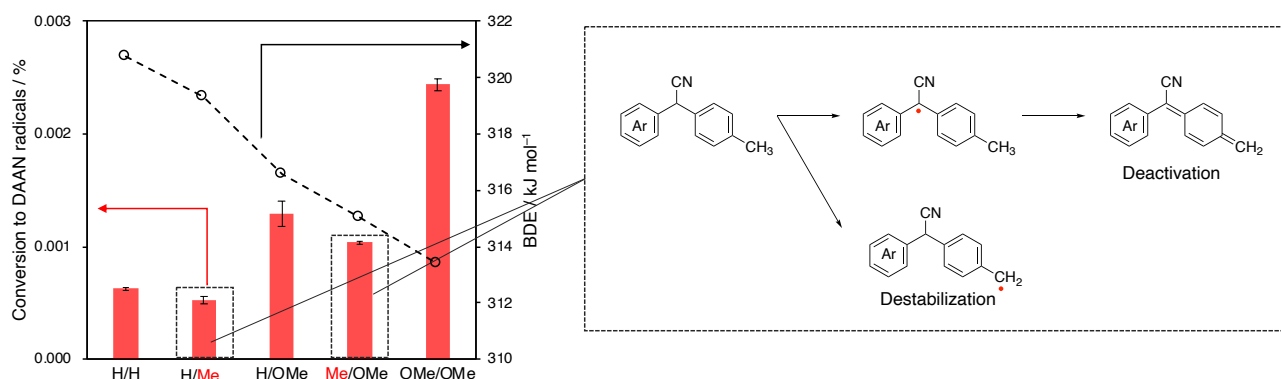


Figure 3-17. Plausible mechanism for the reduction of mechanoradical detection function of DAAN derivatives with methyl groups.

さらに、オルト位にメトキシ基を有する誘導体の場合は、DFT 計算からはラジカルの熱力学的な安定性は低くなることが予測されていた。それにもかかわらず、オルト位の置換基数が増加するに従って、メカノラジカルの検出能は向上した。この結果はオルト位に置換基を導入した結果、DAAN ラジカルのラジカル中心が立体的に保護されたことで速度論的な安定性が向上し、酸素などによるラジカルの失活が抑止されたためだと考えられる (Figure 3-18)。

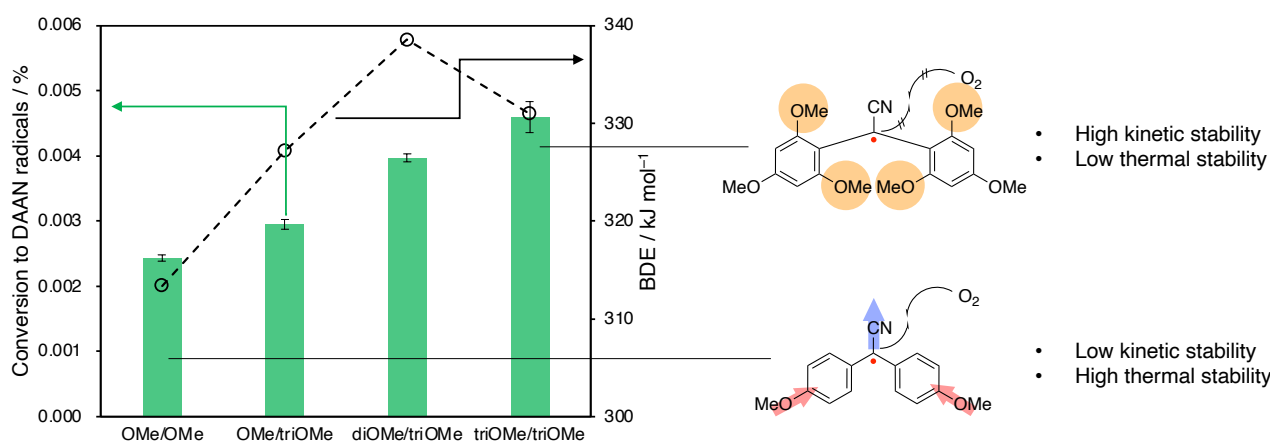


Figure 3-18. Plausible mechanism for the increase of mechanoradical detection function of DAAN derivatives with *ortho*-substituents.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

オルト位の置換基によるラジカル中心の立体的な嵩高さを計算化学的に評価するために、中心炭素原子の埋没体積 (Buried volume; % V_{Bur}) を計算した^[42,43]。なお、今回の% V_{Bur} の算出には、代表的な蛍光ラジカルであるペルククロトリフェニルメチルラジカル (PTM) 誘導体における速度論的安定性を評価するために利用されているラジカル中心から 6.0 Å の距離までを考慮した^[44]。その結果、オルト位の置換基数増加によって、% V_{Bur} が大きくなり、立体的な嵩高さが増大していることが支持された (Table 3-4, Figure 3-19, 20)。

Table 3-4. Number of substituents and % V_{Bur}

	Number of substituents			% V_{Bur}
	<i>ortho</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>	
triOMe/triOMe	4	0	2	30.5
diOMe/triOMe	3	0	2	28.0
OMe/triOMe	2	0	2	25.5
diOMe/diOMe	2	0	2	25.4
diOMe-m/diOMe-m	0	2	2	24.5
OMe/diOMe	1	0	2	22.9
OMe/diOMe-m	0	1	2	22.4
Ac/OMe	0	0	2	20.5
SMe/OMe	0	0	2	20.4
COOMe/OMe	0	0	2	20.4
NO₂/OMe	0	0	2	20.4
OMe/OMe	0	0	2	20.4
Me/OMe	0	0	2	20.3
Br/OMe	0	0	2	20.3
CN/OMe	0	0	2	20.3
F/OMe	0	0	2	20.1
H/OMe	0	0	1	19.9
F/F	0	0	2	19.9
H/Me	0	0	1	19.9
H/H	0	0	0	19.5

第3章 ジアリアルアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

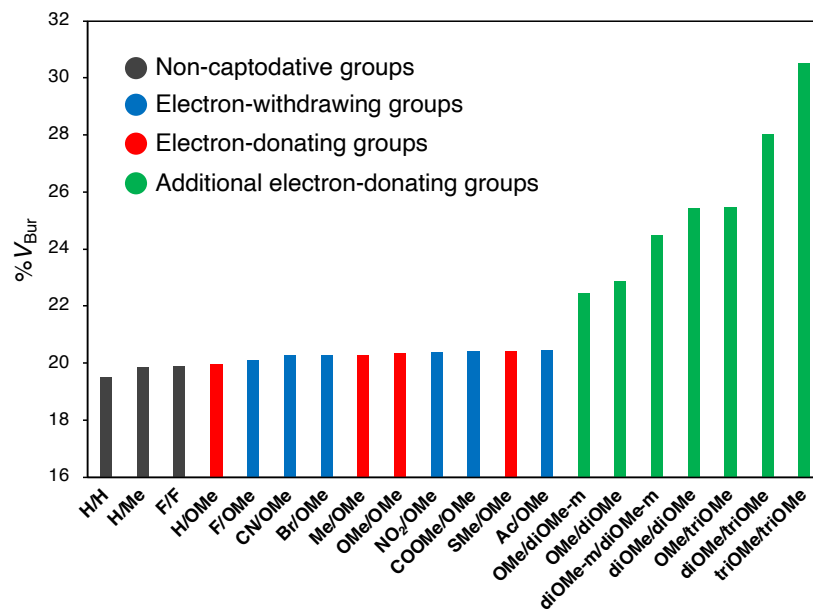


Figure 3-19. %V_{Bur} of DAAN derivatives.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

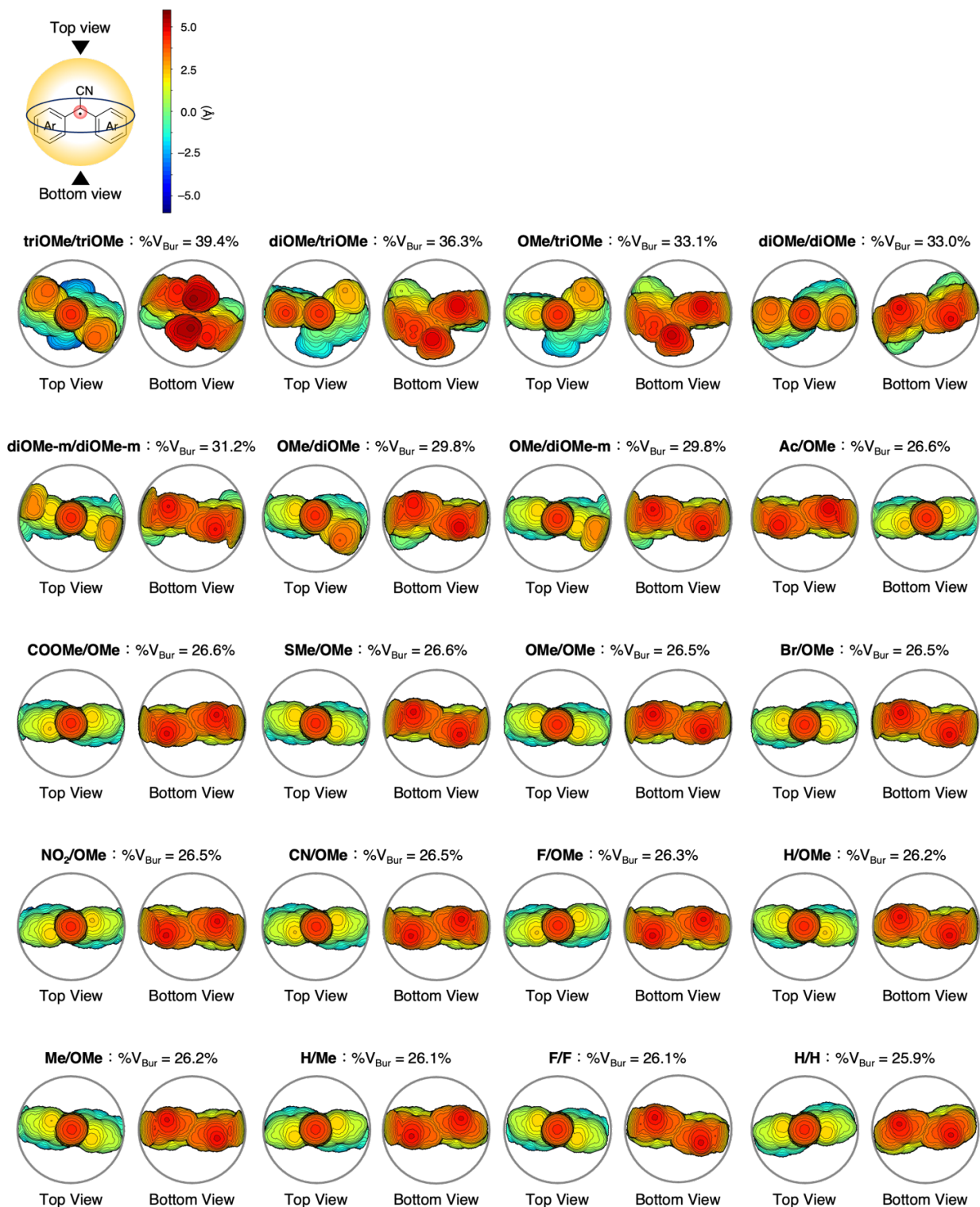


Figure 3-20. Steric maps of a series of DAAN radicals.

以上の結果から、高いメカノラジカル検出能を有する DAAN 誘導体を合成するためには、キャプティブ効果を意識することで BDE を小さくすると同時に、検出対象のラジカル種と分子プローブのフロンティア軌道のエネルギー差を小さくしながら、発生するラジカル中心の立体的な保護が重要になることが明らかになった。

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関


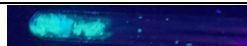
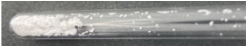




























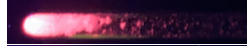








3.4. DAAN ラジカルの置換基が蛍光特性に及ぼす影響

前項までで、DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能について述べてきた。本項からは、発生した DAAN ラジカルの蛍光特性について固体蛍光測定と DFT 計算および時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算の結果から考察していく。

3.4.1. DAAN ラジカルの発光波長

DAAN ラジカルの蛍光特性について調査するために、PS ($M_n = 66.0 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.46$, 100 mg) と DAAN 誘導体 (50 μmol) の混合試料を、ボールミルで擦り潰したのち、固体蛍光スペクトル測定を行った。最大蛍光波長 ($\lambda_{em,max}$) と擦り潰し後の各サンプルの様子を **Table 3-5** にまとめた (蛍光スペクトルは章末を参照 (**Figure S80-99**))。その結果、**R-NO₂/OMe** 以外からは紫外光照射下で蛍光が確認された。

Table 3-5. The maximum fluorescence wavelength of DAAN radicals, photographs of mixtures of polystyrene ($M_n = 66.0 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.46$, 100 mg), and DAAN derivatives (50 μmol) after ball milling under visible light and UV ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) irradiation

	$\lambda_{em,max} / \text{nm}$	Under visible light	Under UV light ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$)
F/F	519		
H/H	527		
H/Me	534		
F/OMe	542		
H/OMe	546		
Me/OMe	550		
OMe/OMe	556		
Br/OMe	557		
OMe/diOMe	558		
COOMe/OMe	570		
OMe/triOMe	572		
diOMe/triOMe	574		
diOMe/diOMe	575		
CN/OMe	579		
Ac/OMe	588		
triOMe/triOMe	599		
SMe/OMe	602		
OMe/diOMe-m	611		
diOMe-m/diOMe-m	635		
NO₂/OMe	— ^a		

a. No fluorescence was observed.

3.4.2. 蛍光波長と基底状態および励起状態のフロンティア軌道の関係

ここから、DAAN 誘導体の蛍光波長とフロンティア軌道の関係について考察していく。基底状態および励起状態におけるフロンティア軌道の軌道エネルギーの相対的な位置関係に関して DFT 計算を用いて調査した。汎関数としては蛍光ラジカルの蛍光波長の予測精度が高いことが知られている UM06-2X/6-311+G(d,p) を用いた^[45]。計算の結果、HOMO、SOMO、LUMO のエネルギー準位は、置換基の種類を選択によって系統的に制御可能であることが明らかになった (各 DAAN 誘導体の分子軌道図は章末を参照 (Figure S100-S119))。具体的には、電子供与性基 (R-H/Me, R-H/OMe, R-Me/OMe, R-OMe/OMe, R-SMe/OMe, R-diOMe/diOMe-m, R-OMe/diOMe-m, R-OMe/diOMe, R-diOMe/diOMe, R-OMe/triOMe, R-diOMe/triOMe, R-triOMe/triOMe) を導入するほど、LUMO のエネルギー準位の低下に比べて、SOMO と HOMO のエネルギー準位が大きく上昇した。また、ハロゲン原子 (R-F/F, R-F/OMe, R-Br/OMe) を導入すると、R-OMe/OMe と比較して SOMO, HOMO のエネルギー準位が大きく低下した。一方、電子求引性基 (R-COOMe/OMe, R-Ac/OMe, R-CN/OMe, R-NO₂/OMe) を導入すると、SOMO、HOMO のエネルギー準位の低下率に比べて、LUMO のエネルギー準位が大きく低下した。さらに、殆どの誘導体で基底状態と励起状態におけるフロンティア軌道のエネルギーに大きな変化は見られなかったが、R-NO₂/OMe については励起状態において極端な LUMO の安定化により、 $\Delta E_{\text{SOMO-LUMO}}$ が大幅に小さくなることが明らかになった (Table 3-9)。以上の結果から、電子供与性置換基および電子求引性置換基のいずれを DAAN 誘導体に置換したとしても蛍光波長は長波長側にシフトすることが示唆された。

Table 3-6. $\Delta E_{\text{HOMO-SOMO}}$ and $\Delta E_{\text{SOMO-LUMO}}$ of DAAN radicals in D_0 and D_1 state

	D ₀ state		D ₁ state	
	$\Delta E_{\text{SOMO-HOMO}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{LUMO-SOMO}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{SOMO-HOMO}} / \text{eV}$	$\Delta E_{\text{LUMO-SOMO}} / \text{eV}$
H/H	5.89	6.43	5.43	5.98
F/F	5.78	6.31	5.40	6.00
H/Me	5.75	6.35	5.33	5.91
F/OMe	5.45	6.18	5.17	6.00
H/OMe	5.47	6.28	5.17	6.01
Me/OMe	5.42	6.21	5.12	5.91
diOMe/diOMe	5.30	5.86	5.07	5.64
OMe/triOMe	5.36	6.03	5.07	5.76
diOMe/triOMe	5.40	5.83	5.07	5.61
triOMe/triOMe	5.32	5.65	5.05	5.49
NO₂/OMe	5.23	5.14	5.05	3.93
OMe/OMe	5.29	6.10	5.04	5.95
OMe/diOMe	5.26	6.00	5.02	5.79
Br/OMe	5.30	6.16	4.99	5.88
COOMe/OMe	5.32	5.76	4.94	5.53
Ac/OMe	5.28	5.57	4.90	5.29
CN/OMe	5.25	5.79	4.86	5.60
SMe/OMe	4.84	6.08	4.67	5.77
OMe/diOMe-m	5.10	6.24	4.71	6.01
diOMe-m/diOMe-m	5.00	6.32	4.54	5.96

3.4.3. 置換基が電子遷移に与える影響

ラジカル種が基底状態から励起状態になるには β -HOMO から β -SOMO への遷移と α -SOMO から α -LUMO への2種類の遷移が考えられる (Figure 3-21)。そこで、DAAN 誘導体について、どちらの遷移がより優位に働いているか調査するため、吸収と発光の電子遷移における TD-DFT 計算から評価した。

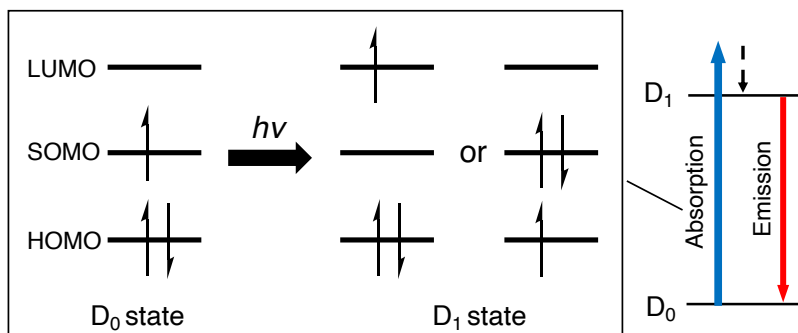


Figure 3-21. Energy diagram of radical species in doublet ground state and doublet excited state.

その結果、**R-NO₂/OMe**を除く全ての誘導体において、基底状態から励起状態への遷移と、励起状態から基底状態への遷移のいずれも、 β -HOMO- β -SOMO間の電子遷移が優位に働いていることが明らかになった (Table 3-10, 3-11)。また、その傾向は電子供与性が強いほど高くなることが確認された。この結果は、前節でも述べた通り、電子供与性の置換基を導入すると、LUMOのエネルギー準位の低下に比べて、SOMOとHOMOのエネルギー準位が大きく上昇し、 $\Delta E_{\text{SOMO-LUMO}}$ が大きくなるため、 α -SOMO- α -LUMO間の電子遷移が生じにくくなるという結果を反映したものだと考えられる。また、この計算で**R-NO₂/OMe**が β -HOMOから β -SOMOへの遷移 (69B ← 70B) と α -SOMOから α -LUMOへの遷移 (70A ← 71A) が確認できなかったことから、D₁-D₀間の電子遷移は禁制遷移であると考えられる。

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

Table 3-7. The relative orbital excitation contributions are indicated ('up' = A, and 'down' = B)

	α -SOMO	Orbital excitation contribution	Oscillator strength (<i>f</i>)
H/H	51A	50B → 51B (72%) 51A → 52A (18%)	0.055
H/Me	55A	54B → 55B (75%) 55A → 56A (15%)	0.073
H/OMe	59A	58B → 59B (81%) 59A → 60A (16%)	0.116
Me/OMe	63A	62B → 63B (81%) 63A → 64A (14%)	0.126
OMe/OMe	67A	66B → 67B (83%)	0.155
SMe/OMe	71A	70B → 71B (81%)	0.190
F/OMe	63A	62B → 63B (81%)	0.121
Br/OMe	76A	75B → 76B (80%) 76A → 77A (7%)	0.142
F/F	59A	58B → 59B (75%) 59A → 60A (4%)	0.069
Ac/OMe	70A	69B → 70B (75%) 70A → 71A (13%)	0.095
CN/OMe	65A	64B → 65B (80%) 65A → 66A (10%)	0.124
COOMe/OMe	74A	73B → 74B (79%) 74A → 75A (10%)	0.113
NO₂/OMe	70A	65B → 71B (34%) 64A → 71A (32%)	0.000
OMe/diOMe	75A	74B → 75B (86%)	0.141
diOMe/diOMe	83A	82B → 83B (86%)	0.129
OMe/triOMe	83A	82B → 83B (86%)	0.137
diOMe/triOMe	91A	90B → 91B (79%)	0.120
triOMe/triOMe	99A	98B → 99B (90%)	0.126
OMe/diOMe-m	75A	74B → 75B (84%)	0.131
diOMe-m/diOMe-m	83A	82B → 83B (86%)	0.128

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

Table 3-8. The relative orbital emission contributions are indicated ('up' = A, and 'down' = B)

	α -SOMO	Orbital emission contribution	Oscillator strength (<i>f</i>)
H/H	51A	50B ← 51B (71%) 51A ← 52A (24%)	0.046
H/Me	55A	54B ← 55B (72%) 55A ← 56A (22%)	0.058
H/OMe	59A	58B ← 59B (79%) 59A ← 60A (15%)	0.101
Me/OMe	63A	62B ← 63B (78%) 63A ← 64A (16%)	0.106
OMe/OMe	67A	66B ← 67B (79%) 67A ← 68A (16%)	0.130
SMe/OMe	71A	70B ← 71B (80%) 71A ← 72A (14%)	0.1683
F/OMe	63A	62B ← 63B (79%) 63A ← 64A (13%)	0.102
Br/OMe	76A	75B ← 76B (79%) 76A ← 77A (14%)	0.126
F/F	59A	58B ← 59B (71%) 59A ← 60A (22%)	0.052
Ac/OMe	70A	69B ← 70B (66%) 70A ← 71A (24%)	0.054
CN/OMe	65A	64B ← 65B (78%) 65A ← 66A (14%)	0.112
COOMe/OMe	74A	73B ← 74B (76%) 74A ← 75A (16%)	0.094
NO₂/OMe	70A	66A ← 71A (23%) 65A ← 71A (19%)	0.000
OMe/diOMe	75A	74B ← 75B (85%)	0.132
diOMe/diOMe	83A	82B ← 83B (83%)	0.113
OMe/triOMe	83A	82B ← 83B (88%)	0.133
diOMe/triOMe	91A	90B ← 91B (87%)	0.117
triOMe/triOMe	99A	98B ← 99B (91%)	0.101
OMe/diOMe-m	75A	74B ← 75B (76%) 75A ← 76A (16%)	0.146
diOMe-m/diOMe-m	83A	82B ← 83B (87%) 83A ← 84A (7%)	0.165

3.4.4. TD-DFT 計算を用いた蛍光波長の予測

次に、固体蛍光スペクトル測定の結果から得られた蛍光スペクトルのピークトップ波長に対し TD-DFT (UM06-2X/6-311+G(d,p)) 計算によって得られた $D_1 \rightarrow D_0$ 遷移の蛍光波長をプロットすると、高い線形性が確認された (Figure 3-22)。

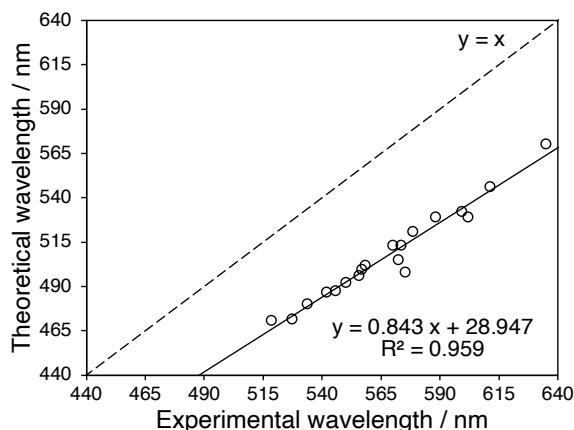


Figure 3-22. Energy gap ($D_1 \rightarrow D_0$) calculated by TD-DFT (UM06-2X/6-311+G(d,p)) and vibrational frequency calculated from the results of fluorescence spectrum measurement.

汎関数依存性を調査するために、異なる汎関数 ($U\omega B97-XD/6-311+G(d,p)$, $UCAM-B3LYP/6-311+G(d,p)$) を用いて同様の計算を行なった。その結果、汎関数の選択によって系統誤差は見られるものの、いずれの汎関数を用いても、実験的に算出した蛍光スペクトルのピークトップ波長と TD-DFT 計算によって得られた $D_1 \rightarrow D_0$ 遷移の蛍光波長の高い線形性が確認された (Figure 3-23)。この結果から、DAAN ラジカル誘導体の蛍光波長は高い精度で予測でき、狙った蛍光波長のラジカルを DFT 計算を用いて設計できる可能性があるといえる。

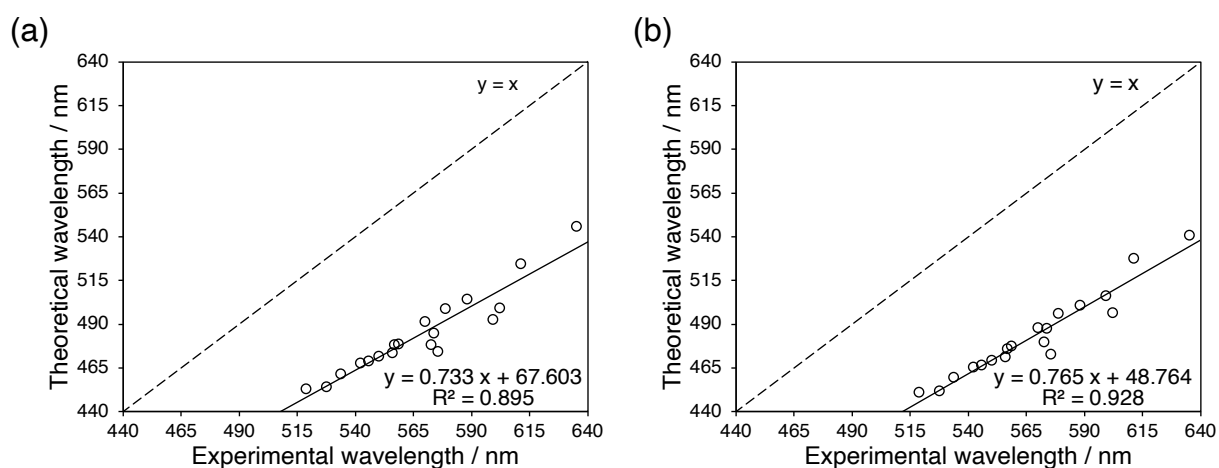


Figure 3-23. Energy gap ($D_1 \rightarrow D_0$) calculated by TD-DFT and vibrational frequency calculated from the results of fluorescence spectrum measurement. (a) $UCAM-B3LYP/6-311+G(d,p)$. (b) $U\omega B97X-D /6-311+G(d,p)$.

3.4.5. R-NO₂/OMe で蛍光発光が観測されない原因

緒言でも述べたように、蛍光発光を示すラジカル種は稀有であり、未だ明確な設計指針は構築されていない。そこで本研究の中で唯一蛍光発光を示さなかった R-NO₂/OMe の特異性について考察することで、蛍光ラジカルに求められる特性を明らかにしていく。

一般に、ラジカル種の発光量子収率 (ϕ) は速度定数を用いて (5) 式のように表される。

$$\phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (5)$$

ここで、 k_r は輻射速度、 k_{nr} は無輻射速度を表す。(5) 式から R-NO₂/OMe が蛍光発光を示さなかったのは k_{nr} が大きいか、 k_r が小さいことを意味していると考えられる。そこで、 k_{nr} については基底状態と最低励起状態の分子構造から、 k_r については遷移双極子モーメントの観点から考察を行った。

3.4.5.1. 基底状態 (D₀) と最低励起状態 (D₁) の分子の構造

D₀ 状態および D₁ 状態の DAAN ラジカルの最安定構造を DFT および TD-DFT (UM06-2X/6-311+G(d,p)) により計算し、D₀ 状態と D₁ 状態の構造変化の特徴を調査した。具体的には構造最適化した後、各 DAAN 誘導体のジフェニルメタン部位の炭素-炭素結合の結合距離および 2 枚の芳香環同士の二面角の測定を行った (Figure 3-24)。なお、R¹/R² と表記される非対称型の DAAN 誘導体の場合、R¹ のイプソ位を C1 として炭素原子のナンバリングを行った。

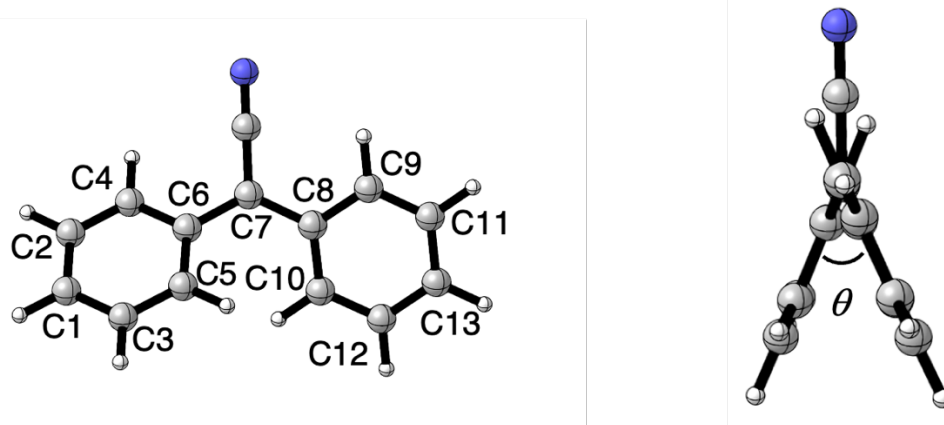


Figure 3-24. Carbon numbering and dihedral angle of DAAN radicals.

その結果、R-NO₂/OMe を除く DAAN 誘導体の D₁ 状態において中心炭素原子とアリール部位との結合長 (C6-C7-C8) および、芳香環のオルト位とメタ位の炭素原子間の結合長 (C2-C4, C3-C5, C9-C11, C10-C12) は D₀ 状態と比較し 0.01 ~ 0.03 Å (約 1 ~ 2%) 短くなった (Table 3-6)。この結果は、D₁ 状態では D₀ 状態に比べ、アリール基のキノイド性が向上しており、分子の剛直性が高まったことを意味している。また、D₀ 状態から D₁ 状態になると芳香環同士の二面角は 1.0 ~ 11.4° 減少し、分子の平面性向上が確認された (Table 3-7)。この結果は、D₀ 状態よりも D₁ 状態の方が、中心炭素における分子骨格が sp² 平面に近くなったことで強力な π 共役が生じ、熱による分子運動が抑制されることを意味している (Figure 3-25)。以上のことから、R-NO₂/OMe を除く DAAN 誘導体において、 k_{nr} が減速されていると考えられる。

一方で、R-NO₂/OMe の場合、D₁ 状態においてニトロ基を有する芳香環のメタ位とパラ位 (ニトロ基の

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

イプソ位) の炭素原子間の結合長 (C1-C2, C1-C3) は D_0 状態と比較し 0.01 \AA (約 1%) 短くなり、オルト位とメタ位の炭素原子間の結合長 (C2-C4, C3-C5) および中心炭素原子とアリール部位との結合長 (C6-C7) は D_0 状態と比較し 0.01 \AA (約 1%) 長くなった (Table 3-6)。この結果は、ニトロ基の強い電子求引性により電荷の分布に大きな偏りが生じたことに加え、2つの芳香環の共役が失われていることを意味していると考えられる。また、 D_0 状態から D_1 状態になると芳香環同士の二面角が 2.0° 増大した (Table 3-7)。この結果は D_0 状態から D_1 状態になると、中心炭素の sp^2 性の低下により π 共役が生じにくくなったことを示唆している (Figure 3-25)。以上の結果から、**R-NO₂/OMe** が蛍光発光を示さない一つの要因として、他の DAAN 誘導体と比較し k_{nr} が減速されていないことが影響していると考えられる。

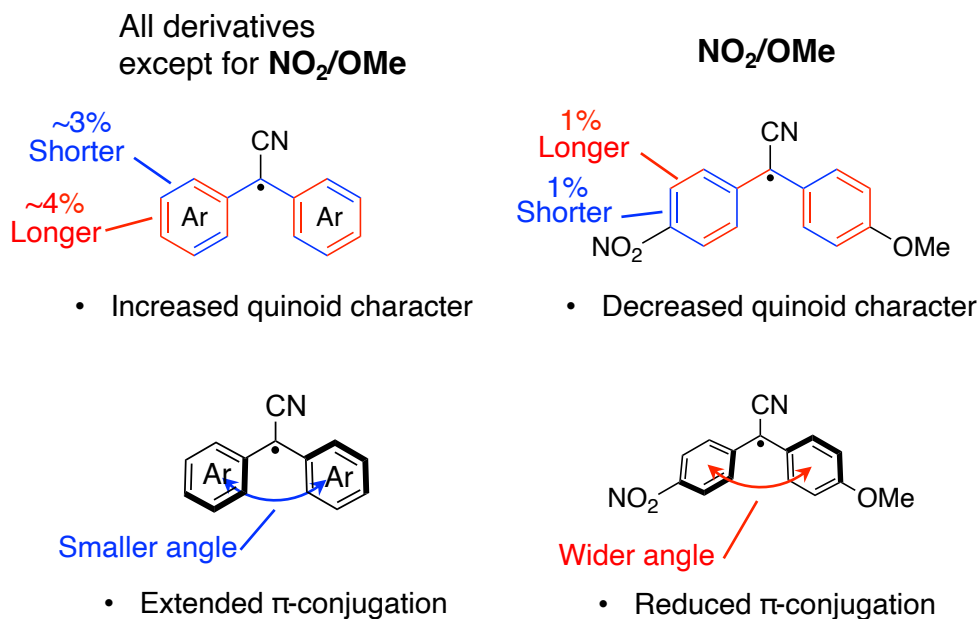


Figure 3-25. Schematic diagram of the structural changes in the bond lengths and dihedral angles from the D_0 to D_1 states of DAAN radicals.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

Table 3-9. Bond lengths of DAAN radicals in ground (D_0) and excited (D_1) states (Red and blue numbers represent bonds with increased and decreased length, respectively)

Bond length / Å										
State	H/H		H/Me		H/OMe		Me/OMe		OMe/OMe	
	D_0	D_1	D_0	D_1	D_0	D_1	D_0	D_1	D_0	D_1
C1-C2	1.39	1.42	1.39	1.41	1.39	1.41	1.40	1.42	1.40	1.41
C1-C3	1.39	1.41	1.39	1.40	1.39	1.40	1.40	1.41	1.40	1.42
C2-C4	1.39	1.37	1.39	1.37	1.39	1.37	1.38	1.37	1.39	1.37
C3-C5	1.39	1.37	1.39	1.37	1.39	1.38	1.39	1.38	1.38	1.37
C4-C6	1.41	1.45	1.41	1.44	1.41	1.43	1.41	1.44	1.40	1.44
C5-C6	1.41	1.45	1.41	1.44	1.41	1.43	1.41	1.44	1.41	1.44
C6-C7	1.45	1.42	1.46	1.43	1.46	1.43	1.45	1.42	1.45	1.43
C7-C8	1.45	1.42	1.45	1.42	1.45	1.43	1.45	1.43	1.45	1.43
C8-C9	1.41	1.45	1.41	1.45	1.41	1.44	1.41	1.45	1.40	1.44
C8-C10	1.41	1.45	1.41	1.45	1.41	1.45	1.41	1.44	1.41	1.44
C9-C11	1.39	1.37	1.38	1.36	1.39	1.37	1.39	1.37	1.39	1.37
C10-C12	1.39	1.37	1.39	1.36	1.38	1.36	1.38	1.36	1.38	1.37
C11-C13	1.39	1.42	1.40	1.43	1.40	1.42	1.40	1.41	1.40	1.41
C12-C13	1.39	1.41	1.40	1.42	1.40	1.43	1.40	1.42	1.40	1.42

Bond length / Å										
State	SMe/OMe		F/OMe		Br/OMe		F/F		Ac/OMe	
	D_0	D_1	D_0	D_1	D_0	D_1	D_0	D_1	D_0	D_1
C1-C2	1.40	1.42	1.39	1.40	1.39	1.41	1.39	1.41	1.40	1.43
C1-C3	1.40	1.43	1.39	1.39	1.39	1.40	1.39	1.40	1.40	1.43
C2-C4	1.38	1.36	1.38	1.37	1.38	1.37	1.38	1.36	1.38	1.36
C3-C5	1.38	1.36	1.39	1.38	1.39	1.37	1.38	1.37	1.38	1.36
C4-C6	1.41	1.45	1.41	1.43	1.41	1.44	1.41	1.45	1.41	1.45
C5-C6	1.41	1.44	1.41	1.43	1.41	1.44	1.41	1.45	1.41	1.36
C6-C7	1.44	1.42	1.46	1.43	1.45	1.42	1.45	1.42	1.45	1.41
C7-C8	1.45	1.44	1.45	1.43	1.45	1.43	1.45	1.42	1.45	1.43
C8-C9	1.40	1.42	1.41	1.45	1.41	1.44	1.41	1.45	1.41	1.43
C8-C10	1.41	1.43	1.41	1.44	1.41	1.44	1.41	1.45	1.41	1.43
C9-C11	1.39	1.38	1.38	1.37	1.39	1.37	1.38	1.36	1.38	1.37
C10-C12	1.38	1.37	1.39	1.36	1.38	1.36	1.38	1.37	1.39	1.37
C11-C13	1.40	1.40	1.40	1.42	1.40	1.41	1.39	1.41	1.40	1.41
C12-C13	1.40	1.41	1.40	1.43	1.40	1.42	1.39	1.40	1.40	1.42

第3章 ジアリアルアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

Bond length / Å										
State	CN/OMe		COOMe/OMe		NO ₂ /OMe		OMe/diOMe		diOMe/diOMe	
	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁
C1-C2	1.40	1.42	1.40	1.42	1.40	1.39	1.40	1.40	1.39	1.40
C1-C3	1.40	1.42	1.40	1.41	1.40	1.39	1.40	1.41	1.40	1.42
C2-C4	1.38	1.36	1.38	1.36	1.38	1.39	1.39	1.38	1.40	1.39
C3-C5	1.38	1.37	1.38	1.37	1.38	1.39	1.38	1.37	1.38	1.37
C4-C6	1.41	1.44	1.41	1.44	1.41	1.40	1.41	1.43	1.41	1.45
C5-C6	1.41	1.44	1.41	1.44	1.42	1.40	1.41	1.43	1.41	1.42
C6-C7	1.45	1.41	1.45	1.41	1.44	1.46	1.45	1.43	1.45	1.43
C7-C8	1.45	1.44	1.45	1.44	1.45	1.45	1.46	1.43	1.45	1.43
C8-C9	1.41	1.44	1.41	1.44	1.41	1.41	1.41	1.46	1.41	1.45
C8-C10	1.41	1.43	1.41	1.44	1.41	1.41	1.41	1.42	1.41	1.42
C9-C11	1.39	1.37	1.39	1.37	1.38	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39
C10-C12	1.38	1.36	1.38	1.36	1.38	1.38	1.38	1.37	1.38	1.37
C11-C13	1.40	1.41	1.40	1.41	1.39	1.40	1.40	1.39	1.39	1.40
C12-C13	1.40	1.42	1.40	1.42	1.39	1.40	1.40	1.42	1.40	1.42

Bond length / Å										
State	OMe/triOMe		diOMe/triOMe		triOMe/triOMe		OMe/diOMe-m		diOMe-m/diOMe-m	
	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁	D ₀	D ₁
C1-C2	1.40	1.41	1.40	1.39	1.39	1.40	1.40	1.40	1.41	1.44
C1-C3	1.40	1.41	1.40	1.42	1.40	1.40	1.40	1.40	1.39	1.40
C2-C4	1.39	1.37	1.39	1.39	1.40	1.39	1.39	1.38	1.38	1.38
C3-C5	1.37	1.37	1.37	1.37	1.39	1.38	1.38	1.37	1.39	1.37
C4-C6	1.41	1.43	1.42	1.46	1.41	1.44	1.40	1.42	1.41	1.42
C5-C6	1.42	1.44	1.41	1.42	1.42	1.44	1.41	1.42	1.40	1.44
C6-C7	1.44	1.43	1.43	1.44	1.46	1.44	1.45	1.44	1.45	1.43
C7-C8	1.47	1.44	1.48	1.44	1.46	1.44	1.45	1.43	1.45	1.43
C8-C9	1.41	1.44	1.41	1.43	1.41	1.44	1.40	1.46	1.41	1.42
C8-C10	1.40	1.44	1.40	1.43	1.42	1.44	1.41	1.42	1.40	1.44
C9-C11	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39	1.38	1.38	1.38	1.38
C10-C12	1.39	1.38	1.39	1.38	1.39	1.38	1.39	1.36	1.39	1.37
C11-C13	1.39	1.40	1.39	1.40	1.39	1.40	1.41	1.45	1.41	1.44
C12-C13	1.40	1.41	1.40	1.40	1.40	1.40	1.39	1.41	1.39	1.40

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

Table 3-10. Dihedral angles of DAAN radicals in ground (D_0) and excited (D_1) states

Sample	State	Dihedral angle / °	Sample	State	Dihedral angle / °
H/H	D_0	45.8	CN/OMe	D_0	44.2
	D_1	36.4		D_1	38.3
H/Me	D_0	45.3	COOMe/OMe	D_0	44.3
	D_1	36.7		D_1	37.8
H/OMe	D_0	45.0	NO₂/OMe	D_0	44.2
	D_1	38.7		D_1	46.2
Me/OMe	D_0	44.5	OMe/diOMe	D_0	50.2
	D_1	37.1		D_1	44.1
OMe/OMe	D_0	44.3	diOMe/diOMe	D_0	58.8
	D_1	37.4		D_1	51.9
SMe/OMe	D_0	44.0	OMe/triOMe	D_0	54.5
	D_1	37.5		D_1	48.5
F/OMe	D_0	44.9	diOMe/triOMe	D_0	59.3
	D_1	38.8		D_1	58.3
Br/OMe	D_0	44.6	triOMe/triOMe	D_0	62.8
	D_1	37.5		D_1	59.2
F/F	D_0	45.7	OMe/diOMe-m	D_0	44.4
	D_1	36.9		D_1	36.5
Ac/OMe	D_0	44.0	diOMe-m/diOMe-m	D_0	44.3
	D_1	37.7		D_1	32.9

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

3.4.5.2. 遷移双極子モーメント

一般に $D_1 \rightarrow D_0$ 間の遷移双極子モーメント (μ_{01}) は k_r と関係し、その値が大きい分子は高い発光効率を示す。TD-DFT 計算の結果から実際に μ_{01} を計算したところ、**R-NO₂/OMe** は他の DAAN 誘導体に比べ極端に低い値を示した (**Table 3-8**)。この結果から、**R-NO₂/OMe** は $D_1 \rightarrow D_0$ 間での電気双極子遷移が禁制遷移となるため非発光性のラジカルになるのに対し、他の誘導体は $D_1 \rightarrow D_0$ 間での電気双極子遷移が許容遷移となるため発光性のラジカルになることが示唆された。また、 μ_{01} と実験的に得られた蛍光量子収率の間には正の相関が見られた (**Figure 3-26**)。以上の結果から、TD-DFT 計算を用いてラジカル種が蛍光発光を示すかどうかを推定できるといえる。

Table 3-11. μ_{01} and fluorescence quantum yield of DAAN radicals (EQY = external quantum yield, IQY = internal quantum yield)

	μ_{01} / D	EQY / %	IQY / %
H/H	2.14	0.28	0.52
H/Me	2.43	0.52	2.06
H/OMe	3.24	1.42	3.94
Me/OMe	3.33	1.22	4.15
OMe/OMe	3.71	3.32	8.97
SMe/OMe	4.35	2.24	6.74
F/OMe	3.25	2.46	7.69
Br/OMe	3.66	1.72	5.63
F/F	2.28	1.75	4.10
Ac/OMe	2.47	0.52	0.83
CN/OMe	3.52	2.80	8.87
COOMe/OMe	3.20	3.87	11.80
NO₂/OMe	0.14	— ^a	— ^a
OMe/diOMe	3.75	1.52	5.35
diOMe/diOMe	3.46	3.97	11.49
OMe/triOMe	3.77	3.40	10.50
diOMe/triOMe	3.57	3.90	13.06
triOMe/triOMe	3.39	2.36	7.45
OMe/diOMe-m	4.11	2.66	8.47
diOMe-m/diOMe-m	4.47	6.40	17.05

a. No fluorescence was observed.

第3章 ジアリアルアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

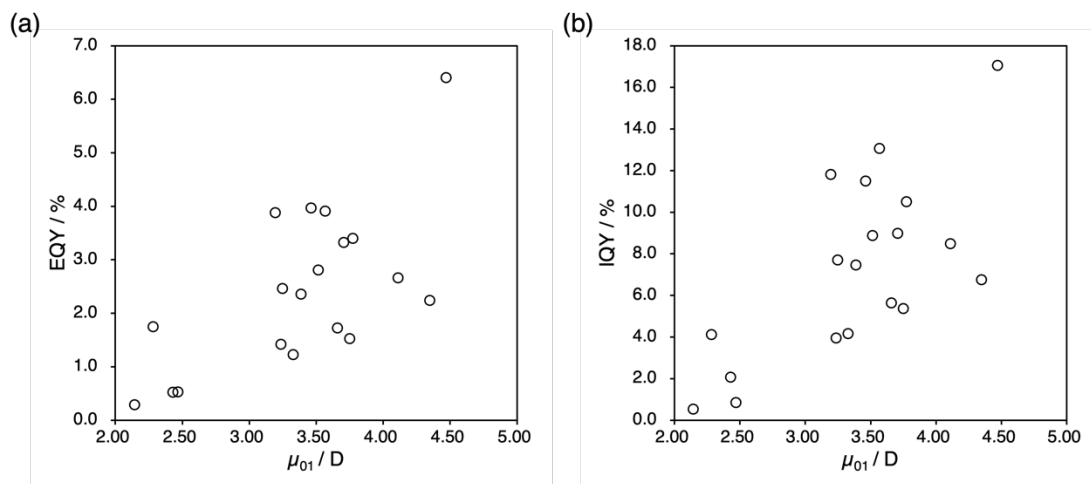


Figure 3-26. (a) EQY plotted against transition dipole moment (μ_{01}). (b) IQY plotted against transition dipole moment (μ_{01}).

3.5. 結言

本章では、蛍光ラジカルの置換基が蛍光特性やメカノラジカル検出能に与える影響の調査を目的として、様々な置換基を有する DAAN 誘導体を合成し、その特性を実験化学と計算化学の両面から解析した。

合成した DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能は、置換基の種類や置換位置に応じて変化した。DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能を向上させるためには、i) キャプトデイティブ効果を意識した置換基の設定による BDE の低下、ii) 検出対象のラジカル種の α -SOMO と DAAN 誘導体の σ_{C-H} のエネルギー差の低減、iii) 嵩高い置換基による発生するラジカル中心を保護の 3 点が重要であることが明らかになった。

また、DAAN 誘導体の置換基によって、発光波長が大きく変化した。TD-DFT 計算により DAAN ラジカルの蛍光スペクトルを予測したところ、実験的に得られた蛍光スペクトルのピークトップ波長と計算化学的に得られた $D_1 \rightarrow D_0$ 遷移の蛍光波長の間には線形相関が認められ、TD-DFT を用いて蛍光ラジカルの蛍光波長を予測可能なことが明らかになった。また、DAAN ラジカルの蛍光は、励起状態における i) 分子のキノイド性向上に伴う分子剛直性の向上と、ii) 分子平面性の高まりによる強力な π 共役の発現に由来していることが示唆された。

3.6. 実験項

General Information

All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Wako Pure Chemical Industries, Tokyo Chemical Industry, or Kanto Chemical and used as received, unless otherwise noted. CuBr was washed with acetic acid and then washed with ethanol and dried at 70 °C. Styrene was filtrated by aluminum oxide 90 active basic. ¹H NMR spectra were obtained using a 500 MHz Bruker AVANCE III HD500 spectrometer. ¹³C NMR spectra were obtained using a 400 MHz JEOL JNM-ECZ400S/L1 spectrometer. Gel permeation chromatography (GPC) measurements were performed in THF at 40 °C on TOSOH HLC-8320 GPC system equipped with a guard column (TOSOH TSK guard column Super H-L), three columns (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, and 2500), a differential refractive index detector, and UV-vis detector at a flow rate of 0.6 mL/min. The GPC was calibrated with monodisperse polystyrene standards ($M_n = 4430\text{--}324200 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.03\text{--}1.08$), and all molecular weight data are reported as polystyrene equivalents.

Ball-milling Tests

Grinding tests were performed using mixer mill machine (Retsch MM 400). The mechanical energy was controlled by the frequency of the screw-top grinding jars. The powdered sample was placed in a 10 mL stainless steel screw cap jar containing one 5 mm stainless steel ball. The jar was sealed and locked into the ball-mill machine. The samples were ground for 10 min at 30 Hz. All experiments were conducted at room temperature.

ESR Spectroscopy

Ground samples were transferred into an ESR glass capillary and weighed, and the capillary was sealed after being degassed. ESR measurements were carried out on a JEOL JES-X320 X-band ESR spectrometer. The spectra of the ground samples were measured using a microwave power of 0.1 mW and a field modulation of 0.1 mT with a time constant of 0.03 s and a sweep rate of 0.50 mTs⁻¹ at room temperature. The amount of DAAN radicals were determined by comparing the area of the observed integral spectrum with a 0.05 mM solution of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPOL) in the benzene under the same experimental conditions. The Mn²⁺ signal was used as an auxiliary standard. The *g* value was calculated according to the following equation:

$$g = hv/\beta H$$

where *h* is the Planck constant, *v* is the microwave frequency, β is the Bohr magneton, and *H* is the magnetic field.

Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence measurements were carried out using a spectrofluorometer (JASCO FP-8550) with ISF-834 60 mm diameter integrating sphere unit between 350 and 750 nm. Absolute quantum efficiency calculations were carried out using the JASCO Yield Software FWQE-880 Quantum Yield Calculation Program. The external quantum yield (EQY) and internal quantum yield (IQY) were calculated by the following procedure.

1) Measuring incident light

The spectrum of incident light was measured using an empty cell. Obtained peak area is defined as the area from incident light, S_0 (equivalent number of photons in the incident light).

2) Measuring sample

The sample was placed on the sample holder, and the scattering and emission spectra of the sample were measured. Obtained excitation wavelength peak area is defined as the area scattered from the sample, S_1 (equivalent number of photons which were not absorbed), and peak area is defined as the area emitted from the sample, S_2 .

3) Calculating quantum yield

The external quantum yield (EQY) and internal quantum yield (IQY) were calculated according to the following equations.

$$\text{EQY} [\%] = \frac{S_2}{S_0} \times 100$$

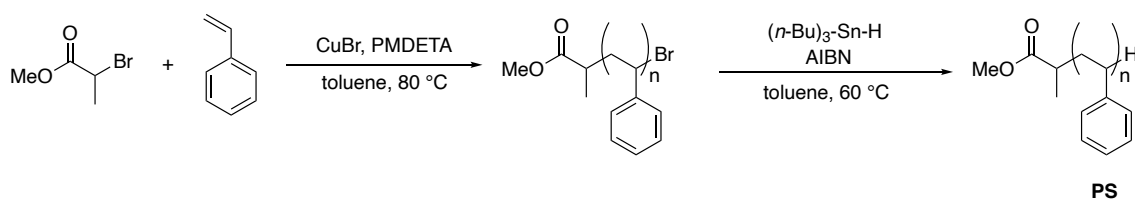
$$\text{IQY} [\%] = \frac{S_2}{S_0 - S_1} \times 100$$

Computational details

DFT calculations were executed using the Gaussian16 program package. The geometries of the compounds were optimized without symmetry constraints. Calculations were performed using the unrestricted M06-2X, CAM-B3LYP, or ω B97X-D with the 6-311+G(d,p) basis set. Frequency calculations were carried out to ensure that the optimized geometries were minima on the potential energy surface, in which no imaginary frequencies were observed in any of the compounds. TD-DFT calculations were performed using the unrestricted M06-2X, CAM-B3LYP, or ω B97X-D with the 6-311+G(d,p) to calculate the first 15 doublet transitions.

Synthesis Procedure

Synthesis of PS



PS ($M_n = 66.0 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.46$) was prepared according to the literature.^[46]

Table S12. M_n and M_w/M_n of polystyrene before and after ball milling (10 min, 30 Hz)

	M_n	M_w/M_n
Before ball milling	66,000	1.46
After ball milling	59,000	1.50

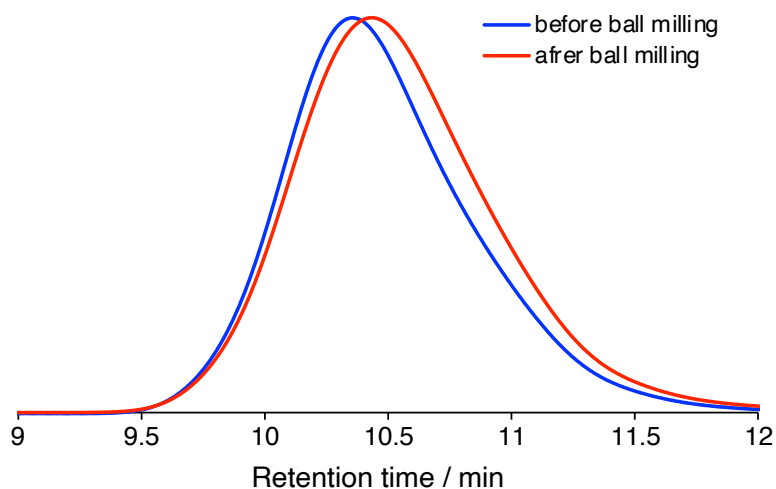
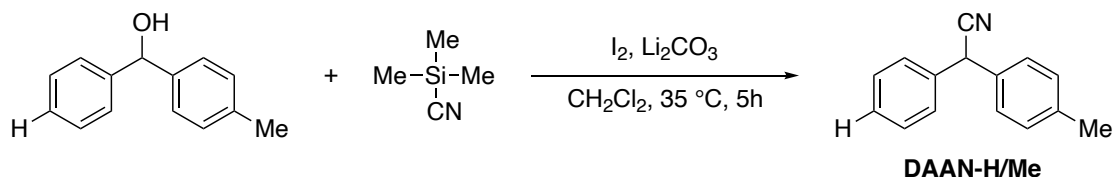


Figure S1. GPC curves of the polystyrene before and after ball milling (30 Hz, 10 min) (THF, RI).

Synthesis of DAAN-H/Me



DAAN-H/Me was synthesized according to the reported procedure.^[47] Under a nitrogen atmosphere, 4-methylbenzhydrol (2.97 g, 15.0 mmol), Li_2CO_3 (222 mg, 3.00 mmol), and I_2 (1.76 g, 27.0 mmol) was dissolved in dry CH_2Cl_2 (250 mL). With stirring, trimethylsilyl cyanide (8.37 mL, 67.5 mmol) was added dropwise. Then the resulting mixture was stirred under closed conditions at 35 °C (water bath temperature) for 5 h. The reaction was quenched with saturated solution of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. The organic phase was separated, and the aqueous layer was extracted with CH_2Cl_2 . All the organic layers were collected, dried over MgSO_4 , and concentrated *in vacuo* to yield the crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (1/4, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-H/Me** as a white powder (2.95 g, 95% yield).

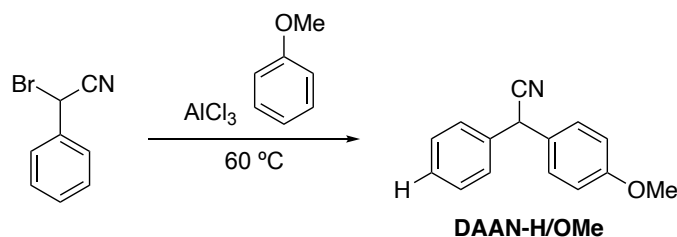
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm 7.38–7.31 (m, 5H, aromatic), 7.23–7.22 (m, 2H, aromatic), 7.17 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H, aromatic), 5.10 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 2.34 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ /ppm 138.21, 136.27, 133.09, 129.97, 128.27, 127.78, 127.72, 119.97, 42.37, 21.21.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3028, 2909, 2361, 2244, 1906, 1804, 1600, 1495, 1449, 1377, 1324, 1180, 1110, 1075, 1033, 974, 940, 909, 857, 802, 722, 690, 579, 526, 464.

EI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}$, 207.1048; found, 207.1053.

Synthesis of **DAAN-H/OMe**



DAAN-H/OMe was synthesized according to the reported procedure.^[48] Under a nitrogen atmosphere, aluminum chloride (3.57 mg, 26.8 mmol) and 2-bromo-2-phenylacetonitrile (5.00 g, 25.5 mmol) was dissolved in anisole (15 mL) at room temperature. The reaction mixture was heated to 60 °C for 1.5 h, then cooled to room temperature and poured into the solution of hydrochloric acid (20 mL) in ice water (100 mL). The organic phase was separated, and the water phase was extracted with toluene (3 × 100 mL). The combined organic phase was dried over anhydrous Na₂SO₄, and the solvent was removed. The residue was recrystallized from acetone/methanol to give **DAAN-H/OMe** as a white solid (3.70 g, 65% yield).

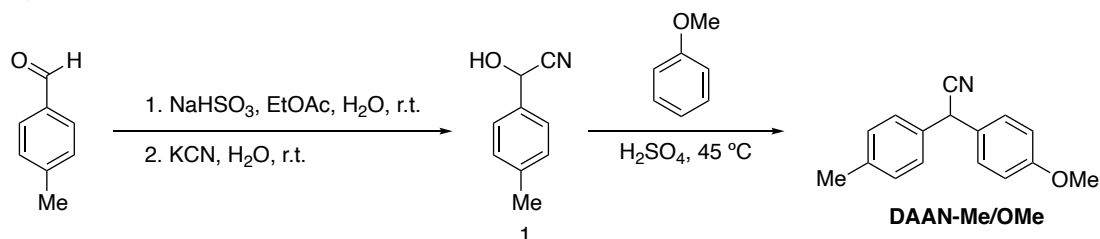
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.38–7.30 (m, 5H, aromatic), 7.26–7.24 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, aromatic), 6.90–6.88 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, aromatic), 5.09 (s, 1H, –CH(CN)–), 3.79 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.53, 136.32, 129.24, 129.00, 128.24, 128.05, 127.72, 120.00, 114.63, 55.45, 41.93.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 2960, 2904, 2364, 2245, 1610, 1585, 1512, 1494, 1451, 1305, 1260, 1179, 1111, 1030, 825, 779, 723, 692, 649, 591, 545, 478, 447, 418.

EI-MS (*m/z*): [*M*]⁺ calcd for C₁₅H₁₃NO, 223.0997; found, 223.0995.

Synthesis of **DAAN-Me/OMe**



【First step】

In a two-neck round bottom flask, a solution of 4-tolualdehyde (7.07 mL, 60.0 mmol) in ethyl acetate (120 mL) was formed. With stirring, a solution of sodium bisulfite (12.5 g, 120 mmol) in water (60.0 mL) was added at room temperature. The mixture was allowed to stir at room temperature for 1 h, and then a solution of KCN (7.81 g, 120 mmol) in water (120 mL) was added dropwise at 0°C. Once the additional was complete, the mixture was allowed to stir for 16 h as it warmed to room temperature. The reaction mixture was extracted with ethyl acetate, then the combined organic extracts were washed with brine and were dried over Na₂SO₄. After filtration, evaporation, and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give compound **1** as a white crystal (7.56 g, 86% yield).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.46–7.41 (m, 2H, aromatic), 7.26–7.25 (m, 2H, aromatic), 5.51 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, –CH(CN)OH), 2.56 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, –OH), 2.39 (s, 3H, –CH₃).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm 139.94, 132.26, 129.84, 126.74, 119.13, 63.30, 21.28.

【Second step】

In a two-neck round bottom flask, 4-methylmandelonitrile (compound **1**) (501 mg, 3.0 mmol) was dissolved in anisole (2.5 mL, 23 mmol). With stirring, 96% sulfuric acid (80 μL) was added, and the mixture was allowed to stir at 45 °C for 48 h. After cooling to room temperature, the liquid was decanted and the remaining solid was dissolved in ethyl acetate. The solution was washed with water and brine, and then dried over NaSO_4 . After filtration and evaporation, and recrystallization from mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-Me/OMe** as a white powder (360 mg, 72% yield).

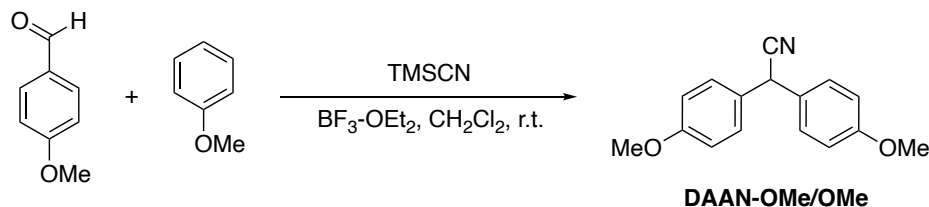
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm 7.25–7.22 (m, 4H, aromatic), 7.16 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, aromatic), 6.88 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic), 5.05 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.79 (s, 3H, OCH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm 159.50, 138.08, 133.45, 129.93, 128.95, 128.35, 127.62, 120.24, 114.62, 55.45, 41.57, 21.19.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 2961, 2932, 2841, 2243, 1889, 1657, 1610, 1581, 1511, 1452, 1300, 1265, 1179, 1112, 1028, 975, 870, 843, 813, 761, 698, 634, 598, 532, 505, 422.

EI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$, 237.1155; found, 237.1154.

Synthesis of **DAAN-OMe/OMe**



DAAN-OMe/OMe was synthesized according to the reported procedure.^[49] To a stirred solution of 4-methoxybenzaldehyde (4.80 mL, 39.5 mmol), anisole (5.12 mL, 47.4 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (7.34 mL, 59.2 mmol, 1.5 equiv) in CH_2Cl_2 (200 mL) at 0 °C was added $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (5.95 mL, 47.4 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 5.5 h, the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 , washed with aq. NaHCO_3 and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO_4 . After filtration, evaporation, and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-OMe/OMe** as a white crystal (8.22 g, 82% yield).

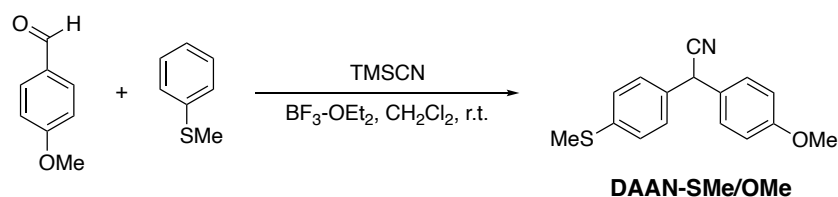
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm 7.23 (d, $J = 8.6$ Hz, 4H, aromatic), 6.89 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H, aromatic), 5.04 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.79 (s, 6H, OCH_3)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm 159.45, 128.89, 128.37, 120.23, 114.57, 55.45, 41.15.

FT-IR (NaBr, cm^{-1}): 3052, 3005, 2964, 2934, 2899, 2838, 2243, 1889.9, 1609, 1582, 1446, 1334, 1177, 1115, 970, 865, 812, 808, 768, 632, 595, 542, 512.

EI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, 253.1103; found, 253.1102.

Synthesis of **DAAN-SMe/OMe**



To a stirred solution of 4-methoxybenzaldehyde (4.51 mL, 37.1 mmol), thioanisole (5.22 mL, 44.6 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (6.91 mL, 55.7 mmol, 1.5 equiv) in CH_2Cl_2 (160 mL) at 0 °C was added $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ (5.60 mL, 44.6 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 3.5 h, the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 , washed with aq. NaHCO_3 and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO_4 , and concentrated *in vacuo* to yield the crude product. After that, the crude product was poured into the methanol, and corresponding products was precipitated out. The precipitate was purified by recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-SMe/OMe** as a white powder (7.24 g, 72% yield).

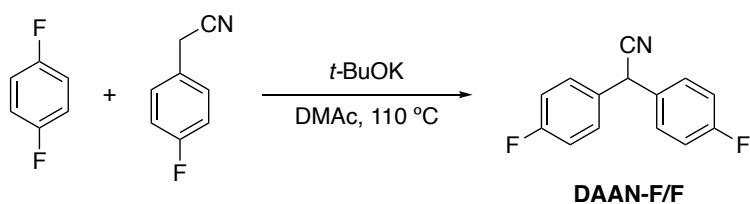
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm 7.26–7.22 (m, 6H, aromatic), 6.89 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H, aromatic), 5.05 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 2.47 (s, 3H, SCH_3)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ /ppm 159.56, 139.04, 132.94, 128.96, 128.06, 126.98, 119.92, 114.66, 55.47, 41.42, 15.71.

FT-IR (NaBr, cm^{-1}): 3854, 3819, 3748, 3651, 3417, 2960, 2365, 2241, 1607, 1510, 1433, 1303, 1256, 1178, 1092, 1027, 842, 815, 798, 766, 682, 629, 581, 541, 514.

EI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NOS}$, 269.0874; found, 269.0872.

Synthesis of **DAAN-F/F**



Under a nitrogen atmosphere, *t*-BuOK (19.6 g, 175 mmol) was dissolved in dry DMAc (150 mL) at 110 °C. After 15 min, 4-fluorobenzyl cyanide (5.17 mL, 43.6 mmol) and 1,4-difluorobenzene (5.18 mL, 65.4 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 3 h at 110 °C. The reaction mixture was cooled to r.t., and poured into water. The mixture was neutralized to pH 7 using HCl aq., extracted with toluene, washed with water and brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 . After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (1/4, v/v) and dried *in vacuo* to give. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-F/F** as a white solid (5.22 g, 52% yield). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm 7.31–7.29 (m, 4H, aromatic), 7.09–7.06 (m, 4H, aromatic), 5.11 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ /ppm 162.62 (d, $J = 247$ Hz) 131.63, 129.53 (d, $J = 8$ Hz), 116.38 (d, $J = 22$ Hz),

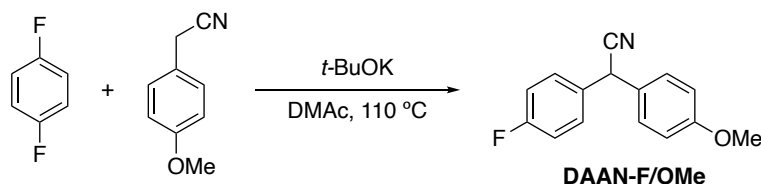
第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

41.22.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3740, 3081, 2364, 2245, 1887, 1766, 1607, 1419, 1301, 1238, 1165, 1100, 1017, 973, 858, 824, 772, 582, 542, 499, 415.

EI-MS (m/z): $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{F}_2\text{O}$, 229.0703; found, 229.0697.

Synthesis of **DAAN-F/OMe**



Under a nitrogen atmosphere, *t*-BuOK (18.6 g, 166 mmol) was dissolved in dry DMAc (180 mL) at 110 °C. After 15 min, 4-methoxyphenylacetonitrile (5.60 mL, 41.5 mmol) and 1,4-difluorobenzene (4.93 mL, 62.2 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 4 h at 110 °C. The reaction mixture was cooled to r.t., and poured into water. The mixture was neutralized to pH 7 using HCl aq., extracted with toluene, washed with water and brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 . After filtration, evaporation and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and methanol, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-F/OMe** as a white crystal (5.88 g, 59% yield).

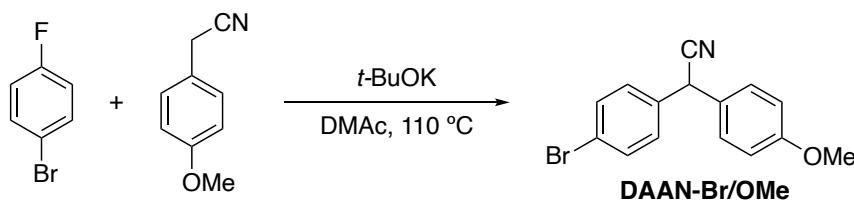
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm 7.31–7.29 (m, 2H, aromatic), 7.23 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic), 7.07–7.04 (m, 2H, aromatic), 6.90 (d, $J = 8.3$ Hz, 2H, aromatic), 5.07 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.80 (s, 3H, OCH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ /ppm 162.48 (d, $J = 249$ Hz), 159.64, 132.19, 129.51 (d, $J = 8$ Hz), 128.94, 127.76, 119.82, 116.09 (d, $J = 22$ Hz), 114.72, 55.46, 41.20.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3741, 2906, 2363, 2245, 1606, 1508, 1456, 1303, 1256, 1232, 1179, 1110, 1028, 822, 783, 592, 542, 505.

EI-MS (m/z): $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{FNO}$, 241.0903; found, 241.0906.

Synthesis of **DAAN-Br/OMe**



In a two-neck round bottom flask, *t*-BuOK (11.1 g, 99.3 mmol) was dissolved in DMAc (100 mL) at 110 °C. After 10 min, 4-methoxyphenylacetonitrile (4.47 mL, 33.1 mmol) and 4-bromofluorobenzene (6.52 mL, 59.6 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 3 h at 110 °C. The reaction mixture was cooled to r.t., and poured into water. The mixture was neutralized to pH 7 using HCl aq., extracted with toluene, washed with water and brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 . After filtration, evaporation and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-Br/OMe** as a white crystal (8.82 g, 88% yield).

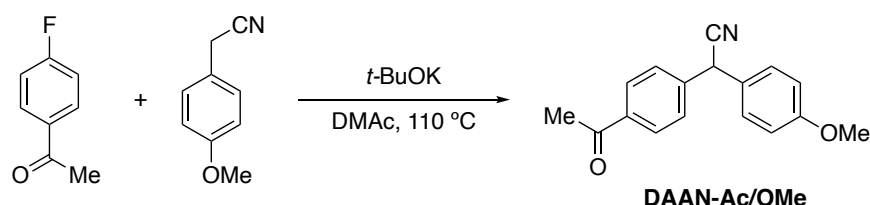
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm 7.50 (d, $J = 8.3$, 2H, aromatic), 7.23–7.20 (m, 4H, aromatic), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, aromatic), 5.05 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.80 (s, 3H, OCH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm 159.70, 135.40, 132.38, 129.39, 128.94, 127.36, 122.39, 119.46, 114.73, 55.48, 41.43.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3741, 3674, 3445, 2963, 2896, 2840, 2363, 2246, 1610, 1512, 1486, 1455, 1412, 1303, 1259, 1180, 1117, 1071, 1030, 823, 797, 764, 674, 594, 539, 512, 423.

EI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrNO}$, 301.0102; found, 301.0101.

Synthesis of **DAAN-Ac/OMe**



Under a nitrogen atmosphere, *t*-BuOK (16.9 g, 151 mmol) was dissolved in dry DMAc (150 mL) at 110 °C. After 15 min, 4-methoxybenzylacetonitrile (5.09 mL, 37.7 mmol) and 4-fluoroacetophenone (6.62 mL, 56.5 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 4 h at 110 °C. The reaction mixture was cooled to *rte.*, and poured into water. The mixture was neutralized to pH 7 using HCl aq., extracted with toluene, washed with water and brine, dried over anhydrous Na_2SO_4 . After filtration, evaporation and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-Ac/OMe** as a white crystal (7.83 g, 78% yield).

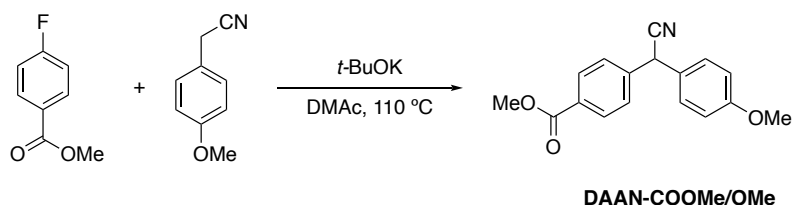
$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ/ppm 7.96 (d, $J = 8.1$, 2H, aromatic), 7.45 (d, $J = 8.1$, 2H, aromatic), 7.24 (d, $J = 8.8$, 2H, aromatic), 6.90 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H, aromatic), 5.14 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.80 (s, 3H, OCH_3), 2.59 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ/ppm 197.32, 159.74, 141.27, 136.88, 129.24, 129.00, 127.96, 127.22, 119.40, 114.82, 55.46, 41.79, 26.77.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3741, 2962, 2364, 2247, 1685, 1607, 1512, 1456, 1419, 1360, 1302, 1265, 1180, 1116, 1026, 958, 827, 804, 768, 731, 693, 601, 519.

EI-MS (m/z): $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_2$, 265.1103; found, 265.1103.

Synthesis of **DAAN-COOMe/OMe**



第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

Under a nitrogen atmosphere, *t*-BuOK (16.0 g, 142 mmol) was dissolved in dry DMAc (150 mL) at 110 °C. After 15 min, 4-methoxyphenylacetonitrile (4.80 mL, 35.6 mmol) and methyl 4-fluorobenzoate (6.85 mL, 53.3 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 3 h at 110 °C. The reaction mixture was cooled to r.t., and poured into water. The mixture was neutralized to pH 7 using HCl aq., extracted with toluene, washed with water and brine, dried over anhydrous Na₂SO₄. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (3/7, v/v) and dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-COOME/OMe** as a white solid (6.35 g, 64% yield).

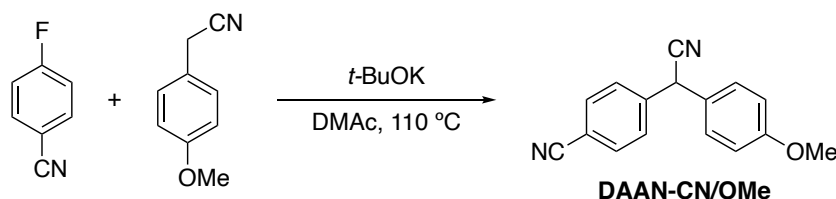
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 8.04 (d, *J* = 8.1, 2H, aromatic), 7.42 (d, *J* = 8.1, 2H, aromatic), 7.23 (d, *J* = 8.4, 2H, aromatic), 6.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, aromatic), 5.14 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.91 (s, 3H, COOCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 166.41, 159.72, 141.11, 130.49, 130.15, 129.01, 127.76, 127.26, 119.42, 114.79, 55.45, 52.37, 41.83.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3859, 3741, 3674, 3651, 3614, 3565, 3003, 2960, 2839, 2362, 2245, 1719, 1651, 1611, 1539, 1512, 1437, 1285, 1254, 1176, 1111, 1025, 867, 829, 776, 736, 696, 592, 543, 491, 468, 416.

EI-MS (*m/z*): [*M*]⁺ calcd for C₁₇H₁₅NO₂, 281.1052; found, 281.1053.

Synthesis of **DAAN-CN/OMe**



Under a nitrogen atmosphere, *t*-BuOK (18.1 g, 161 mmol) was dissolved in dry DMAc (140 mL) at 110 °C. After 15 min, 4-methoxyphenylacetonitrile (5.44 mL, 40.3 mmol) and 4-fluorobenzonitrile (7.32 mg, 60.4 mmol) were added. The reaction mixture was stirred for 4 h at 110 °C. The reaction mixture was cooled to r.t., and poured into water. The mixture was neutralized to pH 7 using HCl aq., extracted with toluene, washed with water and brine, dried over anhydrous Na₂SO₄. After filtration, evaporation and recrystallization from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-CN/OMe** as a white crystal (6.40 g, 64% yield).

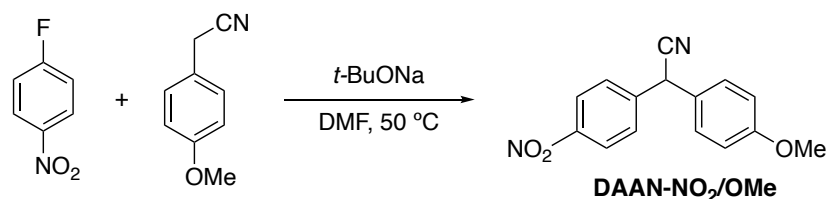
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.67 (d, *J* = 8.1, 2H, aromatic), 7.47 (d, *J* = 8.0, 2H, aromatic), 7.22 (d, *J* = 8.4, 2H, aromatic), 6.91 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, aromatic), 5.14 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.81 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.92, 141.47, 133.03, 129.06, 128.52, 126.60, 118.98, 118.26, 114.97, 112.37, 55.51, 41.84.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3741, 2962, 2914, 2363, 2236, 1609, 1509, 1452, 1415, 1297, 1262, 1179, 1116, 1025, 870, 830, 806, 768, 695, 596, 568, 544, 517.

EI-MS (*m/z*): [*M*]⁺ calcd for C₁₆H₁₂N₂O, 248.0950; found, 248.0945.

Synthesis of **DAAN-NO₂/OMe**



DAAN-NO₂/OMe was synthesized according to the reported procedure.^[50] Under a nitrogen atmosphere, *t*-BuONa (5.78 g, 60.0 mmol) was dissolved in dry DMF (60 mL) at 50 °C. After 10 min, 4-methoxyphenylacetonitrile (2.70 mL, 20 mmol) and 4-fluoronitrobenzene (3.53 mL, 30.0 mmol) were added dropwise. The reaction mixture was stirred for 2 h and then poured into water and extracted with toluene. The organic phase was washed with water and brine, dried over anhydrous MgSO₄. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel with chloroform/hexane (1/2, v/v) and dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-NO₂/OMe** as a yellow solid (3.20 g, 60% yield).

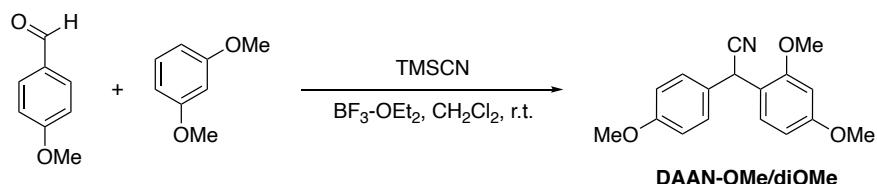
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 8.23 (d, *J* = 8.5, 2H, aromatic), 7.54 (d, *J* = 8.4, 2H, aromatic), 7.24 (d, *J* = 8.4, 2H, aromatic), 6.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, aromatic), 5.19 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.81 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.96, 147.71, 143.35, 129.07, 128.73, 126.53, 124.44, 118.98, 115.01, 55.51, 41.61.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3740, 3110, 2937, 2841, 2362, 1608, 1513, 1345, 1254, 1181, 1109, 1028, 869, 828, 797, 736, 691, 584, 539.

EI-MS (*m/z*): [*M*]⁺ calcd for C₁₅H₁₂N₂O₃, 268.0848; found, 268.0853.

Synthesis of **DAAN-OMe/diOMe**



DAAN-OMe/diOMe was synthesized according to the reported procedure.^[49] To a stirred solution of 4-methoxybenzaldehyde (4.29 mL, 35.3 mmol), 1,3-dimethoxybenzene (5.47 mL, 42.4 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (6.57 mL, 52.9 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (180 mL) at 0 °C was added BF₃-OEt₂ (5.32 mL, 42.4 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 6 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (3/7, v/v) and dried in vacuo. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried in vacuo to give **DAAN-OMe/diOMe** as a white powder (7.40 g, 74% yield).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.26 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, aromatic), 7.18 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, aromatic), 6.86 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, aromatic), 6.48–6.46 (m, 2H, aromatic), 5.40 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 3.79 (s, 6H,

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

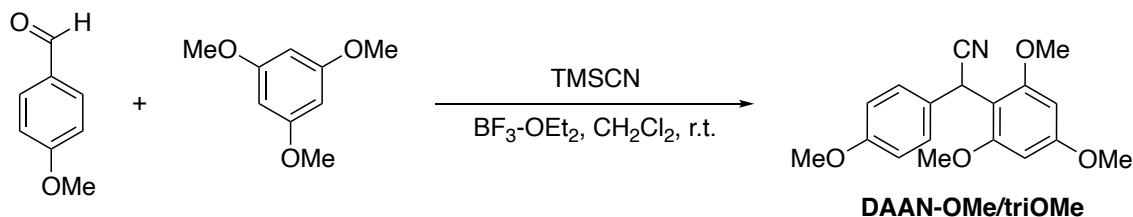
OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 161.07, 159.22, 157.22, 129.41, 128.87, 128.11, 120.56, 117.45, 114.32, 104.86, 98.98, 55.74, 55.54, 55.40, 35.24.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3001, 2939, 2833, 2365, 2243, 1610, 1508, 1462, 1344, 1299, 1258, 1209, 1179, 1157, 1128, 1035, 927, 837, 799, 770, 637, 607, 526, 472.

EI-MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₁₇H₁₇NO₃, 283.1208; found, 283.1206.

Synthesis of DAAN-OMe/triOMe



DAAN-OMe/triOMe was synthesized according to the reported procedure.^[49] To a stirred solution of 4-methoxybenzaldehyde (3.88 mL, 31.9 mmol), 1,3,5-trimethoxybenzene (6.44 g, 38.3 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (5.94 mL, 47.9 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (190 mL) at 0 °C was added BF₃·OEt₂ (4.81 mL, 38.3 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 7.5 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (3/7, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-OMe/triOMe** as a white powder (6.96 g, 70% yield).

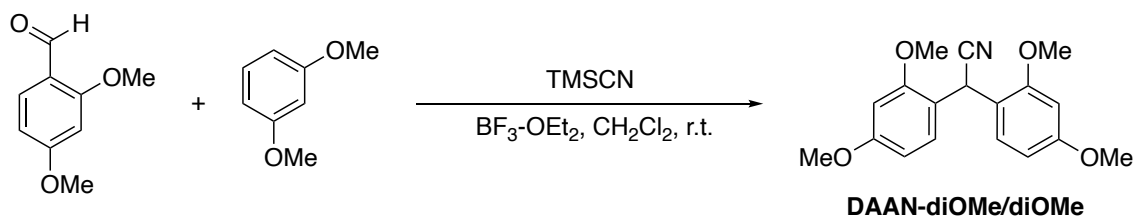
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.29 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, aromatic), 6.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, aromatic), 6.13 (s, 2H, aromatic), 5.69 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.82 (s, 6H, OCH₃), 3.80 (s, 3H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 161.56, 158.74, 158.36, 128.53, 128.25, 120.30, 113.84, 105.61, 91.21, 56.03, 55.50, 55.34, 29.90.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3004, 2944, 2839, 2363, 2237, 1591, 1508, 1463, 1418, 1326, 1247, 1224, 1179, 1155, 1115, 1057, 1034, 948, 843, 810, 638, 588, 557, 526.

EI-MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₁₈H₁₉NO₄, 313.1314; found, 313.1311.

Synthesis of DAAN-diOMe/diOMe



DAAN-diOMe/diOMe was synthesized according to the reported procedure.^[49] To a stirred solution of 2,4-dimethoxybenzaldehyde (5.30 g, 31.9 mmol), 1,3-dimethoxybenzene (4.95 mL, 38.3 mmol, 1.2 equiv), and

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

trimethylsilyl cyanide (5.94 mL, 47.9 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (200 mL) at 0 °C was added BF₃-OEt₂ (4.81 mL, 38.3 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 6 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (2/8, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-diOMe/diOMe** as a white powder (7.32 g, 73% yield).

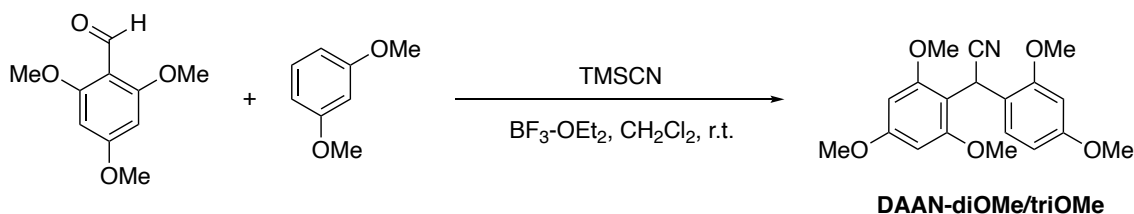
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.15 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H, aromatic), 6.46–6.44 (m, 4H, aromatic), 5.51 (s, 1H, –CH(CN)–), 3.80–3.79 (m, 12H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 160.87, 157.62, 129.70, 120.57, 116.37, 104.36, 98.93, 55.74, 30.35.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3009, 2936, 2837, 2365, 2242, 1614, 1589, 1504, 1462, 1335, 1292, 1269, 1211, 1163, 1117, 1033, 920, 834, 799, 636, 584, 510, 481.

EI-MS (*m/z*): [*M*]⁺ calcd for C₁₈H₁₉NO₄, 313.1314; found, 313.1308.

Synthesis of **DAAN-diOMe/triOMe**



To a stirred solution of 2,4,6-trimethoxybenzaldehyde (5.71 g, 29.1 mmol), 1,3-dimethoxybenzene (4.51 mL, 35.0 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (5.42 mL, 43.7 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (200 mL) at 0 °C was added BF₃-OEt₂ (4.39 mL, 35.0 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 10 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (2/8, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-diOMe/triOMe** as a white powder (6.64 g, 66% yield).

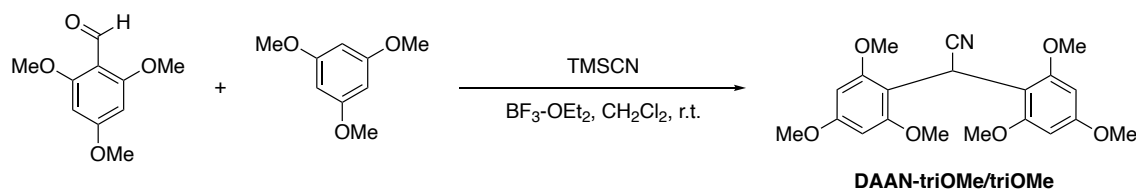
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, aromatic), 6.43 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H, aromatic), 6.37 (m, 1H, aromatic), 6.16 (s, 2H, aromatic), 5.80 (s, 1H, –CH(CN)–), 3.84 (s, 3H, OCH₃), 3.82 (s, 3H, OCH₃), 3.81 (s, 6H, OCH₃), 3.77 (s, 3H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 161.46, 160.50, 158.94, 157.89, 129.57, 120.54, 115.97, 104.12, 104.06, 98.54, 91.21, 56.00, 55.74, 55.45, 25.14.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3001, 2933, 2840, 2365, 2238, 1602, 1503, 1459, 1419, 1336, 1294, 1271, 1209, 1182, 1153, 1119, 1039, 947, 920, 815, 778, 636, 583, 477.

EI-MS (*m/z*): [*M*]⁺ calcd for C₁₉H₂₁NO₅, 343.1420; found, 343.1411.

Synthesis of **DAAN-triOMe/triOMe**



To a stirred solution of 2,4,6-trimethoxybenzaldehyde (5.25 g, 26.8 mmol), 1,3,5-trimethoxybenzene (5.41 g, 32.1 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (4.98 mL, 40.2 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (200 mL) at 0 °C was added BF₃-OEt₂ (4.04 mL, 32.1 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 13 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (2/8, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-triOMe/triOMe** as a white powder (6.11 g, 61% yield).

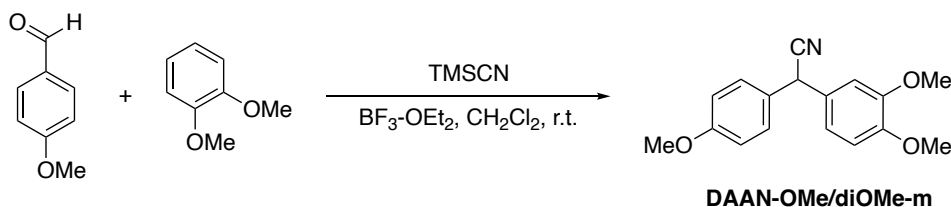
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 6.08 (s, 2H, aromatic), 5.88 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.78 (s, 6H, OCH₃), 3.76 (s, 6H, OCH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 160.55, 158.96, 121.05, 106.08, 91.13, 56.08, 55.34, 21.46.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3003, 2941, 2840, 2363, 2232, 1599, 1496, 1464, 1420, 1334, 1230, 1206, 1153, 1130, 1059, 1037, 949, 816, 676, 638, 561, 473.

EI-MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₂₀H₂₃NO₆, 373.1525; found, 373.1517.

Synthesis of **DAAN-OMe/diOMe-m**



To a stirred solution of 4-methoxybenzaldehyde (4.29 mL, 35.3 mmol), 1,2-dimethoxybenzene (5.42 mL, 42.4 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (6.57 mL, 47.9 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (200 mL) at 0 °C was added BF₃-OEt₂ (5.32 mL, 42.4 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 14 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄, and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (3/7, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-diOMe/diOMe-m** as a white powder (5.34 g, 53% yield).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 6.89–6.82 (m, 4H, aromatic), 6.79 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H, aromatic), 5.05 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.85 (s, 3H, OCH₃), 3.83 (s, 3H, OCH₃), 3.78 (s, 3H, OCH₃).

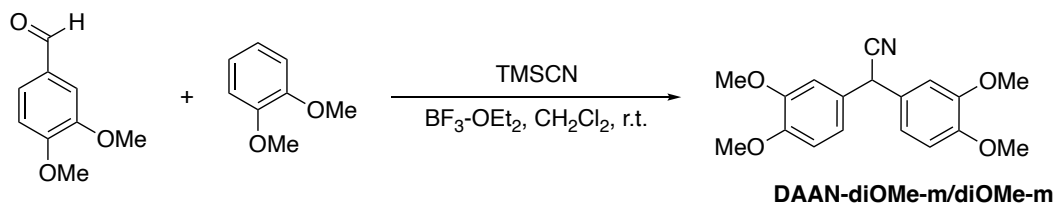
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.48, 149.50, 148.98, 128.87, 128.67, 128.21, 120.23, 120.13, 114.56, 111.45, 110.76, 56.05, 55.42, 41.11.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3043, 3003, 2964, 2935, 2902, 2842, 2602, 2241, 2037, 1887, 1844, 1593, 1512, 1455, 1420, 1348, 1302, 1247, 1177, 1149, 1022, 846, 817, 772, 743, 695, 642, 578, 513.

EI-MS (m/z): $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_3$, 283.1208; found, 283.1207.

Synthesis of DAAN-diOMe-m/diOMe-m



To a stirred solution of 3,4-dimethoxybenzaldehyde (5.30 g, 31.9 mmol), 1,2-dimethoxybenzene (4.90 mL, 38.3 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (5.94 mL, 47.9 mmol, 1.5 equiv) in CH_2Cl_2 (200 mL) at 0 °C was added $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (4.81 mL, 38.3 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 14 h, the reaction mixture was diluted with CH_2Cl_2 , washed with aq. NaHCO_3 and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO_4 , and concentrated *in vacuo* to yield crude product. The crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with ethyl acetate/hexane (3/7, v/v) and dried *in vacuo*. After that, obtained product was recrystallized from a mixed solvent of chloroform and hexane, the precipitate collected by filtration was dried *in vacuo* to give **DAAN-diOMe-m/diOMe-m** as a white powder (5.34 g, 53% yield).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): δ /ppm 6.90–6.84 (m, 4H, aromatic), 6.80 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H, aromatic), 5.06 (s, 1H, $-\text{CH}(\text{CN})-$), 3.87 (s, 6H, OCH_3), 3.85 (s, 6H, OCH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ /ppm 149.49, 149.03, 128.42, 120.16, 111.40, 110.74, 56.08, 56.05, 41.80.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3074, 3012, 2956, 2936, 2836, 2597, 2235, 2043, 1841, 1594, 1517, 1463, 1420, 1340, 1258, 1210, 1181, 1146, 1024, 956, 902, 857, 785, 763, 740, 647, 630, 571.

EI-MS (m/z): $[M]^+$ calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, 313.1314; found, 313.1317.

¹H NMR and ¹³C NMR Spectra

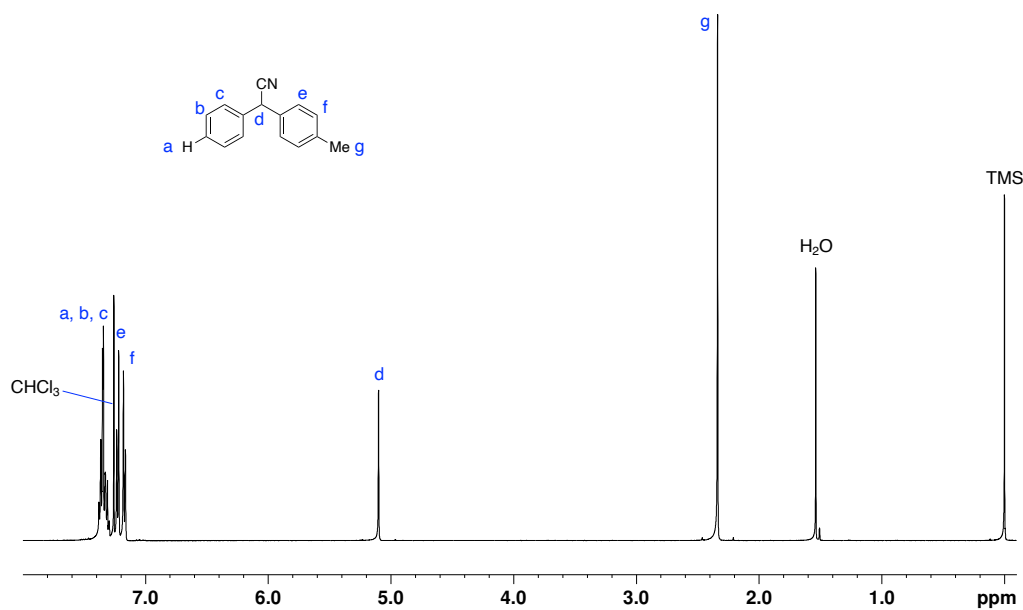


Figure S2. ¹H NMR spectrum of DAAN-H/Me (CDCl₃, 500 MHz).

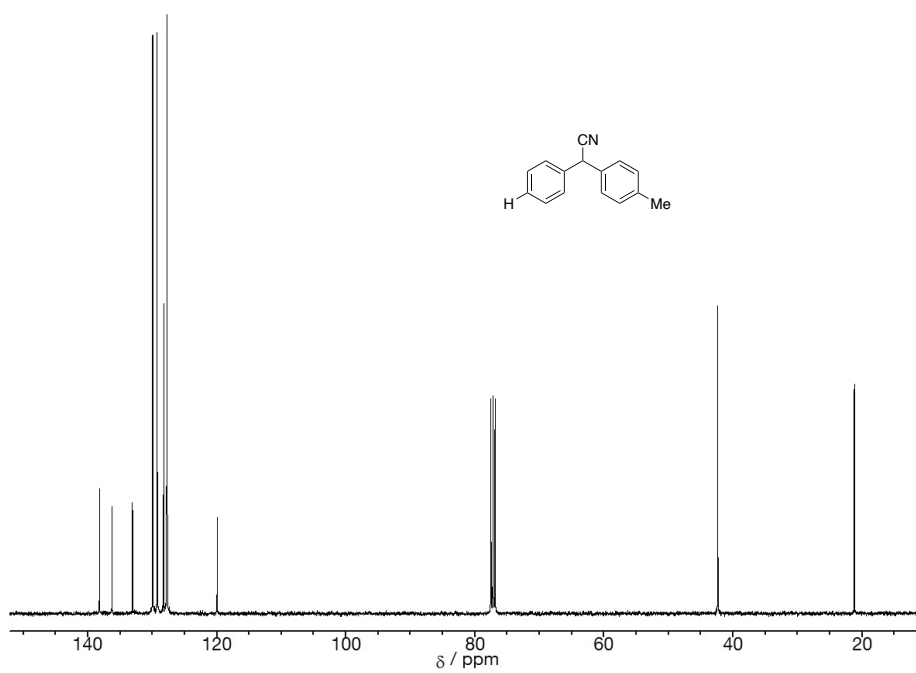


Figure S3. ¹³C NMR spectrum of DAAN-H/Me (CDCl₃, 100 MHz).

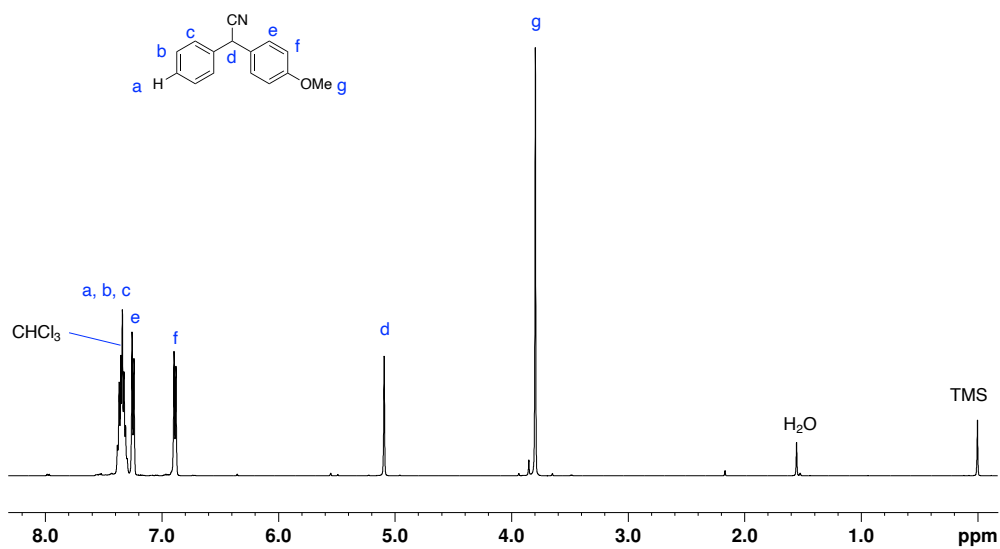


Figure S4. ¹H NMR spectrum of DAAN-H/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

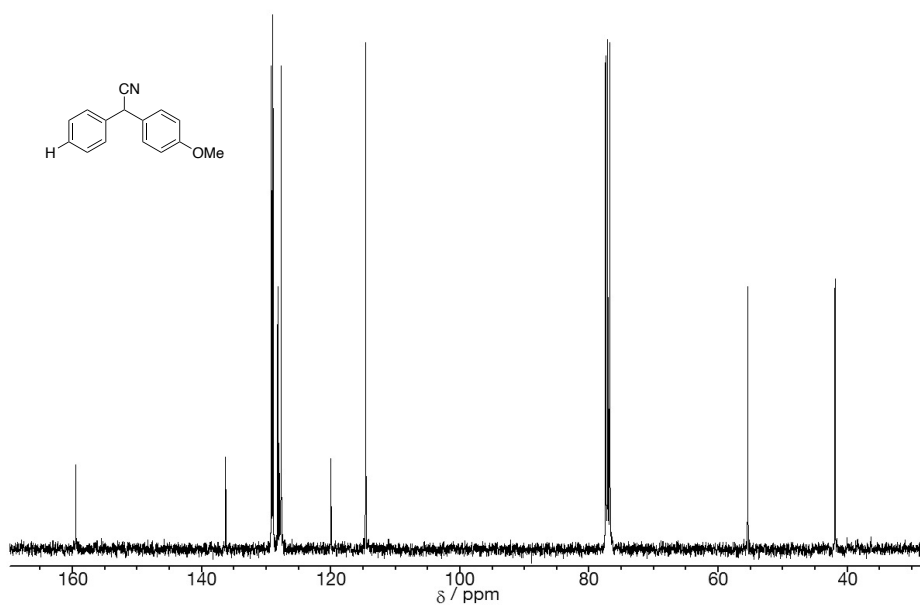


Figure S5. ¹³C NMR spectrum of DAAN-H/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

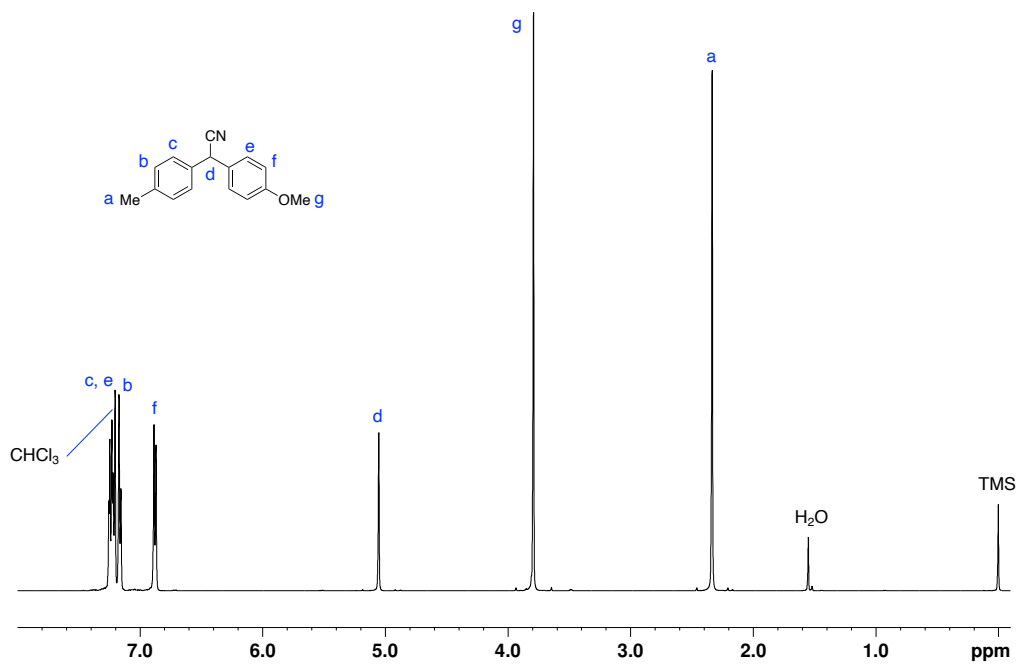


Figure S6. ^1H NMR spectrum of DAAN-Me/OMe (CDCl_3 , 500 MHz).

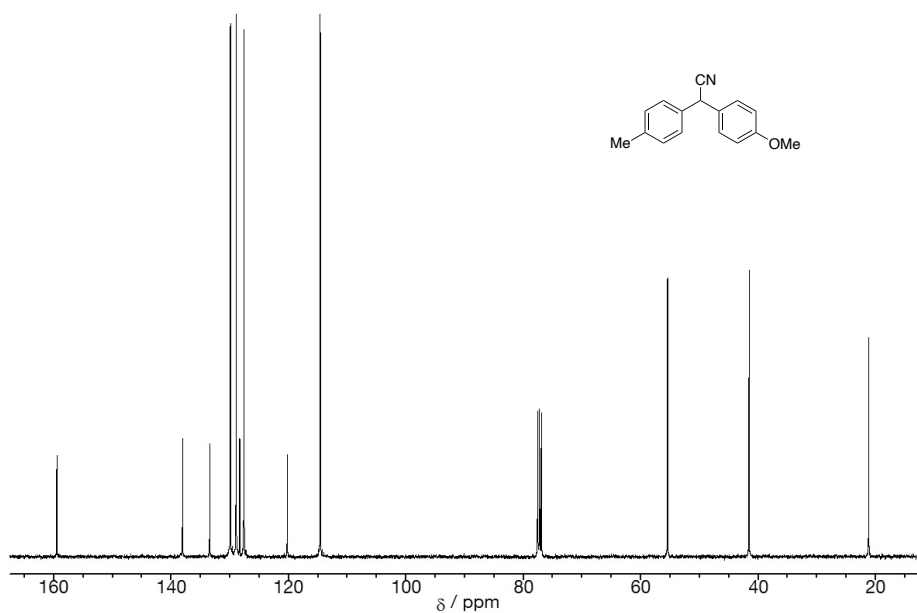


Figure S7. ^{13}C NMR spectrum of DAAN-Me/OMe (CDCl_3 , 100 MHz).

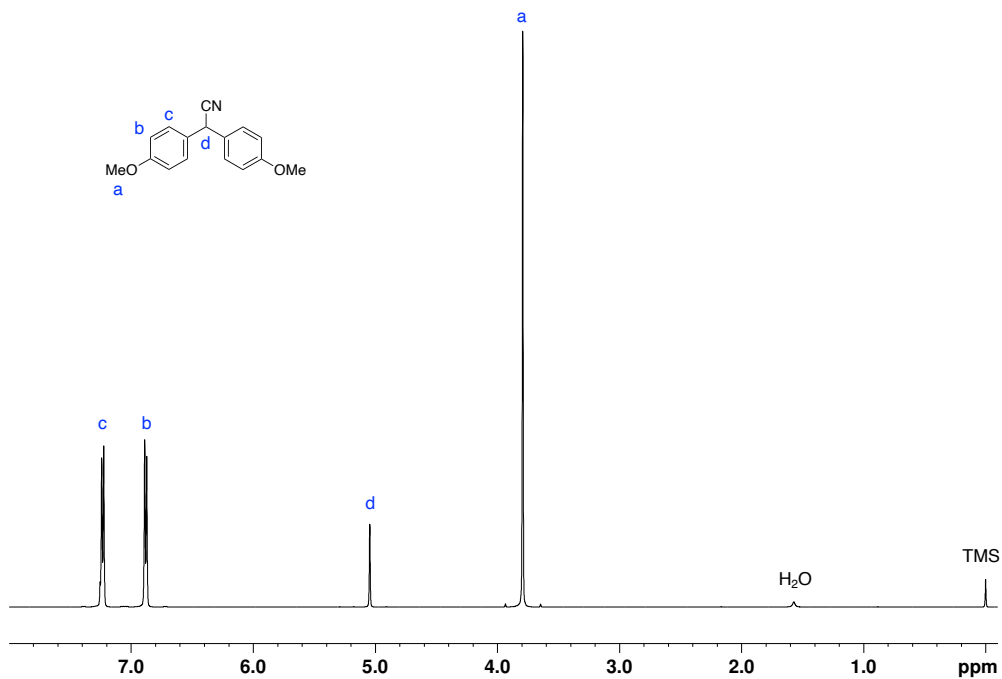


Figure S8. ¹H NMR spectrum of DAAN-OMe/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

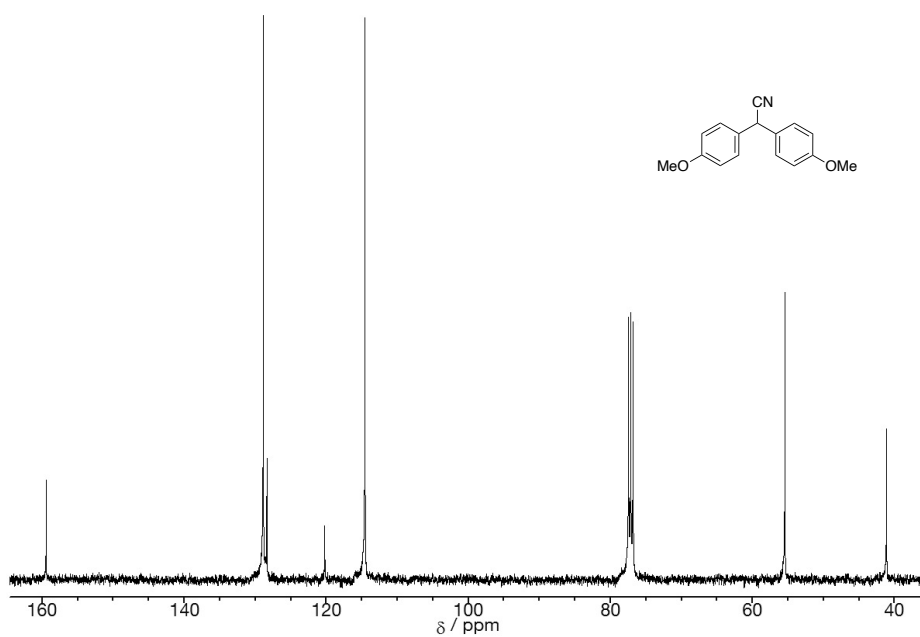


Figure S9. ¹³C NMR spectrum of DAAN-OMe/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

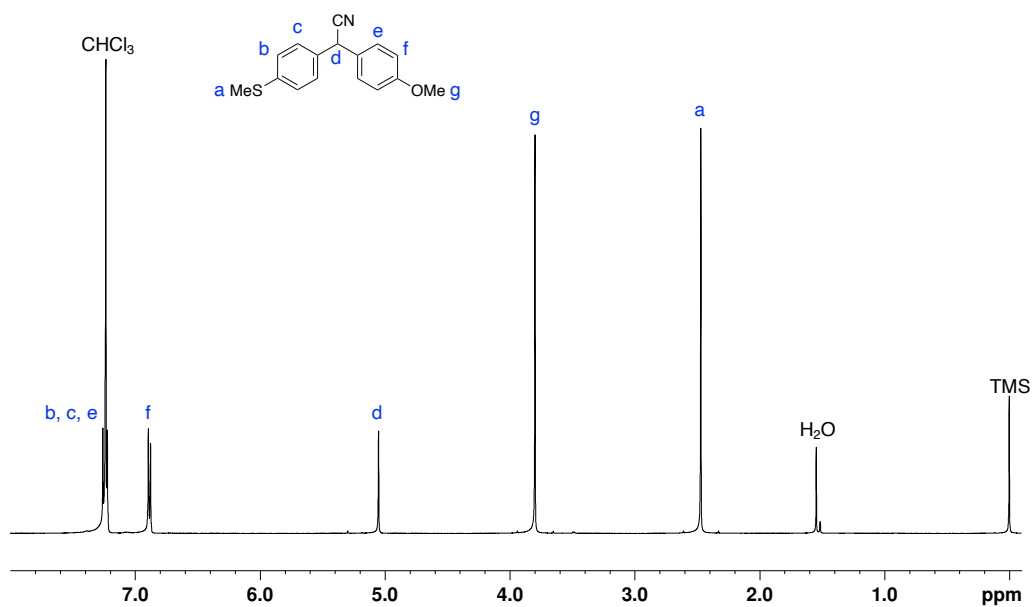


Figure S10. ^1H NMR spectrum of DAAN-SMe/OMe (CDCl_3 , 500 MHz).

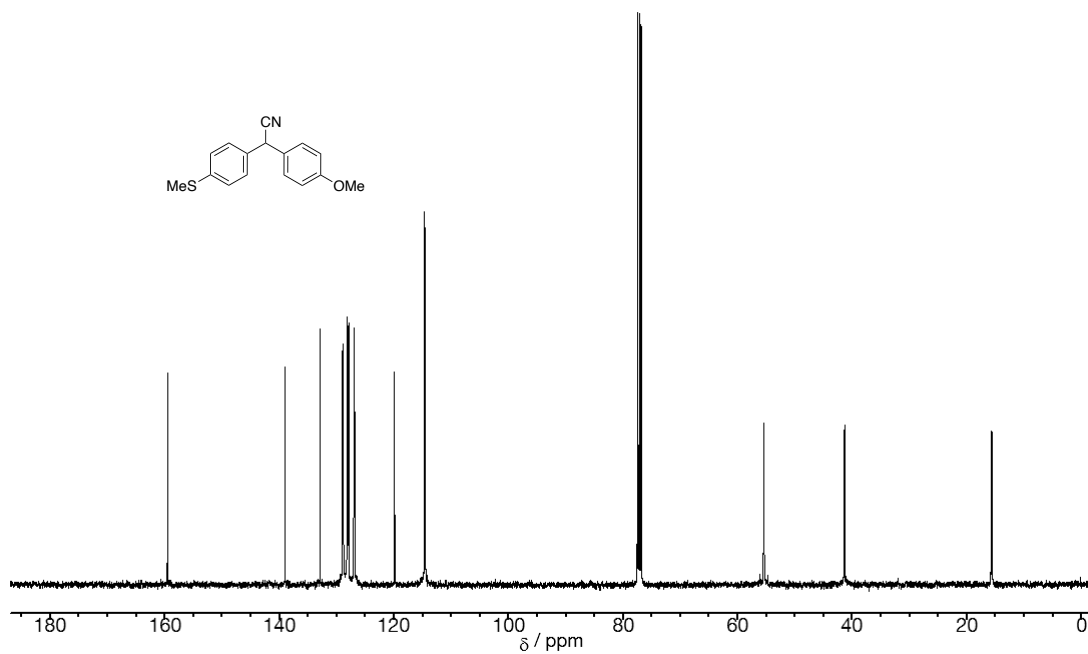
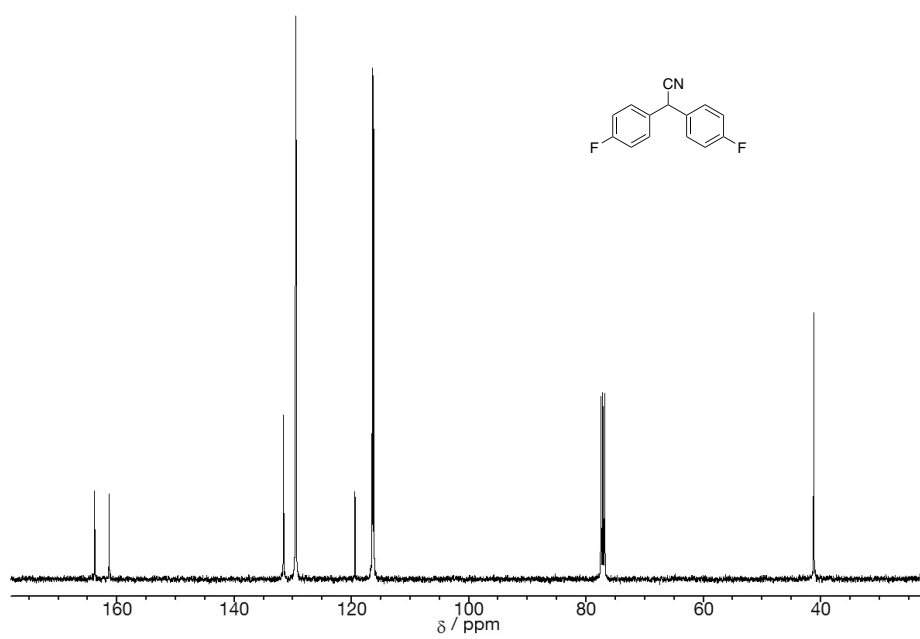
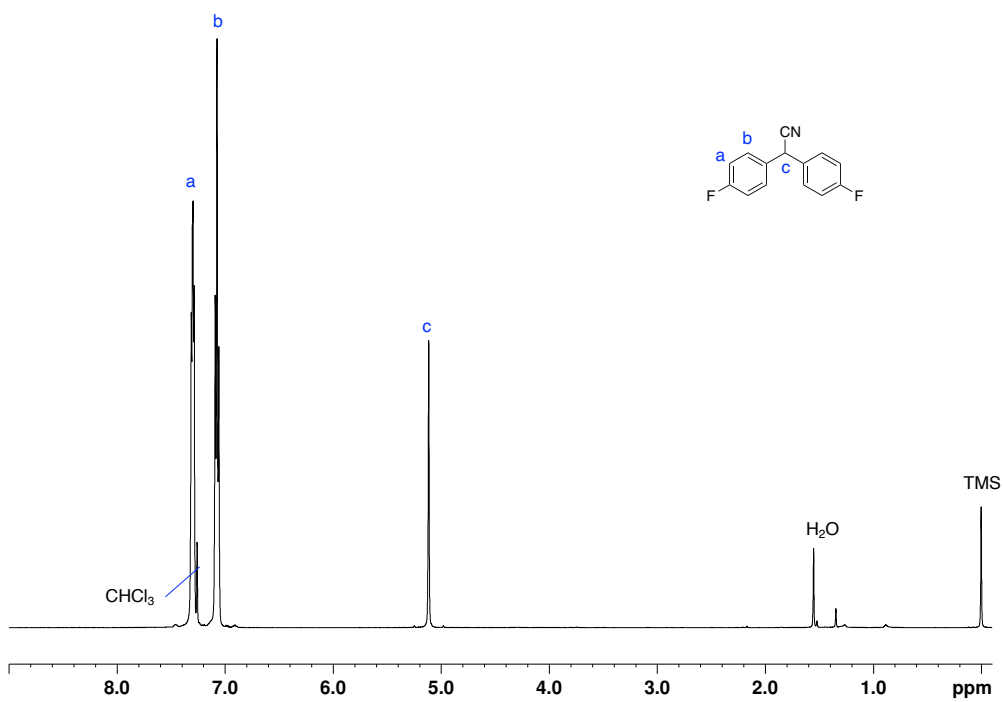


Figure S11. ^{13}C NMR spectrum of DAAN-SMe/OMe (CDCl_3 , 100 MHz).



第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

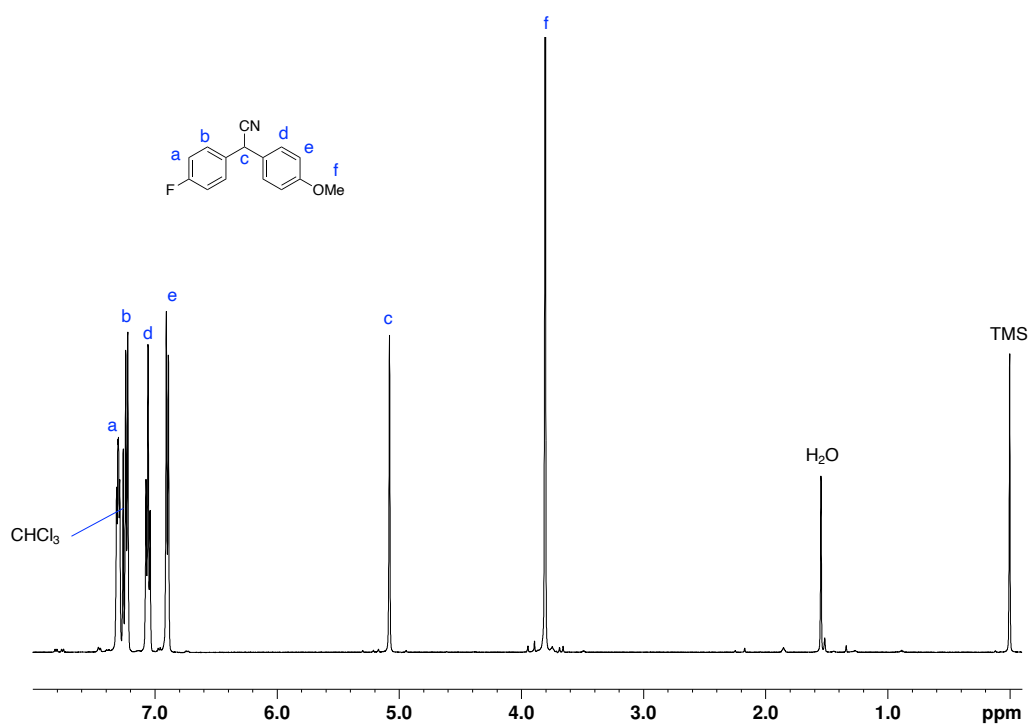


Figure S14. ¹H NMR spectrum of DAAN-F/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

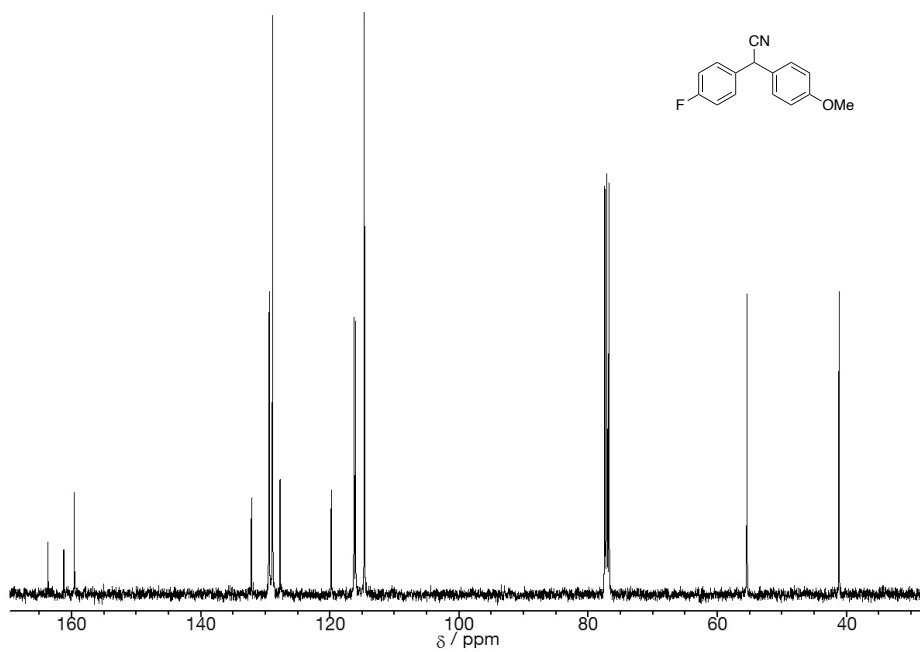


Figure S15. ¹³C NMR spectrum of DAAN-F/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

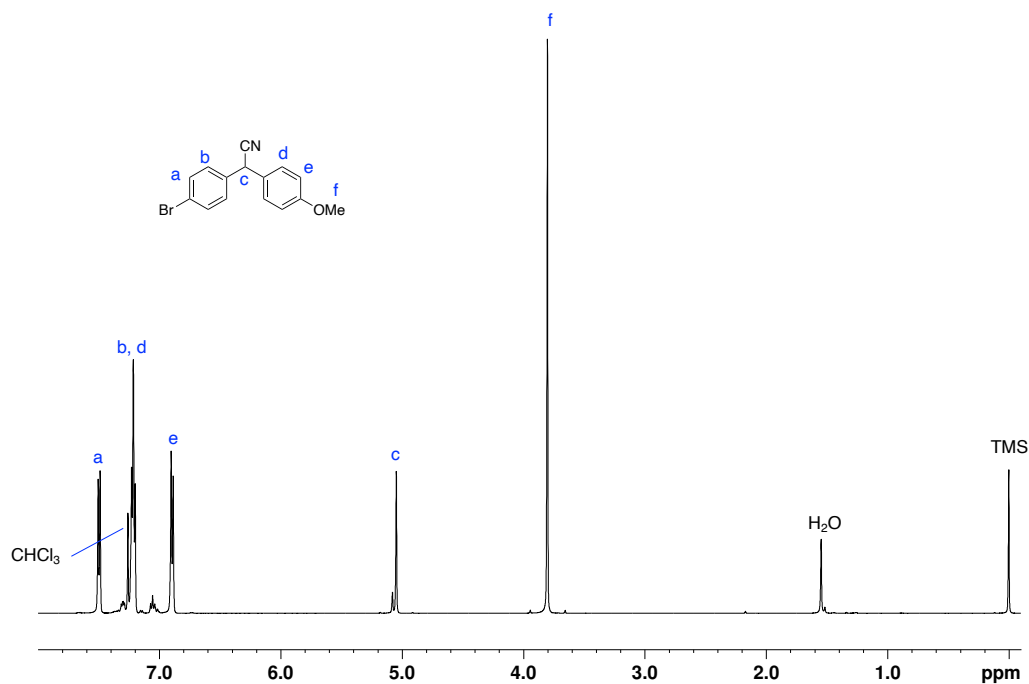


Figure S16. ¹H NMR spectrum of DAAN-Br/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

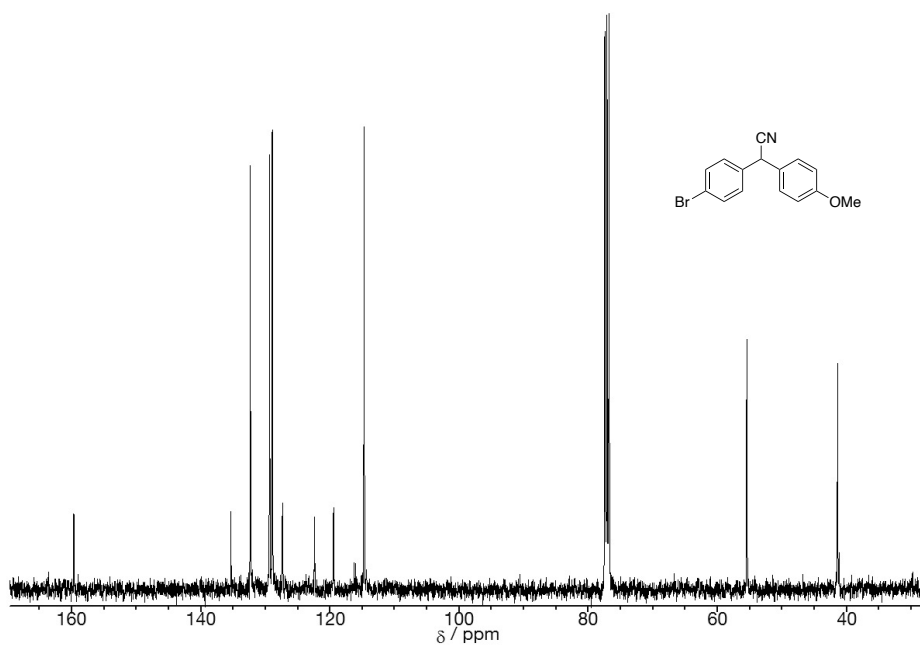


Figure S17. ¹³C NMR spectrum of DAAN-Br/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

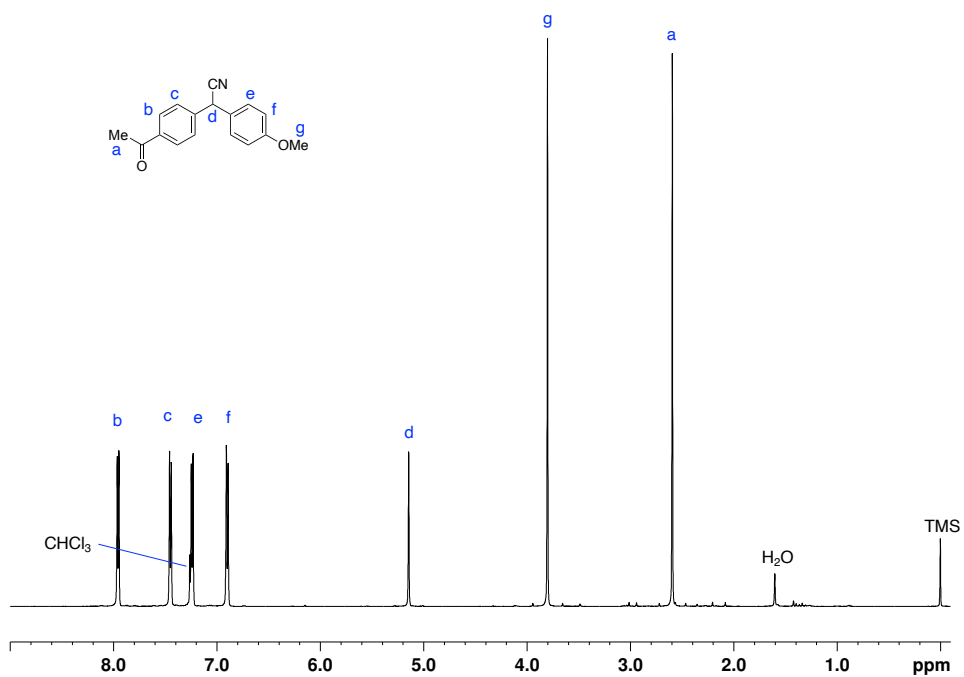


Figure S18. ¹H NMR spectrum of DAAN-Ac/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

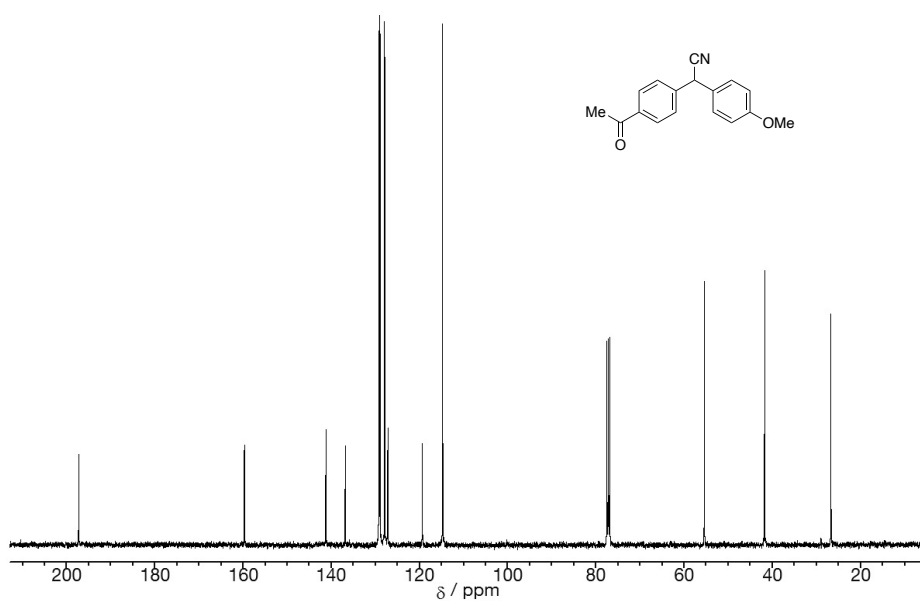


Figure S19. ¹³C NMR spectrum of DAAN-Ac/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

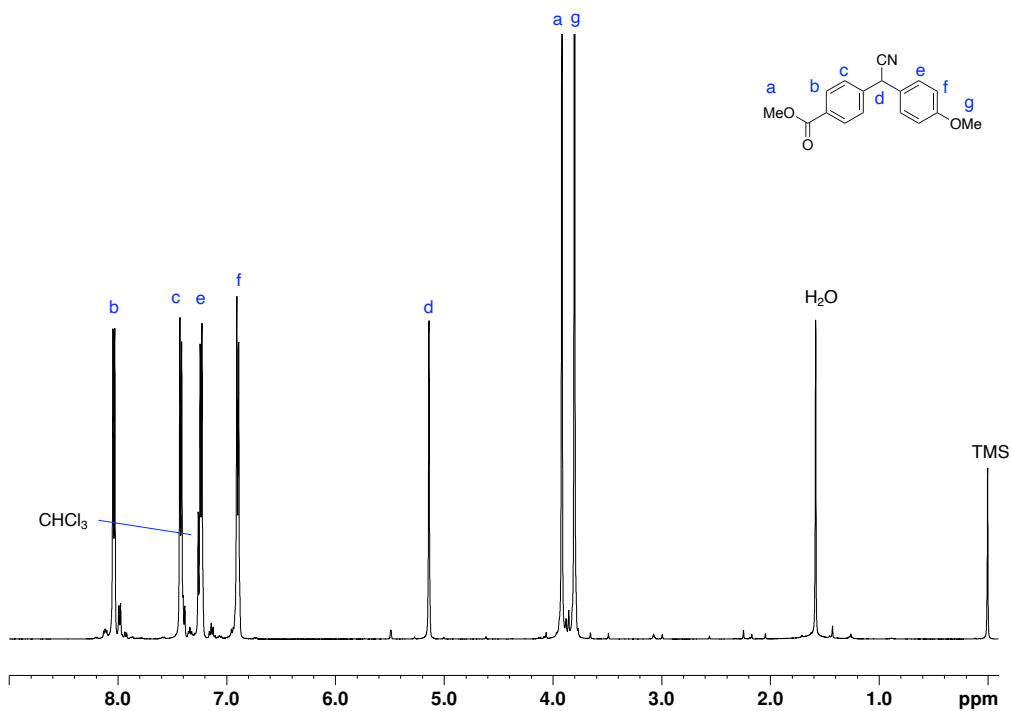


Figure S20. ^1H NMR spectrum of DAAN-COOMe/OMe (CDCl_3 , 500 MHz).

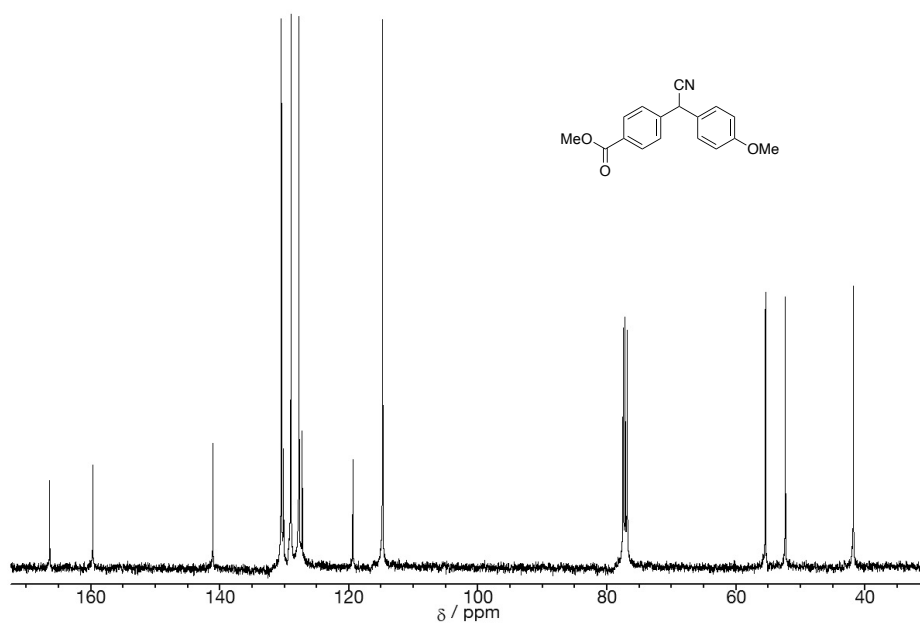


Figure S21. ^{13}C NMR spectrum of DAAN-COOMe/OMe (CDCl_3 , 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

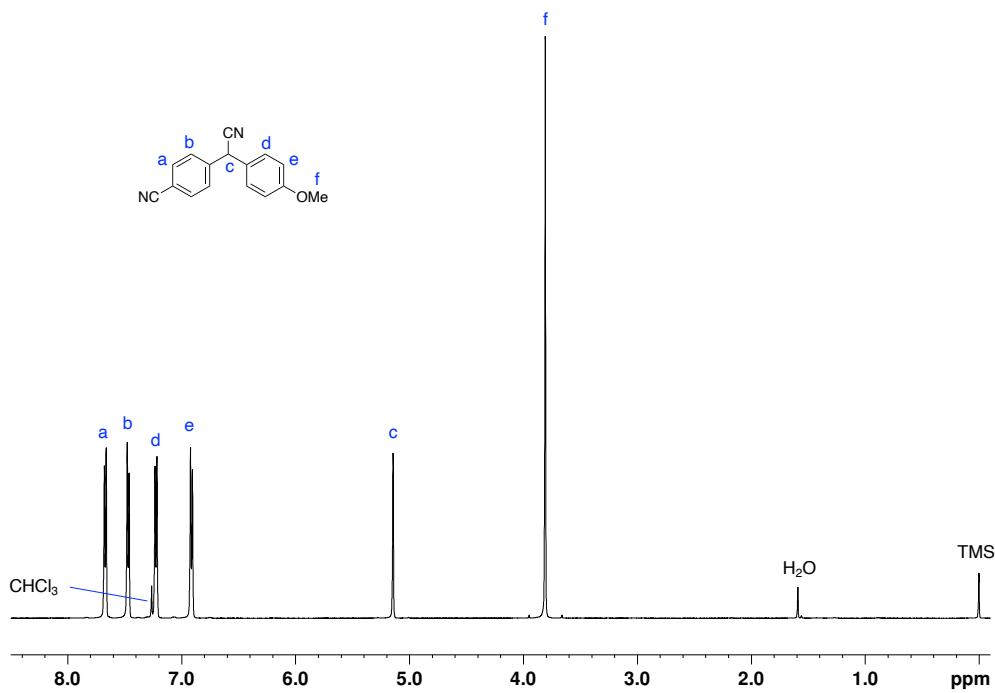


Figure S22. ¹H NMR spectrum of DAAN-CN/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

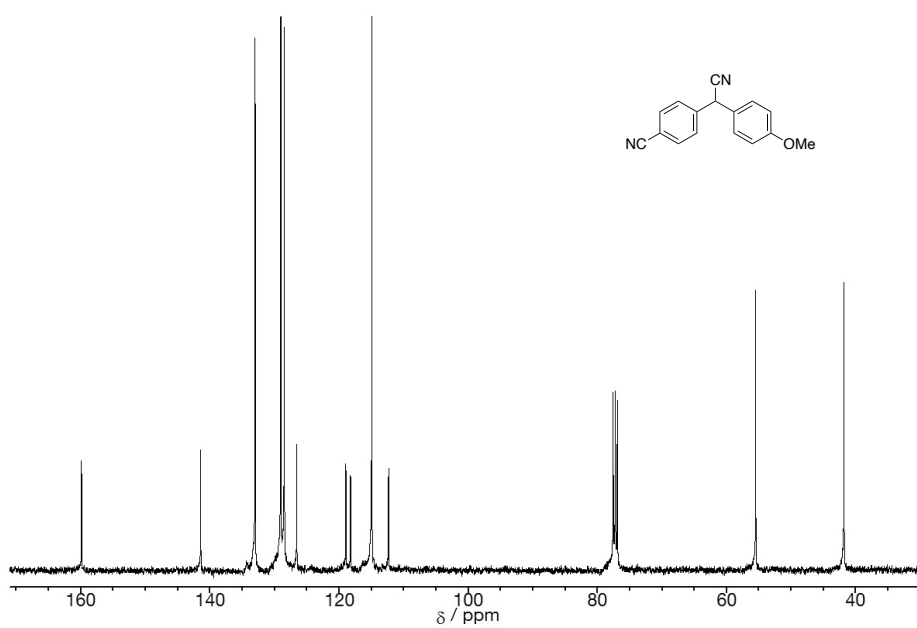


Figure S23. ¹³C NMR spectrum of DAAN-CN/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

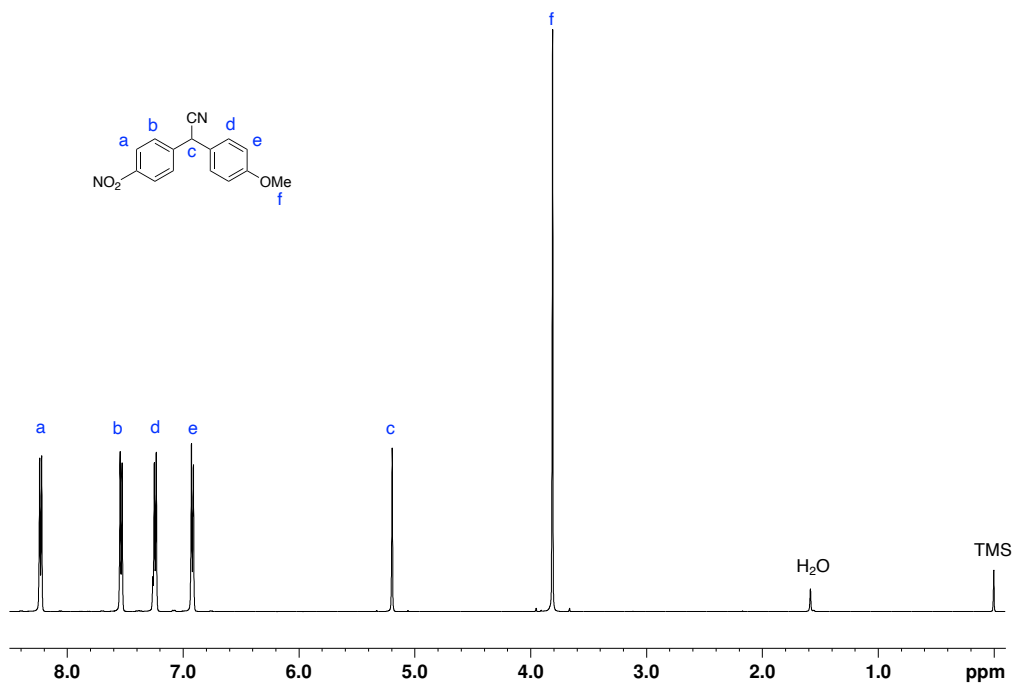


Figure S24. ¹H NMR spectrum of DAAN-NO₂/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

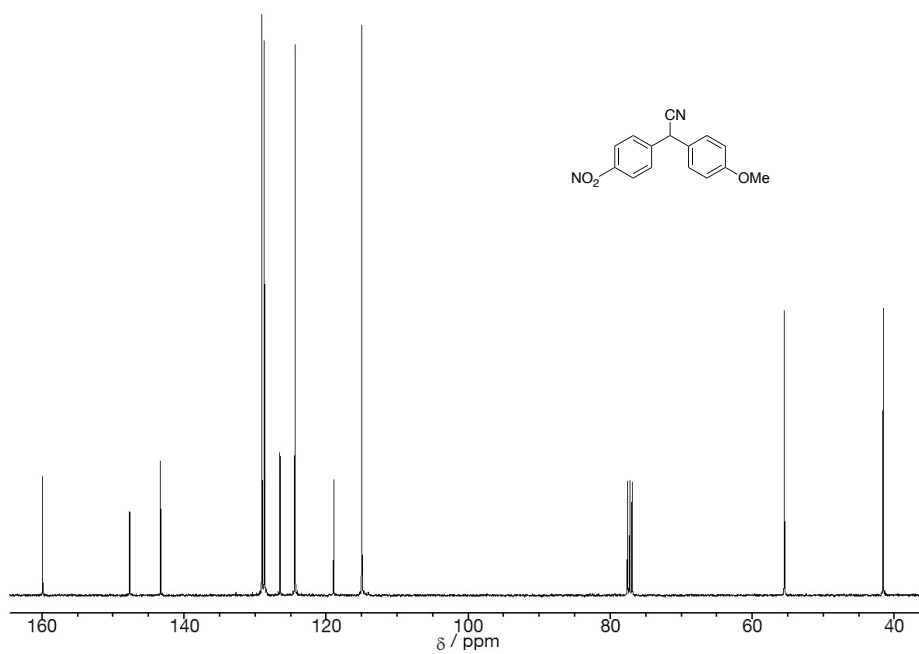


Figure S25. ¹³C NMR spectrum of DAAN-NO₂/OMe (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

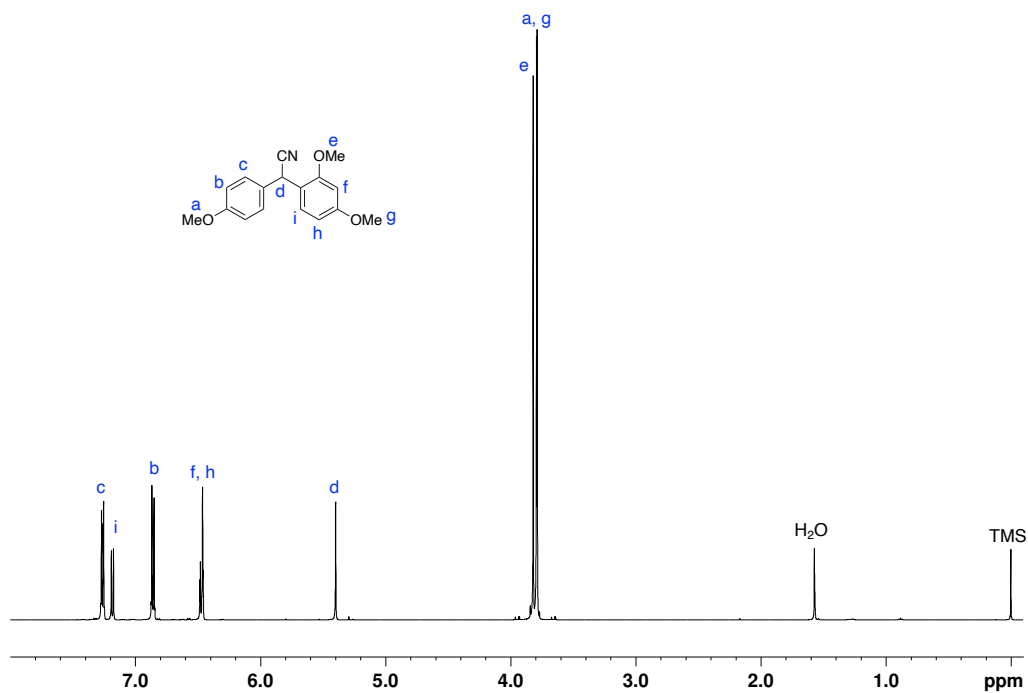


Figure S26. ¹H NMR spectrum of DAAN-OMe/diOMe (CDCl₃, 500 MHz).

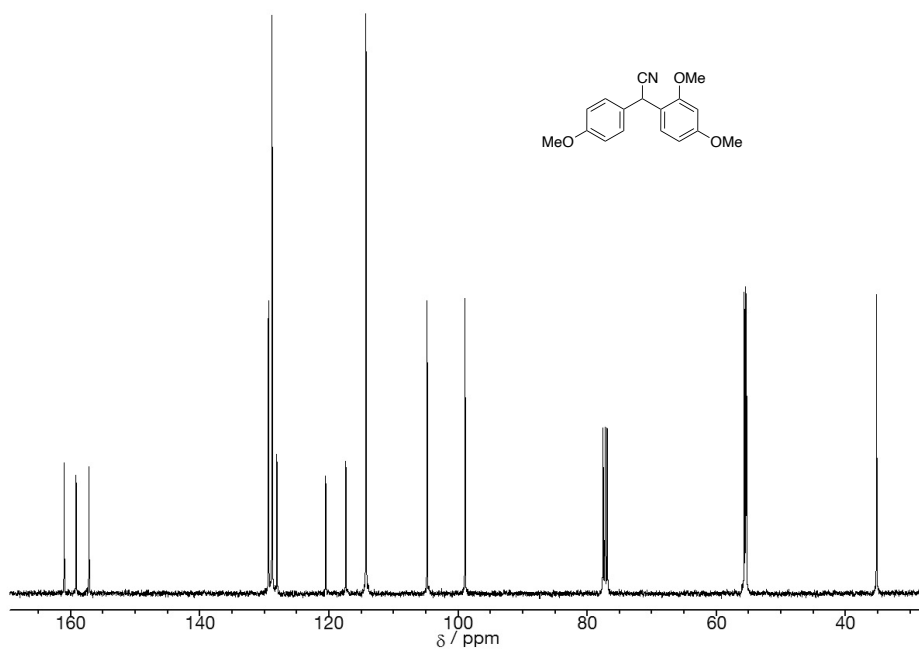


Figure S27. ¹³C NMR spectrum of DAAN-OMe/diOMe (CDCl₃, 100 MHz).

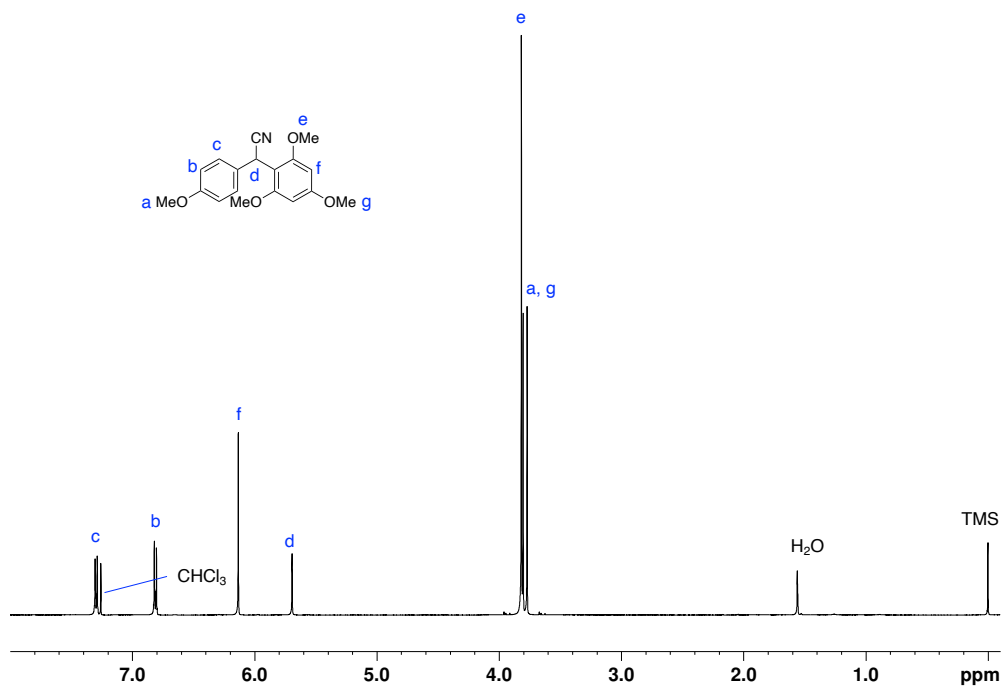


Figure S28. ¹H NMR spectrum of DAAN-OMe/triOMe (CDCl₃, 500 MHz).

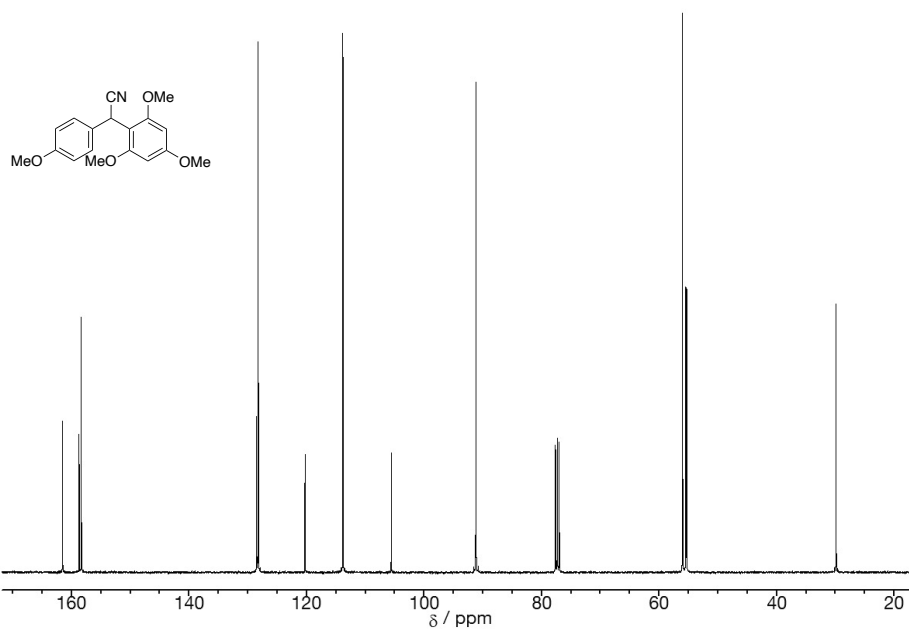


Figure S29. ¹³C NMR spectrum of DAAN-OMe/triOMe (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

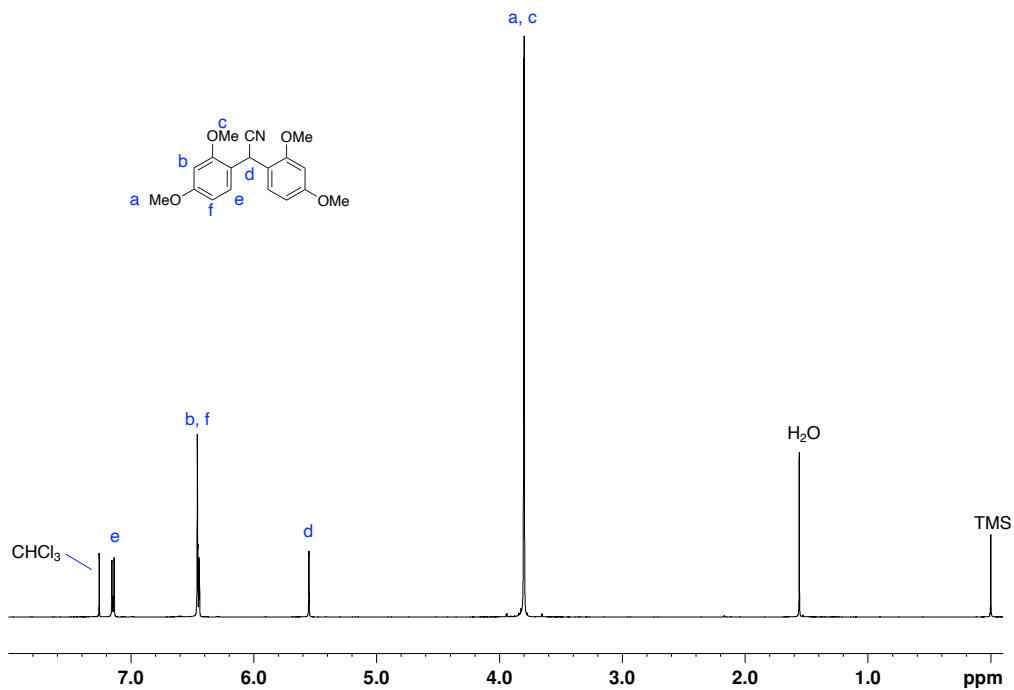


Figure S30. ¹H NMR spectrum of DAAN-diOMe/diOMe (CDCl₃, 500 MHz).

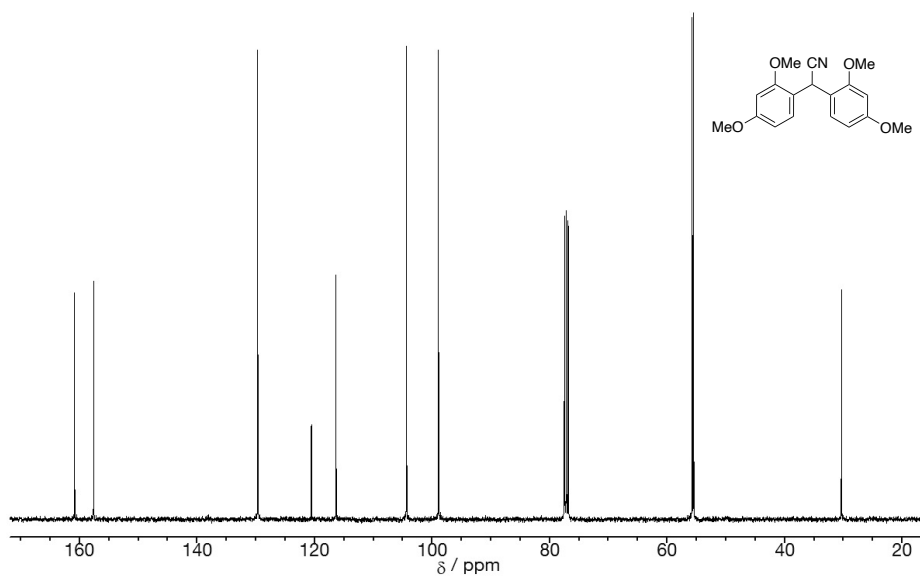


Figure S31. ¹³C NMR spectrum of DAAN-diOMe/diOMe (CDCl₃, 100 MHz).

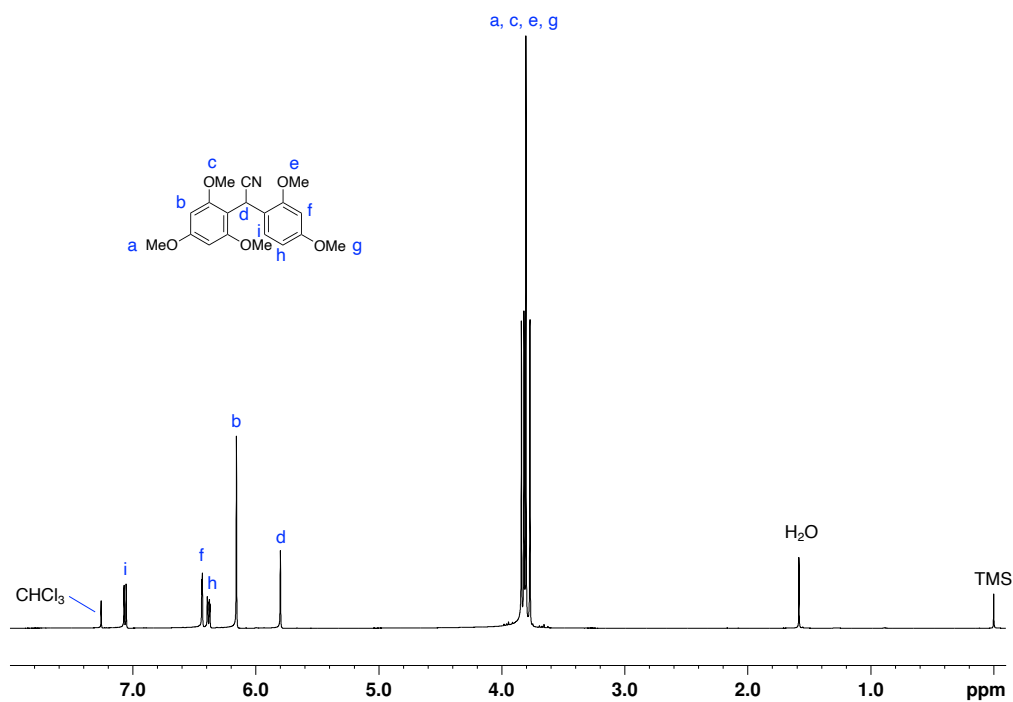


Figure S32. ^1H NMR spectrum of DAAN-diOMe/triOMe (CDCl_3 , 500 MHz).

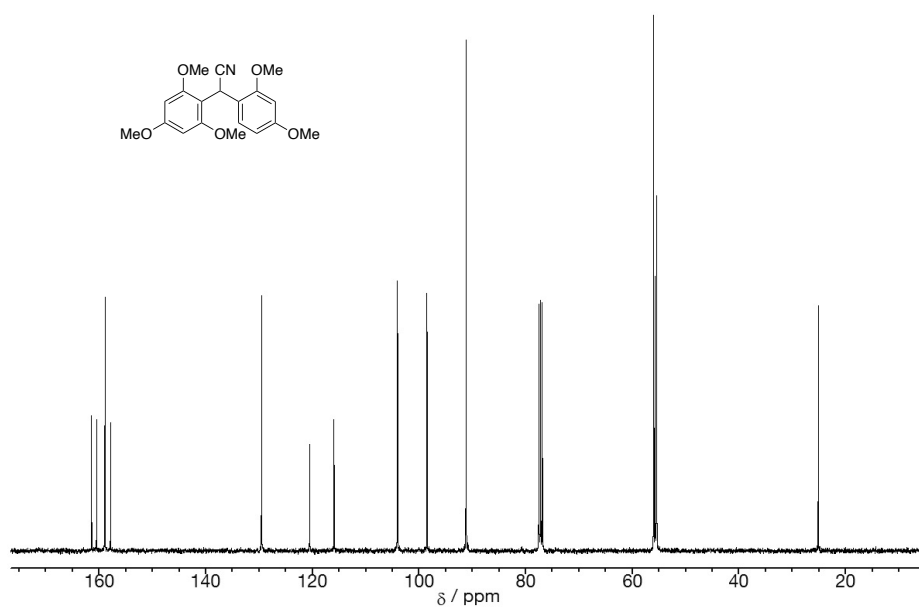


Figure S33. ^{13}C NMR spectrum of DAAN-diOMe/triOMe (CDCl_3 , 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

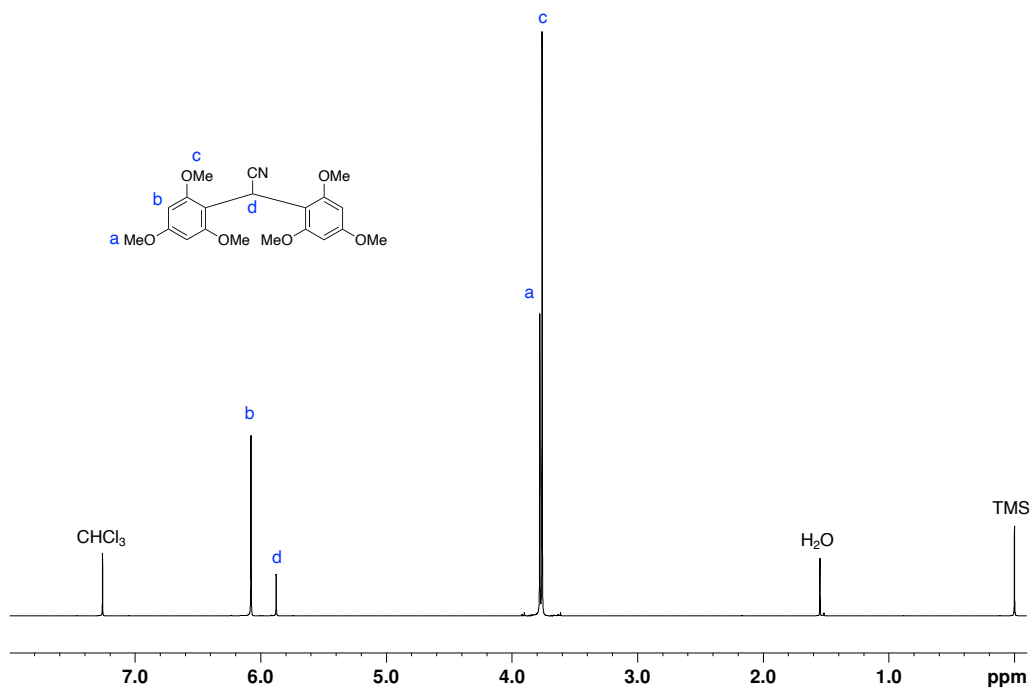


Figure S34. ¹H NMR spectrum of DAAN-triOMe/triOMe (CDCl₃, 500 MHz).

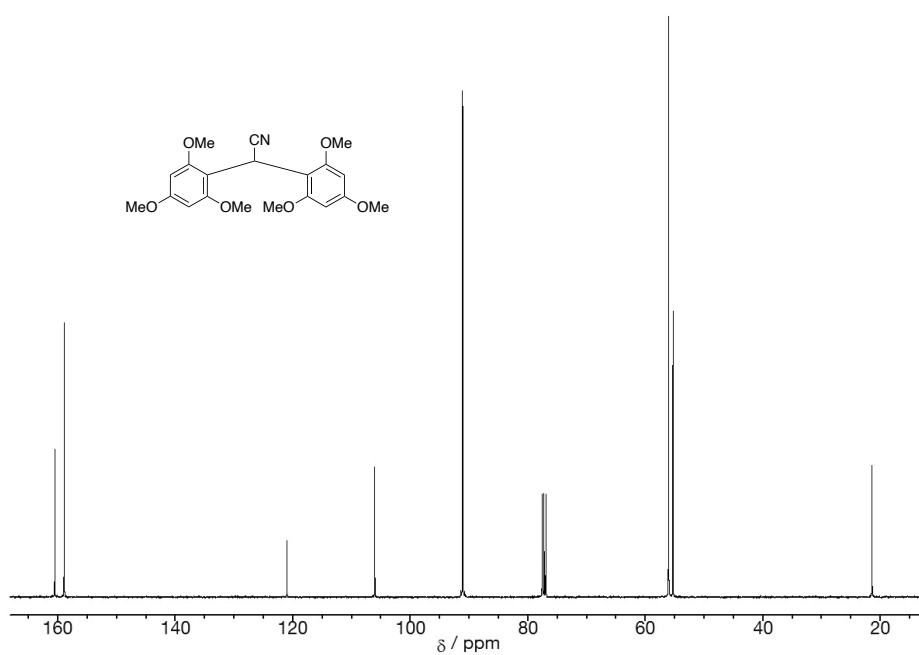


Figure S35. ¹³C NMR spectrum of DAAN-triOMe/triOMe (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

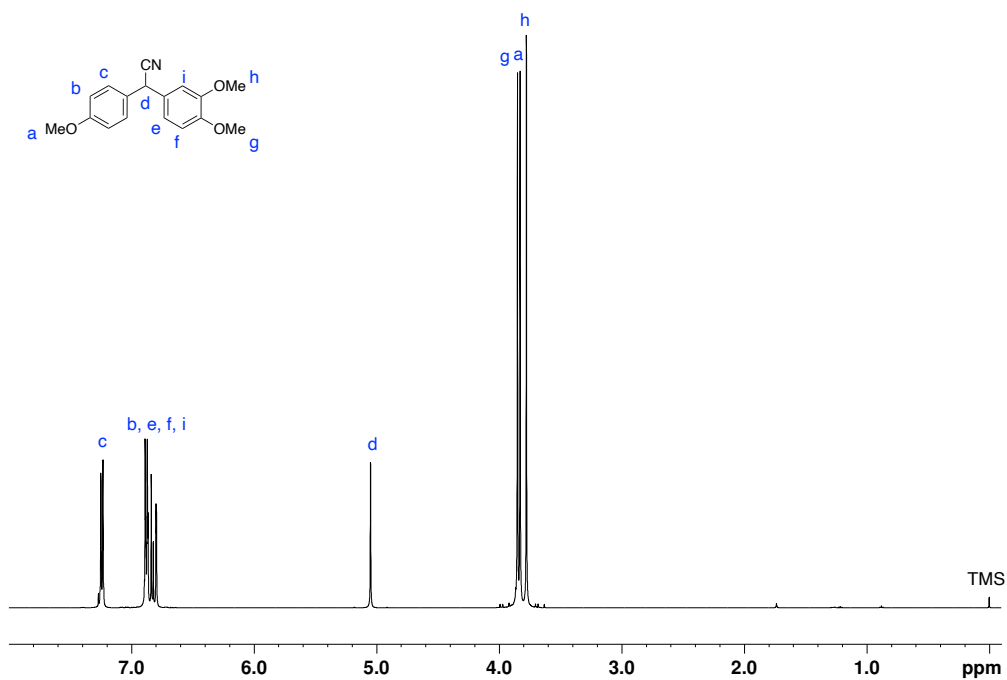


Figure S36. ¹H NMR spectrum of DAAN-OMe/diOMe-m (CDCl₃, 500 MHz).

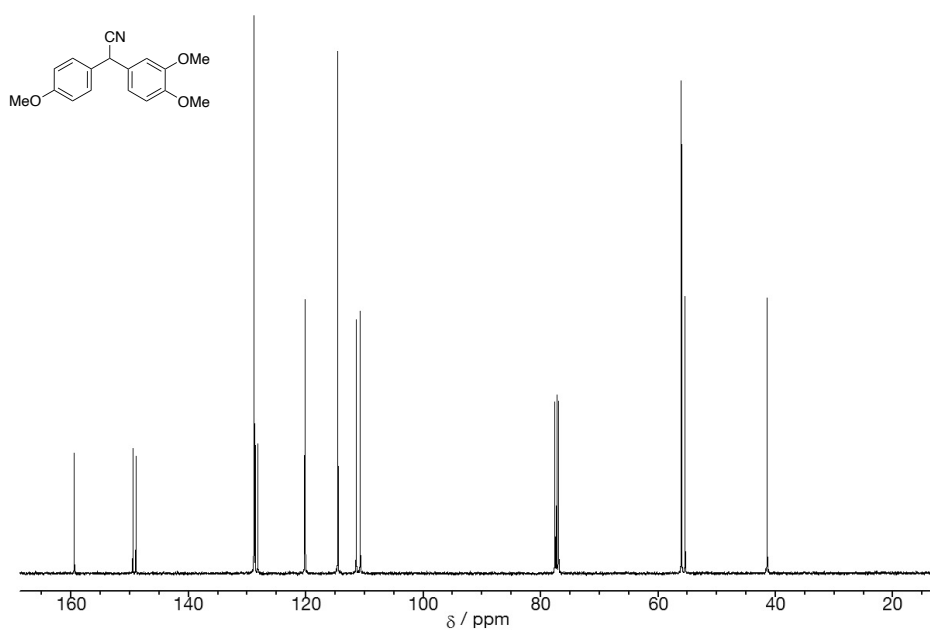


Figure S37. ¹³C NMR spectrum of DAAN-OMe/diOMe-m (CDCl₃, 100 MHz).

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

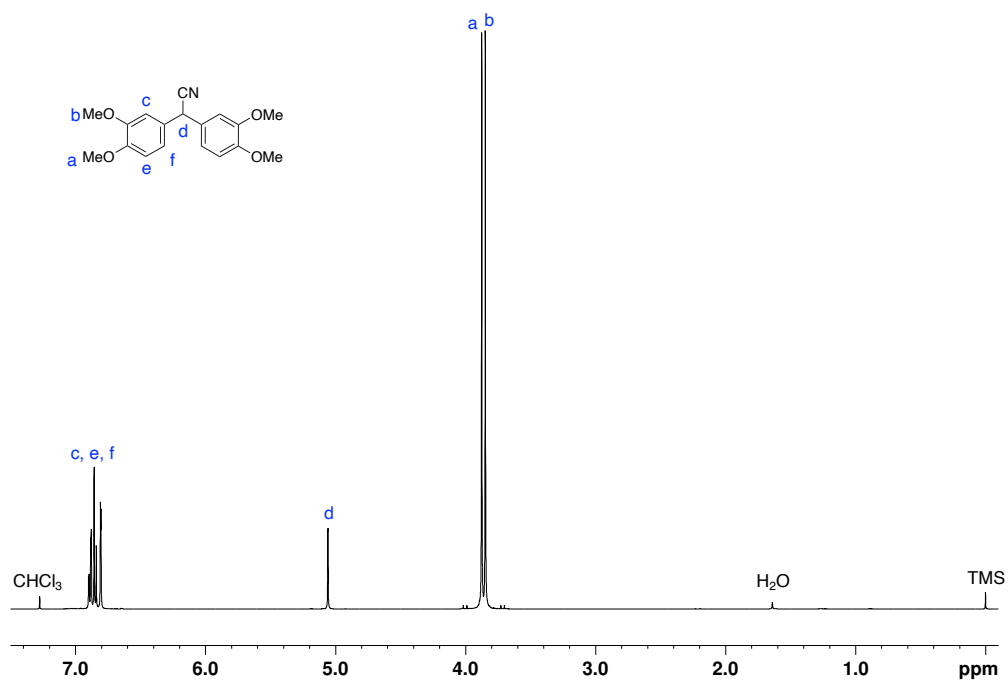


Figure S38. ¹H NMR spectrum of DAAN-diOMe-m/diOMe-m (CDCl₃, 500 MHz).

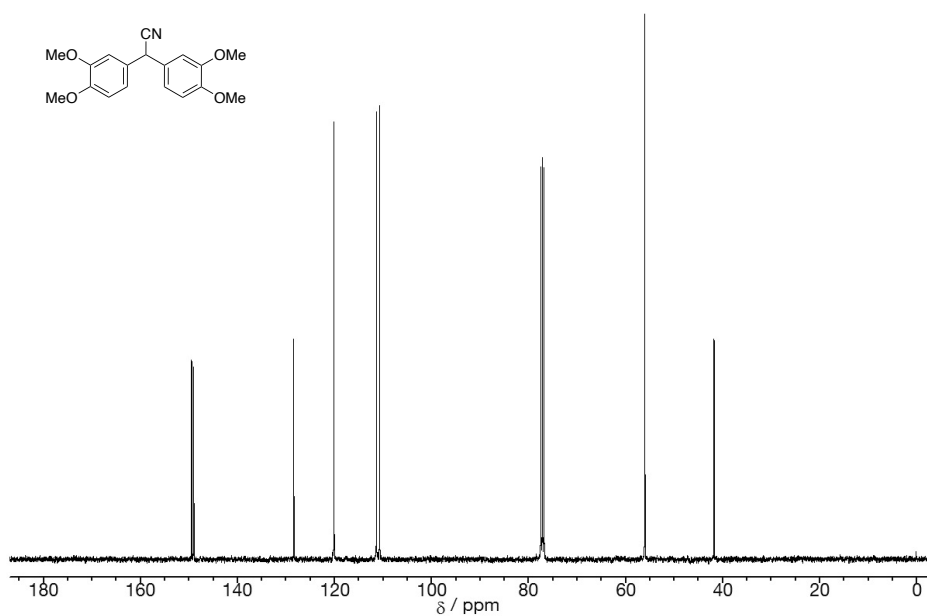


Figure S39. ¹³C NMR spectrum of DAAN-diOMe-m/diOMe-m (CDCl₃, 100 MHz).

Molecular orbitals of DAAN (UM06-2X/6-311+G(d,p))

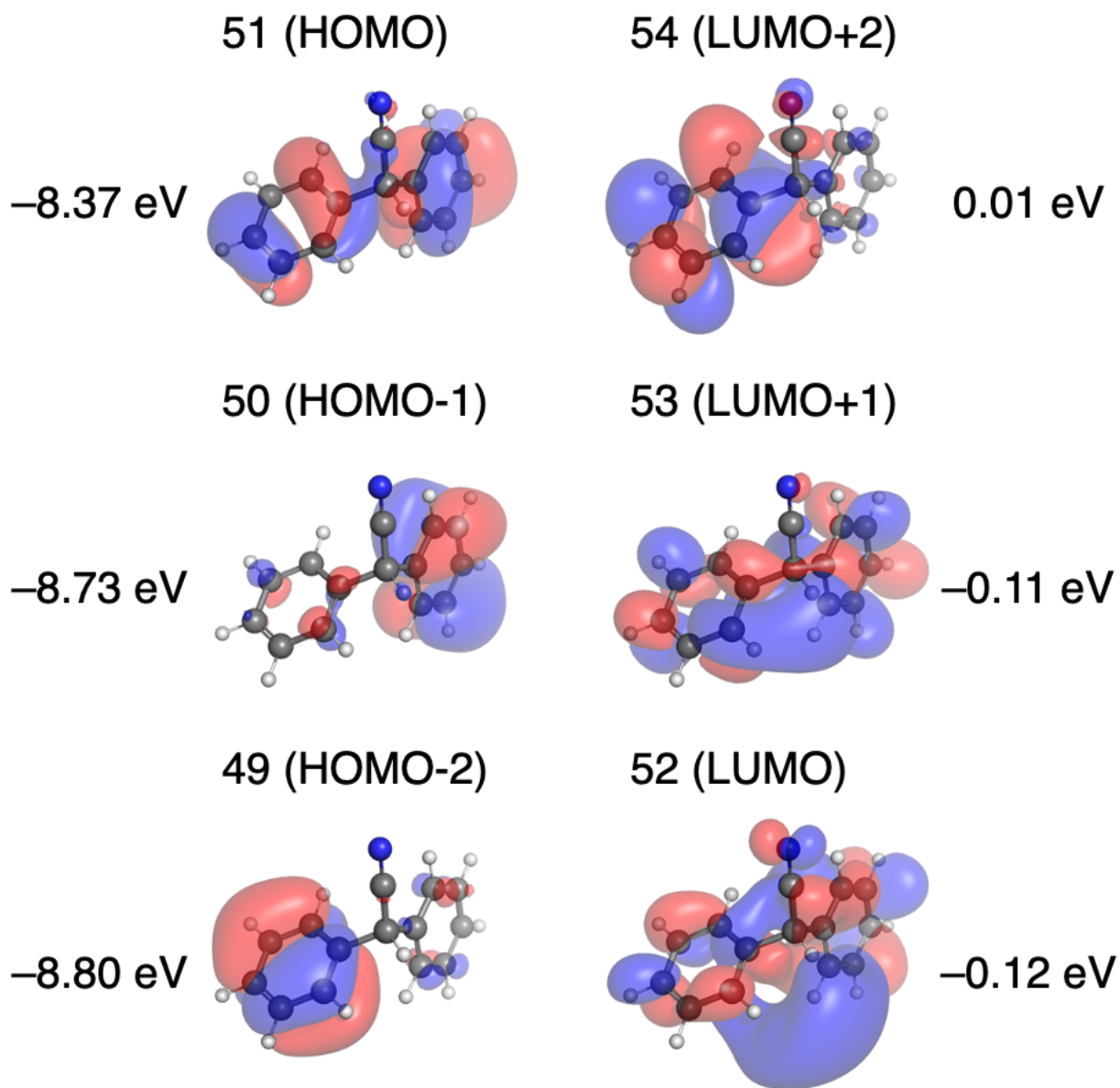


Figure S40. Molecular orbitals for DAAN-H/H.

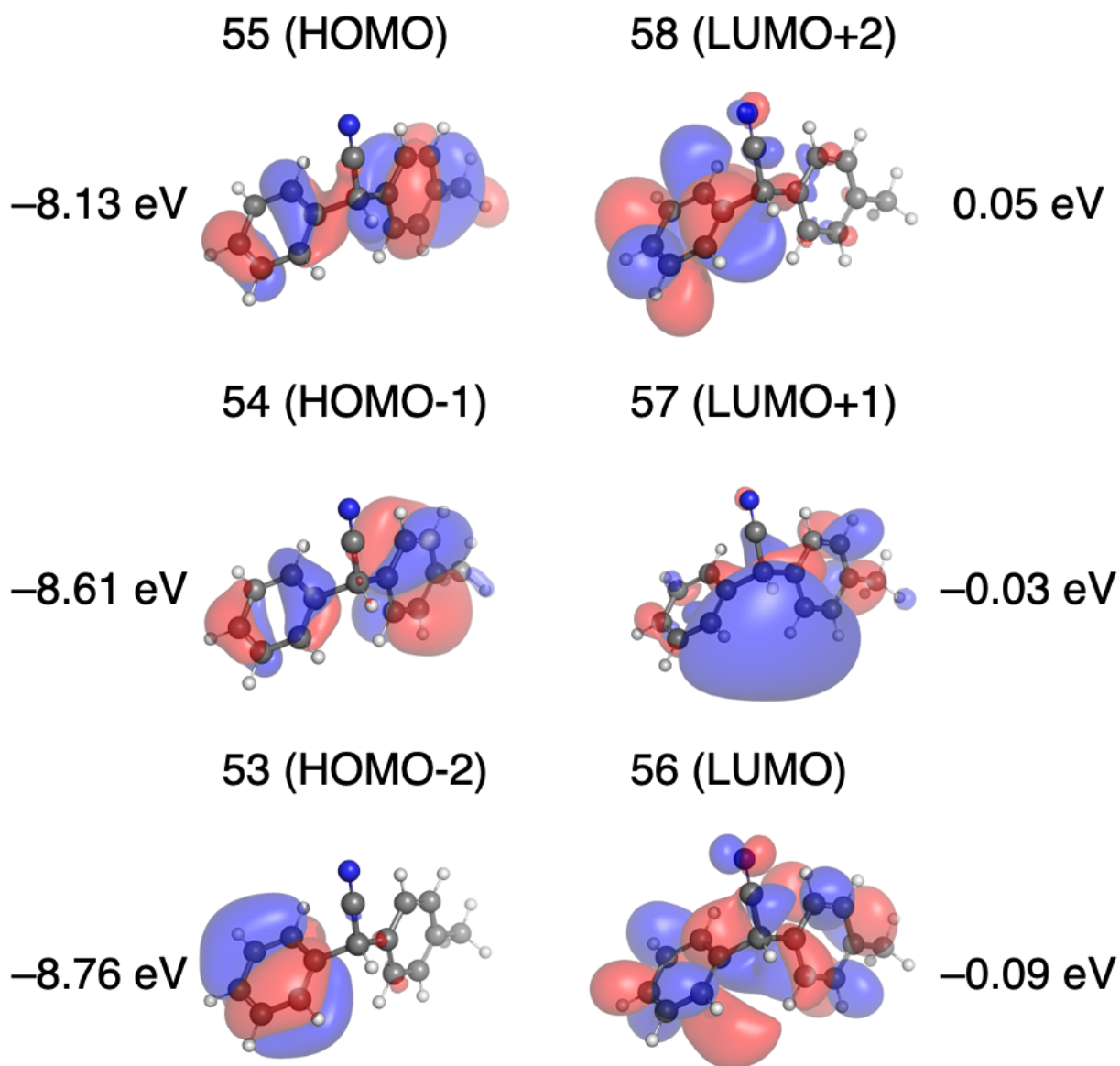


Figure S41. Molecular orbitals for DAAN-H/Me.

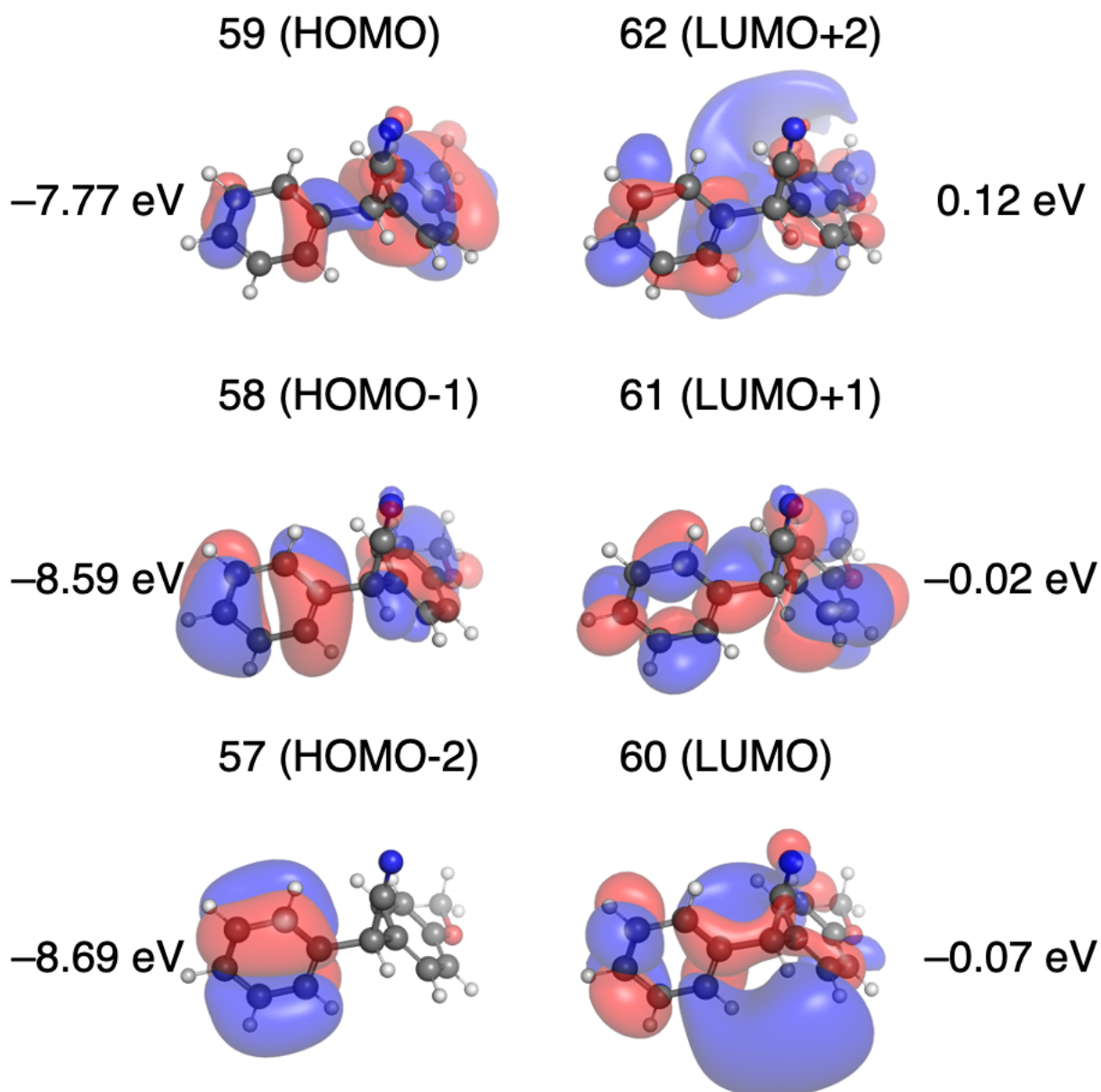


Figure S42. Molecular orbitals for DAAN-H/OMe.

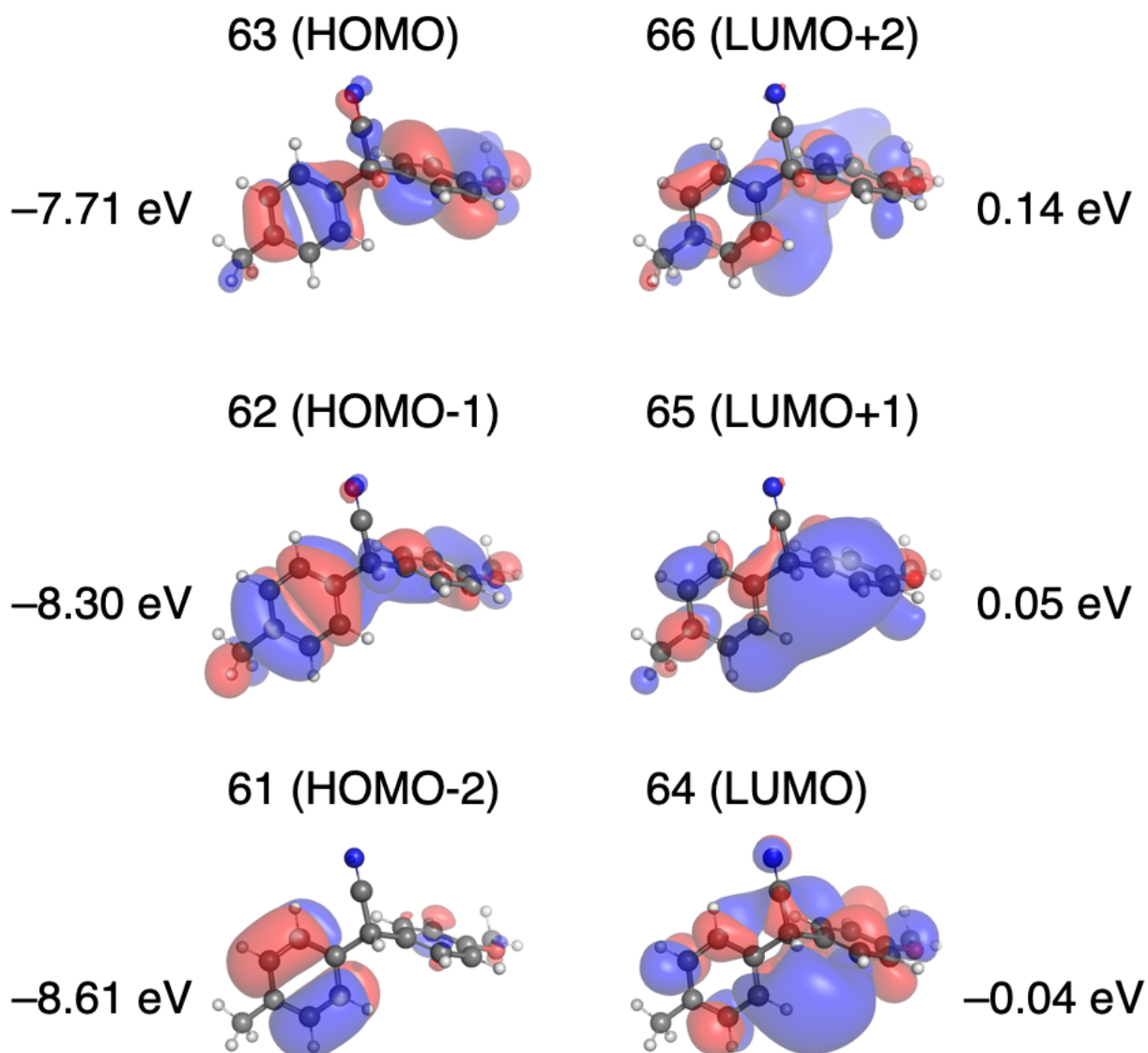


Figure S43. Molecular orbitals for DAAN-Me/OMe.

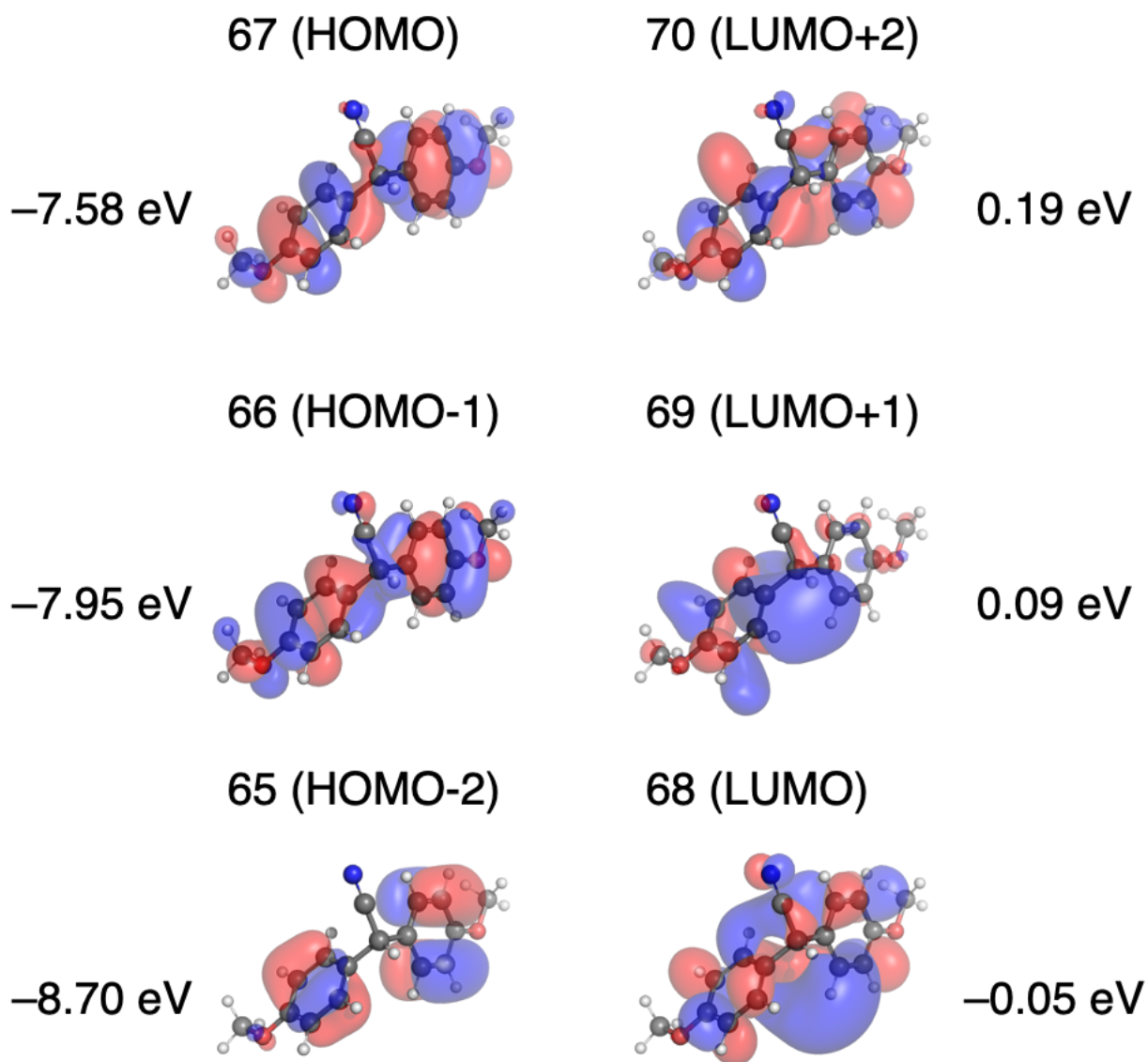


Figure S44. Molecular orbitals for DAAN-OMe/OMe.

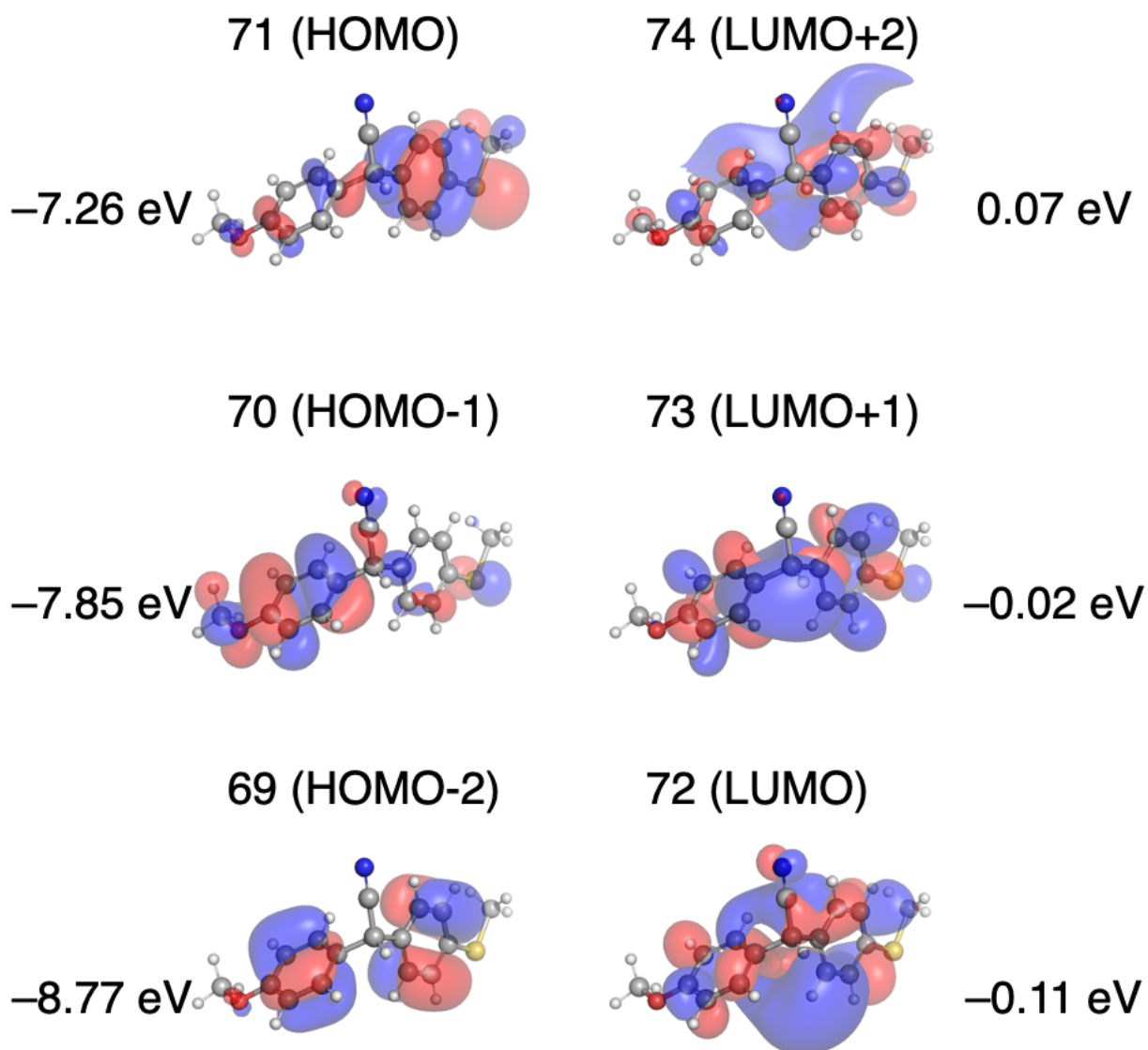


Figure S45. Molecular orbitals for DAAN-SMe/OMe.

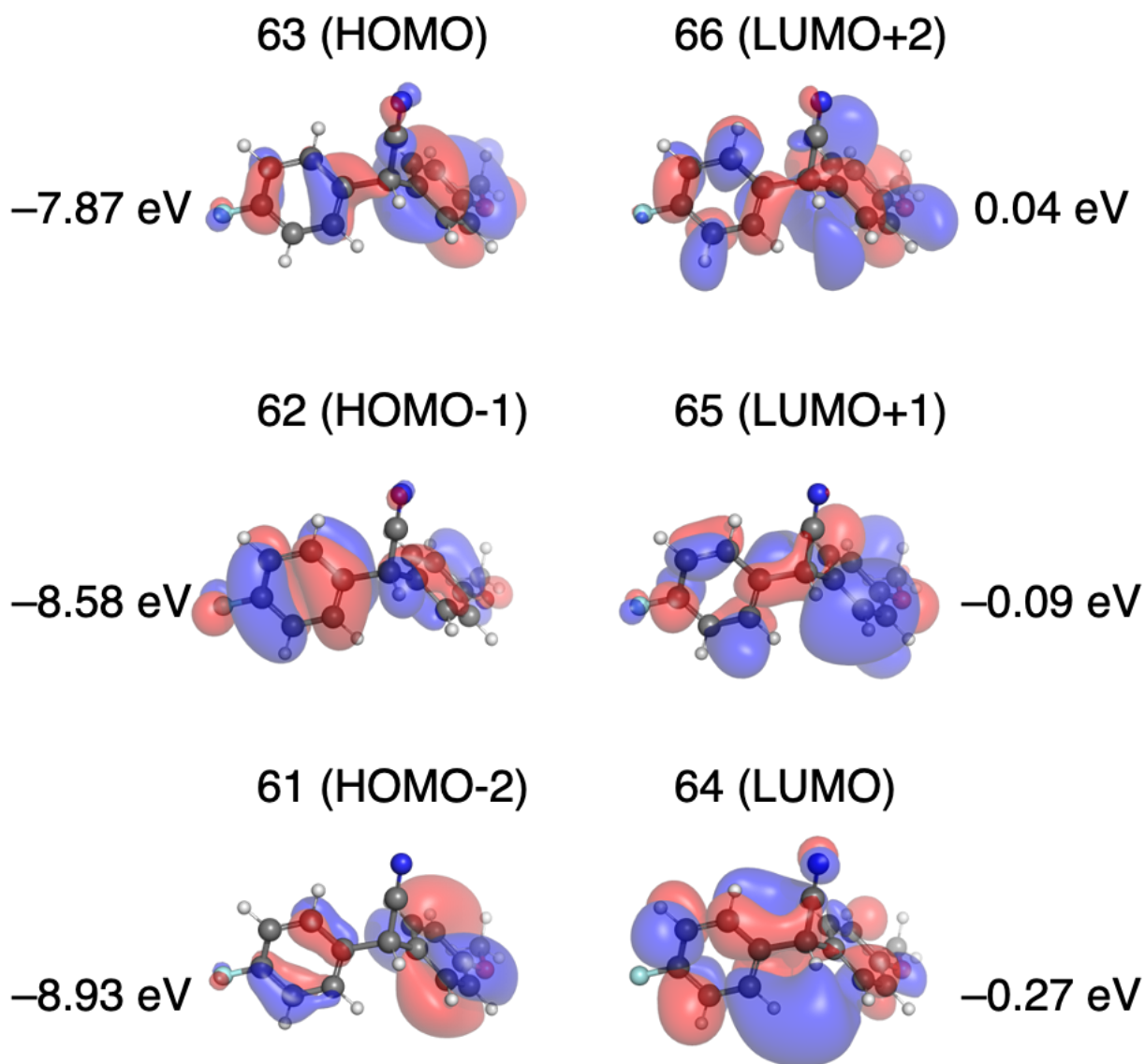


Figure S46. Molecular orbitals for DAAN-F/OMe.

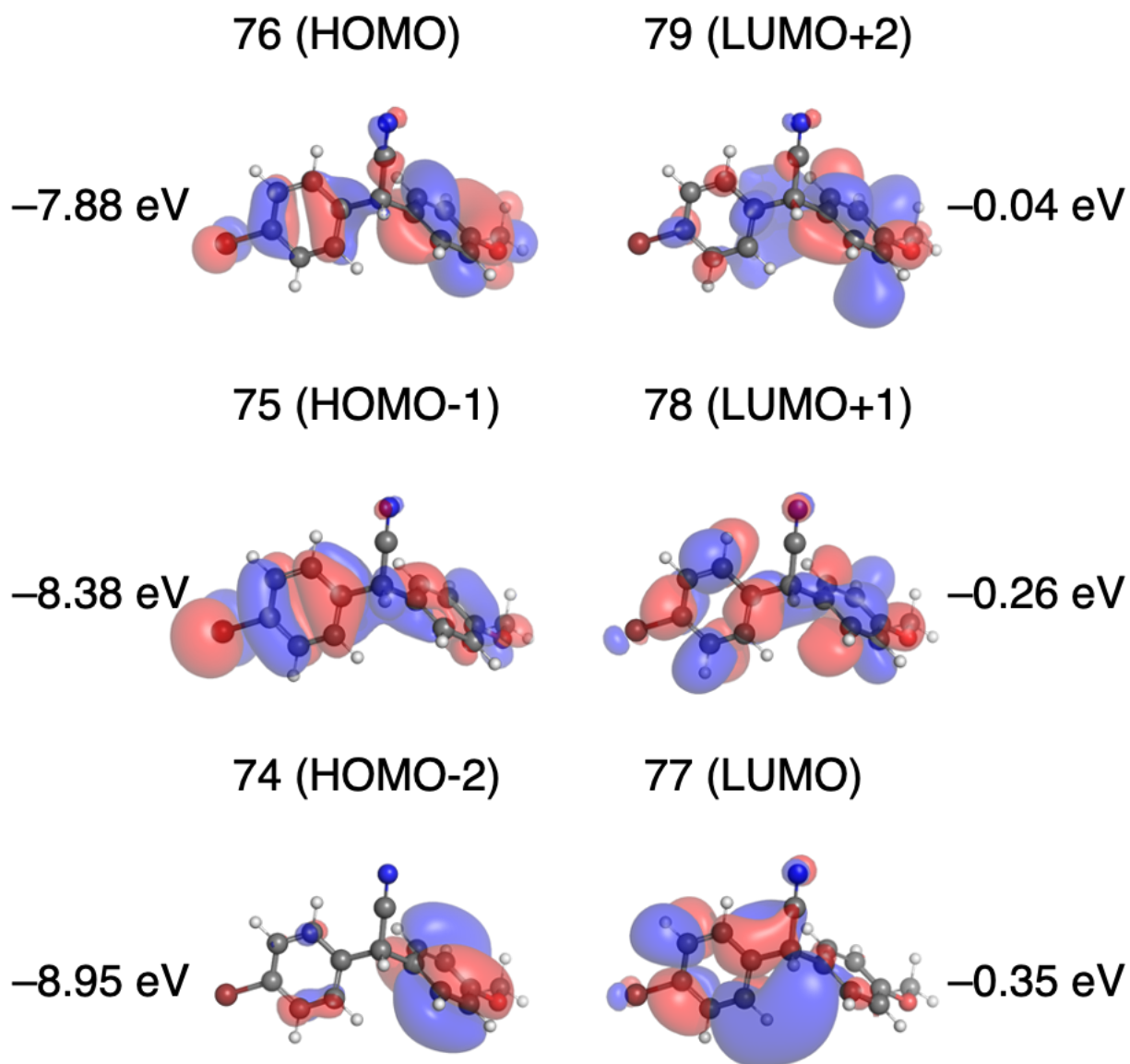


Figure S47. Molecular orbitals for DAAN-Br/OMe.

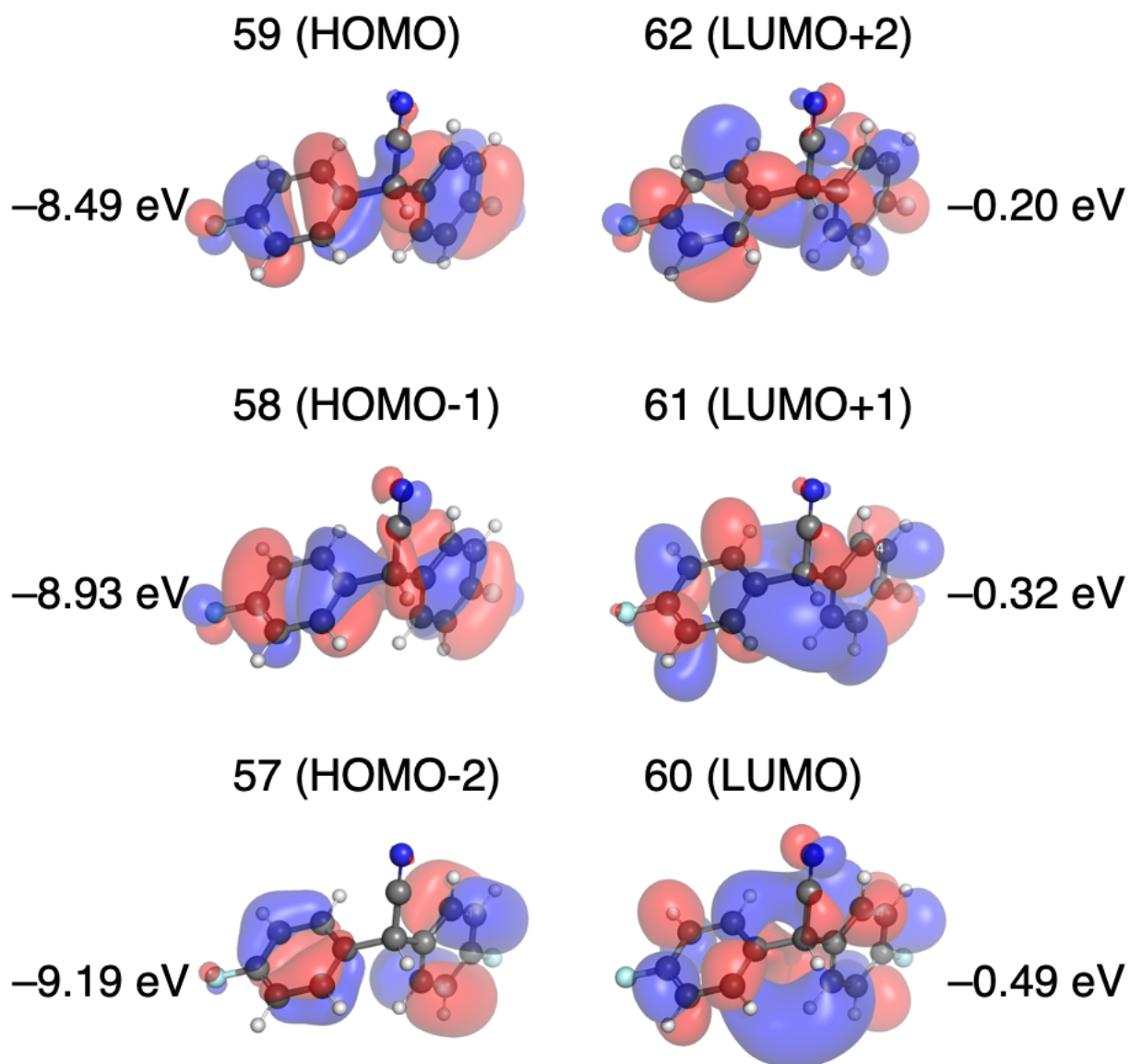


Figure S48. Molecular orbitals for DAAN-F/F.

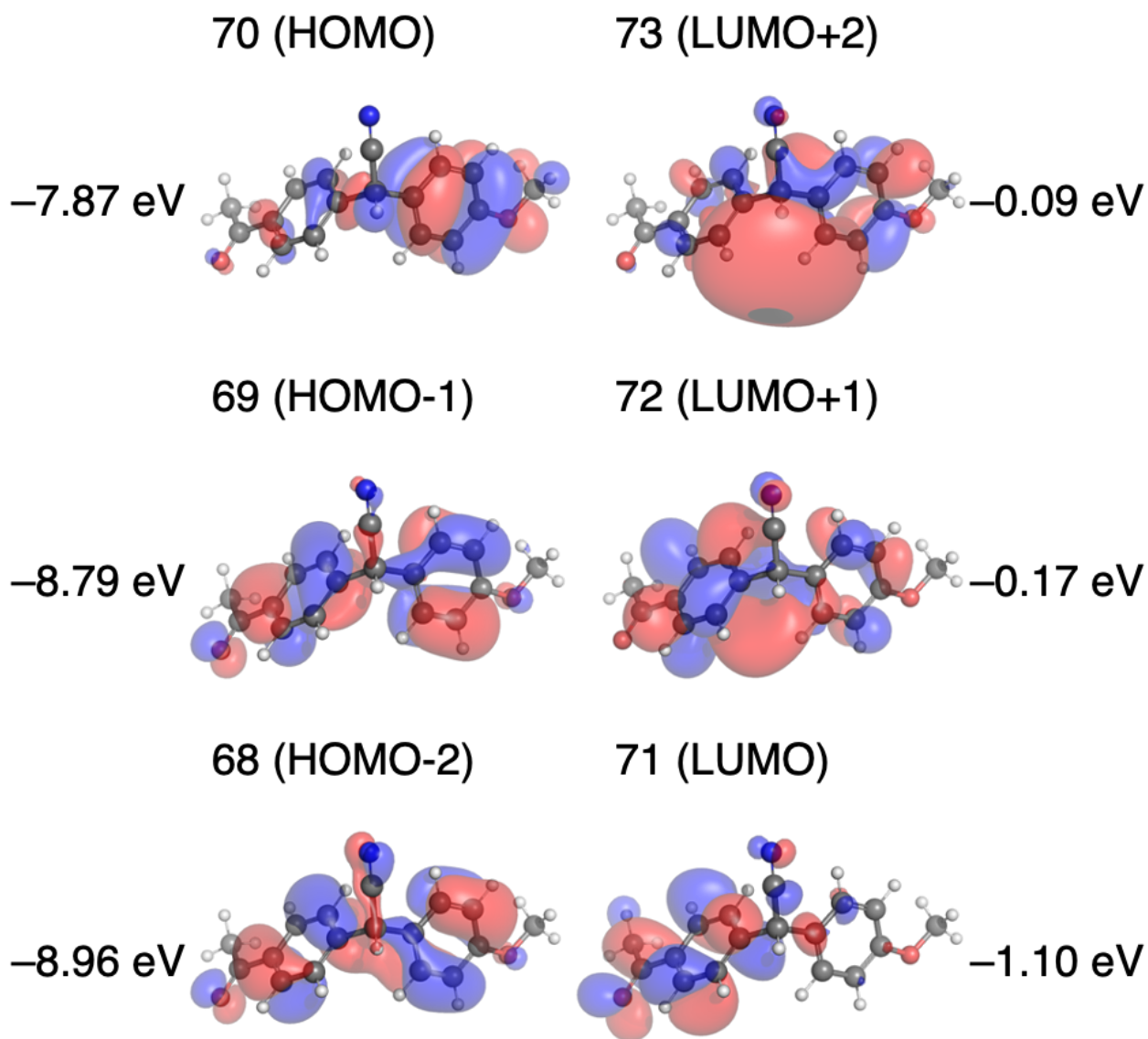


Figure S49. Molecular orbitals for DAAN-Ac/OMe.

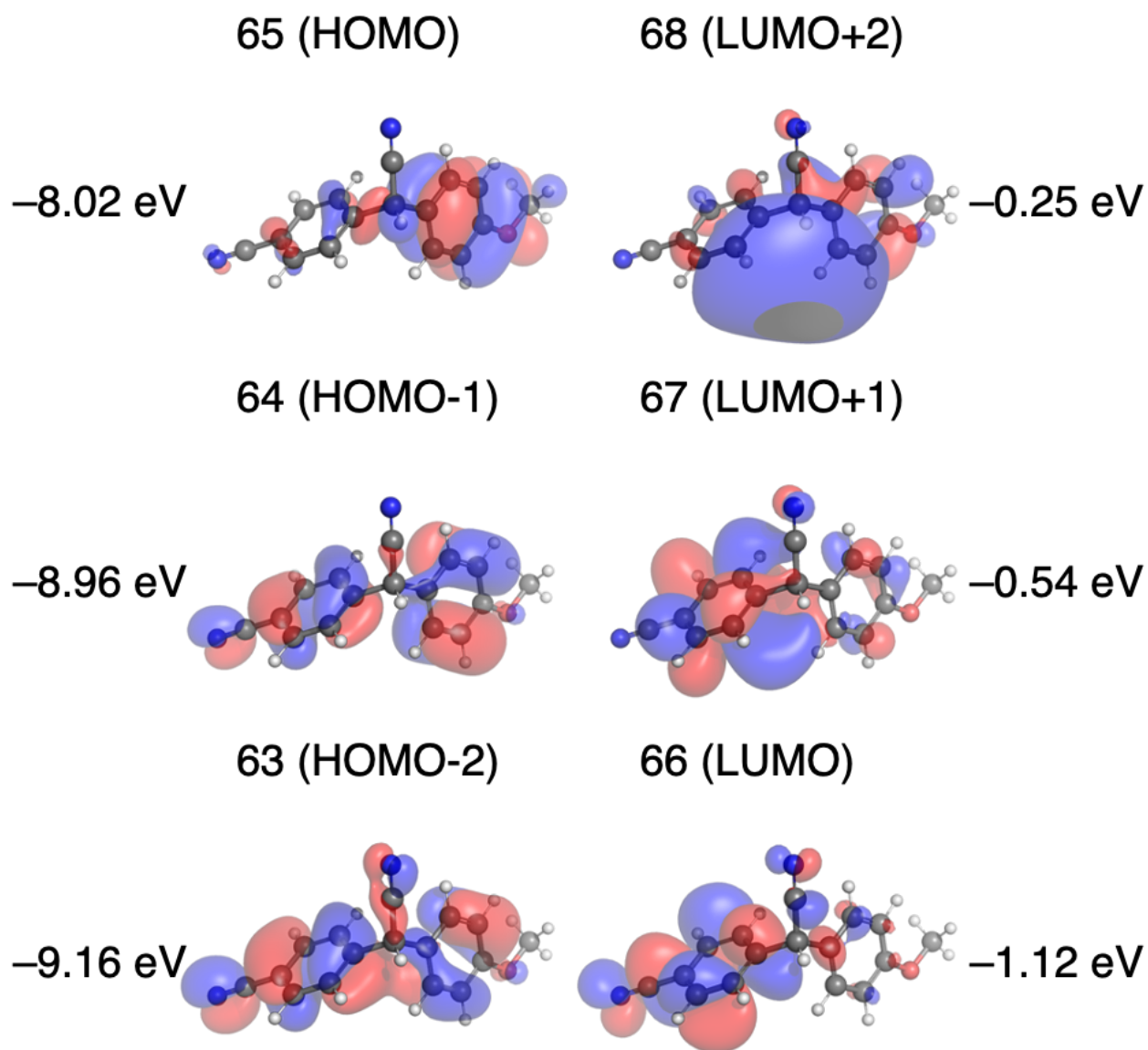


Figure S50. Molecular orbitals for DAAN-CN/OMe.

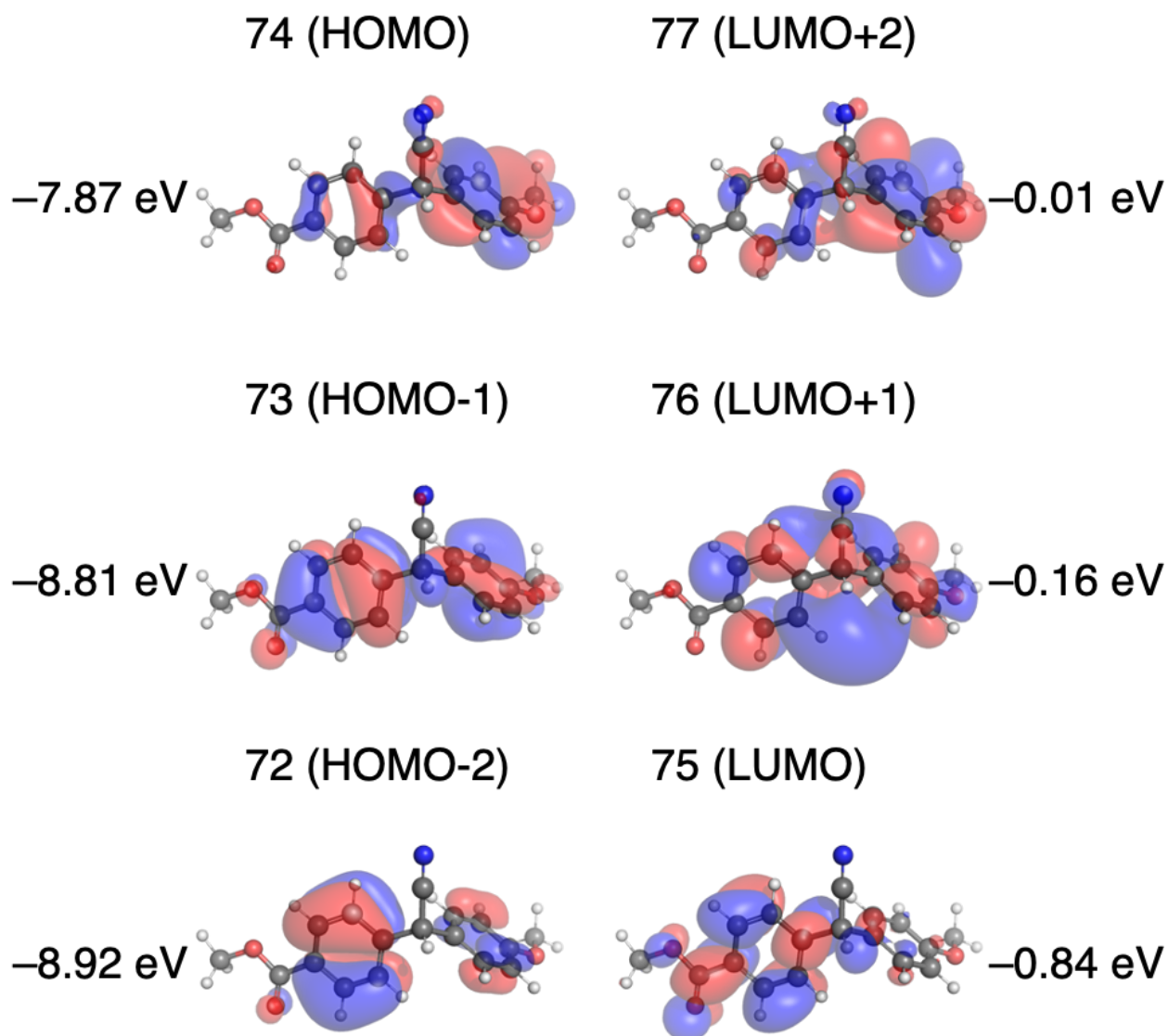


Figure S51. Molecular orbitals for DAAN-COOMe/OMe.

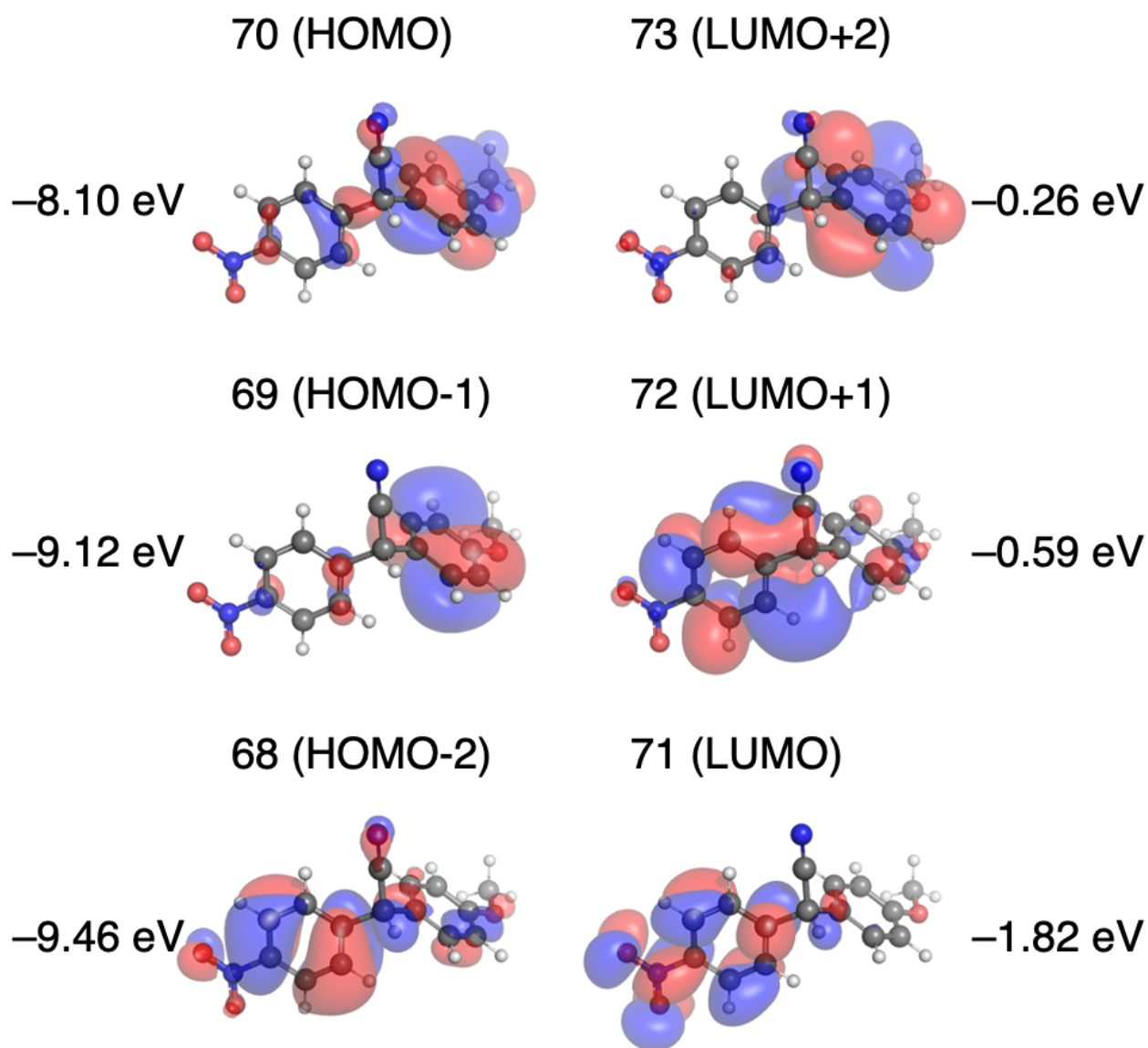


Figure S52. Molecular orbitals for DAAN-NO₂/OMe.

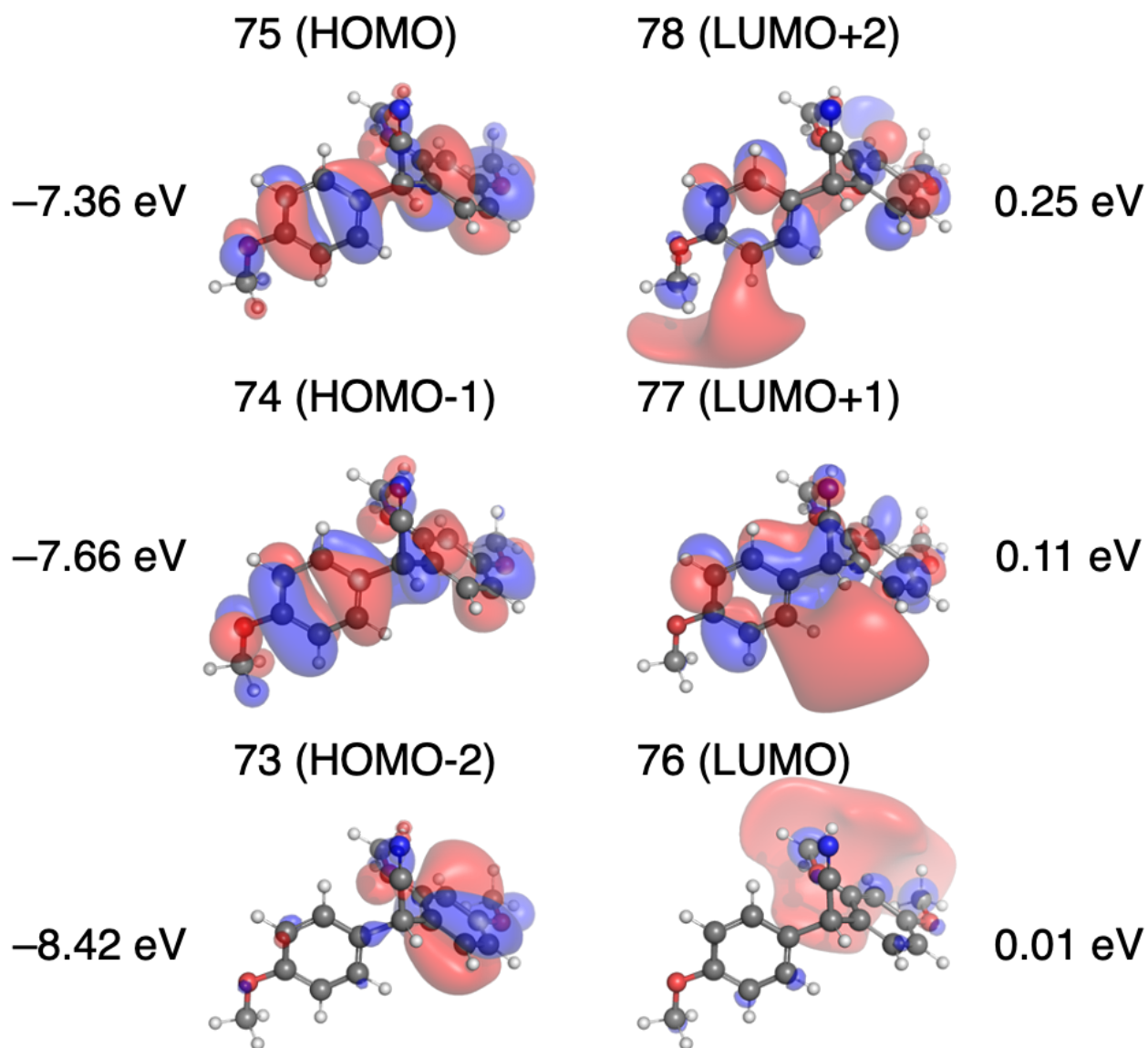


Figure S53. Molecular orbitals for DAAN-OMe/diOMe.

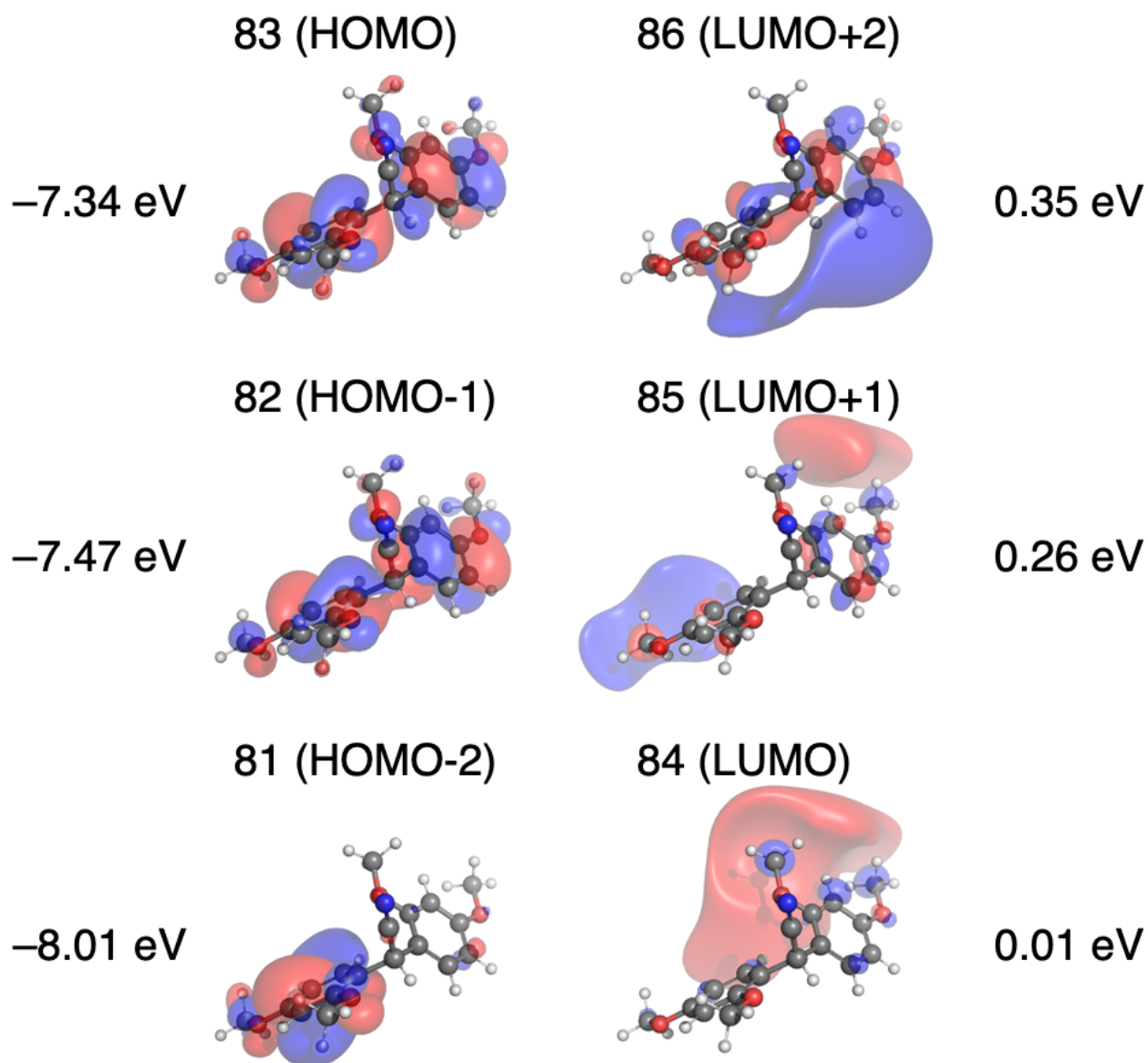


Figure S54. Molecular orbitals for DAAN-diOMe/diOMe.

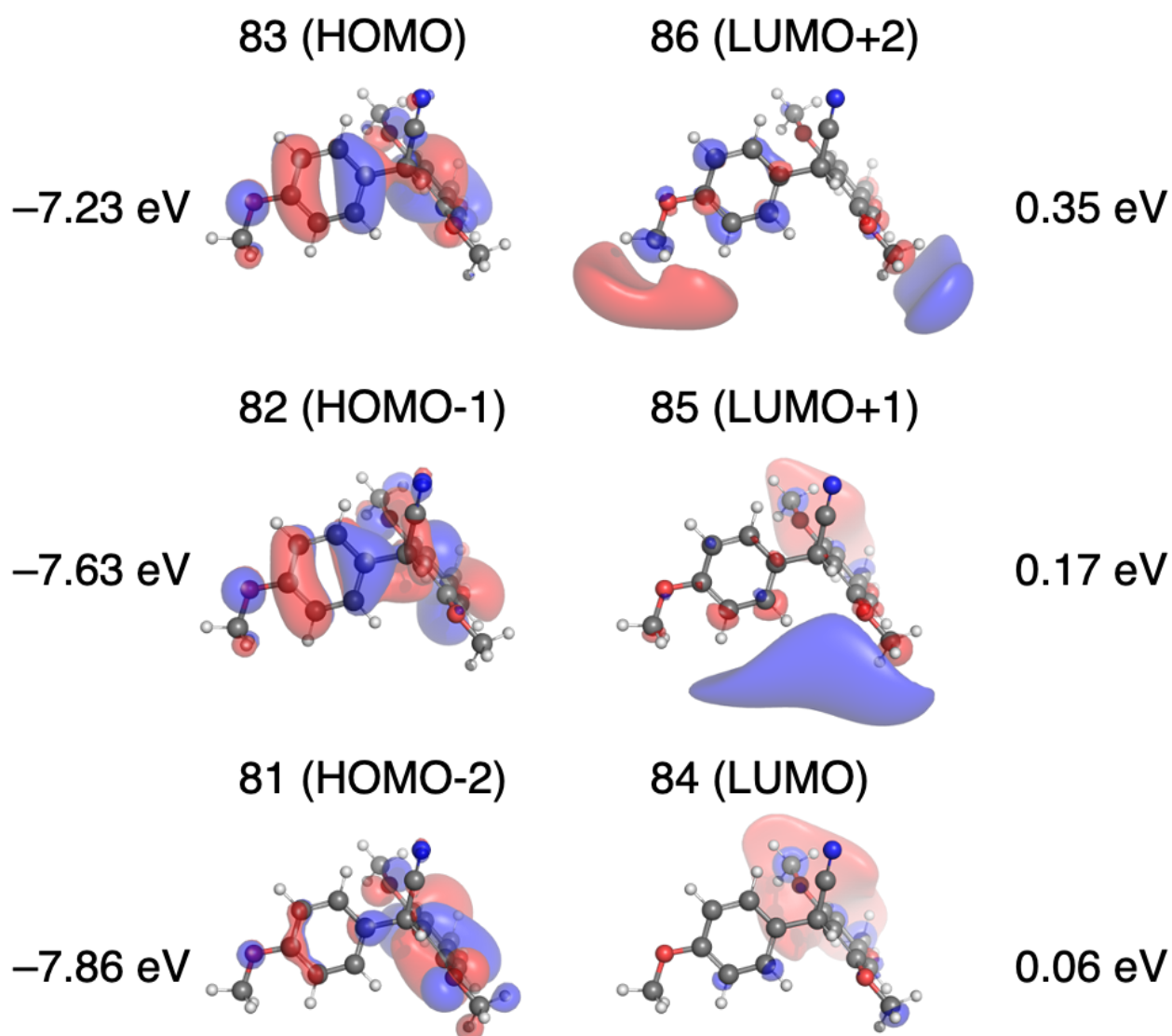


Figure S55. Molecular orbitals for DAAN-OMe/triOMe.

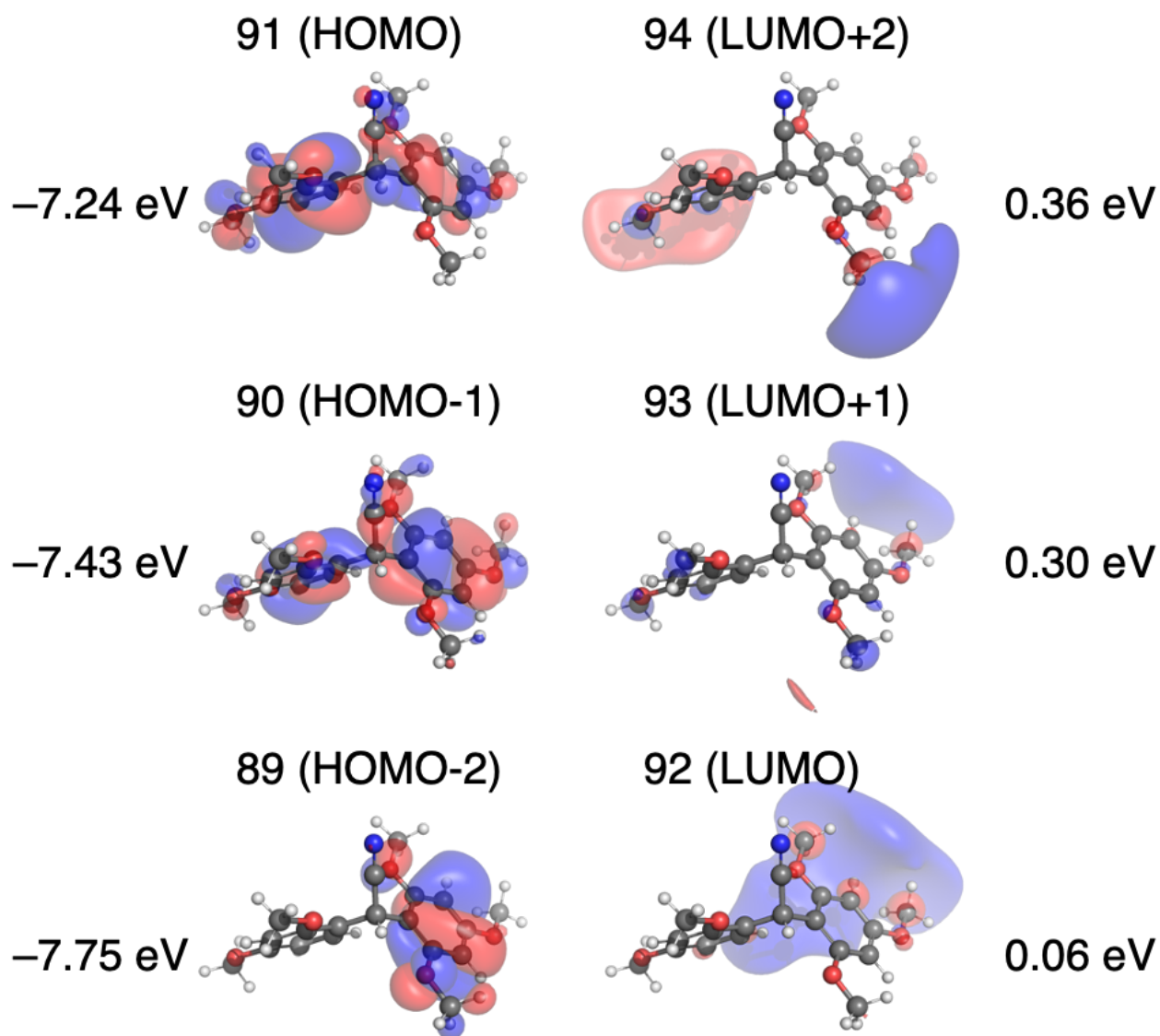


Figure S56. Molecular orbitals for DAAN-diOMe/triOMe.

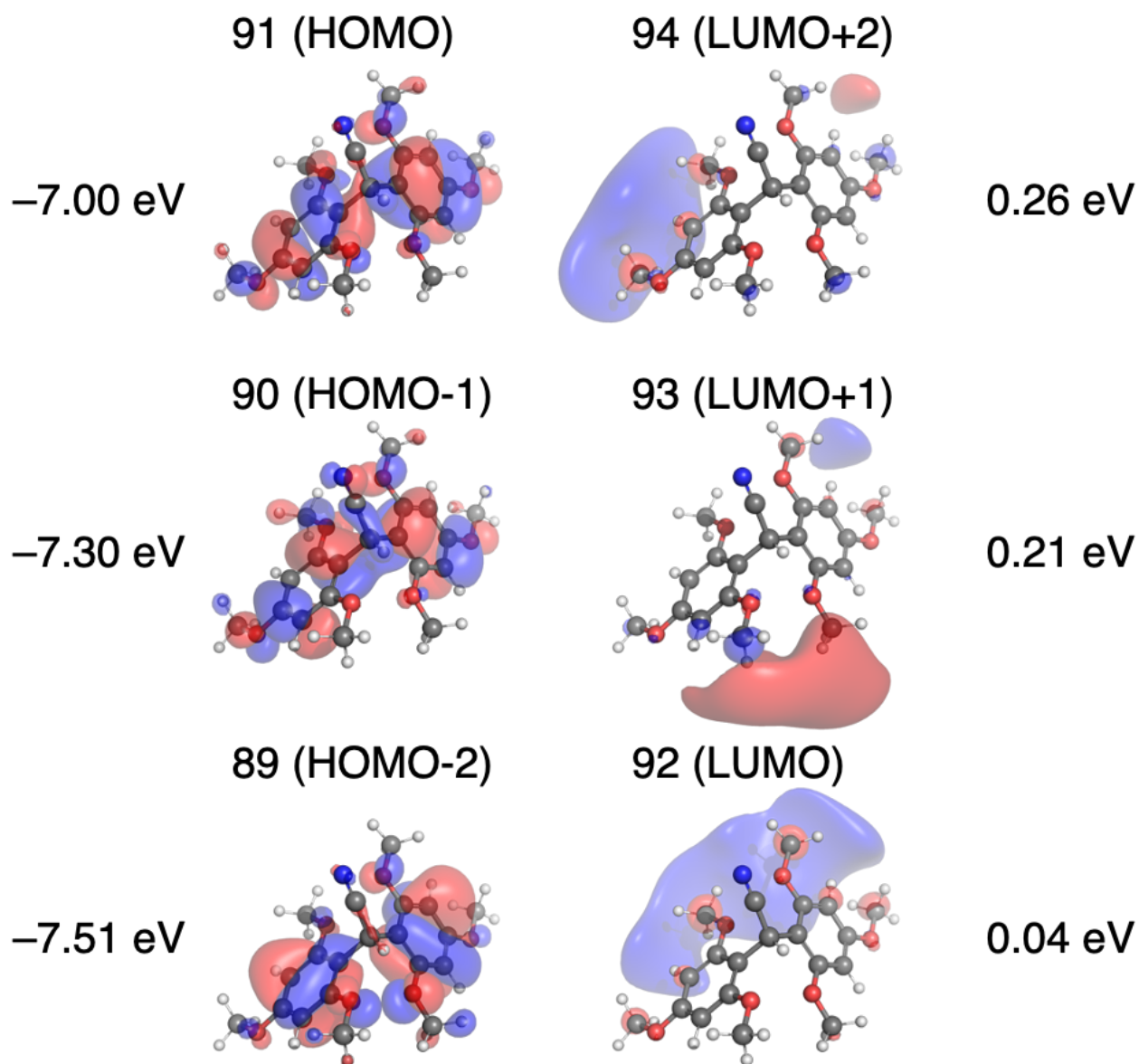


Figure S57. Molecular orbitals for DAAN-triOMe/triOMe.

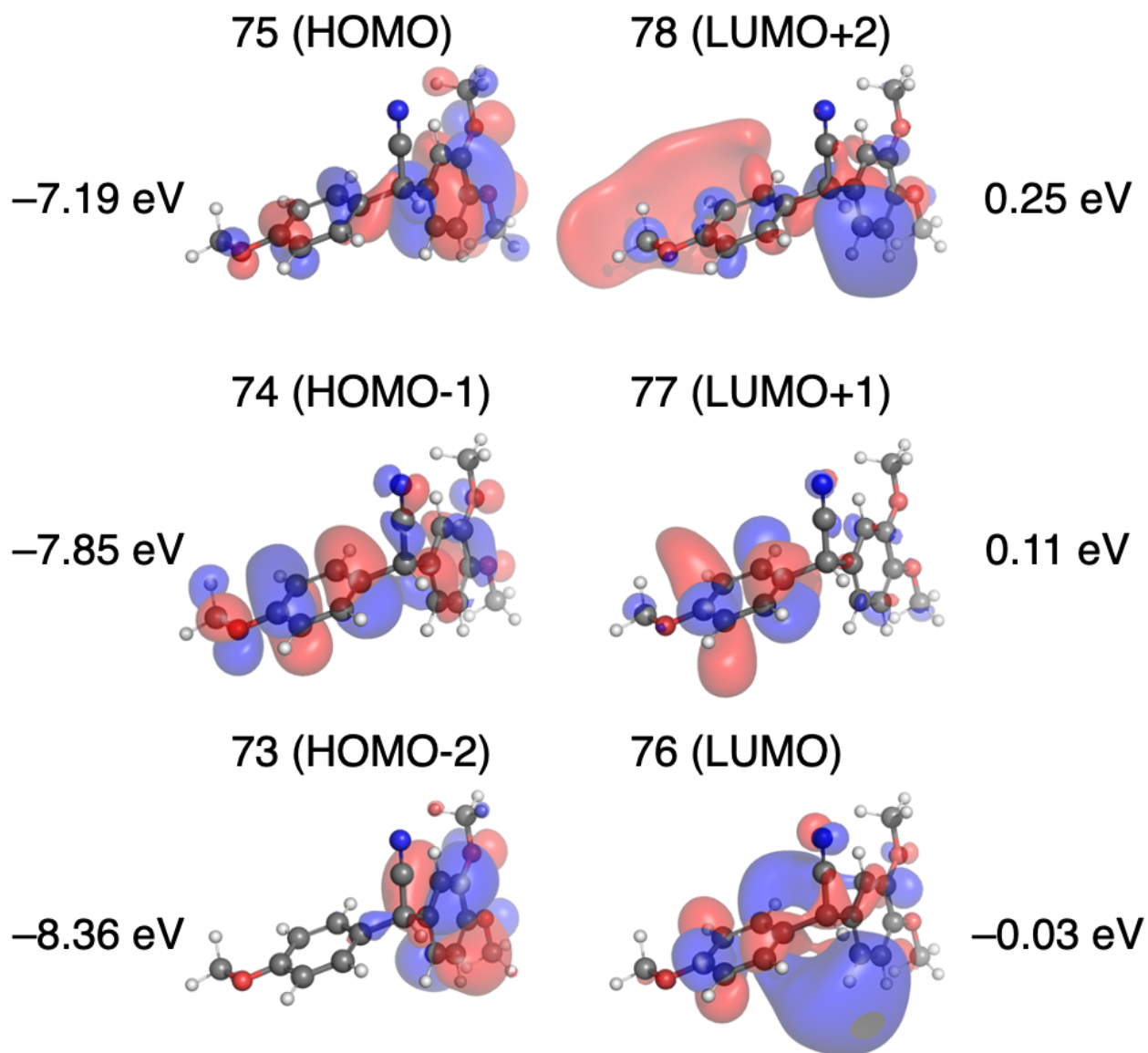


Figure S58. Molecular orbitals for DAAN-OMe/diOMe-m.

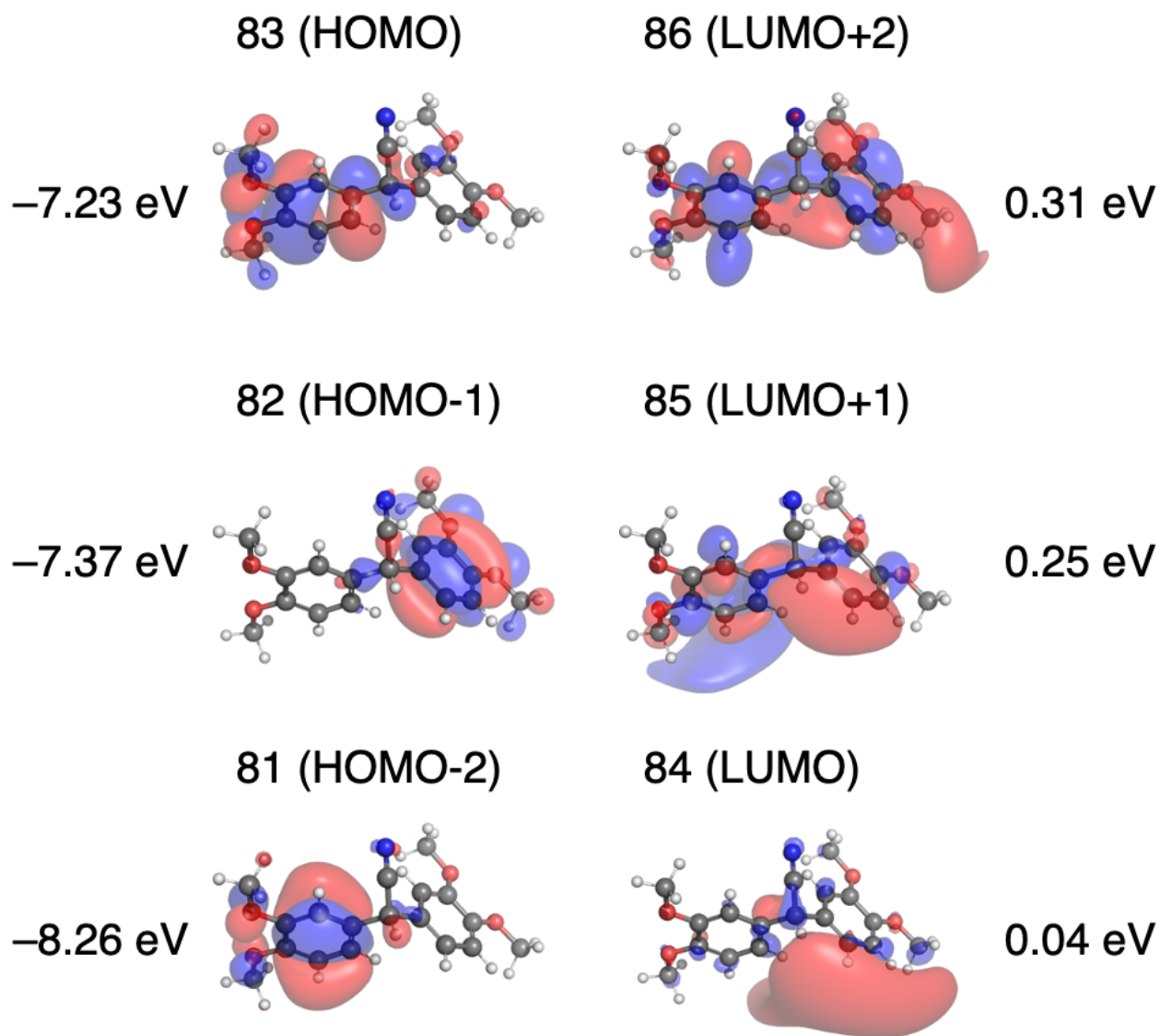


Figure S59. Molecular orbitals for DAAN-diOMe-m/diOMe-m.

ESR spectra of DAAN radicals

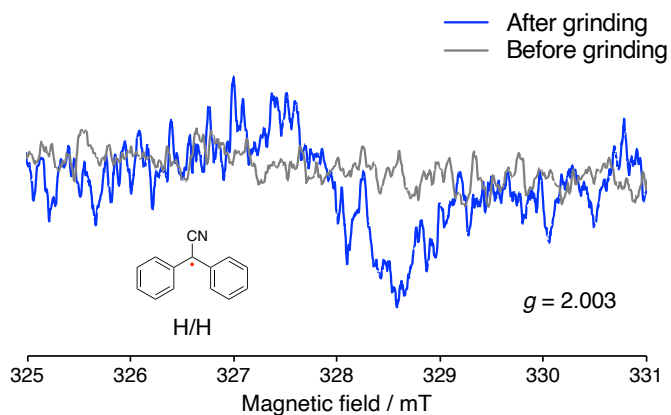


Figure S60. ESR spectra of a mixture of polystyrene and **DAAN-H/H** before and after ball milling.

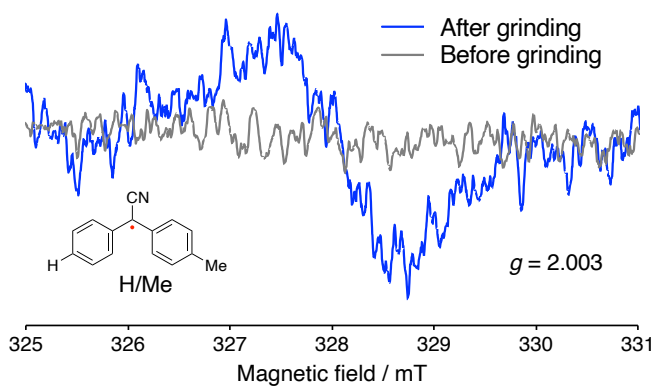


Figure S61. ESR spectra of a mixture of polystyrene and **DAAN-H/Me** before and after ball milling.

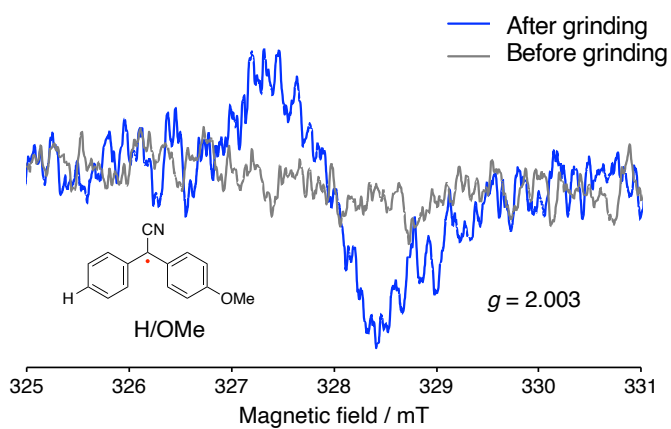


Figure S62. ESR spectra of a mixture of polystyrene and **DAAN-H/OMe** before and after ball milling.

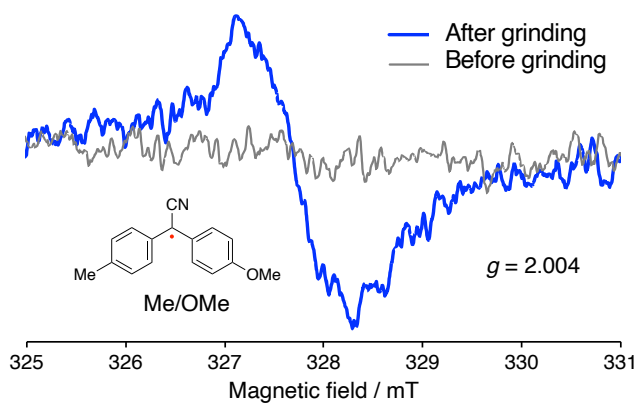


Figure S63. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-Me/OMe before and after ball milling.

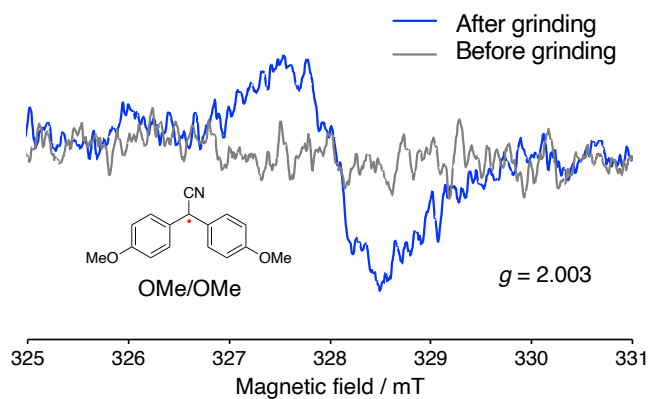


Figure S64. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/OMe before and after ball milling.

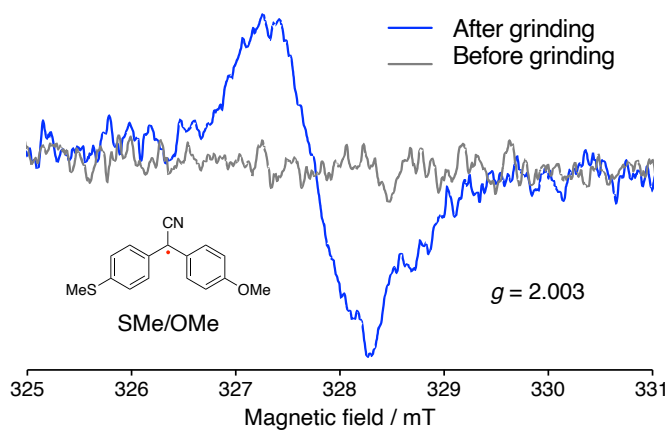


Figure S65. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-SMe/OMe before and after ball milling.

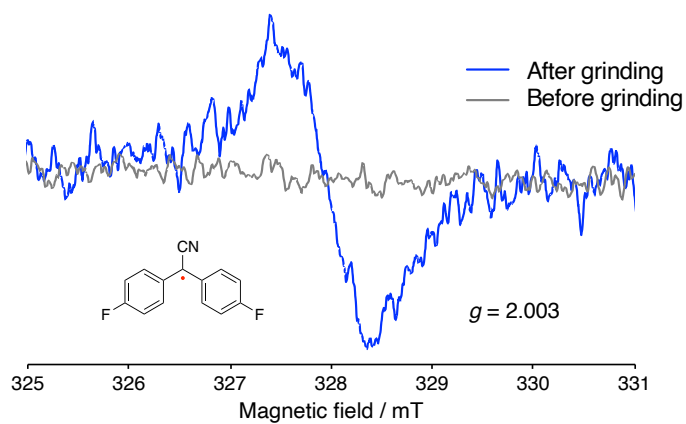


Figure S66. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-F/F before and after ball milling.

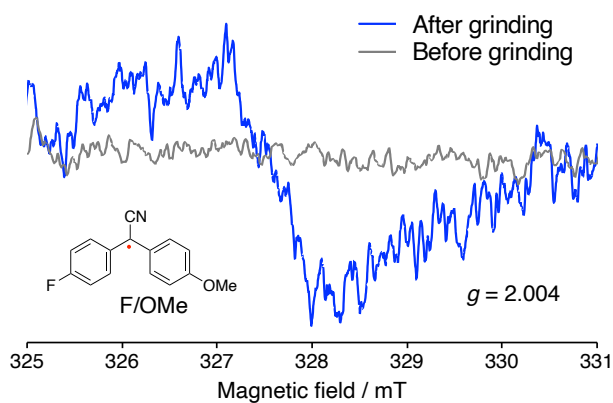


Figure S67. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-F/OMe before and after ball milling.

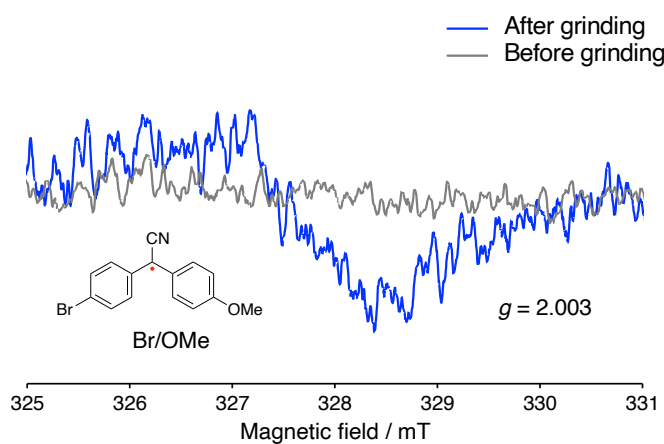


Figure S68. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-Br/OMe before and after ball milling.

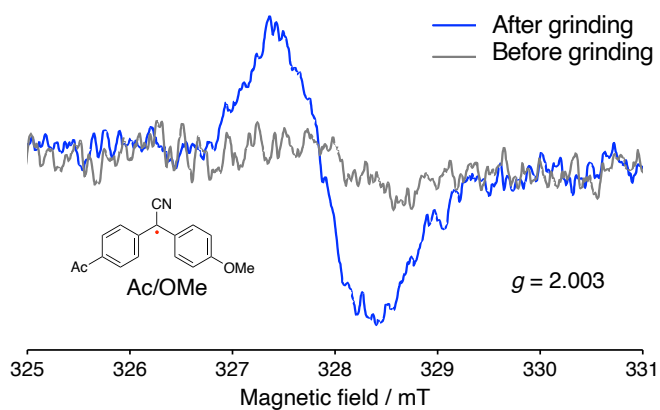


Figure S69. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-Ac/OMe before and after ball milling.

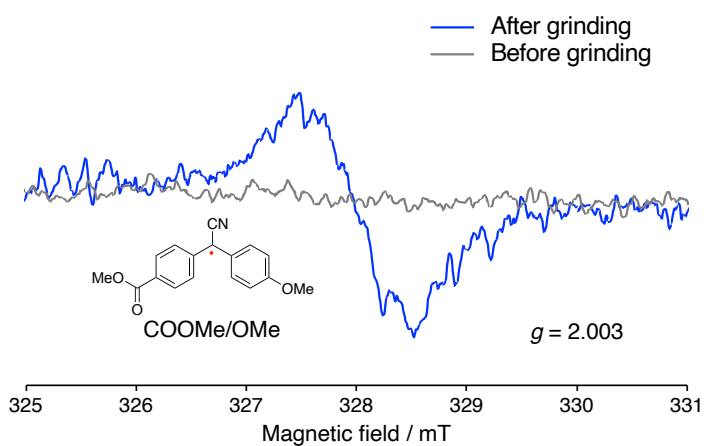


Figure S70. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-COOMe/OMe before and after ball milling.

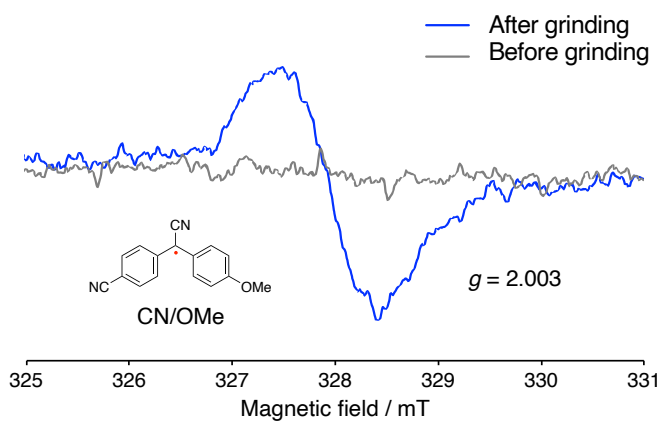


Figure S71. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-CN/OMe before and after ball milling.

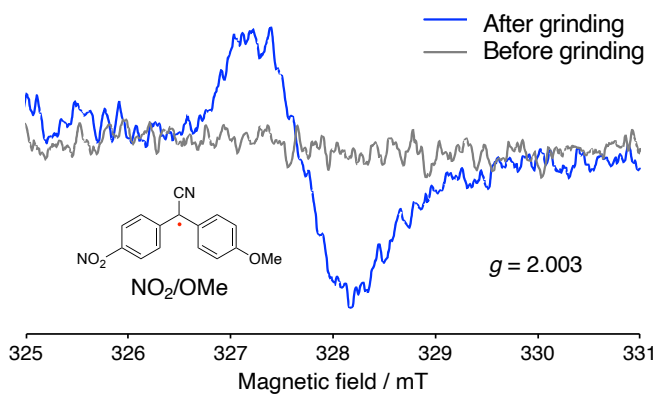


Figure S72. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-NO₂/OMe before and after ball milling.

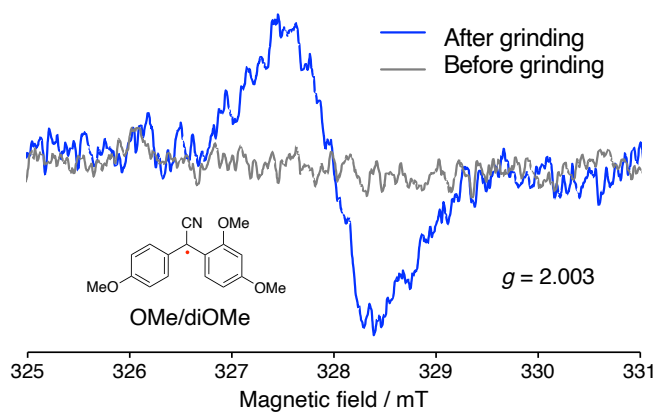


Figure S73. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/diOMe before and after ball milling.

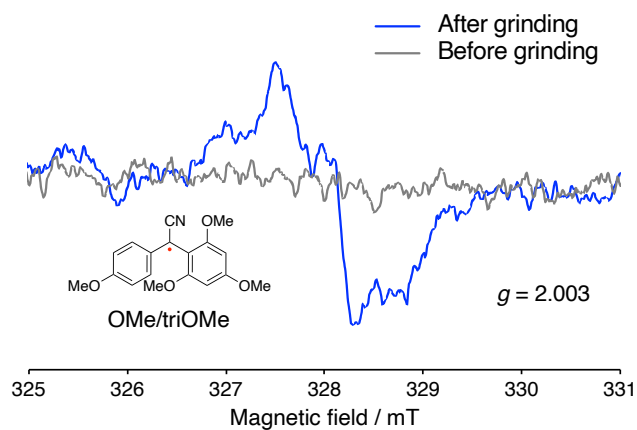


Figure S74. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/triOMe before and after ball milling.

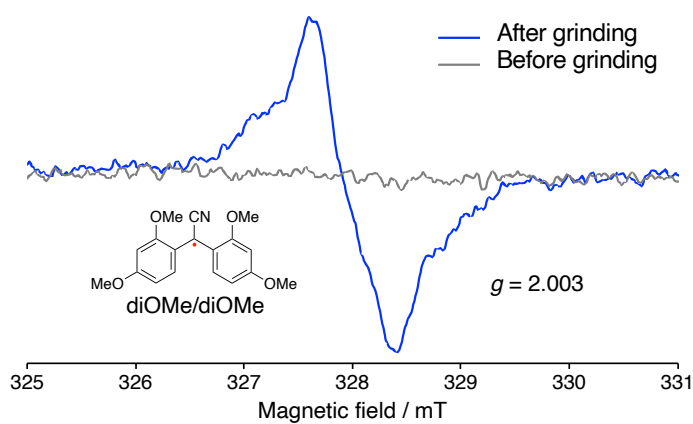


Figure S75. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-diOMe/diOMe before and after ball milling.

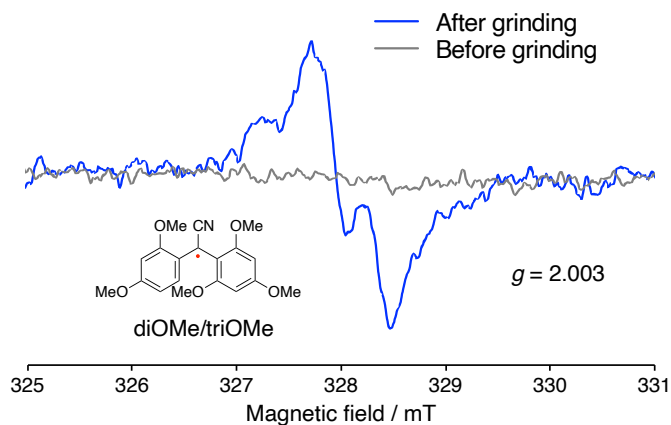


Figure S76. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-diOMe/triOMe before and after ball milling.

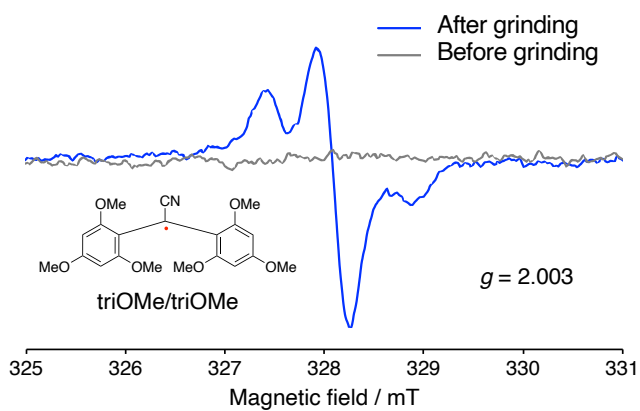


Figure S77. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-triOMe/triOMe before and after ball milling.

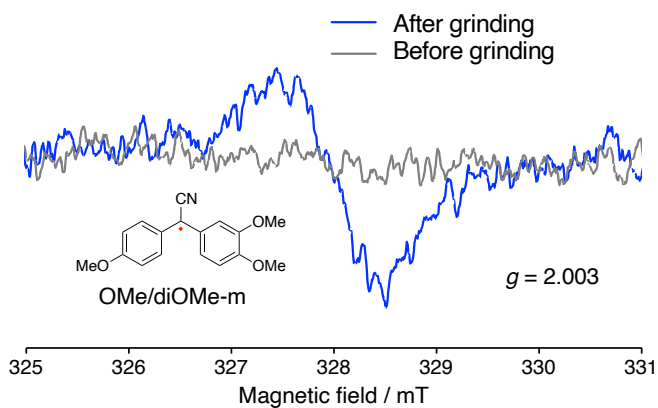


Figure S78. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/diOMe-m before and after ball milling.

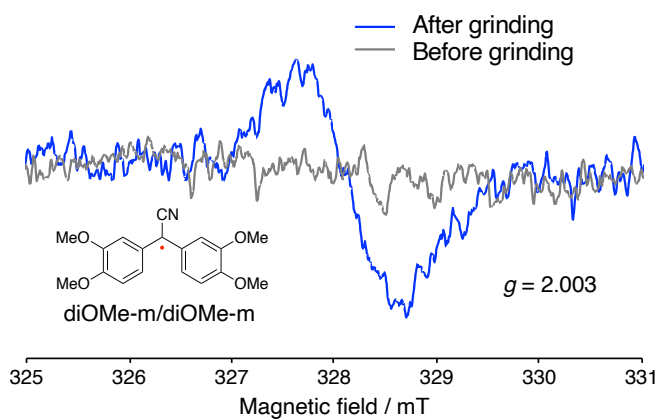


Figure S79. ESR spectra of a mixture of polystyrene and DAAN-diOMe-m/diOMe-m before and after ball milling.

7. Fluorescence spectra of DAAN radicals

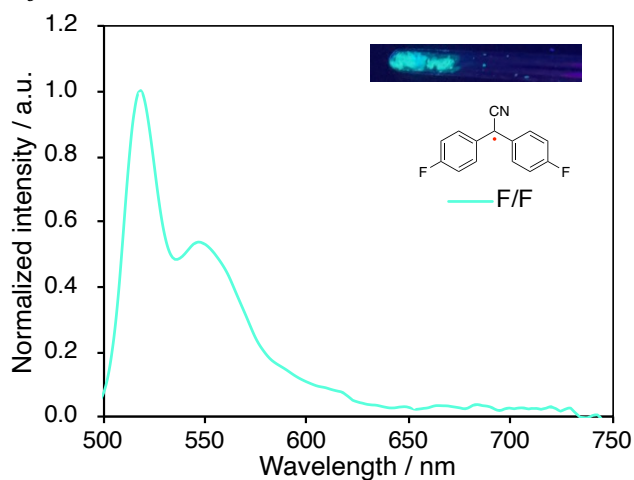


Figure S80. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-F/F after ball milling.

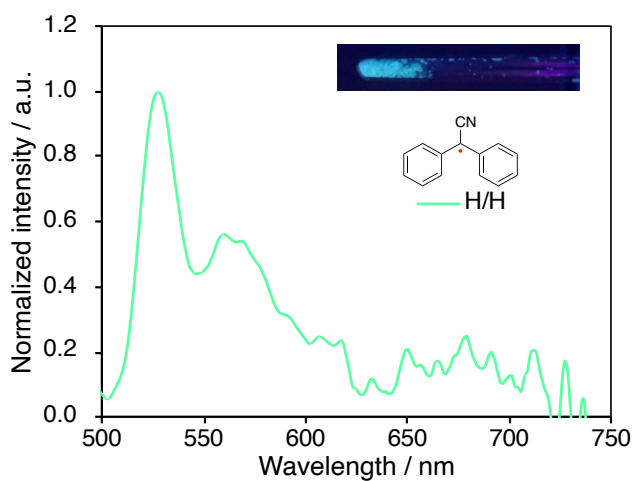


Figure S81. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-H/H after ball milling.

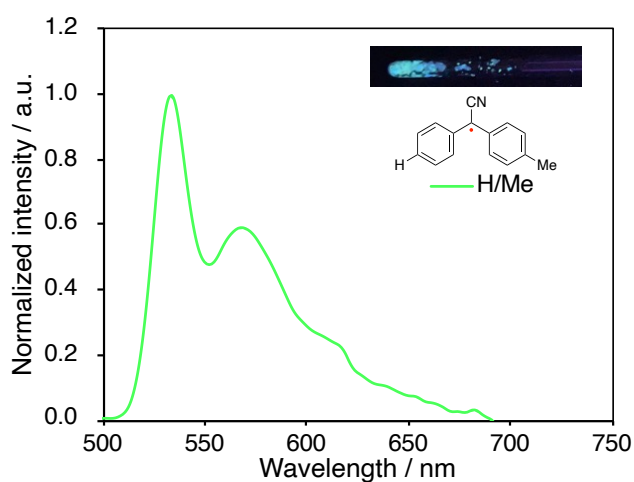


Figure S82. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-H/Me after ball milling.

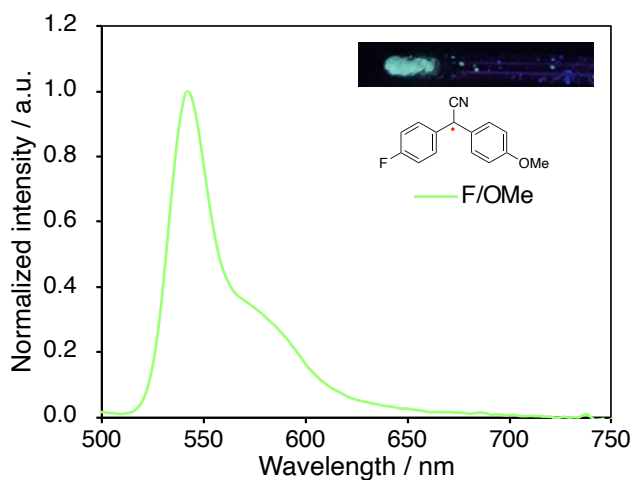


Figure S83. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-F/OMe after ball milling.

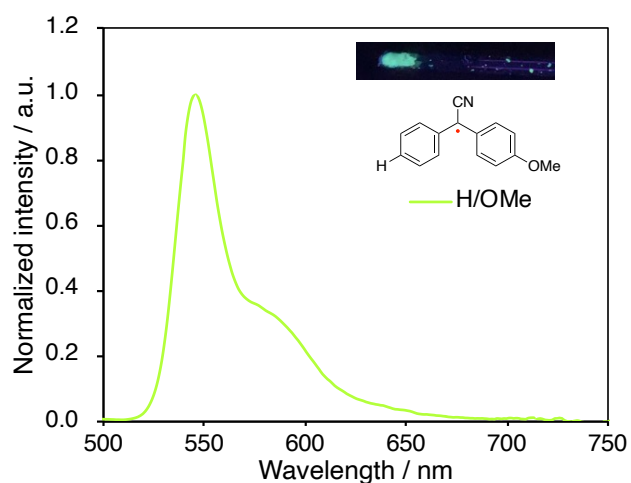


Figure S84. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-H/OMe after ball milling.

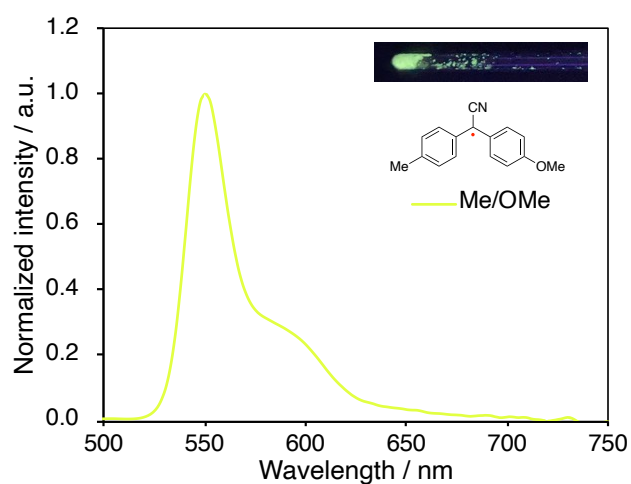


Figure S85. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-Me/OMe after ball milling.

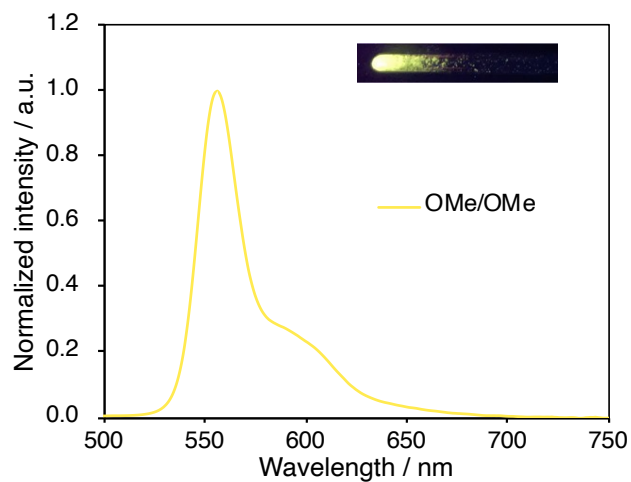


Figure S86. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/OMe after ball milling.

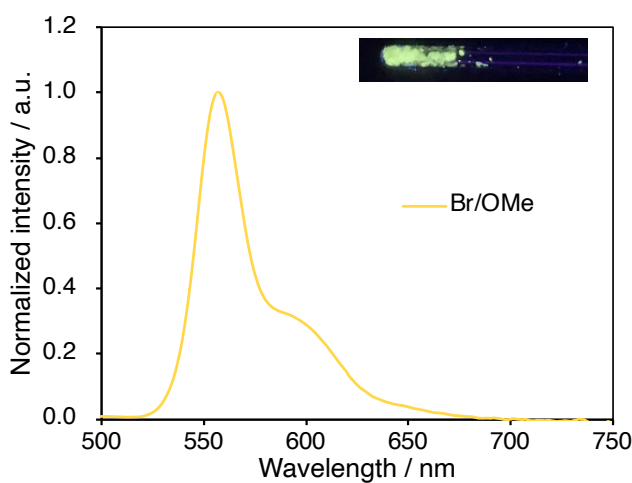


Figure S87. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-Br/OMe after ball milling.

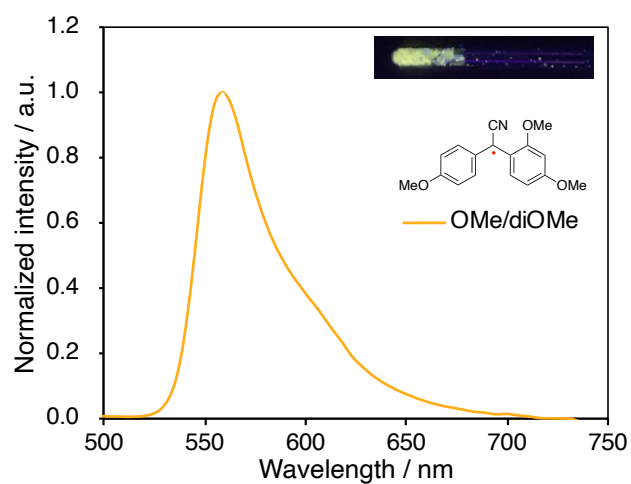


Figure S88. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/diOMe after ball milling.

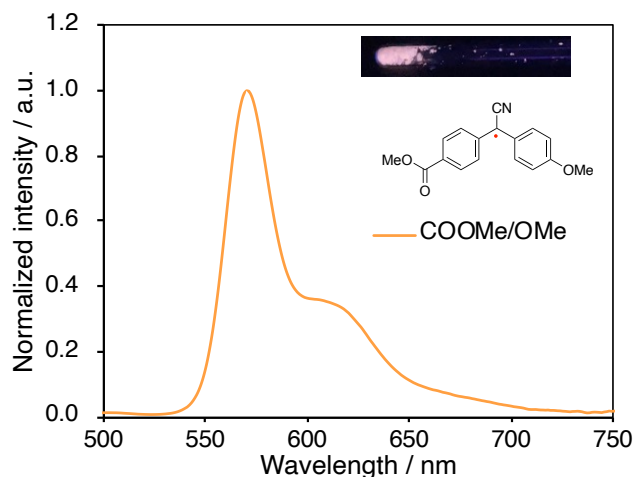


Figure S89. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and **DAAN-COOMe/OMe** after ball milling.

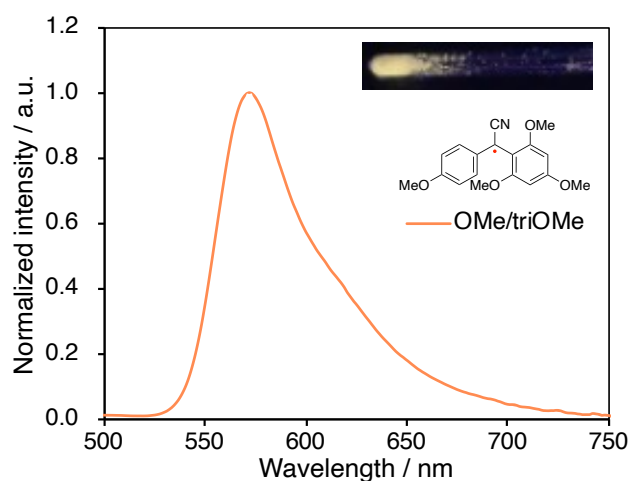


Figure S90. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and **DAAN-OMe/triOMe** after ball milling.

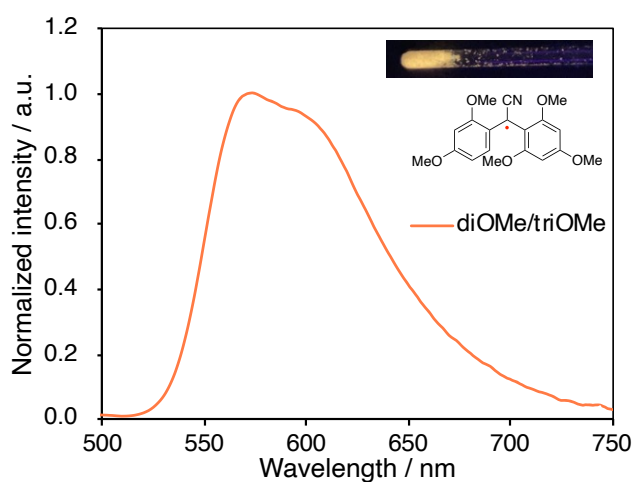


Figure S91. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and **DAAN-diOMe/triOMe** after ball milling.

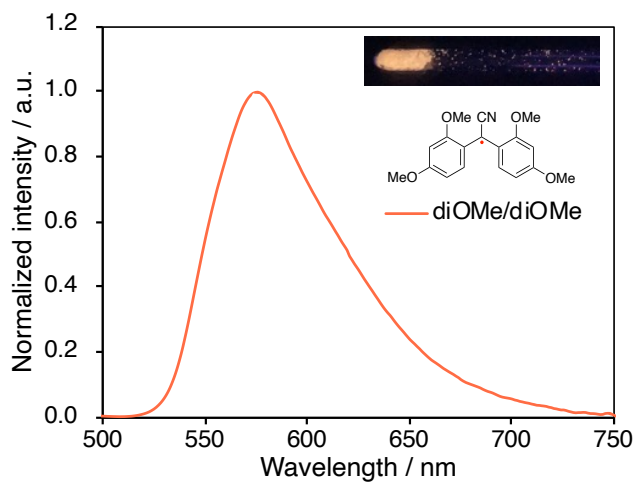


Figure S92. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) of a mixture of polystyrene and **DAAN-diOMe/diOMe** after ball milling.

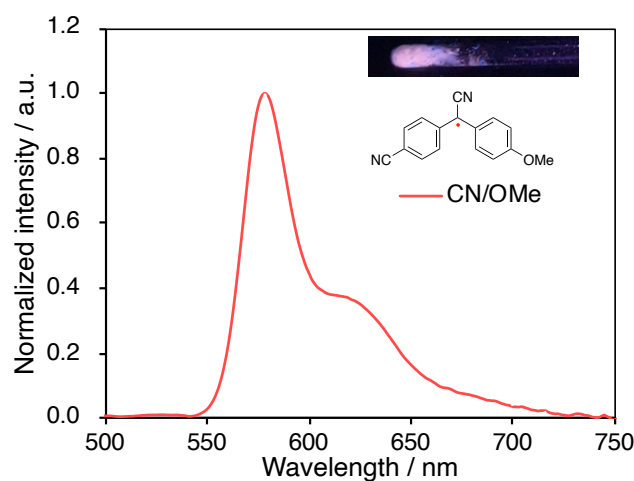


Figure S93. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) of a mixture of polystyrene and **DAAN-CN/OMe** after ball milling.

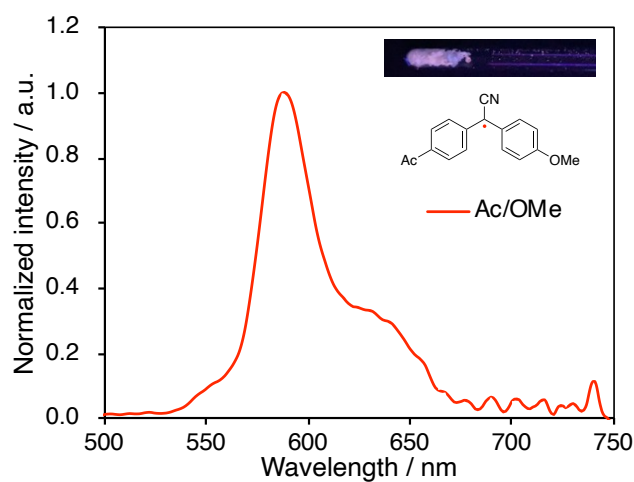


Figure S94. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) of a mixture of polystyrene and **DAAN-Ac/OMe** after ball milling.

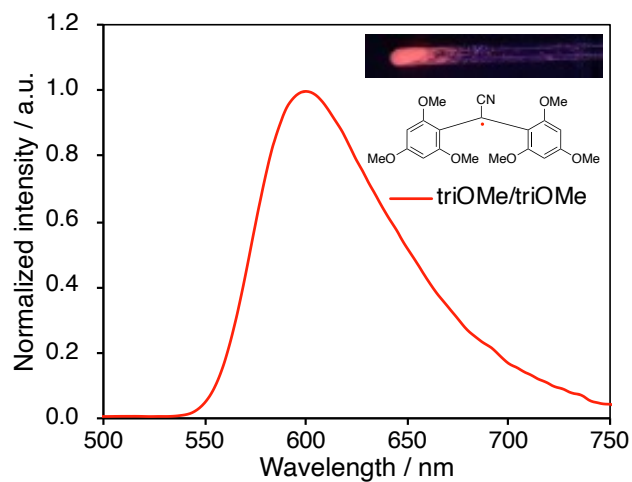


Figure S95. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-triOMe/triOMe after ball milling.

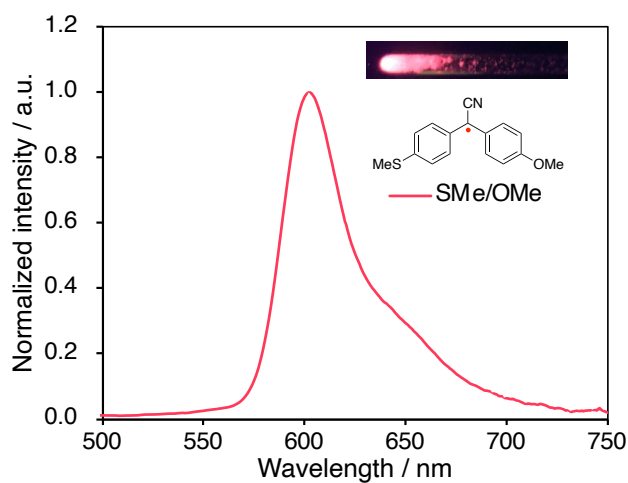


Figure S96. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-SMe/OMe after ball milling.

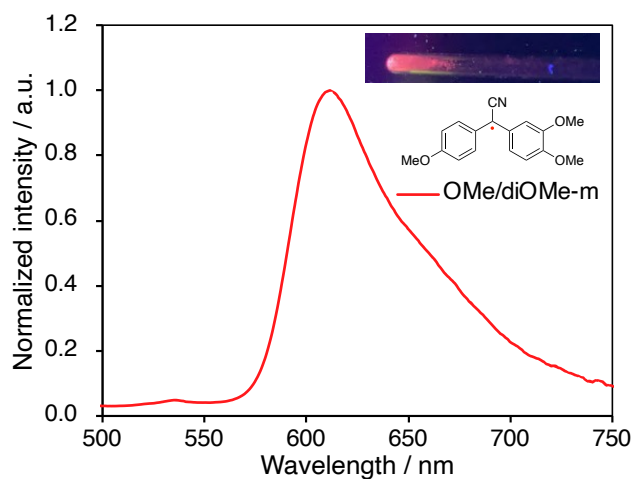


Figure S97. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-OMe/diOMe-m after ball milling.

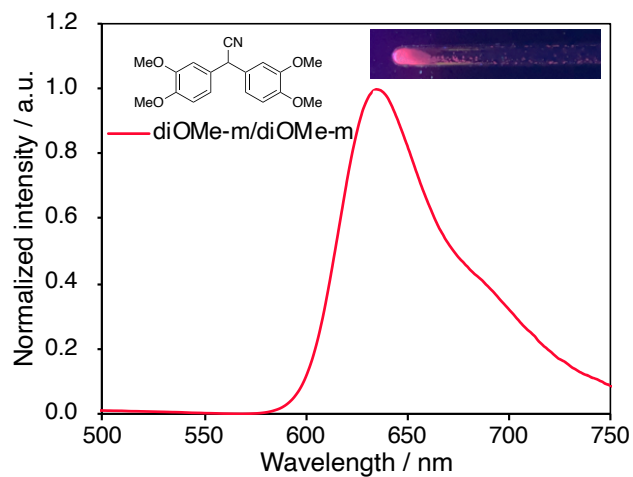


Figure S98. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-diOMe-m/diOMe-m after ball milling.

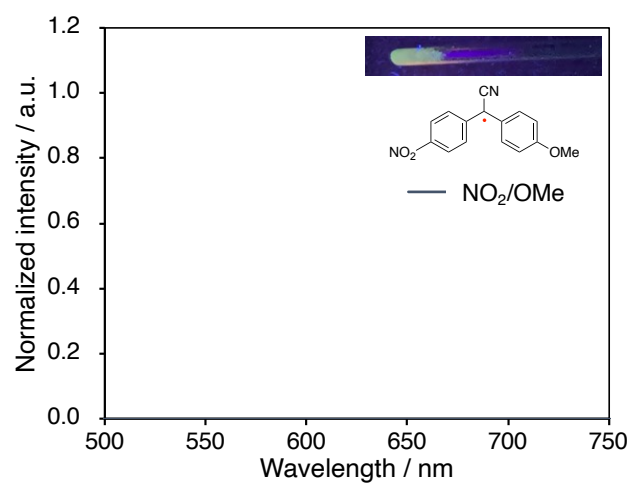


Figure S99. Fluorescence spectrum ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of a mixture of polystyrene and DAAN-NO₂/OMe after ball milling. (No fluorescence was observed.)

Molecular orbital diagrams of DAAN radicals (UM06-2X/6-311+G(d,p))

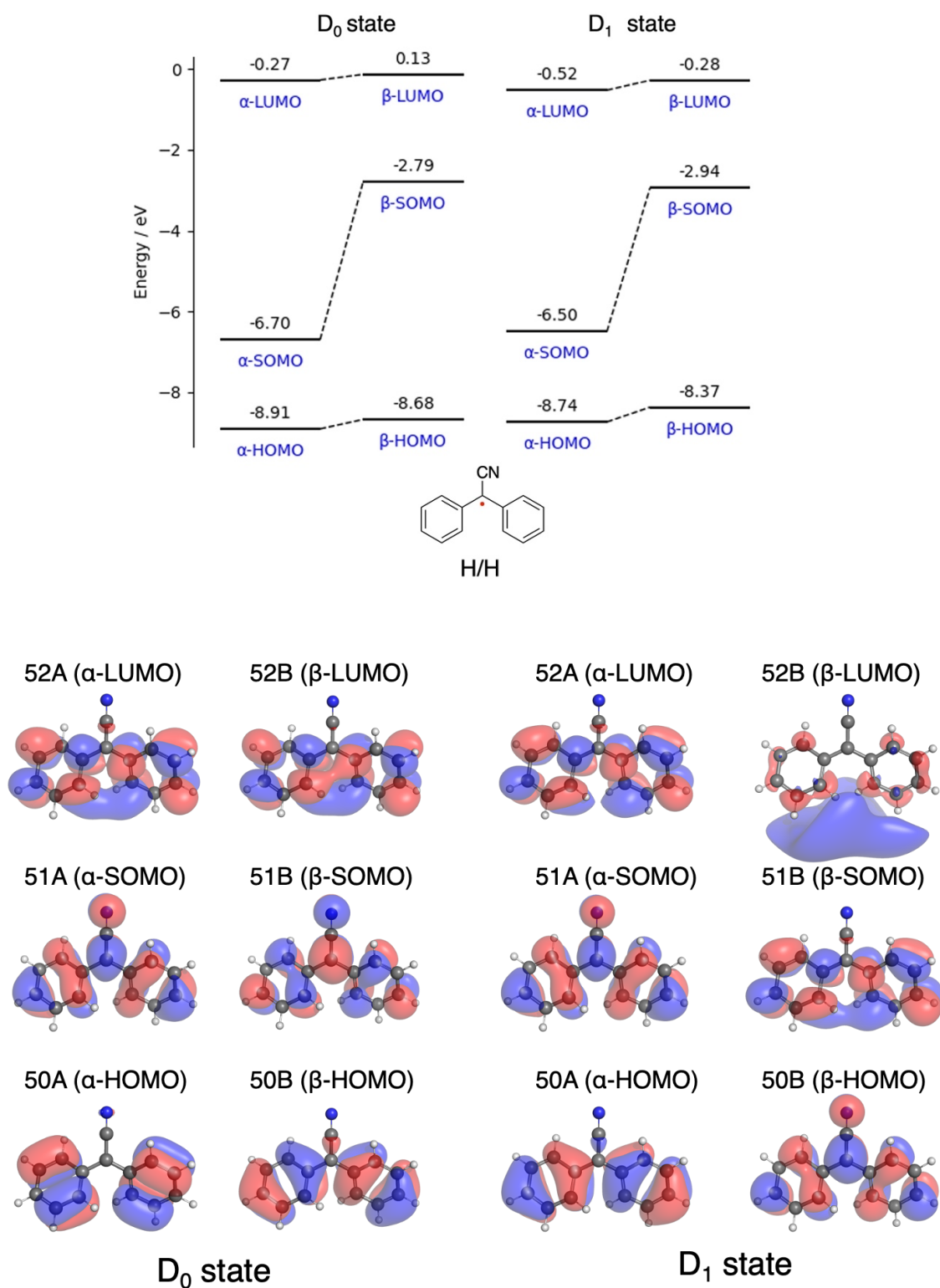


Figure S100. Molecular orbital diagrams for DAAN-H/H.

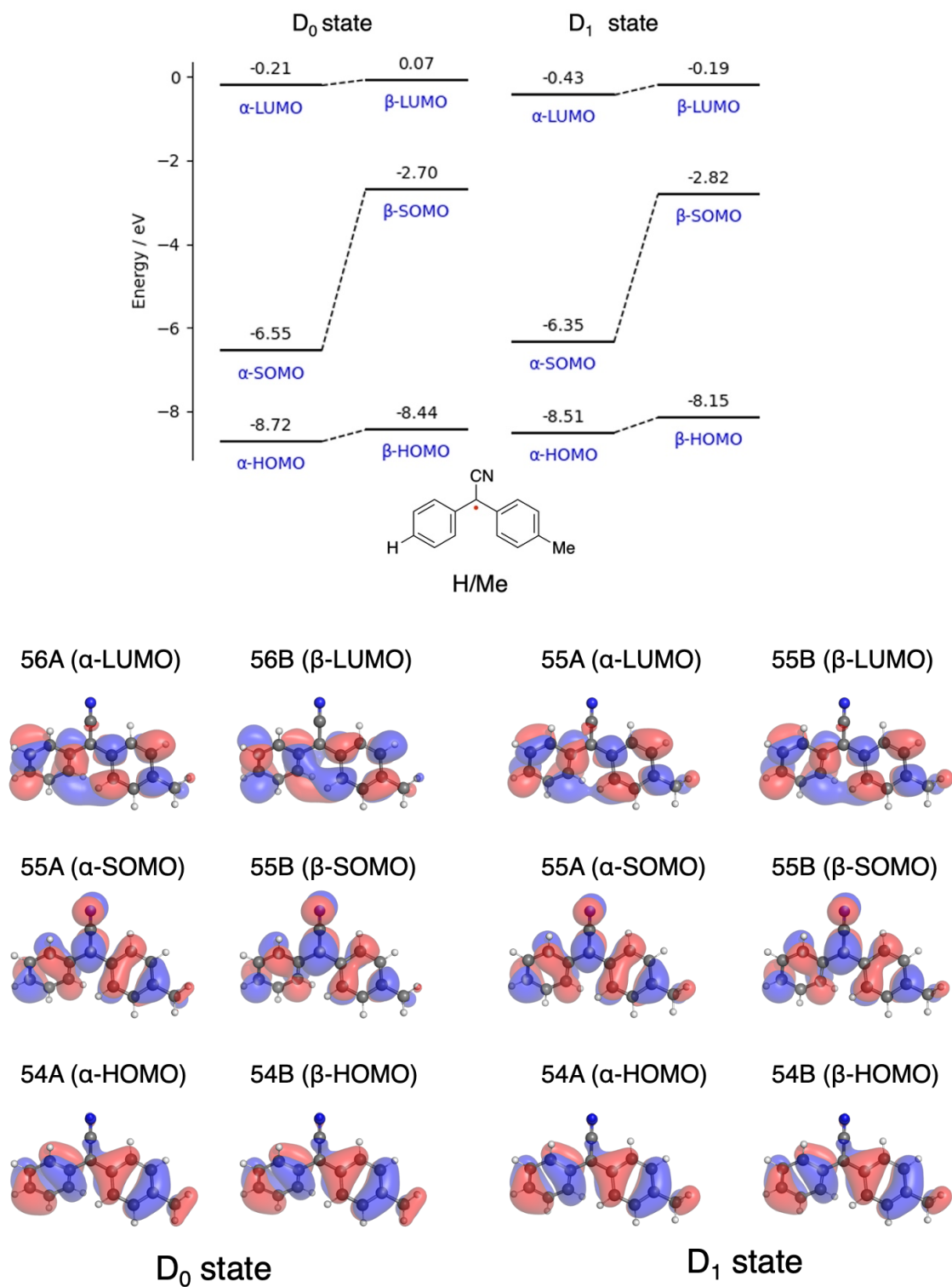


Figure S101. Molecular orbital diagrams for DAAN-H/Me.

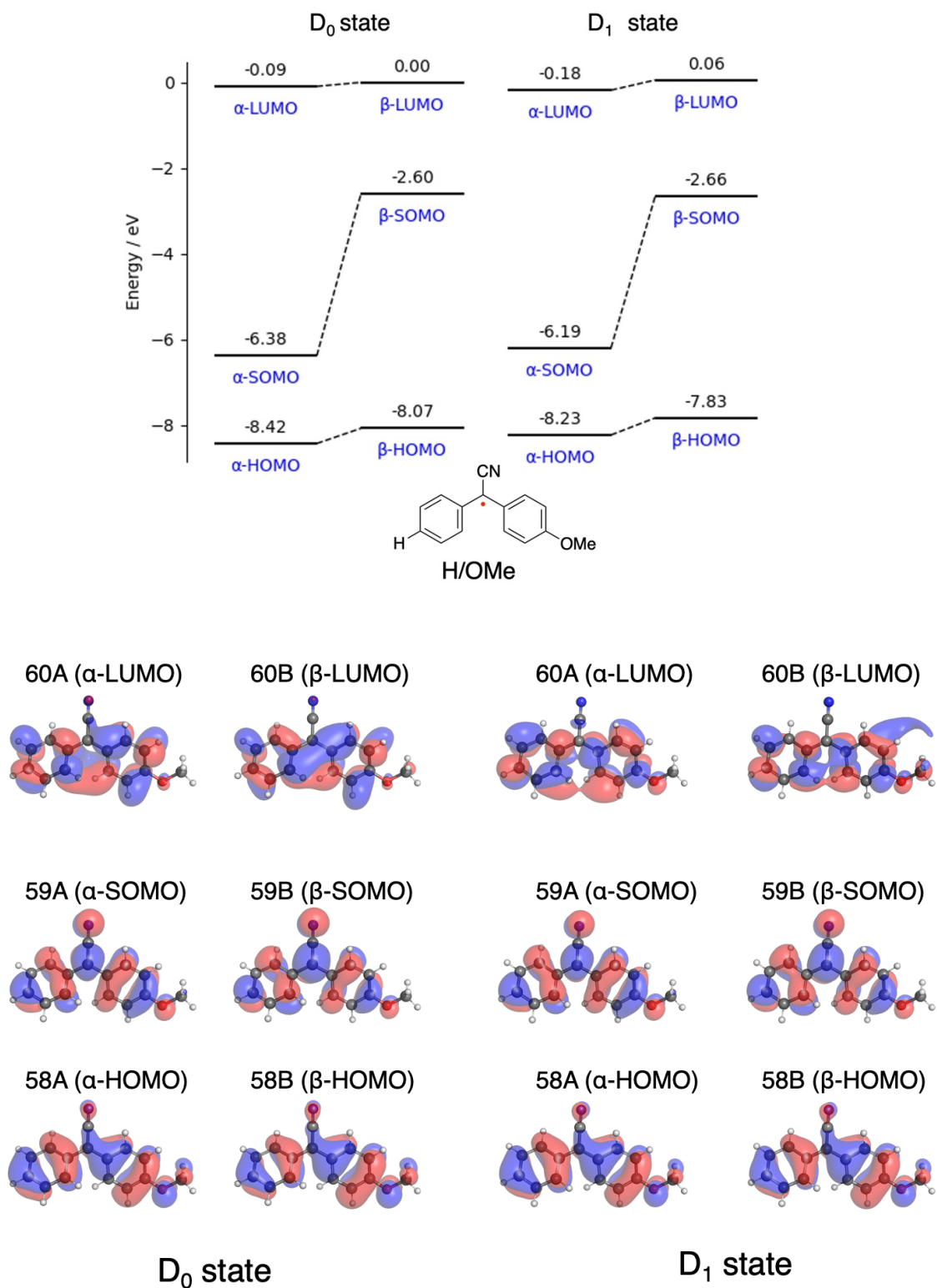


Figure S102. Molecular orbital diagrams for DAAN-H/OMe.

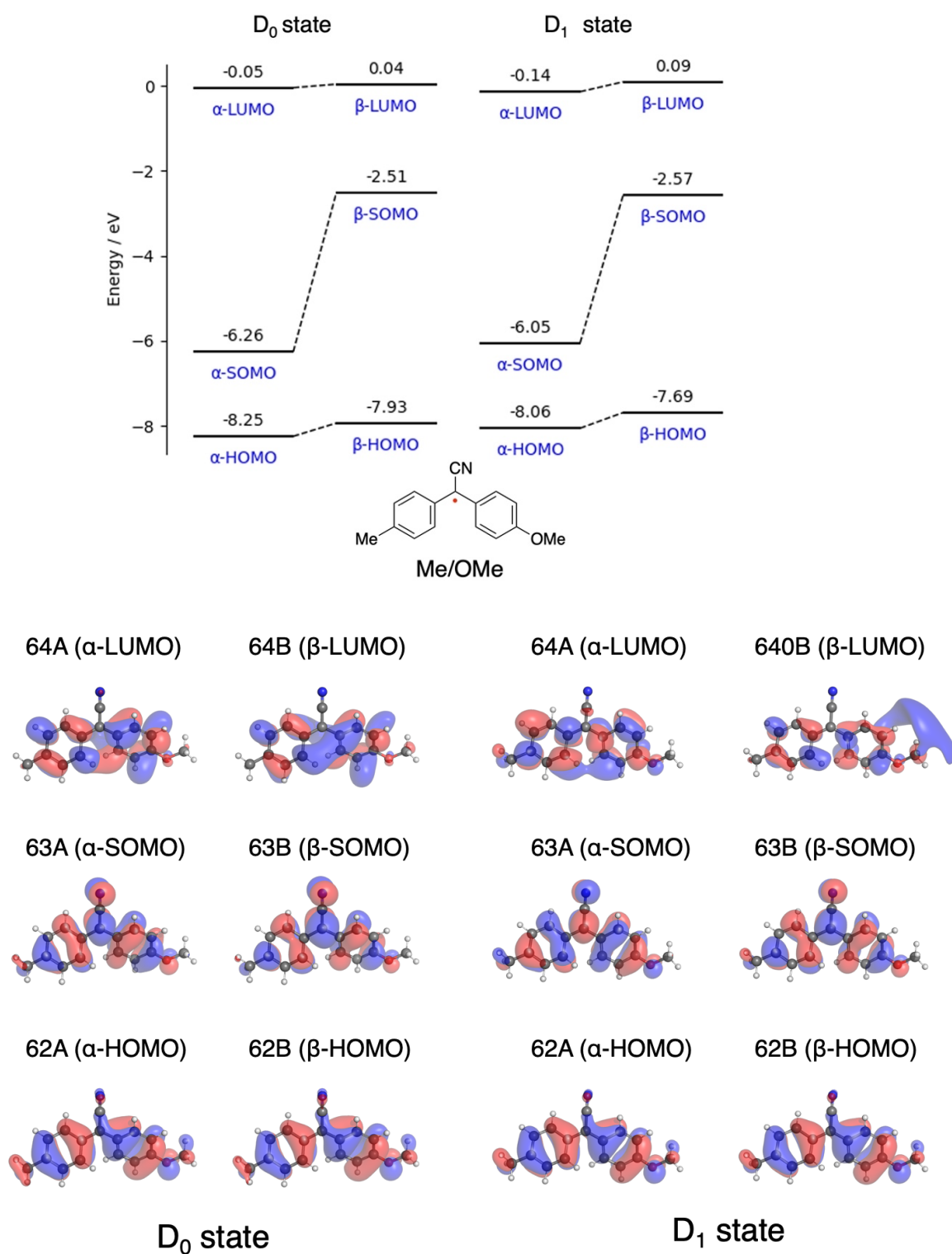


Figure S103. Molecular orbital diagrams for DAAN-Me/OMe.

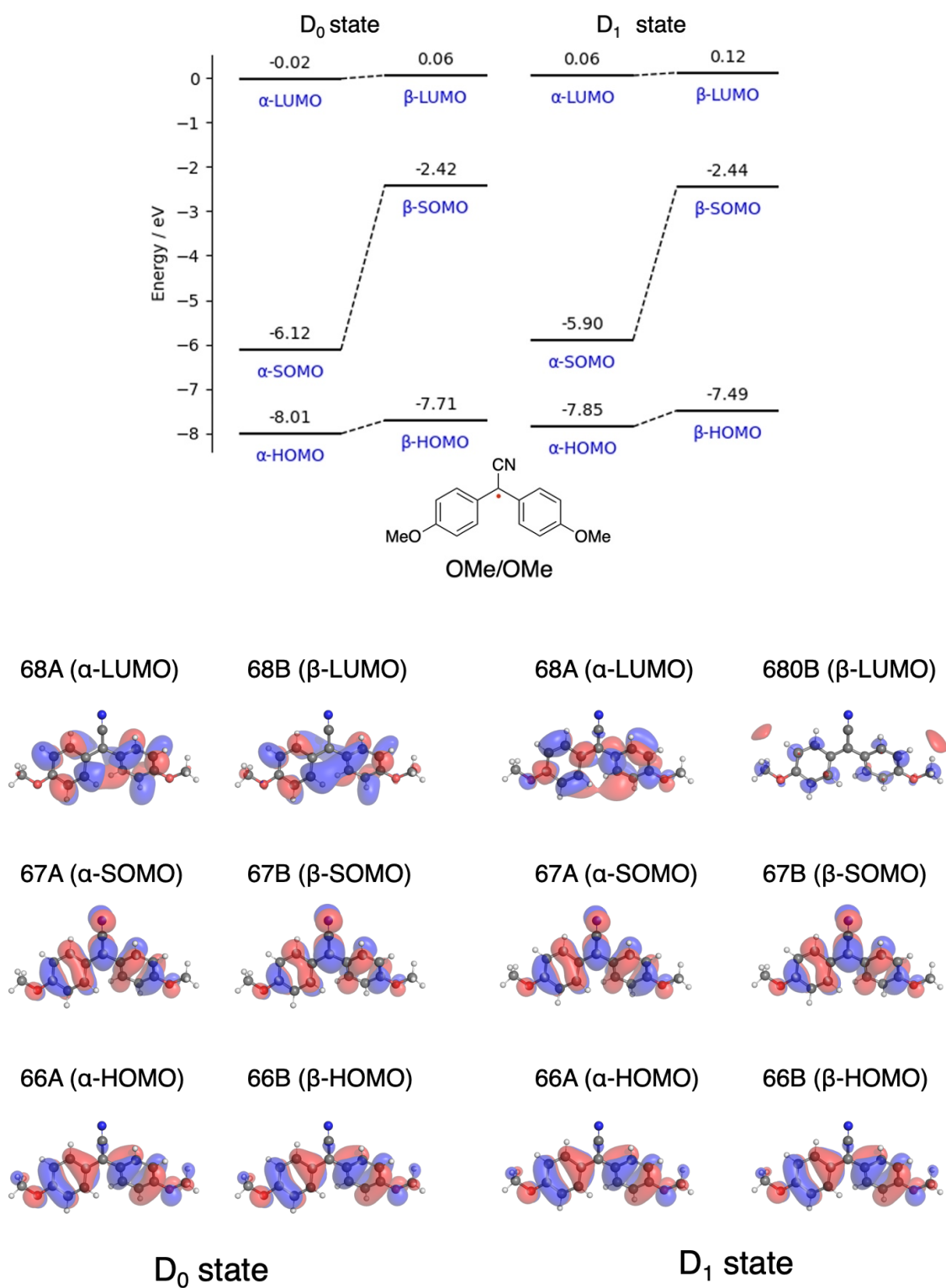


Figure S104. Molecular orbital diagrams for DAAN-OMe/OMe.

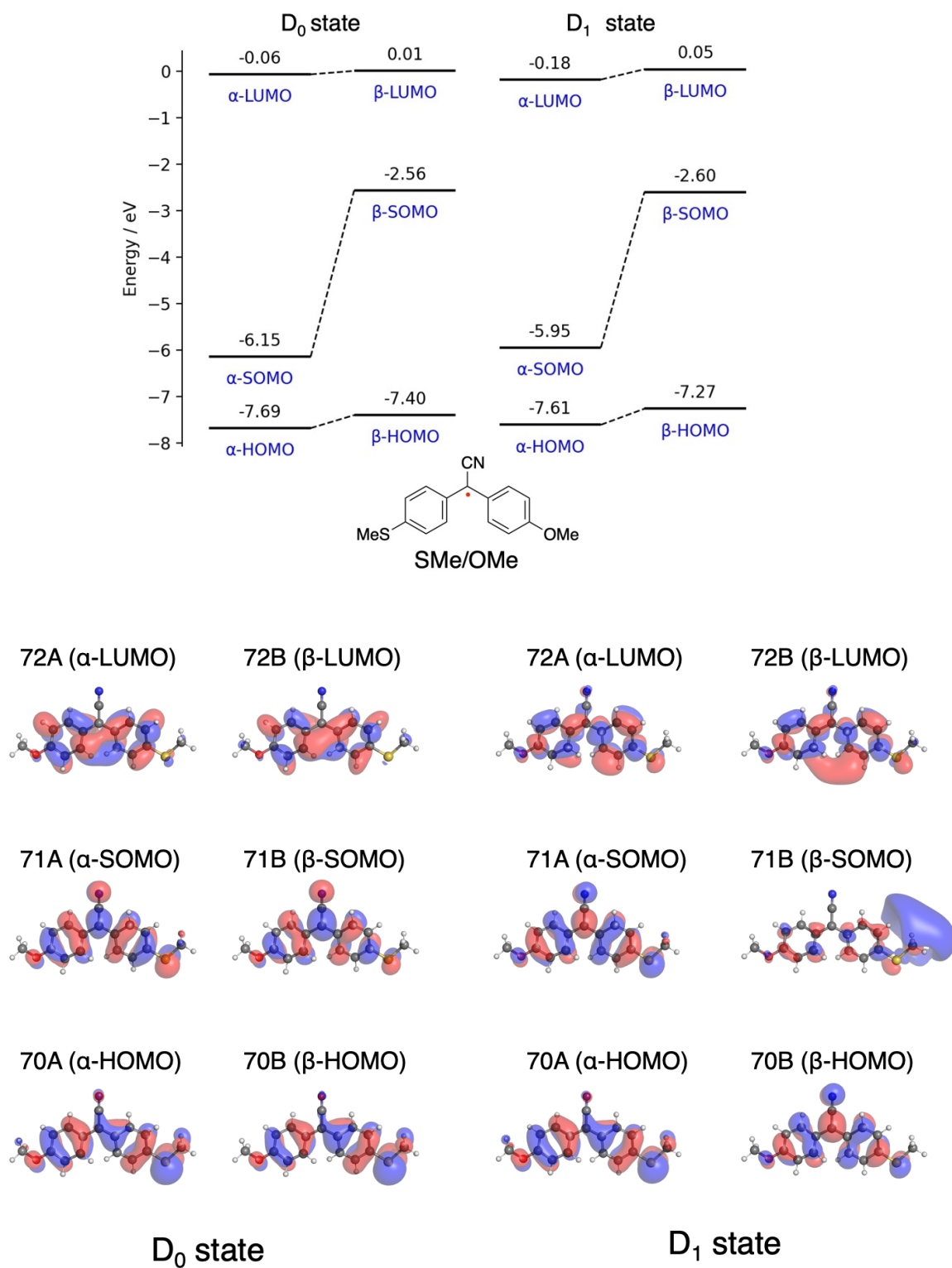


Figure S105. Molecular orbital diagrams for DAAN-SMe/OMe.

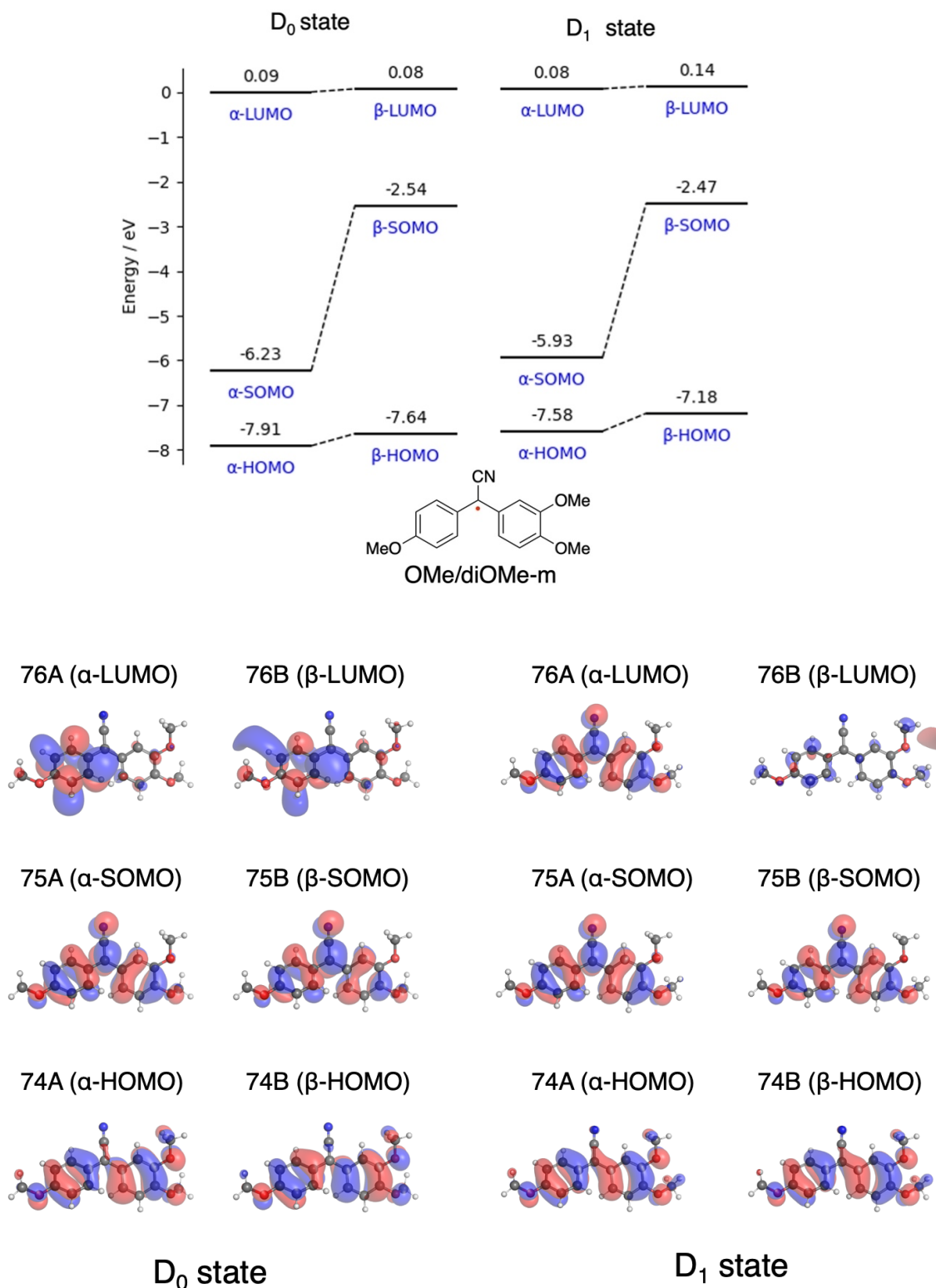


Figure S106. Molecular orbital diagrams for DAAN-OMe/diOMe-m.

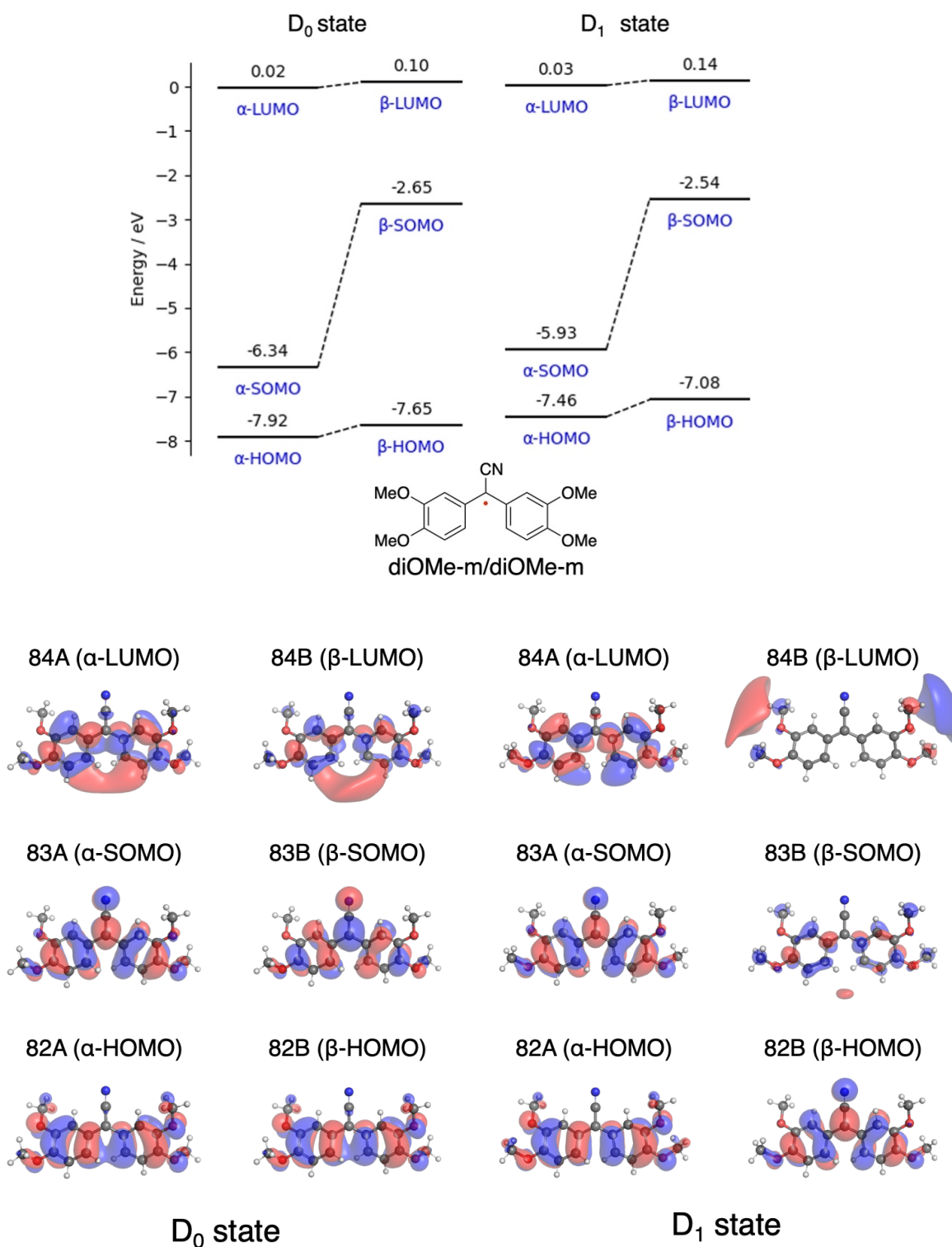


Figure S107. Molecular orbital diagrams for DAAN-diOMe-m/diOMe-m.

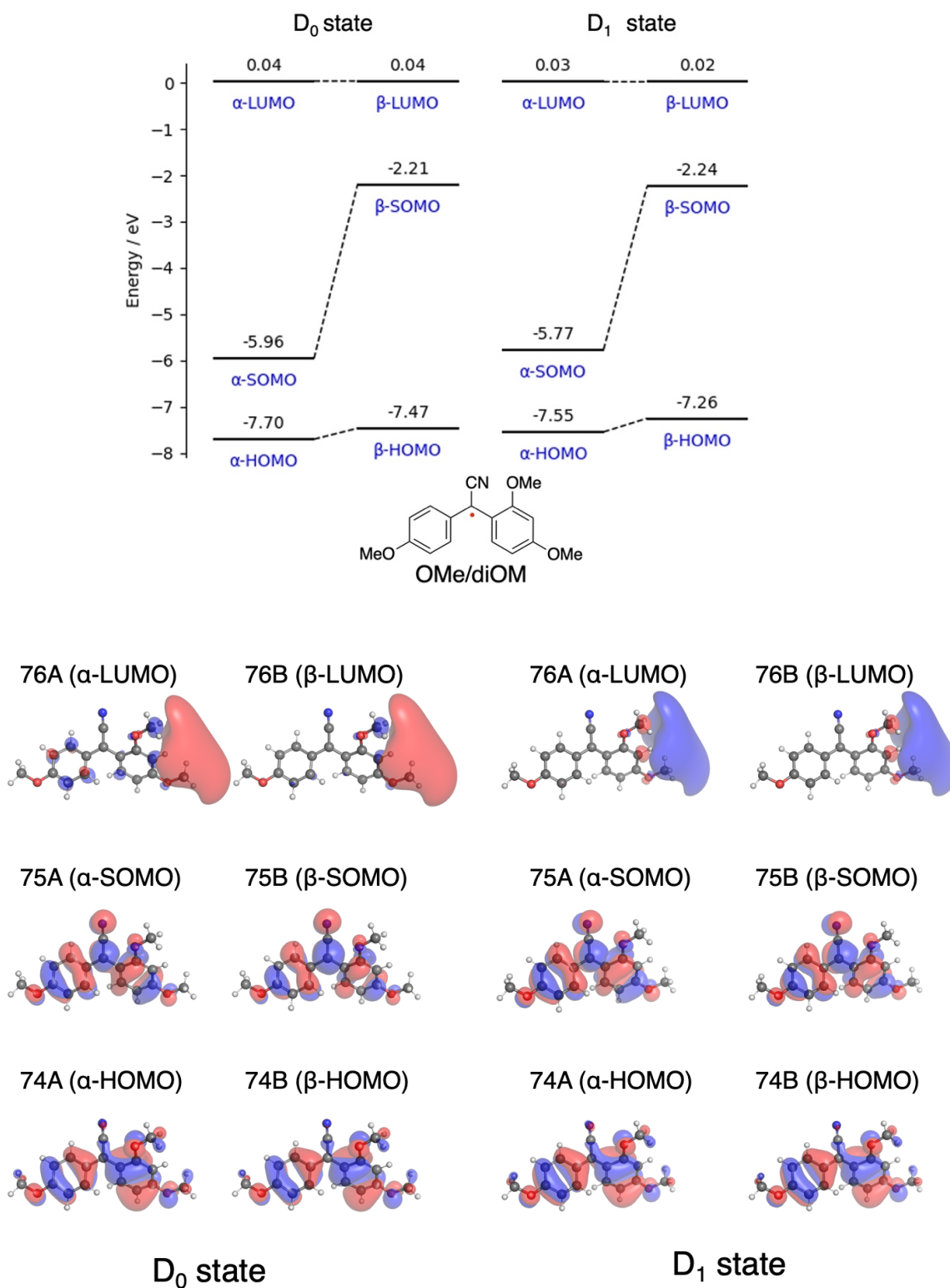


Figure S108. Molecular orbital diagrams for DAAN-OMe/diOMe.

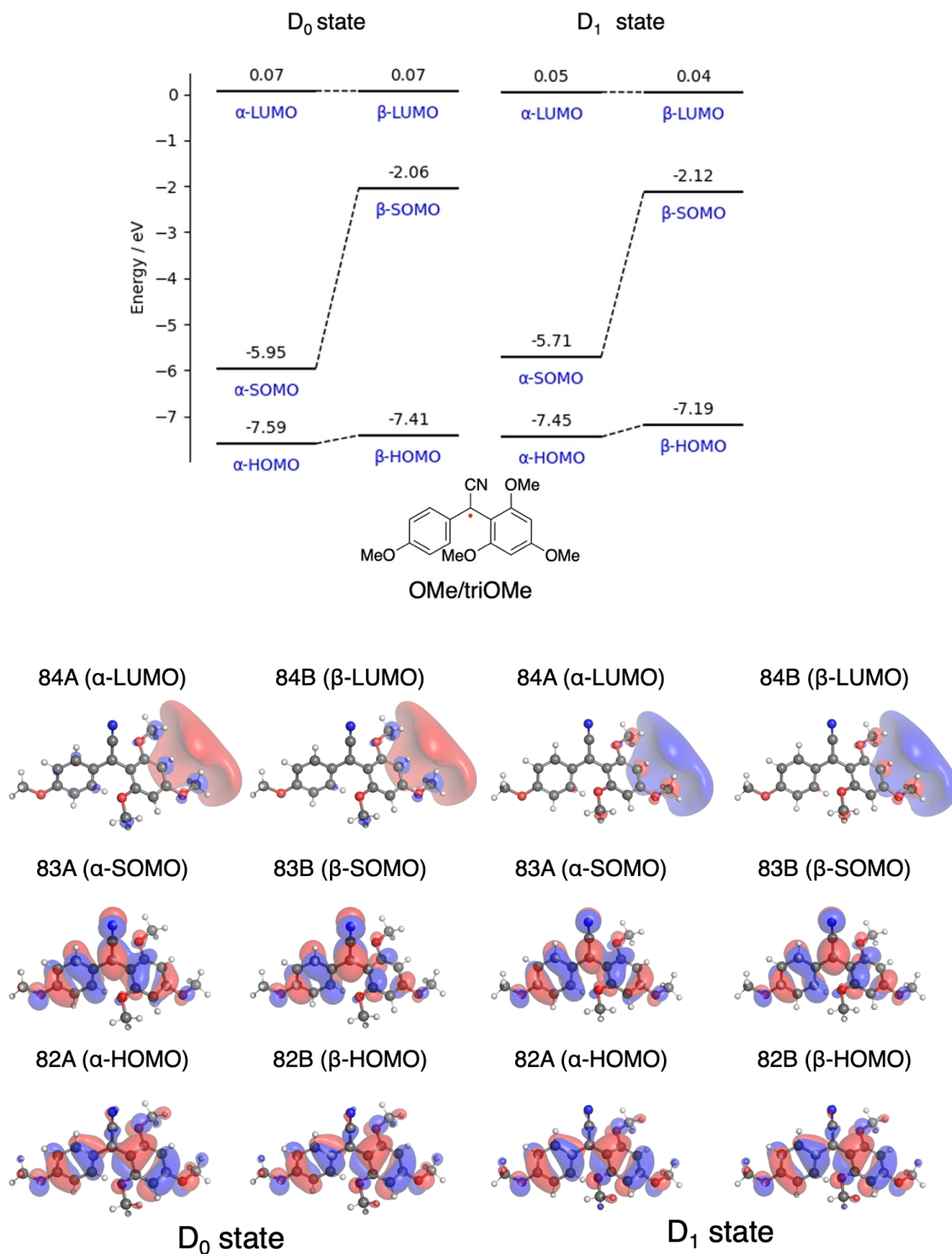


Figure S109. Molecular orbital diagrams for DAAN-OMe/triOMe.

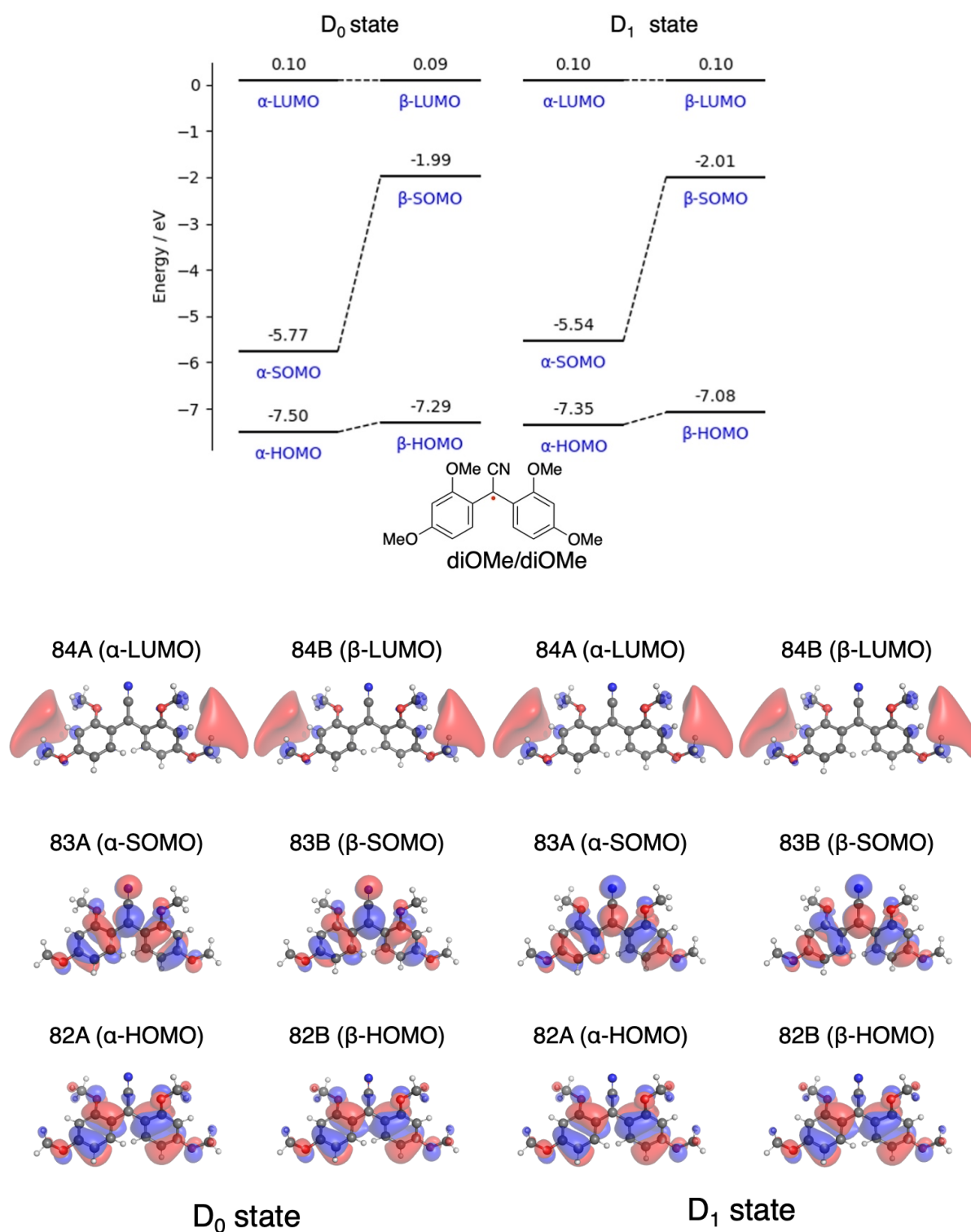


Figure S110. Molecular orbital diagrams for DAAN-diOMe/diOMe.

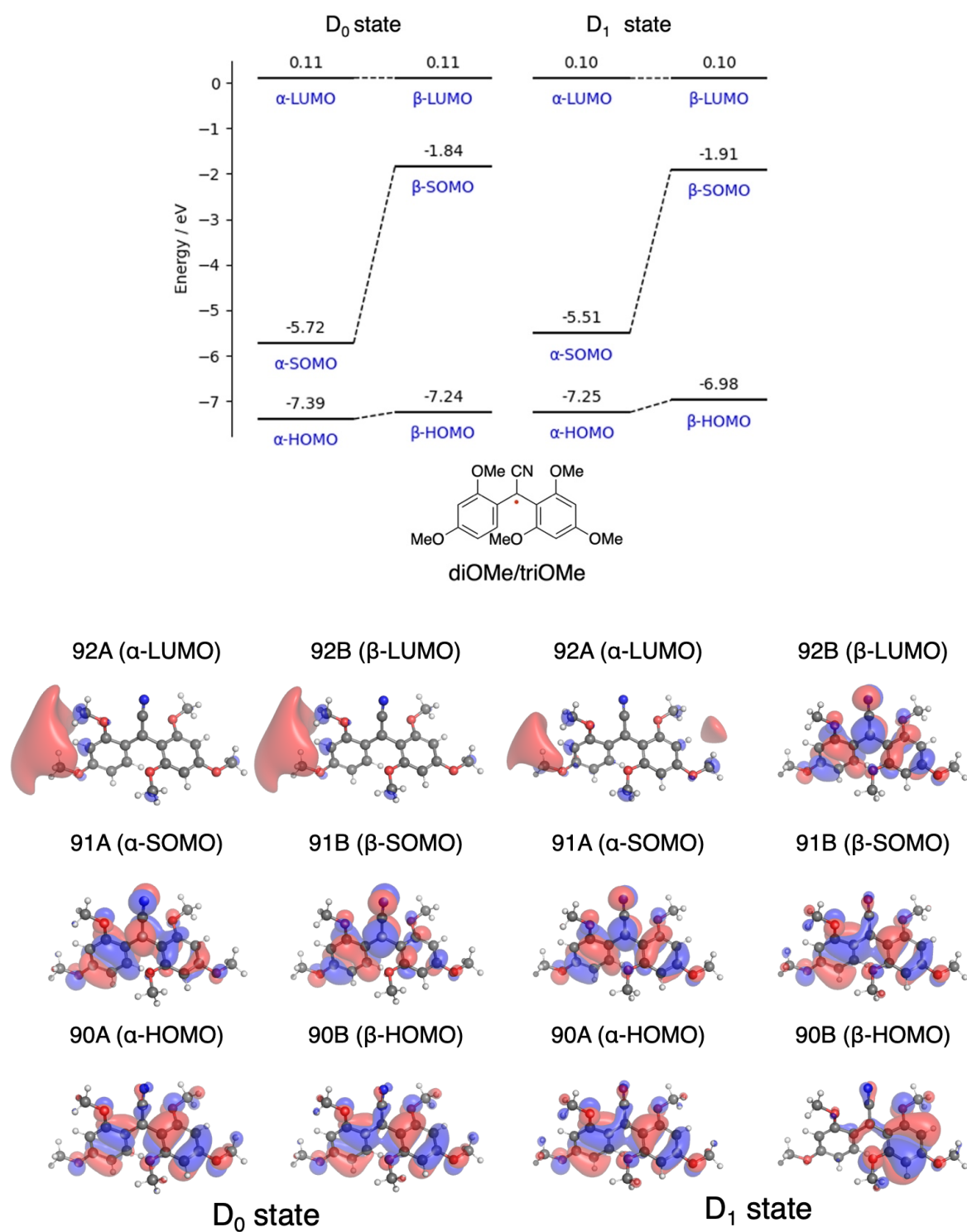


Figure S111. Molecular orbital diagrams for DAAN-diOMe/triOMe.

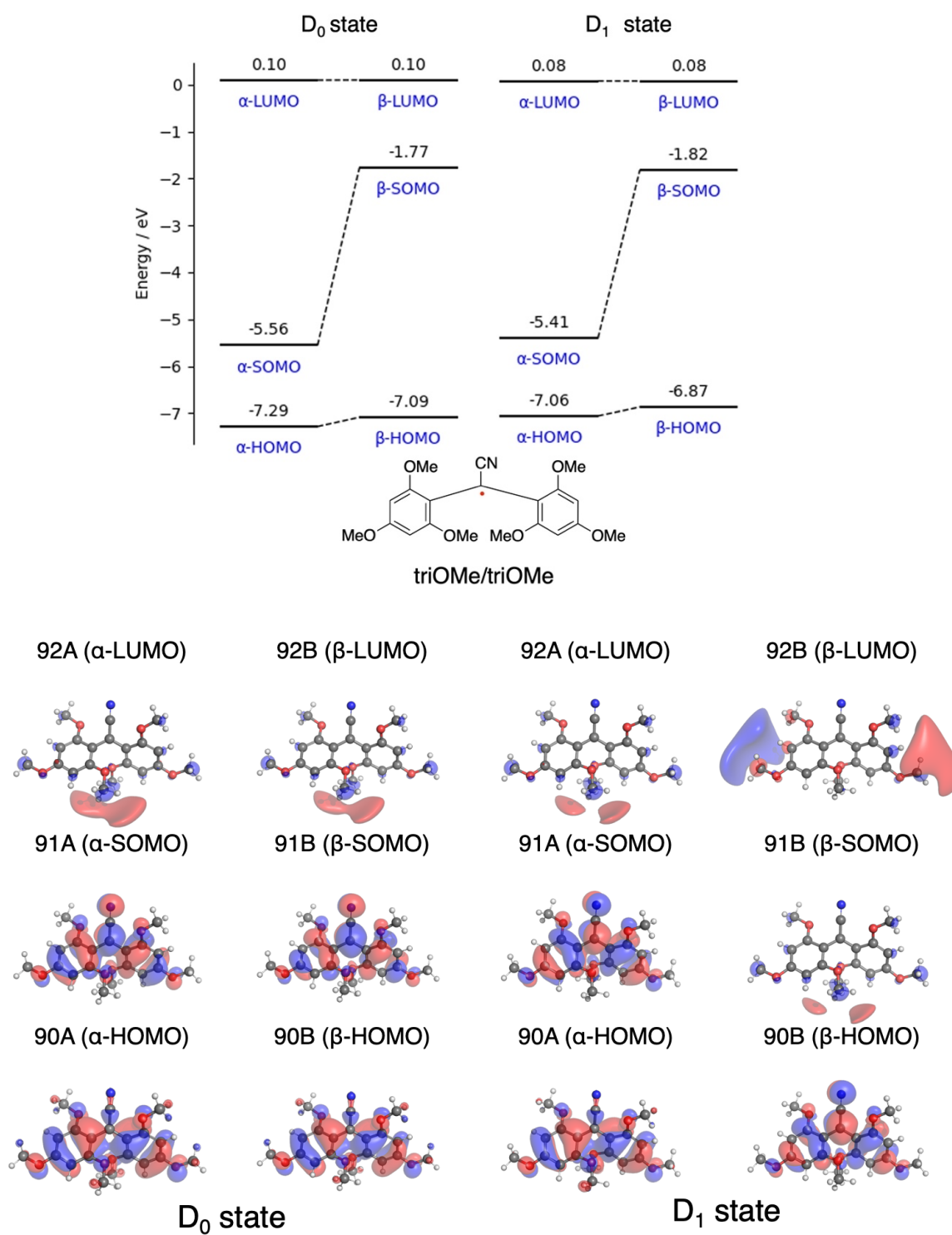


Figure S112. Molecular orbital diagrams for DAAN-triOMe/triOMe.

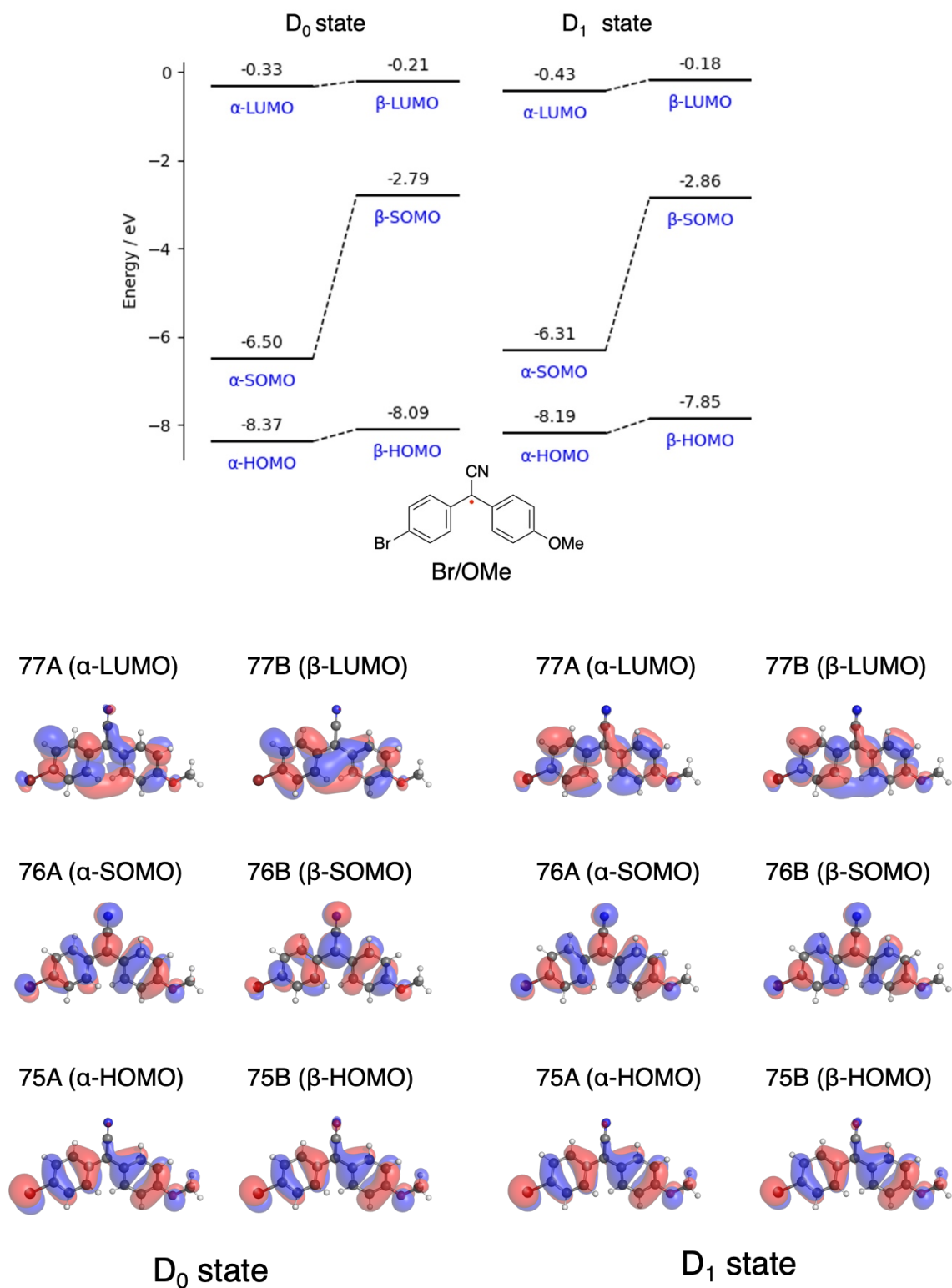


Figure S113. Molecular orbital diagrams for DAAN-Br/OMe.

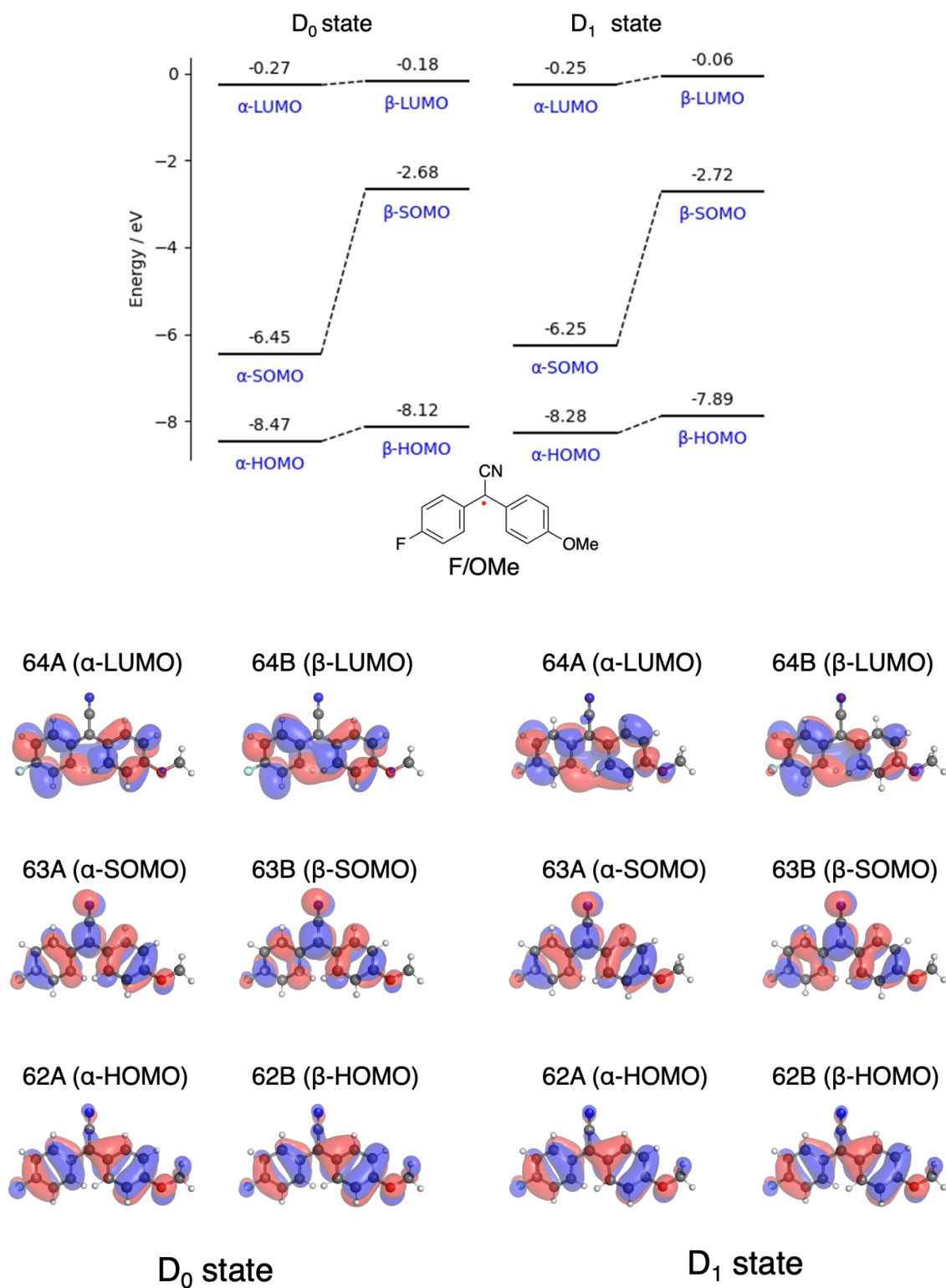


Figure S114. Molecular orbital diagrams for DAAN-F/OMe.

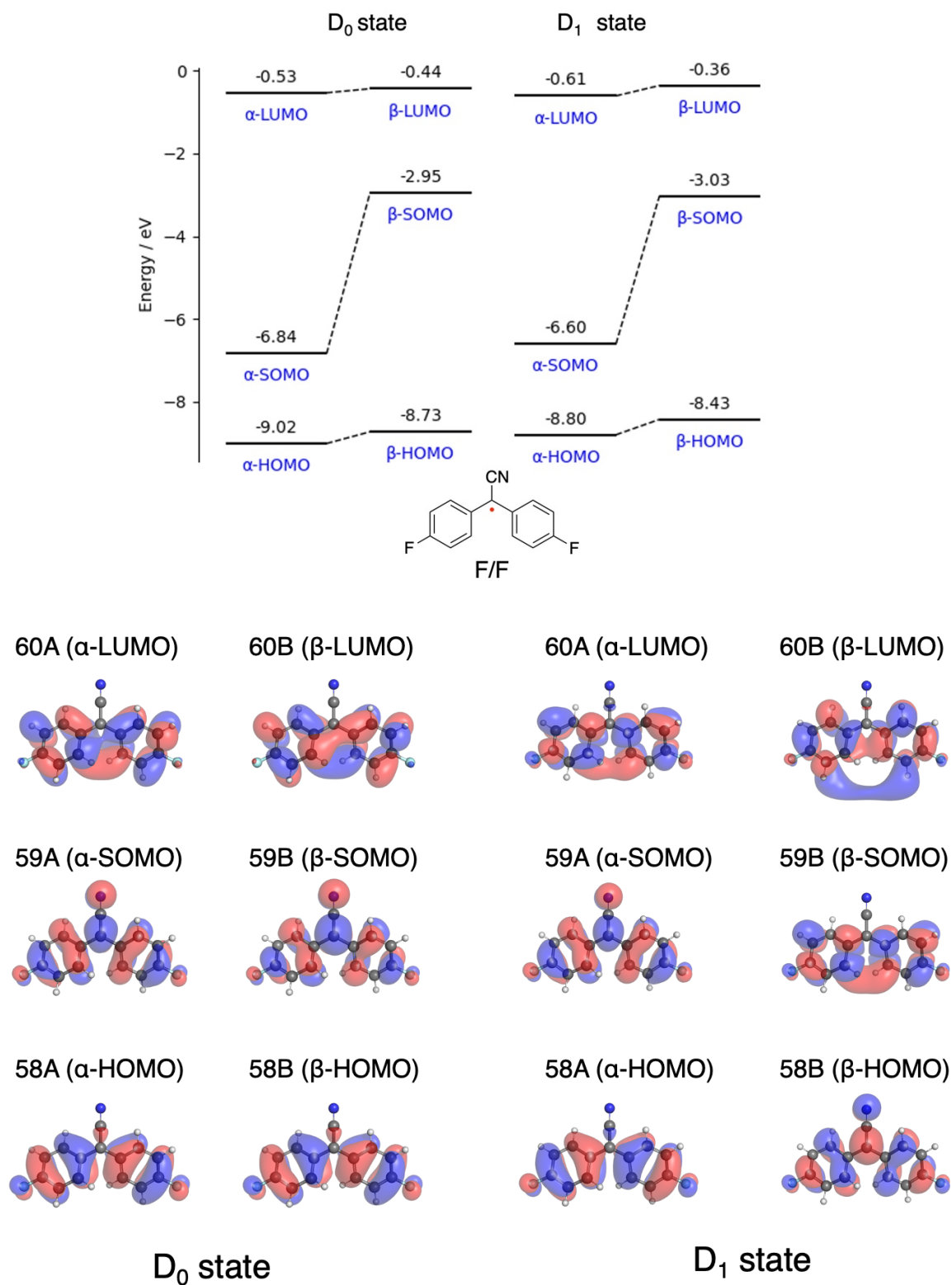


Figure S115. Molecular orbital diagrams for DAAN-F/F.

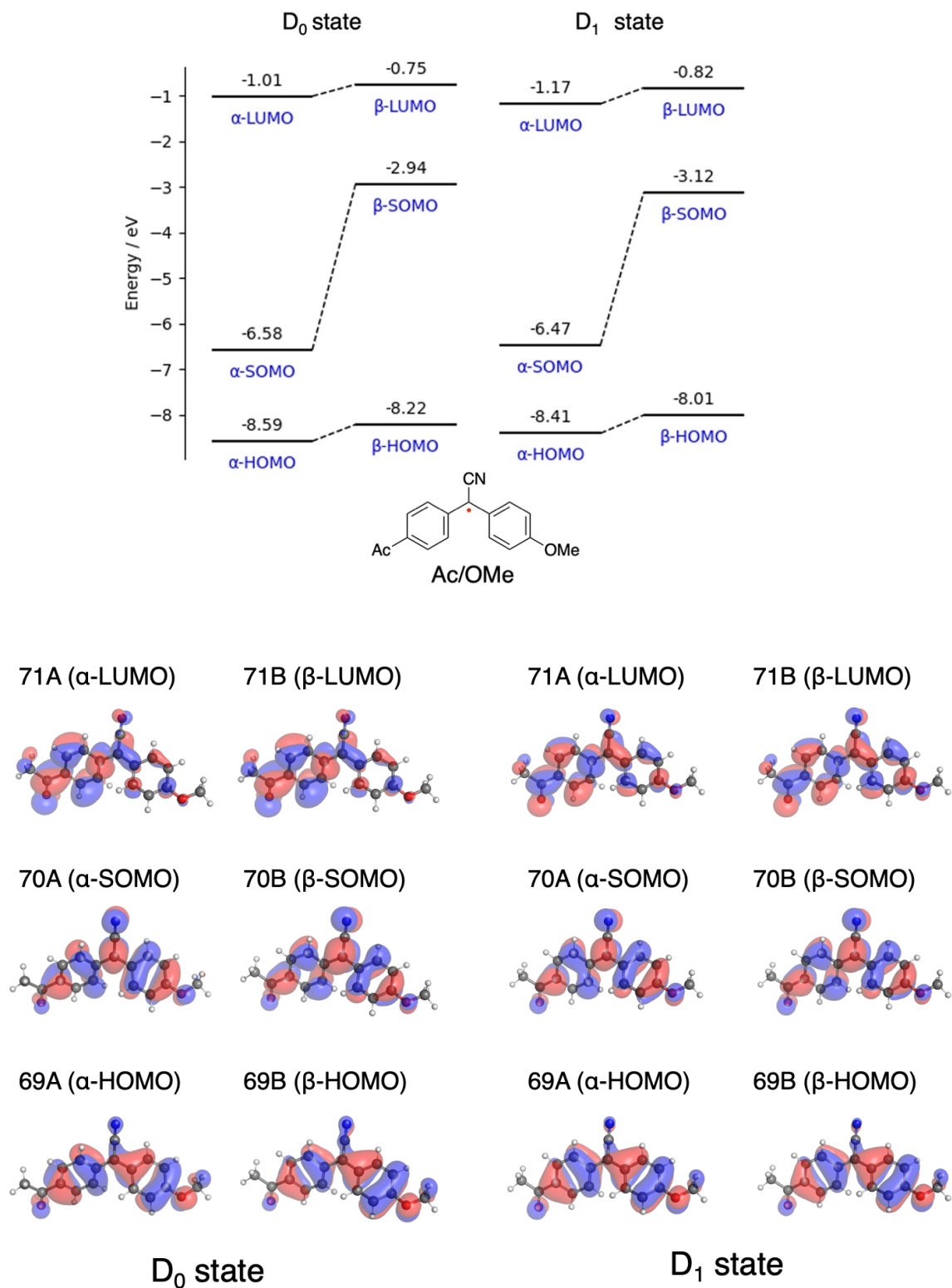


Figure S116. Molecular orbital diagrams for DAAN-Ac/OMe.

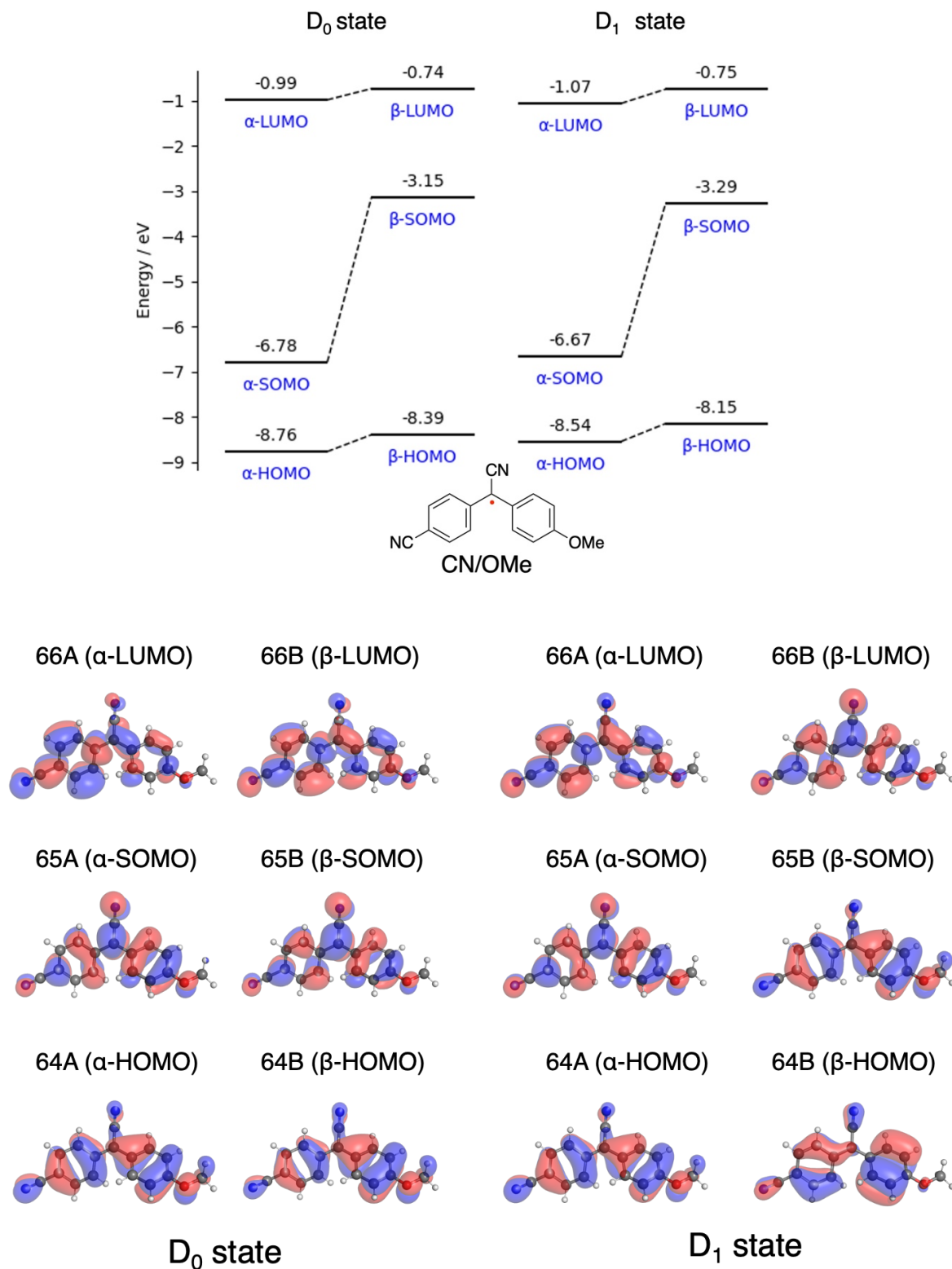


Figure S117. Molecular orbital diagrams for DAAN-CN/OMe.

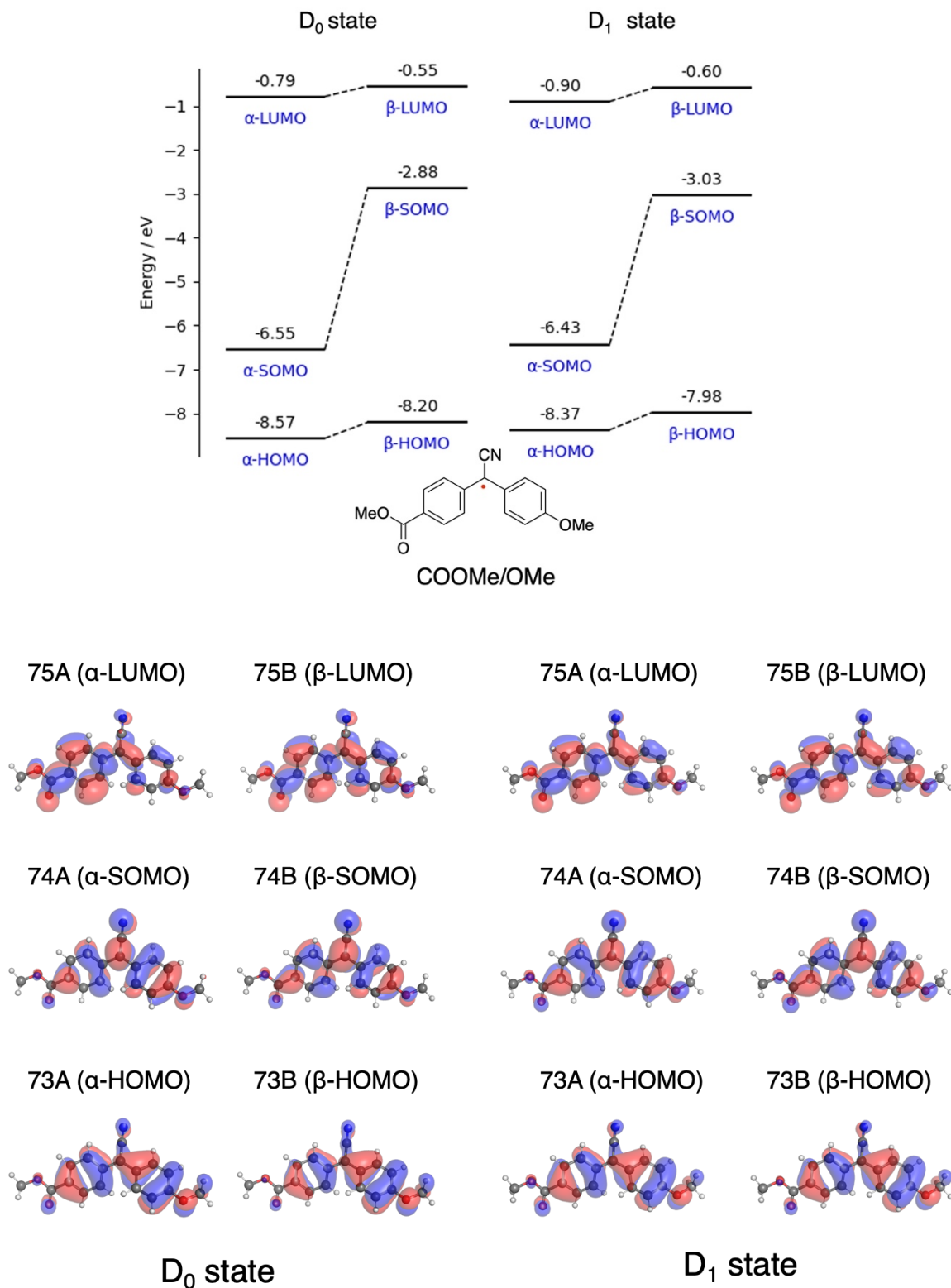


Figure S118. Molecular orbital diagrams for DAAN-COOMe/OMe.

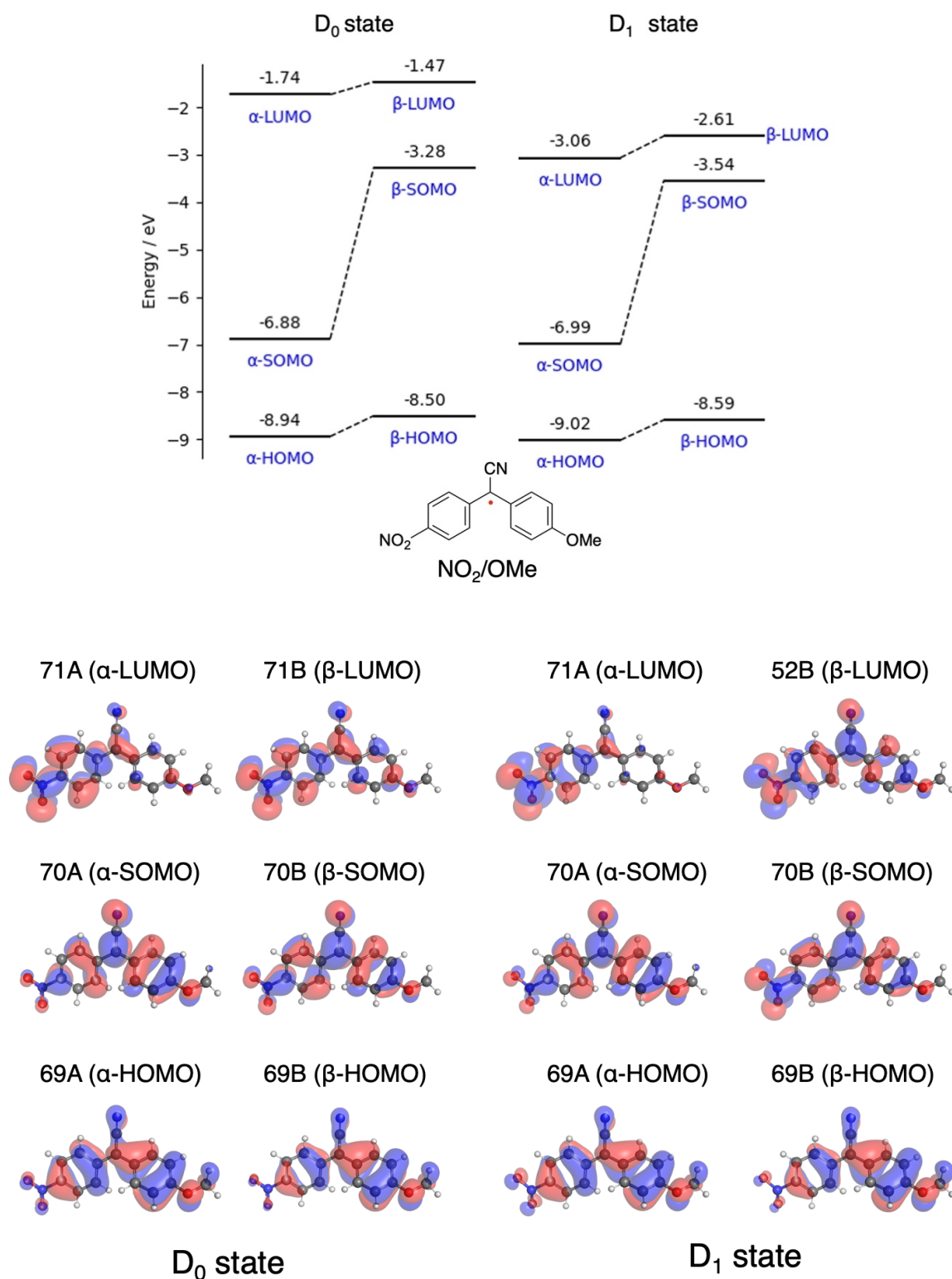


Figure S119. Molecular orbital diagrams for DAAN-NO₂/OMe.

3.7. 参考文献

- [1] M. Gomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1900**, *22*, 757–771.
- [2] R. G. Hicks, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1119–1127.
- [3] R. G. Hicks, *Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2010**.
- [4] Z. Cui, A. Abdurahman, X. Ai, F. Li, *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1129–1145.
- [5] M. Ballester, G. de la Fuente, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 4509–4510.
- [6] X. Ai, E. W. Evans, S. Dong, A. J. Gillett, H. Guo, Y. Chen, T. J. H. Hele, R. H. Friend, F. Li, *Nature* **2018**, *563*, 536–540.
- [7] S. R. Ruberu, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 143–149.
- [8] M. A. Fox, E. Gaillard, C. C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7088–7094.
- [9] Y. Teki, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 980–996.
- [10] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castaner, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608–5616.
- [11] H. Guo, Q. Peng, X. K. Chen, Q. Gu, S. Dong, E. W. Evans, A. J. Gillett, X. Ai, M. Zhang, D. Credgington, V. Coropceanu, R. H. Friend, J. L. Brédas, F. Li, *Nat. Mater.* **2019**, *18*, 977–984.
- [12] A. Abdurahman, T. J. H. Hele, Q. Gu, J. Zhang, Q. Peng, M. Zhang, R. H. Friend, F. Li, E. W. Evans, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 1224–1229.
- [13] C. Liu, E. Hamzehpoor, Y. Sakai-Otsuka, T. Jadhav, D. F. Perepichka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23030–23034.
- [14] D. Velasco, S. Castellanos, M. López, F. López-Calahorra, E. Brillas, L. Juliá, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7523–7532.
- [15] J. M. Hudson, T. J. H. Hele, E. W. Evans, *J. Appl. Phys.* **2021**, *129*, 180901.
- [16] C. A. Coulson, G. S. Rushbrooke, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **1940**, *36*, 193–200.
- [17] R. B. Mallion, D. H. Rouvray, *J. Math. Chem.* **1990**, *5*, 1–21.
- [18] H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **1955**, *68*, 591–600.
- [19] M. J. S. Dewar, H. C. Longuet-Higgins, *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **1954**, *67*, 795–804.
- [20] H. C. Longuet-Higgins, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 265–274.
- [21] S. Kimura, T. Kusamoto, S. Kimura, K. Kato, Y. Teki, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 12711–12715.
- [22] Y. Beldjoudi, I. Osorio-Román, M. A. Nascimento, J. M. Rawson, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2794–2799.
- [23] J. Tauber, D. Imbri, T. Opatz, *Molecules* **2014**, *19*, 16190–16222.
- [24] J. Hioe, H. Zipse, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3609–3617.
- [25] T. Kubo, Y. Katada, A. Shimizu, Y. Hirao, K. Sato, T. Takui, M. Uruichi, K. Yakushi, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14240–14243.
- [26] D. Leifert, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 74–108.
- [27] Q. Xiang, J. Guo, J. Xu, S. Ding, Z. Li, G. Li, H. Phan, Y. Gu, Y. Dang, Z. Xu, Z. Gong, W. Hu, Z. Zeng, J. Wu, Z. Sun, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 11022–11031.

第3章 ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関

- [28] L. Lin, J. Zhu, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 15558–15567.
- [29] R. Zhang, A. Ellern, A. H. Winter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25082–25088.
- [30] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merenyi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 148–154.
- [31] R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. Soti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 1422.
- [32] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 3357–3363.
- [33] H. Tanaka, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1171–1203.
- [34] F. G. Bordwell, T. Y. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7558–7562.
- [35] J. P. Peterson, A. Ellern, A. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5304–5313.
- [36] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, A. R. Katritzky, P. V. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1333–1338.
- [37] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [38] F. Alvarez-Ramírez, Y. Ruiz-Morales, *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, *60*, 611–620.
- [39] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. v. R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863–866.
- [40] T. M. Krygowski, H. Szatyłowicz, O. A. Stasyuk, J. Dominikowska, M. Palusiak, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6383–6422.
- [41] R. Papadakis, H. Ottosson, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6472–6493.
- [42] L. Falivene, R. Credendino, A. Poater, A. Petta, L. Serra, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Organometallics* **2016**, *35*, 2286–2293.
- [43] L. Falivene, Z. Cao, A. Petta, L. Serra, A. Poater, R. Oliva, V. Scarano, L. Cavallo, *Nat. Chem.* **2019**, *11*, 872–879.
- [44] X. Wang, P. Xue, C. Zhou, Y. Zhang, P. Li, R. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 18343–18350.
- [45] S. Sang, F. Chen, C. Zhang, *Int. J. Quant. Chem.* **2021**, *121*, 1–11.
- [46] V. Coessens, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 66–70.
- [47] L. Hu, M. I. Hussain, Q. Deng, Q. Liu, Y. Feng, X. Zhang, Y. Xiong, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 308–314.
- [48] X. Hou, Z. Ge, T. Wang, W. Guo, J. Wu, J. Cui, C. Lai, R. Li, *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **2011**, *344*, 320–332.
- [49] D. K. Singh, S. S. Prasad, J. Kim, I. Kim, *Org. Chem. Front.* **2019**, *6*, 669–673.
- [50] J. Kida, D. Aoki, H. Otsuka, *Aggregate* **2021**, *2*, e50.

第4章

嵩高い置換基導入による ジアリールアセトニトリル誘導体の メカノラジカル検出能向上

4.1. 緒言

有機ラジカルの多くは寿命の短い中間体であると考えられている。しかし、近年の研究によって安定なラジカル種を合成するための指針が明確化してきた。これまでに提示されてきたラジカルを安定化させる手法としては、熱力学的安定性 (thermodynamic stability) の向上、もしくは、速度論的安定性 (kinetic stability) の向上の2つに大別される (Figure 4-1)^[1-4]。熱力学的安定性はラジカルの生成しやすさを表している一方で、速度論的安定性はラジカルの寿命と関係している。しかし、「安定」や「不安定」という言葉は曖昧な表現であるため、本章の議論に先立ち、ラジカル種における熱力学的安定性と速度論的安定性という概念について整理する。

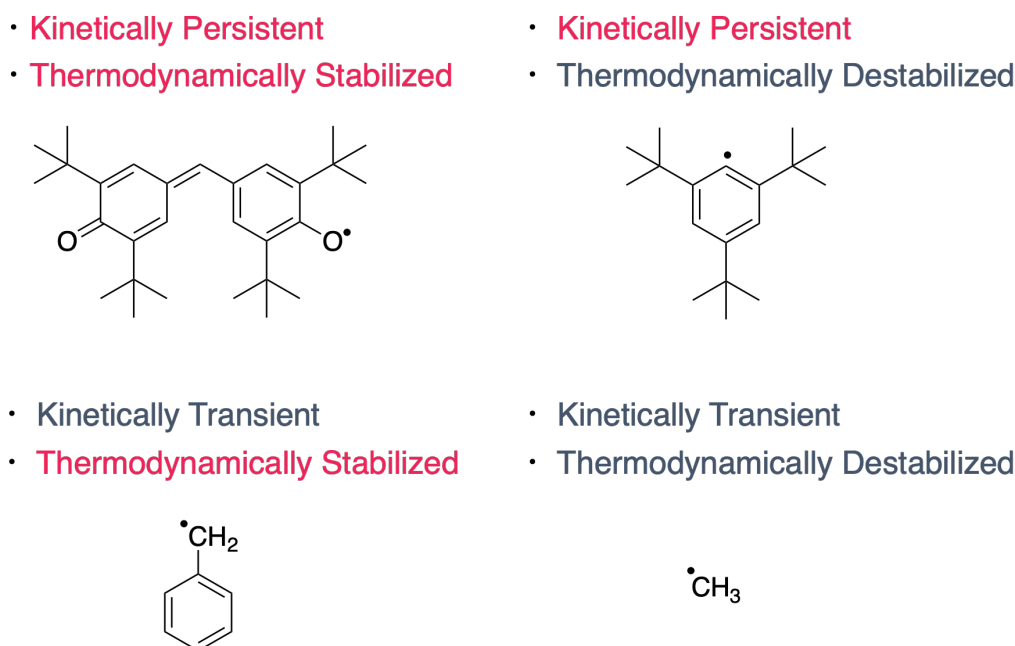


Figure 4-1. Examples of organic radicals categorized by two criteria, kinetic persistence and thermodynamic stabilization.

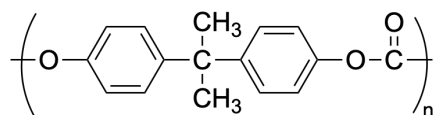
熱力学的安定性は反応活性種に固有の性質であり、ある基準とする類似活性種との熱力学的な安定度の比較である^[5,6]。前章でも述べた通り、熱力学的安定性は結合解離エンタルピー (BDE) やラジカル安定化エネルギー (RSE) などで評価される。このような安定性は、立体的因子よりも電子的な要因に大きく依存することが知られている。

これに対して、速度論的安定性は活性種の寿命の長短を意味し、「持続性 (persistence)」とも呼ばれる^[7,8]。持続性の大きな反応活性種は反応において大きな活性化エネルギーを要するが、それは反応環境によって変化する。例えば、ラジカルの持続性は濃度や酸素などの反応性化合物の有無に大きく依存する。従って、反応中間体の持続性は決められた同一の反応条件でのみ議論できる。

第3章のDAAN誘導体のメカノラジカル検出能に関しても、置換基を変化させると、熱力学的安定性および速度論的安定性が大きく変化した。しかし、熱力学的な安定性と速度論的な安定性を両立させるような分子設計指針は確立されていない。これは、DAAN誘導体のオルト位の置換基数を増加させると、速度論的な安定性は向上するものの、2枚の芳香環の二面角が増大し共鳴安定化の効果が低下するため

ある。

このような背景のもと本章では熱力学的な安定性と速度論的な安定性の両立を目指した新規 DAAN 誘導体の合成に取り組んだ。分子プローブの機能評価法としては、前章までと同様、汎用高分子の一つであるポリスチレン (PS) と合成した DAAN 誘導体を混合し、ボールミルによる擦り潰し試験を実施することで、DAAN ラジカルの発生量、蛍光強度の相関を調査した。さらに、代表的なエンジニアリングプラスチックの一つで、高い耐衝撃性が知られている、ビスフェノール A 由来のポリカーボネート **Figure 4-2)** の擦り潰しの際に発生するメカノラジカルを検出可能か調査した^[9]。



Shock-resistant thermoplastic material

Figure 4-2. Chemical structure of Poly(bisphenol A carbonate).

4.2. 新規 DAAN 誘導体の設計

速度論的な安定性と熱力学的な安定性を両立した DAAN 誘導体を設計するにあたり、嵩高い置換基として *tert*-ブチル ('Bu) 基、置換位置として芳香環メタ位に着目した。'Bu 基は古くからラジカルの速度論的な安定性を向上させるために用いられており、合成化学的にも導入が容易である^[10]。また、DAAN ラジカルを速度論的に安定化するためには、ラジカル中心に近いオルト位に嵩高い置換基を導入する方が好ましいが、第3章での議論によって、オルト位の置換基数が増大すると2枚の芳香環の二面角が増大しラジカルの熱力学的な安定性が低下することが示唆されていた。以上の結果から、DAAN ラジカルの熱力学的な安定性と速度論的な安定性を両立するにあたり、芳香環のメタ位に 'Bu 基を導入した DAAN 誘導体が適切であると判断した。またパラ位には、キャプトデイティブ効果によって熱力学的な安定性を付与するためにメトキシ (OMe) 基を導入することが適切だと判断し、Figure 4-3 に示す DAAN 誘導体を新たに設計した。

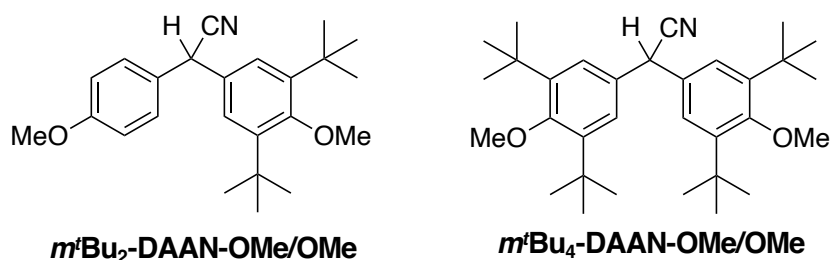


Figure 4-3. Chemical structures of new DAAN derivatives.

合成に先立ち、速度論的な安定性と熱力学的な安定性が両立できているか評価するために、第3章と同様、DFT 計算によって、中心炭素原子の埋没体積 (Buried volume, % V_{Bur})^[11]および結合解離エンタルピー (Bond dissociation enthalpy, BDE) を算出した。その結果、メタ位の 'Bu 基によって、'Bu 基を有さない誘導体と比べて % V_{Bur} が増大しており、立体的な嵩高さの増大が支持された (Figure 4-4)。

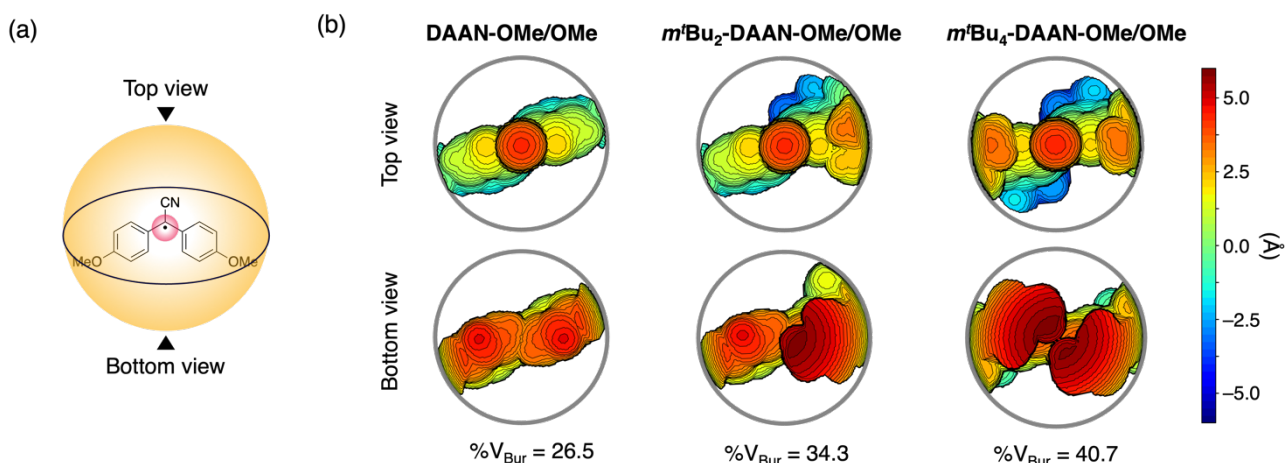


Figure 4-4. (a) 3D sphere display of the steric descriptor of the buried volume (% V_{Bur}). (b) Steric maps of a series of DAAN radicals.

第4章 嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上

また、オルト位に OMe 基を導入した際と比べて BDE が小さくなりながら、 $\%V_{\text{Bur}}$ は同程度まで増大しており、熱力学的な安定性と速度論的な安定性の両立が示唆された (Figure 4-5)。

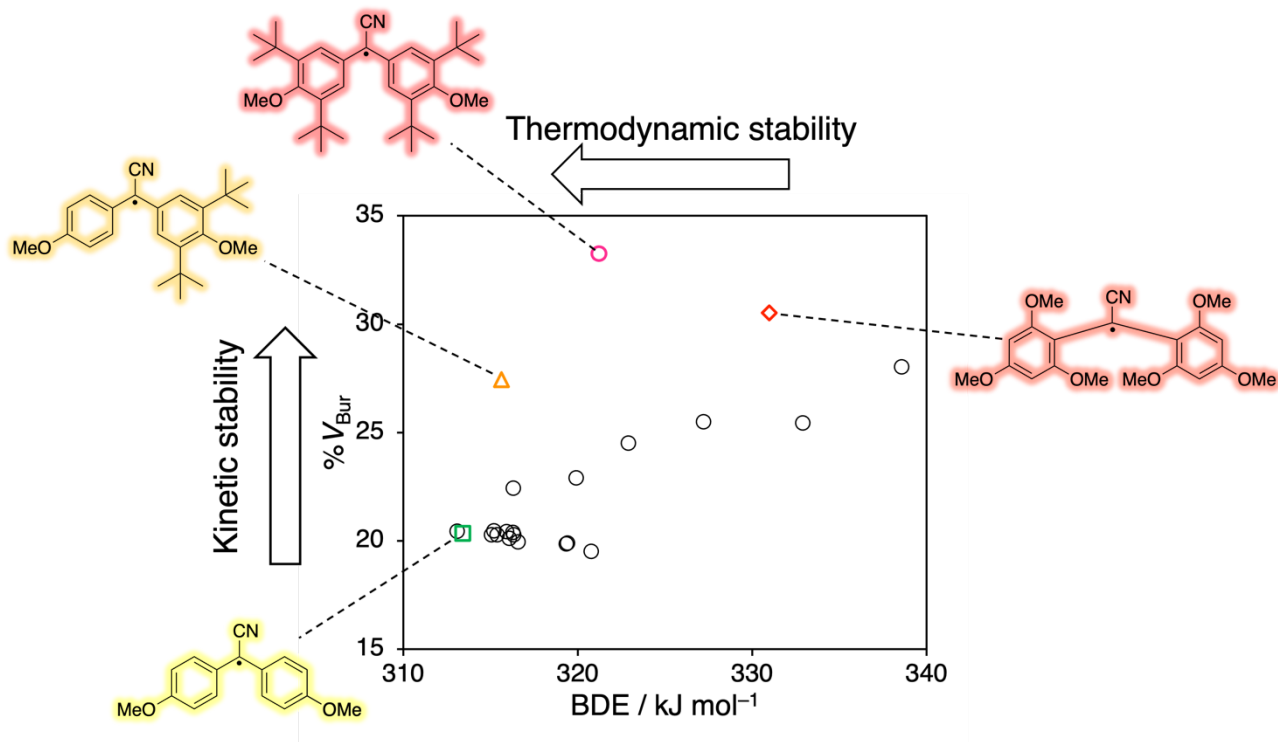
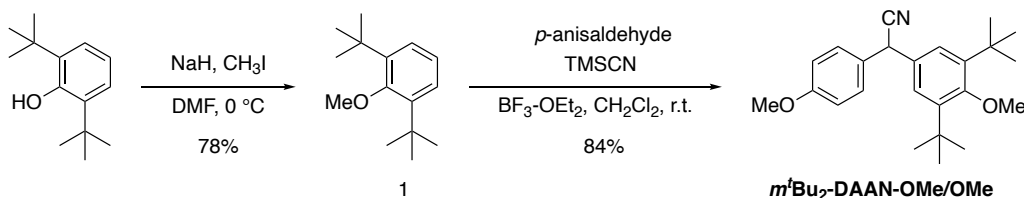


Figure 4-5. BDE and $\%V_{\text{Bur}}$ of DAAN derivatives calculated by DFT

4.3. 嵩高い置換基を有するジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体の合成

4.3.1. *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe の合成経路

芳香環のメタ位に 'Bu 基を 2 個有する DAAN 誘導体である *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe を合成した (Scheme 4-1)



Scheme 4-1. Synthesis scheme of DAAN *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe.

化合物 1 までの合成は既報であるため、本論文では最終生成物の反応から記述する。化合物 1、*p*-アニスアルデヒド、トリメチルシリルシアンを三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体の存在下で反応させ、目的物を合成した。収率 84%にて白色結晶を得た。Figure 4-6, 4-7, 4-8 に得られた化合物の ¹H NMR スペクトルおよび ¹³C NMR スペクトルを示す。シグナルの位置およびシグナル数、積分値が理論値と一致したため、目的物の生成を確認した。なお、クロロホルムを溶媒とした ¹³C NMR 測定では 2 つのメトキシ基のイプソ位炭素の化学シフトが完全に一致していたため、化合物の生成を確認するためにアセトンを溶媒とした ¹³C NMR 測定を行い炭素数が理論値と一致することを確認した。

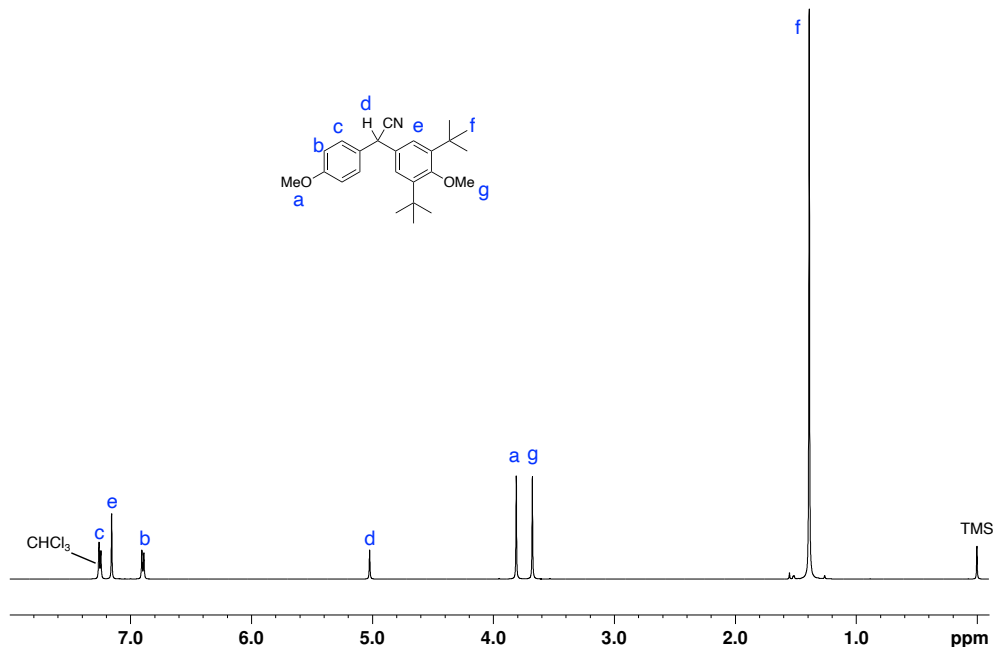


Figure 4-6. ¹H NMR spectrum of *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

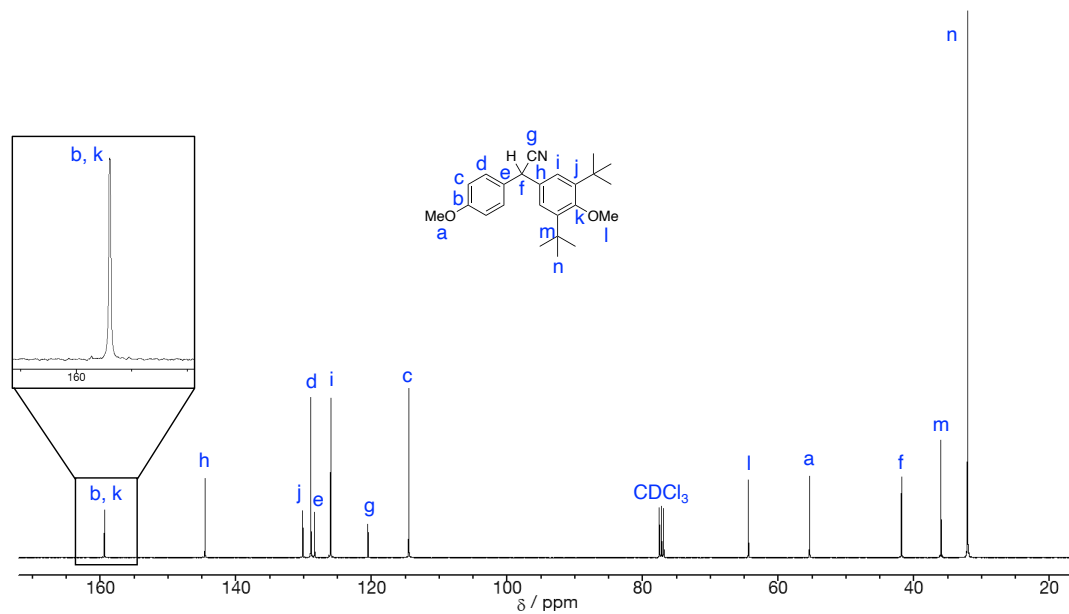


Figure 4-7. ^{13}C NMR spectrum of $m'\text{Bu}_2\text{-DAAN-OMe/OMe}$ (CDCl_3 , 100 MHz).

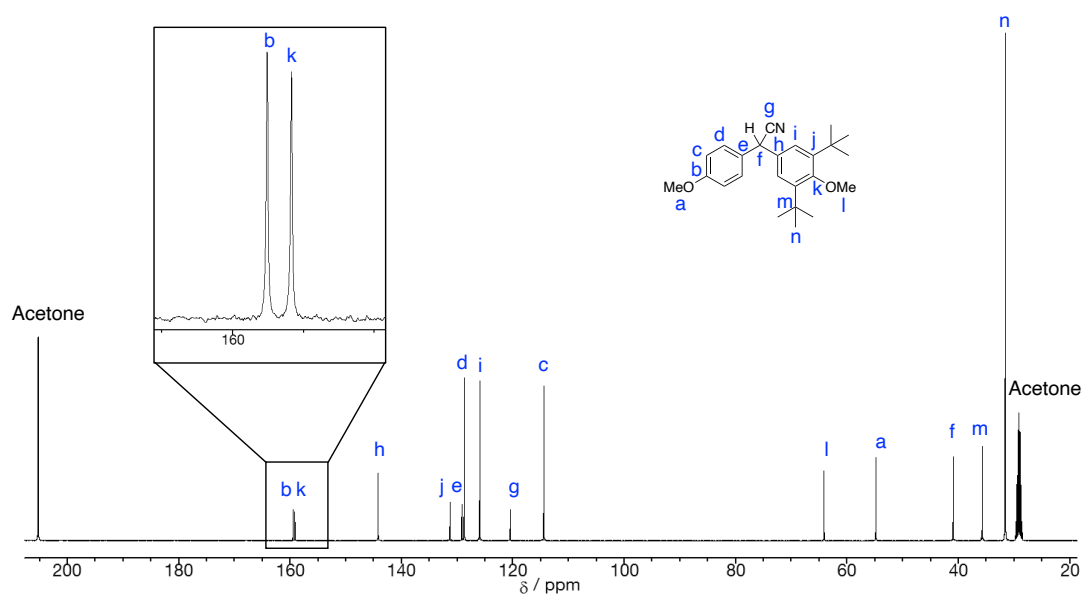
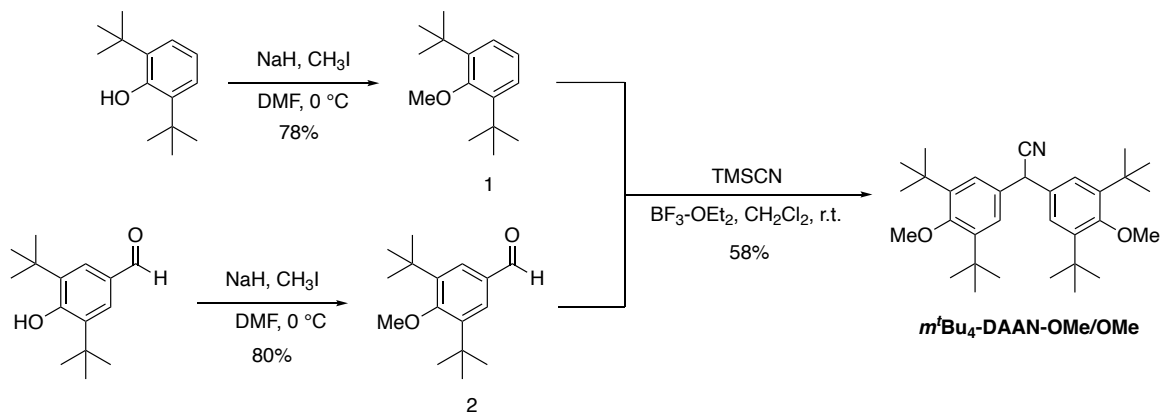


Figure 4-8. ^{13}C NMR spectrum of $m'\text{Bu}_2\text{-DAAN-OMe/OMe}$ ($\text{acetone-}d_6$, 100 MHz).

4.3.2. *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe の合成経路

芳香環のメタ位に ^tBu 基を 4 個有する DAAN 誘導体である *m'*-^tBu₂-DAAN-OMe/OMe を合成した (Scheme 4-1)



Scheme 4-2. Synthesis scheme of DAAN *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe.

化合物 2 までは既報であるため、本論文では最終生成物の反応から記述する。化合物 1、化合物 2、トリメチルシリルシアンを三フッ化ホウ素-ジエチルエーテル錯体の存在下で反応させ、目的物を合成した。収率 58%にて白色結晶を得た。Figure 4-9, 4-10 に得られた化合物の ¹H NMR スペクトルおよび ¹³C NMR スペクトルを示す。シグナルの位置およびシグナル数、積分値が理論値と一致したため、目的物の生成を確認した。

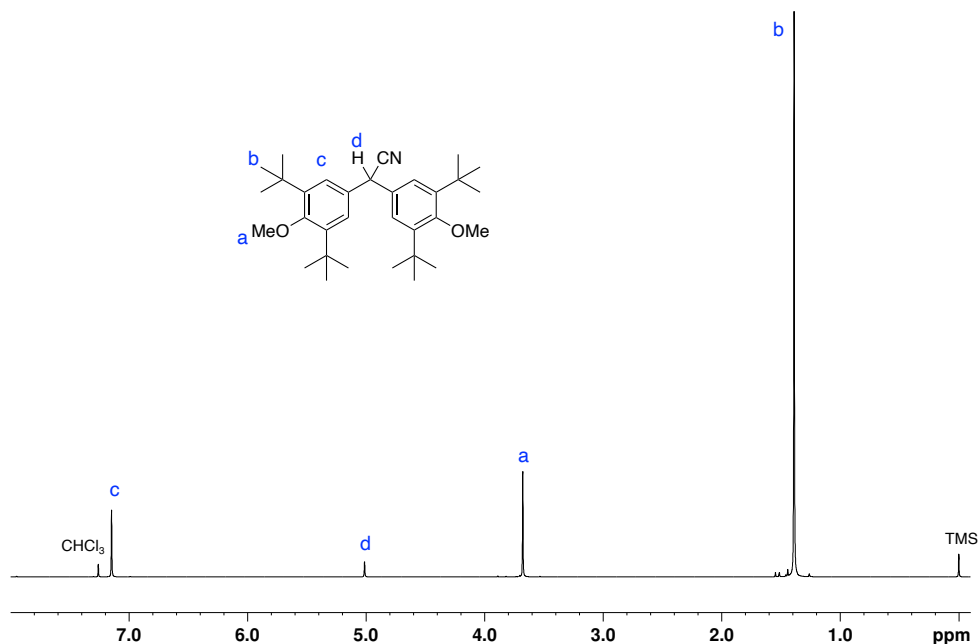


Figure 4-9. ¹H NMR spectrum of *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe (CDCl₃, 500 MHz).

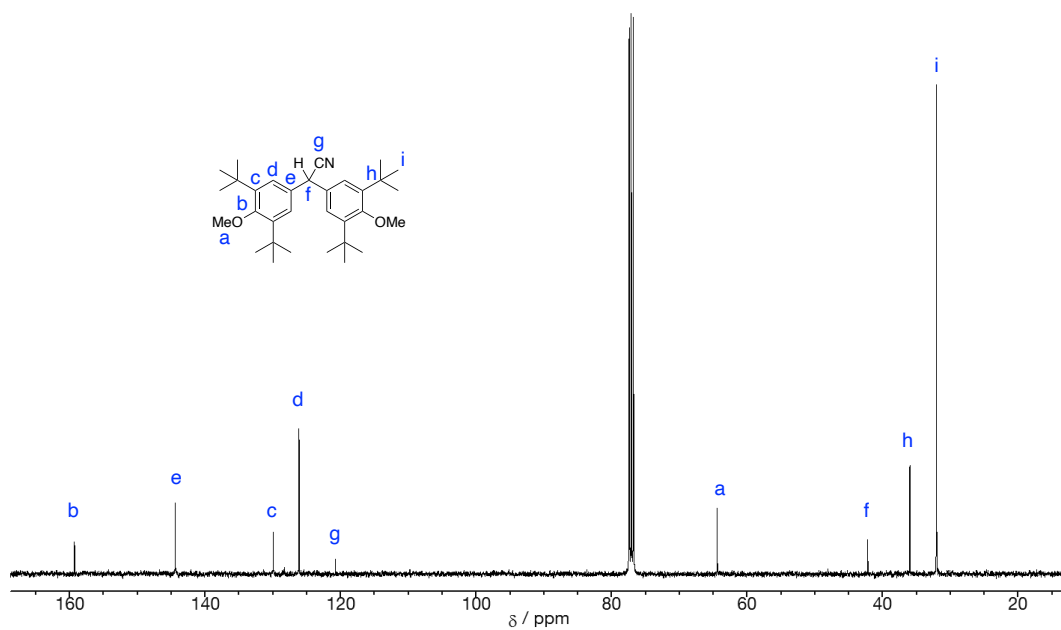


Figure 4-10. ^{13}C NMR spectrum of $m'\text{Bu}_4\text{-DAAN-OMe/OMe}$ (CDCl_3 , 100 MHz).

4.4. DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能の調査

嵩高い置換基をメタ位に対して導入するとラジカルの速度論的な安定性は向上するものの、水素移動 (HAT) 反応が阻害され、メカノラジカル検出能が失われる可能性があった。そこで、3章までと同様、汎用高分子の一つである PS と合成した DAAN 誘導体の混合試料の擦り潰し試験を行い、新規に合成した DAAN 誘導体にメカノラジカル検出能があるか評価した。具体的には新規に合成した DAAN 誘導体 ($39.5 \mu\text{mol}$) と PS (100 mg , $M_n = 1\,950 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.20$) の混合試料のボールミルによる擦り潰し試験 (30 Hz , $10\text{--}30 \text{ min}$) を行い、GPC 測定、ESR 測定、蛍光強度測定を行った。また、対照実験として2章・3章でも使用していた **DAAN-OMe/OMe** を利用した。その結果、GPC 溶出曲線から、擦り潰し時間の増加に伴い PS の分子量低下が確認された (**Figure 4-11**)。また、擦り潰し試験後のサンプルにハンディ UV ランプにて 365 nm の光を照射したところいずれのサンプルからも発光が確認された (**Figure 4-12a**)。また、それと同時に DAAN ラジカル由来と考えられる蛍光スペクトル (**Figure 4-12b**) と炭素ラジカル由来の g 値 2.003 の ESR スペクトル (**Figure 4-12c**)、が確認された。

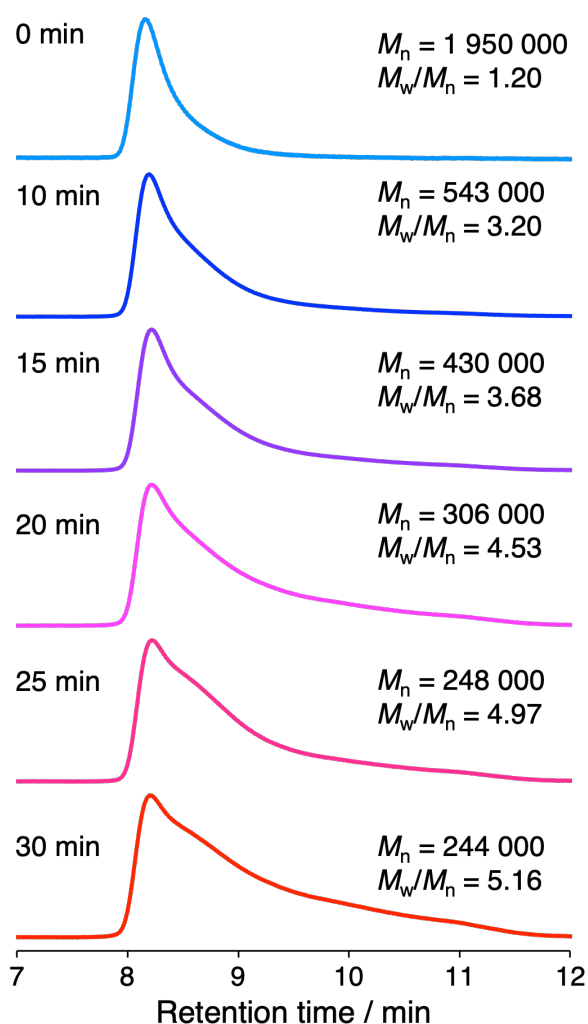


Figure 4-11. GPC curves of mixtures of polystyrene ($M_n = 1\,950 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.20$) and $m^t\text{Bu}_4\text{-DAAN-OMe/OMe}$ ($39.5 \mu\text{mol}$) before and after ball-milling.

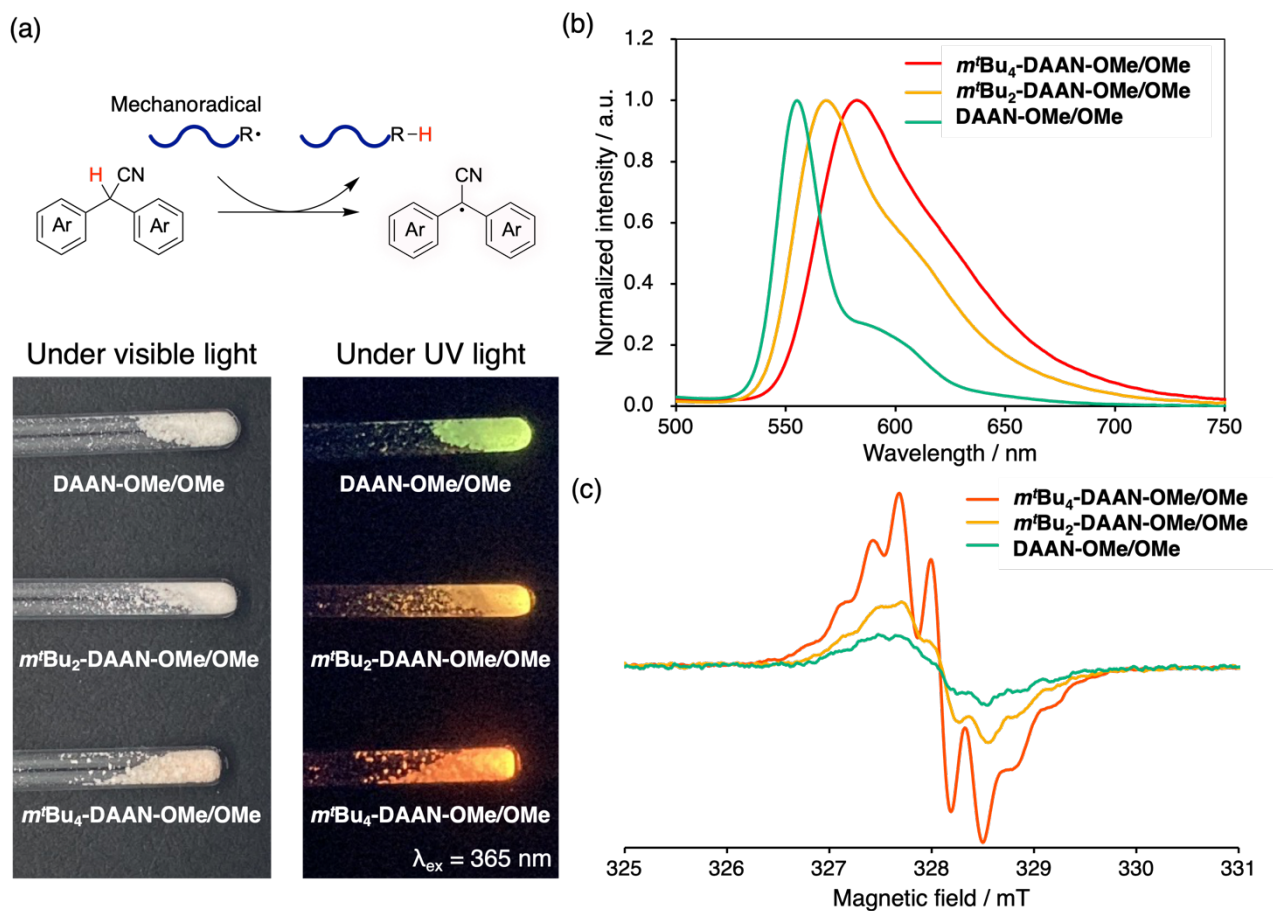


Figure 4-12. (a) Photographs of the mixtures of polystyrene ($M_n = 1\,950$ kg mol⁻¹; $M_w/M_n = 1.20$) and DAAN derivatives (39.5 μ mol) after ball-milling under visible right (left) and UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) irradiation (right). (b) Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 365$ nm) and (c) ESR spectra of the mixtures of polystyrene ($M_n = 1\,950$ kg mol⁻¹; $M_w/M_n = 1.20$) and DAAN derivatives (39.5 μ mol) after ball-milling (30 min).

第4章 嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上

擦り潰し試験によって発生したラジカルが、熱的な影響によって発生していないことを確認するために、(i) DAAN 誘導体、(ii) PS、(iii) DAAN 誘導体と PS の混合物について、100 °Cで ESR 測定を行った (Figure 4-13)。また、DAAN ラジカルが DAAN からメカノラジカルへの HAT 反応によって生成されることを実証するために、DAAN 誘導体単独を用いて同様の擦り潰し試験を行った (Figure 4-14)。Figure 4-13 および Figure 4-14 に示すように、これらの場合、炭素を含むラジカルに割り当てられるシグナルはほとんど観察されなかった。これらの結果から、DAAN 骨格の芳香環に 'Bu 基が導入されても、高分子鎖切断に伴い発生するメカノラジカルと DAAN 誘導体との間で HAT 反応は正常に進行することが示唆された。

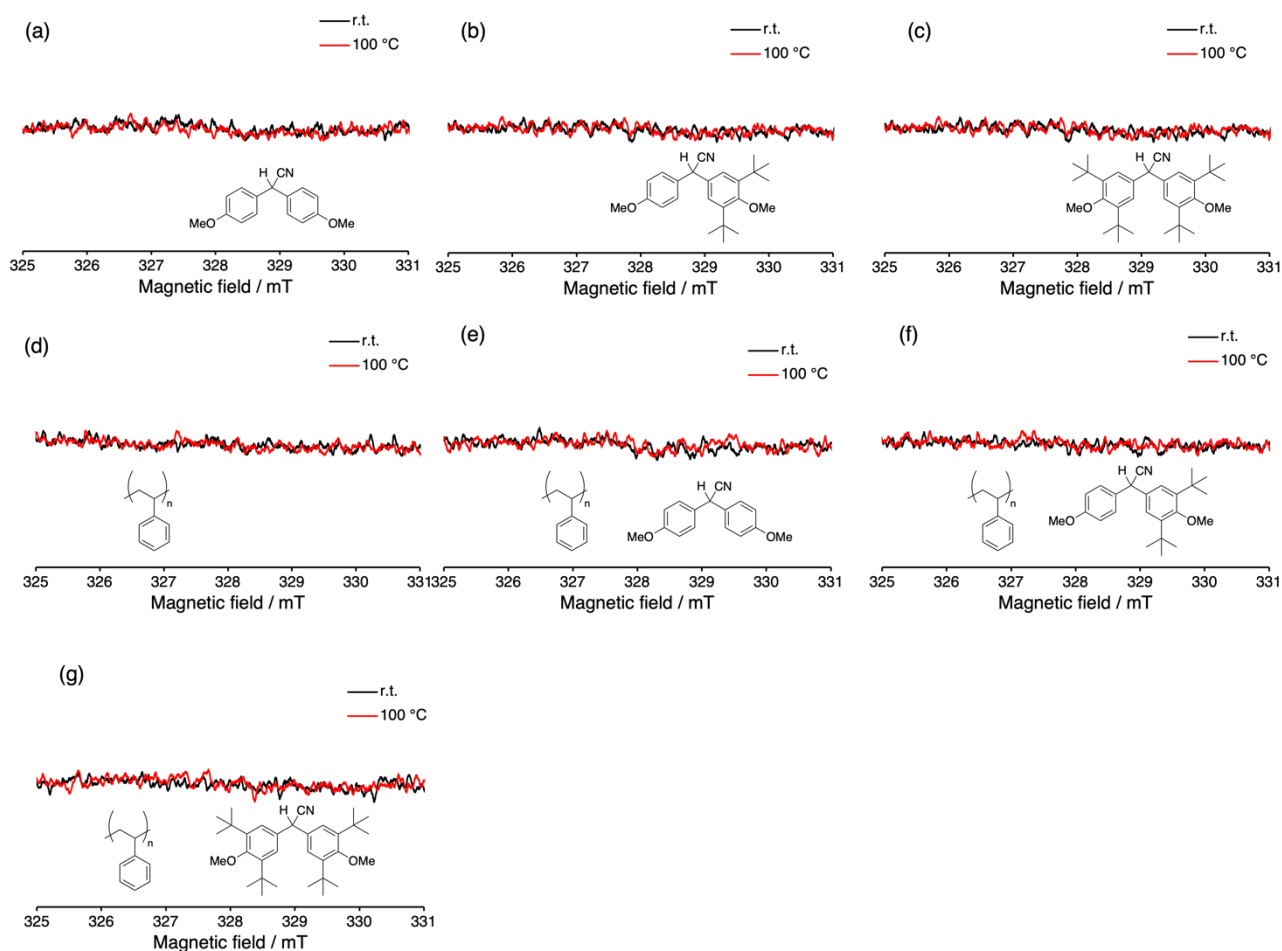


Figure 4-13. ESR spectra of (a) DAAN-OMe/OMe, (b) *m*'Bu₂-DAAN-OMe/OMe, (c) *m*'Bu₄-DAAN-OMe/OMe, (d) polystyrene, (e) the mixture of DAAN-OMe/OMe and polystyrene, (f) the mixture of *m*'Bu₂-DAAN-OMe/OMe and polystyrene, and (g) the mixture of *m*'Bu₄-DAAN-OMe/OMe and polystyrene at room temperature and 100 °C.

第4章 嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上

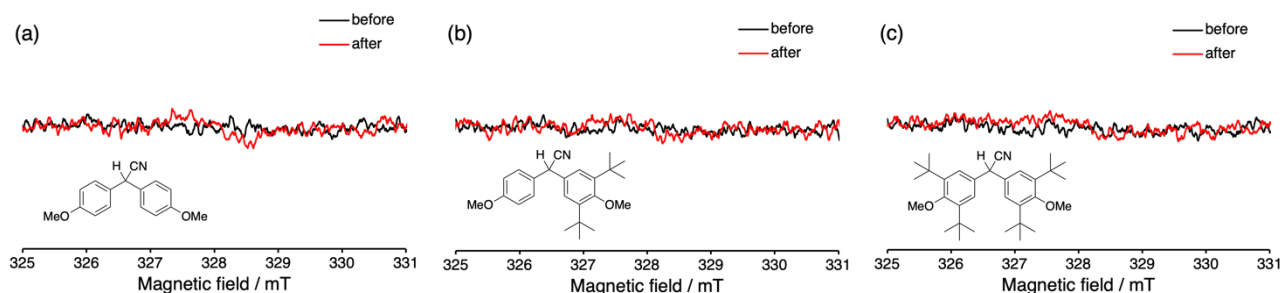


Figure 4-14. ESR spectra of (a) DAAN-OMe/OMe, (b) *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe, and (c) *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe before and after ball-milling for 30 min.

PS と DAAN 誘導体の混合物のボールミル試験で生成した DAAN ラジカルの量は、ESR 測定に基づいて、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPOL) を標準物質とする溶液の各スペクトルの積分面積と比較して推定した。その結果、DAAN 誘導体に 'Bu 基を導入によって、ESR 測定で検出可能な DAAN ラジカル量の増加が確認された (Figure 4-15)。DAAN-OMe/OMe と比較して、*m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe および *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe のメカノラジカルの検出能は、それぞれ 1.8 倍および 3.6 倍であった。第3章で合成した DAAN 誘導体の中で、最も高いメカノラジカル検出能を示した DAAN-triOMe/triOMe のメカノラジカル検出能は DAAN-OMe/OMe の 1.9 倍程度であったため、*m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe はこれまでに合成した DAAN 誘導体の中で最も高いメカノラジカル検出能を示すことが明らかになった。

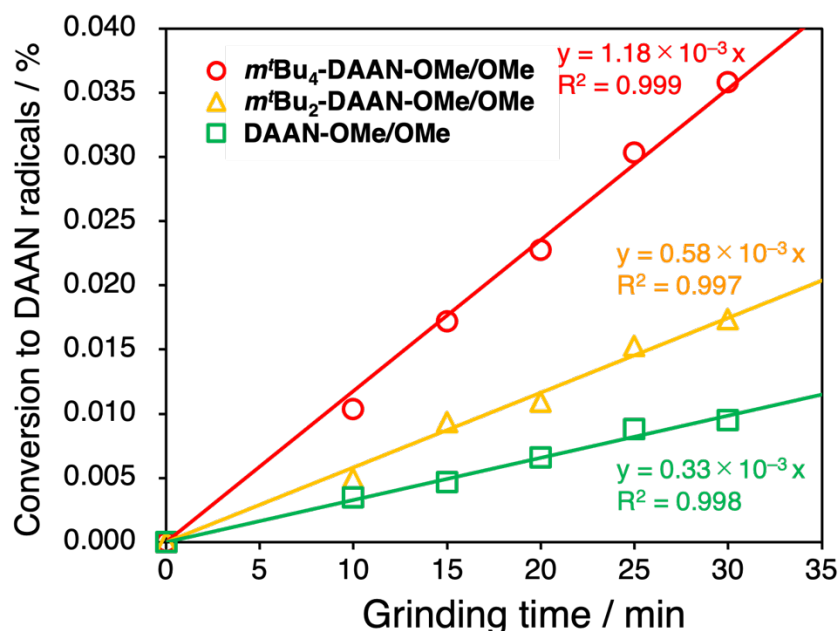


Figure 4-15. Conversion of the DAAN derivatives into the corresponding DAAN radicals estimated based on ESR measurements.

第4章 嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上

'Bu 基を導入した DAAN 誘導体のメカノラジカル検出能の向上は、嵩高い置換基によるラジカル間のカップリング反応の阻害に起因すると考えられる。実際、ボールミル後のラジカル強度および蛍光強度の減衰を、時間依存 ESR 測定と蛍光分光測定を用いて評価したところ、'Bu 基の導入により、ラジカルの失活と蛍光の減衰速度が著しく低下した (Figure 4-16a and Figure 4-16b)。

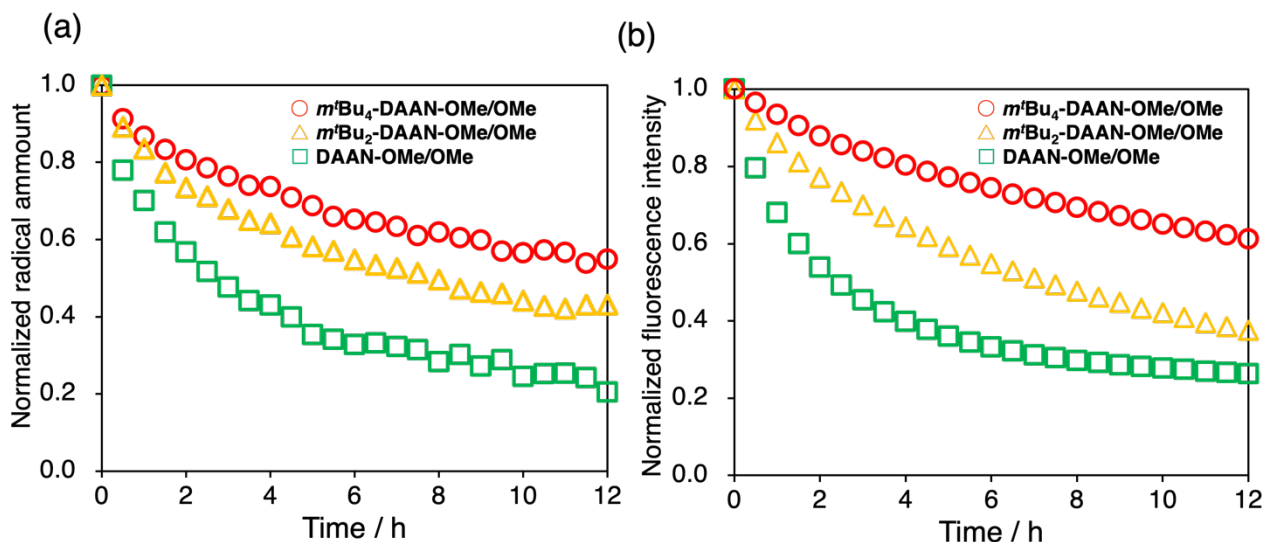


Figure 4-16. (a) Time-dependent normalized amount of DAAN radicals calculated from ESR measurements under atmospheric conditions. (b) Time-dependent normalized fluorescence intensity calculated from fluorescence intensity measurements under atmospheric conditions.

さらに、96 時間後のサンプルを紫外光 ($\lambda_{em} = 365$ nm) 照射下で観察したところ、DAAN-OMe/OMe は元の蛍光発光をほとんど失っていたのに対し、*m*'Bu₄-DAAN-OMe/OMe は依然として強い蛍光発光を示した (Figure 4-17)。以上より、計算化学の知見を用いて設計したメタ位に 'Bu 基を有する DAAN 誘導体は、炭素中心ラジカルの立体的保護により、DAAN ラジカルの失活が抑制され、メカノラジカルの検出能が向上することが示唆された。

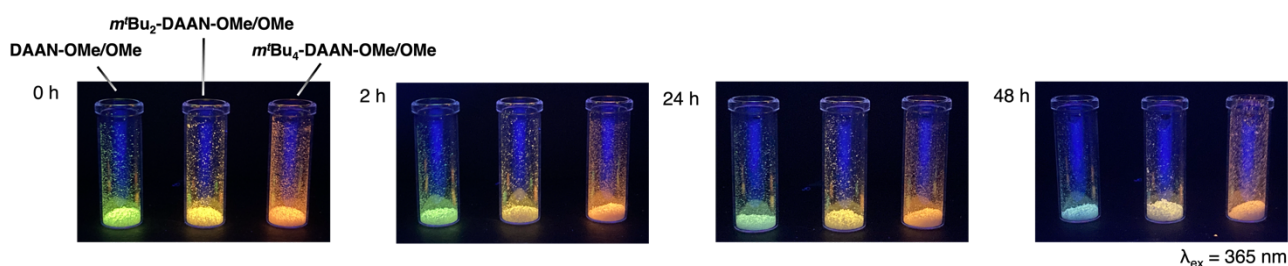


Figure 4-17. Photographs of the samples after ball-milling tests under UV irradiation ($\lambda_{ex} = 365$ nm).

4.5. 'Bu 導入による蛍光スペクトルの変化

蛍光スペクトルは、'Bu 基の導入数が増加に伴いレッドシフトしていた (DAAN-OMe/OMe: $\lambda_{em} = 555$ nm; *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe: $\lambda_{em} = 568$ nm; *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe: $\lambda_{em} = 583$ nm)。蛍光スペクトルのレッドシフトについて考察するために TD-DFT 計算を行った。計算レベルに関しては第3章と同様 UM06-2X/6-311+G(d,p) を使用した。TD-DFT を用いて算出した最低二重項励起状態の最安定構造 (D₁) から基底状態への垂直緩和のエネルギーは、'Bu 基の導入により減少した (Table 4-1)。この結果は、実験的に得られた蛍光スペクトルのレッドシフトと一致している。

Table 4-1. Calculated and Experimental peak wavelengths of DAAN derivatives

	D ₁ → D ₀ / eV	Calculated fluorescence wavelength / nm	Experimental fluorescence wavelength / nm
DAAN-OMe/OMe	2.50	496	555
<i>m'</i> Bu ₂ -DAAN-OMe/OMe	2.41	515	568
<i>m'</i> Bu ₄ -DAAN-OMe/OMe	2.38	521	583

また、D₁ から基底状態への垂直緩和に関してはいずれの誘導体でも SOMO-LUMO 間の電子遷移が優位に働いていることが示唆された (Table 4-2)。

Table 4-2. The relative orbital emission contributions are indicated ('up' = A, and 'down' = B)

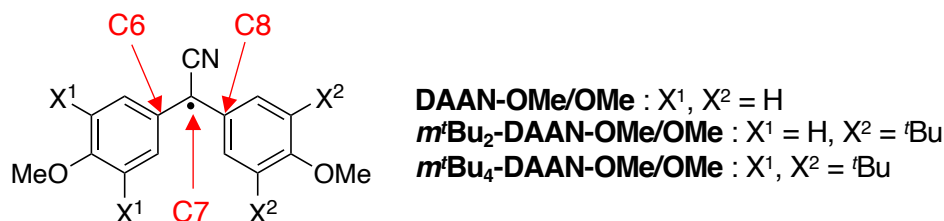
	α -SOMO	Orbital emission contribution	Oscillator strength (<i>f</i>)
DAAN-OMe/OMe	67A	67A ← 68A (16%) 66B ← 67B (79%)	0.130
<i>m'</i> Bu ₂ -DAAN-OMe/OMe	99A	99A ← 100A (17%) 98B ← 99B (76%)	0.105
<i>m'</i> Bu ₄ -DAAN-OMe/OMe	131A	131A ← 32A (16%) 130B ← 131B (77%)	0.109

第4章 嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上

'Bu 基の導入による DAAN 誘導体の蛍光波長のレッドシフトは、'Bu 基の嵩高さによって、基底状態と励起状態の間で著しい構造変化が生じたためだと考えられる。実際、基底二重項状態の最安定構造 (D_0) と D_1 状態を比較すると、二面角は $DAAN-OMe/OMe < m'Bu_2-DAAN-OMe/OMe < m'Bu_4-DAAN-OMe/OMe$ の順に減少した (Table 4-3)。

Table 4-3. Calculated angles of DAAN derivatives using UM06-2X/6-311+G(d,p)

	State	Dihedral angle / °	$\angle C6C7C8$ / °
DAAN-OMe/OMe	D_0	44.3	125.4
	D_1	37.4	126.5
$m'Bu_2-DAAN-OMe/OMe$	D_0	44.8	125.4
	D_1	37.3	127.1
$m'Bu_4-DAAN-OMe/OMe$	D_0	49.2	124.9
	D_1	33.9	128.6



また、3章までに得られた DAAN 誘導体の実験結果と合わせて、固体蛍光スペクトル測定の結果から得られた蛍光スペクトルのピークトップ波長と TD-DFT 計算によって得られた $D_1 \rightarrow D_0$ 遷移の蛍光波長の高い線形性が確認され嵩高い置換基が導入されても、DAAN ラジカルのピークトップ波長は高い精度で予測できることが示唆された (Figure 4-18)。

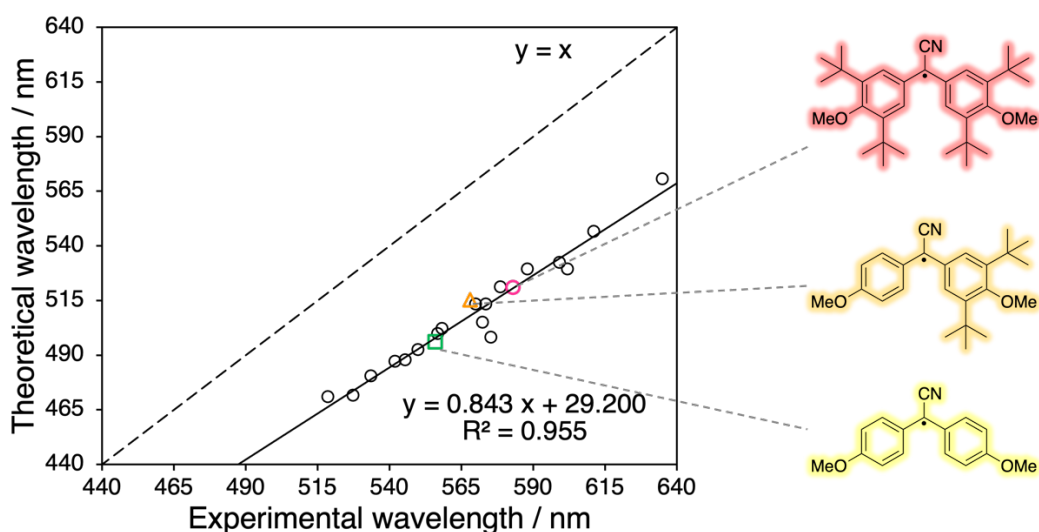


Figure 4-18. Energy gap ($D_1 \rightarrow D_0$) calculated by TD-DFT (UM06-2X/6-311+G(d,p)) and vibrational frequency calculated from the results of fluorescence spectrum measurement.

4.6. ポリカーボネートから発生するメカノラジカルの検出

最後に、開発した新規 DAAN 誘導体を用いて、代表的なエンジニアリングプラスチックであるビスフェノール A 由来のポリカーボネート (PC) から生じるメカノラジカル検出に取り組んだ。具体的には、DAAN 誘導体 (39.5 μmol) と PC (100 mg, $M_n = 37.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.02$) の混合試料のボールミルによる擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) を行い、GPC 測定および ESR 測定を行った。

30 分間の擦り潰し試験を行ったものの、PS の場合と異なり GPC 溶出曲線に明確な変化は見られなかった。しかし、ESR 測定によってラジカル発生量を評価したところ、明確なラジカル由来のシグナルが確認され、そのラジカル発生量は *t*Bu 基の導入数増加に伴い増大した (Figure 4-19b)。また、PC のみを 3 時間粉碎すると、分子量の低下がわずかに観察された (Figure 4-19a)。これらの結果は、PC の高分子鎖は力学的刺激によって分子鎖が切断されており、GPC では観察できない初期の微小な高分子鎖切断も、DAAN 誘導体を用いて検出可能なことを示している。

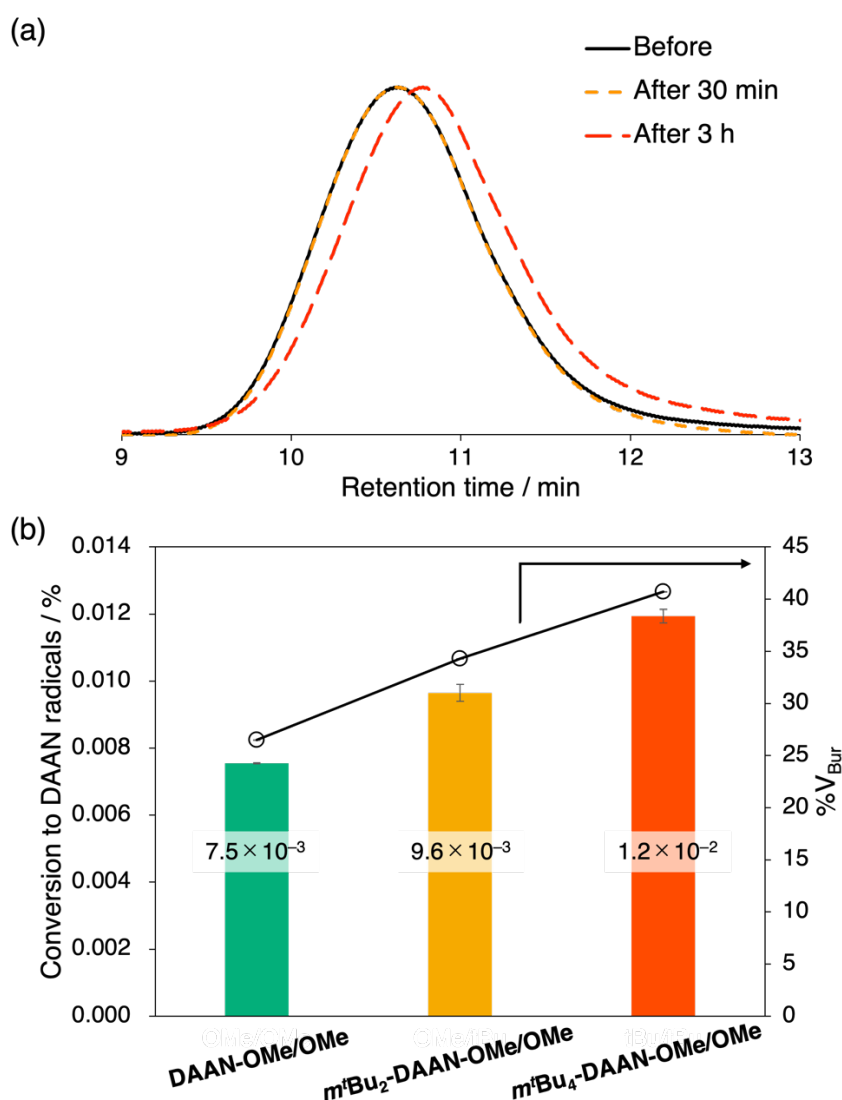


Figure 4-19. (a) GPC curves of the mixtures of polycarbonate ($M_n = 37.0 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 2.02$) and *m*^tBu₄-DAAN-OMe/OMe (39.5 μmol) before and after ball-milling. (b) Conversion of the DAAN derivatives to the corresponding DAAN radicals estimated based on ESR measurements, and the percentages of buried volume (%V_{Bur}).

4.6. 結言

本章では、DAAN ラジカルの熱力学的な安定性をできる限り低下させないようにしながら、速度論的な安定性を向上させるために、芳香環のメタ位に対して 'Bu 基を有する新規 DAAN 誘導体を開発した。

合成した DAAN 誘導体は、嵩高い置換基を導入してもラジカル検出能を示した。また、発生した DAAN ラジカルの減衰速度は嵩高い置換基を有さない誘導体に比べて低下し、ラジカルの持続性の向上が認められた。さらに、'Bu 基の導入により、基底状態と励起状態の構造変化が大きくなり、蛍光波長はレッドシフトした。加えて DAAN 誘導体とエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネートとの擦り潰し試験を行ったところ、GPC で検出できない微小な分子鎖切断も検出できることが明らかになった。

4.7. 実験項

General Information

All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Wako Pure Chemical Industries, Tokyo Chemical Industry, or Kanto Chemical and used as received, unless otherwise noted. ^1H NMR spectra were obtained using a 500 MHz Bruker AVANCE III HD500 spectrometer. ^{13}C NMR spectra were obtained using a 400 MHz JEOL JNM-ECZ400S/L1 spectrometer. Gel permeation chromatography (GPC) measurements were performed in THF at 40 °C on TOSOH HLC-8320 GPC system equipped with a guard column (TOSOH TSK guard column Super H-L), three columns (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, and 2500), a differential refractive index detector, and UV-vis detector at a flow rate of 0.6 mL/min. The GPC was calibrated with monodisperse polystyrene standards ($M_n = 4430$ – 324200 g mol $^{-1}$; $M_w/M_n = 1.03$ – 1.08), and all molecular weight data are reported as polystyrene equivalents.

Ball-milling Tests

Grinding tests were performed using mixer mill machine (Retsch MM 400). The mechanical energy was controlled by the frequency of the screw-top grinding jars. The powdered sample was placed in a 10 mL stainless steel screw cap jar containing one 5 mm stainless steel ball. The jar was sealed and locked into the ball-mill machine. The samples were ground for 10 min at 30 Hz. All experiments were conducted at room temperature.

ESR Spectroscopy

Ground samples were transferred into an ESR glass capillary and weighed, and the capillary was sealed after being degassed. ESR measurements were carried out on a JEOL JES-X320 X-band ESR spectrometer. The spectra of the ground samples were measured using a microwave power of 0.1 mW and a field modulation of 0.1 mT with a time constant of 0.03 s and a sweep rate of 0.50 mTs $^{-1}$ at room temperature. The amount of DAAN radicals were determined by comparing the area of the observed integral spectrum with a 0.05 mM solution of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) in the benzene under the same experimental conditions. The Mn $^{2+}$ signal was used as an auxiliary standard. The g value was calculated according to the following equation:

$$g = hv/\beta H$$

where h is the Planck constant, ν is the microwave frequency, β is the Bohr magneton and H is the magnetic field.

Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence measurements were carried out using a spectrofluorometer (JASCO FP-8550) between 350 and 750 nm.

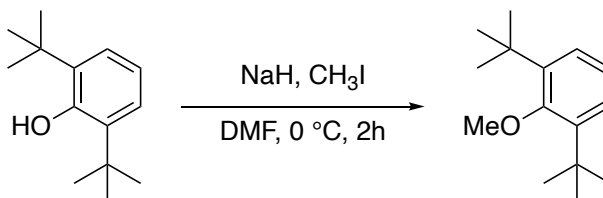
Computational details

DFT calculations were executed using the Gaussian16 program package. The geometries of the compounds were optimized without symmetry constraints. Calculations were performed using the unrestricted M06-2X with the 6-311+G(d,p) basis set. Frequency calculations were carried out to ensure that the optimized geometries were minima on the potential energy surface, in which no imaginary frequencies were observed in any of the compounds. TD-DFT calculations were performed using the unrestricted M06-2X with the 6-311+G(d,p) to calculate the first doublet

transitions.

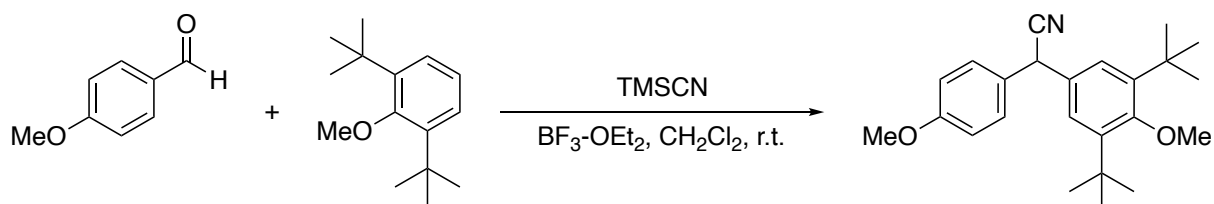
Synthesis Procedure

Synthesis of 1,3-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzene



2,6-Di-*tert*-butylphenol (9.36 g, 45 mmol), NaH (2.18 g, 54 mmol), and iodomethane (7.73 g, 54 mmol) were added to DMF (50 mL) at 0 °C for 3 h. The reaction mixture was poured into cold water, extracted with diethyl ether, and dried with Na₂SO₄. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with hexane and dried *in vacuo* to give 1,3-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzene as colorless liquid (7.82 mg, 78% yield). The spectroscopic results were as reported.^[12]

Synthesis of *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe



To a stirred solution of 4-methoxybenzaldehyde (0.67 mL, 5.47 mmol), 1,3-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzene (1.36 mL, 6.57 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (1.02 mL, 8.21 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (25 mL) at 0 °C BF₃-OEt₂ (0.82 mL, 6.57 mmol, 1.2 equiv) was added. After being stirred at room temperature for 7 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with CH₂Cl₂/hexane (1/9, v/v) and dried *in vacuo* to give *m'*Bu₂-DAAN-OMe/OMe as a white powder (1.68 g, 84% yield).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.25 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, aromatic), 7.16 (s, 2H, aromatic), 6.90 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H, aromatic), 5.02 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.81 (s, 3H, OCH₃), 3.68 (s, 3H, OCH₃), 1.39 (s, 18H, CH₃).

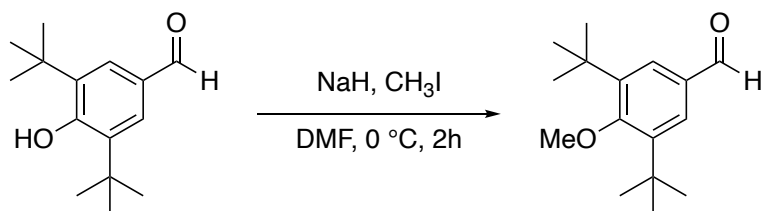
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.38, 144.56, 130.04, 128.93, 128.34, 126.01, 120.49, 114.48, 64.41, 55.44, 41.86, 36.00, 32.07.

¹³C NMR (100 MHz, acetone-*d*₆): δ/ppm 159.52, 159.17, 144.23, 131.33, 129.21, 128.78, 125.98, 120.51, 114.48, 64.16, 54.85, 40.96, 35.74, 31.61.

FT-IR (NaBr, cm⁻¹): 2962, 2872, 2239, 1999, 1897, 1774, 1610, 1512, 1459, 1413, 1362, 1329, 1306, 1253, 1227, 1182, 1115, 1031, 1004, 929, 885, 837, 814, 772, 723, 658, 585, 550.

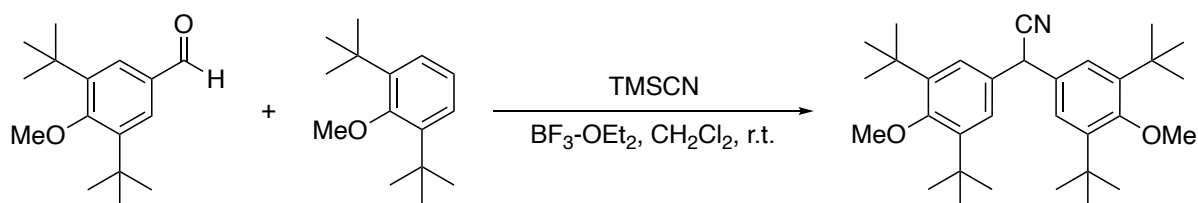
EI-MS (*m/z*): [M]⁺ calcd for C₂₄H₃₁NO₂, 365.2355; found, 365.2361.

Synthesis of 3,5-di-tert-butyl-4-methoxybenzaldehyde



3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzaldehyde (4.72 g, 20 mmol), NaH (0.81 g, 20 mmol), and iodomethane (4.29 g, 30 mmol) were added to DMF (50 mL) at 0 °C for 12 h. The reaction mixture was poured into cold water, extracted with diethyl ether, and dried with Na₂SO₄. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with CH₂Cl₂/hexane (1/9, v/v) and dried *in vacuo* to give 1,3-di-tert-butyl-2-methoxybenzene as yellow liquid (4.01 mg, 80% yield). The spectroscopic results were as reported.^[13]

Synthesis of *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe



To a stirred solution of 3,5-di-tert-butyl-4-methoxybenzaldehyde (0.99 mL, 4.47 mmol), 1,3-di-tert-butyl-2-methoxybenzene (1.11 mL, 5.36 mmol, 1.2 equiv), and trimethylsilyl cyanide (0.83 mL, 6.70 mmol, 1.5 equiv) in CH₂Cl₂ (25 mL) at 0 °C was added BF₃·OEt₂ (0.67 mL, 5.36 mmol, 1.2 equiv). After being stirred at room temperature for 13 h, the reaction mixture was diluted with CH₂Cl₂, washed with aq. NaHCO₃ and water. All the organic layers were collected, dried over MgSO₄. After filtration and evaporation, the crude product was purified by column chromatography on silica gel eluting with CH₂Cl₂/hexane (1/9, v/v) and dried *in vacuo* to give *m'*Bu₄-DAAN-OMe/OMe as a white powder (1.17 g, 58% yield).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ/ppm 7.15 (s, 4H, aromatic), 5.01 (s, 1H, -CH(CN)-), 3.68 (s, 6H, OCH₃), 1.39 (s, 36H, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ/ppm 159.30, 144.43, 129.95, 126.16, 120.78, 64.43, 42.21, 36.01, 32.07.

FT-IR (NaBr, cm⁻¹): 2961, 2871, 2238, 1717, 1593, 1453, 1414, 1395, 1362, 1267, 1226, 1118, 1011, 928, 883, 795, 771, 680, 647.

EI-MS (m/z): [M]⁺ calcd for C₃₂H₄₇NO₂, 477.3607; found, 477.3609.

4.8. 参考文献

- [1] H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581–3610.
- [2] K. Kato, A. Osuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8978–8986.
- [3] D. Leifert, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 74–108.
- [4] Z. X. Chen, Y. Li, F. Huang, *Chem* **2021**, *7*, 288–332.
- [5] D. J. Henry, C. J. Parkinson, P. M. Mayer, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6750–6756.
- [6] F. De Vleeschouwer, P. Jaque, P. Geerlings, A. Toro-Labbé, F. De Proft, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4964–4974.
- [7] A. Studer, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1159–1164.
- [8] W. E. Bachmann, F. Y. Wiselogle, *J. Org. Chem.* **1936**, *1*, 354–382.
- [9] K. Takeuchi, in *Polym. Sci. A Compr. Ref.*, Elsevier, **2012**, pp. 363–376.
- [10] K. Uchida, T. Kubo, *J. Synth. Org. Chem. Japan* **2016**, *74*, 1069–1077.
- [11] X. Wang, P. Xue, C. Zhou, Y. Zhang, P. Li, R. Chen, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 18343–18350.
- [12] E. M. Igumnova, E. Mishchenko, T. Haug, H.-M. M. Blencke, J. U. E. E. Sollid, E. G. A. A. Fredheim, S. Lauksund, K. Stensvåg, M. B. Strøm, *Bioorg. Med. Chem.* **2018**, *26*, 4930–4941.
- [13] Y. Zhang, Z. Pan, H. Guo, J. Yang, J. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2022**, *107*, 154120.

第5章

側鎖にジアリールアセトニトリル骨格を有する 高分子の開発

5.1. 緒言

序論でも示したように、近年、力学応答性高分子の進歩は著しく、中でも力学的刺激に応答して色彩変化や化学発光を示すメカノクロミックポリマーが注目を集めている。メカノクロミックポリマーは材料にかかる力の分布を可視化できるため、材料の損傷検知や寿命予測への応用が期待されている。このようなメカノクロミックポリマーの設計指針は、(i) 微粒子や二分子膜の配列を利用した構造色変化^[1-3]、(ii) 蛍光性や燐光性分子骨格の凝集状態変化やコンフォメーション変化^[4-8]、(iii) 色素を封入したマイクロカプセルの崩壊^[9-12]、(iv) 力学応答性の発色団 (メカノクロモフォア) の化学反応^[13-18]など多岐にわたる (Figure 5-1)。

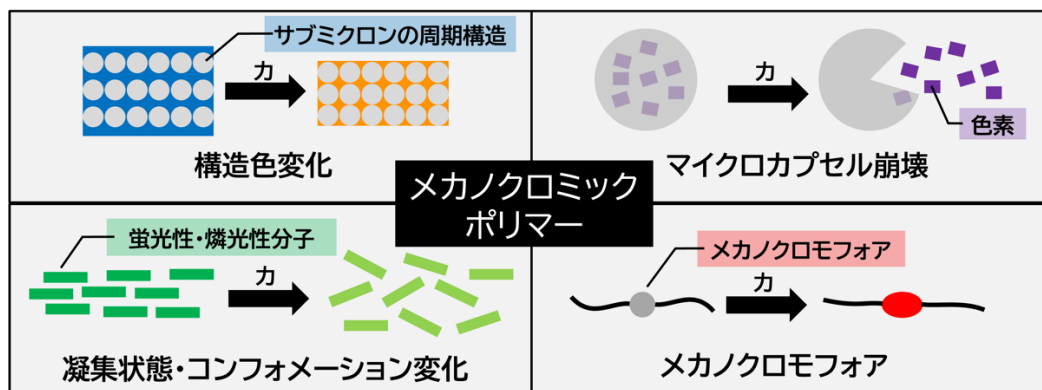


Figure 5-1. Illustrations of mechanochromic polymers categorized by their mechanism.

しかし、これらのメカノクロミックポリマーは、高分子主鎖の切断に必要な力に比べて弱い力で色変化を示すため、材料本来の力学的刺激による劣化現象を可視化できてはいない。また、いずれの手法も材料合成のプロセスを煩雑化することにつながる。この課題を克服するための分子設計指針として、力学的刺激が直接加わりにくい高分子側鎖に高分子の主鎖切断時に生じるメカノラジカルを検出可能な分子骨格を導入することが考えられる。

前章までに、ジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体を用いて、力学的刺激によって高分子主鎖が切断される際に発生するメカノラジカルを電子スピン共鳴 (ESR) 測定および蛍光強度測定によって検出・定量評価できることを明らかにした。そこで本章では高分子側鎖に後天的に DAAN 骨格を導入し高分子自体に、メカノラジカルを可視化する機能を付与することを目指す。高分子自体にメカノラジカルを可視化する機能を付与する利点として以下が挙げられる。

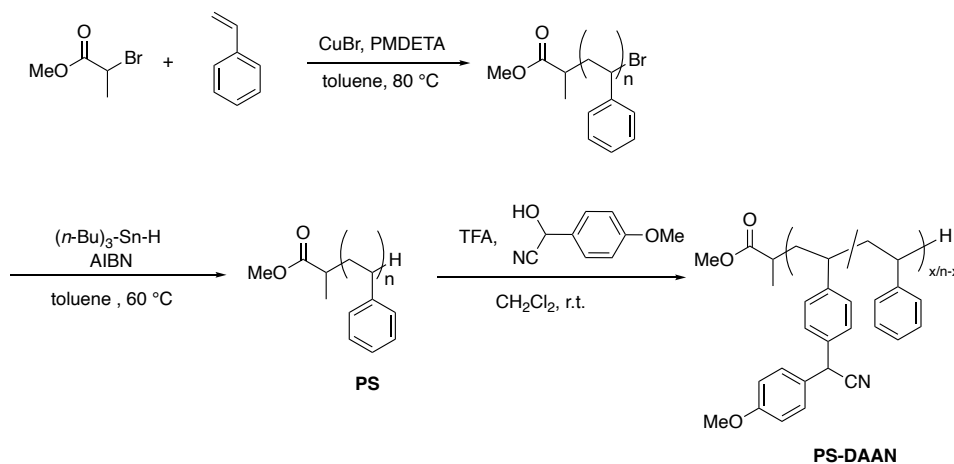
- (i) 高分子の切断部位近傍に DAAN 骨格を導入され、メカノラジカル検出確率が向上すること
- (ii) DAAN 誘導体の高分子との均一分散性が向上しメカノラジカル検出能が向上すること
- (iii) DAAN ラジカル同士のカップリング反応が抑止され DAAN ラジカルが寿命が向上すること

具体的な合成指針としては、芳香族シアノアルコールを用いた芳香族求電子置換反応によって芳香環を有する高分子側鎖への DAAN 骨格導入を検討した。高分子に対して DAAN 骨格を後天的に導入することで汎用高分子に付加価値を与え、新たな損傷検知材料としての応用を目指した。

第5章 側鎖にジアリールアセトニトリル骨格を有する高分子の開発

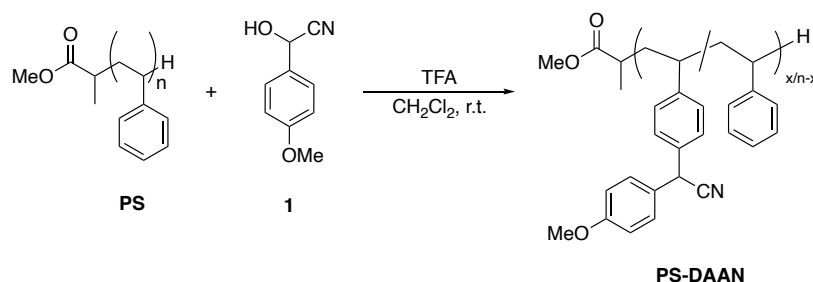
5.2. DAAN 骨格を側鎖に有する高分子の合成

DAAN 骨格を側鎖に有する高分子を合成するために、修飾対象の高分子としてポリスチレン (PS) を選択した。PS は側鎖に芳香環を有しており、2章で合成した4-メトキシマンデロニトリルと反応させることで、後天的に側鎖に DAAN 骨格を導入可能であるため選択した (Scheme 5-1)。なお、修飾反応には修飾率の算出が容易で擦り潰し試験による分子鎖切断を評価しやすい原子移動ラジカル重合 (ATRP) で合成した PS を利用した。PS の合成は2章で示しているため、本章では PS-DAAN の合成から記述する。



Scheme 5-1. Synthesis route of PS-DAAN.

5.2.1. PS-DAAN の合成



Scheme 5-2. Synthesis of PS-DAAN.

PS ($M_n = 48.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.14$) と 4-メトキシマンデロニトリル (化合物 1) をジクロロメタン中でトリフルオロ酢酸を酸触媒として反応させることで PS-DAAN の合成を行った。修飾率は 4-メトキシマンデロニトリル (化合物 1) の添加量を変化させて制御した。

合成したサンプルの元素分析および $^1\text{H NMR}$ から算出した修飾率、並びに仕込み比から算出した理論修飾率を Table 5-1 に示す。また Entry 1~Entry 4 の $^1\text{H NMR}$ スペクトルを Figure 5-2 から Figure 5-5 に示す。 $^1\text{H NMR}$ より DAAN のベンジル位水素由来のシグナルが確認され、修飾率に関して元素分析および $^1\text{H NMR}$ の結果が良い一致を示したため目的の化合物が得られたと判断した。

Table 5-1. Modification ratio of PS-DAAN^a

Entry	Molar feed ratio of 1 to PS	x / %	x / %
	repeating units (equiv.)	Elemental analysis	¹ H NMR
1	0.33	22	22
2	0.20	16	17
3	0.10	7	6
4	0.07	5	4

^aReaction conditions: PS (500 mg, 4.81 mmol of repeating unit) and **1** were stirred in TFA/dichloromethane (1/2, v/v) for 24 h.

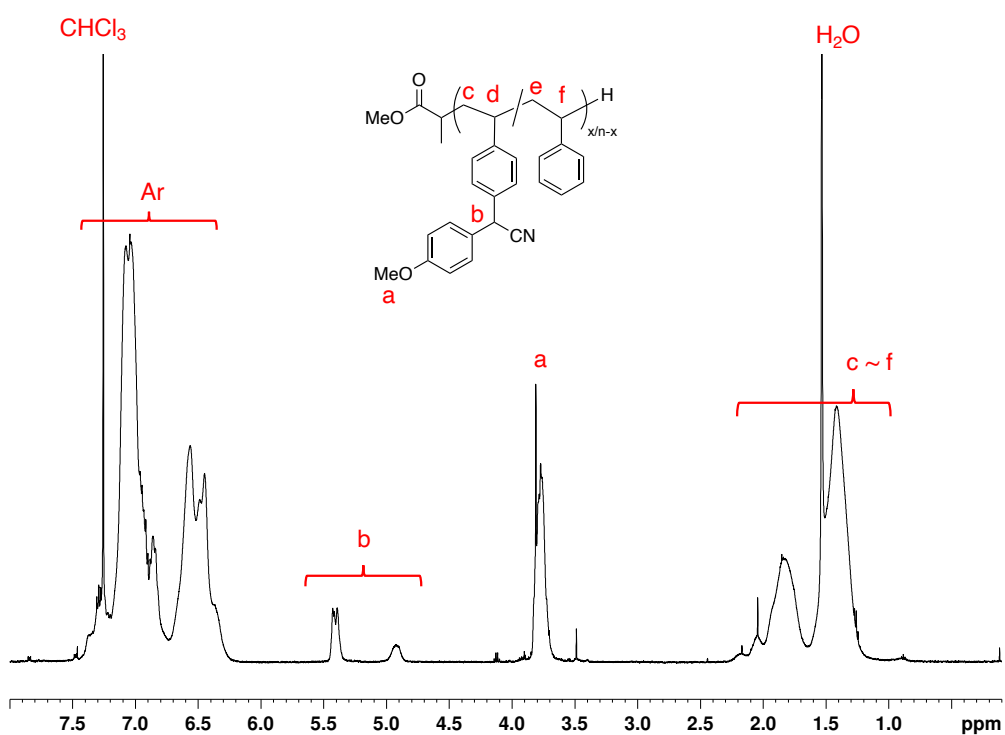


Figure 5-2. ¹H NMR spectrum of Entry 1 (CDCl₃, 500 MHz).

第5章 側鎖にジアリールアセトニトリル骨格を有する高分子の開発

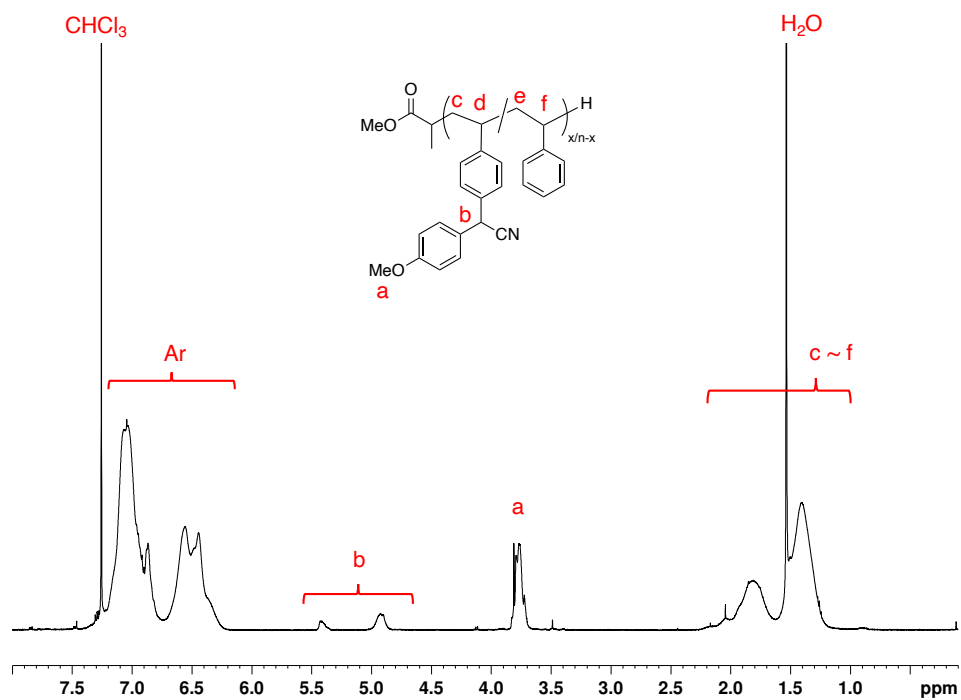


Figure 5-3. ¹H NMR spectrum of Entry 2 (CDCl₃, 500 MHz).

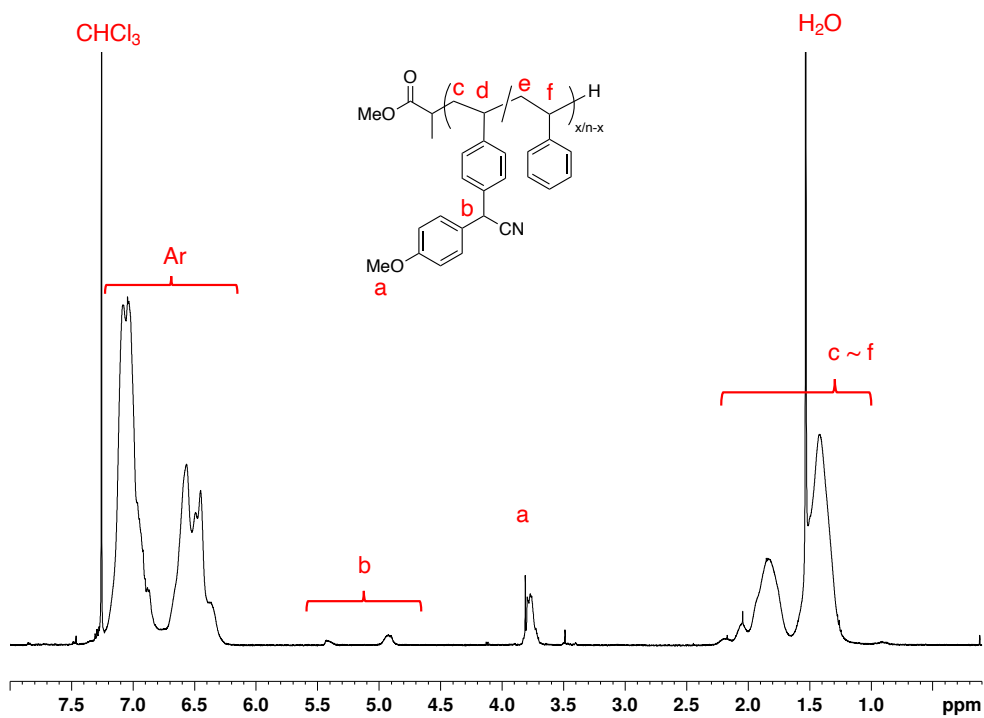


Figure 5-4. ¹H NMR spectrum of Entry 3 (CDCl₃, 500 MHz).

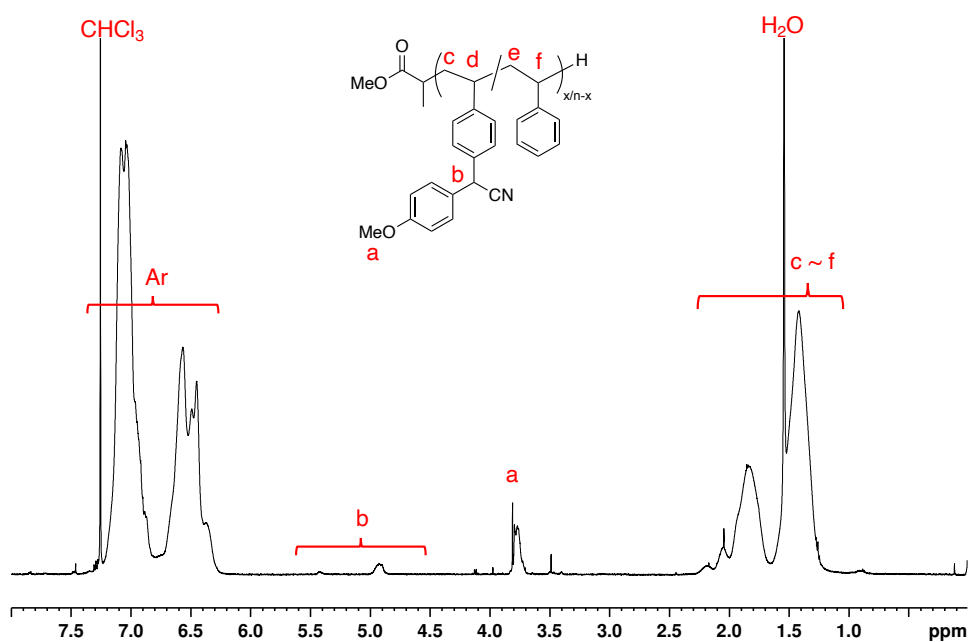


Figure 5-5. ^1H NMR spectrum of Entry 4 (CDCl_3 , 500 MHz).

Entry 1 の修飾率が仕込み比から大きく外れているのは、修飾反応が進むにつれ側鎖の立体的な嵩高さが増し、芳香族求電子置換反応が進行しにくくなったためだと考えられる (Figure 5-6)。また Entry 1 は他のサンプルと異なりやや黄変した粉末が得られたため、以降の蛍光強度測定および ESR 測定では Entry 2、Entry 3、Entry 4 のみを利用した (Figure 5-7)。Entry 1 が黄変した原因については、4-メトキシマンデロニトリルの添加量の増加に伴い、反応の選択性が低下し PS のベンゼン環のパラ位以外にも芳香族求電子置換反応が進行したためだと考えられる。

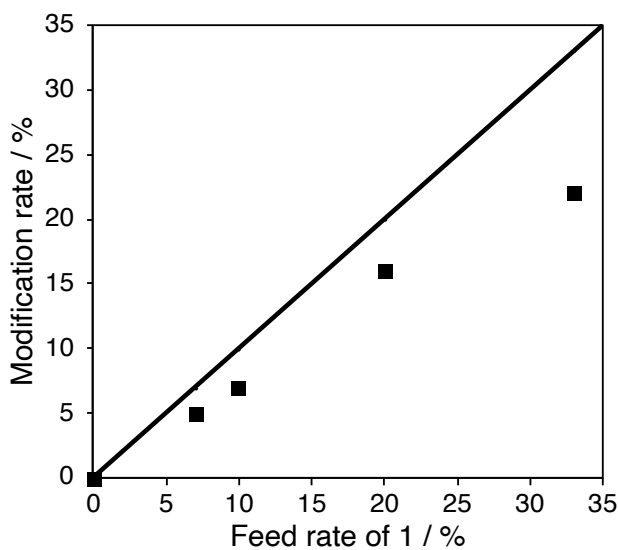


Figure 5-6. Relationship between feed ratio of 4-methoxymandelonitrile to repeating unit (equiv.) and modification ratio of PS. The solid line denotes the theoretical value.

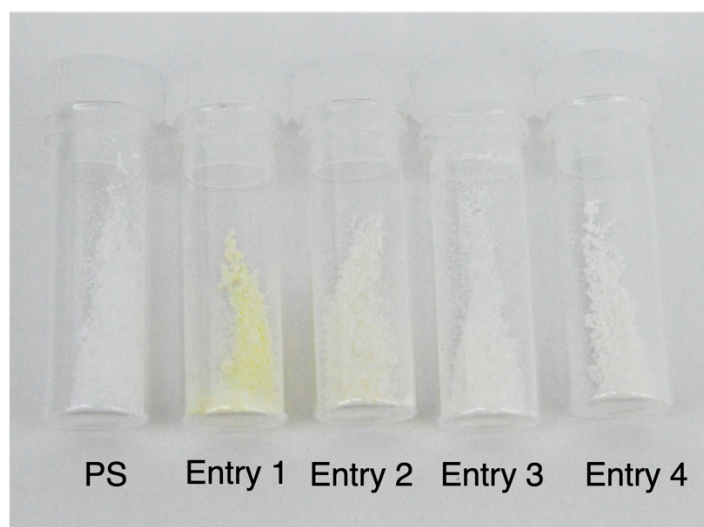


Figure 5-7. A photograph of PS and PS-DAAN samples.

修飾前後の GPC 溶出曲線を比較すると、修飾反応によって分子量が増加していると考えられるにもかかわらず溶出時間に大きな変化は見られなかった (Figure 5-8)。すなわち、DAAN 骨格を側鎖に導入しても流体力学半径に大きな変化は生じないことが明らかになった。

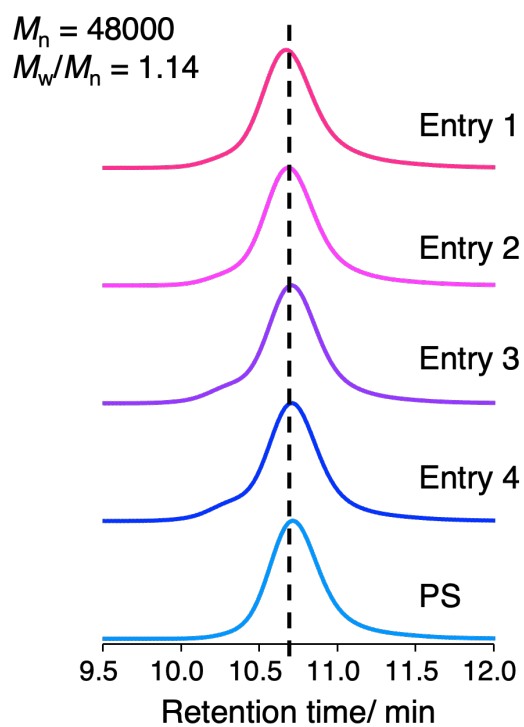


Figure 5-8. GPC curves of original PS and PS-DAAN.

5.3. PS-DAAN のメカノラジカル検出能の調査

合成した PS-DAAN のメカノラジカル検出能を評価するために、ボールミルによる擦り潰し試験を実施した。具体的には PS-DAAN (70 mg) の擦り潰し試験と、対照実験として PS ($M_n = 48.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.14$, 50 mg) と第3章で合成した DAAN-H/OMe (20 mg, 89.6 μmol) の混合試料の擦り潰し試験 (30 Hz, 30 min) を実施し、GPC 測定、ESR 測定、蛍光強度測定を行った。なお、コントロールサンプルの擦り潰し試験は Entry 2 のサンプルとほぼ等しい組成比となるように DAAN-H/OMe の添加量を決定した。

その結果、擦り潰し前には白色だった PS-DAAN の粉末は擦り潰し後には僅かに黄桃色着色が確認された。ハンディ UV ランプにて 365 nm の光を照射したところ、擦り潰し後のサンプルから黄色蛍光が目視で確認でき、明らかにコントロールサンプルよりも強い発光を示していた (Figure 5-9)。また、GPC 溶出曲線から、擦り潰しに伴い各サンプル分子量が低下し、分子鎖切断の進行が確認された (Figure 5-10)。

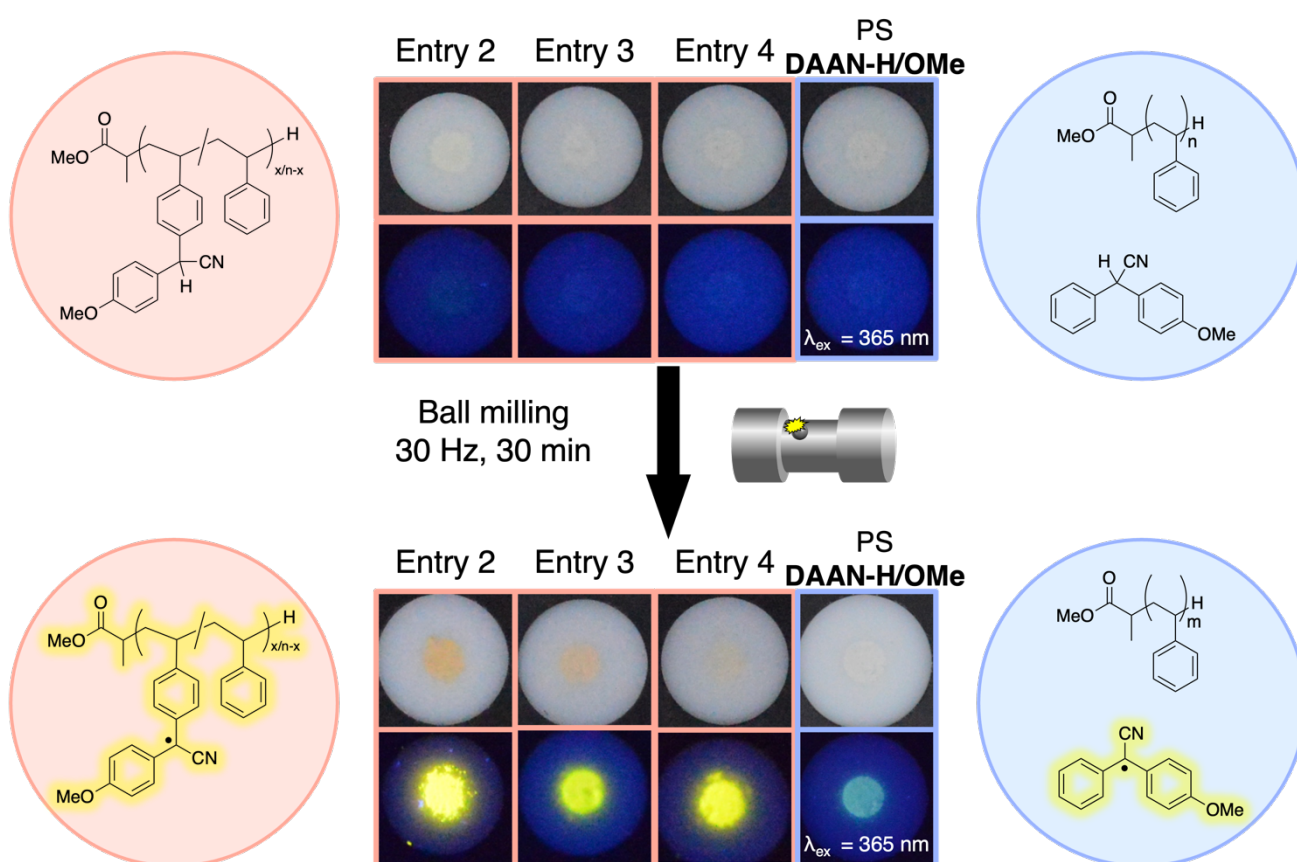


Figure 5-9. Photographs of PS-DAAN and PS + DAAN-H/OMe before and after ball milling under visible light (top lines) and before and after UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) irradiation (bottom lines).

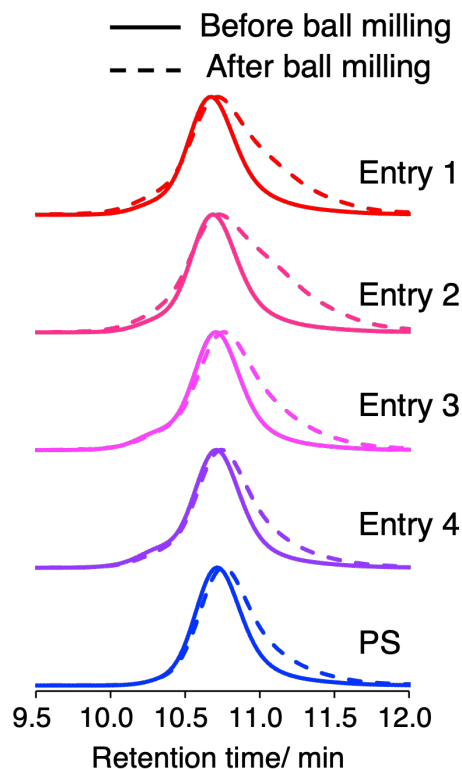


Figure 5-10. GPC curves of PS and PS-DAAN before and after ball milling.

それと同時に、炭素ラジカル由来の g 値 2.003 の ESR スペクトル (Figure 5-11)、DAAN ラジカル由来と考えられる蛍光スペクトル (Figure 5-12) が確認され、いずれも DAAN-H/OMe をプローブとして用いた場合よりも大幅にメカノラジカル検出能が向上した。ESR から算出されるラジカル生成量を Entry 2 とコントロールサンプルで比較すると、Entry 2 のほうがコントロールサンプルに比べて解離率が 50 倍以上向上することが明らかになった (Figure 5-13)。

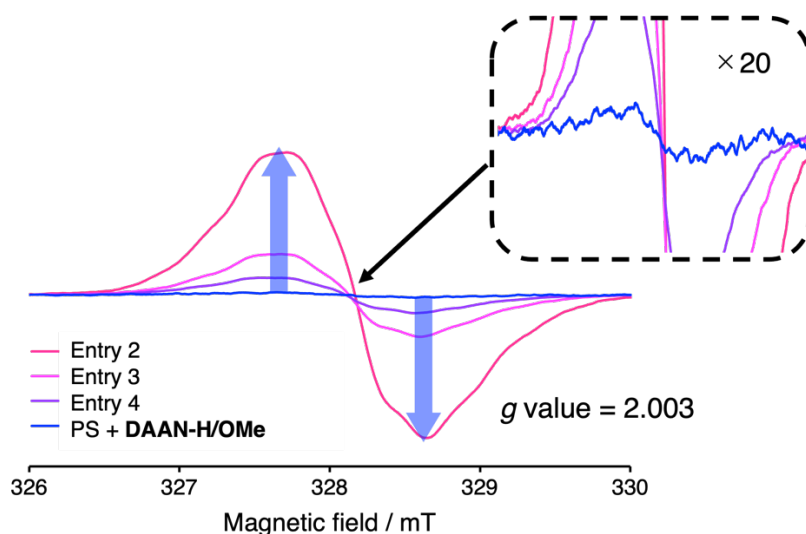


Figure 5-11. ESR spectra of PS-DAAN and PS + DAAN-H/OMe after ball milling.

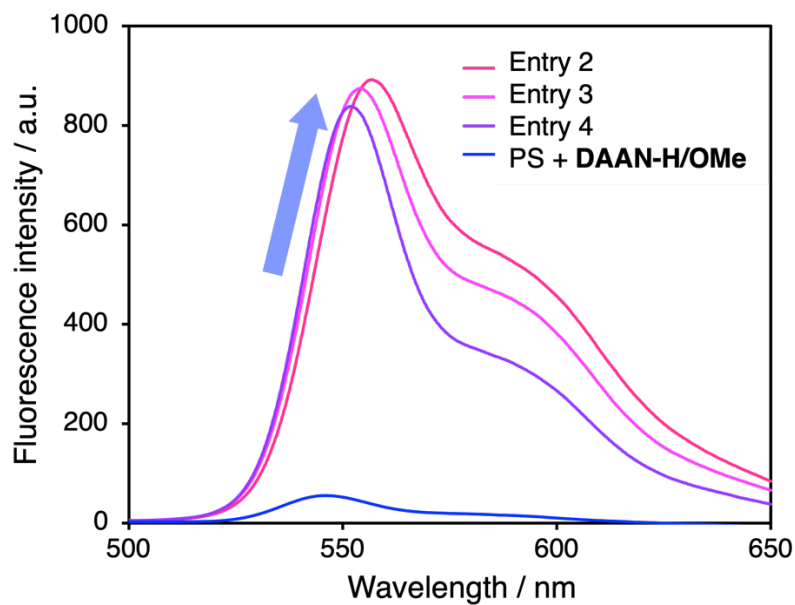


Figure 5-12. Fluorescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) of PS-DAAN and PS + DAAN-H/OMe after ball milling.

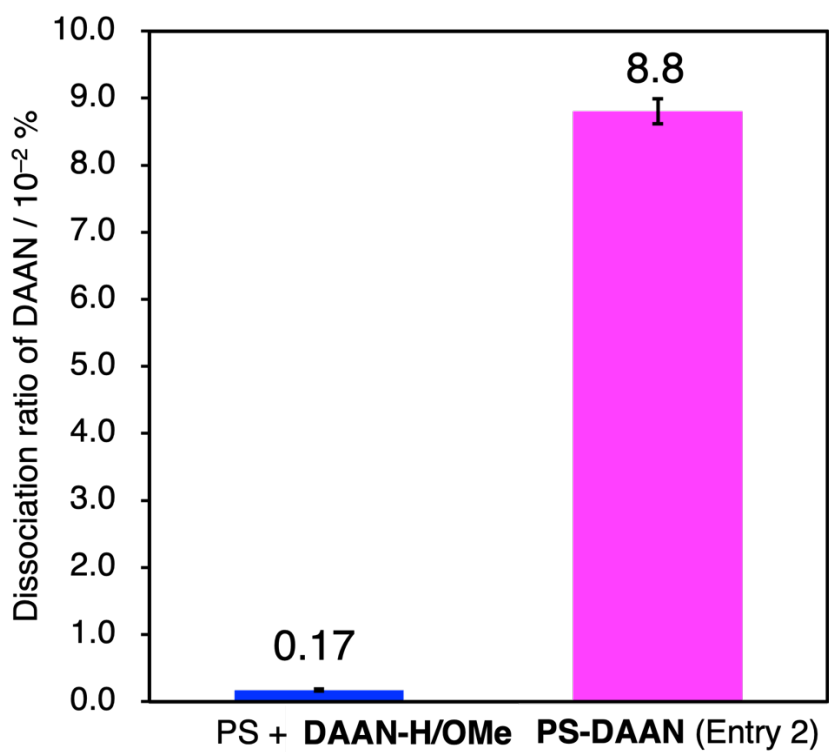


Figure 5-13. Dissociation ratio of DAAN calculated based on ESR measurements.

5.4. PS-DAAN の熱物性の評価

PS の後天的な修飾が、熱物性に大きな影響を与えていないかを調査するために、PS 並びに PS-DAAN の示差走査熱量測定 (DSC) および、熱重量分析 (TGA)を行った。DSC 測定の結果、概ね修飾率の上昇に伴って T_g が上昇した (Figure 5-14)。これは、PS 側鎖に DAAN 骨格が導入された結果、高分子主鎖における内部回転の障壁が上昇したことに起因していると考えられる。

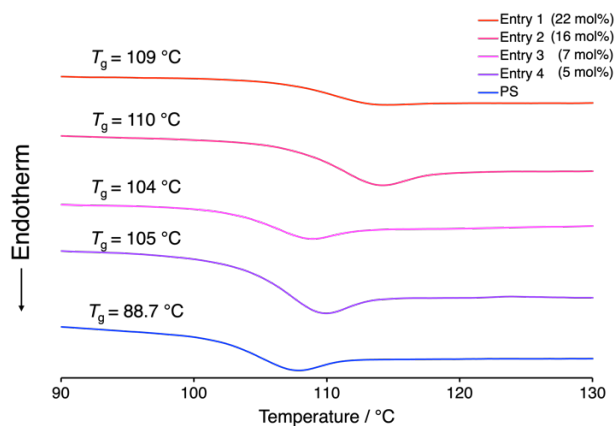


Figure 5-14. DSC curves of PS-DAAN and PS.

また、TGA 測定の結果、未修飾の PS に比べ PS-DAAN は高い熱安定性を示し、5%重量減少温度 (T_{d5}) は 60 °C 程度向上した (Figure 5-15a, Table 5-2)。この原因について詳細な評価を行うために、PS と PS-DAAN の混合試料についても同様に TGA 測定を行った。その結果、 T_{d5} を比較すると、熱分解初期には未修飾の PS 由来の重量減少することが確認されるものの、PS-DAAN の添加量を増やすことで未修飾の PS に比べ高い熱安定性を示すことが確認された (Figure 5-15b)。また、 T_{d5} 以降については PS-DAAN を重量比で 10%程度添加しただけでも、PS-DAAN のみの場合と同程度の熱安定性を示すことが明らかになった (Table 5-2)。これらの結果から、PS-DAAN の DAAN 部位は PS の熱分解時に発生する反応活性なラジカルを水素原子移動機構によって失活させ、連鎖的な熱分解を抑制する効果を有することが示唆された (Figure 5-16)。

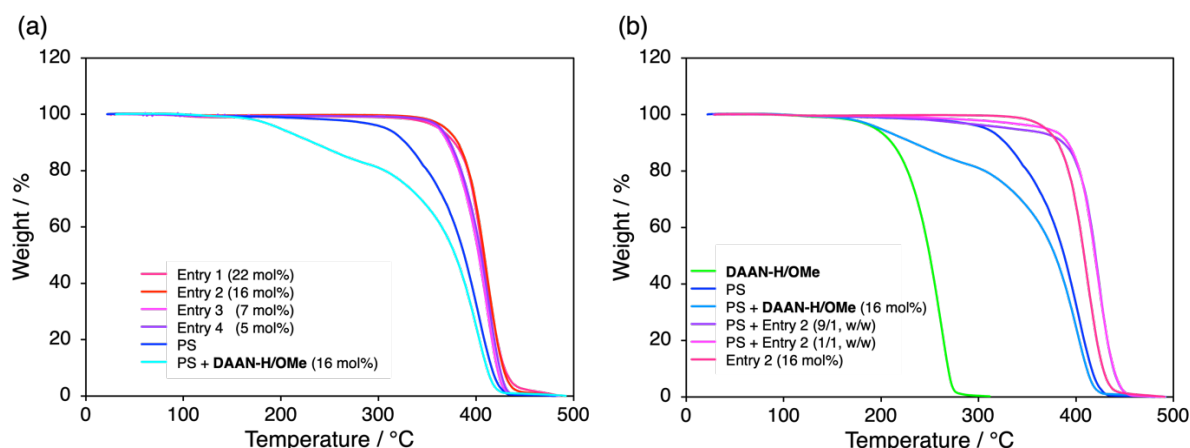


Figure 5-15. (a) Thermogravimetric curves of PS-DAAN and control samples. (b) Thermogravimetric curves of DAAN-H/OMe, PS, PS-DAAN, and mixtures.

Table 5-2. T_{d5} , T_{d10} , and T_{d50} of PS-DAAN and control samples

Sample	$T_{d5} / ^\circ\text{C}$	$T_{d10} / ^\circ\text{C}$	$T_{d50} / ^\circ\text{C}$
H-DAAN	195	211	250
PS + DAAN-H/OMe (16 mol%)	199	234	380
PS	304	325	385
Entry 1	367	383	414
Entry 2	371	383	411
Entry 3	362	372	404
Entry 4	364	374	406
PS + Entry 2 (9/1, w/w)	335	387	420
PS + Entry 2 (1/1, w/w)	373	393	420

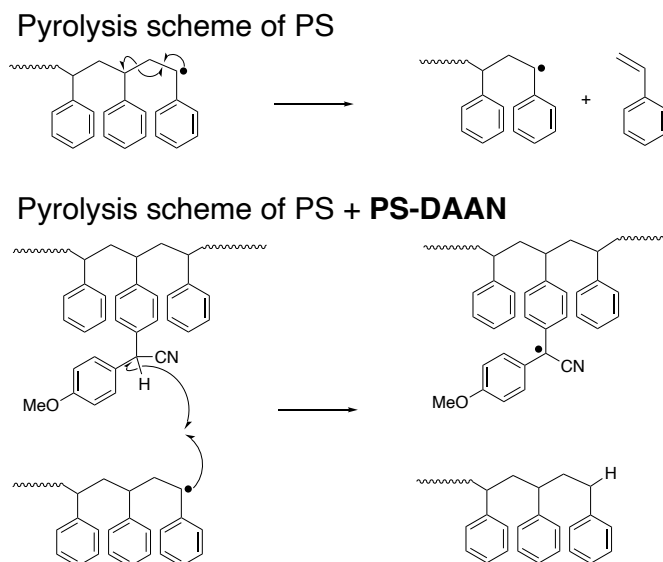


Figure 5-16. Plausible mechanism of pyrolysis of PS and PS-DAAN.

5.5. 結言

本章では、高分子側鎖に DAAN 骨格を有するポリスチレン (**PS-DAAN**) を合成し、そのメカノラジカル検出能について評価した。**PS-DAAN** はボールミルによって擦り潰すことで、黄桃色の着色と黄色の蛍光を示した。低分子型のプローブである **DAAN-H/OMe** を用いた場合と比較して **PS-DAAN** は強い蛍光強度を示した。また、ESR によって算出される DAAN ラジカル発生量も 50 倍程度上昇し、高いメカノラジカル検出能を示すことが明らかになった。さらに、未修飾の PS と **PS-DAAN** の熱物性を比較すると、**PS-DAAN** の方が熱分解しにくく高分子主鎖の連鎖的な分解を抑止する効果が明らかになった。これらの結果から、**PS-DAAN** はメカノラジカルを検出可能な高分子としての機能だけでなく、熱分解を抑止する安定化剤としても機能することが示唆された。

5.6. 実験項

General Information

All reagents and solvents were purchased from Sigma-Aldrich, Wako Pure Chemical Industries, Tokyo Chemical Industry, or Kanto Chemical and used as received, unless otherwise noted. CuBr was washed with acetic acid and then washed with ethanol and dried at 70 °C. Styrene was filtrated by aluminum oxide 90 active basic. ¹H NMR spectra were obtained using a 500 MHz Bruker spectrometer. Gel permeation chromatography (GPC) measurements were performed in THF at 40 °C on TOSOH HLC-8320 GPC system equipped with a guard column (TOSOH TSK guard column Super H-L), three columns (TOSOH TSK gel SuperH 6000, 4000, and 2500), a differential refractive index detector, and UV-vis detector at a flow rate of 0.6 mL/min. The GPC was calibrated with monodisperse polystyrene standards ($M_n = 4430\text{--}324200 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1.03\text{--}1.08$), and all molecular weight data are reported as polystyrene equivalents. Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Shimadzu DSC-60A differential scanning calorimeter at a heating rate of 10 °C/min under N₂ flow. Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed on a Shimadzu DTG60/60 simultaneous thermogravimetry / differential thermal analyzer at a heating rate of 10 °C/min under N₂ flow.

ESR Spectroscopy

Ground samples were transferred into an ESR glass capillary and weighed, and the capillary was sealed after being degassed. ESR measurements were carried out on a JEOL JES-X320 X-band ESR spectrometer. The spectra of the ground samples were measured using a microwave power of 0.1 mW and a field modulation of 0.1 mT with a time constant of 0.03 s and a sweep rate of 0.50 mTs⁻¹ at room temperature. The amount of DAAN radicals were determined by comparing the area of the observed integral spectrum with a 0.05 mM solution of 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPOL) in the benzene under the same experimental conditions. The Mn²⁺ signal was used as an auxiliary standard. The *g* value was calculated according to the following equation:

$$g = hv/\beta H$$

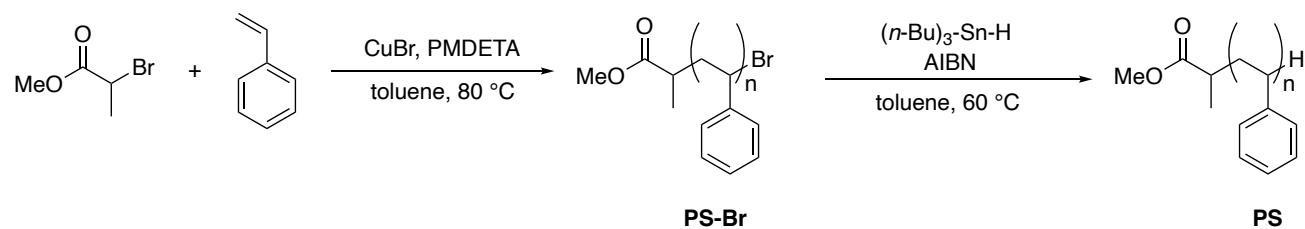
where *h* is the Planck constant, *v* is the microwave frequency, β is the Bohr magneton and *H* is the magnetic field.

Fluorescence Spectroscopy

Fluorescence measurements were carried out using a spectrofluorometer (JASCO FP-6500) between 450 and 650 nm.

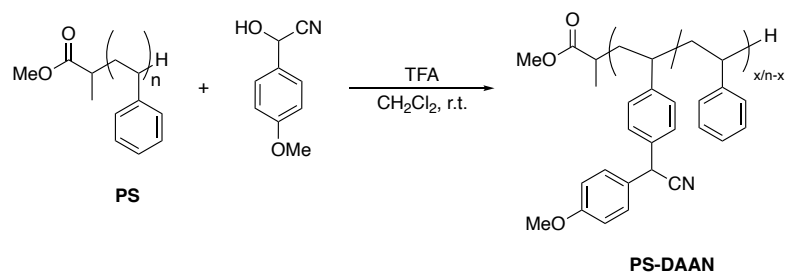
Synthesis Procedure

Synthesis of PS



PS-H ($M_n = 48.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.14$) was prepared according to the literature.^[19]

Synthesis of PS-DAAN



The samples were prepared using the following method, varying only the amount of 4-methoxymandelonitrile: PS-H ($M_n = 48.0 \text{ kg mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1.14$, 500 mg), 4-methoxymandelonitrile (52 mg, 0.32 mmol), and dichloromethane (20 mL) were added to a round-bottomed flask under nitrogen atmosphere. With stirring, trifluoroacetic acid (10 mL) was added dropwise at room temperature. Then, the mixture was allowed to stir for 24 h at room temperature. After that, reprecipitating in methanol three times, the resulting precipitate was filtrated and dried in vacuo to **PS-DAAN** (Entry 4) as white powder (501 mg, 91% yield). All the reactions (Entry 1–3) were carried out in the similar manner to give **PS-DAAN** with 84–91% yield.

5.7. 参考文献

- [1] S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4997–4998.
- [2] M. A. Haque, G. Kamita, T. Kurokawa, K. Tsujii, J. P. Gong, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 5110–5114.
- [3] J. M. Clough, C. Weder, S. Schrettl, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 1–30.
- [4] C. Löwe, C. Weder, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1625–1629.
- [5] B. R. Crenshaw, C. Weder, *Macromolecules* **2006**, *39*, 9581–9589.
- [6] X. Lu, W. Li, N. R. Sottos, J. S. Moore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 40361–40365.
- [7] A. Pucci, *Sensors* **2019**, *19*, 4969.
- [8] Y. Sagara, H. Traeger, J. Li, Y. Okado, S. Schrettl, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 2021.
- [9] Y. Li, Q. Wang, X. Zheng, Y. Li, J. Luan, *RSC Adv.* **2020**, *10*, 1226–1231.
- [10] C. Calvino, C. Weder, *Small* **2018**, *14*, 1–14.
- [11] B. Di Credico, G. Griffini, M. Levi, S. Turri, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6628–6634.
- [12] C. Calvino, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 1–12.
- [13] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V Braun, T. J. Martínez, S. R. White, et al., *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- [14] Z. Chen, J. A. M. Mercer, X. Zhu, J. A. H. Romaniuk, R. Pfattner, L. Cegelski, T. J. Martinez, N. Z. Burns, Y. Xia, *Science* **2017**, *357*, 475–479.
- [15] M. E. McFadden, M. J. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 11388–11392.
- [16] C. Baumann, M. Stratigaki, S. P. Centeno, R. Göstl, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **2021**, *60*, 13287–13293.
- [17] H. Qian, N. S. Purwanto, D. G. Ivanoff, A. J. Halmes, N. R. Sottos, J. S. Moore, *Chem* **2021**, *7*, 1080–1091.
- [18] Y. Chen, G. Mellot, D. Van Luijk, C. Creton, R. P. Sijbesma, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4100–4140.
- [19] V. Coessens, K. Matyjaszewski, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 66–70.

第6章

エラストマー中で発生するメカノラジカルの 分子プローブを用いた可視化

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

6.1. 緒言

エラストマーやゲルといった柔らかい架橋高分子の力学的な刺激による破壊メカニズムの解析は、高分子化学分野において基礎的かつ材料応用へ向けた重要な研究分野である^[1,2]。エラストマーやゲルではナノスケールの損傷が伝播し、ミクロスケールの局所的な亀裂を引き起こし、最終的にマクロスケールな材料の破壊につながる。マクロな損傷は光学顕微鏡などによって容易に観察できるものの、その前兆である分子レベルの破壊の可視化は依然として課題が残されている。従って、高分子材料の力学的刺激による損傷、特に材料破壊に至る前の分子レベルの結合破壊を明らかにする方法の開発が常に望まれている。

そのような背景から、高分子材料中でメカノクロミック反応やメカノルミネッセンス反応を引き起こす様々なメカノフォアが開発されてきた。例えば、ポリマー主鎖や架橋剤にメカノフォアを導入しメカノクロミズム (mechanochromism) やメカノ誘導化学発光 (mechano-induced chemiluminescence) によって高分子材料にかかる応力の可視化が実現されている。

Creton らは階層的な高分子網目からなる相互侵入網目構造のマルチネットワーク (MN) エラストマーにおいて、ビス(アダマンチル)-1,2-ジオキセタンビスアクリレート (BADOBA) と呼ばれる化学発光架橋剤を用い、犠牲結合の切断を空間分解的に可視化する戦略を開発した^[3]。BADOBA は外力により、ジオキセタン基が2つのアダマンタノンユニットに分解される。分解によって生成するアダマンタノンユニットの内1つは励起状態にあり、青色領域の光子を放出することで基底状態に緩和される。さらに類似の報告としては、 π 拡張アントラセンの Diels–Alder 付加体を架橋点に有するマルチネットワークを合成し、力学的 retro Diels–Alder 反応で放出される π 拡張アントラセンによっても空間分解的に応力の可視化が達成されている^[4]。

Otsuka らは、ポリウレタンエラストマーにラジカル系メカノフォアの一つであるジアリルビベンゾフラノン (DABBF) を組み込むことで材料にかかる応力の可視化に成功している^[5,6]。DABBF 含有エラストマーは力学的刺激によって、2つの安定なアリールビベンゾフラノン (ABF) ラジカルに開裂し、この過程で 346 nm から 650 nm へ吸光度が大きくシフトし応力を可視化できる。また、力学的刺激によって蛍光性ラジカルを与えるテトラアリールスクシノニトリル (TASN) を用いて、結晶性高分子の結晶化に伴い生じる微小応力の可視化を達成している^[7,8]。さらにラジカル重合にも適応可能なラジカル系メカノフォアであるジフルオロニルスクシノニトリル (DFSN) 架橋剤を用い、アクリル系ポリマーを主成分とする MN エラストマー中に組み込み、引張だけではなく膨潤といった力学刺激の可視化に成功している^[9,10]。

しかし、メカノフォアを高分子鎖中や架橋剤に化学的に組み込む戦略には下記のような欠点がある。

- i) メカノフォアは通常、元のポリマーの化学結合よりも小さな力で活性化するため、材料固有の破壊挙動を検出できているとは限らない^[11,12]。
- ii) 目的の材料に応じて、特定の化学合成が必要となり、幅広い応用には限界がある。

力学的刺激による高分子の劣化を検出する別の戦略として、高分子鎖切断に伴い発生するメカノラジカルを検出することが考えられる。具体的には、高分子材料の力学的刺激による劣化は、高分子鎖の均一開裂によって引き起こされる場合が多く、その際にメカノラジカルが生じる^[13–15]。前章までに述べたように、一般的なメカノラジカルは短寿命であるため、電子スピン共鳴 (ESR) 測定を用いても直接的な観

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

測は困難であり、高分子材料中で発生するメカノラジカルを検出するための簡便かつ汎用的な手法の開発が求められていた^[16,17]。

そのような中、Gong らはダブルネットワーク (DN) ハイドロゲルにおいて、下限臨界溶解温度 (lower critical solution temperature, LCST) を示す水溶性高分子のメカノラジカル重合を利用したメカノラジカルの可視化を報告した^[18]。この手法では、DN ハイドロゲルにあらかじめ *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAm) と疎水性環境で蛍光を発する蛍光分子である 8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸 (ANS) を添加しておき、力学的刺激を与えた後の DN ハイドロゲルの加熱によって LCST を引き起こし、メカノラジカル発生を可視化した。しかしこの手法には以下のような制約があった。

- i) メカノラジカル濃度 (推定 10 μM) がヒドロゲルに溶解する酸素濃度 (約 200 μM) よりはるかに低い^[19]、酸素を除去した試料で力学試験を行う必要がある。
- ii) 重合後かつ高温で蛍光観察を行う必要があるため、破壊過程をリアルタイムに可視化できない。

この欠点を克服するために、クマリン系発光体にニトロキシラジカルを結合させたターンオン型蛍光ラジカル反応剤^[20]を用いて、DN ハイドロゲル中で発生するメカノラジカルの可視化が報告された。この方法では、通常メカノラジカルのトラッピング反応だけではなく、酸素リレーラジカルトラッピング (Oxygen-relayed radical trapping) 反応が生じており、大気下でも効率的にメカノラジカルを検出・可視化可能になった^[21]。

しかし、これらの方法はいずれも、ゲル中の水もしくは溶存酸素が不可欠であり、単純にエラストマーの系へは展開できない。従って、依然としてエラストマー中で発生するメカノラジカルを簡便に検出した例は報告されていない。そこで本研究では、合成段階でメカノクロモフォアを有さないエラストマーに対して、後天的にメカノラジカルを検出可能な分子プローブである DAAN 誘導体を添加し、エラストマー内で生じる分子鎖切断の簡便かつ汎用的な可視化と物性の評価実現を目的とした (Figure 6-1)。

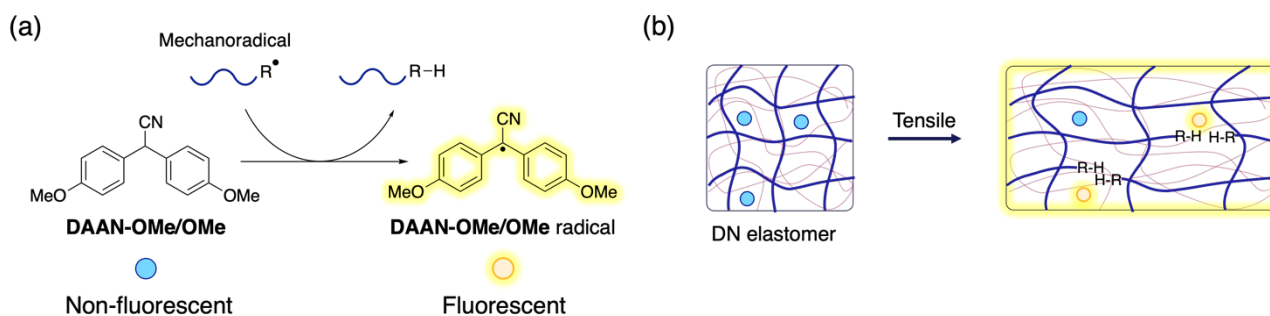


Figure 6-1. (a) Visualization of mechanoradicals via radical chain transfer with DAAN derivatives and (b) schematic illustration of this work.

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

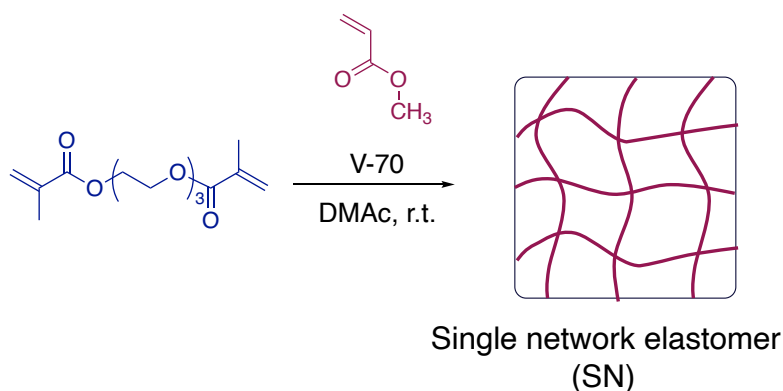
6.2. DAAN 含有エラストマーの合成

DAAN を用いてメカノラジカルを可視化するためのエラストマーとして、汎用的かつ異なるメカニズムで材料破壊が起きるシングルネットワーク (SN) エラストマーおよび DN エラストマーに着目した。

SN エラストマーは変形時にエネルギーを散逸する構造を持たないため、脆く弱い材料である。一方で、DN エラストマーは犠牲結合原理に基づき従来の SN エラストマーに比べて高い靱性を示すことが知られている^[22]。犠牲結合原理とは、材料中に壊れやすい結合 (犠牲結合) を予め導入しておくこと、材料全体の破壊に先立って多量の犠牲結合の破壊によるエネルギー散逸が生じ、全体としては強靱化する手法である。即ち、SN エラストマーの場合には材料の破壊直前に、DN エラストマーの場合には犠牲結合の破壊が生じるタイミングからエラストマー内部での分子鎖切断が生じると考えられている。従って DAAN 誘導体を添加した SN および DN エラストマーを合成することでその違いを観測できると予想される。本研究では、SN エラストマーおよび DN エラストマーの主成分にはアクリル酸エステル類を選択し、一般的な方法によって架橋高分子を合成した。

6.2.1. SN エラストマーの合成

SN エラストマーは、アクリル酸メチル (MA)、架橋剤としてモノマーに対して 3 mol% のジメタクリル酸トリエチレングリコール、低温アゾ系開始剤である V-70 を DMAc 中で混合し、室温でフリーラジカル重合を行った (Scheme 6-1)。得られたゲルをクロロホルム/メタノール混合溶媒に浸漬させ未反応物を除去し、メタノール中で収縮させた。収縮させたフィルムを風乾した後、室温および 40 °C で真空乾燥し、無色透明のフィルムとして MA-3 を得た。



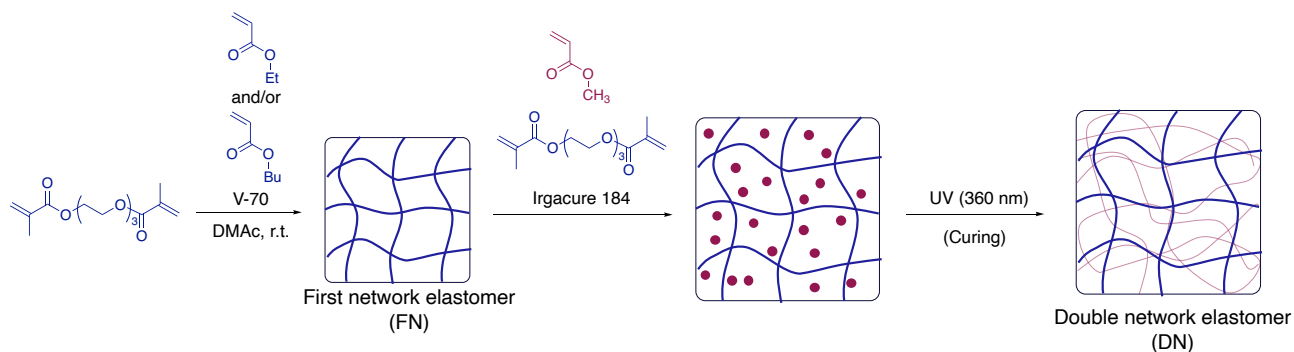
Scheme 6-1. Synthesis of SN elastomers (V-70: 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); DMAc: *N,N*-dimethylacetamide)

6.2.2. DN エラストマーの合成

DN エラストマーについては、段階的なフリーラジカル重合によって合成した (Scheme 6-2)。本研究では、第一網目の架橋密度や高分子種の影響を評価するにあたり、架橋密度や高分子種の異なるファーストネットワーク (FN) エラストマーを合成した。架橋密度の異なる FN エラストマーに関しては、モノマーをアクリル酸エチル (EA) として架橋剤であるジメタクリル酸トリエチレングリコールのモル分率をモノマーに対して 1, 2, 3 mol% の 3 通りの組成比で合成した。また、高分子種の異なる FN エラストマー

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

についてはアクリル酸ブチル (BA)、EA、BA と EA の 1:1 (mol/mol) の混合モノマー (BAEA) の 3 種類を用意し、架橋剤であるジメタクリル酸トリエチレングリコールのモル分率をモノマーに対して 3 mol% に固定して合成した。合成した FN エラストマーは SN エラストマーと同様、クロロホルム/メタノール混合溶媒に浸漬させ未反応物を除去し、メタノール中で収縮させた。収縮させたフィルムを風乾した後、室温および 40 °C で真空乾燥し、無色透明のフィルムを得た。その後、洗浄・乾燥のプロセスを経て得られた架橋高分子を十分な時間窒素バブリングを行った MA、ジメタクリル酸トリエチレングリコール (モノマーに対して 1 mol%)、光開始剤 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン : Irgacure 184) から成るモノマー溶液に浸漬させて膨潤させた。3 時間の浸漬を経て、フィルムのサイズ変化が見られなくなったことから平衡膨潤に達したと判断し、得られたゲルをテフロンシートに挟み、さらにシャーレで挟んで固定した。このサンプルに対し、断続的に UV (365 nm) 照射を行い、ラジカル重合を進行させて DN エラストマーを得た。なお、この時、反応の暴走を抑えるために、放射温度計を用いてフィルム表面が 40 °C 以下で重合が進行するように配慮した。合成したエラストマーの呼称は「FN のモノマー種」-「架橋密度」/「SN のモノマー種」として、EA-1/MA、EA-2/MA、EA-3/MA、BAEA-3/MA、BA-3/MA と記載する。また、合成した DN エラストマーについては、Table 6-1 にモノマー種と架橋密度をまとめた。



Scheme 6-2. Synthesis of DN elastomers (V-70: 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile); DMAc: *N,N*-dimethylacetamide)

Table 6-1. Monomer composition and crosslink density of DN elastomers

Entry	Elastomer	First network		Second network	
		Monomer	Crosslink density	Monomer	Crosslink density
1	EA-1/MA	EA	1 mol%	MA	1 mol%
2	EA-2/MA	EA	2 mol%	MA	1 mol%
3	EA-3/MA	EA	3 mol%	MA	1 mol%
4	BAEA-3/MA	BA/EA (1/1, mol/mol)	3 mol%	MA	1 mol%
5	BA-3/MA	BA	3 mol%	MA	1 mol%

光重合前後で大きな重量変化がないものと仮定し、モノマーへの膨潤前と重合後の試験片の重量変化から算出した重量膨潤度 Q および第一網目の重量分率 χ_{FN} 、示差走査熱量 (DSC) 測定から決定したガラス転移温度 (T_g) を Table 6-2 に示す。なお、 Q は (6.1) 式で定義した。

$$Q = \frac{W_{wet} - W_{dry}}{W_{dry}} \quad (6.1)$$

ただし、 W_{dry} および W_{wet} はそれぞれモノマーへの膨潤前後の試験片の重量であり、ここでは W_{wet} に重合後のフィルムの重量を用いた。同じ高分子種のエラストマーに着目すると、第一網目の架橋密度上昇に伴い、モノマーに対する膨潤度が低下し、第一網目の重量分率が上昇した。FN の高分子種が異なるエラストマー同士を比較すると、FN の T_g が低いエラストマーほど膨潤度が高くなり、第一網目の重量分率が低下した。

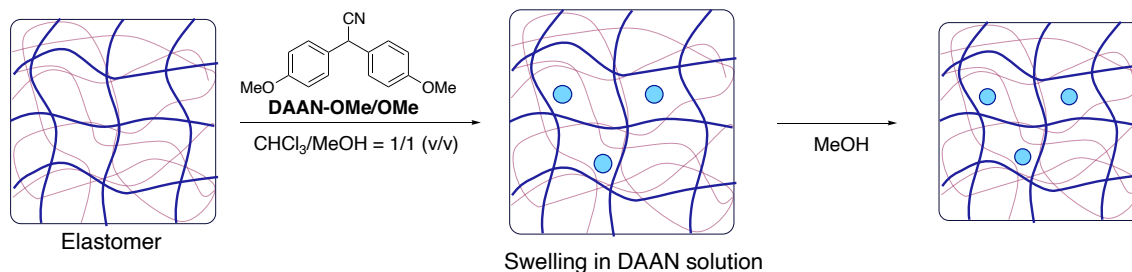
Table 6-2. Synthetic results of multi-network elastomers

	Yield [%]		Q^a [-]	χ_{FN}^b [%]	T_g^c [°C]	
	FN	DN			FN	DN
EA-1/MA	90.5	98.4	6.64	13.1	-20.88	-4.02
EA-2/MA	90.6	98.1	6.24	13.8	-17.21	-9.83
EA-3/MA	93.7	98.7	4.64	17.7	-14.58	-3.46
BAEA-3/MA	85.1	99.1	5.16	16.3	-33.42	2.53
BA-3/MA	85.8	97.6	5.36	15.7	-49.23	6.64

^aSwelling degree of the precursor polymer network in the monomer solution. ^bWeight fraction of the FN. ^cGlass transition temperature determined by DSC.

6.2.3. エラストマーへの DAAN の添加

得られたエラストマーに対して、DAAN 誘導体を膨潤・収縮によって添加した (Scheme 6-3)。添加する DAAN 誘導体としては大量合成可能で、再結晶により純度を容易に高められる **DAAN-OMe/OMe** を選択した。飽和 **DAAN-OMe/OMe** 溶液 (クロロホルム/メタノール = 1/1 (v/v), *ca.* 2.46×10^{-2} mol/L) に合成したエラストマーを浸漬させ 3 時間静置した。平衡膨潤に達したフィルムをメタノールに浸漬させ収縮させた。風乾した後、室温および 40 °C で真空乾燥し **DAAN-OMe/OMe** 含有エラストマーを調製した。調製したエラストマーはそれぞれ **DAAN-EA-3**、**DAAN-EA-1/MA**、**DAAN-EA-2/MA**、**DAAN-EA-3/MA**、**DAAN-BAEA-3/MA**、**DAAN-BA-3/MA** と記載する。なお、膨潤・収縮前後のフィルムの重量変化から各エラストマーに対して 1.05 ± 0.15 wt% 程度の **DAAN-OMe/OMe** が添加されていることを確認した。



Scheme 6-3. Preparation of **DAAN-OMe/OMe**-containing elastomers.

6.3. **DAAN-OMe/OMe** を添加したエラストマーの引張試験

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

DAAN-OMe/OMe の添加がエラストマーの物性に与える影響を評価するために、EA-3/MA と DAAN-EA-3/MA の引張試験を行った。具体的にはダンベル状7号試験片 (ゲージ長 : 12 mm, ゲージ幅 : 2 mm) を引張速度 10 mm/min で伸長させ、いずれのサンプルも 3 回以上測定を行った。また、DAAN-EA-3/MA については、紫外光 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 照射下での観察および引張試験前後に蛍光スペクトル測定を行った。

引張試験前後の引張試験片に、ハンディ UV ランプにて 365 nm の紫外光を照射したところ、引張試験後のサンプルからのみ黄色の蛍光が観測された (Figure 6-2a)。また、蛍光スペクトル測定の結果、引張試験後のサンプルから観測された蛍光が DAAN-OMe/OMe ラジカル由来の蛍光スペクトルが確認できた (Figure 6-2b)。以上の結果から、エラストマーに DAAN-OMe/OMe を後天的に添加し、エラストマー内で生じるメカノラジカルを可視化できることが明らかになった。また、DAAN-OMe/OMe を添加したサンプルと添加していない試験片の応力-歪み曲線はほぼ一致しており、DAAN-OMe/OMe の添加は力学物性に影響を与えないことが示唆された (Figure 6-2c)。

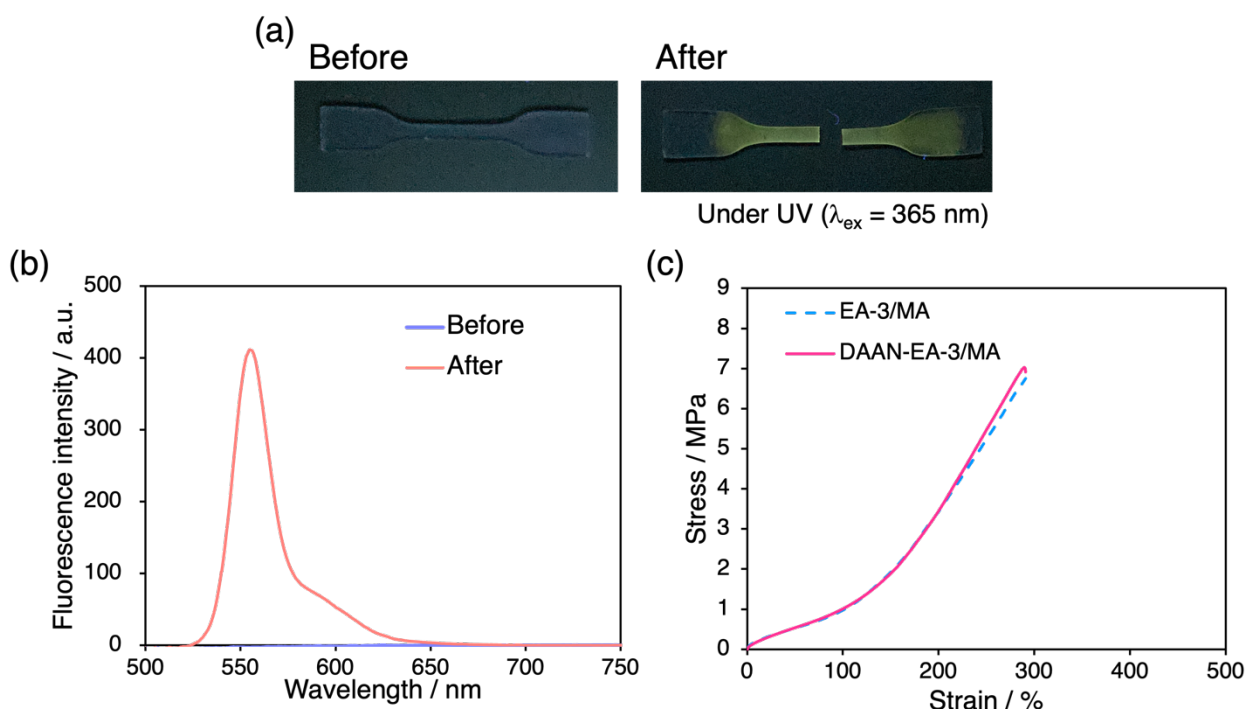


Figure 6-2. (a) Photographs of DAAN-EA-3/MA before and after tensile test under UV ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) irradiation. (b) Fluorescence spectra of DAAN-EA/MA before and after tensile test. (c) Stress-strain curves of EA-3/MA and DAAN-EA-3/MA (10 mm/min).

6.4. 紫外光照射下での各種エラストマーの引張試験

ここから、DAAN-OMe/OMe 含有エラストマーの引張試験の過程での蛍光強度の変化を調査するために、紫外光 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 照射下にて引張試験を行った。また、引張試験中の様子の動画撮影を行い、各歪みにおける蛍光強度を ImageJ を用いて解析した。ここで、この解析で得られる蛍光強度の値は、フィルムの厚み変化を考慮していないものとなる。そこで、各歪みにおける蛍光強度を比較できるようにするにあたり、エラストマーのポアソン比が 0.5 のもとアフィン変形すると仮定した上で補正をした。具体的には、非圧縮性の変形の場合、x 軸方向に $\lambda_x = \lambda$ の歪みを加えると、 $\lambda^{-1/2} = \lambda_y = \lambda_z$ という関係が成り立つことを利用し、ImageJ により得られた蛍光強度を $1/\lambda^{-1/2}$ 倍したものを蛍光強度として扱った (Figure 6-3)。

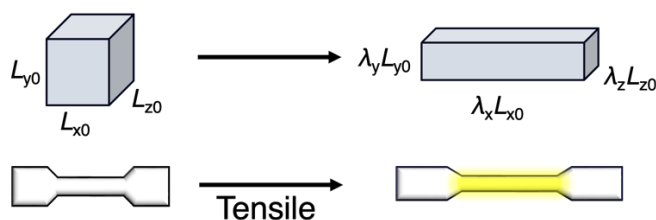


Figure 6-3. Schematics of deformation of a polymer network.

6.4.1. SN エラストマーと DN エラストマーの比較

SN エラストマーと DN エラストマーの引張試験過程におけるメカノラジカルの発生挙動の違いを評価するために、DAAN-MA-3 と DAAN-EA-3/MA の引張試験を行った。具体的にはダンベル状 7 号試験片 (ゲージ長 : 12 mm, ゲージ幅 : 2 mm) を引張速度 10 mm/min で伸長させ、いずれのサンプルも 3 回以上測定を行った。引張試験によって得られた応力-歪み曲線と、引張試験後における紫外光 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 照射下での外観を Figure 6-4a および Figure 6-4b に示す。

SN エラストマーの場合は、破断直前までほぼ蛍光は観測されなかったものの、DN エラストマーは歪み硬化領域から蛍光が観測されはじめ、破断に至るまで徐々に蛍光強度が増加していった。また、破断後のフィルムを紫外光 ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$) 照射下にて観察すると、SN エラストマーは破断界面の蛍光が強く観測されるのに対して、DN エラストマーの場合は伸長されたエリア全体から同程度の蛍光が観測された。この違いは、SN エラストマーはエラストマー内部で分子鎖の切断が生じるとすぐに破断に至ってしまうのに対して、DN エラストマーは歪み硬化領域からエラストマー内部で犠牲結合の切断が生じ始め破断に至るまで犠牲結合の切断が続くためだと考えられる。

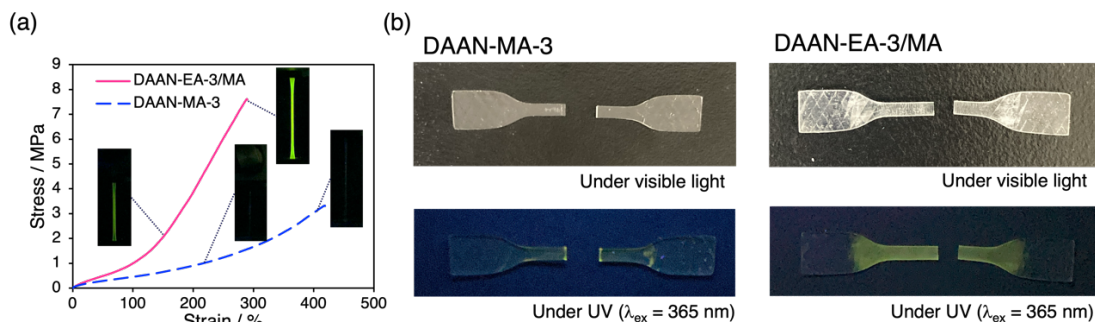


Figure 6-4. (a) Representative stress–strain curves for samples of DAAN-EA-3/MA and DAAN-MA-3. (b) Photographs of DAAN-containing elastomers after tensile test.

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

6.4.2. DN エラストマーにおける第一網目の架橋密度の影響

DN エラストマーにおける第一網目の架橋密度の影響を評価するために、**DAAN-EA-1/MA**、**DAAN-EA-2/MA**、**DAAN-EA-3/MA** の引張試験を行った。具体的にはダンベル状7号試験片 (ゲージ長 : 12 mm, ゲージ幅 : 2 mm) を引張速度 10 mm/min で伸長させ、いずれのサンプルも 3 回以上測定を行った。引張試験によって得られた応力-歪み曲線と、引張試験過程での蛍光強度の変化をそれぞれ **Figure 6-5a** および **Figure 6-5b** に示す。

第一網目の架橋密度上昇によって、歪み硬化点に達するまでに必要な歪みが減少し、それに伴い蛍光が観測される歪みも減少した。また、架橋密度の増大によって歪み硬化以降の応力も顕著に増大した。DN エラストマーの力学物性は第一網目に強く依存することが報告されており^[23]、第一網目の架橋密度が力学物性に大きな影響を与えたのもそれに即した結果である。興味深いことに、**DAAN-EA-2/MA**、**DAAN-EA-3/MA** の引張試験を行った場合、歪み硬化点付近から DAAN ラジカル由来の蛍光が観測されたのに対して、**DAAN-EA-1/MA** の場合は歪み硬化点よりも大きな歪みを与えてから蛍光が観測され始めた。これは、第一網目の架橋密度が低下すると、歪み硬化点で生じるメカノラジカルの発生量が低下したためだと考えられる。加えて、破断時の蛍光強度に着目すると、架橋密度が上昇するほどその強度が強くなる傾向が見られた。これは、架橋密度が高いほど破断までに働く犠牲結合の量が多く、エラストマー中で生じるメカノラジカルの量が増大したためだと考えられる。

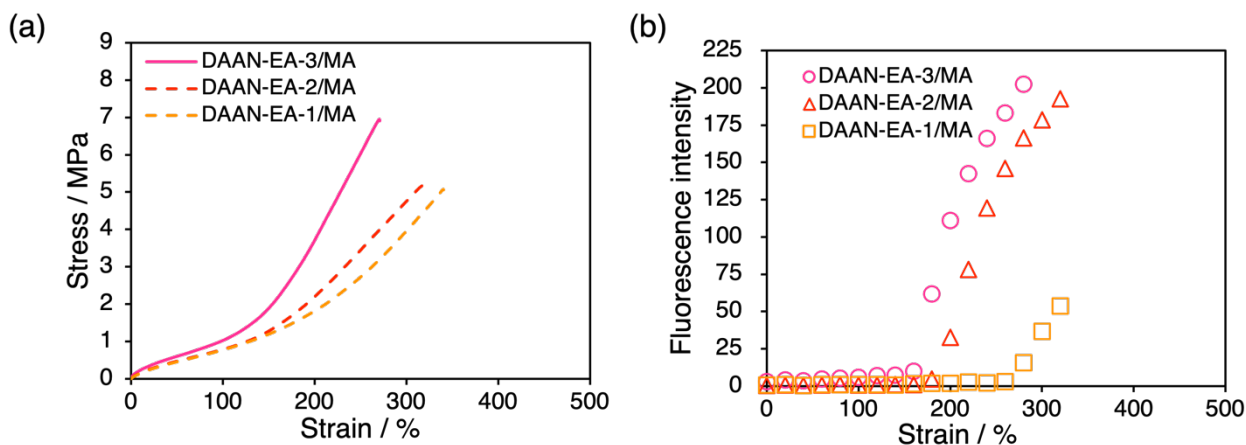


Figure 6-5. (a) Representative stress–strain curves for samples of **DAAN-EA-3/MA**, **DAAN-EA-2/MA**, and **DAAN-EA-1/MA**. (b) Fluorescence intensity of **DAAN-EA-3/MA**, **DAAN-EA-2/MA**, and **DAAN-EA-1/MA**.

ここで、Gong らによって相次いで報告されている DN ゲルにおけるメカノラジカルの可視化結果との比較を行う。DN ゲルの場合、いずれの報告においても降伏点以降に訪れる平坦領域においてネッキングが生じ、ネッキングされたエリアのみメカノラジカルを可視化できることが明らかになっている (**Figure 6-6**)^[19,21]。この理由については、DN ゲルの場合はネッキングされる領域のメカノラジカル発生量がネッキングされていない領域に比べて極めて多いためだと考察されている。すなわち、DN ゲルの場合はメカノラジカルが多量に発生する領域がネッキングとともに徐々に広がっていくことを意味している。

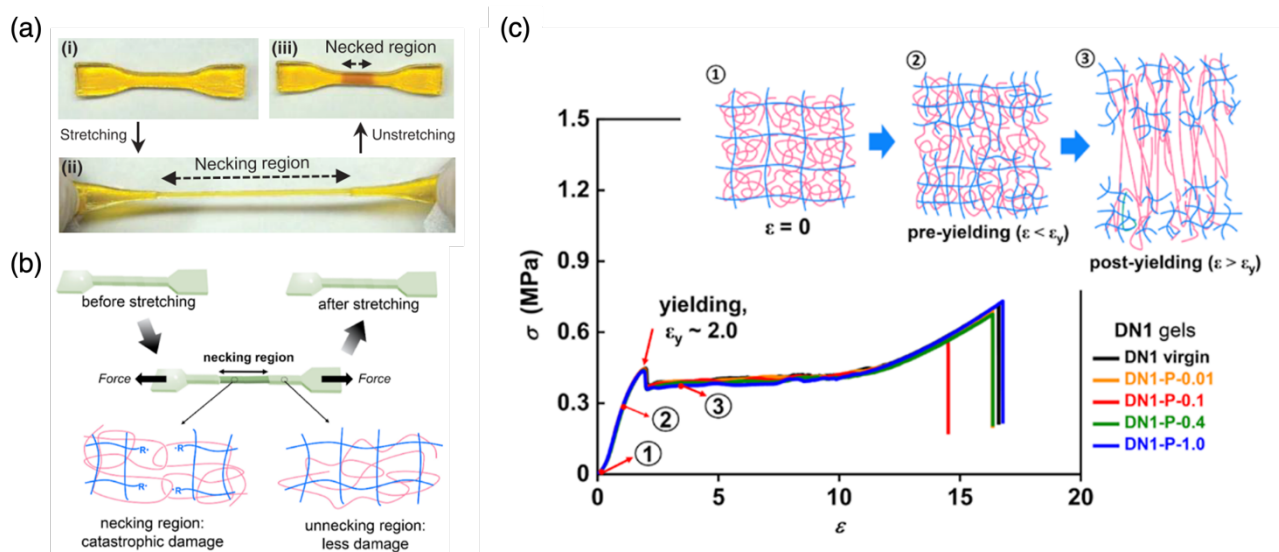


Figure 6-6. (a) Optical images of a DN gel fed Fe^{2+} , xylenol orange, and H_2SO_4 . (b) Schematic illustration of stretching-induced mechanochemical damages in DN gels. The necking region in DN gels shows catastrophic damage compared to the un-necking region with less damage. (c) Nominal stress strain curves of DN gels.^[19,21]

しかし、本研究の場合、ネッキングが生じることなく伸長領域全体から蛍光が確認された (Figure 6-7)。この結果は、DN エラストマー全体から DAAN ラジカルが発生しており、DN ゲルと明らかに異なるメカニズムでメカノラジカルが発生していることを示唆している^[24]。

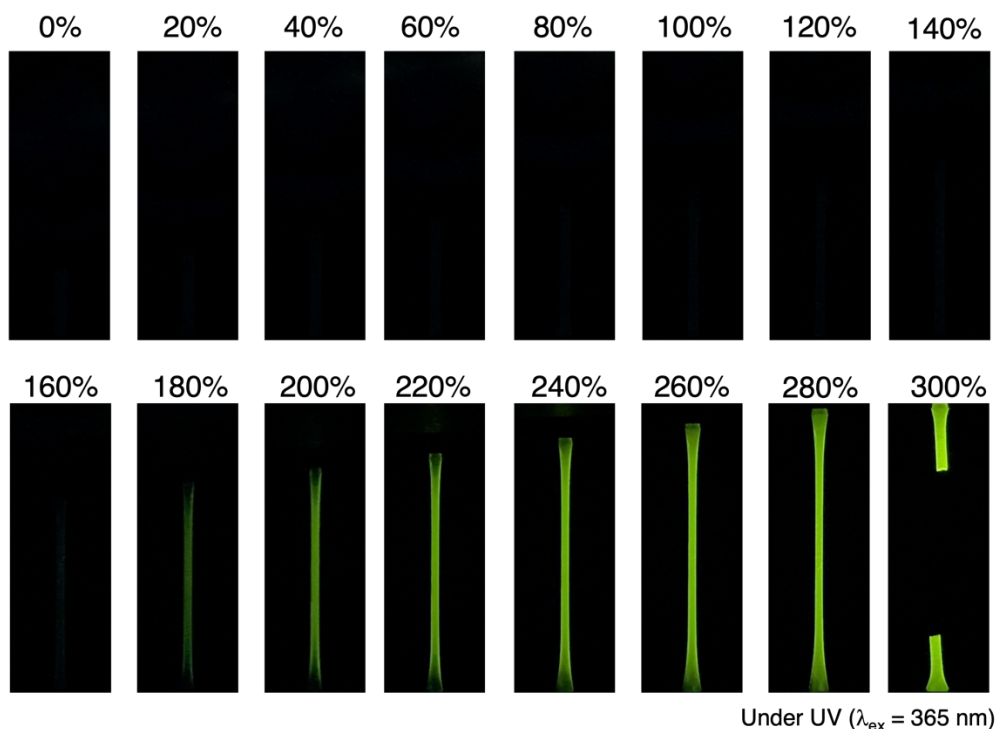


Figure 6-7. Optical images of DAAN-EA/MA during stretching of under UV irradiation ($\lambda_{\text{ex}} = 365 \text{ nm}$).

DN ゲルでネッキング現象が生じるのは第一網目の破壊が起きることゲルにくびれが生じ、全体に広がっていくためだとされている^[24]。DN エラストマーにおいてネッキング現象が観測されないのは、DN ゲルの系に比べて第一網目の重量分率が高いことに加えて、溶媒を含まないため分子摩擦が生じやすく第一網目の構造の崩壊が進行しにくいとされる。実際、DN ゲルの系でも第一網目の濃度が高い DN ゲルでは材料全体が一様に伸長しネッキングは観測されない^[24]。従って、DN エラストマーの場合には歪み硬化点において、第一網目が構造的な崩壊をすることなく伸長されており、歪み硬化点を跨ぐ段階で材料全体で第一網目の切断が生じるため、ネッキングが生じることなく伸長領域全体から蛍光が確認されたと考えられる。

6.4.3. DN エラストマーにおける第一網目の高分子種の影響

DN エラストマーにおける第一網目の架橋密度の影響を評価するために、**DAAN-EA-3/MA**、**DAAN-BAEA-3/MA**、**DAAN-BA-3/MA** の引張試験を行った。具体的にはダンベル状7号試験片 (ゲージ長 : 12 mm, ゲージ幅 : 2 mm) を引張速度 10 mm/min で伸長させ、いずれのサンプルも 3 回以上測定を行った。

各サンプルで歪み硬化点に達するまでの応力-歪み曲線はほぼ一致しており、第一網目の高分子種の影響は見られなかった (**Figure 6-8a**)。これは、質量の 80%以上を第二網目が占めているため、架橋密度が同程度のサンプルであれば犠牲結合が切断され始めるまでは、第二網目由来の物性が反映されるためだと考えられる。一方で、歪み硬化点以降に着目すると、 T_g の序列は **EA-3/MA** < **BAEA-3/MA** < **BA-3/MA** にも関わらず (**Table 6-2**)、応力-歪み曲線の傾きは **EA-3/MA** > **BAEA-3/MA** > **BA-3/MA** となった。これは、先に述べたとおり、DN エラストマーの力学物性は第一網目に強く依存することに即した結果になっており、DN エラストマー状態の T_g よりも FN 時点での T_g に依存していると考えられる^[23]。また、DAAN ラジカル由来の蛍光が観測され始めた歪みは **DAAN-EA-3/MA**、**DAAN-BAEA-3/MA**、**DAAN-BA-3/MA** でおよそ一致しており、歪み硬化点付近からエラストマー内部でメカノラジカルが生じていることが示唆された (**Figure 6-8b**)。さらに、破断時の蛍光強度に着目すると、ほぼ同一の値を示しており、エラストマーの破断までに生じるメカノラジカルの量は第一網目の架橋密度に依存することが示唆された。

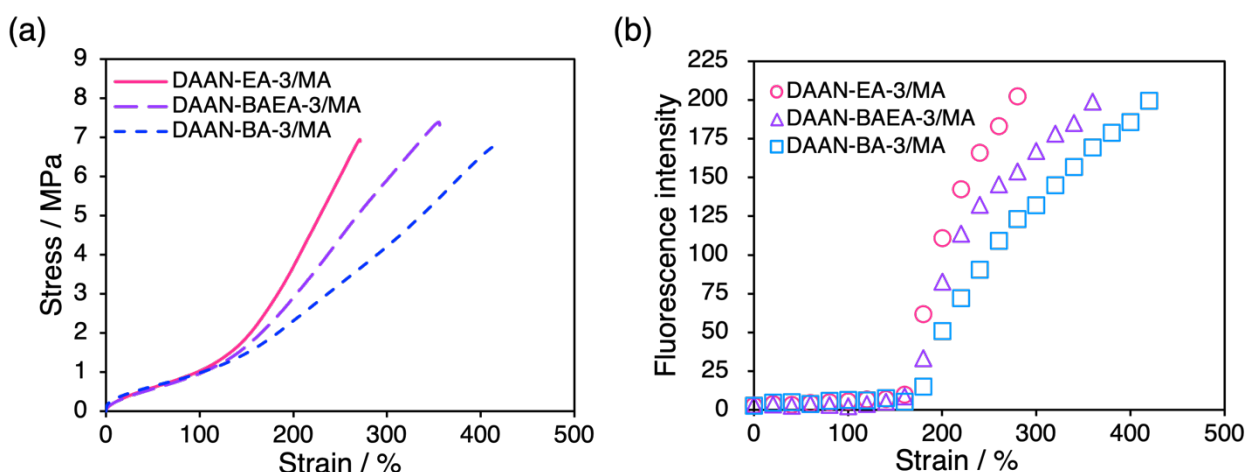


Figure 6-8. (a) Representative stress–strain curves for samples of **DAAN-EA-3/MA**, **DAAN-BAEA-3/MA**, and **DAAN-BA-3/MA**. (b) Fluorescence intensity of **DAAN-EA-3/MA**, **DAAN-BAEA-3/MA**, and **DAAN-BA-3/MA**.

6.4.4. DN エラストマーにおける引張速度の影響

DN エラストマーにおける引張速度の影響を評価するために、**DAAN-EA-3/MA** の異なる引張速度での引張試験を行った。具体的にはダンベル状7号試験片 (ゲージ長 : 12 mm, ゲージ幅 : 2 mm) を引張速度 10 mm/min または 100 mm/min で伸長させ、いずれのサンプルも 3 回以上測定を行った。

引張速度を増加させると、歪み硬化点に達するまでに必要な歪みが減少し、それに伴い蛍光が観測される歪みも低下した(**Figure 6-9**)。これは、同一のエラストマーにも関わらずエラストマー内部で生じるメカノラジカルが発生する歪みが引張速度に依存することを意味している。その原因について考察するために、得られた応力-歪み曲線から、(6.2)式により Mooney-Rivlin プロットを作成した (**Figure 6-10**)^[25-27]。

$$\frac{\sigma}{\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)} = 2 \left(C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \right) \quad (6.2)$$

ここで、 σ は応力、 λ は歪み、 C_1 、 C_2 は Mooney-Rivlin 定数である。このプロットの直線領域における近似直線を作成し、その直線の縦軸との切片から定数 C_1 、直線の傾きから定数 C_2 を決定した。その結果、引張速度を増加させたことで C_1 の値は減少し C_2 の値は増加していた (**Table 6-4**)。 C_1 は架橋密度に関連するパラメーターであり、 C_2 は分子の絡み合いや物理架橋に関連するパラメーターであることが知られているため^[28]、引張速度増大に伴い、DN エラストマーは架橋点間分子量が増大しているかのように振る舞い、高分子鎖の絡み合いが解けにくくなったと解釈できる。その結果、DN エラストマーの犠牲結合は切断されやすくなり、歪み硬化点が低歪み側にシフトし、**DAAN-OMe/OMe** ラジカル由来の蛍光が観測され始める歪みも小さくなったと考えられる。

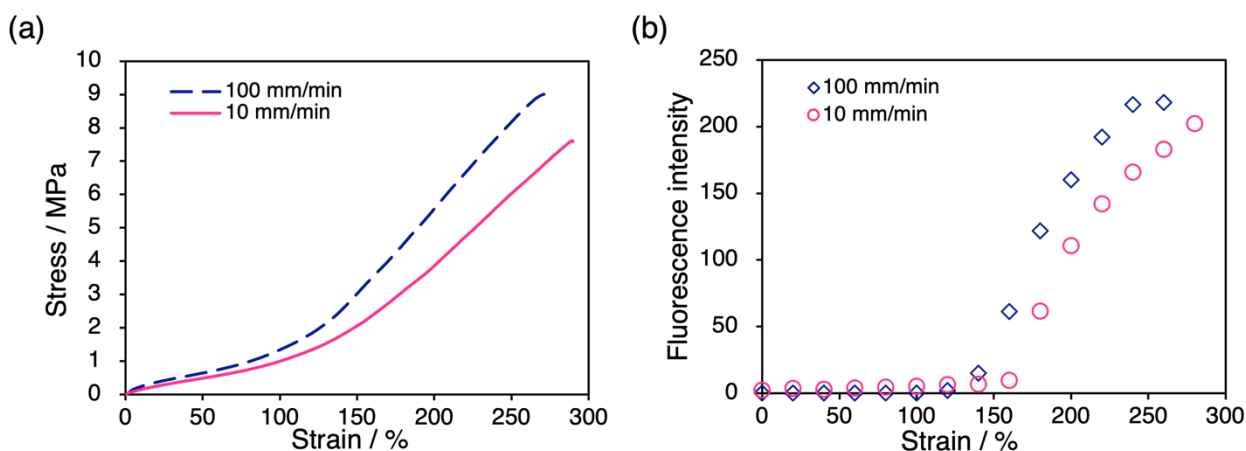


Figure 6-9. (a) Representative stress–strain curves for samples of **DAAN-EA-3/MA** (100 mm/min), and **DAAN-BA-3/MA** (10 mm/min). (b) Fluorescence intensity of **DAAN-EA-3/MA** (100 mm/min), and **DAAN-BA-3/MA** (10 mm/min).

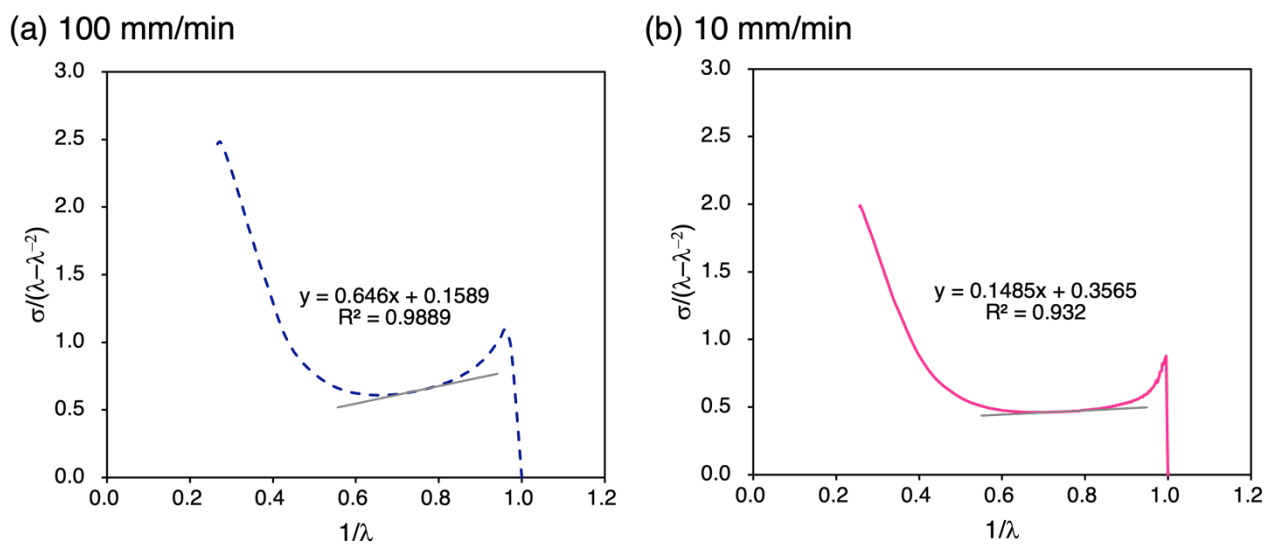


Figure 6-10. Mooney-Rivlin plots of (a) DAAN-EA-3/MA (100 mm/min), (b) DAAN-EA-3/MA (10 mm/min).

Table 6-3. Mooney-Rivlin constants of DAAN-EA-3/MA

Tensile speed	C_1 / MPa	C_2 / MPa
10 mm min ⁻¹	0.178	0.0743
100 mm min ⁻¹	0.0795	0.323

6.5. 蛍光強度の減衰挙動

エラストマー中での DAAN ラジカルの減衰挙動を調査するために、引張試験後の DAAN-EA-3/MA の 556 nm における蛍光強度を経時的に測定した。その結果、蛍光強度は約 2 分で元の蛍光強度の半分程度まで低下し、20 分が経過した段階ではほぼ蛍光強度がほぼ一定の値を示すようになった (Figure 6-11)。第 4 章で示したポリスチレンと DAAN-OMe/OMe の混合試料の擦り潰し試験によって発生した DAAN ラジカルが 12 時間経過した段階でも元の蛍光強度の 60%程度を維持していたことを踏まえると、エラストマー中での DAAN ラジカルの減衰速度は極端に速い。これは、ポリスチレンに比べて T_g の低いエラストマー中では、DAAN ラジカルの移動度が高く、DAAN ラジカル同士のカップリング反応が進行しやすかったためだと考えられる。また、蛍光強度が完全にゼロにならないのはラジカル濃度の低下に伴い、カップリング反応が生じにくくなったためだと考えられる。

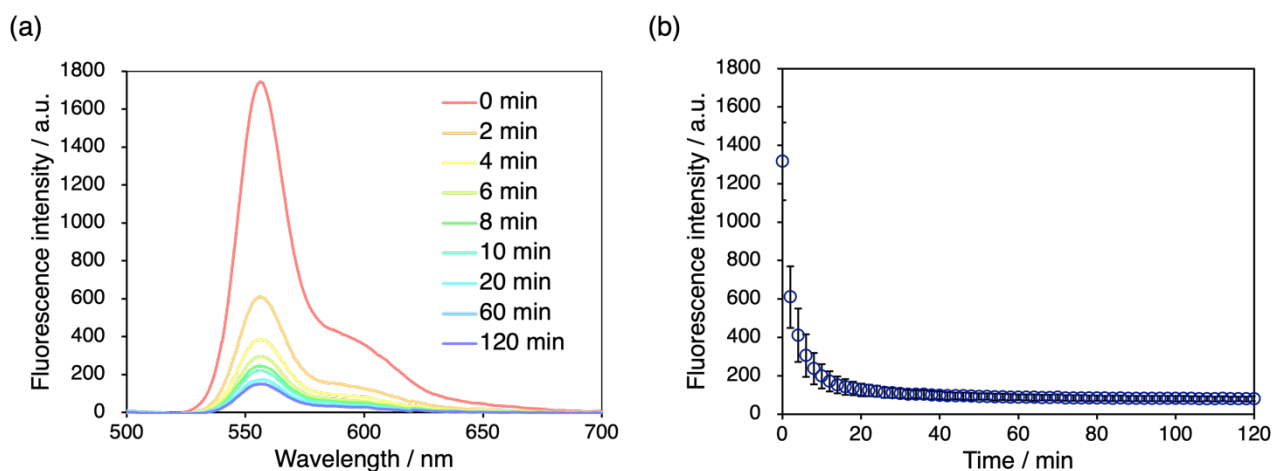


Figure 6-11. (a) Time-dependent fluorescence spectra of DAAN-EA/MA after tensile test. (b) Time-dependent fluorescence intensity ($\lambda_{em} = 556$ nm) calculated from fluorescence intensity measurements under atmospheric conditions.

6.6. 結言

本章ではメカノラジカルを検出可能な分子プローブである **DAAN-OMe/OMe** をエラストマーに後天的に添加した。**DAAN-OMe/OMe** を添加したエラストマーと無添加のエラストマーの引張試験を行ったところ、エラストマーの物性に影響を与えることなくメカノクロミック特性を付与可能なことが明らかになった。SN エラストマーと DN エラストマーの比較を行ったところ、SN エラストマーの場合は破断直前になるまで DAAN ラジカル由来の蛍光発光が確認できなかったのに対して DN エラストマーの場合は、歪み硬化点以降から蛍光発光が確認された。また、DN エラストマーの第一網目の架橋密度を変化させたところ、架橋密度が高いものほど、歪み硬化点に達するまでに必要な歪みが小さくなり、破断までに至るまでに発生する蛍光強度が強くなることが明らかになった。さらに、第一網目の架橋密度は等しく、高分子種が異なる場合は、歪み硬化点以降の応力-歪み曲線に違いが現れるものの、歪み硬化点や破断時の蛍光強度には大きな違いは見られず、材料が破断に至るまでに生じるメカノラジカルの量は高分子種ではなく架橋密度に依存することが示唆された。最後に、DN エラストマーの引張速度依存性について調査したところ、Mooney-Rivlin プロットから、引張速度の増大によってエラストマーの架橋点間分子量が増大しているかのように振る舞い、分子鎖の絡み合いが解けにくくなることが示唆された。その結果、引張速度を速くすると歪み硬化点に達するまでの歪みが小さくなり、より低歪みの段階から犠牲結合の切断が生じ始めることが明らかになった。

6.7. 実験項

Materials

All solvents and reagents were purchased from Tokyo Chemical Industry, Wako Pure Chemical Industries, Kanto Chemical, and Sigma-Aldrich and used as received, unless otherwise noted. Methyl acrylate (MA), ethyl acrylate (EA), butyl acrylate (BA) and triethylene glycol dimethacrylate were passed through a column of basic alumina to remove the inhibitor.

Instrument

DSC measurements were carried out using a SHIMADZU DSC-60A Plus with a heating rate of 10 °C/min. UV curing (365 nm wavelength) was performed with a UV-LED light source, CCS HLDL-120U6-NWPSC. Tensile tests were performed on a SHIMADZU EZ-L instrument equipped with a 100 N load cell at room temperature. The films were punched out into dog-bone-shaped pieces standardized as JIS-7 (12 mm × 2 mm gauge section) with a thickness of 0.62–0.78 mm. Fluorescence measurements were carried out using a spectrofluorometer (JASCO FP-8550) between 500 and 750 nm.

Synthesis of Elastomers

Synthesis of SN (MA-3)

A typical procedure for the preparation of SNs is described as follows. A solution of MA (16.0 g, 186 mmol) and triethylene glycol dimethacrylate (1.60 g, 5.58 mmol) in dehydrated DMAc (16.0 g, ca. 50 wt%) was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. Following the addition of V-70 (214 mg, 0.929 mmol), the resulting solution was again degassed with a freeze-pump-thaw cycle. After a vigorous stirring, the homogeneous solution was transferred via syringe to a 1.0 mm-thick glass mold placed in a N₂-filled separable flask, which was left at r.t. for 2 days. The obtained polymer network was washed with mixed solvents of chloroform/methanol for several times. The washed film was adequately shrunk by immersion into methanol, followed by drying in air at r.t. for a day. The resulting film was dried in vacuo for a day at 40 °C to afford MA-3 as a colorless film (16.3 g, 91.2% yield).

Synthesis of FNs

A typical procedure for the preparation of SNs is described as follows. A solution of EA (15.0 g, 150 mmol) and triethylene glycol dimethacrylate (1.29 g, 4.50 mmol) in dehydrated DMAc (15.1 g, ca. 50 wt%) was degassed with three freeze-pump-thaw cycles. Following the addition of V-70 (173 mg, 0.749 mmol), the resulting solution was again degassed with a freeze-pump-thaw cycle. After a vigorous stirring, the homogeneous solution was transferred via syringe to a 0.5 mm-thick glass mold placed in a N₂-filled separable flask, which was left at r.t. for 2 days. The obtained polymer network was washed with mixed solvents of chloroform/methanol for several times. The washed film was adequately shrunk by immersion into methanol, followed by drying in air at r.t. for a day. The resulting film was dried in vacuo for a day at 40 °C to afford EA-3 as a colorless film (15.3 g, 93.7% yield).

Synthesis of DNs

Pieces of FNs were immersed into a monomer bath composed of MA (240 g, 2.79 mol), which was purged with nitrogen for 30 minutes before use, triethylene glycol dimethacrylate (7.98 g, 27.9 mmol), and 1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone, known as Irgacure 184 (1.42 g, 6.97 mmol). After swollen to their equilibrium state, which took about 3 h, the resulting gels were sandwiched by Naflon tapes and placed between two Petri dishes. The whole sample's holder was exposed to UV for 6.7 min (10 sec × 10, 5 min × 1) with careful attention to excess heat of polymerization. After left to stand for a day, the cured films were washed with mixed solvents of chloroform/methanol for several times. The washed films were adequately shrunk by immersion into methanol, followed by air-drying at r.t. for a day. The resulting films were dried in vacuo for a day at 40 °C to afford DNs as colorless films.

6.8. 参考文献

- [1] J. Slootman, V. Waltz, C. J. Yeh, C. Baumann, R. Göstl, J. Comtet, C. Creton, *Phys. Rev. X* **2020**, *10*, 041045.
- [2] J. Yang, K. Li, C. Tang, Z. Liu, J. Fan, G. Qin, W. Cui, L. Zhu, Q. Chen, *Adv. Funct. Mater.* **2022**, *32*, 2110244.
- [3] E. Ducrot, Y. Chen, M. Bulters, R. P. P. Sijbesma, C. Creton, *Science* **2014**, *344*, 186–189.
- [4] H. Zhang, D. Zeng, Y. Pan, Y. Chen, Y. Ruan, Y. Xu, R. Boulatov, C. Creton, W. Weng, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 8367–8373.
- [5] K. Imato, T. Kanehara, S. Nojima, T. Ohishi, Y. Higaki, A. Takahara, H. Otsuka, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10482–10485.
- [6] K. Imato, T. Kanehara, T. Ohishi, M. Nishihara, H. Yajima, M. Ito, A. Takahara, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 1307–1311.
- [7] S. Kato, S. Furukawa, D. Aoki, R. Goseki, K. Oikawa, K. Tsuchiya, N. Shimada, A. Maruyama, K. Numata, H. Otsuka, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 126.
- [8] S. Kato, K. Ishizuki, D. Aoki, R. Goseki, H. Otsuka, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1087–1091.
- [9] T. Watabe, H. Otsuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202216469.
- [10] T. Watabe, D. Aoki, H. Otsuka, *Macromolecules* **2022**, *55*, 5795–5802.
- [11] S. Wang, H. K. Beech, B. H. Bowser, T. B. Kouznetsova, B. D. Olsen, M. Rubinstein, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3714–3718.
- [12] Z. Wang, X. Zheng, T. Ouchi, T. B. Kouznetsova, H. K. Beech, S. Av-ran, T. Matsuda, B. H. Bowser, S. Wang, J. A. Johnson, J. A. Kalow, *Science* **2021**, *374*, 193–196.
- [13] M. K. Beyer, H. Clausen-Schaumann, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2921–2948.
- [14] J. Sohma, *Prog. Polym. Sci.* **1989**, *14*, 451–596.
- [15] R. Boulatov, *Polymer Mechanochemistry*, **2016**.
- [16] M. Sakaguchi, J. Sohma, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 1233–1245.
- [17] M. Tabata, T. Miyazawa, O. Kobayashi, J. Sohma, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *73*, 178–180.
- [18] T. Matsuda, R. Kawakami, T. Nakajima, J. P. Gong, *Macromolecules* **2020**, *53*, 8787–8795.
- [19] T. Matsuda, R. Kawakami, R. Namba, T. Nakajima, J. P. Gong, *Science* **2019**, *363*, 504–508.
- [20] K. Kubota, N. Toyoshima, D. Miura, J. Jiang, S. Maeda, M. Jin, H. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 16003–

第6章 エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化

16008.

- [21] Y. Zheng, J. Jiang, M. Jin, D. Miura, F. X. Lu, K. Kubota, T. Nakajima, S. Maeda, H. Ito, J. P. Gong, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 7376–7389.
- [22] J. P. Gong, *Soft Matter* **2010**, *6*, 2583–2590.
- [23] P. Millereau, E. Ducrot, J. M. Clough, M. E. Wiseman, H. R. Brown, R. P. Sijbesma, C. Creton, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2018**, *115*, 9110–9115.
- [24] Y.-H. Na, Y. Tanaka, Y. Kawauchi, H. Furukawa, T. Sumiyoshi, J. P. Gong, Y. Osada, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4641–4645.
- [25] M. Mooney, *J. Appl. Phys.* **1940**, *11*, 582–592.
- [26] R. S. Rivlin, *Collect. Pap. R.S. Rivlin* **1997**, *243*, 90–108.
- [27] Y. Fukahori, W. Seki, *Polymer* **1992**, *33*, 502–508.
- [28] G. D. Spathis, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *43*, 613–620.

第7章

総論

第7章 総論

本論文では、高分子の力学的分子鎖切断によって生じる高分子メカノラジカルを固体高分子中で検出可能な蛍光分子プローブの設計に関する研究をまとめた。また、種々のポリマー種に対して蛍光分子プローブを添加することでそれらの破壊メカニズムの解析へと応用し、開発した蛍光分子プローブの有用性を明らかにした。以下、各章の内容について概説する。

第1章では、高分子メカノケミストリーの歴史を振り返り、時代の流れと共に高分子の破壊に焦点を当てた研究からメカノラジカルの反応性を活かした研究へと移り変わってきたことを示した。また、蛍光ラジカルに関する研究はこれまでトリアリールメタン骨格を中心に進められており、有機発光ダイオードなどへの応用を視野に入れ、光分解の抑制や高効率な発光を目指した研究が主流であったことを示した。最後に、蛍光ラジカル前駆体を用いて、これまで困難であった室温・固体条件でのメカノラジカル検出が実現できる可能性について述べ、本研究の目的と本論文の概要を記した。

第2章では、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の開発を目的として、ジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体の一つである、2つの芳香環それぞれのパラ位にメトキシ基を有する**DAAN-OMe/OMe**の合成を行い、汎用高分子の一つであるポリスチレンの破壊検知への応用について検討した。**DAAN-OMe/OMe**とポリスチレンを混合し、ボールミルによる粉碎試験を実施した後のサンプルに紫外光を照射すると、黄色蛍光が確認された。蛍光スペクトル測定および電子スピン共鳴 (ESR) 測定により、発生した蛍光がDAANラジカル由来であることが証明された。ポリスチレンの粉碎時間や分子量を変更し、ESR測定および蛍光測定を行ったところ、ESR測定から算出されるDAANラジカル発生量と蛍光強度には正の線形相関が確認され、メカノラジカルをESR測定だけでなく汎用な測定法の一つである蛍光測定を用いて定量評価可能であることが明らかになった。また、高分子鎖の切断速度と発生するDAANラジカル量および蛍光強度にはそれぞれ相関が見られ、数平均分子量が 83.0 kg mol^{-1} 以上のポリスチレンの場合、切断速度定数は一定となり、単位時間あたりに発生するメカノラジカルの量が等しくなることが明らかになった。

第3章では、DAANラジカルのベンゼン環上の置換基が発光特性やメカノラジカル検出能に与える影響を系統的に評価することを目的として、種々の置換基を有するDAAN誘導体を合成した。得られたDAAN誘導体のメカノラジカル検出能および蛍光波長を評価したところ、その置換基の種類や置換位置に応じて系統的な変化が見られ、これらの性質と構造の相関について調査した。分子プローブのメカノラジカル検出能を向上させるためには、i) キャプト-デイティブ効果によるラジカルの熱力学的安定化と、ii) 嵩高い置換基によるラジカル中心の保護による速度論的安定化が重要なことが明らかになった。また、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算によりDAANラジカルの蛍光波長を予測したところ、実験的に得られた蛍光スペクトルの最大蛍光波長と計算化学的に得られた $D_1 \rightarrow D_0$ 遷移の蛍光波長には正の線形相関が認められた。この結果から、TD-DFTを用いてDAANラジカルの蛍光波長を予測可能であるとともに、ベンゼン環上の置換基によって幅広く蛍光波長を制御できることが明らかになった。また、DAANラジカルの蛍光は、励起状態における i) 分子のキノイド性向上に伴う分子剛直性の向上と、ii) 分子平面性の高まりによる強力な π 共役の発現に由来していることが示唆された。

第7章 総論

第4章では、第3章で得られた知見をもとに、メカノラジカル検出能向上を目的とした新規 DAAN 誘導体の開発に取り組んだ。DAAN ラジカルの熱力学的な安定性をできる限り低下させないようにしながら、速度論的な安定性を向上させるために、芳香環のメタ位に 'Bu 基を有する DAAN 誘導体を合成した。得られた DAAN 誘導体のうち、全ての芳香環のメタ位に 'Bu 基を有する DAAN 誘導体は、第3章で合成したいずれの DAAN 誘導体よりも高いメカノラジカル検出能を示した。また、発生した DAAN ラジカルの減衰速度は嵩高い置換基を有さない誘導体に比べて低下し、ラジカルの持続性向上が認められた。さらに、'Bu 基の導入により、基底状態と励起状態の構造変化が大きくなり、蛍光波長は長波長シフトした。加えて DAAN 誘導体とエンジニアリングプラスチックであるポリカーボネートとの擦り潰し試験を行ったところゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定で検出できない微小な分子鎖切断も検出できることが明らかになった。

第5章では、高分子との均一分散性向上によるメカノラジカル検出能向上を目的とし、高分子側鎖に DAAN 骨格を有するポリスチレン (PS-DAAN) を合成し、そのメカノラジカル検出能について評価した。PS-DAAN をボールミルによって粉碎すると、黄桃色の着色と黄色の蛍光が確認された。モデル化合物の低分子型分子プローブである DAAN-H/OMe を用いた場合と比較して PS-DAAN は強い蛍光強度を示し、ESR によって算出される DAAN ラジカル発生量も 50 倍程度上昇することから、高いメカノラジカル検出能を示すことが明らかになった。さらに、未修飾のポリスチレンと PS-DAAN の熱物性を比較すると、PS-DAAN の熱分解温度は未修飾のポリスチレンよりも高く、高分子主鎖の連鎖的な分解を抑制する効果が明らかになった。以上より、PS-DAAN における DAAN 骨格は優れたメカノラジカル検出能を示すだけでなく、熱分解を抑制する安定化剤としても機能することが明らかになった。

第6章では、エラストマー中で発生するメカノラジカルの可視化を目的として、汎用的なエラストマーに対して膨潤・収縮操作によって後天的に DAAN 誘導体を添加し、応力印加時の発光挙動について検討した。第二章で開発した DAAN-OMe/OMe を添加したエラストマーは、無添加のエラストマーと比較して力学物性に違いは見られず、DAAN-OMe/OMe はエラストマーの物性に影響を与えないことが明らかになった。また、ダブルネットワーク (DN) エラストマーとシングルネットワーク (SN) エラストマーの紫外光照射下での引張試験によって、DN エラストマーは歪み硬化点以降から、SN エラストマーは破断直前からメカノラジカルが発生することが確認された。次に DN エラストマー内で生じるメカノラジカルについて詳細に解析するために、第一網目の架橋密度や高分子種、引張速度を変化させた。第一網目の架橋密度を増加させたところ、DAAN ラジカル由来の蛍光が観測される歪みが小さくなり、犠牲結合の切断に必要な歪みが小さくなることが確認された。また、第一網目の高分子種を変化させた場合は、歪み硬化点以降の応力-歪み曲線に違いが現れるものの、破断時の蛍光強度には大きな違いは見られず、材料が破断に至るまでに生じるメカノラジカルの量は高分子種ではなく架橋密度に依存することが示唆された。最後に、DN エラストマーの引張速度依存性について調査したところ、Mooney-Rivlin プロットから、引張速度の増大によってエラストマーの架橋点間分子量が増大しているかのように振る舞い、分子鎖の絡み合いが解けにくくなることが示唆された。その結果、引張速度を速くすると歪み硬化点に達するまでの歪みが小さくなり、より低歪みの段階から犠牲結合の切断が生じ始めることが明らかになった。

第7章 総論

以上、本論文ではメカノラジカルを検出可能な蛍光分子プローブの開発を行い、蛍光分子プローブに求められる化学構造の特徴について精査し、より高感度な分子プローブの設計へと展開した。また開発した蛍光分子プローブをエラストマーに添加し、材料中で発生するメカノラジカルの可視化へと応用した。高分子の力学的刺激による分子鎖切断は、材料を劣化させる「破壊的な」側面に着目されがちだが、本研究では高分子の破壊を使って準安定な蛍光ラジカルを発生させる「創造的な」側面も示すことができた。高分子メカノケミカル反応は、熱や光、電気などの外部刺激に比べて学術研究の歴史は浅いが、2019年に国際純正・応用化学連合によって「持続可能な社会実現のための10の技術」の一つとして、メカノケミカル反応が紹介されて以降、メカノケミストリーを専門とする国際誌が発行されるなど急速に注目が高まっている。本研究で得られた知見が、多種多様な高分子材料の力学的刺激による劣化現象の解明に留まらず、高分子メカノケミストリーの未来を拓く一助となることを切に願う。

研究業績

原著論文 (本論文の内容と関連するもの)

1. Takumi Yamamoto, Sota Kato, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “A Diarylacetonitrile as a Molecular Probe for the Detection of Polymeric Mechanoradicals in the Bulk State through a Radical Chain-Transfer Mechanism” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 2680–2683.
2. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Polystyrene Functionalized with Diarylacetonitrile for the Visualization of Mechanoradicals and Improved Thermal Stability” *ACS Macro Lett.*, **2021**, *10*, 744–748.
3. Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Efficient Detection of Polymeric Mechanoradicals via Fluorescent Molecular Probes Stabilized by Steric Hindrance” *Polym. Chem.*, **2023**, *14*, 2464–2468.
4. Takumi Yamamoto, Akira Takahashi, Hideyuki Otsuka, “Visualization of Polymer Chain Scission in Double-Network Elastomers Using a Radical-Transfer Type Fluorescent Molecular Probe” *RSC Mechanochem.*, **2024**, *1*, *in press*, DOI:10.1039/d3mr00016h.
5. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Koichiro Mikami, Hideyuki Otsuka, “Diverse Metastable Diarylacetonitrile Radicals Generated by Polymer Mechanochemistry” *RSC Mechanochem.*, **2024**, *1*, *in press*, DOI:10.1039/d3mr00031a.

原著論文 (本論文の内容と直接関連しないもの)

1. Wichean Khawdas, Yuto Kubota, Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, Hiroshi Ito, “Visualization of Polymer Chain Scission During Melt Processing Using a Mechanochromic Probe”, *submitted*.

書籍・総説

1. Takumi Yamamoto, Akira Takahashi, Hideyuki Otsuka, “Mechanochromic Polymers Based on Radical-type Dynamic Covalent Chemistry”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2023**, *in press*, DOI:10.1093/bulcsj/uoad004.
2. Yi Lu, Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Mechanochromic Polymers” *Encyclopedia of Polymers, Polymeric Materials, and Polymer Technology*, (Routledge Resources Online), **2023**, *accepted*.

特許

1. 大塚英幸, 山本拓実, 加藤颯太, 青木大輔, 渡部拓馬, 瀬下滉太 「メカノラジカル検出又は測定方法」, 特願 2020-076828, 特開 2021-173603, 東京工業大学, 2020 年 4 月 23 日出願.

国際学会発表

・口頭発表

1. Takumi Yamamoto, Sota Kato, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Detection and Quantitative Evaluation of Polymer Mechanoradicals Using Fluorescent Molecular Probes in Bulk State” 3rd G’L’owing Polymer Symposium in KANTO, A12, On-line, November 2020.
2. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Visualization of Mechanoradicals Using Fluorescent Radical Precursor in Bulk State” 4th G’L’owing Polymer Symposium in KANTO, A13, On-line, July 2021.
3. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Fluorescent Radical Precursors That Can Visualize Polymer Chain Scission” The 12th Multidisciplinary International Student Workshop (MISW 2021), C2-3, On-line, August 2021. (**Outstanding Presentation Award**)
4. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Information education and wide-ranging interdisciplinary integration” Asia Oceania Top University League on Engineering (AOTULE) Students Conference 2021, No. 24, On-line, October 2021. (**MISW2021 Outstanding Presentation Award Winner Invited Presentation**)
5. Takumi Yamamoto, Sota Kato, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Visualization of Mechanoradicals Generated by Polymer Chain Scission in Bulk State with Fluorescent Molecular Probes” The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem), 3415382, On-line, December 2021.
6. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Visualization and Quantitative Evaluation of Mechanoradicals Using Fluorescent Radical Precursors in the Bulk State” 2022 PSK Annual Spring Meeting, VLT-7, On-line, April 2022.
7. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Fluorescent Radical Precursors That Can Visualize Polymeric Mechanoradicals” 49th World Polymer Congress (MACRO 2022), CS04.2.4, RBC Convention Centre Winnipeg (Canada), July 2022.
8. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Development of Fluorescent Molecular Probes for Detecting Polymer Chain Scission” The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022), A-O5-004, Kyusyu University (Japan), August 2022. (**ICYRAM2022 Student Presentation Award**)
9. Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Fluorescent Radical Precursors for Detecting Mechanical Degradation of Polymers”, 3921251, ACS Fall 2023, San Francisco Marriott Marquis (United States of America), August 2023. (**Selected as invitee for Sci-Mix Presentations, Best Paper Award**)

・ポスター発表

1. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Fluorescent Radical Precursors That Can Detect Polymeric Mechanoradicals”, Multiscale Mechanochemistry & Mechanobiology 2021 (MechanoChemBio2021), P41, On-line, August 2021.
2. Takumi Yamamoto, Daisuke Aoki, Hideyuki Otsuka, “Visualization of Mechanoradicals Generated by Polymer Chain Scission in Bulk State through a Fluorescent Radical Precursor”, Material Research Meeting 2021 (MRM2021), C3-PR15-07, Pacifico Yokohama North (Japan), December 2021. (**Graduate Student Award**)
3. Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Structure-Property Relationships of Fluorescent Radical Precursors for

Detecting Polymeric Mechanoradicals”, 10th Pacific Symposium on Radical Chemistry (PSRC10), 66, Kyoto University (Japan), June 2023.

4. Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Molecular Design of Fluorescent Molecular Probes for Detecting Polymer Chain Scission”, The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), 19P059a, Sapporo Convention Center (Japan), July 2023. (IPC2023 Young Scientist Poster Award)
5. Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Fluorescent Radical Precursors for Detecting Mechanical Degradation of Polymers”, #2859, ACS Fall 2023, Moscone Center (United States of America), August 2023. (POLY Outstanding Poster Award)

国内学会発表

・口頭発表

1. 山本拓実, 加藤颯太, 青木大輔, 大塚英幸 「固体状態におけるポリマーメカノラジカルの検出を志向した蛍光分子プローブの開発」, 第 69 回 高分子討論会, 3D03, オンライン, 2020 年 9 月.
2. 山本拓実, 加藤颯太, 青木大輔, 大塚英幸 「蛍光分子プローブを用いた高分子主鎖切断に伴い発生するメカノラジカルの可視化」, 関東高分子若手研究会 2020 年度 学生発表会, 03, オンライン, 2021 年 2 月. (優秀口頭発表賞)
3. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸 「蛍光分子プローブを用いた高分子鎖切断で発生するメカノラジカルの可視化」, 第 70 回 高分子討論会, 2C14, オンライン, 2021 年 9 月.
4. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸 「固体中で発生するポリマーメカノラジカルを検出可能な蛍光性分子プローブの開発」, 関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2022, OM-02, 東京大学, 2022 年 3 月. (優秀口頭発表賞)
5. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸 「高分子鎖切断を検出可能な蛍光ラジカル前駆体の分子設計」, 日本化学会 第 101 春季年会 (2021), C202-1am-01, オンライン, 2022 年 4 月.
6. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸 「メカノラジカルを検出可能な蛍光ラジカル前駆体の分子設計」, 第 71 回 高分子年次大会, 1E26, オンライン, 2022 年 5 月.
7. 山本拓実, 大塚英幸 「高分子メカノケミカル反応を利用した多様な官能基を有する準安定蛍光ラジカルの設計と評価」, 2022 年光化学討論会, 男女共同参画・若手研究者交流ランチシンポジウム, 京都大学, 2022 年 9 月. (第 43 回光化学若手の会 Chemical Science Award 受賞記念 招待講演)
8. 山本拓実, 大塚英幸 「高分子鎖切断の可視化を志向した蛍光ラジカル前駆体の設計」, 第 12 回 CSJ 化学フェスタ, B2-05, タワーホール船堀, 2022 年 10 月.
9. 山本拓実, 大塚英幸 「高分子メカノケミカル反応により発生する蛍光ラジカルの構造物性相関」, 第 72 回高分子年次大会, 1G05, G メッセ群馬, 2023 年 5 月.
10. Takumi Yamamoto, Hideyuki Otsuka, “Fluorescent radical precursors for detecting polymeric mechanoradicals”, 第 9 回野依フォーラム若手育成塾, 13, 名古屋大学, 2023 年 7 月.
11. 山本拓実, 高橋明, 大塚英幸 「高分子メカノケミカル反応により発生する準安定蛍光ラジカルの構造物性相関」, 第 72 回 高分子討論会, 2C14, 香川大学, 2023 年 9 月.

・ポスター発表

1. 山本拓実, 加藤颯太, 青木大輔, 大塚英幸「高分子固体中のポリマーメカノラジカルの検出を志向した蛍光分子プローブの開発」, 第10回CSJ化学フェスタ, P4-093, オンライン, 2020年10月.
2. 山本拓実, 加藤颯太, 青木大輔, 大塚英幸「高分子の破壊に伴い発生するメカノラジカルを可視化可能な蛍光性ポリスチレンの開発」, 関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2021, P-04, オンライン, 2021年2月.
3. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸「蛍光分子プローブを用いた固体高分子中で発生するメカノラジカルの可視化」, 第70回 高分子年次大会, 1Pc017, オンライン, 2021年5月. (優秀ポスター賞)
4. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸「ポリマーメカノラジカルを検出可能な蛍光ラジカル前駆体の置換基効果」, 第70回 高分子討論会, 1Pf020, オンライン, 2021年5月.
5. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸「蛍光ラジカル前駆体を利用した高分子の力学的分子鎖切断の可視化および熱安定性の向上」, 第11回CSJ化学フェスタ, P2-057, オンライン, 2021年10月. (優秀ポスター発表賞)
6. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸「高分子反応場を利用した蛍光ラジカルの物性評価」, 関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2022, PM-14, 東京大学, 2022年3月.
7. 山本拓実, 青木大輔, 大塚英幸「多様な官能基を有する蛍光ラジカルの設計と開発」, 第43回光化学若手の会, P-23, オンライン, 2022年6月. (最優秀ポスター発表賞 (The Royal Society of Chemistry : Chemical Science Award))
8. 山本拓実, 大塚英幸「高分子鎖切断の可視化を志向した蛍光ラジカル前駆体の設計」, 第12回CSJ化学フェスタ, P7-051, タワーホール船堀, 2022年10月. (優秀ポスター発表賞)
9. 山本拓実, 高橋明, 大塚英幸「連鎖移動型蛍光分子プローブを利用したエラストマー中で生じる分子鎖切断の可視化」, 第72回 高分子討論会, 3Pa021, 香川大学, 2023年9月.
10. 山本拓実, 高橋明, 大塚英幸「蛍光性分子プローブを利用したネットワークポリマー中で生じる分子鎖切断の可視化」, 精密ネットワークポリマー研究会 第17回若手シンポジウム, P17, 東京工業大学, 2024年3月.

受賞歴等

1. 2020年3月 令和元年度 東京工業大学優秀学生賞および1年早期卒業
2. 2021年2月 関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2021, 優秀口頭発表賞
3. 2021年5月 第70回高分子学会年次大会, 優秀ポスター賞
4. 2021年8月 The 12th Multidisciplinary International Student Workshop (MISW2021), Outstanding Presentation Award
5. 2021年10月 第11回CSJ化学フェスタ, 優秀ポスター発表賞
6. 2021年12月 Material Research Meeting 2021 (MRM2021), Graduate Student Award
7. 2022年3月 関東高分子若手研究会 学生発表会・交流会 2022, 優秀口頭発表賞
8. 2022年3月 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 応用化学コース 修士課程 総代選出
9. 2022年4月 日本学術振興会特別研究員 DC1 採用
10. 2022年6月 第43回光化学若手の会, 最優秀ポスター発表賞 (The Royal Society of Chemistry : Chemical Science Award)
11. 2022年6月 物質・情報卓越教育院, TAC-MI 優秀特別賞 (TAC-MI Special Award for Excellence)
12. 2022年8月 The 5th International Union of Materials Research Societies International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2022), ICYRAM2022 Student Presentation Award
13. 2022年9月 物質情報プラクティススクール, 優秀賞
14. 2022年10月 第12回CSJ化学フェスタ, 優秀ポスター発表賞
15. 2022年11月 ANRI 基礎科学スカラシップ / The ANRI Fellowship 採択
16. 2022年12月 2022年度 物質・情報卓越教育院 (TAC-MI) 国際フォーラム, Good Presentation Award
17. 2023年5月 第9回野依フォーラム育成塾 塾生 選抜
18. 2023年7月 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023), IPC2023 Young Scientist Poster Award
19. 2023年8月 ACS Fall 2023, Best Paper Award
20. 2023年8月 ACS Fall 2023, POLY Outstanding Poster Award

謝辞

本論文は、東京工業大学物質理工学院 教授 大塚 英幸 先生の懇切丁寧なご指導のもとに作成したものであり、常日頃より多面的なご助言を賜りましたこと、また、何一つ不自由のない実験環境を整えていただきましたことを、心より厚く感謝申し上げます。

本論文の審査を快くご承諾いただき、審査において多数の有益な助言をいただきました東京工業大学物質理工学院 教授 石曾根 隆 先生、稲木 信介 先生、佐藤 浩太郎 先生ならびに同准教授 小西 玄一 先生に厚く御礼申し上げます。

本論文の作成に関しまして懇切丁寧なご指導を頂き、日頃の研究生活においても確かな知見に基づく貴重なご意見を賜りました、千葉大学大学院工学研究院 准教授 青木 大輔 先生ならびに東京工業大学物質理工学院 助教 高橋 明 先生に心より深く感謝申し上げます。

DFT 計算について豊富な知識と経験の下、適切なお助言ご指導を賜りました、Quemix 川内 進 博士、パナソニック インダストリー(株) 主幹技師 已上 幸一郎 博士に深く感謝いたします。

本研究に際しまして、質量分析および有機元素分析を行っていただきました、東京工業大学オープンファシリティセンター分析部門 小泉 公人 氏ならびに原 智恵子 氏に深く感謝いたします。

本研究活動の円滑な遂行にあたり、多数のご協力をいただきました、東京工業大学物質理工学院 事務支援員 秋山 裕恵 氏ならびに事務職員の皆様方に心から感謝申し上げます。

研究を遂行するにあたり、日本学術振興会ならびに ANRI 基礎科学スカラーシップから研究資金援助をいただきましたことを、深く感謝いたします。

在学にあたり、日本学術振興会特別研究員制度 (DC1)、物質・情報卓越教育院、東京工業大学 TA(D)、RA(D) 制度、ならびに ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学会より経済的な支援をいただきましたこと、深く感謝いたします。

日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂戴しました、東京工業大学大塚研究室の卒業生および同窓生の皆様に心より感謝申し上げます。

そして何よりも、学生生活を温かい目で見守り、辛い時にも常に寛大な心で接してくださいました両親に深い感謝と敬意を示し、心より御礼申し上げます。

令和6年2月 山本 拓実