

令和 6 年 6 月 13 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05198

研究課題名(和文) ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)の覚醒反応の機構解明と制御

研究課題名(英文) Elucidation and control of initiating reaction of hindered amine light stabilizers (HALS)

研究代表者

駒口 健治 (Komaguchi, Kenji)

広島大学・先進理工系科学研究科(工)・准教授

研究者番号：80291483

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子内に2,2,6,6-テトラメチルピペリジル基を有する光安定剤(HALS)について、有機溶液の光酸化により生成するニトロキシドラジカルを電子スピン共鳴法を用いて詳しく調べた。ピペリジル基のNに導入された置換基の種類(-H、-CH₃、-O(CH₂)₇CH₃)によってニトロキシドラジカルの生成速度は大きく異なることがわかった。溶媒にn-ヘキサンを用いたとき、ニトロキシドラジカルの生成と光分解が一次反応則に従って同時に進行すると仮定して、速度論的解析を行った結果、本実験条件下において、速度定数の相対値として、-CH₃:-H:-O(CH₂)₇CH₃ = 1 : 6 : 22と評価することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)は、家電製品や自動車などに広く使われる高分子材料の耐候劣化を抑制するための添加剤である。本研究では、HALS分子が光安定剤としての機能を発現するニトロキシドラジカルの生成反応(光酸化反応)を詳しく調べた。ラジカルを選択的に高感度で検出することができる電子スピン共鳴法を用いて得られた結果は、不明な点が多いHALSの動作機構に関する新しい知見となる。さらに、実際の使用では経験的に決められていることが多いHALS添加量や分子構造などに関する実験的根拠が得られ、高効率で長寿命の次世代HALSの分子設計や開発に役立つと期待される。

研究成果の概要(英文)：Nitroxide radicals formed by photooxidation of widely used light stabilizers (HALS) having 2,2,6,6-tetramethylpiperidyl groups in the molecule were investigated in detail in organic solutions by electron spin resonance spectroscopy. It was found that the rate of formation of nitroxide radicals varied significantly depending on the type of substituent (-H, -CH₃, -O(CH₂)₇CH₃) introduced to the N of the piperidyl group. Assuming that the formation of nitroxide radicals and their photolysis proceed simultaneously following the first-order reaction law when n-hexane is used as solvent, the kinetic analysis showed that under the present experimental conditions, the relative values of the rate constants are -CH₃:-H:-O(CH₂)₇CH₃ = 1 : 6 : 22.

研究分野：化学

キーワード：ヒンダードアミン系光安定剤 光酸化反応 Denisovサイクル ニトロキシドラジカル 電子スピン共鳴法

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

家電製品や自動車などに使われる高分子材料には、耐候劣化に対して高い安定性が求められる。その対策として、光安定剤や紫外線吸収剤などの劣化防止剤が高分子材料には添加されている。これら添加剤の中で、ヒンダードアミン系光安定剤(HALS)は効率よく機能することが知られており、その構造的特徴は、2,2,6,6-テトラメチルピペリジル基(窒素を含む六員環構造)を有し、その窒素には置換基 R_1 として H や CH_3 基が導入されていることである [1,2,3]。置換基が H や CH_3 基のHALS分子は、ラジカル捕捉能をほとんど示さない。しかし、光酸化により、ピペリジル基の $>N-R_1$ 部がニトロキシドラジカル($>N-O\cdot$)や $>N-OR$ に変化すると、ラジカル捕捉能を示すようになる。HALSの優れている点は、アルキルラジカルを捕捉して反磁性の活性HALS(アルコキシアミン, C, 図1)に変化した後、高分子の劣化で生成した過酸化ラジカル($R_3OO\cdot$)と反応して安定な過酸化物(R_3OOR_2)に転換すると同時に自らは常磁性の活性HALS(ニトロキシドラジカル, B)として再生することにある。この活性HALSの常磁性-反磁性の再生サイクルは提案者の名をとってDenisovサイクルと呼ばれ、HALSの動作機構の定説となっている(図1)[4]。しかし、これまでの研究報告において、Denisovサイクルの具体的な反応やHALSの失活過程(Denisovサイクルの破綻)などについて統一的な結論は得られていない [1-4]。初期光酸化反応(覚醒反応, $A \rightarrow B$, 図1)の詳細な調査は、この反応過程をただ明らかにするだけでなく、Denisovサイクルの検証のためには必須である。

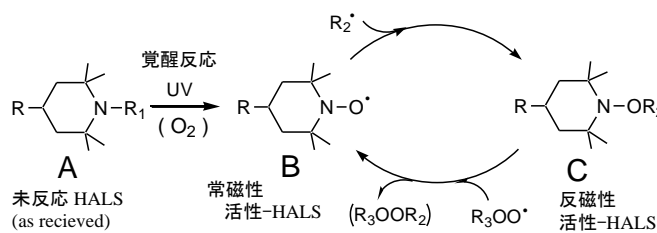


図1 Denisov サイクル

2. 研究の目的

本研究では、未反応のHALSがラジカル捕捉剤として機能する活性HALS(ニトロキシドラジカル)に変化する反応($A \rightarrow B$, 図1)をESR法で詳細に調査することを目的とする。具体的には、光、酸素、水分などの諸条件およびHALSの反応中心であるピペリジン環のN原子に導入された置換基の種類(-H, - CH_3 など)が、ニトロキシドラジカルの生成速度および生成量に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 試料調製

HALASには、分子内に同じ2,2,6,6-テトラメチルピペリジル基を2個有するセバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)型の分子3種類を用いた(BTMPS類, $R_1 = H, CH_3, O(CH_2)_7CH_3$, 東京化成工業 又は Sigma-Aldrich,

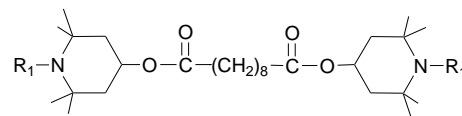


図2 本研究で用いた3種類のHALS分子 ($R_1 = H, CH_3, O(CH_2)_7CH_3$)

図2)。溶媒には、n-ヘキサンおよびジクロロメタン(DCM)を用いた。BTMPS類の濃度は0.1 mM~10 mMとした。光照射には、内容積3 mLの石英製セルを用い、光源には、キセノンランプ(ウシオ UXL-500SX)又は超高压水銀ランプ(ウシオ USH-500SC2)を用いた。光照射の条件はすべての試料で同一とした。光照射を所定の時間行った後、専用の試料管に素早く移してESR測定した。

(2) ESR測定

試料管には、Suprasil石英製の外径 3 mmを用いた。X-バンドESR装置 (JEOL JES-RE1X, 又は Bruker ELEXSYS E500) を用いて、通常、室温大気下で測定した。微量ラジカルの定量評価を高精度で行うため、ESRキャビティーの中心と試料管の中心軸が常に一致するように試料管を固定することで、試料位置の違いで生じる試料間の測定誤差を最小に抑えた。ラジカルの定量には、一次標準試料として 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル (TEMPO) 溶液 (1×10^{-5} M), 二次標準試料として Mn^{2+}/MgO を用いた。

4. 研究成果

(1) ESRスペクトル

セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル) (BTMPS) を1 mM 含む n-ヘキサンに照射したときのESRスペクトルを図3に示す。照射前、ESR信号はないが、照射を行うと超微細結合定数 1.51 mT, $g = 2.0066$ の等方的で等強度の3本線が現れた。これらのESRパラメーターはニトロキシドラジカルに特徴的な値であり、BTMPSへの照射によってニトロキシドラジカルが生成することを確認できた。

照射を続けたとき、濃度が高いほどニトロキシドラジカルの生成速度は大きく、DCMを溶媒に用いるとn-ヘキサンよりも数十倍大きくなった[5]。また、n-ヘキサン溶媒では、いずれの濃度においても、照射時間が長くなると、その生成速度は緩やかに減少した。この減少挙動は、濃度が高い場合に顕著であったことから、ニトロキシドラジカルの光分解が原因と考えられる。すなわち、本実験条件下で、ニトロキシドラジカルは、BTMPSの光反応で生成すると同時に光分解していると考えられる。また、窒素ガス置換した溶液に照射した結果、n-ヘキサン中のBTMPS類の光酸化反応に及ぼす溶存酸素の影響は小さいことがわかった。

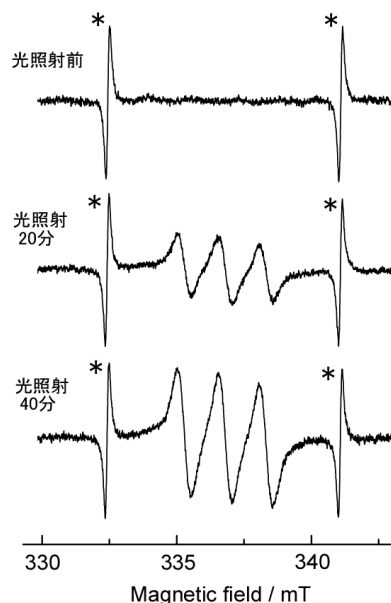


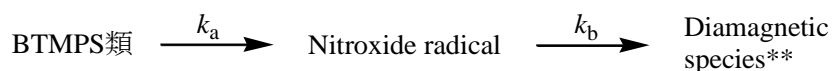
図3 BTMPS (1 mM)/n-ヘキサン溶液に照射したときの ESR スペクトル. *: Mn^{2+}/MgO .

(2) ニトロキシドラジカルの光分解

光酸化によるニトロキシドラジカルの生成反応について速度論的解析を行うため、はじめに、生成と同時に起こるニトロキシドラジカルの光分解反応を調べた。BTMPS類から生成したニトロキシドラジカルだけを未反応のBTMPS類から分離してその光反応を調べることは難しいことから、ニトロキシドラジカルのモデル化合物として TEMPOを用いた。0.1 mM~1 mMの任意の濃度のTEMPOを含む n-ヘキサン溶液に照射すると、ニトロキシドラジカルは、濃度に関係なく一次反応則に従って減少し、その速度定数 (k_b) として 0.027 min^{-1} を評価した [6]。

(3) BTMPS類の光酸化反応の速度論的解析

濃度1 mMの3種類のBTMPS類について、n-ヘキサン溶液への照射に伴うニトロキシドラジカルの生成量を追跡した (図4)。3種類の中で、生成速度は $O(CH_2)_7CH_3$ 基で最も高く、 CH_3 基で最も低くなった。そこで、逐次一次反応を仮定して、BTMPS類の光酸化により生成するニトロキシドラジカルの速度論的解析を行った。



(** : Diamagnetic species は, TEMPO 部位からの NO 脱離とそれに伴う構造変化, 又は >NO から >NH への変化 および溶媒分子の付加体 (>N-C₅H₁₀CH₃) などが主生成物であることを質量分析法により確認している。)

具体的には, 図 4 の実験データについて, BTMPS 類から生成したニトロキシドラジカルの光分解速度は TEMPO と同じ ($k_b = 0.027 \text{ min}^{-1}$) と仮定し, 逐次一次反応の速度式におけるニトロキシドラジカル生成反応の速度定数 (k_a) を可変パラメータとしてフィッティングした。本実験条件における BTMPS 類の光酸化によるニトロキシドラジカル生成の速度定数の相対値として,

-CH₃ : -H : -O(CH₂)₇CH₃ = 1 : 6 : 22 と評価する

ことができた。R₁ = -O(CH₂)₇CH₃ の BTMPS は, アルコキシアミンであり, Denisov サイクルにおいて過酸化ラジカルを捕捉することによってニトロキシドラジカルを再生する活性 HALS (C, 図 1) とみなすことができる。このことから, Denisov サイクル中のニトロキシドラジカル再生反応は, HALS の光酸化反応よりも速いことが示唆される。

n-ヘキサン中, BTMPS 類の光酸化反応への酸素の影響が小さいという結果は, DCM 中の結果とは対照的であり, 酸素が必要とされる HALS に関する従来の報告とは矛盾する。興味深い結果であり, 今後, 丁寧に検討する必要がある。

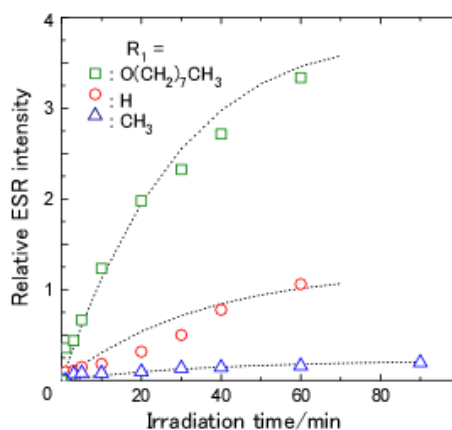


図 4 BTMPS 類 (1 mM)/n-ヘキサン溶液に光照射したときのニトロキシドラジカル生成量と照射時間の関係. 点線は逐次一次反応に基づくニトロキシドラジカル生成量の計算値.

<引用文献>

- [1] J. Barret, P. Gijsman, J. Swagten, R.F.M. Lange, *Polym. Degrad. Stab.*, **2002**, 76, 441–448.
- [2] G.Gryn'ova, K.U. Ingold, M. L. Coote, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 12979–12988.
- [3] P. Gijsman, *Polym. Degrad. Stab.*, **2017**, 145, 2–10.
- [4] E.T. Denisov, *Polym. Degrad. Stab.*, **1991**, 34, 325–332. .
- [5] J. Chateaufneuf, J. Lusztyk, K.U. Ingold, *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 1061–1065.
- [6] J.F.W. Keana, F. Baitis, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 363–368.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 駒口健治, 中村光一, 土岡蒼, Stelthorn, Jens, 早川慎二郎
2. 発表標題 N-メチルピペリジル基を有するヒンダードアミン系光安定剤の初期活性化反応
3. 学会等名 2022年日本化学会中国四国支部大会広島大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 駒口健治, 中村光一, 土岡蒼, Stelthorn, Jens R., 早川慎二郎
2. 発表標題 ヒンダードアミン系光安定剤の初期活性化反応
3. 学会等名 第61回電子スピンスイェンス学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yujie Ma, Kenji Komaguchi
2. 発表標題 Photo-oxidation reaction of hindered amine light stabilizers (HALS) in organic solutions
3. 学会等名 2023年光化学討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yujie Ma, Kenji Komaguchi
2. 発表標題 Light-induced structural change of tetramethylpiperidyl light stabilisers to nitroxide radicals in n-hexane
3. 学会等名 第62回電子スピンスイェンス学会年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yujie Ma, Kenji Konaguchi
2. 発表標題 Photo-oxidation reaction mechanism of tetramethylpiperidyl light stabilizers in n-hexane
3. 学会等名 2023年度日本化学会中国四国支部大会 山口大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関