東京理科大学理学部第二部化学科 秋津 貴城

In order to develop UV filtering optical materials for cosmetology applications, we have prepared several multifunctional hybrid materials composed of titanium (IV) oxide particles (typical photo-catalyst) and optically active L-amino acid Schiff base copper (II) complexes. By photo-induced reactions between organic/inorganic hybrid dyes of copper (II) complexes and typical face powder materials, absorption of additional UV light could be observed successfully.

1. 緒 言

化粧品にも古くから使用されている酸化チタンなどの無 機ナノ粒子は、光学的には光の散乱ならびに紫外部の光の 吸収が顕著である。セレン化カドミウムのようにナノ粒子 の粒径を調整することによって、吸収および発光する光の 波長を制御することも可能である。物質・材料面からのコ スメトロジーの基礎的分野の研究として、皮膚の損傷の原 因となる紫外線をカットする素材や諸条件の探索が広く行 われてきた。従来の研究は、無機酸化物では、ナノ粒子の 均一な合成法や紫外線の吸収や、化学的な安定度(すなわ ち、還元すると活性酸素など皮膚に有害な化学種を生じな いこと)などに重点が置かれたといえる。一方、金属錯体は、 紫外部の光を強く可視部の光を弱く吸収する特性を容易に 調整できる。さらに有機色素としての性質に関しては、無 機酸化物では吸収が困難な波長領域の光の吸収(換言すれ ば、皮膚への有害光遮蔽剤として、あるいは色彩を与える 化粧品として)が期待されている。加えて生物・医学面か らのアプローチとの融合領域では、蛋白質(ポリペプチド やアミノ酸)との適合性・不適合性(疎水性・親水性)や、 遺伝情報を担う核酸などの生体分子との反応性(化学的安 定性)など人体への無害性が着眼点の一つと言えよう。

ところで、近年のグリーン・ケミストリーや生物無機化 学・光化学等の融合分野を目指した我々の基礎研究の成果 では、いくつかのL-アミノ酸成分をもつ適切なシッフ塩 基銅(II) 錯体を酸化チタンと複合化させたとき、紫外光を 余計に吸収する光誘起電子移動反応を示すことを見いだし た^{1).2)}。

そこで、本研究では、酸化チタンと適切な金属錯体が出



UV filtering and multifunctional hybridization of optical inorganic nanoparticles and metal complexes

Takashiro Akitsu

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science 会うことで初めて起こる光誘起電子移動反応を、金属錯体 の分子設計などから詳細に検討して、コスメトロジーに応 用可能な知見(紫外線カットや多機能複合化)を得るため の探索を目的とする。新たにアミノ酸にバリンを用い、サ リチルアルデヒドの置換基を変えた、いくつかの新規キラ ルシッフ塩基アミノ酸銅(II)錯体を合成し、銅(II)錯体と TiO₂複合系において紫外光の照射による銅(II)錯体の還元 反応について分光測定や電気化学等の評価を行うことによ って比較、検討した。

2. 実 験

2.1 合成と同定

我々は、4つのイミダゾール配位子を有するバリン残基 の新たな銅(II)錯体を合成した。

図1に示すキラルシッフ塩基銅(II) 錯体は、メタノール溶液 中で置換基を変えたサルチルアルデヒド類 (salicylaldehyde, 5-chlorosalicylaldehyde, 5-bromosalicylaldehyde, 5-methoxysalicylic acid)の脱水縮合反応で配位子を合成 し、酢酸銅(II)を添加し3時間反応させた。さらにエタノ ールおよびイミダゾールを添加し、2時間反応させた後、 エバポレーションと濾過により、緑がかった生成物を得た。 この粗結晶を再結晶により精製した。化合物の同定は、収 率、元素分析、IR、ESR、UV-Vis、CDスペクトル、X線 結晶構造解析等で行った。

2.2 サイクリックボルタンメトリー(CV) 測定

RRDE-3A回転リングディスク電極装置を用いたRRDE 法により、測定を行った。測定方法は、GC電極にサンプ



図1 アミノ酸シッフ塩基銅(II) 錯体

ルを1.5×10⁻⁸mol塗布し、更にナフィオン膜を塗布し固 定した。電解液にはクエン酸ナトリウム緩衝溶液 (pH5)を用い、 測定範囲は-0.2~0.5V vs. Ag | AgCl | NaCl (3M) とした。

2.3 ZINDO計算

構造最適化計算はGaussian 09W software Revision A.02 (Gaussian, Inc.)のPM6を用いて行った。垂直励起エネルギ ーを一重項基底状態の幾何学的形状に基づいて、ZINDO 法を用いて計算した。

2.4 錯体単一系と酸化チタンとの複合系の紫外光照 射による UV-Vis スペクトル変化

まず、合成した銅(II) 錯体単一系をメタノール溶液中で、 ある一定時間での紫外光照射によるUV-Visスペクトルの 変化を測定した。さらに、アナターゼ型酸化チタンとの複 合系を調整し、同様にしてUV-Visスペクトル変化を測定 した。

2.5 六配位八面体型キラルシッフ塩基銅(II)錯体

分子の配位子による修飾だけでなく、分子構造に着目し て研究を進めるため、我々は新たに六配位八面体型キラル シッフ塩基銅(II) 錯体の合成を行った。カリウム塩として 析出させるために、アミノ酸には極性アミノ酸であるアス パラギンを選択した。

合成方法としては、まずメタノールに溶かしたsalicylal dehydeと、水に溶かしたアスパラギンの脱水縮合反応で 配位子を合成した。常温に戻し、カリウムを加え1時間撹 拌した後、塩化銅(II)を添加し更に2時間加熱反応させた。 エバポレーションと濾過により、緑がかった生成物を得た。 化合物の同定は、収率、元素分析、IR、ESR、UV-Vis、 CDスペクトル等で行った。

また、錯体単一系と酸化チタンとの複合系による紫外光 照射によるUV-Visスペクトル変化を測定した。

3. 結 果

3.1 合成と同定

合成した錯体の同定結果は以下のとおりである。

- 1 Yield :50.5%. Anal.Found:C.51.35; H.4.88; N.11.98.%. Calc for C₁₅H₁₇CuN₃O₃:C,51.50; H,4.61; N,12.01.%. IR:1615 cm⁻¹ (C=N). ESR g=2.007.
- 2 Yield: 55.5%. Anal.Found:C. 46.76: H.4.19: N.11.03.%. Calc for C₁₅H₁₆ClCuN₃O₃:C,46.93; H,4.07;N,10.82.%. IR :1623 cm⁻¹ (C=N). ESR g=2.034.
- 3 Yield: 42.2%. Anal.Found: C.41.99: H.3.44: N.9.05.%. Calc for C₁₅H₁₆BrCuN₃O₃:C, 41.92; H,3.75; N,9.78.%. IR:1630 cm⁻¹ (C=N) g=2.028.
- 4 Yield :44.8%. Anal.Found:C.50.56; H.4.88; N.10.92.%. Calc for C₁₆H₁₉CuN₃O₄:C,50.45; H,5.03; N,11.03.%. IR:1621 cm⁻¹ (C=N). ESR g=2.033. また、結晶構造解析の結果を表1に示す。3の錯体に関

しては、結晶を得ることが出来なかった。

3.2 サイクリックボルタンメトリー(CV) 測定

RRDE法を用いたサイクリックボルタンメトリーの測定 結果を表2に示す。

3.3 UV-Vis・CDスペクトル及びZINDO計算

錯体単一系のUV-VisとCDスペクトル測定結果を図2 に、ZINDO計算結果を図3に示す。

3.4 銅(II) 錯体単一系と酸化チタンとの複合系の UV-Vis スペクトル変化

錯体単一系の紫外光照射によるUV-Visスペクトル変化 を図4に、酸化チタンとの複合系におけるUV-Visスペク トル変化を図5に示す。この時、錯体+酸化チタン複合系 は懸濁液であった。



表 1 結晶構造解析 (1.2.4)

表2 CV 測定による酸化還元電位 vs Ag | AgCI | KCI (sat., aq)

 1
 0.078V

 2
 0.014V

 3
 0.011V

 4
 -0.001V



図4 錯体単一系のスペクトル変化



図5 錯体+酸化チタン複合系のスペクトル変化



図6 六配位八面体型キラルシッフ塩基銅(II) 錯体

3.5 六配位八面体型キラルシッフ塩基銅(II) 錯体

合成した錯体はカリウム塩として析出した(図6)。同 定結果は以下のとおりである。

Yield:30.5%. Anal.Found:C,43.22; H,3.19; N,9.09.%. Calc for $C_{22}H_{20}CuK_2N_4O_8$:C,43.11;H,3.30;N,9.18.%. IR: 1623cm⁻¹ (C=N). ESR g=2.057.

四配位平面型錯体と同様に、錯体単一系の紫外光照射に よるUV-Visスペクトル変化を図7に、酸化チタンとの複 合系におけるUV-Visスペクトル変化を図8に示す。この 時、錯体+酸化チタン複合系は懸濁液であった。



4. 考察

4.1 UV-vis・CDスペクトル及び ZINDO 計算

ZINDO計算により算出された1,4のUV-visスペクトル は実験で得られた結果と定性的に一致した(図3)。導入し た電子供与基であるメトキシ基は π - π *バンドの長波長シ フトと酸化還元電位の負のシフトをもたらしていることが 示唆される。また、バンドは計算結果に基づいて割り当て られている。

4.2 銅(II) 錯体単一系と酸化チタンとの複合系の UV-Vis スペクトル変化

錯体単一系に紫外光を照射したところ、スペクトル変化 は見られなかった(図4)。しかし、酸化チタンとの複合 系に紫外光を照射した場合には配位子によって変化が見ら れた(図5)。 $1 \cdot 2 \cdot 3$ の錯体については、 $\pi \cdot \pi^*$ バンドと d-dバンドの強度減少を示しており、銅(II)が銅(I)へ還元 されていることが示唆された。しかし、4の錯体について は $\pi \cdot \pi^*$ バンドの強度減少がみられたものの、d-dバンド の強度については変化が見られなかった。

4の錯体は電子供与基であるメトキシ基を有し、酸化還 元電位は負の値を示している(表2)。このことから、配 位子による錯体の酸化還元電位が、光誘起電子移動反応に よる錯体の還元反応に影響を及ぼしていることが示唆され る。

4.3 六配位八面体型キラルシッフ塩基銅(I)錯体

 $1 \sim 3$ の錯体と同様に、紫外光照射によるUV-Visスペクトルにおいてd-dバンドの強度減少が見られた。しかし、 $\pi - \pi^*$ バンドの吸収強度の変化がほぼ見られないことから、配位子の劣化が抑えられていることが示唆された。



5. 総 括

我々は酸化チタンと適切な金属錯体とを複合化してはじ めて紫外光を余計に吸収する電子移動反応が起こる場合を 見いだした(図9)。その光誘起電子移動反応は、僅かな 分子修飾により制御されることが明らかとなった。また、 分子設計の再検討により、より機能性を有する(紫外線カ ット・色彩変化・化学種の安定性等)材料への応用が期待 される。

(参考文献)

- Kurata M, Yoshida N, Fukunaga S, and Akitsu T: Proposed mechanism of photo-induced reactions of chiral threonine Schiff base Cu(II) complexes with imidazole by TiO, *Contemporary Engineering Sciences*, 6, 255-260, 2013.
- 2) Yoshida N, Akitsu T: Reaction of Hybrid Systems Composed of Cu(II) Complexes Having Chiral Schiff Base Amino-Acid Ester Derivatives and TiO₂, In *Integrating Approach to Photofunctional Hybrid Materials for Energy and the Environment*, Nova Science Publishers, Inc. (NY, USA), 2013, chapter 5, 111-124, and references therein.