

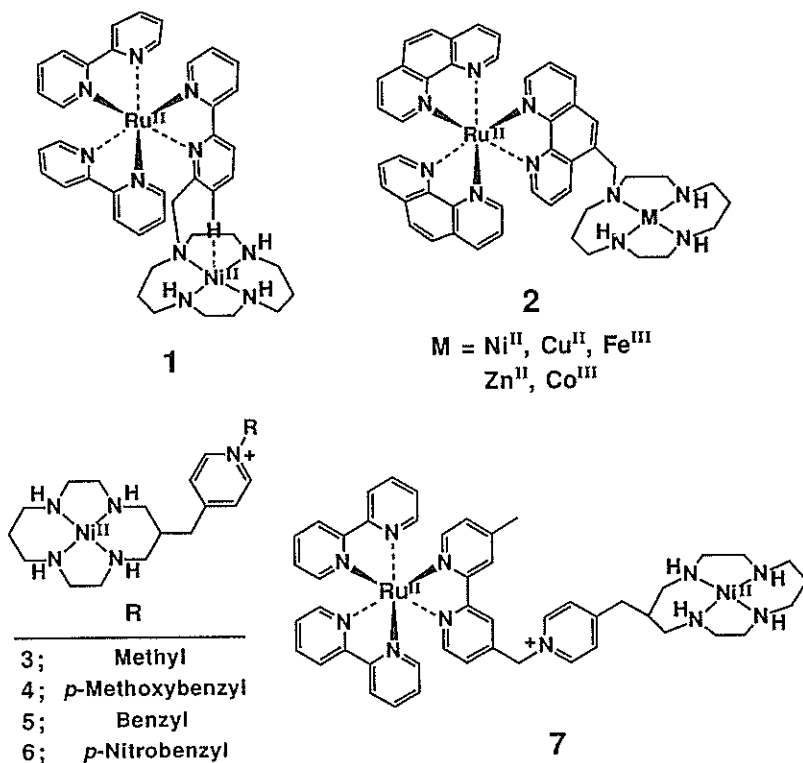
光活性 Ru(II) 錯体と大環状ポリアミンの複合錯体による光合成触媒の創造

Creation of photosynthetic catalysts with supracomplexes of macrocyclic polyamines with photoactive Ru(II) complex

代表研究者	広島大学医学部教授 Prof., School of Medicine, Hiroshima Univ. Eiichi KIMURA	木村 栄一
協同研究者	弘前大学教養部教授 Prof., College of General Education, Hiroshima Univ. Mutsuo KODAMA	児玉 睦夫
	西東京大学教授 Prof., West Tokyo Univ. Yoichi IITAKA	飯高 洋一
	東京工業大学工学部教授 Prof., Faculty of Enging., Tokyo Inst. of Tech. Ichiro OHKURA	大倉 一郎
	東京工業大学総合理工学系研究科教授 Prof., Dept. of Electronic Chem., Graduate School at Nagatuta, Tokyo Inst. of Tech. Tadayoshi SAKATA	坂田 忠良
	広島大学医学部助教授 Assoc. Prof., School of Medicine, Hiroshima Univ. Tohru KOIKE	小池 透
	通産省工業技術院製品科学研究所研究員 Reseacher, Industrial Products Res. Inst., Agency of Industrial Sci. and Tech., Ministry of Int. Trade and Ind. Toshikazu TAKAHASHI	高橋 利和
	広島大学医学部講師 Assistant Prof. School of Medicine, Hiroshima Univ. Mitsuhiko SHIONOYA	塩谷 光彦

There has been much interest in the activation and fixation of carbon dioxide promoted by transition-metal complexes, especially in the view of solar energy conversion and storage. Although much effort has been devoted to the design of artificial systems of photosynthesis, to date, only modest success has been achieved.

In the current effort to combine macrocyclic tetraamine, cyclam (cyclam=1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane), with other functional molecules, we have reported¹ the synthesis, X-ray crystal structure, and multi-redox properties of Ru(bpy)₂(bpy-cyclam-Ni)⁴⁺ (1, bpy=2,2'-bipyridine), in which the CO₂ reduction site Ni(cyclam)²⁺ is covalently attached to a photosensitizer Ru(bpy)₃²⁺. Our aim was to improve the catalytic efficiency by combining the two different functions



into one molecule. However, **1** does not exhibit much catalytic activity in photochemical CO₂ reduction mainly due to the unusual configuration of the Ni(cyclam)²⁺ subunit and to the instability of the Ru(bpy)₃²⁺ subunit on irradiation.

Accordingly, we have redesigned a novel supramolecular RuNi complex **2** (M=Ni^{II}). **2** was found to be photochemically much more stable than Ru(phen)₂²⁺ (phen=1,10-phenanthroline) complex on irradiation, exhibiting improved photocatalytic activity (more CO) and selectivity ([CO]>[H₂]) in the reduction of CO₂ over **1** and the intermolecular combination of Ru(phen)₂²⁺/Ni(cyclam)²⁺.

We have also demonstrated that newly synthesized Ni^{II}-cyclams bearing a pyridinium pendant (**3–6**) can photochemically (in the presence of Ru(bpy)₃²⁺) reduce CO₂ much more effectively than unsubstituted Ni^{II}-cyclam. The role of the pyridinium unit as the electron acceptor was well evidenced by the relationship between the catalytic activities of **3–6** and the redox potential of each pyridinium unit. A hybrid RuNi complex **7** linked by a pyridinium spacer was also synthesized and found to work as a multi-functionalized photocatalyst for CO₂ reduction.

Cyclam catalysts attached to a photosensitizer such as Ru(bpy)₃²⁺ or Ru(phen)₂²⁺ may have a good prospect in another application for biochemistry or medicinal chemistry. The present new complex **2** is of interest, because Ru(phen)₂²⁺ subunit may bind intercalatively to a DNA major groove, and also the pendant Ni(cyclam)²⁺ may play as a reactant to modify DNA in that region. In a preliminary study, we found much faster circular dichroic spectral changes of DNA upon mixing with **2** compared with Ru(phen)₂²⁺ or the separate systems, suggesting a new interaction between DNA and **2**.

Finally, we have found that a series of binuclear Ru-metal complexes (**2**, M=Ni^{II}, Cu^{II}, Fe^{III}, Zn^{II}, Co^{III}) strongly inhibit the human immunodeficiency virus type I (HIV-1)-induced cytopathic effect and viral antigen expression. These activities are stronger than the corresponding no-pendant

cyclam complexes. Giant cell formation and a time-of-addition studies showed that 2 exerts its effect on a process, most probably virus-cell fusion or uncoating, immediately after virus adsorption.

Combining two or more functionalities on one molecule is one of most promising methods to develop a new type of supracatalysts.

1) Kimura, E., Wada, S., Shionoya, M., Takahashi, T. and Iitaka, Y.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 397.

2) Kimura, E., Bu, X., Shionoya, M., Wada, S. and Maruyama, S.: *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4542.

研究目的

地球上に降り注ぐ太陽エネルギー量の 0.03% は植物の光合成によって捉えられ、生命活動に必要な膨大な量の有機物を提供している。その生産量は毎年 2000 億トンにもものぼると推定されている。世界の総エネルギー需要の数倍量に相当するこのエネルギーが、クロロフィルを光触媒とした光合成反応により水と炭酸ガスから合成されるのである。このような自然の巧みなシステムを範とし、水、二酸化炭素、窒素のように非常に安定で

地上に無尽蔵に近いほどある素材を使って、光エネルギーの変換と合成を人工的かつ効率的に行うことは、化学の究極の目的の一つであり、世界中が待ち望んでいることである。

光エネルギーを利用した化学変換反応は、省エネ・無公害型反応の開発という観点から、近年、多くのアプローチが行われている。しかしながら、光増感素子と光触媒素子をいかに組み合わせ、システム化するかという点については、いまだ数多くの問題点が残されている。

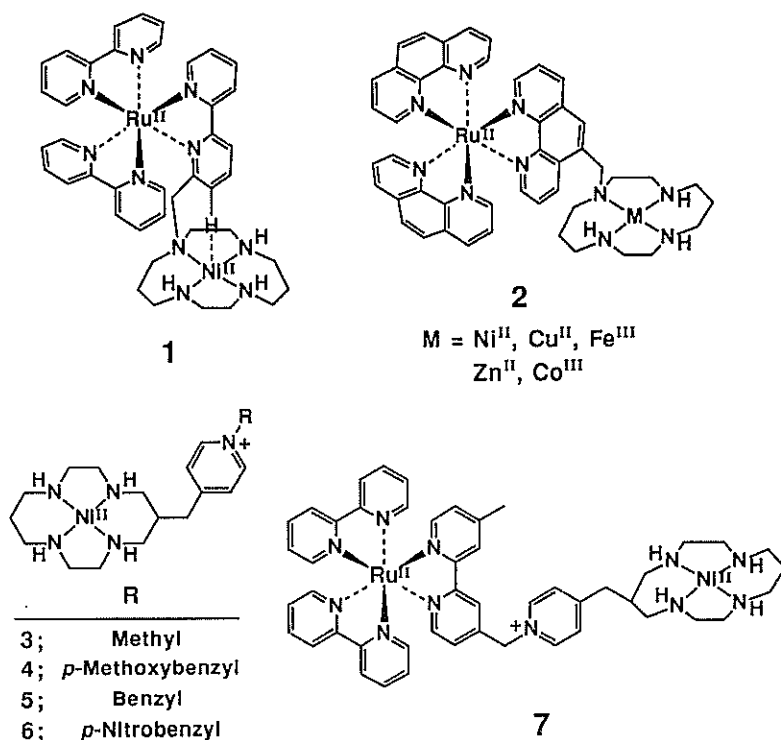


図 1.

当研究者らは、ここ十数年来、大環状ポリアミン金属錯体の系統的基礎研究を行い、極めて広範囲への応用を図ってきた。これらの金属錯体は、電子またはエネルギーの受容体（あるいは伝達媒体）として最適な反応場を提供し、酸素、二酸化炭素を捕捉・活性化することが見いだされている。本研究では、光活性 Ru(II) 錯体と大環状ポリアミン金属錯体を連結し、光増感機能と炭酸ガス還元能を兼ね備えた新規炭酸ガス光還元触媒の開発を行い、現在、地球規模の環境問題となっている温室効果および炭素資源問題の解決を目指して、多方面からのアプローチを行うことを目的とした。

研究経過

当研究者らは、前記の目的を達成するためには、光合成に見られる巧みに配列された機能性分子群、光励起電子の移動過程を制御する連続ポテンシャル場、およびそれと連動する触媒反応場を同一錯体上に集積させることが必須であると考えた。そこで最初の試みとして、光増感トリスピリジン Ru(II) 錯体と、CO₂ 還元触媒である大環状

テトラアミン(サイクラム) Ni(II) 錯体とを、メチレン鎖をスペーサーとして連結することにした(1)。さまざまな合成ルートを模索した結果、一般性のある短工程の合成法を世界で初めて確立することに成功した(論文¹)に発表)。

しかしながら、1を用い、太陽光に近い光を照射下 CO₂ 還元を行った結果、その効率は不十分であったため、そこで新たに 2 をデザイン合成した。CO₂ 光還元能を調べた結果、還元反応は効率良くかつ選択的に行われ、しかも錯体触媒として必須条件である照射下での安定性も満足のいくものであった(日本工業新聞掲載、論文²)に発表予定)。

これらの二核錯体以外に、我々は最近、電子受容体を分子内にもつ大環状ポリアミン金属錯体(3-6)および電子受容体をスペーサーとする多機能性 Ru-Ni 錯体(7)の合成にも成功した。これらを用いて CO₂ ガスの光化学的還元反応を行った結果、いずれも従来の錯体に比べ優れた効率を示した。CO₂ 光還元触媒反応における電子受容体の近傍効果が明らかとなった。

本研究で新たに開発された一連の錯体は、光触媒としてのみならず、DNA と特異的に相互作用したり、抗エイズ活性をもつなど、生化学や化学療法の方面にも応用できることを見いだした。現在、大環状ポリアミン部分の化学修飾や、金属イオンの変換により、系統的に誘導体の合成を進め、作用機序の解明を急いでいる。

研究成果

最初に合成した 1 は、光増感体として知られているトリスピリジン Ru(II) 錯体のピピリジンの 6 位に、炭酸ガス還元触媒であるサイクラム Ni(II) 錯体を導入した複核錯体である。X 線結晶解析および ¹H NMR により、サイクラム環骨格は異常なボート型配置をとり、ピピリジンの 5 位の水素が Ni(II) イオンに接触していることがわかった。そのため、照射下では Ru(II) 錯体の部分が容易に分解し、光触媒反応には用いることができなかった。立体的に込み合っているピピリジンの 6 位への置換基導入は、Ru(II) の周りに歪みを生じさせることがわかったため、立体的に空い

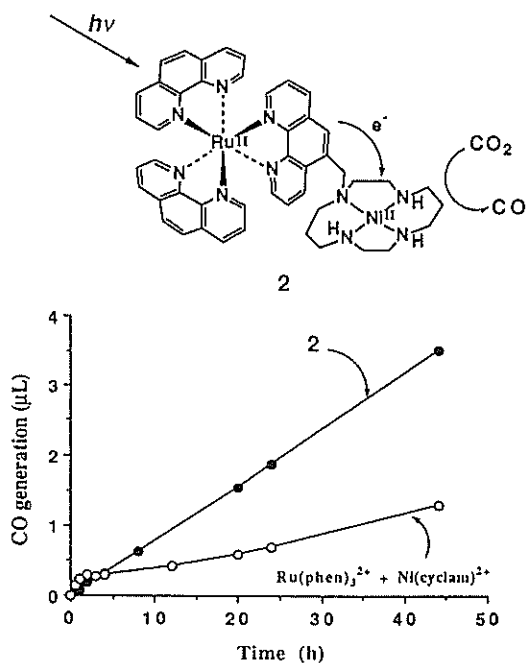


図 2.

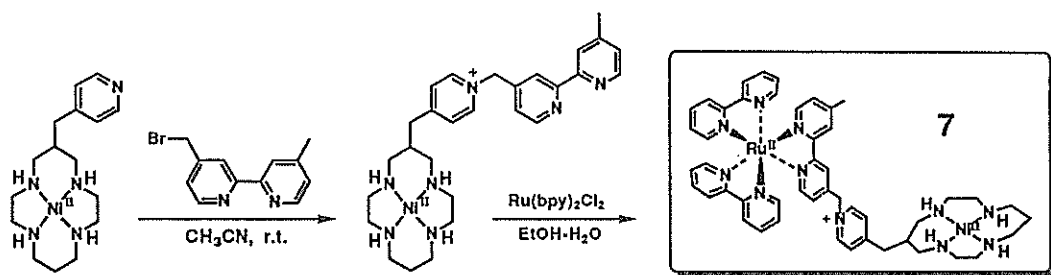


図 3.

た位置への触媒錯体の導入を試みることにした。

2 は、トリスフェナンスロリン Ru(II) 錯体のフェナンスロリンの 5 位に、サイクラム金属錯体を導入した複核錯体で、現在のところ、Ni(II), Cu(II), Fe(III), Zn(II), Co(III) 錯体の結晶単離に成功している。これらの可視吸収スペクトルやサイクリックボルタモグラムより、Ru(II) 部分の配位環境には 1 のときに見られたような歪みはなく、サイクラム環ももっとも安定なイス型配置をとっていることがわかった。そこで、Ru-Ni 錯体を用いて、炭酸ガスの光化学的還元反応を行った。アスコルビン酸（犠牲還元試薬）を含む炭酸ガス飽和水溶液を pH4 に調整し、触媒錯体を加えて光照射 (>350 nm) した。

図 2 に示すように、錯体 2 は長時間の照射下においても安定に一酸化炭素を生成し、しかも副生成物の水素ガスの発生がかなり抑制された。一方、トリスフェナンスロリン Ru(II) 錯体とサイクラム Ni(II) 錯体を別々に加えた場合では、配位子の脱離などの分解反応が起こり、長時間の照射には耐えなかった。2 の蛍光消光や寿命の測定より、励起状態 (*Ru(II)) からの分子内エネルギー移動による速い消光過程と、還元されて生成した Ru(I) から Ni(II) への速い電子移動過程のため、不安定な励起状態での分解反応が抑えられたと考えている。

これらの複核錯体以外に、我々は最近、電子受容体を分子内にもつ大環状ポリアミン金属錯体 (3-6) および電子受容体をスペーサーとする多機能性 Ru-Ni 錯体 (7) の合成にも成功した。ピリジルメチル基をもつマロン酸ジメチルエステルよ

り、3-6 は 4 工程、7 もわずか 5 工程 (図 3) で合成できた。ピリジニウム基は、ビピリジンの 4 位とサイクラム環の炭素原子の間を共有結合的に架橋しているため、サイクラム環の立体的な歪みはほとんどなく、1 や 2 のような N 置換体と違って、サイクラム錯体本来の機能がほぼ完全に保持されていると考えられる。

これら錯体のサイクリックボルタモグラム、蛍光消光などを調べた結果、ピリジニウム基は電子受容体（あるいは伝達体）として機能することがわかった。また、アスコルビン酸水溶液中で、CO₂ 光還元を行った結果、各錯体のピリジニウム基の還元ピーク電位と生成した一酸化炭素の量の間に強い相関関係が見られ、ピリジニウム基が電子受容体として働くことが強く示唆された。特に、ピリジニウム基の還元電位がサイクラム Ni(II) 錯体の還元電位 (Ni(II)/Ni(I)) とほぼ同じである場合、(ピリジン環 N 上にメチル基 (3) かベンジル基 (5) がある場合) ピリジニウム基は Ru→Ni 間の電子移動を促進し、トリスビピリジン Ru(II) 錯体を光増感体とする光還元では、無置換サイクラム錯体の数倍の還元能を示した。7 の場合も、(サイクラム Ni(II)+トリスビピリジン Ru(II) 錯体) の場合の約 2 倍の効率を示した。7 は光増感体→電子受容体（あるいは伝達体）→触媒錯体を連結した新しいタイプの錯体であるといえる。

錯体 2 はトリスフェナンスロリン Ru(II) 部分をもつため、光触媒としてだけでなく、DNA との相互作用にも大変興味もたれた。そこで、子牛胸腺 DNA との相互作用を、錯体を加えた場合の円二色偏光スペクトルの変化により調べるこ

にした。2の亜鉛錯体とトリスフェナンスロリン Ru(II) 錯体を較べたところ、スペクトル変化のパターンは変わらなかったが、前者は混ぜた直後に変化するのに対し、後者の場合同じ変化に3日ほどかかった。変化の速度は、サイクリム部分の金属イオンの種類によっても異なった。現在、ペンダント錯体の役割について詳しく検討している。

さらに、本研究で用いられた錯体を含む一連の大環状ポリアミン金属錯体は、抗エイズ活性をもつことが最近明らかになった。これらの錯体は、エイズウイルスとヒトヘルパー T 細胞間の吸着を阻害することにより、抗エイズ活性を示すことがわかった。これらの活性の強さは、ペンダントの種類、金属イオンの種類、大環状ポリアミンの環サイズなどに大きく依存している。現在、誘導体合成に重点を置き、より高活性な錯体の探索を行っている。

結 語 酵素反応や光合成反応に見られるように、自然界ではさまざまな機能性分子が最適の位置に配列され、見事な連携プレーが行われている。モデル系においても、いくつかの機能性分子

を同一分子内に組み込むことによって、単なる衝突反応には見られない、効率的かつ高選択的な反応が可能になることが本研究により明らかになった。

今後の課題と発展

本助成期間中に、種々の超分子錯体の一般的な合成ルートが確立し、分子設計に必要な知見も十分集積した。さらに優れた触媒錯体を開発するために、今後、反応系（ミセル系などの不均一場での反応）、反応構成（還元剤あるいは電子供給源や電荷担体の検討）、金属イオンの効果、錯体の分子設計（配位子の化学修飾による Ru-Ni の配列の最適化）の検討を重点的に行う予定である。また、これらの錯体の DNA 認識素子としての機能、薬理活性（抗エイズ活性、制ガン活性）などについても、精力的に研究を進めていく計画である。

発表論文リスト

- 1) Kimura, E., Wada, S., Shionoya, M., Takahashi, T. and Iitaka Y.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, 397.
- 2) Kimura, E., Bu, X., Shionoya, M., Wada, S. and Maruyama, S.: *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4542.