



ビタミンB₁₂の新機能発見

光エネルギーを利用した人工酵素化へ大きく加速

概要

九州大学大学院工学研究院応用化学部門の久枝良雄教授、嶋越恒助教らは、生体酵素であるビタミンB₁₂[*注]に光増感作用[*注]があることを世界で初めて明らかにしました。ビタミンB₁₂モデル錯体に紫外線を照射すると、ビタミンB₁₂モデル錯体が光エネルギーを吸収して励起され[*注]、反応活性な状態に変換されることを見出しました。本来光合成のような光反応に関与しないビタミンB₁₂が光増感作用を示すことは、これまでの常識を覆す発見です。本性質を利用し、環境汚染物質であるDDT[*注]の光分解反応に応用できることも確認しました。本成果は、英国王立化学会誌 *Chemical Communications* (ケミカルコミュニケーションズ) 6月電子版に発表されました。また、今後発行される同誌冊子版にてバックカバーを飾る予定です。

背景

ビタミンB₁₂は中心金属としてコバルトを含む錯体であり、アミノ酸の生合成や代謝反応を行う酵素の一つです。久枝教授らの研究グループでは、ビタミンB₁₂人工触媒と光増感剤を組み合わせた反応システムの開発し、ビタミンB₁₂酵素機能を利用した人工触媒による光駆動型の物質変換システムを開発してきました。しかし従来の光駆動型ビタミンB₁₂酵素モデル反応は、光増感剤を新たに加えるか、またはビタミンB₁₂人工触媒に光増感部位を付けるなどといった、労力、コストが必要な状況でした。もし植物体の中で光合成を行うクロロフィルのようにビタミンB₁₂酵素に光捕集作用があれば、このような問題を解決する糸口になります。クロロフィルもビタミンB₁₂酵素の活性中心にあるコバラミンも非常に良く似た環状の構造ですが、中心の金属イオンの種類も異なり生体内での役割も異なります。このような背景から、ビタミンB₁₂の光増感作用についてはこれまで研究されてきませんでした。

内容

天然ビタミンB₁₂の基本骨格をもつビタミンB₁₂モデル錯体を合成しました。アミン類存在下でこの化合物に紫外線を照射すると、ビタミンB₁₂中心のコバルトイオンが還元され、反応活性な状態(Co^I状態)へと変化することを見出しました。従来、このような光反応は、ルテニウム錯体のような高価な光増感剤共存下で進行していましたが、本成果では光増感剤の助けを必要とせず、ビタミンB₁₂自身が光を吸収し、そのエネルギーで触媒反応を進行させることに成功しました。またこの現象が、イオン液体[*注]という特殊な溶媒中で加速されるという興味深い現象も併せて発見しました。さらに、このような光反応を利用して、環境汚染物質であるDDTの脱塩素化反応を行ったところ、効率良く進行することを見出しました。特にイオン液体を用いることで、円滑な触媒サイクルを容易に達成でき、有機溶媒を用いないクリーンな反応システムを開発することにも成功しました。

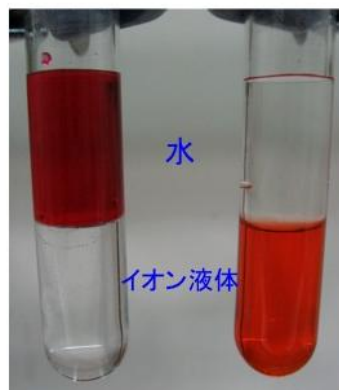
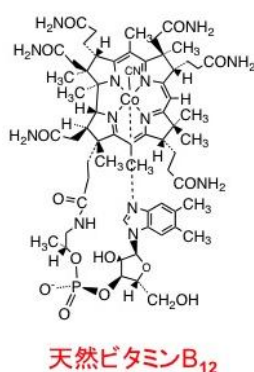
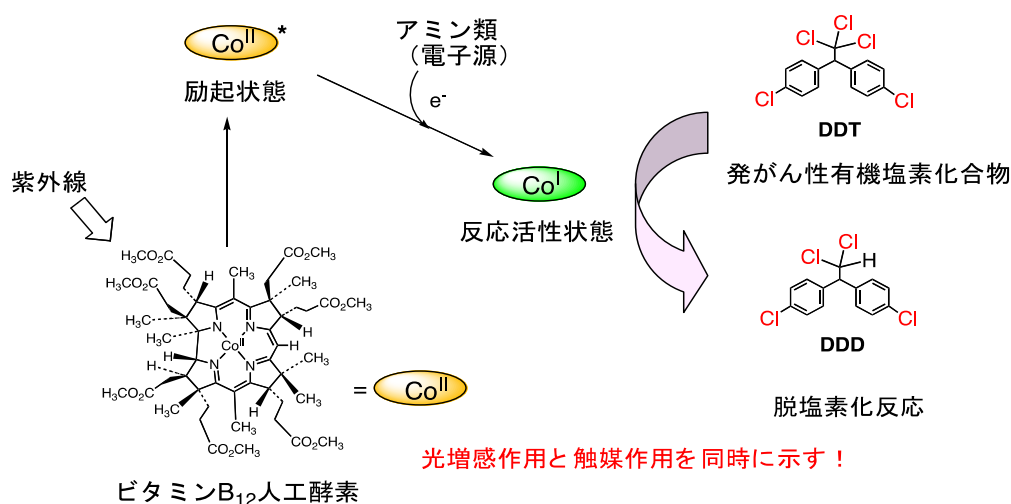


写真: イオン液体に溶かした人工ビタミンB₁₂



ビタミンB₁₂人工酵素による光駆動型脱塩素化反応

■今後の展開

ビタミンB₁₂の反応性を利用し、DDT以外にもトリハロメタンのような様々な有機塩素化合物の分解反応に応用していきます。また本性質を利用すれば、他にも環境汚染物質である猛毒の無機ヒ素の無害化にも活用できます。ひいては、クリーンで貯蔵可能なエネルギーである水素ガスの発生にも利用できる可能性もあり、光を駆動力した様々な分野への応用が期待されます。

■語句説明[*注]

・ビタミンB₁₂

コバルトイオンを含む酵素。代謝反応を行う酵素やアミノ酸合成を行う酵素等の反応を司る活性中心に存在する。近年、幾つかの脱塩素化酵素の中にも存在することが発見されている。

・光増感作用

太陽光に含まれる光を吸収し励起され、その励起状態の高い還元力やエネルギー状態を利用し、別の物質に電子やエネルギーを与える物質が示す性質のこと。

・励起状態

化学物質が光エネルギーを吸収して変化する、エネルギーの高い状態のこと。寿命が短く、通常は吸収したエネルギーを放出し、すぐに元の状態に戻る。

・DDT

塩素を含む化学物質の一つで、ジクロロジフェニルトリクロロエタンの略称。殺虫剤・農薬として世界中で使用されてきたが、その発がん性から日本では使用が禁止となっている。しかし難分解性であり、過去に使用したものが自然界に蓄積されていることが問題となっている。

・錯体

金属または金属類似の原子・イオンの周囲に、配位子という原子・イオン・原子団が方向性を持って立体的に結合し、1つの原子集団(分子)をつくっているもの。

・イオン液体

イオンのみから構成される化学物質であり、融点が高いため室温で液体状態にある。液体であるのにほとんど蒸発しないため、有機溶媒を代替するクリーンな溶剤として注目されている。

【お問い合わせ】

大学院工学研究院応用化学部門 教授
久枝良雄 (ひさえだよしお)

TEL: 092-802-2826
FAX: 092-802-2827
Mail: yhisatcm@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp