

ビタミン B₁₂ 酵素機能を有するハイブリッド触媒の創製と機能特性 (九大院工) 久枝良雄・鳶越 恒・阿比留真・泉晋一郎

(連絡先 : yhisatcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp 電話 : 092-802-2826)

【はじめに】 ビタミン B₁₂ は人間の肝臓中でも機能しており、多彩な働きをする補酵素である。貧血の薬としても使用され、鮮紅色を示す赤いビタミンである。その構造は複雑で、コリン環と呼ばれる非対称の有機配位子をもつコバルト錯体である。中心金属のコバルトは、Co(I), Co(II), Co(III) の3つの酸化状態をとることができ、中でも Co(I) は暗緑色を示し超求核剤として高い反応性を有している。ビタミン B₁₂ の働きの鍵を握るのは、中心金属コバルトと炭素との結合である。Co(I) とハロゲン化アルキルが反応すると Co-C 結合が生成するが、その過程においては脱ハロゲン化反応が起こる。また、Co-C 結合が開裂する段階においては、有機ラジカル種が生成する。この二つの反応は、環境汚染物質の分解や有用化合物の合成への応用が考えられる。我々は、このようなコバルト-炭素結合の特徴に着目し、ビタミン B₁₂ 酵素の活性中心を模倣したモデル錯体を合成し、これまでにない**高効率な環境調和型触媒の開発に成功**した。

【光駆動型ハイブリッド触媒】

ビタミン B₁₂ を Co(I) に活性化する方法として、光触媒である酸化チタンを利用した。酸化チタンの照射により生成する励起電子は、-0.5 V vs. NHE の還元力を有しているため、ビタミン B₁₂ 錯体を反応活性な Co(I) 種へと還元できる。従って、酸化チタンにビタミン B₁₂ を固定化すれば、照射することで、触媒反応を繰り返すことができる。まず酸化チタン表面に、カルボキシル基を有するビタミン B₁₂ 錯体を固定化してハイブリッド触媒を創

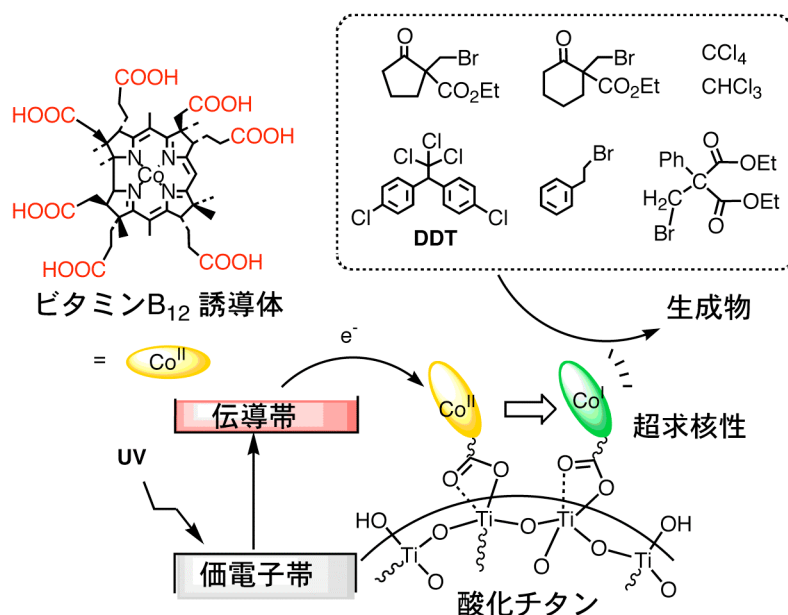


図1. ビタミンB₁₂-酸化チタンハイブリッド触媒の作動原理

製した。このハイブリッド触媒の表面を電子顕微鏡で観察すると、2 ナノメートルの膜が観測され、ビタミン B₁₂ 錯体が酸化チタン表面に均一に修飾されていることが明らかになった。次に、ハイブリッド触媒に紫外線照射（ブラックライト）すると、超求核性の Co(I) 種の生成を示す暗緑色へと変化した。これに、有機塩素化合物（DDT などの環境汚染物質）を加えたところ、**脱塩素化反応**が効率良く進行した。更に、このハイブリッド触媒は、ラジカル型有機合成反応として、**官能基転位反応・環拡大反応・二量化反応**などの物質変換反応にも適用できた。

本ハイブリッド触媒は、**クリーンな光反応を駆動力とし、天然由来のビタミン B₁₂ を用いた環境に優しい触媒システム**であると言える。

本研究の一部は、文部科学省特定領域研究及び NEDO 産業技術研究助成により行われた。