

## 補酵素の再生 I. クロロフィル-液晶電極を用いたNADの光電気化学還元

(東工大資源研) 相沢益男, ○鈴木信和, 高橋不二雄, 鈴木周一

1. 近年, 酵素工学の進展にとまない, バイオリアクターを目的とした研究が数多く行なわれている。複合酵素系を固定化してバイオリアクターを構成する場合, 重要な課題となるのが,  $\text{NAD(P)}^+$  あるいはATPなど補酵素の再生である。とくに $\text{NAD(P)H}$ およびATPの再生は, それぞれエネルギー蓄積反応であり, これらの再生を非酵素的に行なうことはきわめて困難であるとされてきた。

一方演者らは, クロロフィル薄膜で金属電極を被覆したクロロフィル電極を考案し, クロロフィルの光励起によって電子移動が行なわれることを示した。本研究は, このようなクロロフィル電極における光電気化学反応によって非酵素的に $\text{NAD}^+$ の還元を行ない, 補酵素の再生に資することを目的としている。

既にナフトキノンなどの電子伝達系物質をクロロフィル薄膜中に共存させると, 電極から溶液系への電子移動が生じることを明らかにしている。ところでクロロフィル-液晶混合系の薄膜でクロロフィル電極をつくると, 電子伝達物質を介在せずに直接電子移動が行なわれることが見出された。本報においては, このクロロフィル-液晶電極を用いて $\text{NAD}^+$ の光電気化学還元を行ない, 補酵素再生の可能性を検討した。

2. クロロフィル-液晶電極は, クロロフィル( $\text{Chl.}$ ) およびコレステリルオレエート( $\text{C.O.}$ )の石油エーテル溶液を白金電極( $2 \times 4 \text{ cm}^2$ )に滴下展開し, 乾燥しながら均一な薄膜を形成して調製した。光電気化学還元は, クロロフィル-液晶電極 $\text{E(Chl-C.O.)}$ をカソードに, 白金電極をアノードに用いて図1.に示す装置で行なった。

3. カソード液に $\text{NAD}^+$ 水溶液, アノード液に $\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ 水溶液を用いて,  $\text{E(Chl-C.O.)}$ を光照射すると, 電極電位は卑にシフトした。すなわちクロロフィルの光励起によって,  $\text{E(Chl-C.O.)}$ 極から $\text{NAD}^+$ 溶液に電子移動が行なわれていることが示された。次にポテンシオスタットを用いて,  $\text{E(Chl-C.O.)}$ の電極電位を設定し, 定常電流を測定後光照射下で再び電流を測定した。光照射によって増加した電流をここでは光電流と称する。それぞれの設定電位における光電流を図2.に示す。電極電位を $-650 \text{ mV vs. S.C.E.}$ に設定すると光電流が最大となった。そこで $\text{E(Chl-C.O.)}$ の電極電位を $-650 \text{ mV}$ に設定し光照射下で $\text{NAD}^+$ 水溶液の定電位電解を行ない, 電解液について吸収スペクトルおよび酵素活性の測定を行なった。

