

## 論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨の公表

学位規則第8条に基づき、論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

|          |   |
|----------|---|
| ○氏名      | 尼川 雅章（あまかわ まさあき）  |
| ○学位の種類   | 博士（理学）  |
| ○授与番号    | 乙 第 507 号   |
| ○授与年月日   | 2011 年 9 月 16 日   |
| ○学位授与の要件 | 本学学位規程第 18 条第 2 項<br>学位規則第 4 条第 2 項                               |
| ○学位論文の題名 | クロロフィル金属錯体の合成とその物性に関する研究  |
| ○審査委員    | （主査）民秋 均（立命館大学薬学部教授）<br>前田 大光（立命館大学薬学部准教授）<br>溝口 正（立命館大学生命科学部准教授） |

### <論文の内容の要旨>

緑色光合成細菌の主たる周辺アンテナ部（クロロゾーム）では、クロロフィル分子のみが自己会合することによって、光収穫部を構成している。そこで本研究では、クロロゾームを形成するバクテリオクロロフィル *c/d/e* のモデル分子として、3-ヒドロキシメチルクロロフィル誘導体の様々な金属錯体を新たに合成し、低極性有機溶媒中および固体状態での自己会合能を、各種分光法を利用して検討した。あわせて、本系のクロロゾームモデルとしての有効性も検討した。

THF 中で各金属錯体の可視吸収スペクトルを測定したところ、ソーレー帯と Qy 帯の領域に比較的鋭いピークを示し、全ての錯体は極性有機溶媒中で単量体として存在することが判った。次に、低極性溶媒であるヘキサン中で可視吸収スペクトルを測定したところ、Ni、Cu、Pd、Ag 錯体についてはほとんど変化が見られなかったが、Mn、Fe 錯体については両吸収帯がブロードになり、Qy ピークの長波長シフトも観測されたことから、前者は単量体のままで、後者は二量体を形成することがわかった。Mg、Co、Zn、Cd 錯体については吸収帯のブロード化に加え、Qy ピークが二量体のものより大きな長波長シフトを示した。加えて、円二色性(CD)スペクトルにおいて、長波長シフトした Qy 帯領域で励起子カップリングによる大きな逆 S 型 CD バンドが見られ、クロロゾーム型の大きな J 会合体が形成されたことが分かった。

さらに、それらの自己会合体の固体薄膜における赤外吸収スペクトルの測定によって、13 位のケトカルボニル基と中心金属および 3<sup>1</sup> 位の水酸基が、非常に規則正しい配位・水素結合で結ばれた巨大な会合体を形成していることが明らかになった。また IR1 と呼ばれるクロリン  $\pi$  骨格に基づく赤外吸収極大値の検討によって、種々の金属クロリン錯体の配位構造も明確になった。

#### <論文審査の結果の要旨>

光合成における光収穫型アンテナ部は、通常色素分子とオリゴペプチドとの複合体からなっているが、緑色光合成細菌の主たる光合成アンテナ部（クロロゾーム）では、クロロフィル型色素分子の自己集積によって構成されており、その超分子構造が大きな注目を浴びている。そこで、天然産のクロロフィル分子を改変することで、クロロゾーム内での構成クロロフィル色素分子のモデル化合物を合成し、その自己会合体を検討することは、クロロゾームの構造と機能解明にとって望まれていた。そこで学位申請者は、自己集積型クロロフィルの金属錯体を合成し、それらの物性を検討した。

以上のことを踏まえて、論文評価の詳細を以下に示す。

- (1) 天然産のクロロフィル *a* 分子を修飾して、3-ヒドロキシメチル-1,3-オキソクロリンを簡便かつ効率的に合成することに成功したことは、評価に値する。
- (2) 上記のクロロフィル誘導体の各種金属錯体を調製し、その化合物の精製と同定を行った。特に不安定なマグネシウム・鉄・銀・カドミウム錯体の単離・精製が行えたことは、特筆される。
- (3) 合成クロロフィル金属錯体の可視吸収・円二色性スペクトルを解析することで、それらの自己集積能を解明したことは、評価に値する。
- (4) 合成クロロフィル金属錯体の赤外吸収スペクトルから、それらの分子間相互作用を明らかにした。特にクロロゾーム型のクロロフィル分子自己集積体の超分子構造が、配位・水素結合を利用していることを明らかにしたことは、特筆される。
- (5) 合成クロロフィルのマグネシウム・亜鉛・カドミウム錯体が、クロロゾーム型の自己集積体を構築することを明らかにし、天然クロロゾームのよいモデル系になることを示したことは、評価に値する。

本論文の審査に関して、2011年8月6日（土）13時00分～14時00分イーストウイング6F生命科学部・薬学部演習室1において公聴会を開催し、学位申請者による論文要旨の説明の後、審査委員は申請者に対する口頭試問を行った。各審査委員および公聴会参加者より質疑がなされたが、いずれの質問に対しても申請者の回答は適切なものであった。よって、以上の論文審査と公聴会での口頭試問結果を踏まえ、本論文は博士の学位に値する論文であると判断した。

#### <試験または学力確認の結果の要旨>

本学学位規程第24条の3に基づき、学力確認のために専門科目3科目（有機化学、分析化学、物理化学）および外国語（英語）の試験を行った。試験結果を主査、副査で検討した結果、本学大学院博士課程後期課程修了者と同等以上の学力を有することが確認された。

以上の諸点を総合し、本学学位規程第18条第2項に基づき本論文提出者に対し、「博士（理学 立命館大学）」の学位を授与することを適当と判断した。