

# 主 論 文 要 旨

2011年6月29日

論文題名

## クロロフィル金属錯体の合成とその物性に関する研究

ふりがな      あまかわ      まさあき  
学位申請者      尼川      雅章

主論文要旨

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。

スピルリナからクロロフィル *a* を抽出し、数段階を経て、メチル 3-ヒドロキシメチルピロフェオフォルバイド *a* を得た。このフリーベース体にマグネシウム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、パラジウム、銀、カドミウムを導入して、対応する金属錯体を合成した。

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 Q<sub>y</sub> 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、Q<sub>y</sub> 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、Q<sub>y</sub> 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 Q<sub>y</sub> 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。