

## トリニトロフェノールを軸位に有する非平面ポルフィリン鉄(III)錯体の磁気物性

(島根大学<sup>1</sup>・愛媛大学<sup>2</sup>) ○下野 莉環<sup>1</sup>・神谷 優奈<sup>1</sup>・森 重樹<sup>2</sup>・池上 崇久<sup>1</sup>  
 Magnetic properties of nonplanar iron (III) complexes with axially trinitrophenol derivatives  
 (<sup>1</sup>Shimane University, <sup>2</sup>Ehime University) ○Rika shitano,<sup>1</sup> Yuna Kamiya,<sup>1</sup> Shigeki Mori,<sup>2</sup>  
 Takahisa Ikeue<sup>1</sup>

In general, the quiescent spin state of catalase is  $S = 5/2$ . A previous study suggested that nonplanar porphyrins with 2,4,6-trinitrophenol in the axial ligand may have  $S = 3/2$  spin state. X-ray crystallography at 100,200,300 K was performed to investigate the details of the spin state. Furthermore, the results were correlated with those of magnetic susceptibility measurements by SQUID. These results suggest that the porphyrin ring is highly distorted at the start of the catalase reaction.

*Keywords* : porphyrin , X-ray Crystallography

カタラーゼは、過酸化水素を不均化して酸素と水に変える反応を触媒する酵素で、ポルフィリン鉄錯体であるヘムに軸配位子としてチロシンが配位したものである。カタラーゼの休止状態のスピン状態は、鉄(III)  $S=5/2$  であることが知られている。ポルフィリン環の鉄イオンのスピン状態の変化は、カタラーゼによる過酸化水素の不均化反応における活性中心の触媒サイクルに影響を与えると予想される。本研究室では、<sup>1</sup>H NMR スペクトルの結果から、平面化したポルフィリン骨格を有する[Fe<sup>III</sup>(DMP){O-2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}] (**1Fe**)では、スピン状態は鉄(III)  $S=5/2$  であることを確認した。しかし、非平面化したポルフィリン骨格を有する[Fe<sup>III</sup>(T<sup>h</sup>PrP){O-2,4,6-(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>}] (**2Fe**)のスピン状態は鉄(III)  $S=3/2$  である可能性が示唆された。本研究では、この結果を確認するために、**2Fe** のX線結晶解析を行い **1Fe** の結果と比較した。

図1に、**2Fe** のX線結晶解析で得られた結晶構造を示す。Fe-Nの結合距離は、**1Fe** では2.068 Å、**2Fe** は1.993 Åであり、**2Fe** の方が0.075 Å短いことが分かった。この結果は**1Fe** に比べて**2Fe** のFe(III)の  $d_{x^2-y^2}$  軌道が不安定化していることが分かった。また、Fe-Oの結合距離は、**1Fe** では1.913 Å、**2Fe** は1.960 Åであり、**2Fe** の方が0.047 Å長いことが分かった。この結果は、**1Fe** に比べて**2Fe** のFe(III)の  $d_{z^2}$  軌道が安定化していることを示唆している。これらの結果をまとめるとポルフィリン骨格が非平面化している**2Fe** のスピン状態は鉄(III)  $S=3/2$  になることを示している。

本発表では、非平面化したポルフィリン鉄(III)錯体のスピン状態及びこれらのモデル錯体の温度可変におけるX線結晶解析、磁化率測定等も行っており、それらの結果も併せて報告する。

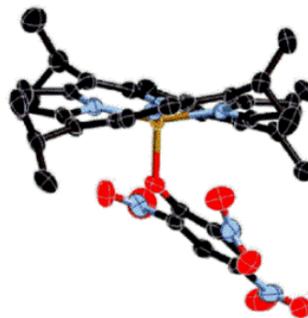


図1. **2Fe** の結晶構造