

パルス EPR 法によるラジカルのおレフィンへの

付加反応速度定数の決定と活性化エネルギーの理論的考察

(東工大院理工) ○高橋広奈, 河合明雄

Rate constants of addition reaction of radical to olefin measured by pulsed EPR method and theoretical analysis of the activation energy

(Tokyo Tech) ○Hirona Takahashi, Akio Kawai

【序】ラジカルがモノマーの二重結合へ付加する反応は、光重合反応の初期過程である。この反応の速度定数は重合反応を理解する上で重要である。しかし、速度定数の決定に必要なラジカルの時間分解計測に関しては、一部のラジカルに対して過渡吸収法がある以外、汎用性の高い測定法はない。我々は、オレフィンへのラジカルの付加反応速度定数を、ラジカルの電子スピンの実効横緩和時間 T_M^* のモノマー濃度依存性をパルス EPR による電子スピンエコー法を用いて測定することで、速度定数の決定に成功した。得られた速度定数のラジカル依存性を解釈するため、反応エンタルピー変化および電荷移動状態との相互作用の2つの因子について、活性化エネルギーに与える影響を量子化学計算で見積もった。速度定数の決定法の説明と合わせ、反応機構の理論的考察を行う。

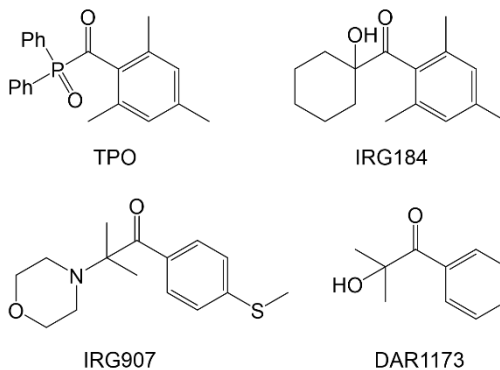


図1 開始剤の構造

【実験】図1には、用いた開始剤の構造を示した。また、モノマーは分子内に2重結合を持つ9種類の分子を使用した。これらをトルエン溶液に溶解し、Arバブリングにより溶存酸素を除いたものを試料として用いた。試料にレーザー (Nd: YAG 355 nm) を照射し、開始剤の光分解反応を起こした。

EPR 測定は Bruker 社の ELEXIS 580E を用い、室温で行った。また、量子化学計算には Gaussian 09 を用いた。

【結果と考察】図2は、重合開始剤 IRG184 とフマル酸ジエチルのトルエン溶液にレーザーを照射して得られた時間分解 EPR スペクトルである。IRG184 がレーザー光を吸収して生成したケチルラジカル ($R^\bullet$) に由来

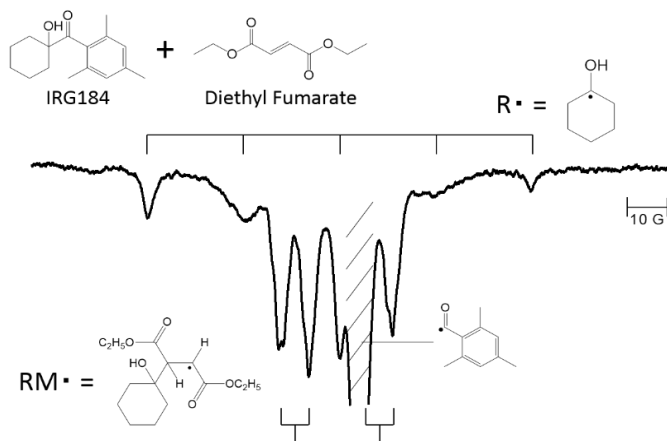


図2 IRG184- フマル酸ジエチルトルエン溶液へのレーザー照射後に得られた時間分解 EPR スペクトル

するピークが5重線で観測された。超微細結合定数は24 Gであり、 β 水素として一般的な値だった。また、 $R\cdot$ がフマル酸ジエチルの二重結合に付加する反応により生じたラジカル($RM\cdot$)も観測された。

次に、付加反応第一段階の反応速度定数 k を求めるため、ラジカルの T_M^* をスピンエコー法で計測した。スピンエコー強度の時間変化を単一指数関数減衰で解析することで T_M^* が求まる。 T_M^* と k には、 $1/T_M^* = 1/T_2 + k[\text{monomer}]$ の関係がある。ただし、 $[\text{monomer}]$ はモノマーの濃度を表す。図3にIRG184-フマル酸ジエチルおよびIRG184-マレイン酸ジエチルの系について、 $[\text{monomer}]$ に対し $1/T_M^*$ をプロットした結果を示す。このStern-Volmerプロットの傾きより付加反応速度定数 k を決定した。

付加反応速度定数 k に寄与する因子は、(1) 反応エンタルピー、(2) 電荷移動相互作用の2つがあげられる。図4はそれぞれの寄与により活性化エネルギーが小さくなる様子を示した図である。反応エンタルピーの変化 ΔH が大きい場合、活性化エネルギー E_a は小さくなる。 ΔH の E_a への寄与の大きさを ΔE_{enth} で示した。また、電荷移動状態($R^+ + M^-$)のエネルギーが低い場合にも遷移状態への摂動により、 E_a は小さくなる。この寄与の大きさは図4中の ΔE_{pol} で示した。 ΔE_{enth} および ΔE_{pol} は、既報に従って量子化学計算より求めた¹⁻³。

発表では、他の開始剤ラジカル-モノマーの系についても、 T_2^* のモノマー濃度依存性より付加反応速度 k を求めた結果を報告する。これらについても、 ΔE_{enth} および ΔE_{pol} の値に基づいた反応速度定数の考察を行なう。

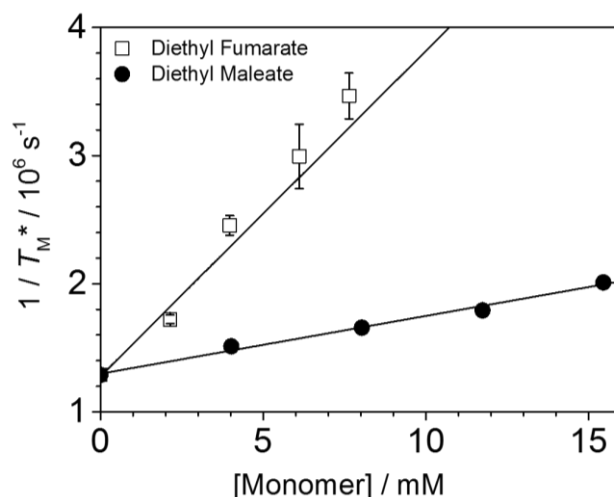


図3 IRG184-フマル酸ジエチルおよびIRG184-マレイン酸ジエチルの系におけるStern-Volmerプロット

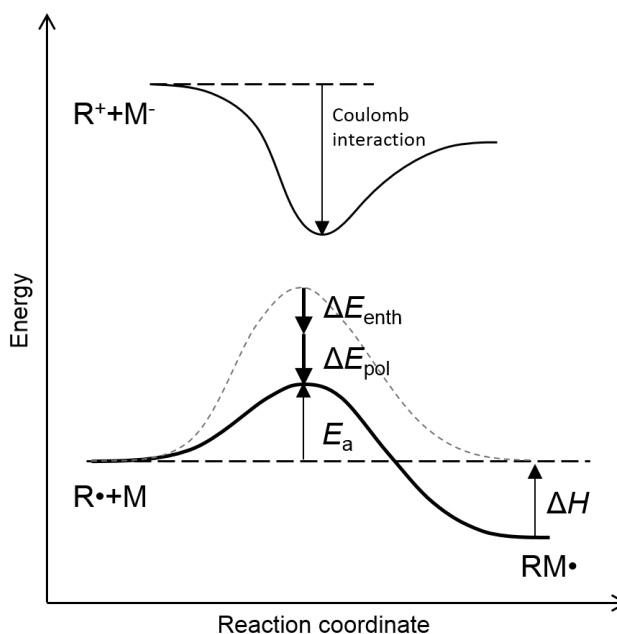


図4 ラジカル(R)のモノマー(M)への付加反応のエネルギーダイアグラム

- (1) H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, 40, 1340-1371.
- (2) R. G. Parr, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 7512-7516.
- (3) H. Takahashi, Y. Marushima, K. Tsuji, K. Shibuya, A. Kawai, *J. Phys. Chem. A*, 2015 in press.

イオン液体中における O_2 $a(^1\Delta_g)$ - $X(^3\Sigma_g^-)$ 遷移の発光ピーク波長に対する

アニオンの影響

(東工大理工*, Univ. of Hyderabad**) ○吉田剛*, 河合明雄*, Dinesh Khara**,
Anunay Samanta**

The anion dependence of phosphorescence peak wavelength of O_2
 $a(^1\Delta_g)$ - $X(^3\Sigma_g^-)$ transition in ionic liquids

(Tokyo Tech *, Univ. of Hyderabad **) ○Tsuyoshi Yoshida*, Akio Kawai*,
Dinesh Khara**, Anunay Samanta**

【序】イオン液体は、液体を構成するイオン間の相互作用によって局所構造を持つ液体と考えられている。たとえば、イオン液体に関する MD シミュレーションによると構成イオンの極性部分、無極性部分がそれぞれ凝集したドメイン構造を持つと推察されている¹。イオン液体を構成するイオンの大きさはイオン間に働くクーロン相互作用の強さを変化させ、液体物性やドメイン構造に大きな影響を与えると考えられる。最近我々は、イオン液体中における一重項酸素の緩和過程を研究し、イオン対が緩和過程に大きく影響することを見出した²。本研究では、緩和過程へのドメイン構造の効果を詳細に理解するため、構成イオンの大きさが異なる様々なイオンについて、一重項酸素発光に与える溶媒効果を調べた。本発表ではイオン液体中における O_2 ($^1\Delta_g$) の $a\ ^1\Delta_g \rightarrow X\ ^3\Sigma_g^-$ 発光スペクトルについて、ピーク波数とイオン分子の構造の関係に着目し、イオン液体中の酸素の溶媒和を議論する。

【実験】各イオン液体中において Methylene Blue による光増感により O_2 ($^1\Delta_g$) を発生させ、基底状態に緩和する際の $a\ ^1\Delta_g \rightarrow X\ ^3\Sigma_g^-$ 遷移の発光を分光測定し、発光スペクトルと発光寿命を得た。Fig. 1 に使用したイオン液体のカチオンやアニオンの構造を示す。溶媒のカチオンにはメチレン側鎖長の異なる $[C_n\text{mim}]^+$, $[\text{Mor}_{1,n}]^+$ を用い、カチオンの側鎖長による効果を調べた。アニオンには BF_4 , PF_6 , フルオロアルキル基の長さの異なるアミド系など、体積の大きく異なるアニオンを使用した。これらにより、イオン間のクーロン相互作用の強さを変化させ、影響を調べた。

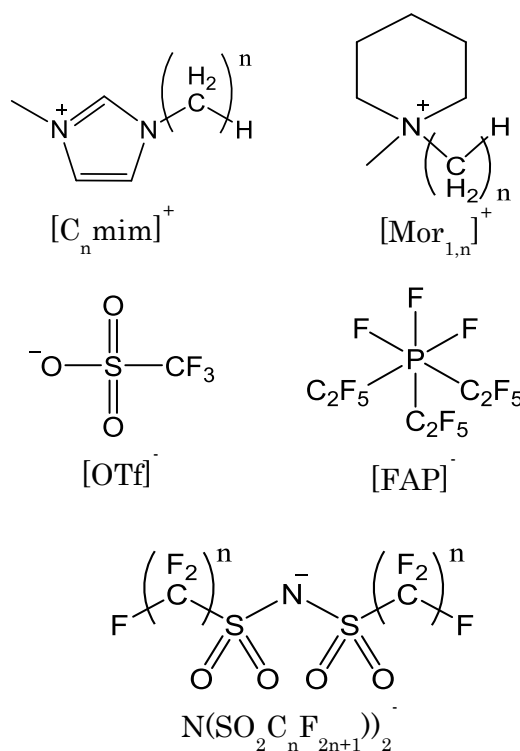


Fig 1. Structures of ionic liquids.

【結果】 Figure 2 に[Mor_{1,4}]N(SO₂CF₃)₂ 中における発光スペクトルを示す。発光スペクトルは Lorentz 関数でフィッティングを行った。発光ピークが 1273.6 nm に見られたことから、 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g$ の発光と帰属した。同様の解析をさまざまなイオン液体中で行い、各液体中の発光ピークを決定した。先行研究により有機溶媒中における O₂ ($^1\Delta_g$) は溶媒の分散力により溶媒和されることが知られており、発光スペクトルのピーク波数と溶媒の屈折率の相関が報告されている³。

Figure 3 に有機溶媒およびイオン液体中における O₂ ($^1\Delta_g$) の発光ピーク波数の屈折率依存性を示す。横軸の $(n^2-1)/(n^2+2)$ は溶媒の分極率を表している。有機溶媒中では、O₂ ($^1\Delta_g$) の発光ピーク波数が溶媒の分極率に対して一次の相関を示すが、イオン液体を溶媒とした場合、分極率に対する依存性は見られなかった。

【考察】 有機溶媒とイオン液体における O₂ ($^1\Delta_g$) の発光ピーク波数の屈折率依存性の違いから、イオン液体中と有機溶媒中では溶媒和環境が大きく異なることが予想される。発光スペクトルのピーク波数を決定する要因は、溶媒和の他に CT 相互作用なども考えられる。そこで、構成イオンの持つ電子親和力、イオン化エネルギー、体積など、複数のパラメータに対するピーク波数の相関を調べた。O₂ ($^1\Delta_g$) の発光ピーク波数は、イオン液体を構成するカチオンの側鎖長の違いによる体積の変化、電子親和力、アニオンのイオン化エネルギーなどの因子に対し、影響をほとんど受けていないことがわかった。一方、アニオンの体積の増加に対して発光ピーク波数が減少するという相関が見られた。このことは、イオン液体中における O₂ ($^1\Delta_g$) の溶媒和がアニオンの体積の増加によって弱くなることを示している。発表では、O₂ ($^1\Delta_g$) の発光スペクトルの発光ピークシフトと構成イオンの構造から、イオン液体中における O₂ ($^1\Delta_g$) の溶媒和についてイオンの体積にもとづき議論する。

【参考文献】

1. Jose N. A. Canongia Lopes and Agilio A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B* **110** 3330-3335 (2006)
2. Tsuyoshi Yoshida, Akio. Kawai, Dinesh C. Khara, and Anunay Samanta, *J. Phys. Chem. B* **119** 6696-6702 (2015)
3. Jurina M. Wessels and Michael A. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **99**, 17586-17592 (1995)

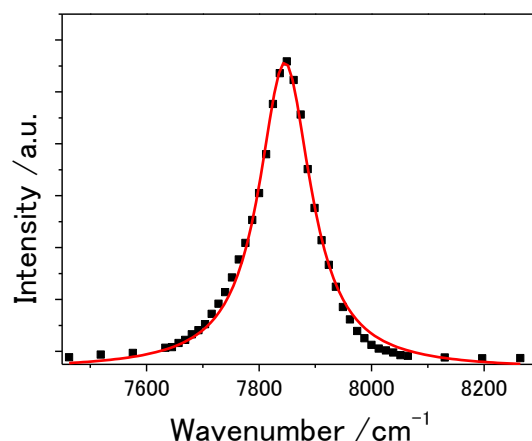


Fig. 2 The dispersed NIR emission spectrum of O₂ ($^1\Delta_g$) a-X transition in [Mor_{1,4}] N(SO₂CF₃)₂.

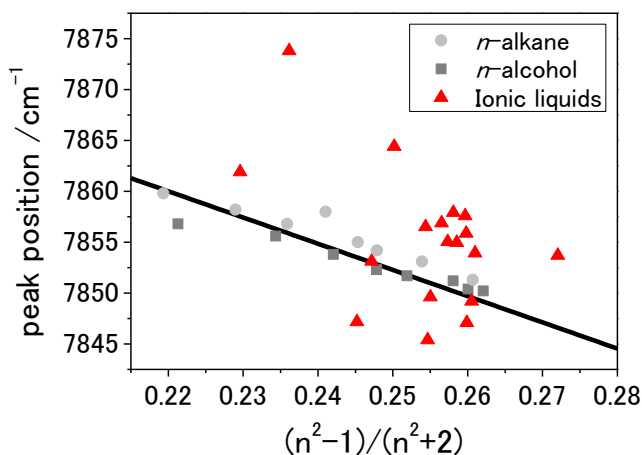


Fig. 3 The peak wavenumber of O₂ ($^1\Delta_g$) NIR luminescence vs. polarizability of solvents.

ピペリジニウム系イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動消光速度定数の測定

(東工大院理工) ○加藤舞, 吉田剛, 河合明雄

Measurements for charge transfer quenching rate constants of $O_2(^1\Delta_g)$ in piperidinium ionic liquid

(Tokyo Tech) ○Mai Kato, Tsuyoshi Yoshida, Akio Kawai

【序】イオン液体はアニオンとカチオンからなる室温で液体として存在している有機化合物塩であり、従来の分子性溶媒と大きく異なる物性を持つ。例えば、並進拡散に対する溶媒効果が分子性溶媒とは異なることが示唆されている。^[1] 本研究室では、イオン液体中でのメチレンブルーカチオン(MB)三重項の基底状態酸素による消光速度定数を測定し、それらの値が Stokes-Einstein の式と Smoluchowski の式を基に粘度から理論計算された拡散律速速度定数 k_{diff} より数倍大きい事を見出した。この結果から、二原子分子である酸素のイオン液体中における並進拡散のモデルが分子性溶媒とは異なることが示唆される。そこで、基底状態酸素と電子状態の異なる一重項酸素 $O_2(^1\Delta_g)$ の拡散に注目した。 $O_2(^1\Delta_g)$ は、1270 nm 付近の特異的な発光を計測すれば選択的観測が可能で、アミン、炭化水素系消光剤分子による電荷移動消光速度定数 k_Q を計測できる。我々はこれまで、ピペリジニウム系イオン液体 $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ での $O_2(^1\Delta_g)$ の k_Q を決定した。本研究では、溶媒として $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ より粘度の高いピペリジニウム系イオン液体を取り上げ、 $O_2(^1\Delta_g)$ の k_Q を測定し、イオン液体中での $O_2(^1\Delta_g)$ の拡散について、前回の討論会で議論した $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$ 中での結果も踏まえて速度論的に解明することを目的とした。

【実験】溶媒として、イオン液体 $[PP_{13}][NTf_2]$ を使用した (Chart 1)。光増感剤であるローズベンガル及び消光剤を溶解し、溶液試料とした。消光剤には、電子供与性の高いアミン類及び芳香族炭化水素等を使用した。 $O_2(^1\Delta_g)$ は光増感反応により生成した。 $a^1\Delta_g \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ 光遷移に伴う近赤外領域の燐光強度 (1275 nm) をモニターして $O_2(^1\Delta_g)$ の時間変化を測定し、時間減衰から $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命を測定した。次にサンプル中の消光剤濃度を変え、それぞれの寿命を測定し、Stern-Volmer プロットから消光速度定数 k_Q を決定した。励起光源にはナノ秒 Nd:YAG レーザー (532 nm) を用い、測定は室温、空気飽和条件で行った。

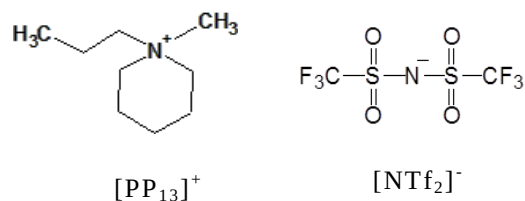


Chart 1 使用したイオン液体

【結果と考察】 Figure 1 に $[PP_{13}][NTf_2]$ 中での $O_2(^1\Delta_g)$ 発光の時間減衰を 1,4-ジアザビスシクロ [2.2.2] オクタン (DABCO) 濃度の試料に対して測定した結果を示した。これらの減衰は全て単一指数減衰を示したため、消光剤による擬一次反応が起きていると解釈し、減

衰速度定数を決定した。Figure 2 は、測定で得た減衰速度定数を消光剤の濃度に対して Stern-Volmer プロットしたものである。直線解析の結果から DABCO による $O_2(^1\Delta_g)$ の k_Q を $(1.3 \pm 0.6) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と決定した。Figure 3 は、得られた k_Q を電荷移動消光における系の自由エネルギー変化量 ΔG に対してプロットしたグラフである。 ΔG の算出には以下(1)、(2)式を用いた。

$$\Delta G = E_{1/2}^{\text{ox}}(Q/Q^+) - E_{1/2}^{\text{red}}(O_2/O_2^-) - E_0(^1\Delta_g) + C \quad (1)$$

$$C = \frac{e^2}{2} \left(\frac{1}{r_Q} + \frac{1}{r_{O_2}} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{37} \right) - \frac{e^2}{\epsilon_s(r_Q + r_{O_2})} \quad (2)$$

ただし、 $E_{1/2}^{\text{ox}}(Q/Q^+)$ は Q の酸化電位、 $E_{1/2}^{\text{red}}(O_2/O_2^-)$ は O_2 の還元電位、 $E_0(^1\Delta_g)$ は $O_2(^1\Delta_g)$ 励起状態エネルギー、 e は電気素量、 ϵ_s は誘電率、 r_{O_2} 、 r_Q は分子半径である。ここで ϵ_s には $[C_4C_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$ の値を代用した。プロットでは $\Delta G < 0.5 \text{ eV}$ の発熱側で k_Q がほぼ一定になると推測した。

電荷移動消光では発熱領域で拡散律速速度定数 k_{diff} に近い k_Q を示す Rehm-Weller の式^[2]が知られているので、 $[\text{PP}_{13}][\text{NTf}_2]$ 中の $O_2(^1\Delta_g)$ の k_{diff} をこの式で見積もった。 $\Delta G = 0$ 付近の 3 点 k_Q の平均値 $(2 \pm 1) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を求め、これを $k_{\text{diff}}(\text{exp})$ とした。一方、理論的な拡散律速速度定数 $k_{\text{diff}}(\text{calc})$ としては、以下(3)、(4)式で示す Stokes-Einstein の式および Smoluchowski の式より計算し、 $k_{\text{diff}}(\text{calc}) = 4.9 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を得た。

$$D = \left(\frac{k_B T}{6\pi} \right) \frac{1}{r\eta} \quad (3)$$

$$k_{\text{diff}} = 4\pi(r_{O_2} + r_Q)(D_{O_2} + D_Q)N_A \quad (4)$$

ただし、 D は拡散係数、 k_B はボルツマン定数、 η は粘度、 N_A はアボガドロ数である。討論会では、アミン系消光剤による k_Q の測定結果を増やしてより正確な $k_{\text{diff}}(\text{exp})$ を決定し、前回の討論会で議論した $[C_4C_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$ の k_{diff} と併せて、イオン液体中の $O_2(^1\Delta_g)$ の拡散について議論する予定である。

【文献】

- [1] McLean, A. J.; Muldoon, M. J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R., *Chem. Commun.*, **2002**, 1880
- [2] Rehm, D.; Weller, A. *Isr. J. Chem.*, **1970**, 8, 259

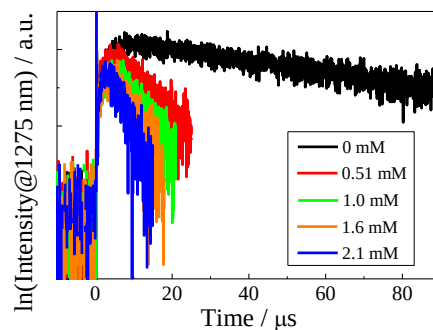


Figure 1 $[\text{PP}_{13}][\text{NTf}_2]/\text{RB}$ 中 $O_2(^1\Delta_g)$ 時間減衰の $[\text{DABCO}]$ 依存性

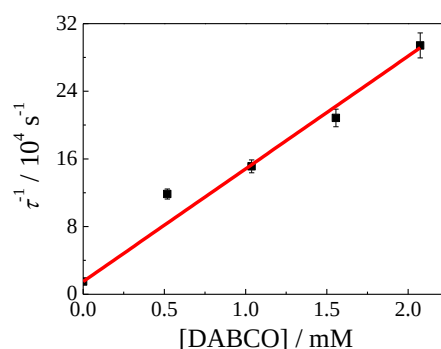


Figure 2 $[\text{PP}_{13}][\text{NTf}_2]/\text{RB}/\text{DABCO}$ 試料における $O_2(^1\Delta_g)$ 寿命の Stern-Volmer プロット

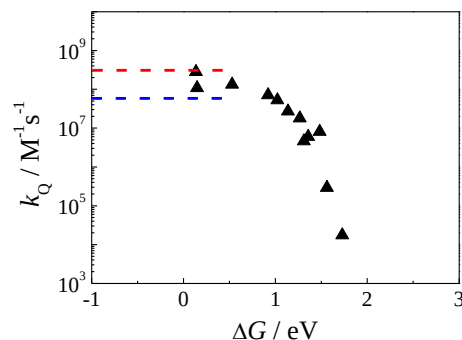


Figure 3 $[\text{PP}_{13}][\text{NTf}_2]$ 中 $O_2(^1\Delta_g)$ の電荷移動消光に対する Rehm-Weller プロット (赤点線 ; $k_{\text{diff}}(\text{exp})$, 青点線 ; $k_{\text{diff}}(\text{calc})$)

4B04

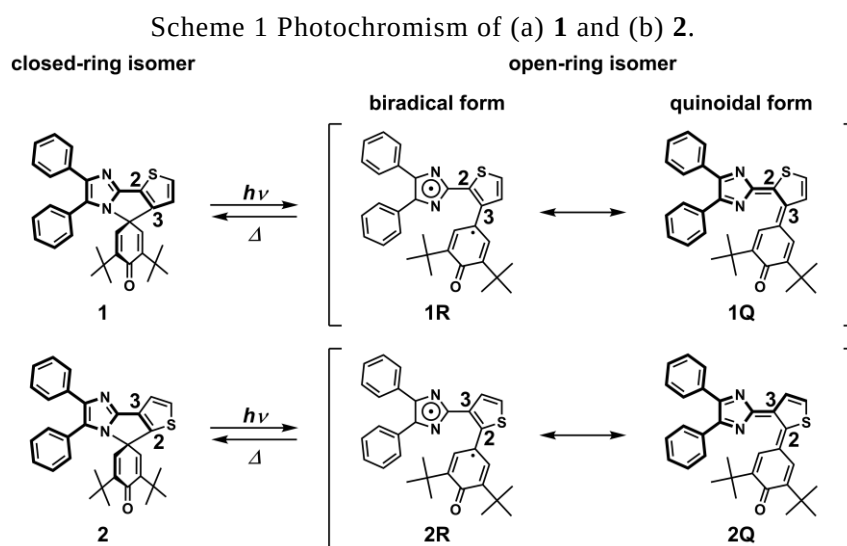
チオフェン骨格を有するフェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 のフォトクロミズム

(青山学院大学*, CREST**) ○生澤孝裕*, 武藤克也*, 山下裕明*, 小林洋一*,
阿部二朗*,**

Photochromism of Phenoxy-Imidazolyl Radical Complexes Having Thiophene Backbone

(Aoyama Gakuin Univ.*, CREST**) ○Takahiro Ikezawa*, Katsuya Mutoh*,
Hiroaki Yamashita*, Yoichi Kobayashi*, Jiro Abe*,**

【序論】フェノキシル-イミダゾリルラジカル複合体 (PIC) は、熱消色速度をナノ秒から秒スケールまで制御可能な新規フォトクロミック分子である。PIC 誘導体 **1** は、架橋部位をフェニレン骨格から電子供与性のチオフェン骨格にすることで、発色体が安定化する



るため、秒スケールのフォトクロミズムを示す (Scheme 1)。PIC 誘導体は合成が簡便であり、高い光耐久性を有することから、光応答性材料への応用が期待されている。

本研究では、チオフェン骨格を有する PIC 誘導体 (**1-4**) のフォトクロミック特性を検討した (Fig. 1)。PIC 誘導体の開環体は、ビラジカルとキノイドの共鳴構造で表すことができ、イミダゾリル部位とフェノキシル部位の結合位置の変化及びチオフェン環の 5 位へのフェニル基導入により π 共役長を制御することで、高感度化及び熱消色速度が変化する

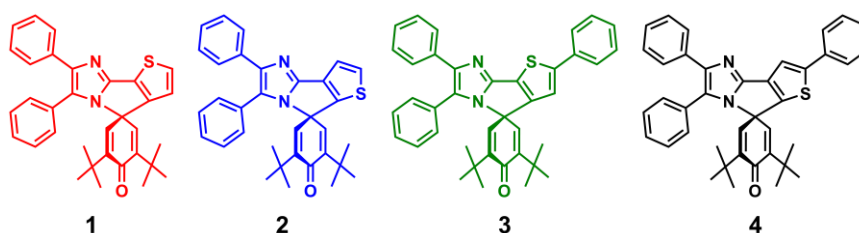


Fig. 1 Molecular structures of PIC derivatives **1-4**.

ことが期待される。これらの分子設計は **PIC** 誘導体のフォトクロミック特性を向上させる効率的な手段であり、新たな光応答性材料の発展に貢献できると考えられる。

【結果・考察】化合物 **1-4** を合成し、 ^1H NMR 及び ESI-TOF MS 測定により同定した。化合物 **1-4** の構造は、単結晶 X 線構造解析により決定した。

Fig. 2 にベンゼン溶液中における **1-4** の紫外可視吸収スペクトルを示す。化合物 **2**、**4** と比較して、 π 共役の拡張による **1**、**3** の吸収スペクトルの長波長シフトが観測された。さらに、**1**、**2** と比較して、**3**、**4** の吸光係数が増大していたことから、チオフェン環の 5 位へのフェニル基導入は PIC 誘導体の吸収断面積を増大させる効率的な手段であると言える。また、紫外光照射 (365 nm, 100 mW/cm²) により発生させた **1-4** の開環体の吸収スペクトル形状は比較的どれも類似している一方、(Fig. 3a) 開環体の減衰過程は大きく異なり、**4** の開環体の熱消色反応が大幅に低速化することがわかった (Fig. 3b)。この要因として、イミダゾール部位からチオフェン環に置換されたフェニル基まで π 電子の非局在化により、**4** の開環体が安定化したことが挙げられる。さらに、時間分解赤外吸収分光測定により、ビラジカル特性が **1-4** の開環体の熱消色速度に与える影響を詳細に検討していく。

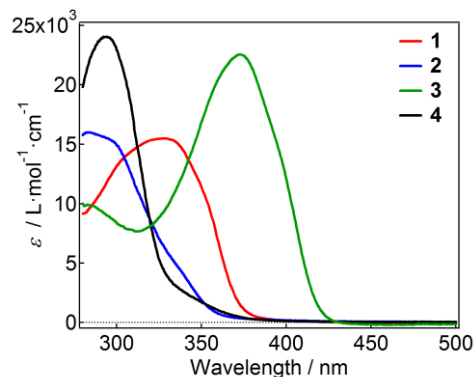


Fig. 2 UV-vis absorption spectra of **1-4** in benzene.

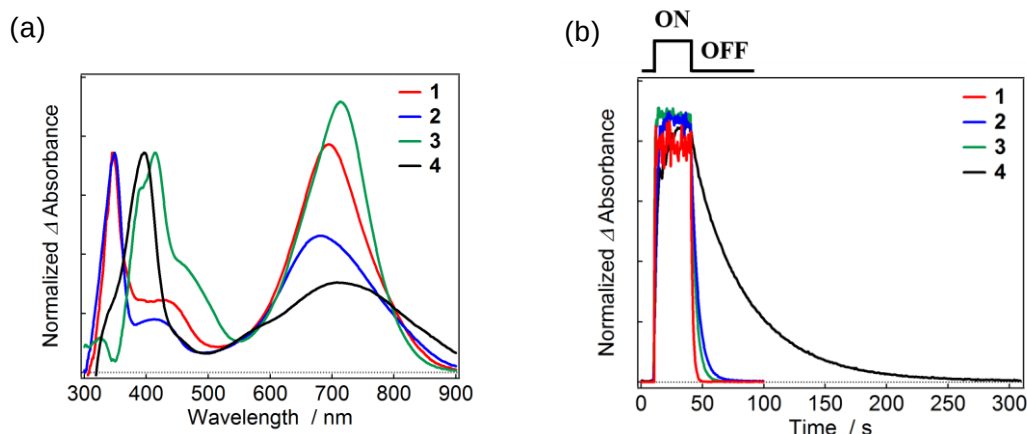


Fig. 3 (a) Transient absorption spectra and (b) time profiles of the absorbance changes of **1** (6.7×10^{-5} M), **2** (9.2×10^{-5} M), **3** (4.9×10^{-5} M), and **4** (6.0×10^{-5} M) at 298 K ($\lambda_{\text{obs.}} = 700$ nm, $\lambda_{\text{ex.}} = 365$ nm, irradiation power 100 mW/cm²).

【参考文献】

[1] Yamashita, H; Ikezawa, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.

4B05

新規ラジカル解離型フォトクロミック分子“フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体”の光解離反応ダイナミクス

(青山学院大学*, 大阪大学**, CREST***) ○小林洋一*, 片山哲郎**, 岡島 元*, 米田勇祐**, 三嶋泰弘*, 山下裕明*, 坂本 章*, 宮坂 博**, 阿部二郎*,***

Ultrafast Photodissociation Dynamics of Phenoxyl-Imidazolyl Radical Complex

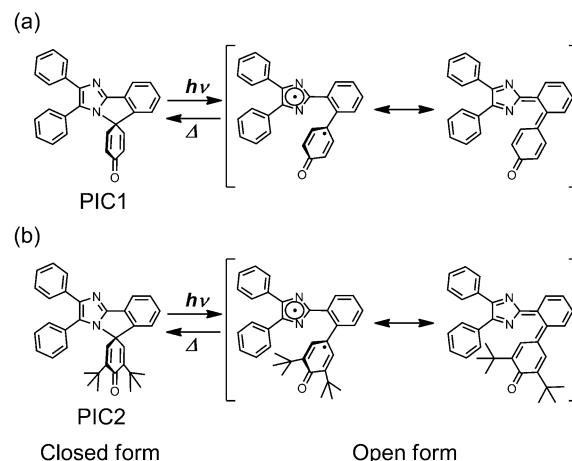
(Aoyama Gakuin Univ.*, Osaka Univ.***, CREST***) ○Yoichi Kobayashi*, Tetsuro Katayama**, Hajime Okajima*, Yusuke Yoneda**, Yasuhiro Mishima*, Hiroaki Yamashita*, Akira Sakamoto*, Hiroshi Miyasaka**, Jiro Abe*,***

【序論】フェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体 (**PIC**) は紫外光照射によりフェノキシルラジカルとイミダゾリルラジカルを生成し、熱的に元の状態に戻る新規ラジカル解離型フォトクロミック化合物である[1]。この化合物は開環体 (Open form) に由来する発色状態をナノ秒から秒オーダーまで自由に調節でき、耐久性も高いことから、産業応用に向けた新規材料として注目されている。その一方で、ヘテロラジカルを安定に繰り返し光生成できる化合物はこれまでになく、結合解離過程や異なるラジカル間の相互作用などを明らかにする上でも興味深い化合物である。本研究では、超高速レーザー分光測定を用いて **PIC** 誘導体 (Scheme 1) のヘテロラジカル生成過程を明らかにしたので報告する。

【実験】既報に従い **PIC1**、**PIC2** をそれぞれ合成し[1]、室温ベンゼン溶液中において種々の分光測定を行った。ナノ秒領域の過渡吸収測定では、Nd:YAG レーザーの第三高調波 (355 nm, パルス幅~5 ns) を励起光として用い、光電子増倍管とゲート付 ICCD カメラを用いて過渡吸収ダイナミクス及びスペクトルをそれぞれ取得した。可視領域のフェムト秒過渡吸収測定では、再生増幅された Ti:Sapphire レーザーを二つに分け、一方は光パラメトリック増幅器(OPA)を用いて 330 nm に変換した光を励起光とし、もう一方は OPA で近赤外光に変換した後、CaF₂ 板に集光して白色光を発生させ、観測光として用いた。

【結果・考察】**PIC1**、**PIC2** のナノ秒領域の過渡吸収スペクトル(inset)、及び観測波長 650nm におけるダイナミクスを Fig. 1a, 1b にそれぞれ示す。**PIC1** の開環体の吸収スペクトルは、470、および 665 nm に二つの吸収ピークを持ち、それらは半減期 250 ns で単一指数関数的

Scheme 1 Photochromism of (a) **PIC1** and (b) **PIC2**.



に減衰した。一方、**PIC2**の開環体は470、660 nmのピーク以外に770 nmにも吸収バンドが観測され、開環体の減衰過程の半減期が30 nsと大幅に高速化した。**PIC**の開環体では、イミダゾール環とシクロヘキサジエノン環が直交配置しており、結合解裂によりフェノキシラジカル部位が回転して二つのラジカルが相互作用する。**PIC1**と**PIC2**の物性の違いは、**PIC2**のtert-ブチル基によるフェノキシラジカル部位の回転の抑制に起因することが推察された。

PIC1、**PIC2**の可視領域のフェムト秒過渡吸収スペクトルの時間変化をFig. 2に示す。**PIC1**では、励起直後に閉環体の S_1 状態に由来する吸収スペクトルが生成し、約150 fsで減衰後、開環体由来するシグナルの増大が観測された。その増加成分は時定数が0.35 ps、3 ps、及び数nsの複数の指数関数で表され、幅広いで時間領域でスペクトルが変化することが明らかになった。一方**PIC2**では、**PIC1**と同様に S_1 状態由来の吸収が観測された後、0.9 psでまず500 nmのバンド、次に約2 psで660 nmのバンドがそれぞれ立ち上がり、最後に数百psスケールで他のシグナルが減衰する中、770 nmの吸収バンドが相対的に増加した。このような過渡吸収スペクトルの時間変化は、フェノキシラジカル部位の回転に伴うラジカル間相互作用のダイナミクスを反映していると考えられる。ピコ秒スケールの時間分解赤外吸収分光を行うことにより、結合解離過程における分子構造変化をより詳細に明らかにしていく。

【参考文献】

[1] Yamashita, H.; Ikezawa, T.; Kobayashi, Y.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4952.

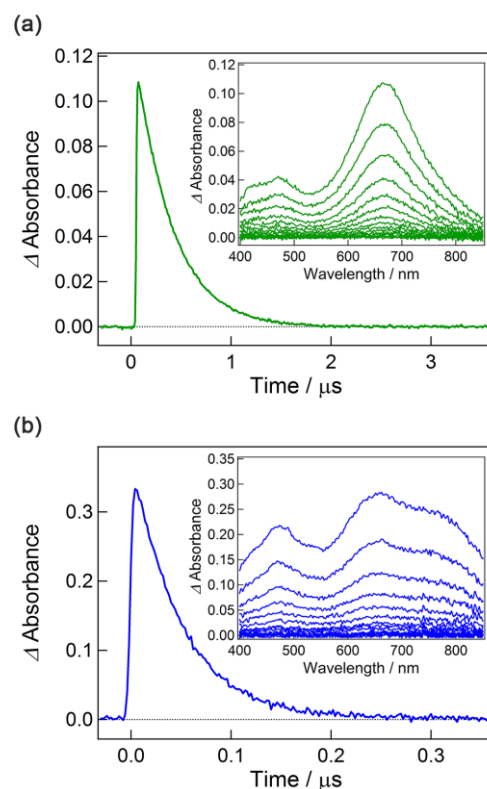


Fig. 1 Transient absorption dynamics probed at 650 nm and spectra (insets) of (a) **PIC1** and **PIC2** in benzene. The time intervals are 120 and 20 ns for **PIC1** and **PIC2**, respectively.

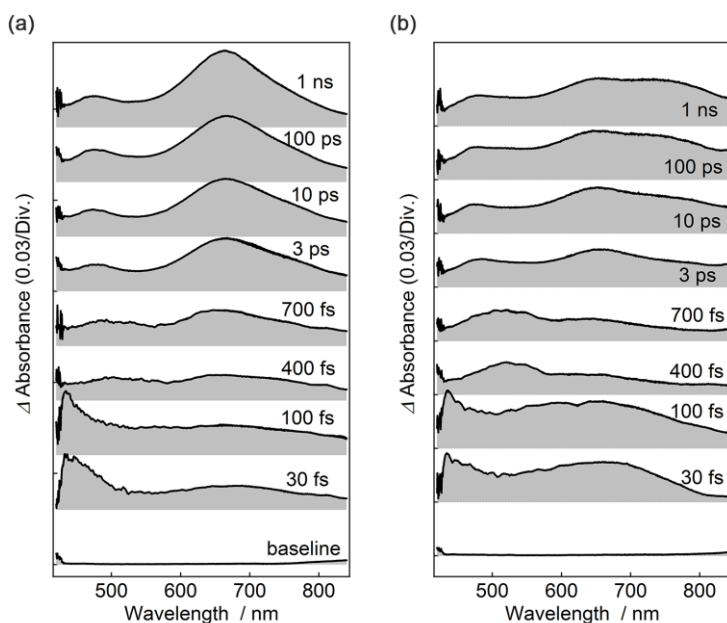
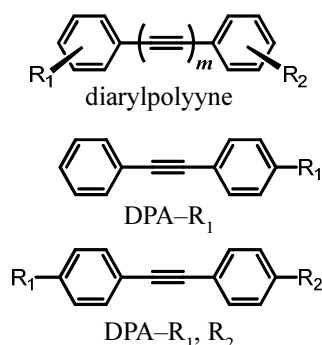


Fig. 2 Femtosecond transient absorption spectra of (a) **PIC1** and (b) **PIC2** in benzene.

光検出光音響分光法を用いた
ジアリアルポリイン類の高感度二光子吸収計測
(青山学院大理工) ○磯崎 輔, 木下 翔, 武内 亮, 鈴木 正

**Highly sensitive two-photon absorption measurement of diarylpolyynes
using optical-probing photoacoustic spectroscopy**
(Aoyama Gakuin Univ.) Tasuku Isozaki, Sho Kinoshita, Ryo Takeuchi, Tadashi Suzuki

【序】二光子吸収過程は光励起が起こる際の空間分解能が高く、三次元光メモリ、蛍光顕微鏡、光線力学療法、光制限素子などへの応用が期待されている。ジアリアルポリインは直鎖 π 共役系をもち、二光子吸収材料の構成要素として用いられる。二光子吸収材料の開発において合理的な分子設計を行うためには、基本骨格となるジアリアルポリインの二光子許容電子状態の解明が重要である。また、材料の光学特性の多様化という観点からは、置換基の種類により二光子吸収波長、二光子吸収断面積がどのように変化するかということも興味深い。これまでに、いくつかのジアリアルポリインについて、光



検出光音響 (OPPAS) 法を用いて二光子吸収スペクトルの測定を行ってきた。¹⁻⁴ その結果、

(i) 三重結合鎖の伸長に対して二光子吸収断面積が増大、(ii) 4 位に置換基を導入した場合、二光子吸収断面積が最も増大することが明らかとなった。本研究では、二光子吸収特性に対する置換基効果を明らかにすることを目的として、ジフェニルアセチレン (DPA) の 4 位もしくは 4,4' 位に置換基を導入したジアリアルアセチレン (DPA-R₁; DPA-R₁, R₂) を合成し、OPPAS 法により二光子吸収スペクトルを測定した。

【実験】Nd³⁺:YAG レーザーの第三高調波励起の OPO レーザーを励起光源として用いた。試料分子の光吸収により生じた音響波を He-Ne レーザーを用いて検出した。ピンホールを通過する He-Ne レーザー光強度を光電子増倍管で検出し、時間に対する光強度変化を測定した。信号の振幅強度 U_{OPPAS} を各励起波長に対してプロットし、熱のアクションスペクトルを得た。

【結果及び考察】可視光励起による DPA-R₁ の熱のアクションスペクトルを Fig. 1 に示す。いくつかの波長において OPPAS 信号強度 U_{OPPAS} のレーザー光強度依存性を調べたところ、観測された信号は主に二光子吸収に由来することがわかった。いずれの分子も 237 nm (励起波長: 474 nm) 付近に吸収ピークが観測された。237 nm における信号強度は、置換基の種類によって大きく異なり、強い電子供与性、電子求引性の置換基を有する DPA-R₁ では信号強度が増大した (Fig. 2)。信号強度は二光子吸収断面積に比例するため、これらの分子では二光子吸収断面積が増大していると考えられる。

分子の始状態を g 、一光子許容の中間状態を k 、終状態を f とすると、換算プランク定数 $\hbar$ 、光速 c 、屈折率 n 、離調エネルギー ΔE (一光子許容状態 k と二光子吸収における仮想準位とのエネルギー差)、遷移双極子モーメント M 、電子遷移前後の永久双極子モーメント差 $\Delta\mu$ 、緩

和定数 Γ を用いて、二光子吸収断面積は次の式で表される。⁵

$$\sigma_{gf}^{(2)} = \frac{4\pi^2}{5\hbar c^2 n^2} \left[\frac{|M_{gk}|^2 |M_{kf}|^2}{\Delta E^2} + 4|\Delta\mu_{gf}|^2 |M_{gf}|^2 \right] \frac{1}{\Gamma_{gf}}$$

中心反転対称性を持たない DPA-R₁ の場合, $\Delta\mu_{gf}$ が値をもち, 第二項が二光子吸収断面積の増大に寄与すると考えられる. $\Delta\mu_{gf}$ と M_{gf} を量子化学計算によって見積もった. 観測された U_{OPPAS} の大小は $\Delta\mu_{gf}$ と M_{gf} によってよく表され, 強い電子供与性, 電子求引性の置換基を有する DPA-R₁ では $|\Delta\mu_{gf}|^2 |M_{gf}|^2$ が大きな値となった. つまり, 二光子吸収断面積の増大には $\Delta\mu_{gf}$ と M_{gf} の寄与が支配的であることがわかった. このことは, 基底, 励起状態双方において, 置換基の電子供与性, 電子求引性を考慮することが重要であると明確に示している. 発表では, 4,4' 位に置換基を有する DPA-R₁, R₂ の二光子吸収特性についても議論する.

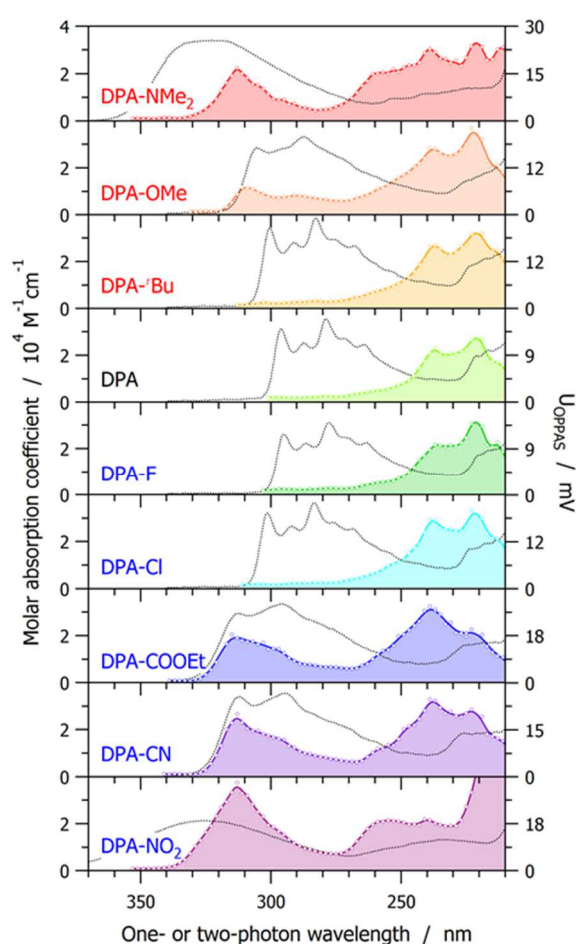


Fig. 1 One- and Two-photon absorption spectra of DPA-R₁ in methanol. Black broken lines and colored open circles denote the one- and two-photon absorption spectra, respectively. Wavelength for the two-photon absorption spectra is drawn by half of the excitation laser wavelength. Two-photon absorption spectra are measured for 20-mM solutions, except for 10-mM DPA-NMe₂ and DPA-NO₂.

- [1] 磯崎 他, 光化学討論会 3A12, **2012**, 東京.
- [2] 磯崎 他, 光化学討論会 3P002, **2013**, 松山.
- [3] 磯崎 他, 光化学討論会 1A14, **2014**, 札幌.
- [4] T. Suzuki *et al.*, *Int. J. Thermophys.*, **2012**, 33, 2046.
- [5] K. Kamada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 11469.

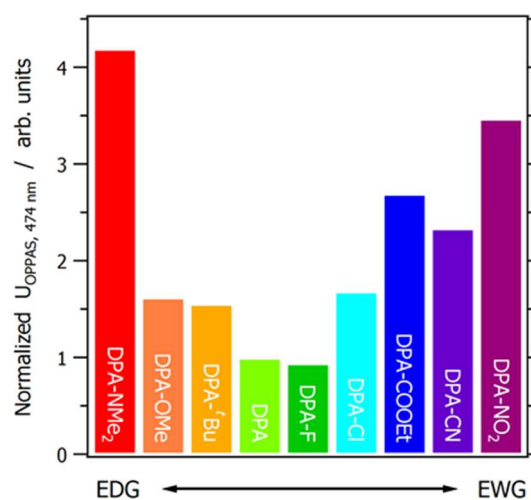


Fig. 2 Normalized OPPAS signal intensity at 474 nm for DPA-R₁. Substituted diarylacetylene with a strong electron donating or withdrawing group shows significant enhancement of the signal intensity.

スピン選択的化学反应と量子計測の実験的検証

(埼玉大院・理工¹, オックスフォード大学, 物理理論化学研究所², アリゾナ州立大学³)
 ○前田 公憲¹, 須田 綾香^{1*}, ホーア ピーター², ガスト デバンス³, リデル ポール³

Experimental test of the quantum measurements in spin-selective chemical reactions of radical pairs.

(Saitama University¹, University of Oxford², Arizona state University³)

Kiminori Maeda¹, Ayaka Suda^{1*}, Peter Hore², Devens Gust³, Paul Liddel³

*Present affiliation: Nara Institute of Science and Technology (NAIST).

【序論】ラジカル対とは2つの電子スピンの離れて存在している状態の事である。例えば化学コンパスのモデル分子としての研究に用いられている Carotenoid-Porphyrin-Fullerene (CPF) 三元系では、逆電子移動反応が図1に示すように、スピン状態選択的に Singlet より起こる。スピン選択的化学反应速度定数を k_S^{eff} とおいてラジカルの密度行列を $\rho = \begin{pmatrix} \rho_{SS} & \rho_{ST} \\ \rho_{TS} & \rho_{TT} \end{pmatrix}$ とすると、Singlet の状態密度 ρ_{SS}

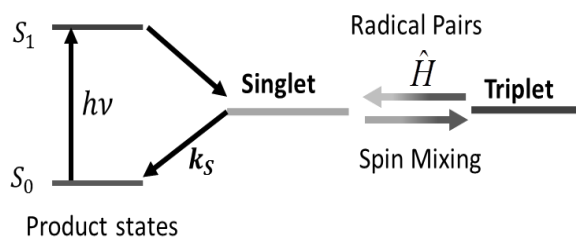


図1 ラジカル対の反応経路図

は $\frac{\partial \rho_{SS}}{\partial t} = -k_S^{eff} \rho_{SS}$ と書ける。一方で非対角

項 ρ_{ST}, ρ_{TS} の挙動については、化学反应における量子観測の有無の議論から3つのモデルが存在する。

1) Haberkorn (従来型) モデル [1] :

$$\frac{\partial \rho_{ST}}{\partial t} = -\frac{k_S^{eff}}{2} \rho_{ST},$$

2) Kominis (量子ゼノ効果モデル) [2]

3) Jones-Hore (量子観測) モデル [3-4] :

$$\frac{\partial \rho_{ST}}{\partial t} = -k_S^{eff} \rho_{ST}$$

(2), (3) のモデルは、スピン選択的な化学反应が起こる際に、システムがラジカル対のスピン状態を認識する際に、スピン状態の選択が量子状態ケット (波動関数) の観測した状態への収縮を起こすであろうという考えに基づく。しかし、(2) のモデルは全く現実的で無く、発表者らが示したその後の実験から明らかである[5]。一方で、(3) は(1) と大きな違いがなく、反応に伴う電子スピンの位相緩和が2倍となる。さらに、(3) は(1) は two site model における2つの極限であることが示された[4]。その後 CPF 三元系のパルス EPR 実験において、(1), (3) の中間となる事を示し、(3) は必要条件ではない事を明らかにした[6]が、現実的な数値を用いた理論計算による議論はされて

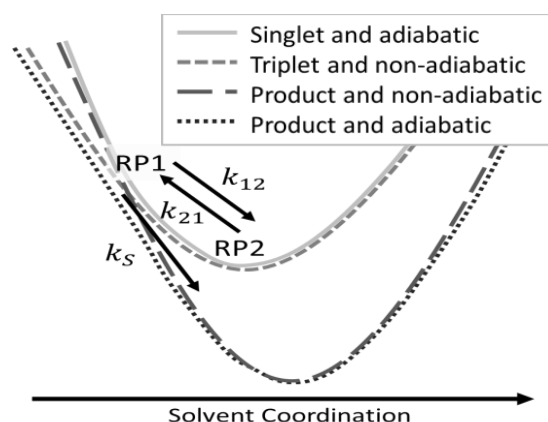


図2 逆転領域におけるラジカル対の逆電子移動反応反応経路図

こなかった。そこで本研究では具体的な数値を用いた計算によって Haberkorn モデル(1)と Jones モデル(3)との関係を考察する。

【結果と考察】 Two site model を Marcus 理論にあてはめて化学反応を考えた。横軸を溶媒の配向としてエネルギーを模式的に描くと図 2 の様になる。本系は逆転領域となることが知られており、活性化状態 (RP1) で反応が起こる為には adiabatic と non-adiabatic な遷移の両方が必要である。以上の事を踏まえると、パラメータの条件が決定する。

$$1) \text{実験値 } k_s^{\text{eff}} \cong k_{21} \left(1 - \frac{k_{12}}{k_s + k_{12}}\right)$$

$$= 1 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$$

2) k_s^{eff} の温度依存のアレニウスプロ

$$\text{ットから, } \frac{k_{21}}{k_{12}} \cong \frac{[\text{RP1}]}{[\text{RP2}]} = e^{-\frac{E_a}{kT}} = 0.01$$

3) Landau-Zener 理論を用いた考察 [7] から RP1 での反応確率は 50 % を超えないので $k_s \leq k_{12}$ となる。

これらの条件下で two site model (図 3) を解いて得られた Singlet の確率

密度の計算結果を図 4 に示す。この結果によると $k_{12} = k_s = 2 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ の時最も Jones モデルに近くなるが、量子計測の寄与は Single site model の計算結果と比較して、30 % ($\alpha=0.3$) を超えないと結論された。さらに先述の条件は実験の温度領域での溶媒の回転としては小さすぎるため、この効果は考えにくく、リーズナブルな値 ($k_{12} \cong 10^{11}$) を用いると、量子計測の寄与はほぼ完全に無くなり、Haberkorn のみとなり、実験結果[6]を支持する。

References :

- [1] R. Haberkorn, *Mol. Phys.*, **32**(1976)1491.
- [2] I. K. Kominis, *Phys. Rev. E*, **80**(2009)056115.
- [3] J. A. Jones, P. J. Hore, *Chem. Phys. Lett.*, **488**(2010)90.
- [4] J. A. Jones, K. Maeda, P. J. Hore, *Chem. Phys. Lett.*, **507**(2011)269.
- [5] K. Maeda, C. J. Wedge, J. G. Storey, K. B. Henbest, P. A. Liddel, G. Kodis, D. Gust, P. J. Hore, C. R. Timmel, *Chem. Comm.* **47**(2011)6563.
- [6] K. Maeda, P. Liddel, D. Gust, P. J. Hore, *J. Chem. Phys.*, **139**(2013)234309.
- [7] Y. Georgievskii, A. I. Burshtein, B. M. Chernobrod, *J. Chem. Phys.*, **105**(1996)3108.

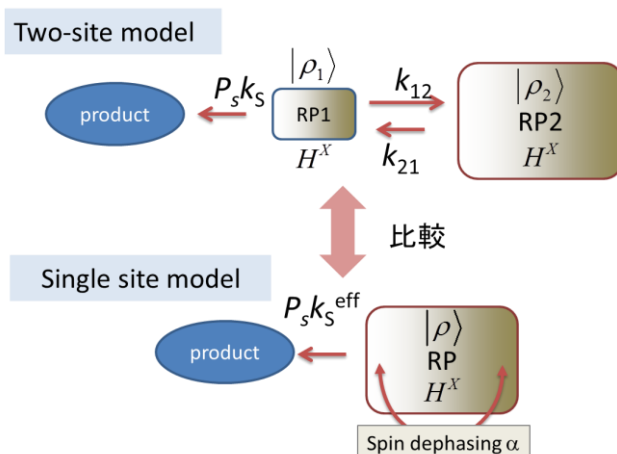


図 3 Two site model と Single site model とを比較して effective dephasing (α) を求める。

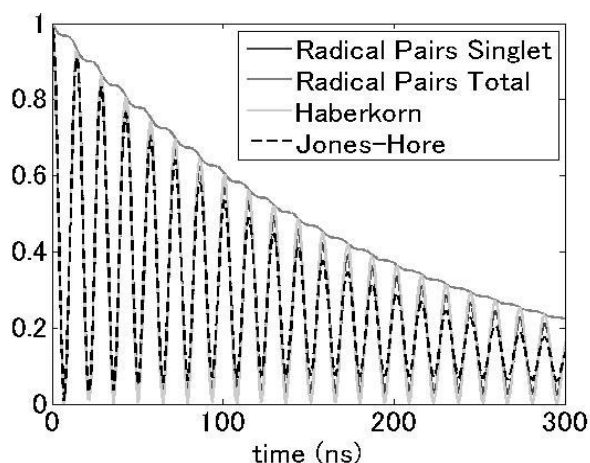


図 4 Singlet 確率密度の時間発展の計算結果 $k_s^{\text{eff}} = 1 \times 10^7, k_{12} = k_s = 2 \times 10^9$, $T = 230 \text{ K}, k_{21} = 2 \times 10^7$,

π ラジカルを有する希土類単分子磁石の励起状態における

分子内磁気相互作用

(阪大院・理) ○木崎和郎、坂口裕太郎、冬弘明、福田貴光、石川直人

Magnetic interactions in excited states of lanthanide single-molecule magnets with radical

(Osaka Univ.) ○Kazuro Kizaki, Yutaro Sakaguchi, Akira Fuyuhiko, Takamitsu Fukuda, Naoto Ishikawa

【序】フタロシアニン希土類二層型錯体(Pc_2Ln)は 2003 年に単分子磁石として機能することが報告されて以来盛んに研究されている¹⁾。 Pc_2Ln は酸化還元によって ± 1 価、そして 0 価の三種類の酸化状態をとることができ、 ± 1 価の錯体が閉殻 π 電子系であるのに対して、0 価の錯体(以下 $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$)は配位子 π 電子系に孤立電子を一つ持つラジカルである。

$[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$ は非縮重の HOMO と二重縮重した LUMO を持ち、Q 帯と呼ばれる HOMO-LUMO(π - π^*)遷移が 15000 cm^{-1} 付近に観測される。LUMO が二重に縮重していることから、軌道角運動量に基づく磁気モーメントを持つために磁場下で分裂する。この磁気モーメントは磁気円偏光二色性分光法(MCD)によって検出定量することができる。

$[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$ は光励起によって配位子の π 共役系に軌道角運動量が生じるため、配位子 π 電子系に由来する軌道角運動量 L とラジカル電子によるスピン角運動量 S 、そして希土類イオンによる全角運動量 J といった三者が共存する珍しい状態を形成する。このような系では、角運動量による磁気モーメント間に相互作用が存在すると考えられる。

これまでの希土類単分子磁石の研究においては、単分子磁石としての機能性向上を目指して希土類イオン間や希土類イオンと遷移金属イオンとの間の磁気的な相互作用について精力的に研究されてきた。しかし上述のような配位子の軌道角運動量やスピン角運動量による磁気モーメントと希土類イオンの全角運動量による磁気モーメントとの相互作用については研究されていなかった。この相互作用を研究することによって希土類イオンの $4f$ 電子系と π 電子系との相互作用における新たな分野を開拓できるとともに、スピントロニクスやエレクトロニクスの分野において新たな応用を生み出すことが期待できる。

本発表では、対照物質として $4f$ 電子を持たない $[\text{Pc}_2\text{Y}]^0$ 、そして容易軸型磁気異方性および容易面型磁気異方性を持つ $4f$ 電子系についての結果を報告する。

【実験】MCD スペクトルは JASCO J-720W 円二色性分光計に Oxford Instruments 社 SM4000 型 Spectromag クライオスタットを備え付けて温度範囲 1.5 K から 100 K、磁場範囲 1 T から 6 T の間で測定した。分光測定には $[\text{Pc}_2\text{Ln}]^0$ ($\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) を PMMA にドープした薄膜を用いた。定量的に議論するために MCD スペクトルのシグナル強度を励起状態の軌道角運動量に関連する Q/Φ に換算して議論した。

【結果と考察】

(1) Y 錯体($[\text{Pc}_2\text{Y}]^0$)

Y 錯体では、温度の低下とともにわずかに Q 帯の MCD 強度の減少が見られている。 Q/Φ につ

いては、100-10 K の間で 1.6 程度とほぼ変化していないが、5 K 以下でわずかに減少し 1.5 K で Q/D は 1.44 である。Y は 4f 電子を持っていない。錯体が励起状態に L しか持たない場合は Q/D は温度に依存しないため、低温での Q/D の減少は π ラジカル電子のスピン角運動量 S と励起状態の軌道角運動量 L による S - L 相互作用による。 S - L 間に相互作用があると仮定したモデルによるシミュレーションの結果、 S - L 相互作用は -0.18 cm^{-1} であった。

(2) Tb 錯体([Pc₂Tb]⁰)

Tb 錯体では、温度低下にしたがって Q 帯の MCD 強度は増加している。温度の低下とともに Q/D は増加していき、最高で 6.43 に達している。Tb は $f^7(7F_6)$ であり、4f 電子系の最低副準位 $M_J = \pm 6$ と第一励起副準位 $M_J = \pm 5$ との配位子場分裂が大きく容易軸型の磁気異方性を持つ。この系においては J と S との間の相互作用は小さく無視できると仮定して S - L 間と J - L 間の相互作用を考えたモデルによるシミュレーションの結果、 S - L 相互作用は -1.03 cm^{-1} 、 J - L 相互作用は 1.14 cm^{-1} と見積もられた。

(3) Er 錯体([Pc₂Er]⁰)

Er 錯体は Y 錯体とほぼ同様の挙動を示し、10 K より低温において Q/D の減少が見られている。この減少は Y 錯体のそれよりもわずかに大きく、1.5 K で Q/D は 1.21 である。Er は $f^7(4I_{15/2})$ であり、この系の最低副準位は $M_J = \pm 1/2$ である。この小さな M_J によって希土類の全角運動量ベクトルは Pc 面内を向いた容易面型の磁気異方性を持っている。Tb 錯体同様に S - L 間と J - L 間の相互作用についてシミュレーションした結果、 S - L 相互作用は -0.59 cm^{-1} 、 J - L 相互作用は -0.33 cm^{-1} であった。

容易軸型異方性を持つ Tb 錯体と容易面型異方性を持つ Er 錯体とでは異なる温度依存性が観測された。Tb 錯体では 4f 電子系の磁気モーメントは Pc の分子軸と同じ方向に、Er 錯体では Pc 面内方向に向いている。Pc 励起状態の磁気モーメントは分子軸方向に向いているため相互作用が磁気双極子-磁気双極子型と仮定すれば、Tb 錯体では磁気モーメント間に相互作用が生じる。一方磁気モーメントの直交した成分間の相互作用はゼロとなることから、容易面型磁気異方性の Er 錯体では磁気モーメント間の相互作用はほとんどないと考えることができる。Tb 錯体と Er 錯体の Q/D の挙動や J - L 相互作用の値の違いは磁気双極子を介した相互作用と考えることができる。またシミュレーションの結果 J と S との間の相互作用を無視しても実験結果を再現できることがわかった。本研究では [Pc₂Ln]⁰ において Pc 励起状態の角運動量と 4f 電子系の角運動量が磁氣的に相互作用することを明らかにした。

1), N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 8694

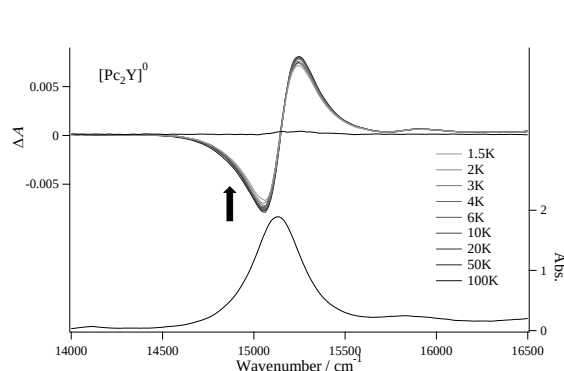


Fig. 1. Temperature dependence of MCD spectra at 1 T (top) and absorption spectrum at 0 T 1.5 K (bottom).

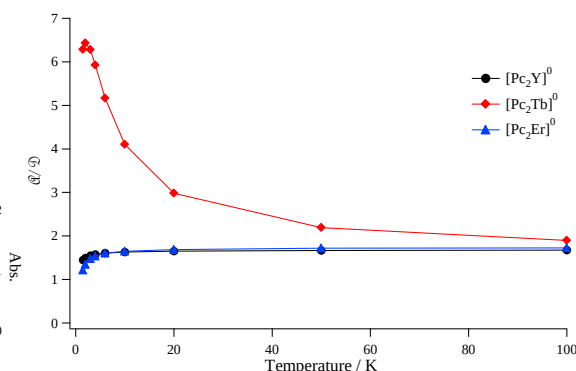


Fig. 2. Temperature dependence of Q/D values at 1 T.

テルビウム(III)–フタロシアニン単分子磁石の NMR 測定における常磁性シフトの解析

(¹ 東北大院理; ² ハイデルベルク大学無機化学研究所; ³ CREST(JST))

○守田 峻海,¹ Damjanović Marko,² 加藤 恵一,^{1,3}

Enders Markus,² Breedlove Brian K.,¹ 山下 正廣^{1,3}

Paramagnetic shift analysis of the NMR chemical shift of Tb(III)–phthalocyaninato single-molecule magnets

(¹ Grad. Sch. Sci. Tohoku Univ.; ² Inst. Inorg. Chem., Heidelberg Univ.; ³ CREST(JST))

○Takaumi Morita,¹ Marko Damjanović,² Keiichi Katoh,^{1,3}

Markus Enders,² Brian K. Breedlove,¹ Masahiro Yamashita^{1,3}

【緒言】

2003 年にテルビウム(III)–フタロシアニンダブルデッカー型錯体[TbPc₂](nBu₄N)⁺が、大きな軸磁気異方性とスピン反転に関する障壁(ΔE)に由来する遅い磁化緩和を示す、いわゆる単分子磁石(Single-molecule magnet; SMM)としての性質を示すことが報告された。最近我々の研究グループでは、溶解性を向上させた β 位置換オクタブトキシフタロシアニン(obPc)を用いた、ダブルデッカー型錯体 Tb(obPc)₂ やトリプルデッカー型錯体 Tb₂(obPc)₃ に関する溶液中での NMR 測定について、その詳細な解析について報告した。これらの化合物の ¹H, ¹³C NMR スペクトルからは、電子状態の決定・溶液中での分子の構造・磁場による分子の配向・置換基の運動の自由度・磁気異方性に関する知見を得ることに成功している。^{2,3}

大きな磁気異方性を持ったランタノイドを含む化合物の ¹H NMR スペクトルでは、擬コンタクトシフト(pseudocontact shift; PCS or δ_{PC})の寄与によって、非常に広い化学シフトの範囲でシグナルが観測される。この場合の磁気異方性は、磁化率異方性テンソル ($\Delta\chi$) によって評価する。PCS は $\Delta\chi$ と ¹H とランタノイドの位置関係に敏感であるので、分子のモデルや様々な測定法を用いることによりシグナルの帰属をすることができ、さらに、化学シフトから磁化率異方性テンソルを計算によって求めることができる。

本発表では、溶液中での NMR 測定から得られる情報が、SMM の構造決定のみならず、SMM 特性を知ることができる手段になりうる事を報告する。

【実験】

今回我々は、テルビウム(III)–縮環フタロシアニントリプルデッカー型錯体 (obPc)Tb(Fused-Pc)Tb(obPc) ([Tb₂]) を合成し、直流/交流磁化率測定(本発表では詳細は省略)と ¹H NMR 測定を行った。[Tb₂]は磁性中心として二つの Tb³⁺イオンと二つの π ラジカルを持っており、これらが PCS に寄与している。350 K, toluene-*d*₈ 中で測定された ¹H NMR スペクトルは、化合物の低い対称性と配位子の回転のダイナミクスにより複雑になっているが、温度依存測定・COSY・EXSY などの測定法を組み合わせることによりすべてのシグナルを帰属することができ、溶液中での分子の構造や磁気異方性に関する知見を得ることができた。(Figure 1)

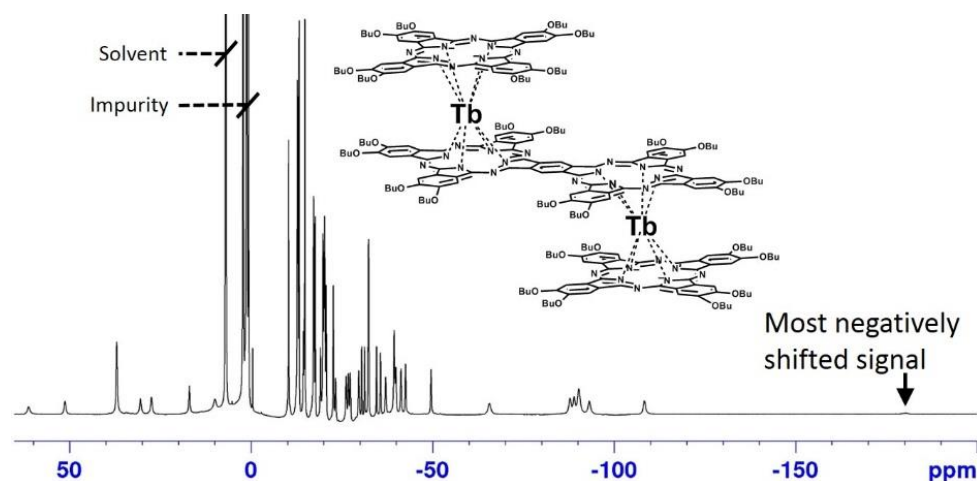


Figure 1 [Tb₂]の ¹H NMR スペクトル (350 K, 400 MHz, toluene-d₈)

【結果と議論】

直流磁化率からは、[Tb₂]は 18 K において磁気ヒステリシスが観測されており、現在のところ SMM の中では最も高い温度である。一方で、¹H NMR から得られる磁化率異方性テンソルに関して、そのアキシアル成分($\Delta\chi_{ax}$)はロンビック成分($\Delta\chi_{rh}$)よりも非常に大きく、 $\Delta\chi_{rh}$ の化学シフトへの寄与は無視できる。この事実は、大きな一軸異方性を持つ SMM の性質と矛盾しない。注釈に記述している PCS の式を用いて等シフト曲線を図示すると、分子の磁気異方性軸がフタロシアニン面に対して垂直に立っていることがわかる(Figure 2)。さらに、磁化率異方性テンソルの成分を比較してみると、

[Tb₂]の $\Delta\chi_{ax}$ は既に報告されている Tb₂(obPc)₃や Tb(obPc)₂の $\Delta\chi_{ax}$ よりも 50% 大きい値を示すことがわかった。これは、良い SMM 特性を持つ[Tb₂]の性質が、溶液の NMR スペクトルに表れているものと考えている。現在、NMR 測定が SMM 特性を解析する手段の一つとして確立できるよう、Tb(III), Dy(III)を用いた種々のフタロシアニン系 SMM について、詳細な測定を行っている。

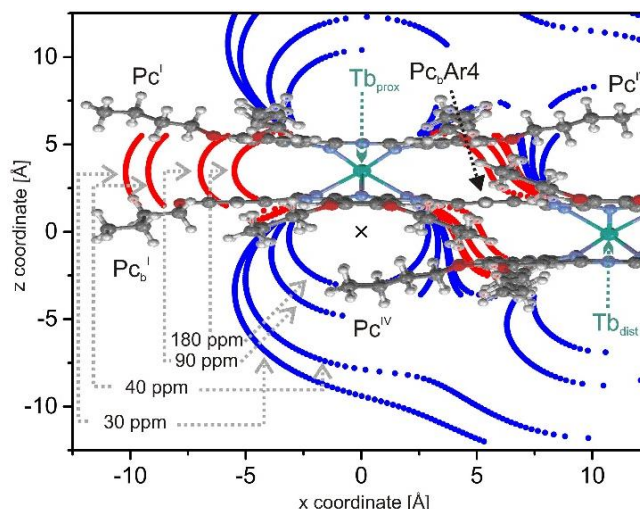


Figure 2 [Tb₂]の PCS に関する等シフト曲線
(赤色: 負の PCS, 青色: 正の PCS)

【参考文献・注釈】

$$*\delta_{PC} = \frac{1}{12\pi} \frac{1}{r^3} \left[\Delta\chi_a (3\cos^2\theta - 1) + \Delta\chi_{rh} \frac{3}{2} \sin^2\theta \cos 2\Omega \right]$$

(r : the length of the vector connecting the unpaired electron (usually centered on the metal ion) and the NMR nucleus, θ : the angle between the corresponding r vector and the magnetic field axis (B_0), Ω : the angle the r vector has in the plane perpendicular to the magnetic field axis.)

1. N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8694–8695.
2. M. Damjanović, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135, 14349–14358.
3. M. Damjanović, T. Morita, K. Katoh, M. Yamashita, M. Enders, *Chem. Eur. J.*, **2015**, doi: 10.1002/chem.201501944