

## 酸素分子の可視領域の衝突誘起吸収バンドにおける高感度分光

(東京工業大学) ○柏原航, 東海林敦士, 河合明雄

### Collision-induced absorption of oxygen molecule at visible region bands as studied by high sensitive laser spectroscopy

(Tokyo Institute of Technology) ○Wataru Kashihara, Shoji Atushi, Akio Kawai

【序言】等核 2 原子分子である酸素分子は、1 分子では可視領域での遷移が禁制である。しかし、2 分子の衝突によって可視領域に吸収が観測される。このような吸収は衝突誘起吸収と呼ばれる。衝突誘起吸収は分子同士の衝突による電子雲の乱れによって遷移モーメントが誘起され、分子が光を吸収する現象である。酸素 2 分子が衝突することで、2 分子が同時に励起する衝突誘起吸収は、紫外から近赤外領域にかけて広範囲に観測されている[1]。

酸素 2 分子の衝突誘起吸収の吸収断面積は非常に小さい。しかし、酸素は大気組成の約 20% を占めるため、地球大気の放射伝達過程の計算において、酸素の衝突誘起吸収を無視することはできない。そのため衝突誘起吸収による光の吸収量は、大気の放射収支を見積もる上で重要である。このような見積もりでは、吸収線形と温度の関係など衝突誘起吸収の線形に関する情報が必要だが、これまで線形に関する完成された理論はない。

本研究では、酸素 2 分子の衝突誘起吸収のスペクトルの線形を解析することを目的として、630 nm にピークを持つ酸素 2 分子の衝突誘起吸収を高感度分光法であるキャビティリングダウン吸収分光法を用いて測定した。吸収バンドは光学遷移  $a^1\Delta_g(v=0) + a^1\Delta_g(v=0) \leftarrow X^3\Sigma_g^-(v=0) + X^3\Sigma_g^-(v=0)$  と帰属されており、基底状態の酸素 2 分子が 1 光子で 2 分子同時に  $a$  状態の振動基底状態へ遷移する。得られたスペクトルに対し、衝突対モデルに基づいた線形解釈を試みる。

【実験】実験は図 1 のキャビティリングダウン吸収分光装置により行った。真空チャンバーの両端の 2 枚の高反射率ミラー(反射率: 99.997% at 630 nm)によりレーザー光が多重反射する。これにより、最長 30 km の実効光路長を実現した。光源として色素レーザー(Nd:YAG レーザーの 532 nm ポンプ, 色素は LC6500)を用いた。凸レンズとピンホールにより単一モードのみに選別されたレーザーをキャビティに入射した。ミラーからの透過光を光電子増倍管で検出し、そのリングダウン波形をデジタルオシロスコープで取り込んだ。

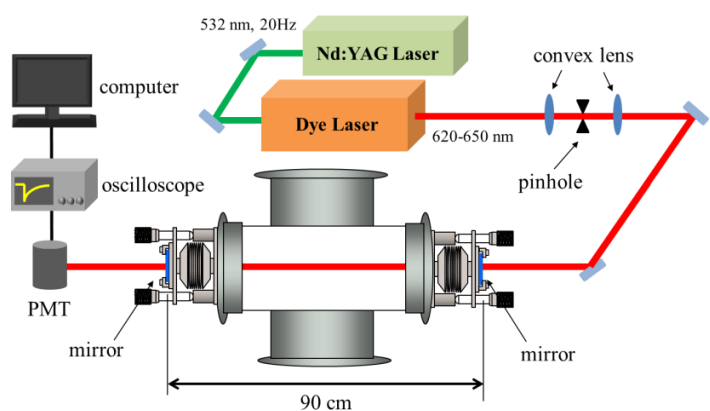


図 1 キャビティリングダウン吸収分光装置

【結果と考察】 図2は、室温において、酸素が大気圧条件に近い1気圧以下で観測された630 nmでの吸収量に対する酸素圧力依存性である。この吸収は極めて弱いため、レイリー散乱による光損失量が無視できない。そこで、測定結果からレイリー散乱による光損失量を差し引き、光吸収量を求めた。観測した光吸収は、その量が分子数密度の2乗に比例し、衝突誘起吸収であることが示された。測定結果より得られた吸収断面積は $(7.2 \pm 0.1) \times 10^{-46} \text{ cm}^5 \text{ molecule}^{-2}$ である。図3は室温、酸素1 atmの条件で得られた衝突誘起吸収の吸収バンドで、630 nmにピークがあることが分かる。また、衝突誘起吸収のスペクトル線形は、非常にブロードで、左右非対称であることが分かる。

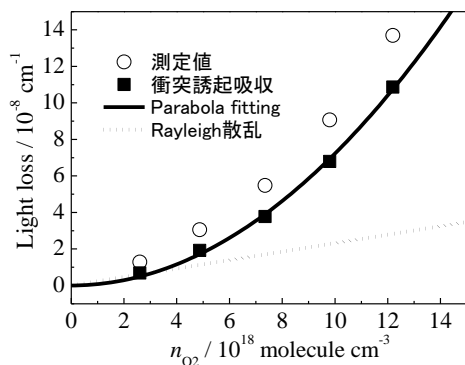


図2 光吸収量の酸素圧力依存性

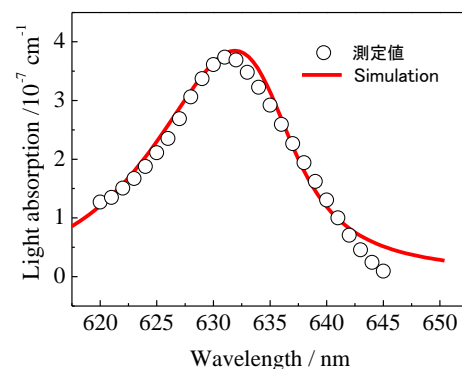


図3 酸素の衝突誘起吸収スペクトル

衝突誘起吸収は、酸素2分子が衝突錯体を形成しているときに起こる。分子間ポテンシャルの構造から、この衝突錯体には3種類の状態に区別することができる。

- (I) **結合状態** : 酸素2分子が明確な構造を持って結合している状態
- (II) **準安定状態** : 酸素2分子が遠心力の障壁にとらわれていて結合している状態
- (III) **自由状態** : 酸素2分子間に結合力が働いていない状態

Epifanovらの計算によれば、3種類の衝突錯体の存在比は温度により変化する。室温条件では結合状態が、ほとんど存在せず、準安定状態が30%、自由状態が70%の割合で存在している[2]。したがって、今回観測した衝突誘起吸収は、準安定状態と自由状態に由来していると考えられる。

スペクトルの線形を解析するにあたって、酸素2分子の衝突錯体のポテンシャルをレナード・ジョーンズ型で表した。室温において最も存在確率が高い自由状態間の遷移を仮定し、基底状態の熱分布と衝突錯体の寿命を考慮することでスペクトル線形を再現できた。

[1] S. Solomon, R.W. Portmann, R.W. Sanders, J.S. Daniel, *J. Geophys. Res.*, 103 (1998) 3847

[2] Epifanov, S. Yu, A. A. Vigin, *Chem. Phys. Lett.*, 225 (1994) 537

## 2P022

### 大質量星形成領域 Sgr B2(M) に対する 3 mm、7 mm 帯でのラインサーベイ

(東京理科大学<sup>1</sup>, 日本大学<sup>2</sup>, 上智大学<sup>3</sup>, 群馬大学<sup>4</sup>, 国立交通大学<sup>5</sup>)

○宮崎 彩音<sup>1</sup>, 安部 凜<sup>1</sup>, 小山 貴裕<sup>1</sup>, 荒木 光典<sup>1</sup>, 高野 秀路<sup>2</sup>, 久世 信彦<sup>3</sup>,  
住吉 吉英<sup>4</sup>, 築山 光一<sup>1</sup>, 遠藤 泰樹<sup>5</sup>

### A line survey of the massive star-forming region Sgr B2 (M) at the 3 and 7 mm regions

(Tokyo Univ. of Science,<sup>1</sup> Nihon Univ.,<sup>2</sup> Sophia Univ.,<sup>3</sup>  
Gunma Univ.,<sup>4</sup> National Chiao Tung Univ.<sup>5</sup>)

○Ayane Miyazaki,<sup>1</sup> Rin Abe,<sup>1</sup> Takahiro Oyama,<sup>1</sup> Mitsunori Araki,<sup>1</sup> Shuro Takano,<sup>2</sup>  
Nobuhiko Kuze,<sup>3</sup> Yoshihiro Sumiyoshi,<sup>4</sup> Koichi Tsukiyama,<sup>1</sup> Yasuki Endo<sup>5</sup>

【序】Sgr B2(M)は、銀河系中心近傍にある大質量星形成領域であり、これまでに発見された星間分子の多くはこの領域で検出されている。しかし、潜在的に多くの分子が多量に存在する領域であるにもかかわらず、Sgr B2(M)に対するラインサーベイ観測は Orion などの主な天体に比べて非常に少ない。そこで本観測では Sgr B2(M)の化学組成と物理環境を調査するため、高精度なラインサーベイ観測を行った。本観測の特徴は 7 mm 帯で初のラインサーベイであること、3 mm 帯において過去のラインサーベイよりも非常に高い S/N 比での観測が行えたことである。

本発表では HCOOCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>CCH、SiO のラインから得られた知見について報告する。

【観測】国立天文台野辺山宇宙電波観測所の 45 m ミリ波望遠鏡を用いて、Sgr B2(M) (17<sup>h</sup>47<sup>m</sup>20.3<sup>s</sup>, -28°23'07.3") に対して、2016年4月9~11日に3 mm 帯 (87.5 - 91.5, 99.6 - 103.6 GHz)、5月23~24日に7 mm 帯 (42.5 - 45.5 GHz) で観測を行った。分光計にはデジタル型の電波分光計 (SAM45) を、受信機には 3 mm 帯で両偏波同時受信の SIS 素子を用いたものを、7 mm 帯で冷却 HEMT アンプを用いたものをそれぞれ使用した。ビーム幅は、それぞれ 18."2±0.1、38."7±0.1 であった。実質的な積算時間 (総 ON 点時間) は 3 mm 帯が約 4 時間、7 mm 帯が約 1 時間である。

【結果と考察】図 1 に、3 mm 帯のラインサーベイの結果を示す。

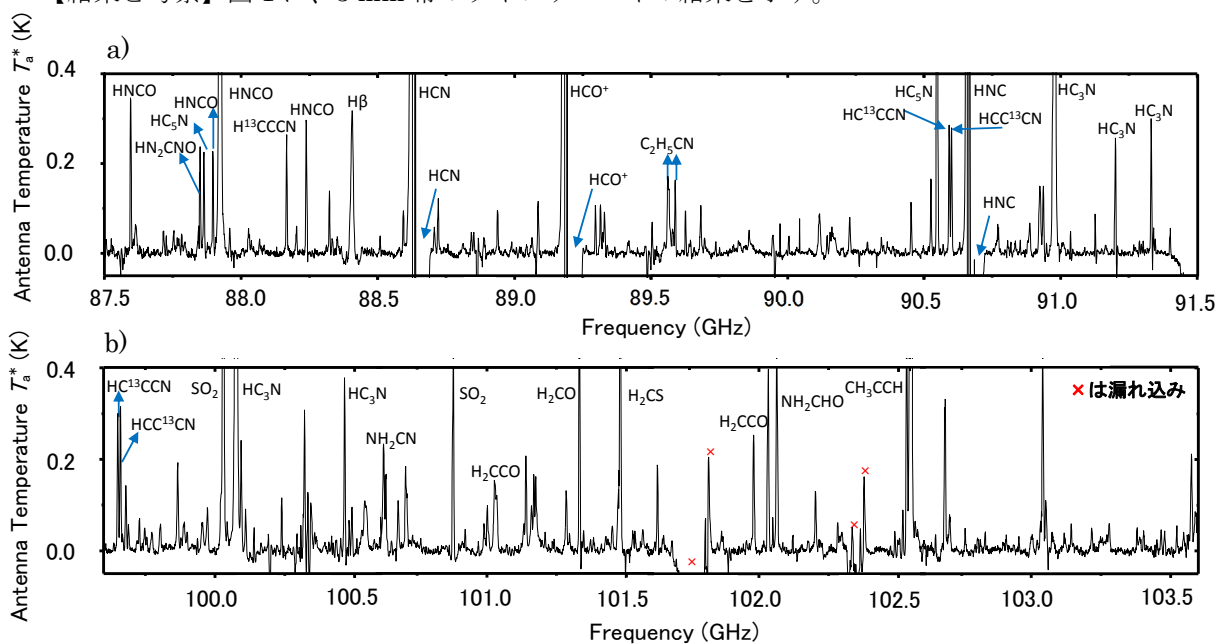


図 1. 3 mm 帯でのラインサーベイ a) 87.5 - 91.5 GHz、b) 99.6 - 103.6 GHz

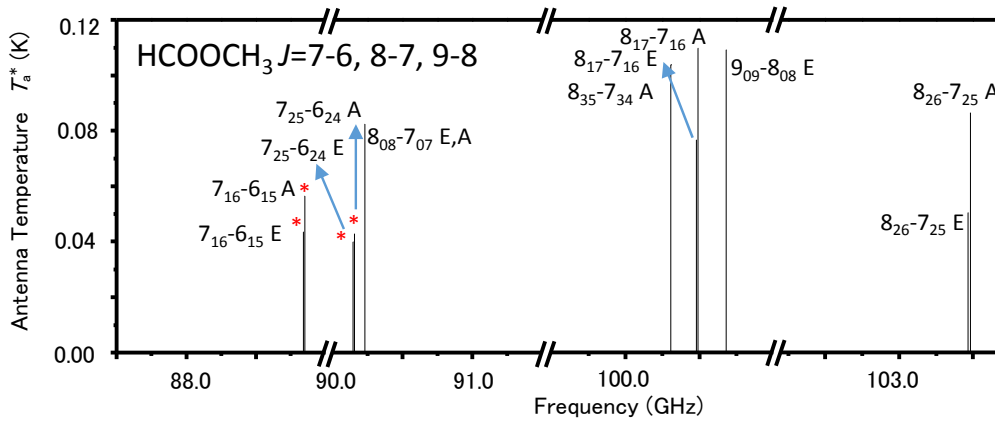


図 2. 観測された  $\text{HCOOCH}_3$  のライン

ノイズの二乗平均平方根は、平均 7.1 mK であり、この領域での過去のラインサーベイと比べて大幅に改善した<sup>1-4</sup>。

$\text{HCOOCH}_3$  は、過去のラインサーベイにおいて  $J=8-7, 9-8$  のみが検出されていたが、本観測では  $J=7-6$  も新たに検出された (図 2 の \* のライン)。現在、これらのラインについて解析を行っている。

$\text{CH}_3\text{CCH}$  は過去のラインサーベイ<sup>2,3</sup> と異なり、 $J=6-5$  の  $K$  の違いによる分裂がはっきりと観測された (図 3)。また  $^{13}\text{C}$  同位体 ( $\text{CH}_3^{13}\text{CCH}$ ,  $^{13}\text{CH}_3\text{CCH}$ ) も同時に検出された。特に  $\text{CH}_3^{13}\text{CCH}$  の星間空間での検出は今回が初である。

$\text{SiO}$  は 7 mm 帯で  $J=1-0$  の吸収が、図 4 のように複数のコンポーネントに分かれて観測された。それぞれの視線速度は -95.6、-42、6.3、65.3 km/s で、65.3 km/s は Sgr B2(M) の自己吸収であり、その他のコンポーネントは Sgr B2(M) の前にある比較的低温な雲由来だと考えられる。これらの値は過去の報告値、-114 ~ -93、-50 ~ -40、-6 ~ +21 km/s と良い一致を示した<sup>5</sup>。また、今回、同位体種である  $^{29}\text{SiO}$  についても同様に吸収が観測されたが、そちらについては 65 km/s 以下の成分が観測されなかった。これは銀河中心領域で他の領域に比べて  $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$  比が高いことを意味している。

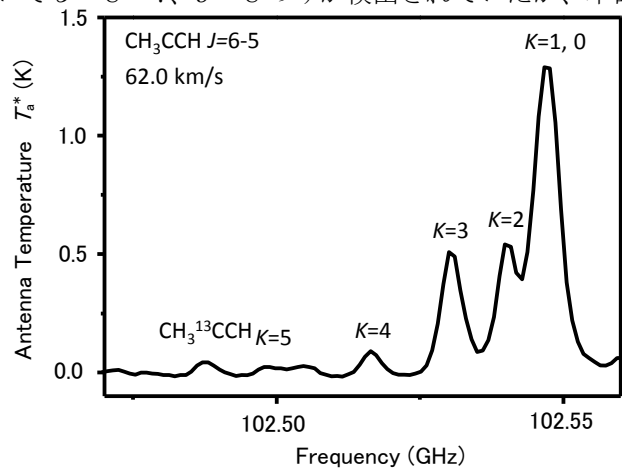


図 3.  $\text{CH}_3\text{CCH } J=6-5$  のスペクトル

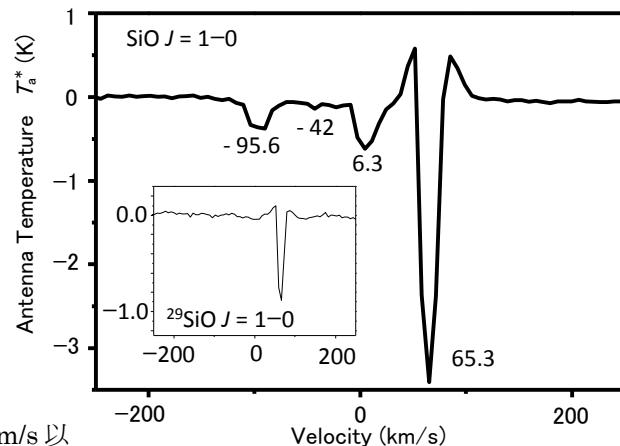


図 4.  $\text{SiO } J=1-0$  の吸収スペクトル

[1] S. E. Cummins *et al.*, *APJS*. 60, 819 (1986). [2] B. E. Turner, *ApJ*. 70, 539 (1989). [3] B. E. Turner, *ApJ*. 76, 617 (1991). [4] D. N. Friedel *et al.*, *APJ*. 600, 234 (2004). [5] J. S. Greaves *et al.*, *A&A*. 307, 898 (1996).

## 分子動力学法による非線形振動分光スペクトル計算に対応した 分子間電荷移動効果を含んだ分極率関数の開発

(京大院・理) ○伊藤広伸、谷村吉隆

Polarizability function of liquid water with intermolecular charge transfer effects for molecular dynamics simulation in Raman spectroscopy

(Graduate School of Science, Kyoto Univ)

○Hironobu Ito, Yoshitaka Tanimura

### 【序】

振動分光法は液体水における複雑な水素結合ネットワークに関する特異的な動的性質を解析するための手法として有力であるが、古典分子動力学法において、1次元 THz 振動スペクトルと1次元 Raman 振動スペクトルを同時に再現することは極めて困難である。通常、古典分子動力学法では分子間の電荷移動の効果を無視して数値計算が行われる。しかしながら、分子間の電荷移動の効果が線形吸収スペクトルと様々なラマン散乱に大きく影響することが知られている [1,2]。そのため、我々は電子状態計算で得た分子間電荷移動の情報を古典分子動力学法と組み合わせることで上記に記載した問題点を克服したので報告する。

### 【理論】

当研究室では以前、分子内のみ電荷移動の効果を取り入れたモデル、CF-DID 分極率関数を開発した [3]。分子内分極率及び分子内電荷移動によって生じる分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  の誘起双極子モーメント  $\mu_{i_k}^{\text{ind}}$ 、誘起電荷  $q_{i_k}^{\text{ind}}$  は次のように与えられる。

$$\mu_{i_k}^{\text{ind}} = \alpha_{i_k} \mathbf{E}_{i_k}, \quad q_{i_k}^{\text{ind}} = \sum_l \alpha_{i_k i_l}^{\text{CF}} V_{i_l} \quad (1)$$

ここで、 $\mathbf{E}_{i_k}$  及び  $V_{i_k}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  に働く電場及びポテンシャルである。また、 $\alpha_{i_k}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  の分極率であり、 $\alpha_{i_k i_l}^{\text{CF}}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  と相互作用サイト  $l$  の間で分子内電荷移動を許容する分極率である。

今回我々は上記の式に加え、以下の式から分子間電荷移動によって生じる分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  の電荷  $q_{i_k}^{\text{CT}}$  を与える。

$$q_{i_k}^{\text{CT}} = \sum_j \sum_l \alpha_{i_k j l}^{\text{CT}} V_{j_l} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha_{i_k i_l}^{\text{CT}}$  は分子  $i$  中の相互作用サイト  $k$  と分子  $j$  中の相互作用サイト  $l$  の間で分子間電荷移動を許容する電荷移動分極率である。

### 【計算手法, 結果】

我々は式 (1), (2) を基に分子内及び分子間に電荷移動の効果を加えた分極率関数モデル, CFCT-DID モデルを用いて液体水における種々の振動分光スペクトル計算を古典分子動力学法により行った. CFCT-DID モデルに用いたパラメータは, 1 体及び 2 体間の水の CCSD/aug-cc-pVTZ レベルの電子状態計算による双極子モーメント及び分極率の結果を基に決定した. その後, TIP4P/2005 ポテンシャルモデルによる古典分子動力学計算により, 各時刻でのトラジェクトリーを算出し, その情報を基に CFCT-DID 分極率関数モデルを用いて得られた双極子モーメント及び分極率を用いて振動分光スペクトル計算を行った.

図 1 は各種 1 次元振動分光スペクトルの (i) 計算及び (ii) 実験結果である [4, 5]. 我々は (赤線) 4 点サイト型の CFCT-DID モデル, (緑線) 4 点サイト型の CF-DID モデル, (青線) 3 点サイト型の CF-DID モデルの 3 通りの分極率関数モデルによる振動分光スペクトル計算を行った. その結果, 分子内及び分子間に電荷移動の効果を加えた 4 点サイト型の CFCT-DID モデルが最も実験結果とよく合っていることが分かり, 分子間電荷移動の効果は振動分光スペクトル計算において無視できないということが分かる. 当日は, 分極率関数モデルの詳細や 2 次元振動分光計算の結果についても述べる.

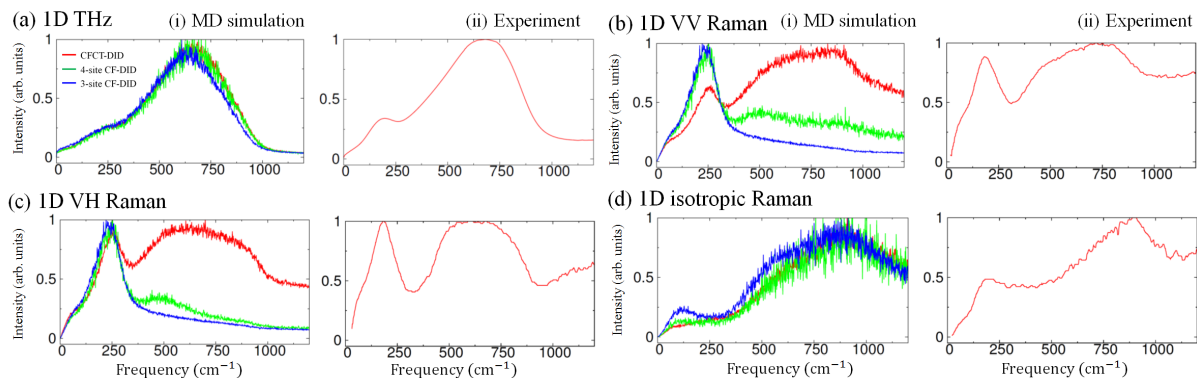


図 1: 各種 1 次元振動スペクトルの (i) 計算結果と (ii) 実験結果

### 【参考文献】

- [1] H. Torii, *J. Phys. Chem. B* **115**, 6636 (2011).
- [2] G. R. Medders, F. Paesani, *J. Chem. Theory Comput* **11**, 1145 (2015).
- [3] T. Hasegawa and Y. Tanimura, *J. Phys. Chem. B* **115**, 5545 (2011).
- [4] J. E. Bertie and Z. D. Lan, *Appl. Spectrosc.* **50**, 1047 (1996).
- [5] M. H. Brooker, G. Hancock, B. C. Rice, J. Shapter, *J. Raman Spectrosc.* **20**, 683 (1989).

## Chichibabin類縁骨格を持つ一重項ジラジカル性化合物の 二光子吸収特性

(産総研・無機機能<sup>1</sup>, 関西学院大院・理工<sup>2</sup>, 広島大院・理<sup>3</sup>, 阪大院・基礎工<sup>4</sup>)

○水谷瞭太<sup>1,2</sup>, 鎌田賢司<sup>1,2</sup>, 竹下将人<sup>3</sup>, 岸 亮平<sup>4</sup>, 中野雅由<sup>4</sup>, 山本陽介<sup>3</sup>

### Two-photon absorption properties of singlet diradicaloid compounds with Chichibabin backbone

(IFMRI, AIST<sup>1</sup>, Graduate School of Science and Technology, Kwansai Gakuin Univ.<sup>2</sup>, Graduate School of Science, Hiroshima Univ.<sup>3</sup>, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.<sup>4</sup>)

○Ryota Mizutani<sup>1,2</sup>, Kenji Kamada<sup>1,2</sup>, Masato Takeshita<sup>3</sup>, Ryohei Kishi<sup>4</sup>,  
Nakano Masayoshi<sup>4</sup>, Yamamoto Yosuke<sup>3</sup>

【序論】二光子吸収は3D光微細造形、3D蛍光イメージング、光制限など幅広い分野への応用が期待されており、そのため強い二光子吸収を示す分子構造についての研究が盛んに行われてきている。強い二光子吸収を示す分子設計指針としては様々なものが提案されているが、その中のひとつに一重項ジラジカル性化合物がある。一重項ジラジカル性化合物とは閉殻系と一重項完全ジラジカル系の中間の電子状態を持つ中間開殻系分子種のことで、3次の非線形光学特性が増強されることが理論的研究により指摘され[1]、共鳴三次非線形光学特性のひとつである二光子吸収が増大することが実験的に明らかになってきている[2]。

これまで一重項ジラジカル性化合物の二光子吸収特性の研究は、共鳴安定化によるフェナニル系炭化水素化合物により進められてきたが[2]、速度論的に安定化されたChichibabin類縁骨格を持つ化合物についても研究が進められてきた(図1)。この化合物は酸化還元反応により中間ジラジカル性を示すジラジカル体と閉殻体との間で分子骨格を変えずに電子状態をスイッチングでき、さらにジラジカル体のみが強い二光子吸収を示すことが見出された。しかし、この分子はChichibabin類縁骨格以外に二光子吸収への寄与が考えられる芳香族置換基(アクリジン基)を含んでいた。そこで今回はそれらを取り払って構造を簡略化した化合物を合成し、Chichibabin類縁骨格が示す二光子吸収特性について調べた(図2)。

【実験】波長可換フェムト秒レーザーを光源とするオープンアパーチャーZスキャン法により

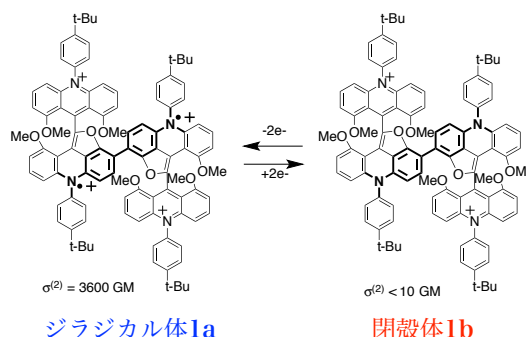


図1 ビス(アクリジン)二量体の二光子吸収特性のスイッチ。太線がChichibabin類縁骨格を示す。

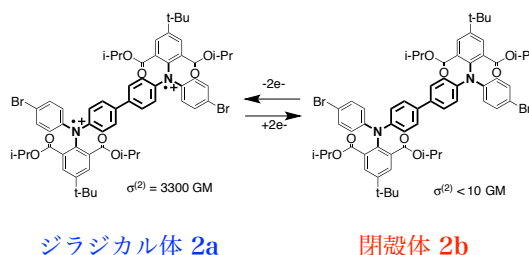


図2 新規合成された、簡略化した構造を持つChichibabin類縁型化合物。

二光子吸収スペクトルの測定を行った。測定波長はジラジカル体 900~1100 nm、閉殻体 600~1100 nmで行い、溶媒はジクロロメタン、濃度は1~11 mMを用いた。また、今回用いたジラジカル体については副生物であるモノラジカル体が5%程度含まれていたため、その影響についても調べた。

【結果・考察】得られたZスキャントレースの一例（入射波長1000 nm）を図3に示す。

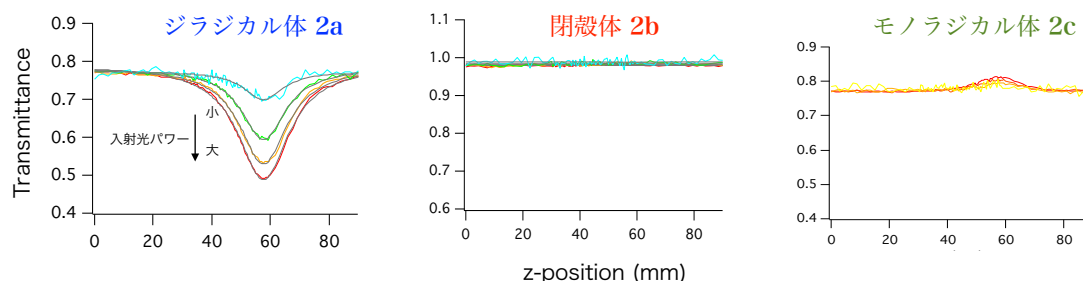


図3 Z-scanトレース(入射波長1000 nm)。

中間ジラジカル性を示すジラジカル体(2a)は二光子吸収による焦点 ( $z = 55$  mm) 付近での透過率の低下が見られ、その低下は入射光パワーが強くなるにつれ大きくなるが、閉殻体(2b)は全く透過率の低下が見られなかった。また、モノラジカル体(2c)のみについても測定した結果、一光子吸収の吸収飽和をわずかに示したものの、二光子吸収は観測されず、ジラジカル体に不純物として含まれるモノラジカル体の影響は無視できることが明らかになった。

この測定を波長を変えて繰り返し行い、得られた二光子吸収スペクトルを図4に示す。ジラジカル体は900 nmから1060 nmにわたる幅広い二光子吸収帯を示し、985 nmにおいて二光子吸収断面積は最大値 3300 GMを取ることが分かった。この最大波長は一光子吸収ピーク波長720 nmの2倍よりも短波長にあり、一光子許容である最低励起状態よりも高エネルギーの励起状態への遷移によるものと考えられる。一方、閉殻体では同じ波長域で二光子吸収は観測されなかった。このように簡略化した構造を持つ化合物(2a,2b)においてもジラジカル体のみが強い二光子吸収を示す。余剰なアクリジン基を含むジラジカル体(1a)は、二光子吸収断面積の最大値として 3600 GMが得られており[3]、アクリジン基を取り払ったとしてもその差は 300 GMに留まる。このことより、Chichibabin類縁骨格が二光子吸収特性を支配していることが示唆され、一重項ジラジカル性は二光子吸収を増強させる一般的な手段として有用であると考えられる。発表においては、ジラジカル体の強い二光子吸収について遷移双極子モーメントの観点からも議論する予定である。

#### 【参考文献】

- [1] M. Nakano et al., *J. Phys. Chem. A* **2006**, *119*, 4238-4243; *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 033001; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 114316.
- [2] K. Kamada et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3544-3546.
- [3] K. Kamada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 232-241.

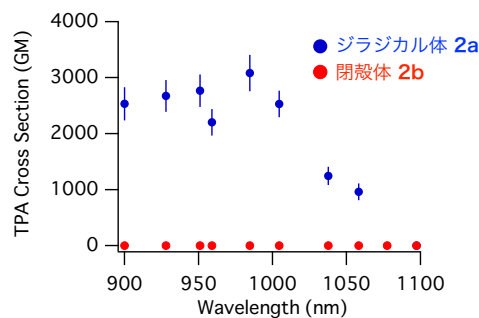


図4 ジラジカル体(2a)と閉殻体(2b)の二光子吸収スペクトル。



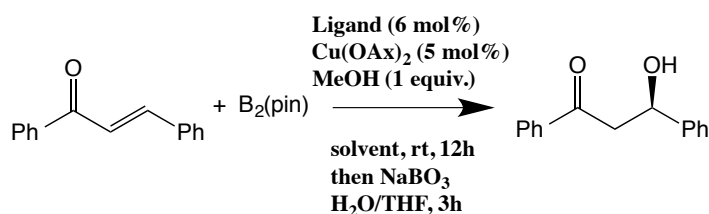
## 2P025

炭素-ホウ素結合生成における一価及び二価の銅触媒の反応機構の比較  
(京大 FIFC\*, 東大理\*\*) ○伊勢川 美穂\*, WMC Sameera\*, Akhilesh Sharma\*,  
北之園 拓\*\*, 小林 修\*\*, 諸熊 奎治\*

Mechanistic difference of Cu(I) and Cu(II) catalysis in C-B bond formation  
(Kyoto Univ. FIFC\*, Tokyo Univ.\*\*\*) ○Miho Isegawa\*, WMC Sameera\*, Akhilesh Sharma\*,  
Taku Kitanosono\*\*, Shu Kobayashi\*\*, Keiji Morokuma\*

### 【序】

有機ホウ素化合物は医薬品、農薬や液晶などの原材料となる物質であり、鈴木カップリングに代表される関連技術はその分野において多大な寄与をしてきた。有機ホウ素化合物の合成において一価銅触媒は量子化学計算による詳細な反応機構について調べられてきたが、二価銅触媒においてはなされていない。最近、Zhu らにより、図 1 に示す反応に



**Figure 1.** Enantioselective reaction for the formation of alcohol.

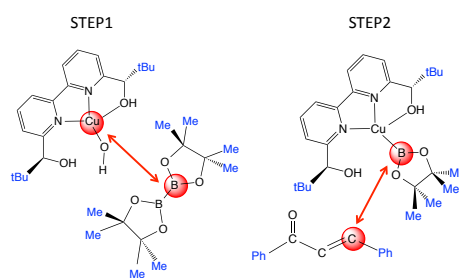
において二価の銅触媒による非常に高い鏡像体過剰率 (ee=94%) が溶媒としてジエチルエーテルを用いることで示された。一方、同一の配位子及び THF を用いた一価の銅触媒においては選択性が示されていない。ここで、両者で用いられた溶媒は直接主反応に寄与することはないと想定され、その要因は銅の原子価状態によると考えられる。

### 【研究の目的】

本研究の目的は、密度汎関数を用いた理論化学計算により、一価及び二価の銅触媒における反応機構の相違を明らかにすることである。また、二価の銅触媒の高い鏡像体過剰率について、遷移状態の自由エネルギーレベルに基づき説明する。

### 【計算の詳細】

理論化学計算により反応機構の詳細を調べるには、遷移状態を含めた核配位に対する定常点を求めることは必須であり、さらにエナンチオ選択性を説明するためには、R, S 体の生成に寄与するそれぞれの遷移状態の自由エネルギーレベルの比較を要する。遷移状態の決定は最小エネルギー構造の決定にくらべ容易でないが、まず two-layer



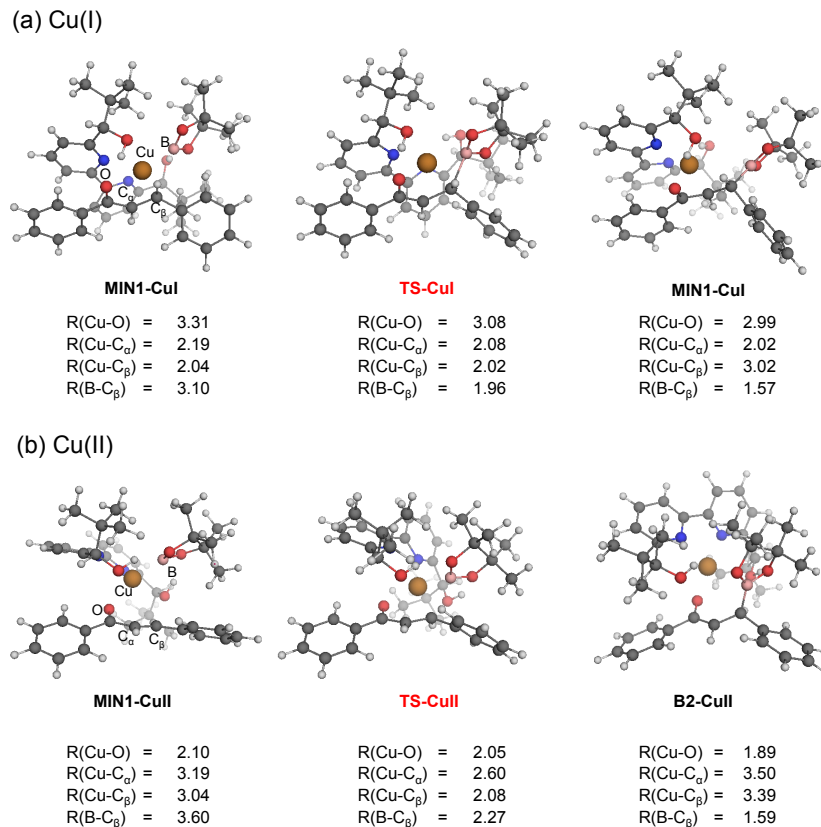
**Figure 2.** Functional groups given by blue are treated by ONIOM low level (PM6) and the rest of parts are treated by high-levels (M06-L). The attractive artificial force was applied into atoms circled by red.

ONIOM 法と MC-AFIR (artificial force induced reaction) 法を応用し近似的な遷移状態構造を予測し (図 2)、最終的に局所的エネルギー最小構造を含めた、すべての構造最適化で用いる M06-L/6-31G(d) レベルに上げた。ここで、溶媒効果は implicit solvation model である SMD により考慮されている。さらに反応経路を確定するために、遷移状態からの IRC (固有反応座標) path を求めた。

### 【結果と考察】

図 1 に示した、反応は三つの過程に分割できる。第一の反応は、銅と Bpin におけるホウ素の結合生成、ホウ素-ホウ素結合開裂など複数の組み替えが共存するメタセシス反応である。第二の反応はエナンチオ選択性に関する過程であり、本研究で最も注目する過程である。最終の反応過程は、ホウ素-炭素結合の開裂を伴うヒドロキシル化であり、この過程において炭素原子上の立体化学は保持される。

図 3 は計算により求められたエナンチオ選択的反応過程における数十の遷移状態の内、最も自由エネルギーの低い遷移状態の構造及び IRC により求められた局所的な最小エネルギー構造を一価、二価の銅触媒についてそれぞれ示す。両者の注目すべき違いは、銅原子の基質に対する配位位置である。一価銅は炭素原子に配位するのに対し、二価銅は酸素原子に配位していることがわかる。これら反応機構の違いと選択性の相関を明らかにするには更なる精査が必要である。



**Figure 3.** Optimized transition states and two local minima obtained by IRC. Unit of selected bond length is given in angstrom.

## 分子動力学シミュレーションによる

## スペクトル制御シングルビーム 2次元ラマン分光に関する理論研究

(京大院・理\*)

○趙 珠延\*, 伊藤 広伸\*, 谷村吉隆\*

## Full molecular dynamics simulations for single-beam spectrally controlled two-dimensional Raman spectroscopy

(Graduate School of Science, Kyoto Univ.\*) ○JO JuYeon\*, Ito Hironobu\*, Tanimura Yoshitaka\*

2次元ラマン分光は系に3回レーザーパルスを与えその応答を測定することで、線形分光法である1次元ラマン分光法では観測が難しい系の非調和性や非線形性、振動モード間のカップリング現象などを観測する分光法である。1990年代末に提案された以来、実験及び理論で様々な研究が行われ、今では単純に現象の有無を確認するだけではなく根本的にどういう分子の動きがどういうシグナルを生成するかという分子レベルでの理解まで深まっている[1]。しかし、時間領域をベースとする通常の2次元ラマン分光の実験にはレーザー励起に起因するカスケード問題が内在している。これは2次元ラマン分光の観測量である5次の応答を測る際に必然的にそれより低次の項である3次の応答も同時に発生し、シグナルを隠してしまう問題で、多くの改良が試みられたが[2,3]、完全な解決には至っていない。

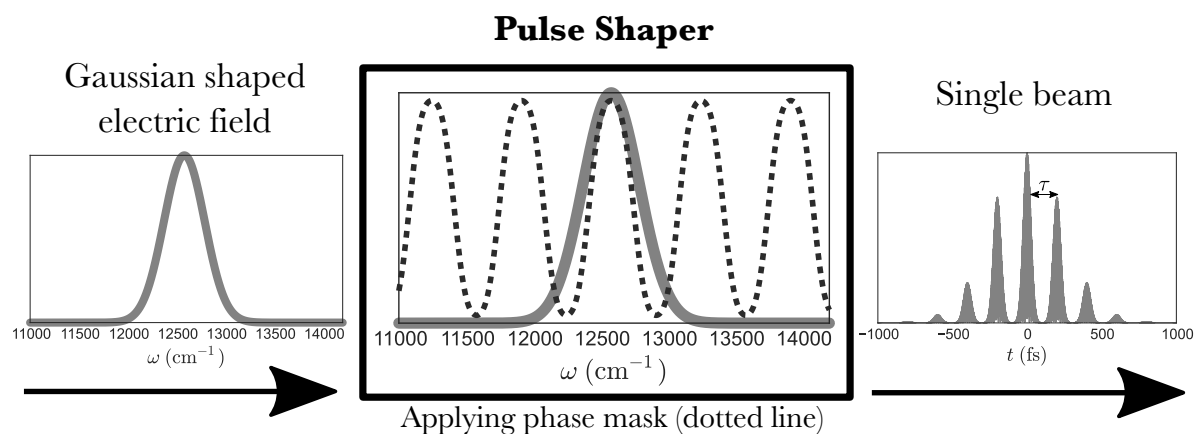


図 1: パルスシェイパーで生成されるシングルビームの例

近年、振動数領域をベースとしてカスケードシグナルを抑えたスペクトル制御シングルビーム 2次元ラマン分光の実験が報告された[4]。この分光法はカスケード問題を解決した上、従来3回照射したレーザーパルスの代わりにパルスシェイパーで生成されたシングルビームを使うことで実験装置が簡素化されシグナルを容易に得るという長点を持つ。しかし、振動数領域をベースにスペクトル制御を行っているため、時間領域で行わ

れた分光法とは異なる性質を持ち、結果として得られるシグナルも従来のものとは違うプロファイルになっている。

本研究では従来の5次の応答関数を用いた2次元ラマン分光のアプローチからシングルビーム2次元ラマン分光法への理論を確立し、分子動力学シミュレーションを用いてスペクトル計算を行う。ここで特に重要なのは、従来2次元ラマン分光の実験では観測量として時間領域での応答関数(式1)が測定されたが、シングルビーム2次元ラマン分光の実験では振動数領域での観測が行われるため時間順序がなくなり、対称化された応答関数(式2)が測定される[5]。

$$R^{(5)}(t_1, t_2) = \langle \{ \Pi(t_1, t_2), \{ \Pi(t_1), \Pi(0) \}_{PB} \}_{PB} \rangle \quad (1)$$

$$S^{(5)}[\omega_1, \omega_2] \equiv \frac{1}{2!} \left\{ R^{(5)}[\omega_1, \omega_1 + \omega_2] + R^{(5)}[\omega_2, \omega_1 + \omega_2] \right\} \quad (2)$$

ここで、 $R$ は応答関数、 $S$ は対称化された応答関数、 $\Pi(t)$ は時刻 $t$ での系全体の分極率で、 $\{ \}_{PB}$ はポアソン括弧である。対象系は四塩化炭素液体で、図2に3分子系の結果を表す。発表では実験結果との比較が可能であるよう適切な電場を与えた四塩化炭素液体のシングルビーム2次元ラマン分光スペクトルを計算し、1次元ラマン分光スペクトル及び上記の2つの応答関数からの情報を集め、より深い考察を行う予定である。

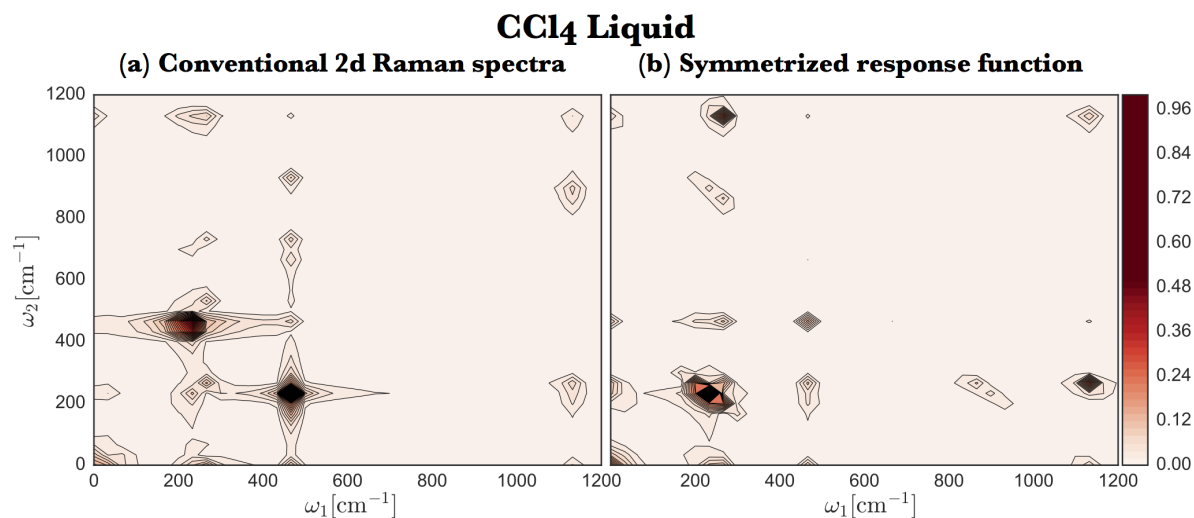


図2: 四塩化炭素液体に対する2次元ラマン分光の結果  
 (a) 振動数領域へフーリエ変換した従来の応答関数,  $R^{(5)}[\omega_1, \omega_2]$   
 (b) 対象化された応答関数,  $S^{(5)}[\omega_1, \omega_2]$

[ 参考文献 ]

- [1] H. Ito and Y. Tanimura, J. Chem.Phys. **144**, 074201 (2016).
- [2] V. Astinov, K. J. Kybarych. C.J. Milne and R. J. D. Miller, Chem. Phys. Lett. **327**, 334 (2000)
- [3] L. J. Kaufmann, D. A. Blank and G. R. Fleming, J. Chem.Phys. **114**, 2312 (2001).
- [4] H. Frostig, T. Bayer, N. Dudovich, Y. C.Eldar and Y. Silberberg, Nat Photonics **9**, 339 (2015).
- [5] J. Jo, H. Ito and Y. Tanimura, Chem. Phys. doi:10.1016/j.chemphys.2016.07.002

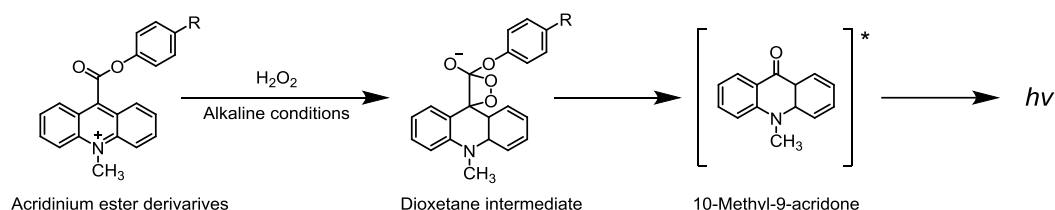
## アクリジニウムエステルの化学発光メカニズムの理論的解析

(上智大院・理工\*,九大院・薬\*\*)○中村 瑞穂\*,中園 学\*\*,南部 伸孝\*

## Theoretical Analysis for Chemiluminescence Mechanism of Acridinium Ester

(Graduate School of Engineering Sciences, Sophia Univ.\*, Graduate School of Pharmacy, Kyushu Univ.\*\*)  
○Mizuho Nakamura\*, Manabu Nakazono\*\*, Shinkoh Nanbu\*

【序】化学発光分析は様々な化合物の定性的かつ定量的な測定に利用されてきたため、化学発光物質は有用な発光試薬として開発されてきた。その1つであるアクリジニウムエステルは反応中間体としてジオキセタン構造を経由し発光するジオキセタン系の化学発光物質であり、重要な発光試薬の一つとして知られている。まずアクリジニウムエステルと過酸化水素が反応することで、ジオキセタン構造を有する反応中間体を得る。この反応中間体が解離し、10-メチル-9-アクリドン形成する。解離過程において基底状態( $S_0$ )から別の状態へ遷移し、これが  $S_0$  状態に脱励起する過程で発光すると考えられている(式1)。



式1 アクリジニウムエステルの化学発光機構

従来、アクリジニウムエステルは塩基性条件下で強い発光強度を有し、酵素免疫測定法において頻繁に用いられている。しかし本研究の対象であるアクリジニウムエステルは中性条件下でも強い発光強度を有する特徴がある。またこの化合物は置換基の違いによって発光強度が大きく変化するという特徴がある。図1は pH 7 と pH 8 での置換基による発光強度の違いを示したグラフで、縦軸が発光強度、横軸が化合物の種類を表している。

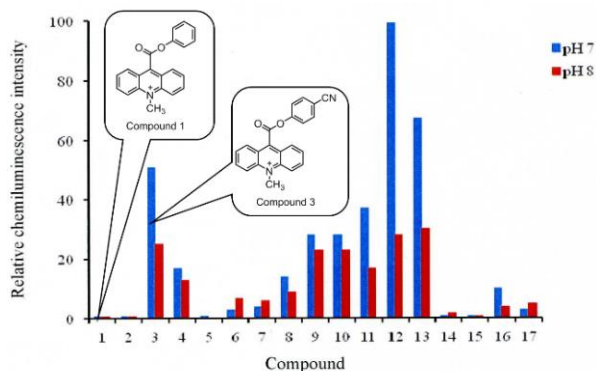


図1 置換基による発光強度の違い

Compound 1 のようにエステル構造の先にフェニル基を有する化合物では弱い発光強度を示す。一方で Compound 3 のように電子求引性基であるシアノフェニル基を有する化合物では強い発光強度を示すことが実験から示唆されている。一方で実験では置換基により発光強度に差が生じる明確な理由は明かされていない。そこで本研究では理論計算を用いて発光強度の弱い化合物(図1:Compound 1)と強い化合物(図1:Compound 3)の化学発光メカニズムを比較することで、置換基による発光強度の違いを解明することを目的とする。

【理論計算】アクリジニウムエステルは化学発光の過程で遷移が起こることが知られているため、反応の各段階での励起エネルギーを量子計算により求めた。その結果ジオキセタン中間体の解離過程において  $T_1 \leftarrow S_0$  の乗り移りが起こることが予想されたため、以下の手順で計算を行うことで化学発光機構を確定した。まず  $S_0$  状態においてジオキセタン中間体の構造最適化を行い、最安定構造から遷移状態(TS)探索を行った。その後 TS での構造を初期座標として  $S_0$  状態上で固有反応座標(Intrinsic Reaction Coordinate)を決定した。 $S_0$  状態での IRC 経路に沿って  $T_1$  状態でのポテンシャルエネルギーを一点計算によって求めることで、 $S_0$  と  $T_1$  状態ポテンシャルエネルギーが最も近接し、 $T_1 \leftarrow S_0$  の乗り移りが起こる分子構造が得られる。次にこれにより得られた分子構造を初期構造に  $T_1$  状態で IRC 計算を行うことで、 $T_1 \leftarrow S_0$  へ電子遷移した後に 10-メチル-9-アクリドンを得るまでの反応経路を求めた。量子計算には、基底関数に cc-pVDZ 関数を用い、密度汎関数法(B3LYP)により計算を行った。また実験はジメチルスルフォキシド(DMSO)溶液内で行われていたため、溶液条件下での計算は分極連続体(PCM)モデルを使用した SCRF 法を用いた。

【結果と考察】Compound 1 についての計算結果を図 2 に示す。 $S_0$  状態における反応始点(reactants)でのポテンシャルエネルギーを基準として、青色の線が  $S_0$  状態の、橙色の線が  $T_1$  状態の相対的なポテンシャルエネルギーを表す。アクリジニウムエステルへの過酸化水素の付加反応の後、脱プロトン反応を伴いジオキセタン中間体を生成し一度安定構造(min1)を取る。そこから TS 探索を行い、見つけた TS の構造を初期座標として  $S_0$  状態での IRC 計算を行った。これにより得られた反応経路(IRC1)から、ジオキセタン中間体の解離過程において  $T_1 \leftarrow S_0$  の乗り移りが起こる分子構造を推定した。 $T_1 \leftarrow S_0$  へ電子遷移した後に  $T_1$  状態での IRC 計算より得られた反応経路(IRC2)から、 $T_1$  状態でジオキセタン中間体が三体解離し、10-メチル-9-アクリドンと  $\text{CO}_2$  とフェノールアニオンを生成することが理論計算から分かり、実験からの予想と一致した。また Compound 3 についても同様の計算を行った結果、Compound 1 とは異なる反応経路により化学発光をする事が分かった。

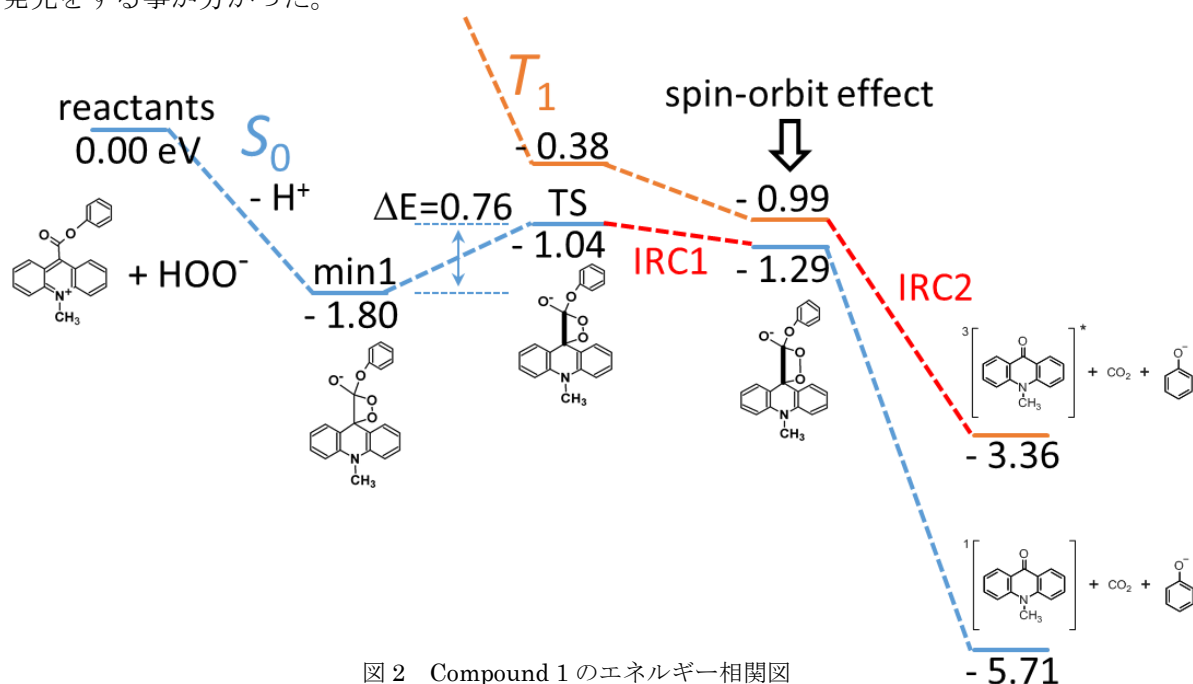


図 2 Compound 1 のエネルギー相関図

【参考文献】 1. 中園 学, 九大院薬, private communication.

2P028

## カチオン性スピロピランを含むフォトクロミックイオン液体の開発

(市立山口東理大・工) ○岡田拓恭、舟浴佑典、井口眞

### Development of photochromic ionic liquids containing cationic spiroopyrans

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi) ○Hirochika Okada, Yusuke Funasako, Makoto Inokuchi

**【序】** イオン液体とは、融点が 100 °C 以下の塩のことを指し、カチオン分子とアニオン分子の組み合わせからなる化合物である。これらは、不揮発性、難燃性、高いイオン伝導性、広い温度範囲で液体などの特徴を有している。本研究では、光に応答して様々な物性変化を示すイオン液体の開発を目的として、カチオン性スピロピランを含むイオン液体を設計した。すなわち、インドリンの *N* 位に鎖長の異なるアルキル基を有するカチオン性スピロピランに対して、イオン液体によく用いられる Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> アニオンを組み合わせた三つの塩 (Fig. 1, [C<sub>*n*</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N, *n* = 8, 4, 1) を合成し、熱物性とフォトクロミック挙動を明らかにした。このような塩では光照射により 1 組のカチオンとアニオンからなる 1 価のイオン液体 (SP form) と、カチオン内にさらにイオン対を含む 2 価のイオン液体 (MC form) との間で異性化が起きるため、イオン間の静電相互作用が変化し、融点や粘度、極性、相溶性、伝導性の光スイッチングが期待できる。本研究では、この 3 つの塩について熱物性と単体および溶液中でのフォトクロミック挙動について検討した。

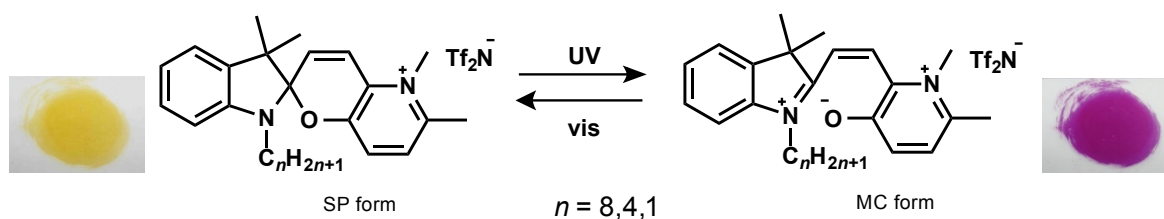


Fig. 1. [C<sub>*n*</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N の構造とフォトクロミズムの様子

**【実験】** 2,3,3-Trimethylindolenine にハロゲン化アルキルを用いてアルキル化し、塩基で処理をした後、3-hydroxy-6-methyl-2-hydroxymethylpyridine とカップリング反応させることにより、スピロピラン骨格を形成した。次に、ヨードメタンと反応させヨウ化物塩とした後、LiTf<sub>2</sub>N とアニオン交換をし、目的物を得た。得られた塩の DSC 測定と単体および溶液中での UV-Vis 測定を行った。

## 【結果・考察】

### 1. 熱物性

[C<sub>n</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N について DSC 測定を行った。DSC 曲線を Fig. 2 に示す。オクチル体の [C<sub>8</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N は室温で黄色の高粘性液体であり、冷却時には結晶化は見られず、-8.4 °C でガラス転移を示した。一方で、[C<sub>4</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N、[C<sub>1</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N は室温で黄色および淡黄色の結晶であり、それぞれ [C<sub>4</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N は、132.1 °C ( $\Delta S = 87.0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) で融解し、[C<sub>1</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N は、100.8 °C ( $\Delta S = 96.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) で融解した。これらの塩は融解後も結晶化せず、5.9 °C、18.7 °C でガラス転移のみを示した。以上より、[C<sub>8</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N はイオン液体として存在し、[C<sub>4</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N と [C<sub>1</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N は高融点結晶であることがわかった。

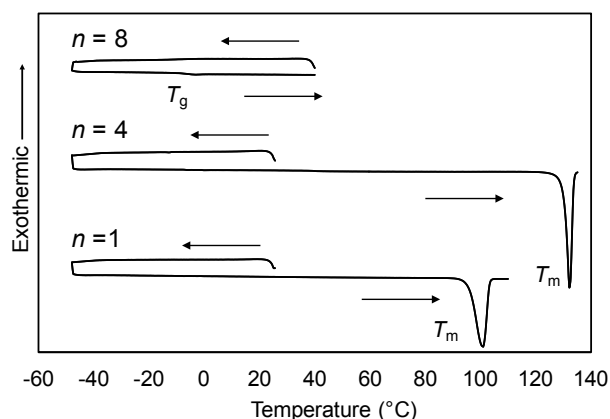


Fig. 2. [C<sub>n</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N の DSC 曲線

### 2. フォトクロミズム

室温で液体として得られた [C<sub>8</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N について、紫外・可視光吸収スペクトルから単体でのフォトクロミズムを評価した。イオン液体を石英板に挟み、紫外光を照射したときの吸収スペクトルの変化を Fig. 3 に示す。黄色の [C<sub>8</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N 単体に紫外光 (365 nm) を照射すると、3 分程度で紫色へと変化を示した。また、変色後の液体に可視光 (400–700 nm) を照射すると 1 分程度で元の黄色へと変化した。吸収スペクトルでは、563 nm と 592 nm のピーク強度が紫外光照射によって増加していることがわかる (Fig. 3, 実線)。これは、SP 型から MC 型へと構造異性化していることに対応している。可視光を 1 分程度照射すると、ピーク形状は SP 型のものへと戻った (Fig. 3, 点線)。これは、MC 型から元の SP 型に可逆的に構造が異性化したことに対応する。以上のことから、単体でフォトクロミズムを示すイオン液体を実現した。

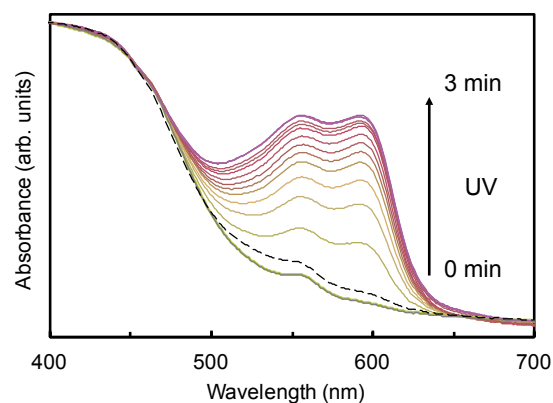


Fig. 3. [C<sub>8</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N の UV-vis スペクトル

高融点結晶として得られた [C<sub>4</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N、[C<sub>1</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N は、結晶に紫外光・可視光を照射しても色変化は見られず、溶液中でのみ紫外光により紫色、可視光により黄色へと変化した。これは結晶状態での異性化の際に [C<sub>4</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N、[C<sub>1</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N の分子運動が制限されるためである。イオン液体化 ([C<sub>8</sub>-PSP]Tf<sub>2</sub>N) した場合は液体中では分子が動けるため、単体で異性化を示した。



2P029

フルオレンとジアリールエテンを有するポリマーの  
蛍光 ON/OFF スwitching

(阪市大院工) ○中濱龍源、北川大地、小島誠也

Fluorescence on/off switching in polymers  
bearing fluorene and diarylethene

(Osaka City Univ.) ○Tatsumoto Nakahama, Daichi Kitagawa, Seiya Kobatake

【序】ジアリールエテンは光照射により可逆的に色が変わるフォトクロミック化合物の一種である。近年、ジアリールエテンを利用した蛍光 ON/OFF スwitching に注目が集められている。蛍光 ON/OFF スwitching 特性を有する分子は蛍光パターンニングやバイオイメージング、単分子メモリへの応用が期待されている。これらへの応用のためには、高い蛍光量子収率、蛍光の高速スwitching、および蛍光 ON/OFF の高コントラスト化などが求められるが、それらの特性は未だ十分ではない[1-3]。

そこで、本研究では図 1 に示すようにジアリールエテンおよび蛍光分子であるフルオレンを用いて、エステル結合でそれらを接続した **DE-FL**、およびそれらを側鎖に有するランダム共重合体 (**poly(DE-co-FL1)**) をそれぞれ合成し、蛍光 ON/OFF スwitching 特性に及ぼすポリマー構造の影響について検討した。さらに、ジアリールエテンおよびフルオレンを側鎖に有する交互共重合体 (**poly(DE-alt-FL2)**) を合成し、蛍光の ON/OFF スwitching 特性に及ぼすシークエンスの影響について検討した。

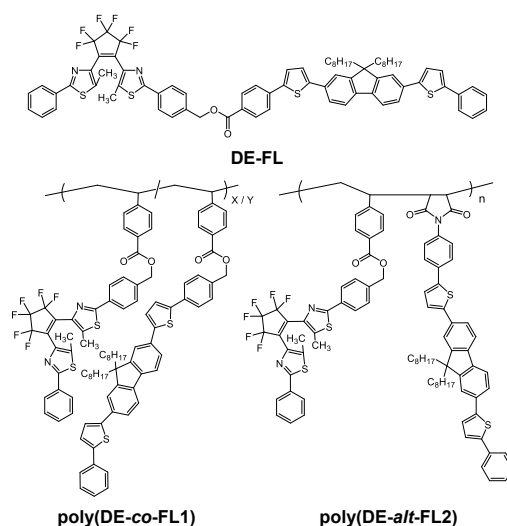


Figure 1. The molecular structures of fluorescence switchable DE/FL dyad and polymers synthesized in this work.

【結果と考察】図 2 には、*n*-ヘキサン中における **DE-FL** および THF 中における **poly(DE-co-FL1)** と **poly(DE-alt-FL2)** の紫外光および可視光照射による吸収および蛍光スペクトル変化を示す。吸収極大波長は 398、390 および 391 nm にそれぞれ観察され、これらはフルオレンの吸収バンドに帰属される。313 nm の紫外光照射に伴って、ジアリールエテンの閉環体由来する 534 nm 付近の吸収バンドが増加した。さらに、可視光照射によって元のスペクトルに戻り、可逆的なフォトクロミック反応を示した。313 nm の紫外光照射に伴うジアリールエテンの光閉環反応率はすべて 87-88% と求めた。

**DE-FL**、**poly(DE-co-FL1)**および**poly(DE-alt-FL2)**は、436、434 および 436 nm にそれぞれ蛍光極大波長を有する蛍光スペクトルを示した。これらは、すべて 313 nm の紫外光照射に伴い蛍光強度が減少した。さらに可視光照射によって元の蛍光強度に戻った。これはフルオレンからジアリアルエテン閉環体へのエネルギー移動の有無に起因する。以上のことから、紫外光および可視光照射に伴う蛍光 ON/OFF スwitchングが観測された。

図 3 には、ジアリアルエテンの光閉環反応率に対する蛍光強度の変化を示す。光閉環反応率の増加に伴い、**DE-FL** の蛍光強度は直線的に減少し、低い蛍光の ON/OFF のコントラストを示した。一方、**poly(DE-co-FL1)** の蛍光強度は非線形的に減少し、高い ON/OFF のコントラストを示した。したがって、ジアリアルエテンとフルオレンのポリマー側鎖への導入が蛍光 ON/OFF スwitchング特性を向上させることを明らかにした。

さらに、**poly(DE-alt-FL2)** の蛍光強度はジアリアルエテンの光閉環反応率の増加に伴い非線形的に **poly(DE-co-FL1)** よりも大きく減少し、より高効率な蛍光 ON/OFF スwitchング特性を示した。この結果は、モノマーシーケンスが蛍光 ON/OFF スwitchング特性に大きな影響を与えることを明らかにした。

- [1] Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda, K.; Kobatake, S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174-12277.  
 [2] Li, C.; Yan, H.; Zhao, L.-X.; Zhang, G.-F.; Hu, Z.; Huang, Z.-L.; Zhu, M.-Q. *Nature Commun.* **2014**, 5, 5709 (1-11).  
 [3] Fölling, J.; Polyakova, S.; Belov, V.; van Blaaderen, A.; Bossi, M. L.; Hell, S. W. *Small* **2006**, 4, 134-142.

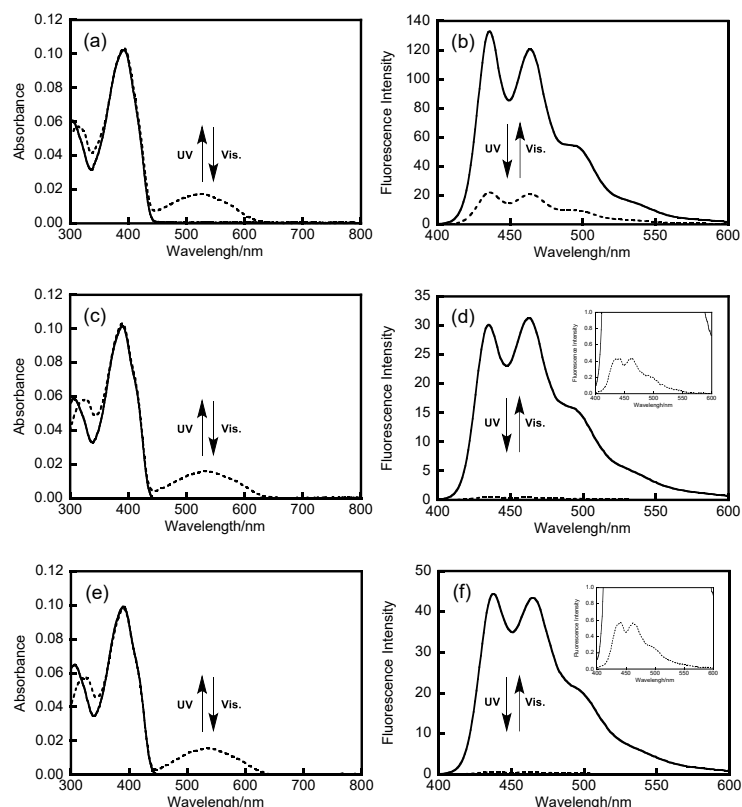


Figure 2. Absorption and fluorescence spectra of **DE-FL** in *n*-hexane (a, b), **poly(DE-co-FL1)** in THF (c, d), and **poly(DE-alt-FL2)** in THF (e, f) : open-ring isomer (solid line) and the photostationary solution upon irradiation with 313 nm light (dotted line).

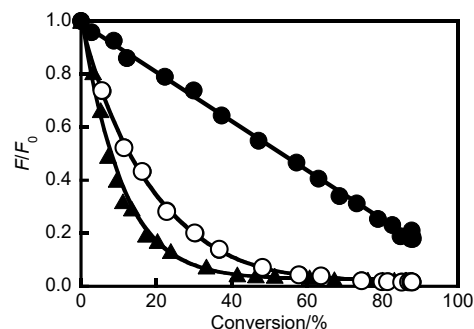


Figure 3. Normalized fluorescence intensity excited at 390 nm as a function of the photocyclization conversion of **DE-FL** in *n*-hexane (●), **poly(DE-co-FL1)** in THF (○), and **poly(DE-alt-FL2)** in THF (▲).

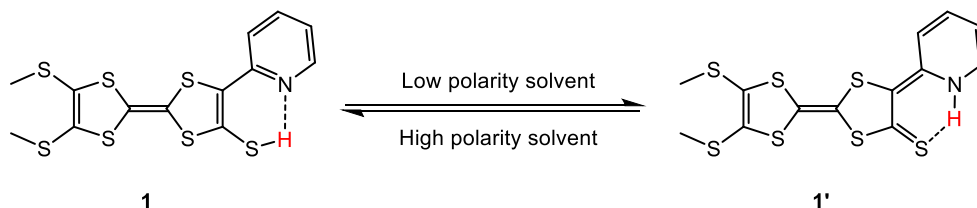
ピリジン環とチオール部位を有する TTF 誘導体における  
分子内水素移動に伴う互変異性化

( 阪府大院・理 ) ○奥野凌太, 藤原秀紀

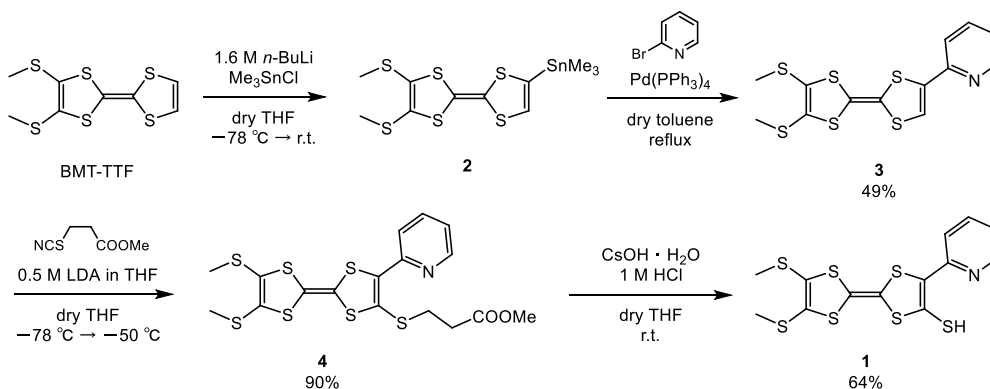
Reversible tautomerism through the hydrogen transfer in the TTF  
derivatives with a pyridine ring and a thiole group

(Osaka Prefecture Univ. , Graduate School of Science) ○Ryota Okuno, Hideki Fujiwara

【序】我々は新しい外場応答型分子性導体の開拓の中で、ピリジン環を有する TTF 誘導体の各種チオレート錯体を開発し、その構造と物性を明らかにしてきた。その中で、その配位子であるチオール体 **1** が、溶媒によってその構造と物性が互変異性することを見出した。本発表では、UV-Vis 吸収スペクトルと X 線構造解析、NMR スペクトル、DFT 計算の結果から、ピリジン環とチオールの間の分子内水素移動によって、各種物性が変化していることを明らかにしたので報告する。



【結果と考察】分子 **1** の合成を下の Scheme にしたがって行った。まず、分子 **3** は BMT-TTF のトリメチルスズ誘導体 **2** を 2-ブロモピリジンと Stille カップリングさせることにより収率 49% で得られた。次に、分子 **4** は分子 **3** を  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  下で LDA と反応させてから 3-チオシアネートプロピオン酸メチルを加えることにより収率 90% で得られた。そして、分子 **1** は分子 **4** を THF に溶解させ、水酸化セシウムを加えてから HCl で処理することにより収率 64% で得られた。



分子 **1** を各種溶媒に溶解させた溶液の UV-Vis 吸収スペクトルの測定結果 (図 1) から、用いる溶媒の極性によって吸収スペクトルに大きな変化がみられることが明らかになった。DMSO のような極性の高い溶媒では 420 nm 付近に吸収極大が観測されていたが、 $C_6H_6$  のような極性の低い溶媒では 420 nm の吸収が消失し、代わりに 550 nm 付近に新たな吸収極大が現れた。これらの溶媒依存性において 480 nm 付近に等吸収点が観測されたので、2 種の化学種間に平衡が存在することが示唆される。

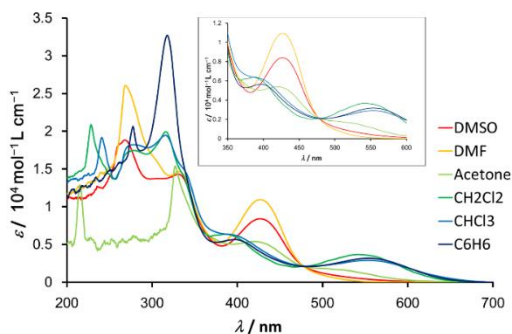


図 1 各種溶媒中における分子 **1** の UV-Vis 吸収スペクトル

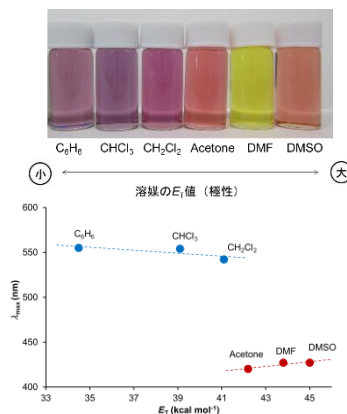


図 2 吸収極大  $\lambda_{max}$  の  $\epsilon_T$  値依存性

また、吸収極大波長の溶媒極性を示す  $\epsilon_T$  値依存性を図 2 に示した。 $C_6H_6$  と  $CH_2Cl_2$  の間の変化と Acetone と DMSO の間の変化は大きく異なることから、 $CH_2Cl_2$  と Acetone の間で分子構造が変化していると考えられる。溶媒中における構造変化を特定するために  $C_6D_6$ ,  $(CD_3)_2CO$  を用いて NMR スペクトルの測定を行った。 $C_6D_6$  中ではピリジン環のプロトンが高磁場側で観測され、芳香族性が崩れていることからチオン部位を持つ構造 **1'** を示唆し、 $(CD_3)_2CO$  中では芳香族性が復活しているため、チオール部位を持つ構造 **1** となっていると考えられる。

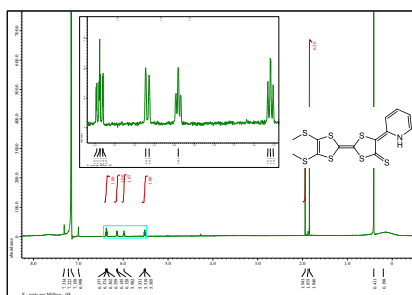


図 3  $C_6D_6$  中の分子 **1** の NMR スペクトル

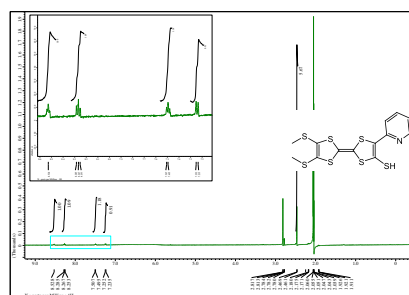


図 4  $(CD_3)_2CO$  中の分子 **1** の NMR スペクトル

低極性溶媒である  $CS_2$  / Heptane からの再結晶により得られた黒色結晶を用いて X 線構造解析を行った。水素の存在が窒素原子近くに見られ、N-H 結合を有していることが明らかになった。また、図 5 のような結合長を示しており、 $C_5-C_6$  距離が 1.364 Å と長く、 $C_5-S_5$  が 1.718 Å と短くなっていることから、極性の低い溶媒中ではチオン部位を持つ **1'** のような構造をとっていることが確認できた。

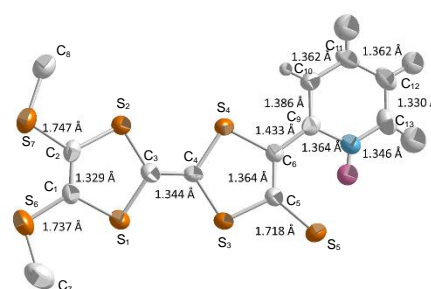


図 5 **1'** の分子構造

2P031

7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)  
のフォトルミネッセンスと蛍光寿命  
(室蘭工大院工) ○玉谷穂菜美・中野英之・飯森俊文

Photoluminescence and fluorescence lifetime of  
7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ)  
(Muroran Tech.) ○Honami Tamaya, Hideyuki Nakano, Toshifumi Iimori

【序論】

TCNQ (Fig. 1)は代表的な有機電子受容体の一つとして知られ、電子供与体と電荷移動錯体を形成し有機伝導体を与える物質として極めて重要である。しかしながら、その発光特性や電子励起状態に関しては依然として不明な点が多く残されている。TCNQの発光特性を明らかにすることにより、TCNQの伝導性と発光特性を掛け合わせた多重機能性物質の開拓に繋がると期待される。そこで今回我々は、TCNQの発光特性および励起状態ダイナミクスを明らかにするため、TCNQの蛍光寿命およびフォトルミネッセンスに関して研究を行った。

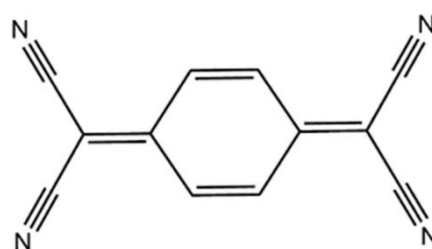


Fig. 1. TCNQの構造.

【実験方法】

TCNQは、文献に従って再結晶したものを使用した<sup>1)</sup>。溶液の作成においては、各溶媒 100 mL に対して TCNQ 2 mg を溶解させたのち、希釈し吸光度を約 0.1 に調製した。調製した溶液をアルゴンガスバブリングによって脱気した。蛍光寿命の測定には、浜松ホトニクス社の Quantaurus-Tau 小型蛍光寿命測定装置を用い、蛍光量子収率の測定には、同社の Quantaurus-QY 絶対 PL 量子収率測定装置を用いた。

【結果と考察】

様々な溶媒を用いて吸収スペクトルを測定した結果を Fig. 2 に示す<sup>2-4)</sup>。TCNQの吸収バンドピーク波長は溶媒によって異なり、バンド形も異なることが明らかとなった。TCNQは溶液中で容易にアニオンを形成し、アニオンの吸収バンドは 600~900 nm の範囲に現れることが知られている<sup>5)</sup>。今回我々が用い

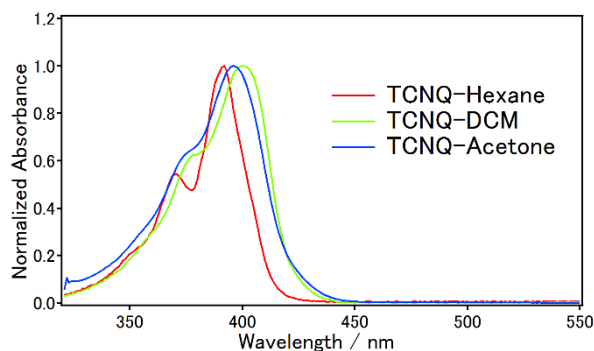


Fig. 2. 吸収スペクトル.

た試料溶液については、ここに示した波長以外の領域で吸収バンドが見られなかったことから、アニオンは形成されていないと考えられる。

Hexane を用いて蛍光スペクトルを測定した結果を Fig. 3 に示す。蛍光波長のピークは 465 nm に見られた。他の溶媒を用いて蛍光スペクトルを測定したところ、蛍光バンドのピーク波長とバンド形は溶媒によって異なることが明らかとなった。

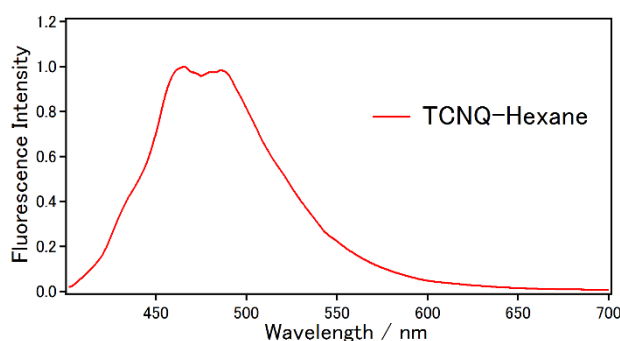


Fig. 3. 蛍光スペクトル.

Hexane と Dichloromethane (DCM)を用いて蛍光量子収率を比較したところ、Hexane の方が DCM よりも高い蛍光量子収率を示した。また、Hexane と DCM の混合溶媒を用いて、連続的に溶媒の極性を変化させ蛍光特性について検討を行った。その結果、極性溶媒である DCM の混合割合が増加するに伴って、蛍光強度が減少することが明らかとなった。さらに、励起状態ダイナミクスを明らかにするため、TCNQ の蛍光寿命の測定を行った。その結果、蛍光寿命は溶媒により異なることが明らかとなり、Hexane での蛍光寿命は DCM での蛍光寿命よりも長くなることが明らかとなった。この結果から TCNQ は溶媒により無輻射速度定数が変化することが明らかとなり、Hexane と比較して極性の高い DCM では、無輻射速度定数が大きくなることが分かった。

以上の結果より、TCNQ の励起状態ダイナミクスは溶媒の極性に依存して変化していることが示唆される。詳細な結果に関しては、当日発表する予定である。

#### 【リファレンス】

- 1) 安西弘行：有機電荷移動錯体の結晶育成（化学同人、京都、2011）。
- 2) 玉谷、伊藤、菅野、中野、飯森：化学系学協会北海道支部 2016 年冬季研究発表会（2016）。
- 3) 玉谷、中野、飯森：日本化学会第 96 春季年会（2016）。
- 4) 玉谷、中野、飯森：日本化学会北海道支部 2016 年夏季研究発表会（2016）。
- 5) Ma, L.; Hu, C.; Kloc, C.; Sun H.; Michel-Beyerle, E.M.; Gurzadyan, G, G. *Chem. Phys. Lett.* **609**, 11-14（2014）。

2P032

## 金属平行平板を用いたテラヘルツ分光とその定量解析

(1. 福井大・遠赤セ、2. 福井大院・工、3. 静岡大・電子工学研、4. 福井大・教育、5. 福井工大、6. 海保大) ○山本晃司<sup>1</sup>、田畑 寛明<sup>2</sup>、倉田 樹<sup>2</sup>、福井 一俊<sup>2</sup>、神原 大<sup>3</sup>、栗原 一嘉<sup>4</sup>、森川 治<sup>6</sup>、桑島史欣<sup>5</sup>、谷正彦<sup>1</sup>

### Quantitative analysis of terahertz spectroscopy using a metal parallel-plate waveguide

(1. Research Center for Development of Far-Infrared Region, Univ. of Fukui, 2. Graduate School of Engineering, Univ. of Fukui, 3. Research Inst. of Electronics, Shizuoka Univ., 4. Faculty of Education, Univ. of Fukui, 5. Fukui Univ. Tech.) ○Kohji Yamamoto<sup>1</sup>, Hiroaki Tahata<sup>2</sup>, Itsuki Kurata<sup>2</sup>, Kazutoshi Fukui<sup>2</sup>, Ohki Kambara<sup>3</sup>, Kazuyoshi Kurihara<sup>4</sup>, Osamu Morikawa<sup>6</sup>, Fumiyoshi Kuwashima<sup>5</sup>, and Masahiko Tani<sup>1</sup>

**【序】**テラヘルツ波は、可視・赤外光が透過しない誘電体（紙、プラスチック、ビニール、半導体など）を比較的良く透過するため、テラヘルツ波によって内部あるいは表面から比較的奥深いところを非破壊・非接触で計測することが可能である。しかし、テラヘルツ波の波長が 0.03 mm ~ 3 mm であり、回折限界によって波長よりも小さい試料のテラヘルツ波測定を行うことが困難である。この結果、測定できる試料が限られ、テラヘルツ時間領域分光法による物性研究の展開を阻害する原因のひとつとなってきた。そこで、本研究では、金属テーパ構造結合平行平板導波路（図 1）を用いることにより、1 方向に対してテラヘルツ波を回折波長限界以下に集束させることで、微小な試料に対してテラヘルツ時間領域分光の可能性を検証するとともに、その定量性を検討した結果を報告する。

**【実験】**テラヘルツ波の導波路として、金属平行平板に金属テーパ構造を結合した導波路を使用した。この導波路をアルミニウムで作成し、平行平板長は 8 mm、平行平板間のギャップは可変であり、テーパの角度は THz 波の集光角と同じ 18 度とした。厚さ 200  $\mu\text{m}$  のテフロンを加工したスペースに試料を入れ、それを金属平行平板部で挟み込んだ。この導波路をテラヘルツ時間領域分光装置の集光位置に配置し、テラヘルツ波の透過測定を行った。試料にはアピエゾングリースで希釈した L,L-シスチンを使用した。

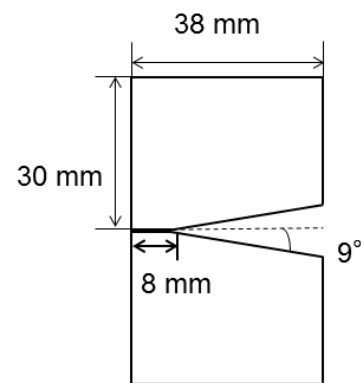


図 1 片側に金属テーパを結合した金属平行平板導波路

**【結果】**図に、金属導波路を用いて測定した L,L-シスチンのテラヘルツ吸収スペクトルを示す。8  $\text{cm}^{-1}$ 、23.8  $\text{cm}^{-1}$  に、急峻なピークが観測されている。自由空間を伝搬させたテラヘルツ波による従

来のテラヘルツ時間領域分光測定では、回折などの影響を回避するために直径 5 mm 以上の試料が必要となり、その結果、多くの分量の試料が必要となることが多い。自由空間を伝搬したテラヘルツ波を使用する場合と比較して、金属導波路を用いた場合では一桁以上少ない分量の試料で同程度の吸収強度をもつスペクトルを得ることが可能であることが分かった。

次に、吸収バンド強度の定量を検討するために、 $23.8\text{ cm}^{-1}$  のバンド強度と L-シスチン濃度とをプロットしたものを図 3 に示す。Lorentz 型スペクトル線形と傾斜した直線ベースラインを用いてフィッティングを行い、Lorentz 型スペクトル線形から吸収バンド強度を導出した。バンド強度と濃度には非常に線形性が観測されており、金属導波路を用いたテラヘルツ分光測定によって定量測定が可能であることを示している。また、図 3 の傾きから、吸光係数を  $2.52 \pm 0.04\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  として 2% の誤差で求めることができた。

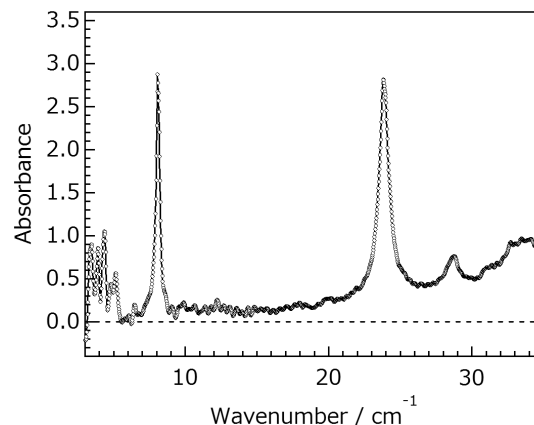


図 2 L-シスチンのテラヘルツ吸収スペクトル (金属導波路を使用)

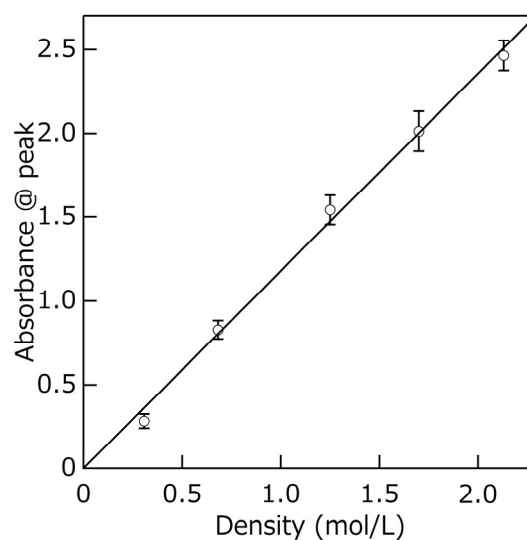


図 3 L-シスチンの  $23.8\text{ cm}^{-1}$  のバンド強度と濃度とのプロット



2P034

カルボニル基をジシアノメチレン基に置換したフェノキシルーイミダゾリルラジカル複合体の合成とフォトクロミック特性

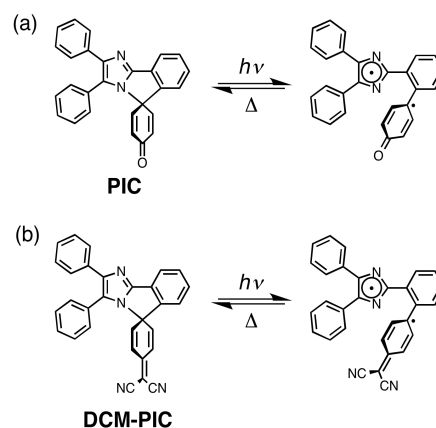
(青学大理工\*, 愛媛大院理工\*\*) ○徳永彩子\*, 武藤克也\*, 小林洋一\*, 石橋千英\*\*, 朝日 剛\*\*, 阿部二郎\*

Synthesis and Photochromic Properties of a Phenoxy-Imidazolyl Radical Complex Substituted a Carbonyl Group with a Dicyanomethylene Group

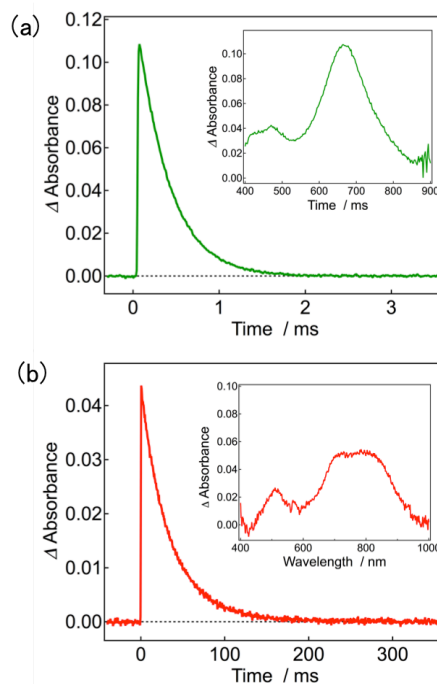
(Aoyama Gakuin Univ.\*, Ehime Univ.\*\*\*) ○Ayako Tokunaga\*, Mutoh Katsuya\*, Yoichi Kobayashi\*, Yukihide Ishibashi\*\*, Tsuyoshi Asahi\*\*, Jiro Abe\*

**【序】** 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ラジカルとイミダゾリルラジカルを持った開環型の過渡種を生成し、熱的に再結合する高速フォトクロミズムを示す [1-3]。 **PIC** は合成が簡便で、分子修飾によって色調の変化や消色の時間領域をナノ秒から秒にかけて調節することができるため、基礎物性だけでなく産業応用も期待できる機能性材料として期待される。 **PIC** のように、非等価なラジカル対を繰り返し光生成できるフォトクロミック化合物は他に報告されていなかった。そのため、新たなラジカル対を組み合わせた化合物を開発し光応答性を調べることで、ラジカル解離型フォトクロミック分子の設計範囲を拡大することができる。これまでには出発原料の分子構造を変えることで種々の誘導体合成を行っていたが、本研究では **PIC** を直接出発物質として用い、簡便に誘導体を合成することを目指した。本稿では、 **PIC** のカルボニル基を強い電子吸引性基であるジシアノメチレン基に置換した分子 (**DCM-PIC**: **Scheme 1**) を合成し、その詳細な光化学特性について報告する。

**【実験】** 活性メチレン化合物であるマロノニトリルを **PIC** のカルボニル基と反応させて **DCM-PIC** を合成し、溶液中および結晶相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、波長 355 nm のナノ秒パルスレーザーを励起光とし、光電子増倍管とフォトダイオードアレイ検出器を用いて溶液中の過渡種の時間減衰と過渡吸収スペクトル (**Fig. 1**) をそれぞれ取



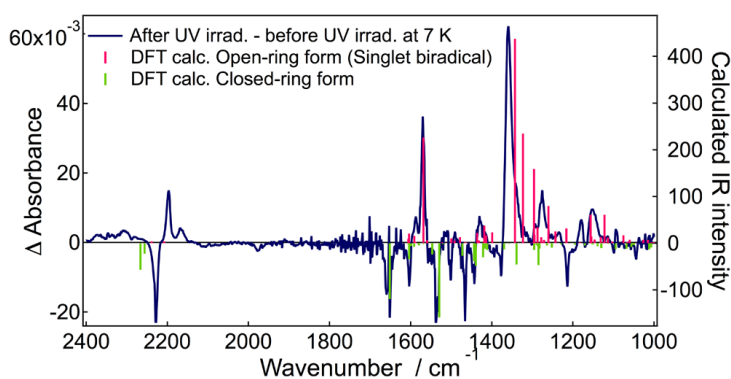
**Scheme 1** Photochromism of (a) **PIC** and (b) **DCM-PIC**



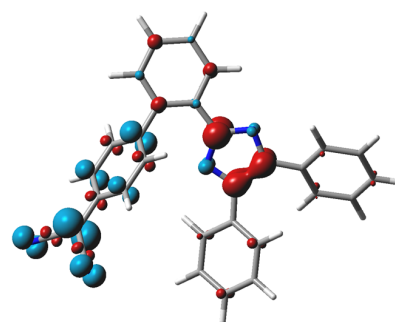
**Fig. 1** Time profiles of the transient absorbance and the transient absorption spectra of (a) **PIC** in benzene and (b) **DCM-PIC** in toluene at 25°C.

得した。可視領域のフェムト秒顕微過渡吸収測定では、波長 400 nm のフェムト秒パルスレーザーを集光して励起光とし、**DCM-PIC** の単結晶および KBr 固体中での過渡吸収スペクトルを測定した。KBr 錠剤法を用いた赤外吸収スペクトル測定では、7 K で紫外光照射を行うことで過渡種の赤外吸収スペクトルを得た。また、**DCM-PIC** の粉末を用いて温度可変電子スピン共鳴 (ESR) スペクトル測定を行った。

【結果・考察】**DCM-PIC** は溶液中で紫外光照射のみならず 450 nm の可視光照射でもフォトクロミック反応を起こし、原料の **PIC** とは形状の異なった幅広い吸収帯をもつ着色体を生成した。過渡種の半減期は室温で 25  $\mu\text{s}$  と、**PIC** と比べて 100 倍長寿命化していた。また、**DCM-PIC** は溶液中と固体中では過渡吸収スペクトルの形状が異なっていた。これは溶液中では過渡種はビラジカル型とキノイド型の両方の構造で存在するが、固体中では分子内回転が制限されることによりキノイド型過渡種の生成が抑制され、ビラジカル型として存在するためと推測される。赤外吸収分光測定では、紫外光照射前後の差スペクトルにおける吸光度の増加分が開環体、減少分が閉環体の吸収を表している。KBr 固体中の開環体を一重項ビラジカルとし DFT 計算で赤外吸収スペクトルを予測した結果、実測のスペクトルと良い一致が見られた (**Fig. 2**)。また、微粉末結晶の温度可変 ESR 測定では三重項状態に典型的な無秩序配向スペクトルが得られた。温度の低下に伴って ESR 強度が減少したことから、過渡種のビラジカルは低温では電子スピン間の反強磁性相互作用によって基底一重項状態であることが判明した。これらのことから、結晶・固体中では溶液中と異なり、過渡種のほとんどがビラジカル (**Fig. 3**) で存在することが明らかになった。



**Fig. 2** Differential spectrum generated by subtracting the spectrum before UV irradiation from that after UV irradiation. The theoretical spectrum for the singlet biradical open-ring form (red), and the closed-ring form (green) calculated by the DFT method (M052X/6-31G(d)).



**Fig. 3** Spin density isosurfaces for the singlet biradical state of the open-ring form of **DCM-PIC** calculated by the DFT broken symmetry method (UM052X/6-31G(d)).

#### 【参考文献】

- [1] H. Yamashita, T. Ikezawa, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4952.
- [2] T. Ikezawa, K. Mutoh, Y. Kobayashi, J. Abe, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2465.
- [3] T. Yamaguchi, Y. Kobayashi, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 906.

## 2P035

レーザー励起下における白色光励起二重共鳴 2次元過渡吸収スペクトルの測定  
(神戸大院・理<sup>1</sup>, 分子フォト<sup>2</sup>) ○山崎緑平<sup>1</sup>, 和田昭英<sup>1,2</sup>

### Observation of double resonance 2D transient absorption spectrum under laser and white light irradiation

(Graduate School of Science, Kobe Univ.<sup>1</sup>, Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.<sup>2</sup>)

○Ryokuhei Yamazaki<sup>1</sup>, Akihide Wada<sup>1,2</sup>

**【序論】**従来の pump-probe 法による分光法では、単一の反応経路に注目して詳細を観測する手法が多いが、光反応全体では多色/多光子/多段階励起による多様な反応経路が存在し、それらが相互作用しながら最終的に生成物が生じている。よって光反応全体を理解して制御するためには、多様な反応経路の知見が得られる測定システムが必要である。そのために当研究室で開発されたフーリエ変換型 2次元励起スペクトル法(FT-2DFES) [1]及びフーリエ変換型 2次元過渡吸収スペクトル法(FT-2DTAS)[2]は、励起光に用いた可視領域全域に渡る白色光を Tandem 型の Fabry-Pérot interferometer (FPI)に通すことにより、励起白色光の各波長で起こる反応を区別して観測することが可能である。この手法では 1次元の測定では分離できないピークを観測できるだけでなく、白色光由来の複数の波長が関与する過程の観測も可能であり、実際に先行研究では FT-2DTAS を用いてアゾ色素の多色多段階の光異性化反応経路の探索に成功している[2]。しかし白色光励起のみでは励起強度が弱いため、検出感度が低く多段階の反応経路の特定にも困難が生じる場合が予想される。そこで本研究では多段階光励起の関与した反応経路の探索・特定を可能とするために、FT-2DTAS で用いる白色励起光に加えて新たな励起光としてレーザー光を導入したシステムを構築し、これら二つの励起光によって生じる過程を選択的に抽出できる二重共鳴 2次元過渡吸収スペクトルの測定を行った。

**【試料】**測定試料にはアゾ基を持つ芳香族化合物である Sudan Red 7B (N-ethyl-1-(4-phenylazo)phenyl azo-2-naphthylamine (SR7B), 図 1)のアセトン溶液 (0.1 mM) を用いた。先行研究より、Sudan Red 7B は二つのアゾ基を持つため複数の異性体が存在し、その中では両方のアゾ基とも trans 配置である立体配置 (TT 体) が最も安定である。また図 2 のエネルギーダイアグラムに示すように TT 体は 532 nm の光照射によって異性化反応を起こし、生じた異性体からは 650 nm の光照射で戻り反応が起こることが報告されている[2]。そのため、本研究では異性体を効率的に生成させるために、二重共鳴の片方の励起光として 532 nm のレーザー光を用いた。

**【実験】**測定に用いた装置概要を図 3 に示す。励起光源としては半導体レーザー (532 nm) 及び Tandem-FPI に通した Xe Lamp 白色光を用い、励起光によって生じた異性化反応は白色プローブ光 (白熱電球、

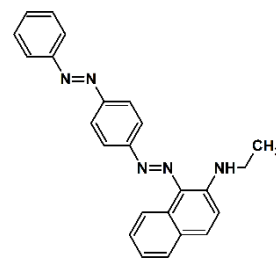


図 1. SR7B (TT 体)

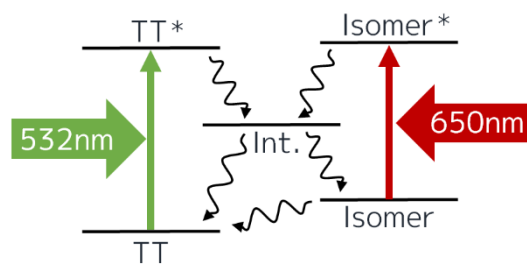


図 2. SR7B のエネルギーダイアグラム

Maglite AAA) の透過光強度変化により検出した。測定においては Tandem-FPI の片方の FPI のミラー間距離のみを掃引 (掃引ステップ: 30 nm) することで2つの FPI の透過光強度のビートが発生し、それによって励起白色光は波長毎に異なる周波数で強度変調される。掃引ステップ毎にプローブ光の透過光スペクトルを測定することで過渡吸収の2次元インターフェログラムが得られ、さらにプローブ波長毎にミラー間隔に関してフーリエ変換することで、励起白色光の各波長で起きた変化を分離した2次元過渡吸収スペクトルを得た。ミラー間距離掃引の各測定点ではシャッターを用いてレーザー光の ON と OFF の透過光スペクトルをそれぞれ測定し、それらのスペクトルを差し引くことでレーザー光と白色光の二つの光で生じる二重共鳴効果のみを選択的に抽出した。

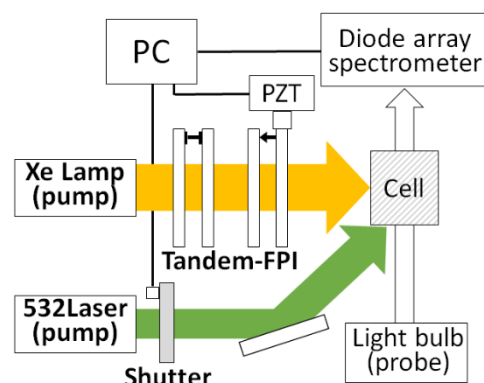


図 3. 装置概要

【結果と考察】 図 4 に SR7B の二重共鳴2次元過渡吸収スペクトルの振幅および位相スペクトルを示す。ここでの振幅と位相は、それぞれ過渡吸収スペクトルのピーク高さに対応しており、位相は 180°で過渡吸収、0°でブリーチングを意味する。図の横軸はプローブ光の波長、縦軸が励起白色光の波長である。得られた振幅スペクトルではプローブ波長 560 nm、励起波長 565 nm にピークが観測された。このピークはレーザー光を OFF にしたままの測定では観測されなかったことから、二重共鳴によるピークであることを確認した。観測されたピークに対応する位相スペクトルの位相がほぼ 180°であることから、観測されたピークは過渡吸収に相当するピークである。また、ピークのプローブ波長は TT 体の吸収帯に対応しており、二重共鳴を経由した過程においてはトランス体の過渡吸収が起きていることを示唆している。観測されたピークは TT 体の吸収の飽和効果に起因する二重共鳴信号が強く現れ、それに異性体からの戻り反応による二重共鳴信号が重なっているためにブロードなピークになっていると考えられる。観測された信号の発生メカニズムの詳細については発表で述べる。本測定では二重共鳴信号に飽和効果に起因する信号が強く現れたために、本来の目的である多段階光励起過程の信号検出感度が下がっていた。現在、この問題の解決策として時間分解測定法やフローセルの利用を検討している。

【結果と考察】 図 4 に SR7B の二重共鳴2次元過渡吸収スペクトルの振幅および位相スペクトルを示す。ここでの振幅と位相は、それぞれ過渡吸収スペクトルのピーク高さに対応しており、位相は 180°で過渡吸収、0°でブリーチングを意味する。図の横軸はプローブ光の波長、縦軸が励起白色光の波長である。得られた振幅スペクトルではプローブ波長 560 nm、励起波長 565 nm にピークが観測された。このピークはレーザー光を OFF にしたままの測定では観測されなかったことから、二重共鳴によるピークであることを確認した。観測されたピークに対応する位相スペクトルの位相がほぼ 180°であることから、観測されたピークは過渡吸収に相当するピークである。また、ピークのプローブ波長は TT 体の吸収帯に対応しており、二重共鳴を経由した過程においてはトランス体の過渡吸収が起きていることを示唆している。観測されたピークは TT 体の吸収の飽和効果に起因する二重共鳴信号が強く現れ、それに異性体からの戻り反応による二重共鳴信号が重なっているためにブロードなピークになっていると考えられる。観測された信号の発生メカニズムの詳細については発表で述べる。本測定では二重共鳴信号に飽和効果に起因する信号が強く現れたために、本来の目的である多段階光励起過程の信号検出感度が下がっていた。現在、この問題の解決策として時間分解測定法やフローセルの利用を検討している。

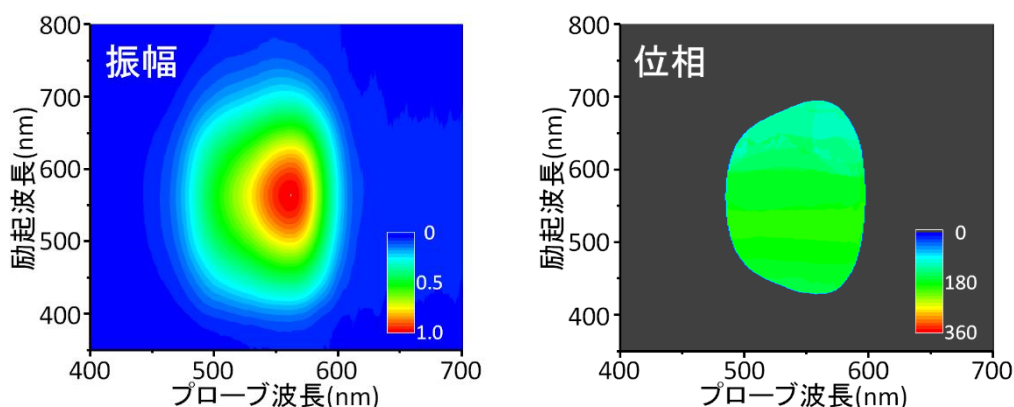


図 4. SR7B の二重共鳴2次元過渡吸収スペクトル

[1] H. Anzai, N.K. Joshi, M. Fuyuki, A. Wada, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 014101 (2015)

[2] 安西宇宙, N. K. Joshi, 冬木正徳, 和田昭英, 第9回分子科学討論会 (2015)

2P036

光検出光音響分光法を用いた二光子吸収断面積の高感度測定  
(青山学院大理工) ○磯崎 輔, 鈴木 正

**Measurements of two-photon absorption cross-sections using highly sensitive optical-probing photoacoustic spectroscopy**  
(Aoyama Gakuin Univ.) Tasuku Isozaki, Tadashi Suzuki

**[Introduction]**

Two-photon absorption, which is related to the imaginary part of third-order nonlinear susceptibility, is one of the important nonlinear optical processes. Conjugated organic molecules with large two-photon absorption cross-section are of interest in diverse applications such as microfabrication, photodynamic therapy of cancer, two-photon microscopy, optical power limiting, and optical data storage. Diphenylacetylene (DPA) and diphenylbutadiyne (DPB) are highly symmetric  $\pi$ -conjugated molecules and are attracting much attention as building blocks for two-photon absorption materials. The study of two-photon absorption is mostly based on the observation of direct absorption and radiative transitions, *i.e.* open-aperture Z-scan and two-photon excited fluorescence. However, because of the small two-photon absorption cross-section and subsequent weak fluorescence of DPA and DPB, the two-photon absorption cross-sections are difficult to obtain. Photoacoustic spectroscopy (PAS), a highly sensitive photothermal calorimetric technique, is ideal for the measurement of a variety of weak two-photon absorption phenomena in liquids. We applied the PAS technique detecting a transient angular deflection of the probe beam, so-called optical-probing PAS (OPPAS), to the measurement of two-photon absorption.

**[Experimental]**

An optical parametric oscillator (OPO) laser pumped by the third harmonic of a Nd<sup>3+</sup>:YAG laser and a He-Ne laser were used as the excitation and the probe sources, respectively. An acoustic wave resulting from absorption was observed as a transient angular deflection of the probe beam. The temporal intensity profile of the probe light through a 200- $\mu$ m pinhole was detected by a photomultiplier tube. Heat action spectra were measured by plotting the prompt photoacoustic signal amplitude  $U_{\text{OPPAS}}$  against the excitation wavelength.

**[Results and Discussion]**

The heat conversion efficiency to generate the prompt photoacoustic signal was obtained by one-photon absorption at 266 nm. The prompt photoacoustic signal amplitude  $U_{\text{OPPAS}}$  resulting from one-photon absorption can be described as;

$$U_{\text{OPPAS}} = K_{266} I_{266} (1 - 10^{-A}) \alpha_{266},$$

where  $K$  is the instrument function,  $I$  is the incident laser power,  $A$  is the absorbance of the sample at 266 nm, and  $\alpha$  is the heat conversion efficiency. The incident laser power dependence of the OPPAS signal intensity was measured, and linear regression of the plots provides the slope  $U_{\text{OPPAS}} / I_{266}$ , which

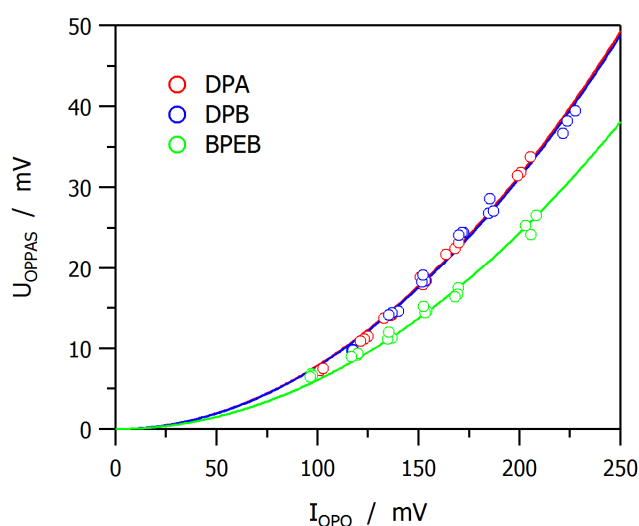
is equivalent to  $K_{266} (1-10^{-4}) \alpha_{266}$ . The heat conversion efficiency of the samples was obtained with respect to a calorimetric standard (2-hydroxybenzophenone (2HBP);  $\alpha_{266} = 1$ )<sup>1</sup> by cancelling the instrument function. The  $\alpha_{266}$  values for DPA and DPB were determined to be 0.49 and 1.0, respectively.

The prompt photoacoustic signal amplitude  $U_{\text{OPPAS}}$  resulting from the two-photon absorption can be described as;

$$U_{\text{OPPAS}} = K \sigma^{(2)} c I_{\text{OPO}}^2 \alpha,$$

where  $K$  is the instrument function,  $\alpha$  is the heat conversion efficiency, and  $\sigma^{(2)}$  is the two-photon absorption cross-section. The heat conversion efficiency for the two-photon absorption was assumed to be identical with that for the one-photon absorption at 266 nm. The OPPAS signal intensity depending on the incident laser power at 472 nm is presented in Fig. 1. Fitting curves of the plots using the 2nd-order term of the polynomial function provide  $U_{\text{OPPAS}} / I_{\text{OPO}}^2$ , which is equivalent to  $K \sigma^{(2)} c \alpha$ . The two-photon absorption cross-sections of DPA and DPB at 472 nm was estimated using a reference molecule (BPEB;  $\sigma^{(2)} = 76 \text{ GM at } 476 \text{ nm}$ )<sup>2</sup> by cancelling the instrument function. The  $\sigma^{(2)}$  values for DPA and DPB were successfully determined to be 30 and 67 GM, respectively.

The relative magnitude of the two-photon absorption cross-section can be recognized as the interaction of the ground state with upper two excited states. In centrosymmetric molecules, one-photon transition properties, *i.e.* detuning energy and transition dipole moment, often play an important role in the frequency dispersion of the two-photon absorption activity even if the intermediate state is not populated by the transition. As the laser frequency approaches the one-photon transition frequency, the contribution of the detuning energy to the two-photon absorption cross-section increases. The increasing contribution results in the enhancement of the two-photon absorption cross-section near the resonance frequency of the one-photon absorption. The significant enhancement of the two-photon absorption cross-section for the 472 nm transition of DPB was related to the resonance effect with the red-shifted one-photon allowed transition.



**Fig. 1** Dependence of the OPPAS signal intensity on the incident laser power at 472 nm.

## References

- (1) D. H. Murgida, R. Erra-Balsells, G. M. Bilmes, *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 250, 198-202.
- (2) K. Kamada, *Proc. SPIE*, **2013**, 8622, 86220H.

## 2P037

*o*-キノン誘導体の共役系変化をねらった電気的な酸化還元反応の検討  
(熊大院自然) ○都甲侑生, 浦川一樹, 石川勇人, 松田真生

### Controlling a Conjugated System of *o*-Quinone Derivatives by an Electrochemical Redox Reaction

(Kumamoto Univ.) ○Yuki Togo, Kazuki Urakawa, Hayato Ishikawa, Masaki Matsuda

【序】複数のベンゼン環が縮環した分子構造をもつ多環芳香族化合物 (ex. picene, pentacene) は、広い  $\pi$  共役系に由来した分子間の  $\pi$ - $\pi$  スタッキングを有しており、有機電子材料としての応用が盛んに研究されている<sup>1</sup>。一方、浦川等が合成に成功した五環化合物の *o*-キノン誘導体である pentaphene-6,7-dione 及び picene-13,14-dione は、分子軌道の計算結果から Fig. 1 に示すようなカルボニル基の酸化還元反応により  $\pi$  共役系が変化すると考えられ、実際に浦川等はこれらの物質の溶液に対して触媒存在下で水素または酸素をバブリングした際に、可逆的に溶液の色及び蛍光が変化したことを確認し、化学的な酸化還元反応による  $\pi$  共役系のスイッチングを報告している<sup>2</sup>。本研究ではこの  $\pi$  共役系のスイッチングを電気特性のスイッチングとして用いることができないかと考え、これらの物質の電気的な酸化還元反応を確立することを目指した。電気的な酸化還元反応は、化学的なものと比較して装置や操作が簡略化できることから、デバイスへの応用にも適していると考えている。はじめに、薄膜状態及び溶液状態で電気的な酸化還元反応を試みたものの、可逆的な反応は見られなかった。そこで、サイクリックボルタメトリー (CV) 測定により適切な反応条件の検討を行った。

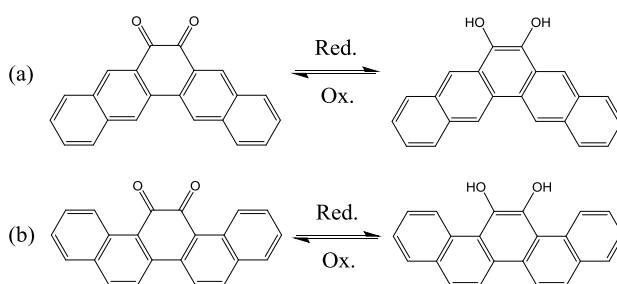


Fig. 1. Structural changes by redox reactions of  
(a) pentaphene-6,7-dione and (b) picene-13,14-dione.

【結果と考察】 薄膜状態での電気的な酸化還元反応として、ITO (indium tin oxide) 基板上に *o*-キノン誘導体を真空蒸着したものを Pt 電極と共に電解液に浸して電気分解を行ったが、反応に伴う薄膜の変色は見られなかった。また、溶液状態での電気的な酸化還元反応として、*o*-キノン誘導体を含む 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (TBA = tetrabutylammonium) の CH<sub>3</sub>CN 溶液に Pt 電極を挿し電気分解を行ったところ、陰極側で溶液の変色が見られたものの電位を反転させても可逆的な変色は見られなかった。一方、3,5-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone や 3,6-di-*tert*-butyl-1,2-benzoquinone のような嵩高い置換基を持つ *o*-キノン誘導体の CV 測定において、二段階目の還元波の強度が弱く、これは還元反応により生じたジアニオンがアニオンラジカルに付加反応を起こしていることが原因であり、還元反応により生じるアニオン種を Na<sup>+</sup>イオンやプロトンの存在により安定化させることで二段階の可逆的な酸化還元反応を観測できることが報告されている<sup>3</sup>。そこで、本研究対象の *o*-キノン誘導体においても意図していない反応が起きている可能性があると考え、CV の測定を行った。ま

ず、参照電極に  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  電極を、作用電極と対電極に Pt 電極を使用し、pentaphene-6,7-dione を含む 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> の CH<sub>3</sub>CN 溶液で測定したところ (Fig. 2, dotted line)、二段階からなる還元波が見られなかったことから、pentaphene-6,7-dione においても不可逆的な反応が起こっている可能性が示唆された。そこで、TBAPF<sub>6</sub> の代わりに NaClO<sub>4</sub> を電解質に用いて CV の測定を行ったところ (Fig. 2, solid line)、二段階からなる還元波を観測することができ、酸化波も還元波のピーク強度と比べると弱いものの観測できるようになった。次に、もう一つの *o*-キノン誘導体である picene-13,14-dione においても、電解質として TBAPF<sub>6</sub> または NaClO<sub>4</sub> を用いて CV の測定を行った (Fig. 3)。この場合も、TBAPF<sub>6</sub> を電解質とした場合には一段階の反応しか見られなかったが、NaClO<sub>4</sub> を電解質とした場合には二段階目の反応も見られるようになった。また、同様な条件で行った ferrocene の CV 測定では、どちらの電解質でもほぼ同じ電位でピークが見られたことから、電解質により *o*-キノン誘導体の酸化還元反応のピーク電位は変動していないと推測される。ここで、pentaphene-6,7-dione と picene-13,14-dione の CV の測定結果を比較すると、どちらも  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  電極に対して -1.0 V 付近と -1.4 V 付近に還元波のピークがあることが分かり、LUMO のエネルギー準位に大きな違いはないと考えられる。これらの結果から、本研究で用いた *o*-キノン誘導体の電気分解の際に NaClO<sub>4</sub> を電解質として使用することは、還元反応により生じたアニオン種を安定化させるうえで有効であり、電気的かつ可逆的な酸化還元反応を可能なものにする期待される。現在、電気的な酸化還元反応を可逆的に行える条件を確立すべく、NaClO<sub>4</sub> を始めとする金属塩を電解質に用いた電気分解や CV 測定について検討を進めており、同時に、還元体が配位子となった金属錯体の作製も試みている。

#### 【参考文献】

- [1] N. Kawasaki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 043310.
- [2] K. Urakawa *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7432.
- [3] A. René *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 14454.

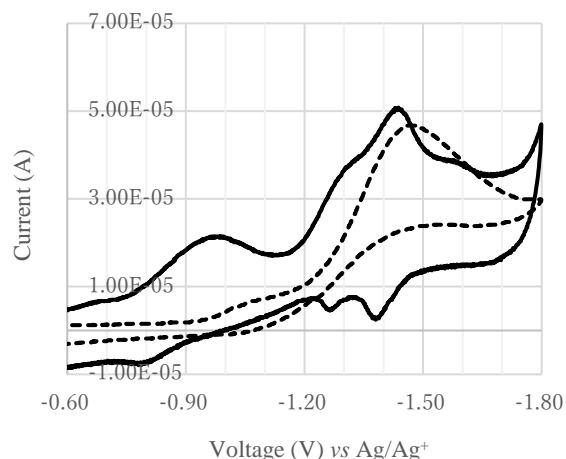


Fig. 2. Cyclic voltammograms of pentaphene-6,7-dione in CH<sub>3</sub>CN with 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (dotted line) or 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (solid line).

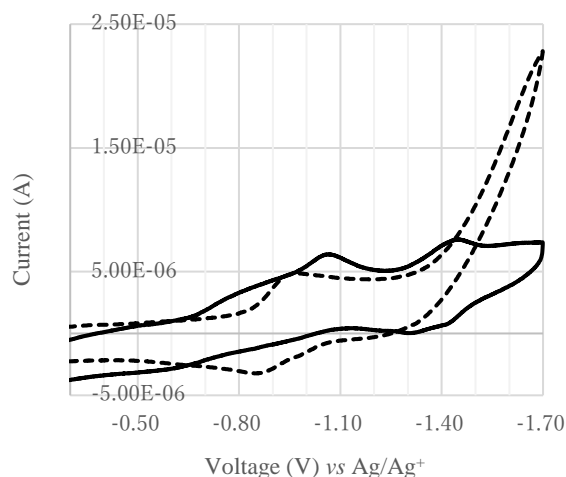


Fig. 3. Cyclic voltammograms of picene-13,14-dione in CH<sub>3</sub>CN with 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> (dotted line) or 0.1 M NaClO<sub>4</sub> (solid line).



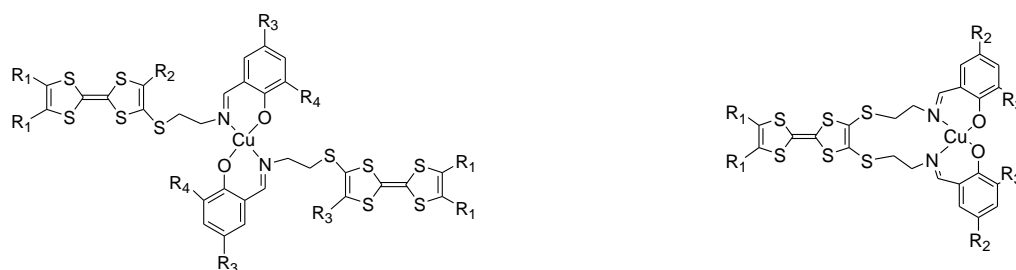
## 新規 TTF-常磁性金属錯体の構造と物性ならびに 薄膜トランジスタへの応用

(茨大院理工<sup>1</sup>・筑波大院数物<sup>2</sup>・産総研電子光<sup>3</sup>・産総研太陽光<sup>4</sup>) 和知 敦史<sup>1</sup>・志賀拓也<sup>2</sup>・大塩 寛紀<sup>2</sup>・近松 真之<sup>4</sup>・阿澄 玲子<sup>3</sup>・西川 浩之<sup>1</sup>

### Structures and properties of novel TTF-metal complexes and fabrications of thin-film transistors

(Ibaraki Univ<sup>1</sup>, Univ. of Tsukuba<sup>2</sup>, AIST ESPRIT<sup>3</sup>, AIST RCPV<sup>4</sup>) Atsushi Wachi<sup>1</sup>, Takuya Shiga<sup>2</sup>, Hiroki Oshio<sup>2</sup>, Masayuki Chikamatsu<sup>4</sup>, Reiko Azumi<sup>3</sup>, Hiroyuki Nishikawa<sup>1</sup>)

【序論】 当研究室では分子性導体において磁性と伝導性間のより強い相互作用が可能な系として、局在スピンを担う常磁性金属イオンに、分子性導体の主要分子である tetrathiafulvalene(TTF)誘導体を直接連結させた TTF-常磁性金属錯体の開発を行っている。そのような分子として、2 座配位子である EDT-Hsae-TTF (4-(2-salicylideneimino-ethylthio)-5-methyl-4',5'-ethylenedithio-TTF) の銅(II)錯体である  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-sae-TTF})_2]$  (1)の開発に成功している。1 を電解酸化すると配位子の TTF 部位が部分酸化されたラジカル塩が得られ、半導体的ながら TTF-金属錯体としては高い電気伝導性を示す。1 は中性錯体であり、分子間に弱い相互作用があることから半導体活性層に常磁性イオンを含む有機薄膜トランジスタ(OFET)への応用が可能であり、特性は非常に小さいものの FET として動作することを報告している。一般に OFET で高い移動度を発現させるには、大きな分子間力が有効とされている。そこで、本研究では配位子の TTF 部位を置換した錯体(3, 4)、配位部位を置換した錯体の開発(2)および 4 座配位子を持つ錯体(5, 6)の開発を行い、その構造と物性を解明した。さらに合成した TTF-金属錯体の有機薄膜トランジスタの作製とその特性の評価を行った。



$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-sae-TTF})_2]$  (1):  $\text{R}_1\text{-R}_1 = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$   
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bz-OMe-}^t\text{Bu-sae-TTF})_2]$  (2):

$\text{R}_1\text{-R}_1 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}_4 = ^t\text{Bu}$

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-MT-sae-TTF})_2]$  (3):  $\text{R}_1\text{-R}_1 = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2 = \text{SCH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

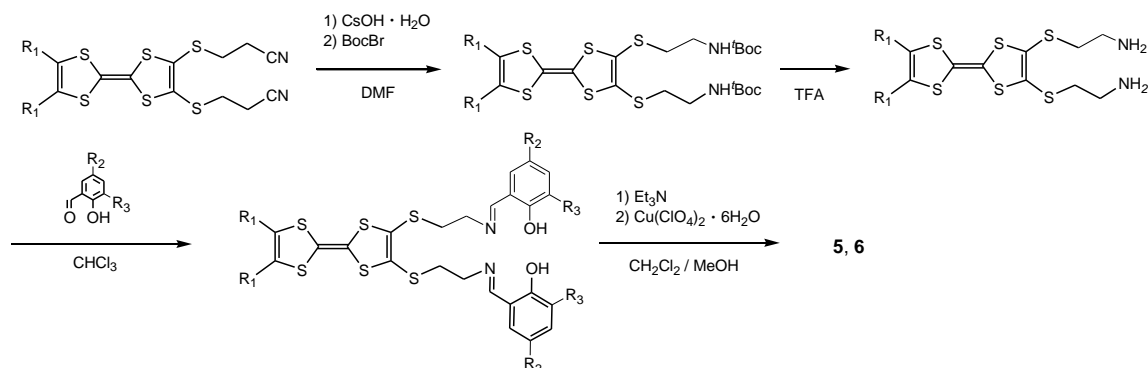
$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bz-MT-sae-TTF})_2]$  (4):  $\text{R}_1\text{-R}_1 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{SCH}_3$ ,  $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{H}$

$[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{EDT-bissae-TTF})]$  (5):  $\text{R}_1\text{-R}_1 = \text{S}(\text{CH}_2)_2\text{S}$ ,  $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$   
 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{Bz-bis(OMe-}^t\text{Bu-sae-TTF)})]$  (6):

$\text{R}_1\text{-R}_1 = (\text{CH}=\text{CH})_2$ ,  $\text{R}_2 = \text{OMe}$ ,  $\text{R}_3 = ^t\text{Bu}$

図 1. TTF-常磁性金属錯体

【実験】 錯体 **2** ~ **4** の合成は **1** と同様の方法で行った。4 座配位子の錯体 **5**, **6** の合成は Scheme1 に従って行った。電気化学性質は HOKUTO DENKO HZ-5000 で、参照電極に SCE を用いて行った。X 線結晶構造解析は、リガク単結晶構造解析装置(XtalAB P200)により行った。錯体 **2** ~ **5** のラジカル塩の作製は、**2**, **3** については化学酸化で、**4**, **5** については定電流電解酸化法で行った。錯体 **1**, **2**, **4**, **5** の薄膜デバイスは、錯体のクロロホルム溶液からスピコート法(1500 rpm)で薄膜を作製した後、真空蒸着法により金電極を作製した。



Scheme 1. 錯体 **5**, **6** の合成

【結果と考察】 酸化還元電位の測定から、合成した全ての錯体において、配位子中の TTF 部位に由来する二段階の可逆な酸化還元波が観測された。図 2 に X 線構造解析の結果から得られた錯体 **3** の結晶構造を示す。晶系および空間群は Triclinic P-1 であった。銅(II)イオンを TTF 配位子のサンドイッチした S 字型の構造をとっており、分子間に Van der Waals 半径の和(3.70 Å)より短い S...S 接触(3.561 Å)が見られた。S...S 接触の距離から、錯体 **3** は **1** よりも大きな分子間相互作用が働いていると考えられる。錯体 **2**, **3**, **4** で対アニオンが  $\text{PF}_6^-$  のラジカル塩が得られたが、電気抵抗の測定からすべて絶縁体であった。図 3 に錯体 **4**, **5** の薄膜デバイスのゲート電圧ドレイン電流の測定結果を示す。錯体 **4** および **5** のデバイスの移動度は、それぞれ  $2.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $2.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であり、ゲート電圧を負に印加して動作したことから TTF 部位が電気伝導となっていると考えられる。**2**, **3**, **4**, **6** の詳細な構造と物性は当日報告する予定である。

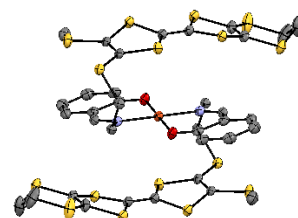


図 2. **3** の結晶構造

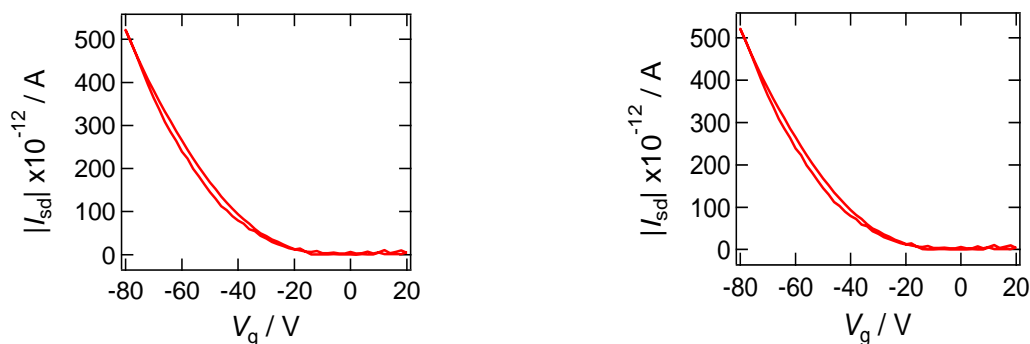


図 3. (左) **4** の  $I_{sd}$ - $V_g$  グラフ、(右) **5** の  $I_{sd}$ - $V_g$  グラフ

(*S,S*)-DM-MeDH-TTP 誘導体およびラセミ体を用いた  
分子性導体の開発

(茨大院理工) 藤本 正己・芳村 優貴・中西 雄眞・西川 浩之

Development of molecular chiral conductors based on  
(*S,S*)-DM-MeDH-TTP and its racemic derivative

(Ibaraki Univ) Masami Fujimoto, Yuuki Yoshimura, Yuma Nakanishi,  
Hiroyuki Nishikawa,

【序論】対称心がない結晶構造（キラル結晶）を持つ導電性物質は、キラリティに由来する特異な物性の発現が期待されることから注目を集めている。無機物質では重い電子系で、反転対称を持たない構造を持つ超伝導体が、一重項と三重項が混ざった基底状態を持つことが示唆されている。また有機物でも最近、TTF系ドナーに不斉中心を導入したキラルドナーからなるラジカル塩において、電気磁気キラル異方性が報告されている。一方、当研究室では分子性導体において超伝導を発現するためのドナー分子の設計指針として、TTFやTTPに比べ $\pi$ 電子系を縮小した分子の開発を行っている。TTP系ドナーの縮小 $\pi$ 電子系として、MeDH-TTPとそのラジカル塩の作製に成功しているが、この系からは現在までのところ超伝導は見つかっていない。超伝導性の探索のためにこの分子系へのさらなる化学修飾として、立体障害になりうる置換基の導入による分子間相互作用の抑制が考えられる。そのような分子として、MeDH-TTPの1,3-dithiolane環にメチル基を導入した(*S,S*)-DM-MeDH-TTPを合成し、そのラジカル塩の構造と物性について研究を行ってきた。この分子は、立体障害になる置換基の導入という分子設計を満足すると同時に、置換位置が不斉炭素になることからキラルドナーでもあり、対称心が欠如した構造に伴う特異な物性の発現が期待される。[(*S,S*)-DM-MeDH-TTP]<sub>2</sub>XF<sub>6</sub> (X = P, As, Sb, Ta)の構造と物性については既に報告している。キラルドナーからなる伝導体について系統的に研究を行うため、(*S,S*)-DM-MeDH-TTPのメチル基をシクロペンチリデンで置換した新しい誘導体の合成を試みたところ、目的物とは異なる化合物が優先的に生成することが明らかになった。また、キラリティの効果を明らかにするため、(*S,S*)-DM-MeDH-TTPのラセミ体の合成を試みた。

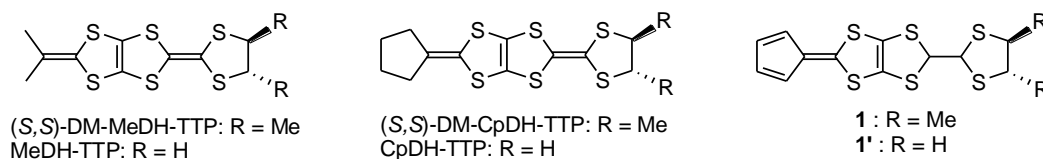
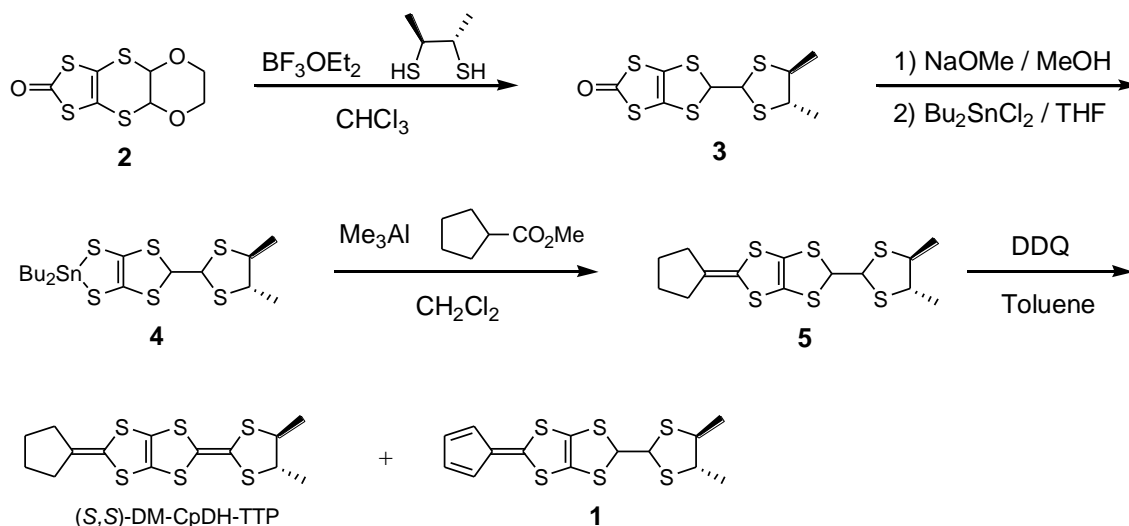


図 1. 縮小 $\pi$ 電子系ドナーとそのキラルドナーおよびジチアフルвален誘導体

【実験】ラセミ体 (±)-DM-MeDH-TTP の合成は(*S,S*)-DM-MeDH-TTP と同様の合成法で行っているところである。*(S,S)*-DM-MeDH-TTP のシクロペンチリデン誘導体、(*S,S*)-DM-CpDH-TTP の合成も(*S,S*)-DM-MeDH-TTP と同様の合成経路で行った (Scheme 1)。ジオキサソラン環が縮環したケトン **2** から二段階でスズ化合物 **4** とし、**4** を Me<sub>3</sub>Al 存在下、シクロペンタンカルボン酸メチルと反応させ前駆体 **5** を得た。**5** を DDQ で酸化したところ、目的物質である(*S,S*)-DM-CpDH-TTP が得られたが (3%)、主生成物はシクロペンチリデン環が酸化された化合物 **1** であった (15%)。



Scheme 1. (*S,S*)-DM-CpDH-TTP および化合物 **1** の合成

【結果と考察】前駆体 **5** を DDQ で脱水素化する場合、メチル誘導体である(*S,S*)-DM-MeDH-TTP と異なり、反応する水素は 1,3-dithiol 環と 1,3-dithiolane 環の連結部にある水素と、シクロペンチリデン環内にある水素の 2 通りある。シクロペンチリデン環が脱水素した場合、芳香族安定性が得られるため、(*S,S*)-DM-CpDH-TTP よりもジチアフルバレン誘導体 **1** が優先的に得られたものと考えられる。DDQ による酸化反応の条件を最適化するため、不斉炭素がない母体物質 **1'** を合成し反応条件を検討した。前駆体に対して DDQ を 2 当量用いた場合、CpDH-TTP (5%) とジチアフルバレン誘導体 **1'** (7%) とともに得られたが、2 当量用いるとジチアフルバレン誘導体 **1'** (12%) のみ得られた。

ジチアフルバレン誘導体 (**1** および **1'**) は、5 員環と 7 員環からなる非対称フルバレンと等電子構造を有することから構造有機化学的にも興味を持たれる。ジチアフルバレン誘導体 **1'** の酸化還元電位をサイクリックボルタメトリーにより測定した。溶媒にクロロベンゼンを用いたところ、非常に可逆性の悪いボルタモグラムが得られた。SCE に対して +1.2 V に 1,3-dithiol 環の 2 電子酸化によると考えられる酸化波が観測された。また、還元側 (-1.1 V) にも酸化還元波が観測された。母骨格物質であるペンタフルバレンは強いアクセプターで非常に不安定な物質であることが知られている。ジチアフルバレン誘導体 **1'** で観測された還元側のピークも、シクロペンタジエン部位に由来するものと考えられる。

## DT-MET とそのジメチル誘導体を用いた 分子性導体の構造と物性

(兵庫県大院・物質理) ○松村 亮佑, 角屋 智史, 山田 順一

### Structural and Physical Properties of Molecular Conductors Derived from DT-MET and Its Dimethyl-Substituted Derivatives

(Univ. of Hyogo) ○Ryosuke Matsumura, Tomofumi Kadoya, Jun-ichi Yamada

【序】我々は、金属状態を発現するドナー分子に二つのメチル基をトランスで導入することにより分子性導体の電子相関を制御する研究を行っている。昨年の分子科学討論会では、ジチオラン環が単結合で結合した DT-MET の  $\text{PF}_6$  塩と  $\text{AsF}_6$  塩がそれぞれ 55 K 付近と 60 K 付近で電気抵抗の



上昇を伴った金属的挙動を示すこと踏まえて[1], DT-MET のトランス-ジメチル誘導体であるキラル体[(S,S)体]とラセミ体[(±)体]の DMDT-MET を用いた  $\text{PF}_6$  塩,  $\text{AsF}_6$  塩,  $\text{SbF}_6$  塩の伝導挙動を報告した(図 1, 2)[2]。今回, (i) X線構造解析に適した DT-MET の  $\text{PF}_6$  塩,  $\text{AsF}_6$  塩,  $\text{SbF}_6$  塩の単結晶作製と(ii) (±)-DMDT-MET の  $\text{PF}_6$  塩,  $\text{AsF}_6$  塩,  $\text{SbF}_6$  塩の結晶構造解析を検討したので発表する。

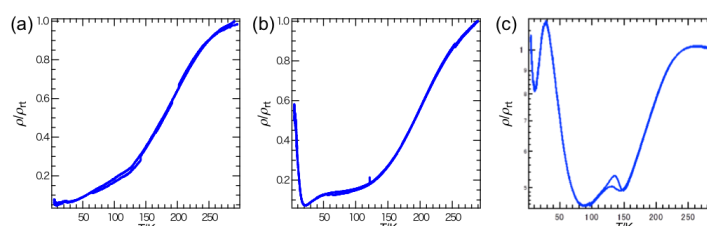


図 1. (S,S)-DMDT-MET の (a)  $\text{PF}_6$  塩, (b)  $\text{AsF}_6$  塩, (c)  $\text{SbF}_6$  塩の伝導挙動。

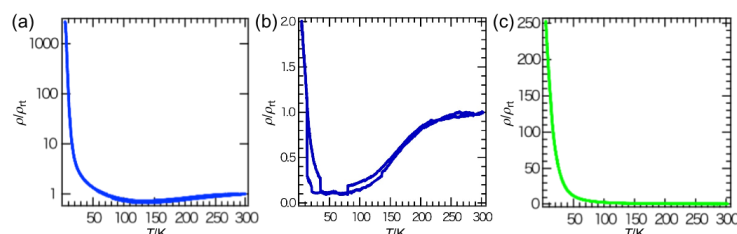


図 2. (±)-DMDT-MET の (a)  $\text{PF}_6$  塩, (b)  $\text{AsF}_6$  塩, (c)  $\text{SbF}_6$  塩の伝導挙動。

【実験と結果】DT-MET の  $\text{PF}_6$  塩の単結晶作製を様々な溶媒を用いて制御電流・定電流電解法で検討したところ, *o*-dichlorobenzene から得られた単結晶は金属的挙動を示したものの(図 3 (a)), X線構造解析には適さなかった。PhCl を用いて得られた  $\text{AsF}_6$  塩の単結晶も金属的挙動を示したが(図 3 (b)), この塩の構造解析には成功していない。PhCl から得られた  $\text{SbF}_6$  塩も X線構造解析には適さなかったが, ペレット状態で金属的挙動を示した(図 3 (c))。一方, 1,1,2-trichloroethane (TCE) を用いて得られた  $\text{AsF}_6$  塩と  $\text{SbF}_6$  塩の構造は同型

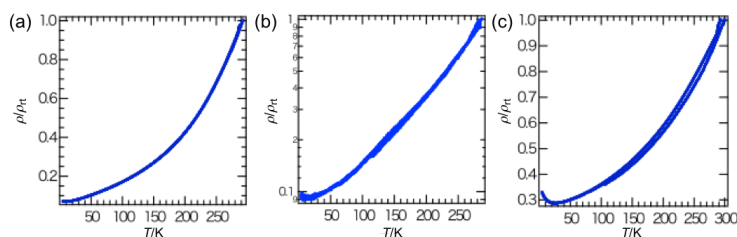


図 3. DT-MET の (a)  $\text{PF}_6$  塩 (単結晶), (b)  $\text{AsF}_6$  塩 (単結晶), (c)  $\text{SbF}_6$  塩 (ペレット) の伝導挙動。

であり [(DT-MET)X(TCE)<sub>0.5</sub> (X = AsF<sub>6</sub>, SbF<sub>6</sub>)], 両者の室温伝導度は 10<sup>-6</sup> S/cm 以下であった[2]。

(±)-DMDT-MET の PF<sub>6</sub> 塩, AsF<sub>6</sub> 塩, SbF<sub>6</sub> 塩の構造解析は, 制御電流電解法により TCE 中で育成した単結晶を用いて行った。図 4 (a)-(c)に, [(±)-DMDT-MET]<sub>3</sub>XF<sub>6</sub>(TCE)<sub>2</sub> (X = P, As, Sb)の結晶構造とドナー配列(ジメチルジチオラン環は省略)を示す。各電荷移動塩のドナー層には, 3分子の独立した(S,S)体(S1, S2, S3)とそれぞれの(S,S)体が反転した(R,R)体(R1, R2, R3)が存在し, (S,S)体と(R,R)体が head-to-tail で交互に配列してスタックを形成していた。しかし, side-by-side 方向のドナー配列に着目すると, PF<sub>6</sub> 塩では(S,S)体同士あるいは(R,R)体同士が配列しているのに対し, AsF<sub>6</sub> 塩と SbF<sub>6</sub> 塩における(S,S)体と(R,R)体の配列は PF<sub>6</sub> 塩とは異なっていた。

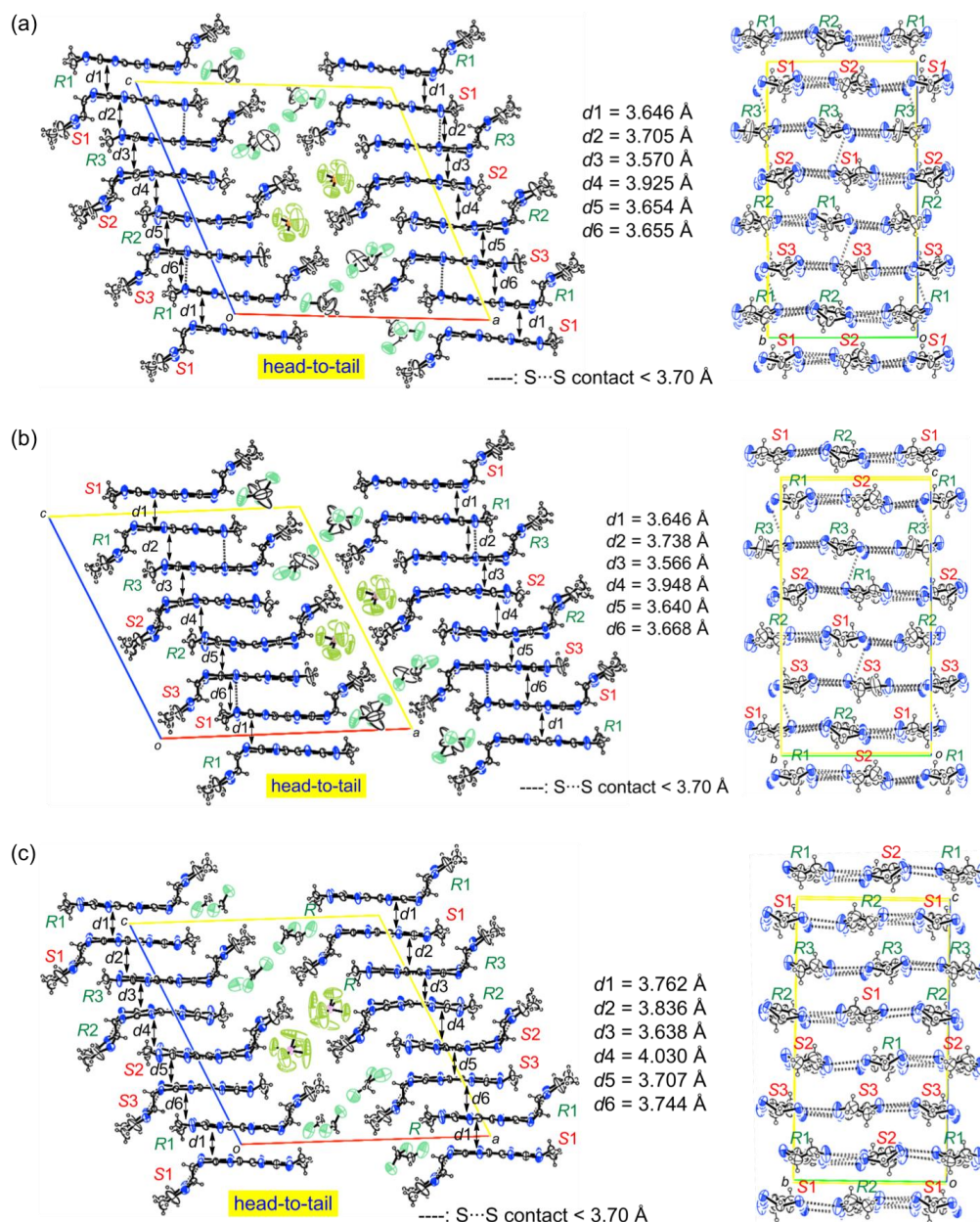


図 4. [(±)-DMDT-MET]<sub>3</sub>XF<sub>6</sub>(TCE)<sub>2</sub> (X = (a) P, (b) As, (c) Sb)の結晶構造とドナー配列。

【参考文献】 [1] J. Yamada *et al.*, *Chem. Mater.* **13**, 1770 (2001). [2]第 9 回分子科学討論会 2014 東京, 2P042.