

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 16 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288041

研究課題名(和文)有機開殻種と金属錯体のスピン特性を活かした機能開発

研究課題名(英文) Synthesis and development of functional materials using organic- and metal-based electronic spins

研究代表者

岡田 恵次 (OKADA, Keiji)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：50152301

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：「ラジカルメタロイドの創製と機能」(課題1)では1)ニトロニルニトロキシド(NN) C2位に金属イオンを導入した錯体を合成し、NN部の酸化電位がC2炭素 金属の極性に強く依存すること、2)ホスフィン配位子とする種々の錯体の合成とそれらの特性、3) NNAuPP<sub>3</sub>はArIと反応し、ArNNを与えるクロスカップリング試剤になることを明らかにした。

「有機金属錯体のスピン軌道相互作用を利用する長寿命電荷分離状態生成と応用」(課題2)では、白金錯体部を工夫することにより、またドナーとアクセプター間の距離を長くすることにより、長寿命の光電荷分離状態を発生させた。磁場による制御も明らかにした。

研究成果の概要(英文)：1) Synthesis and Function of Radical-Metalloids: Nitronyl nitroxide-2-ide (NN-2-ide) anion can coordinate on groups 10 and 11 metal ions. These radical metalloids have characteristic feature of low oxidation potential for the NN-moiety. Of these, NN-Au(I)-phosphine complexes are readily prepared and applicable to the Pd(0)-mediated cross-coupling reagent as a NN source. Furthermore, we synthesized a trimer of iminonitroxide (IN)-Au(I), [(IN)-Au(I)]<sub>3</sub>, in which the three IN radicals ferromagnetically interact in an intramolecular fashion.

2) Photochemically Induced Long Lived Charge Separation States Using Spin-Orbital Coupling of Pt(II) in Donor-Pt-Acceptor Complexes: Photoinduced charge separation in dianisylphenylamine-Pt(II)-naphthalenediimide (D-Pt-NI) triad was investigated. Irradiation of a THF solution of the triad produced the charge separated state with a lifetime of 4.3 microsecond under zero-magnetic field (B = 0 mT) and 9.6 microsecond under B = 270 mT.

研究分野：物性有機化学

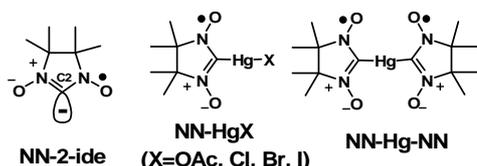
キーワード：ラジカル 金属錯体 強磁性相互作用 スピン軌道相互作用 長寿命電荷分離状態

### 1. 研究開始当初の背景

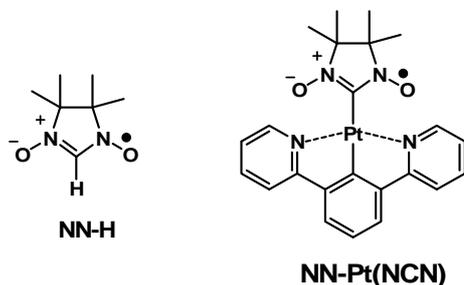
本研究の最初の課題である「ラジカルメタロイドの創製と機能」は安定ラジカルであるニトロニルニトロキシド(NN)の構造修飾を進展させたもので、申請者らの独自性の強いものである。

申請者はこれまで NN やイミノニトロキシド(IN)等の構造修飾を行い、これまでに例のない NN-<sup>t</sup>BuNO や IN-<sup>t</sup>BuNO のジラジカルを空气中で安定な昇華可能な固体として単離し、構造、磁性を明らかにしている。これらはこれまで単離されているジラジカルの中で最もコンパクトな基底三重項ジラジカルである。<sup>1</sup>

ニトロニルニトロキシドの酸素原子、あるいはイミノニトロキシドのイミノ窒素原子あるいは酸素原子は金属イオンへの配位能力が高く、それらの磁性金属錯体は良く研究されているのに対し、NN の 2 位のプロトンが引き抜かれたアニオン種(NN-2-ide) が金属イオンに配位した錯体は水銀錯体、NN-HgX, NN-Hg-NN が知られているのみである。3-(1)- で後述するが極めて類似した構造の NN<sup>+</sup>-Pd-NN<sup>+</sup> が Weiss 等によって合成されたが、その化学種はジカチオン種でありジラジカル種ではない。

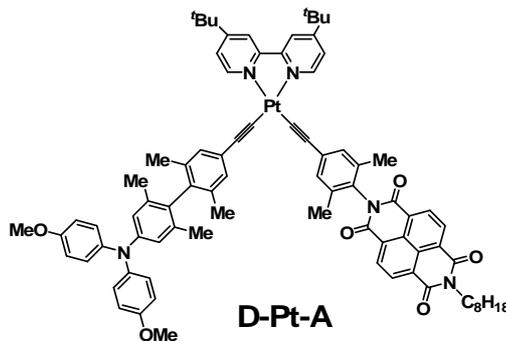


我々は NN の持つローカルなスピンと、金属イオンのスピンの組み合わせに興味を持ち、金属として白金(II)を選び、NN-Pt(NCN)を合成し、その基本的性質を検討することにした。NN-Pt(NCN)は室温、空気下、安定であり、NN 部の酸化電位が大きく負側に約 0.5 V 程度シフトすることが分かった。<sup>2</sup> 本課題では、この金属錯体の性質が金属によってどのように変化するのか、何故このような特性を呈するのかを明らかとする。



また、本研究のもう一つの課題である「有機金属錯体のスピン軌道相互作用を利用する長寿命光電荷分離状態の生成と応用」は電子供与体(D)と電子受容体(A)をスピン

軌道相互作用の大きな Pt に連結した D-Pt-A を合成し、白金錯体部を照射すると長寿命三重項電荷分離状態を高効率で発生させるものである。この方法の特徴は、Pt の大きなスピン軌道相互作用により、照射により生成した白金励起一重項状態は素早い交換交差により定量的に励起三重項状態に変換可能なところにあり、白金の励起三重



項状態から電子移動が起こるために、生成する電荷分離状態 D<sup>+</sup>-Pt(II)-A<sup>-</sup>は三重項のイオン対となる。三重項イオン対から一重項基底状態への失活はスピン禁制のため D-Pt-A から発生する光電荷分離状態は長寿命となる。申請者は、このことを白金ジアセチリド錯体を用いて、ほぼ 1 マイクロ秒の長寿命電荷分離状態を定量的に発生させることに成功している。<sup>3</sup> 本課題では白金錯体をより長波長部に強い吸収をもつものへと改良し、ドナーアクセプター間の距離を長くし生成する光電荷分離状態の長寿命化を検討する。さらに、電荷分離状態寿命に及ぼす磁場効果を検討する。

### 2. 研究の目的

(1): ラジカルメタロイドの創製と機能

: NN の C2 位に Pt(II)イオンを導入すると NN 部の酸化電位が著しく低下することを見出している。そこで種々の金属イオンを検討し、酸化電位の低下の機構を明らかにすることが最初の目的である。

: NN の C2 位に負電荷をもつ NN-2-ide は系中で発生させることができるが、室温で DMSO 中、30 分程度で分解する不安定な化学種であることが知られている。それに対して、上記ラジカルメタロイドはシリカゲルで分離可能な室温で安定な化学種である。従ってこの化合物を用いて NN を導入するためのカップリング試薬を開発することが可能であろう。その検討を行う。

: NN-Au(I)-Phosphine のラジカルメタロイドの場合、ポリホスフィンを用いれば多核の (NN-Au-Phosphine)<sub>n</sub> を調製可能である。この手法の確立とその手法を利用した金-金親和性相互作用並びに NN 間の磁氣的相互作用を明らかにする。

: その他の新たなラジカルメタロイドの開発を行う。

(2): 有機金属錯体のスピン軌道相互作用を利用する長寿命光電荷分離状態の生成と応用

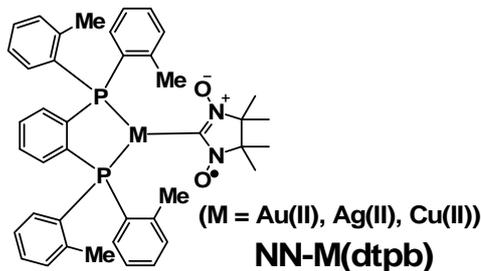
: 先に述べた **D-Pt-A** よりもさらに D と A の間の距離を長くし、白金錯体の吸収波長を長波長化した白金ポルフィリン錯体を合成し、光電荷分離を検討する。

: 白金ビス(2-ピリジルアミノ)イソインドール-1,3-ジイリデン白金錯体(**D-PtBPI-A**) を合成しその磁場効果を検討する。

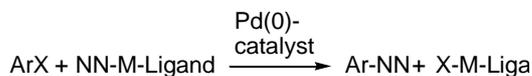
### 3. 研究の方法

(1): ラジカルメタロイドの創製と機能

: 先の **NN-Pt(NCN)** で観測された **NN** の酸化電位の低下の原因を調査するため **NN** の C2 と結合する金属イオンを種々検討する。金属イオンとして Au(I), Ag(I), Cu(I) を選び配位子として 1,2-ビス(ジ-2-トルイルホスフィノ)ベンゼン(**dtpb**)を用いた **NN-M(dtpb)** を合成する。それらの酸化電位を測定し、理論計算を含めて、酸化電位の低下及びその金属イオン依存性を解明する。

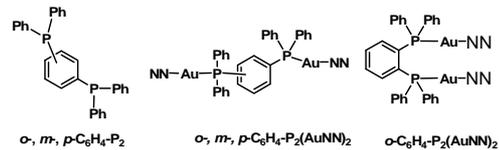


: クロスカップリングの **NN** 導入試薬としては、合成が容易で、単純な構造をもつラジカルメタロイドが望ましい。反応としては、(Pd(0)錯体を触媒とする)クロスカップリング反応を想定し、ハロゲン化アリール(ArX)と反応して ArNN を生成するラジカルメタロイドの探索を行う。



: まず、**NN-H**, 金属イオン, ホスフィンを混ぜ合わせることによるラジカルメタロイドを高収率で得るための合成法を確立する。リガンドを決定後、リガンドを複数個もつ電子系(-Ln)を合成する。最終的に -Ln, 金属イオン, **NN-H**, 塩基、を加え、多核ラジカルメタロイド錯体( $\pi$ -Ln) [**MNN**]*n* を調製する。生成した多核メタロイド錯体の構造を検討する。-Ln が、例えば、下に示す **o, m-**,

**p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>** (P = PPh<sub>2</sub>) のような場合についての **NN** 間の磁氣的相互作用や金-金間親和性相互作用について検討する。

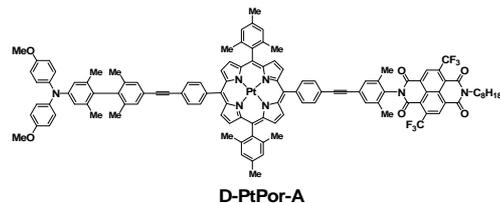


: 一つの金属イオンに **NN** が C2-位で二つ配位するジラジカル種は先に述べた水銀錯体 **NN-Hg-NN** しか報告されていない。関連化合物として、これまでの研究で述べた Weiss の **NN<sup>+</sup>-Pd-NN<sup>+</sup>** が知られているが、ジラジカルには変換されていない。我々は Weiss のジカチオンを還元してジラジカルに変換可能と考え、検討することにした。

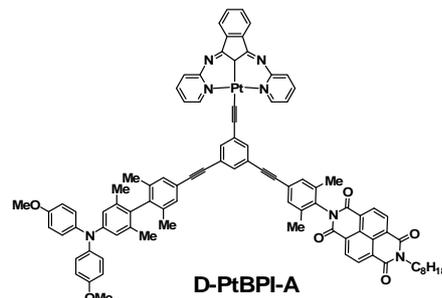
もう一つ新たなラジカルメタロイドはこれまでのラジカルメタロイドと亜硝酸(HNO<sub>3</sub>)との反応により得られている。これらの化合物の構造を決定し、その性質を明らかにする。

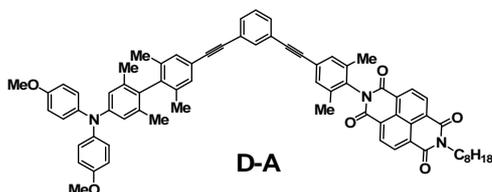
(2): 有機金属錯体のスピン軌道相互作用を利用する長寿命光電荷分離状態の生成と応用

: 1. で述べた **D-Pt-A** の白金ジアセチリド部を白金ポルフィリン(**PtPor**)に変更し、さらに D と A の距離を長くした **D-PtPor-A** を合成し電荷分離状態寿命を測定し光電荷分離状態のスピン状態を明らかにする。



: 長寿命電荷分離の挙動に更なる知見を得るため、下に示す単純な **D-A** 錯体、白金増感剤部を取り付けた **D-PtBPI-A** を合成し、その光電荷分離を検討する。特に、**D-PtBPI-A** では光電荷分離状態寿命に及ぼす磁場効果を検討する。



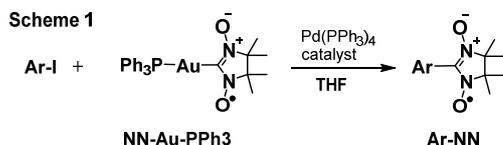


#### 4. 研究成果

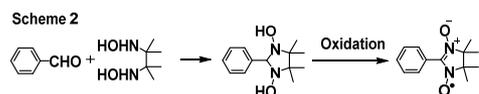
##### (1) : ラジカルメタロイドの創製と機能

: **NN-M(dtpp)** (M = Au(I), Ag(I), Cu(I)) を合成し、NN 部の酸化電位を測定した。いずれの場合も大きく負側にシフトした電位を与えた ( $E_{ox} = -0.28$  (Au(I) complex),  $-0.31$  (Ag(I)),  $-0.37$  V (Cu(I))). 検討した第 11 族元素の中で最も負の酸化電位を与えたものは銅錯体であり、**NN-H** と比較すると、その差は  $-0.75$  V であった。ラジカルメタロイドの NN 部の酸化電位が金属依存性を大きく受けることから、NN の C2 炭素と金属イオンの C2-M 結合が酸化電位に大きな影響を与えることが推定される。C2-M 結合の性質に知見を得るため Natural Population Analysis (NPA) を行った。その結果、NN 部の C2 炭素上負電荷と酸化電位の間に良好な相関がみられた ( $R = 0.996$ )。従って本ラジカルメタロイドの NN 部の酸化電位が小さい原因は C2-M のシグマ結合の分極と相関があり、NN の炭素がより負に分極する場合より小さな酸化電位を示すことが分かった。

: 合成が容易な **NN-Au-PPh<sub>3</sub>** を試薬として Pd(0) を触媒とする **Ar-X** と **NN-Au-PPh<sub>3</sub>** のクロスカップリングを検討した。その結果、高い収率で **Ar-NN** が生成することが分かった。Ar としては通常の芳香族化合物の他に種々のヘテロ環化合物に適用可能であった。Ar-X の X としてヨード体の収率が最も良好であった (Scheme 1)。Cl 体は反応しなかった。



これまで NN を芳香環に導入するためには芳香族アルデヒドと  $N,N'$ -ジヒドロキシ-2,3-ジメチルブタン-2,3-ジアミンを縮合させる Scheme 2 に示す手法がもっぱら用いられて

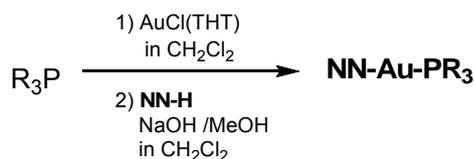


きた。しかしこの方法は、特に芳香環に電子供与性基が置換している場合上手く進行しない難点があった。本クロスカップリング法は、この従来法の欠点を補うことができる優

れた方法と成りえる (発表論文 6)。

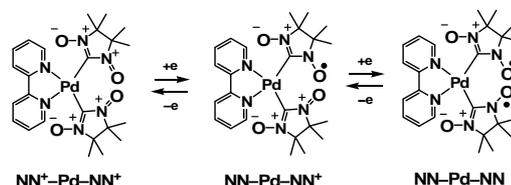
: **NN-H**, 金属イオン, 種々のホスフィンのリガンドを混ぜ合わせるだけで高収率でラジカルメタロイドを得るため一般的手法を確立した (Scheme 3, 発表論文 1)。

##### Scheme 3.

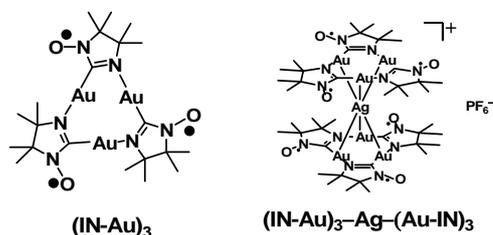


$o$ -,  $m$ -,  $p$ -ノエレンヒス(キノールホスフィン)のビスラジカル金錯体 ( $o$ -,  $m$ -,  $p$ - $C_6H_4$ - $P_2$ (AuNN)<sub>2</sub>) について検討を行った。これらの錯体では  $m$ -や  $p$ -錯体では二つの NN は離れているのに対して  $o$ -体では二つの NN は近接しており双極子-双極子相互作用による微細構造が観測された。さらに、 $o$ -体の固体構造では、金-金の van der Waals 半径の和 ( $3.32$  Å) 以内に短い分子内接触 ( $2.89$  Å) が観測された。トルエン中では  $m$ -体、 $p$ -体は紫色であるのに対して、 $o$ -体の色のみ緑色を呈している。理論計算によると緑色の  $412$  nm の吸収によるもので、Au-Au の  $d$  起動から NN や Ph 基の  $\pi^*$  軌道による繊維であることが明らかになった。溶液中における金-金親和性相互作用は吸収スペクトルのみならず、酸化電位にも反映していることが分かった。

: 金属イオン上に NN ラジカルが二つ導入された化合物は、先に述べた水銀錯体の例のみであり、殆ど検討されていない。Weiss は 2002 年に NN カチオンが C2 位で二つ Pd イオンに配位した **NN<sup>+</sup>-Pd-NN<sup>+</sup>** を合成したが、ラジカル種への変換は報告されていない。我々は **NN<sup>+</sup>-Pd-NN<sup>+</sup>** を還元すれば **NN-Pd-NN<sup>+</sup>** や **NN-Pd-NN** が得られると考え、それらを合成し磁氣的性質を明らかにした (発表論文 5)。



また、上記 4-(1)- の部分で検討した **NN-Au-PPh<sub>3</sub>** をイミノニトロキシド体 **IN-Au-PPh<sub>3</sub>** に変換する目的で亜硝酸と反応させたところ、**IN-Au** の 3 量体 (**IN-Au**)<sub>3</sub> が予想せず得られることを X 線構造解析から明らかにした。興味深いことに三つの **IN** 基は 3 量体内で強磁性的 ( $J/k_B = +29$  K) に相互作用していることが分かった。この三角形 3 量体は  $AgPF_6$  の反応し、 $Ag^+$  が三角型錯体に挿入されたインターカレーション型錯体が得られたことを明らかにした (発表論文 3)。



(2): 有機金属錯体のスピン軌道相互作用を利用する長寿命光電荷分離状態の生成と応用

: 3-(2)- で述べた **D-PtPor-A** を合成し、それらの過渡吸収を測定した(過渡吸収スペクトルの測定は研究分担者である野崎浩一グループで行われた)。光電荷分離状態寿命は THF 中、二成分で 680 マイクロ秒 (88%) と 6.4 ミリ秒 (12%) の長寿命光電荷分離状態が観測された。スピン状態に知見を得るため時間分解 ESR 測定を行った。その結果、全吸収型の吸収が観測された。このことは、1 重項励起 PtPor から、Pt(II) の大きなスピン軌道相互作用により、高速で 3 重項の PtPor に変化し、そこから 3 重項のラジカルイオン対が生成することを示している。

: 長寿命光電荷分離状態のスピン状態に更なる知見を得るため、**D-PtBPI-A** について検討した。比較として **D-A** についても検討を行った。**D-PtBPI-A** の場合、光電荷分離状態の寿命は外部磁場をかけないゼロ磁場下で約 4.3 マイクロ秒であり、270 mT の外部磁場下で電荷分離状態は 9.6 マイクロ秒に長寿命化した。一方、**D-A** 体はゼロ磁場下では白金錯体と概ね同じ 4.0 マイクロ秒であったが、270 mT の磁場下で 1.5 マイクロ秒に短寿命化した。このような外部磁場による寿命の制御は三重項電荷分離状態の高磁場下での分裂を考えて説明することができる(発表論文 2)。

また、**D-A** 体に関しては、室温、ポリマーマトリックス中で数百ミリ秒の寿命が観測されトルエン中、100 K の凍結溶媒中で 5.4 s の極めて長寿命の電荷分離状態が観測された(発表論文 4)。

#### < 引用文献 >

- K. Okada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15908-15910.  
 K. Okada et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17866-17868.  
 K. Okada, K. Nozaki, K. Akiyama et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10374-10375.

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 16 件)

- S. Suzuki, S. Kira, M. Kozaki, M. Yamamura, T. Hasegawa T. Nabeshima, K. Okada, "An efficient synthetic method for organometallic radicals: structures and

properties of gold(I)(nitronyl nitroxide)-2-ide complexes", *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 2653-2659, 査読有, DOI: 10.1039/C6DT04685A.

T. Miura, D. Fujiwara, K. Akiyama, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, T. Ikoma, "Magetical Control of the Charge-Separated State Lifetime Realized by Covalent Attachment of a Platinum Complex", *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 661-665, 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b02887.

S. Suzuki, T. Wada, R. Tanimoto, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Miyake, Y. Hosokoshi, K. Okada, "Cyclic Triradicals Composed of Iminonitroxide-Gold(I) with Intramolecular Ferromagnetic Interaction", *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10791-10794, 査読有, DOI: 10.1002/anie.201604320.

K. Kimoto, T. Satoh, M. Iwamura, K. Nozaki, T. Horikoshi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, "Very Long-Lived Photoinduced Charge-Separated State of Triphenylamine-Naphthalenediimide Dyads in Polymer Matrices", *J. Phys. Chem. A.* **2016**, *120*, 8093-8103, 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpca.6b07705.

S. Suzuki, H. Yokoi, Masatoshi Kozaki, Y. Kanzaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, "Synthesis and Properties of a Bis[(nitronyl nitroxide)-2-ide radical anion]-Palladium Complex", *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4740-4744, 査読有, DOI: 10.1002/ejic.201402564.

R. Tanimoto, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, "Nitronyl Nitroxide as a Coupling Partner: Pd-Mediated Cross-Coupling of (Nitronyl Nitroxide-2-ido)gold(I)(triphenylphosphine) with Aryl Halides" *Chem Lett.* **2014**, *43*, 678-680, 査読有, DOI: 10.1246/cl.131162.

[学会発表](計 125 件)

国際会議(招待、依頼、16 件)

X Russian-Japanese Workshop "OPEN SHELL COMPOUNDS AND MOLECULAR SPIN DEVICES", (September 19-23, 2016, Novosibirsk, Russia) K. Okada, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hosokoshi, "New Aspects of Nitronyl Nitroxides in Materials Science"

The 11th Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience - 2015 (KJFP-2015) (June 26-28, Jeju, Korea) K. Okada, "Spin-sorted Photoelectron Transfer Using Pt-complexes"

環太平洋国際会 (Pacifichem2015) (Dec. 15-20 in 2015, Honolulu, Hawaii, USA) K. Okada, “New Aspects of Nitronyl Nitroxides in Materials Science”

The 14th International Conference on Molecule-based Magnets (July 5-10, 2014, Saint Petersburg, Russia) S. Suzuki, M. Kuratsu, T. Ezaki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takeji, and K. Okada, “Preparations and Magnetic Properties of Trioxyltriphenylamine Radical Cation Salts”

他 12 件

#### 国際会議(一般、47 件)

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2016) (Sept. 4-8, 2016, Sendai International Center, Miyagi, Japan) T. Tahara, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, Y. Hosokoshi, Y. Miyake, H. Nojiri, K. Okada, “Synthesis and Properties of Radical-substituted Phenothiazines and Their Cationic Species”.

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM 2016) (Sept. 4-8, 2016, Sendai International Center, Miyagi, Japan) M. Haraguchi, E. V. Tretyakov, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, “Studies on Magnetic Properties of Bis(nitroxide)azulenes and Their Copper-complexes”.

環太平洋国際会 (Pacifichem2015) (Dec. 15-20, Honolulu, Hawaii, USA) S. Kira, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada, “Studies on syntheses and properties of open-shell molecular system ligated with pi-conjugated phosphines”.

環太平洋国際会 (Pacifichem2015) (Dec. 15-20, Honolulu, Hawaii, USA) T. Wada, S. Suzuki, M. Kozaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, K. Okada, “Studies on magnetic properties of trinuclear gold(I) complexes bearing imino nitroxide radicals”.

他 43 件

#### 国内会議・学会 (招待講演、1 件)

第 9 回 電子系シンポジウム (平成 27 年 11 月 20-21 日, 犬山市, レイクサイド入鹿) 岡田恵次, “開殻パイ電子系化合物の合成とスピン機能開発”.

#### 国内学会 (一般、61 件)

第 27 回基礎有機化学討論会 (平成 28 年 9 月 1-3 日, 広島, 広島国際会議場) 吉良沙也加, 鈴木修一, 小寄正敏, 岡田

恵次, “ポリホスフィン配位子を有する多核ニトロニルニトロキシド金(I)錯体のワンポット合成: 構造と性質”.

日本化学会第 95 春季年会 (平成 27 年 3 月 25-29 日, 慶應義塾大学, 日吉キャンパス, 神奈川) 木本健嗣, 佐藤翼, 堀越敬史, 鈴木修一, 小寄正敏, 岡田恵次, 岩村宗高, 野崎浩一, “トリフェニルアミン-ナフタレンジイミド連結分子における長寿命光電荷分離状態の寿命のポリマーマトリクス依存性”

日本化学会第 95 春季年会 (平成 27 年 3 月 25-29 日, 慶應義塾大学, 日吉キャンパス, 神奈川) 石川絵美子, 前馬純一, 岩村宗高, 神原隆介, 鈴木修一, 小寄正敏, 岡田恵次, 野崎浩一, “ジホスフィン配位子をもつ発光性銅三配位フェニルアセチリド錯体の励起状態における構造変化と発光物性”  
他 58 件

{ 図書 } (計 1 件)

岡田恵次, 鈴木修一, (編者: 西長亨) Wiley, Organic Redox Systems, 2016, Chapter 8 (pp, 269-285)

{ その他 }

ホームページ:

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/chem/phyorg/POCweb/index.html>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

岡田 恵次 (OKADA, Keiji)

大阪市立大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号: 50152301

##### (2) 研究分担者

野崎 浩一 (NOZAKI, Koichi)

富山大学・大学院理工学研究部・教授  
研究者番号: 20212128

##### (3) 連携研究者

##### (4) 研究協力者

田原拓真 (TAHARA, Takuma)

吉良沙也加 (KIRA, Sayaka)

原口 誠 (HARAGUCHI, Makoto)

田中伸明 (TANAKA, Nobuaki)

和田智之 (WADA, Tomoyuki)

谷本理勇 (TANIMOTO, Ryu)

横井宙是 (YOKOI, Hiroyuki)