

識別番号 P 9

研究課題 量子ビットを目指した混合原子価状態の分子認識制御
-極低温多核 NMR によるアプローチ-

研究代表者 (物質生命理工学科) 早下 隆士

共同研究者 (機能創造理工学科) 後藤 貴行 (物質生命理工学科) 遠藤 明, 橋本 剛

Summary We have been studied the mixed-valence states of various symmetric (β -diketonato)ruthenium binuclear complex by using electrochemical technique. When the magnitude of interaction between two nuclei through bridging ligand is appropriately designed, the mixed valence state of binuclear complex can be used as so-called "quantum bit". The resonant frequency depends on the internal electric and magnetic fields around nuclei. In this project, the properties of ruthenium complexes including the oxidation state are examined with the multi-nuclei NMR experiments at quite low temperature and the feasibility to control the mixed-valence state by using molecular recognition processes is evaluated. In the present report, ^{13}C -NMR spectra for the stereoisomeric pair of symmetrical binuclear ruthenium complex, $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-OEt})_2]$ in high magnetic field and at quite low temperature were studied. It was found that the longitudinal relaxation time T_1 of the binuclear ruthenium complexes were much longer than that of the paramagnetic mononuclear complex $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$. Consequently two spins on Ru were estimated to be strongly coupled as singlet dimer, making both the complexes diamagnetic.

1. 研究背景

(1) 混合原子価状態と (β -ジケトナト) ルテニウム錯体
量子コンピューターが現在多方面から開発されている中、**量子ビット**の実現方法の一つとして「混合原子価状態」が注目されている。これは、等しい環境にある二つの核(中心金属)間を電子が摂動することで現れる量子化状態である。

対称二核錯体(2つの中心金属の環境が等しく、有機化合物が金属に配位したもの)の混合原子価状態は、二核間の相互作用の大きさによって3つにクラス分けされる¹⁾。このとき二核間にClass IIとよばれる適度な相互作用があれば、電気化学的に(=還元剤などの試薬を用いずに電圧を制御することで)一電子還元を実行すると混合原子価状態が出現し、価電子は二核のどちらかに量子確率的に存在するが、この量子化状態の実現には、以下の2つの条件が必要不可欠となる。

条件1) 錯体が電気化学的に活性かつ電極反応生成物が安定であること。

条件2) 核から電子が出入りしていること(酸化還元部位は中心金属であること)

この2つの条件を満たすのが、化学科分析化学研究室で長年研究しているトリス(β -ジケトナト)ルテニウム錯体である(理由については昨年度報告²⁾を参照)。

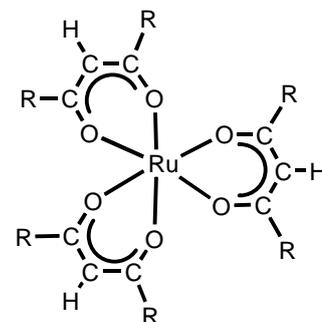


図1 トリス(β -ジケトナト)ルテニウム錯体

(2) 混合原子価状態の外部制御と量子ビットの構築

混合原子価状態を量子ビットとして用いる為には外場による制御が不可欠であり、本研究では分子認識による混合原子価状態の制御が可能な系の構築が将来構想となる。右の図3に金属の酸化数がII価-III価の場合を例にとってその概念を示した。架橋配位子に分子認識サイトを接続し、それを用いて対称二核錯体を構築する。この時二核間にクラスII程度の適度な相互作用があれば、電気化学的に一電子還元を実行すると混合原子価状態が出現し、価電子は二核のどちらかに量子確率的に存在する。ここにターゲット分子（あるいはイオン）を作用させると、ターゲット分子は架橋配位子の認識部位と超分子構造を形成し、架橋部分の電子状態の変化により二核間相互作用が減少し、どちらかの核に電子が偏る。即ち、ターゲット分子をプローブとした量子ビットが構築される事になる。

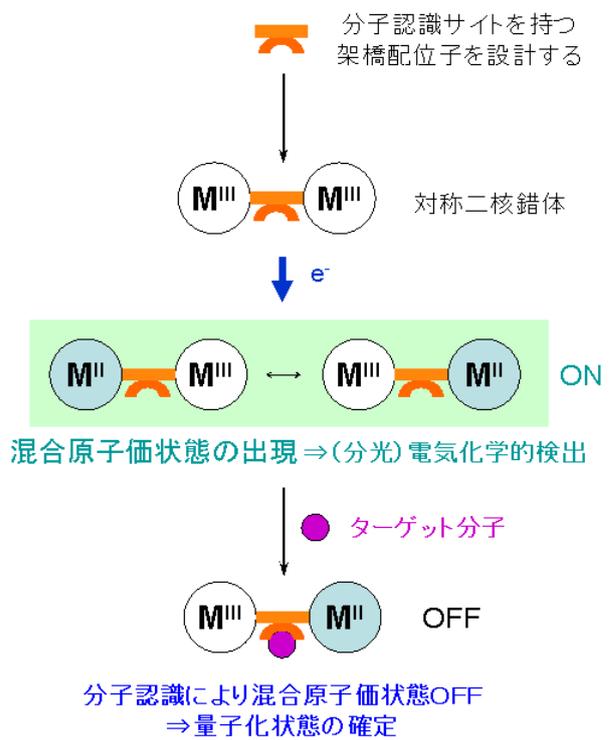


図2 量子ビット実現の概念図

2. 研究の目的

本研究の目的は極低温多核NMR (Nuclear Magnetic Resonance: 核磁気共鳴) 測定を用いて、(β-ジケトナト) ルテニウム錯体におけるルテニウムの酸化状態を調べることである。NMRは原子核の持つマイクロな磁気モーメントを利用して原子核の周りの電氣的・磁氣的

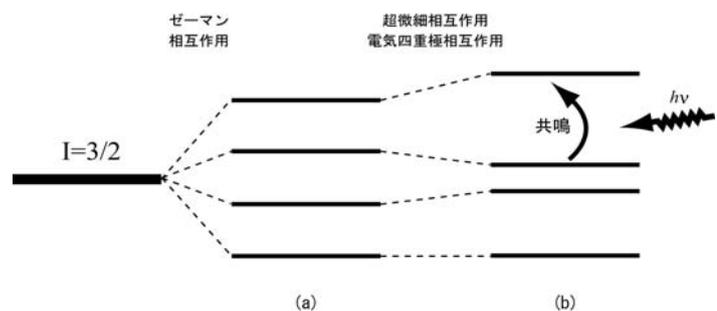


図3 原子核スピンI(図はI=3/2)のエネルギー

軌道の分裂を示した(詳細は昨年度報告²⁾を参照)。このとき共鳴周波数は

$$\text{共鳴周波数} = \text{ゼーマンエネルギー} + \text{ナイトシフト} + \text{四重極シフト}$$

$$(\text{ゼーマン相互作用}) \quad (\text{超微細相互作用}) \quad (\text{電気四重極相互作用})$$

で表される。これより、共鳴周波数から超微細相互作用及び電気四重極相互作用の大きさ、すなわち原子核の周りの内部磁場及び電荷分布を知ることが出来る。

次に分子を構成するさまざまな原子において、それぞれNMR測定を行い(=多核NMR)、

それぞれの核種のシフトを比較することで、分子内における磁場分布を知ることが出来る。これは磁性を担う電子スピン（本研究ではRu原子の4d電子）の波動関数が分子内でどの程度、どの方向に広がっているかを示す指標となる。

我々はこの特性を利用して多核NMR、特にまず、ルテニウム原子核のNMRを行い、混合原子価状態の検出を試みる。原子価の違うルテニウム原子では、まず電子スピンの違いから原子核の受ける内部磁場が異なることが予想される。また、価数の違いから電荷分布にも違いが現れることが期待され、それらが共鳴周波数の違いとして検出されると思われる。

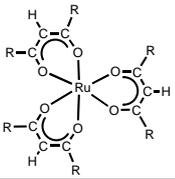
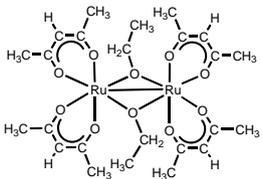
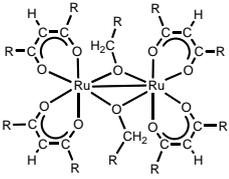
ルテニウム原子を始めとする多核NMRをおこなうためには、10 T近い強磁場が必要になるが、機能創造理工学科低温物性物理研究室所有の12 T超伝導マグネットなら実験可能である。また、研究室で所有している液体ヘリウムを用いた極低温クライオスタットも併用できるので、錯体の量子性を顕著にすることも可能である。その意味からも、機能創造理工学科低温物性物理研究室で極低温多核NMR測定を行うことは非常に有効であると考えられる。

3. 研究・実験の方法

(1) 錯体の合成

本研究で行う予定の化合物と、その構造、磁性、サンプル準備状況を以下の表1にまとめた。これらはいずれもトリス（β-ジケトナト）ルテニウム錯体である。[Ru^{III}(a cac)₃]（表1のNo.1）のみ市販品を利用したが、それ以外はそれぞれ当研究グループで新規に合成したものである³⁾。粉末サンプルについては過去に合成を行っているものの、固体多核NMR測定必要量（約0.4 g）はないのでそれぞれ大量合成する必要がある。また、結晶サンプルについては別途調製条件を検討する必要がある。

表1 測定計画サンプル一覧（2008年8月時点）

No	錯体	構造式	置換基	磁性	粉末(0.4 g)	単結晶
1	[Ru ^{III} (acac) ₃]		R=CH ₃ (Me)	常磁性 (d ⁵ -low spin)	2007年度 測定済	作成中
2	[Ru ^{III} (bhba) ₃]		R=C ₆ H ₅ (Ph)	常磁性 (d ⁵ -low spin)	測定まち	やや困難
3	[Ru ^{III} (acac) ₂ (OEt) ₂] (<i>meso</i>)			弱い磁性 (カップリング)	今回測定 済	未作成
4	[Ru ^{III} (acac) ₂ (OEt) ₂] (<i>racemi</i>)		反磁性 (カップリング)	今回測定 済	未作成	
5	[Ru ^{III} (acac) ₂ (OEt) ₂] (<i>meso/racemi</i>)		R=CF ₃ または CH ₃	未測定	合成予定	未作成
6	[Ru ^{III} (acac) ₂ (OEt) ₂] (<i>meso/racemi</i>)			未測定	合成予定	未作成

(2) 測定方法

測定はNMRスペクトル測定、スピン-格子緩和時間 T_1 及びスピン-スピン緩和時間 T_2 測定を行い、合成された錯体において観測されるNMR共鳴周波数及び緩和時間から錯体中の磁氣的・電氣的情報を得る。磁場は12T超伝導マグネットを用いて12Tまで、温度は液体ヘリウムクライオスタットを用いて0.5 K、NMR周波数500 MHzまでの範囲で測定を行う。測定方法としてスピンエコー法を用いる。

4. 研究結果および考察

2007年度前半では準備段階として、単核錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ の粉末試料に対して極低温強磁場多核NMR測定を行った。その結果、 ^{101}Ru -NMRスペクトルを観測することに成功したが、粉末試料のためにスペクトルは非常に広いパウダーパターンになっていることがわかった。そのため、 ^{13}C -NMRスペクトルの詳細な温度変化を調べたところ、ピーク2に関してCurie則的な振る舞いが観測された。これは磁化率測定の結果とコンシステントであり、中心Ru金属が $S=1/2$ を持った三価の状態であることをマイクロに示唆している。

2007年度後半以降では、アルコキシド架橋二核錯体（表1のNo.3,4）の粉末試料に対して極低温強磁場多核NMR測定を行った。これらの錯体は末端のアセチルアセトンの結合の向きの違い（ジアステレオマー）だけで、錯体中心の基本的な性質である磁氣的性質に大きな違いが見られているという大変興味深い化合物である³⁾。この違いの原因を追及するに当たり、極低温多核NMRは大きな威力を発揮するものと思われた。

図4は、 ^{13}C NMRフーリエ変換スペクトルの重畳測定から縦緩和時間 T_1 を測定し、フィッティングをしたものである。

この結果、 T_1 には*racemi*, *meso*に含まれる長い成分 $(T_1)_2=116\text{ s}$ 、 $T_1=117\text{ s}$ と*racemi*のみ短い成分である $(T_1)_1=4.3\text{ s}$ とが観察された。長い成分はサンプルホルダーであるPTDE ($T_1=117\text{ s}$)と同じレベルの非常に長いものであることがわかった。これは中心金属Ruに $S=1/2$ を持つ $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$ 単核錯体（昨年度測定）と比べて数千倍遅く、二つの核（Ru-4d電子スピン）が反強磁性的にカップリングして一重項ダイマーを形成しており、錯体全体としては反磁性となっていることが分かった。

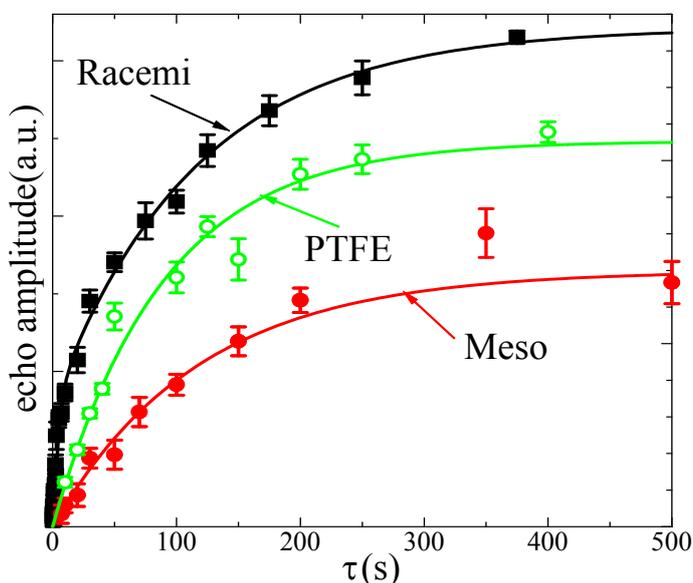


図4 各錯体の緩和時間と強度の関係。
実線は2成分系によるフィッティングを表している。

5. 今後の課題・展望

(1) 単結晶サンプルの測定

昨年度までに測定をした単核錯体 $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_3]$ および二核錯体 $[\{\text{Ru}^{\text{III}}(\text{acac})_3\}_2]$ を原料とし、大型(数mm角)の単結晶サンプルをNMR測定する。単結晶サンプルは試料の軸方向がそろっているため粉末サンプルの測定よりも異方性を考慮した精密な測定が可能となる。

(2) ルテニウム核以外の核種測定

極低温強磁場多核NMR測定において、感度良く測定しやすい核種としてフッ素(^{19}F)が良く知られている。そこでRu金属の原子価状態をより精度良く調べるために、トリフルオロメチル(CF_3)基を持つ錯体(表1の5、6番)を合成し、その ^{19}F -NMR測定を行うことによって、錯体中の磁氣的・電氣的情報を得る事も試みる。キャラクターゼーションは ^1H -NMR(プロトン核磁気共鳴スペクトル)、FAB-MS(高速原子衝撃質量分析)、元素分析、電子スペクトル、およびサイクリックボルタンメトリー(CV)をはじめとする電気化学的手法の各種方法で行う。

(3) 架橋部への分子認識部位の導入

可能であればこの結果を基に、架橋部に分子認識部位を導入する。具体的には

- ・ アルカリ金属イオンを選択的に取り込むクラウンエーテル部位
- ・ 糖および糖鎖と選択的に超分子形成を行うボロン酸(エステル)部位

を導入することを検討する。これらの二核錯体の分子認識能、混合原子価状態の安定性を確認した上で、必要なNMR測定を行う。

6. 参考文献

- 1) M.B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 247 (1967).
- 2) 第2回上智大学研究機構フェスティバル、P11 (2008) .
- 3) T. Hashimoto, Y. Kawamoto, Y. Ishitobi, T. Sasaki, Y. Fukuda, A. Yamagishi, H. Sato, K. Shimizu and T. Hayashita, *Chem. Lett.*, **36**(9), 1174-1175 (2007).