



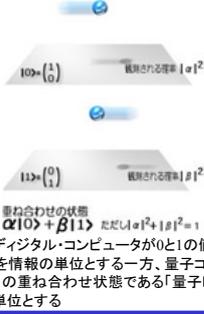
極低温多核NMRを用いたルテニウム二核錯体の混合原子価状態の検出

物質生命理工学科 : 遠藤 明・早下 隆士・橋本 剛
機能創造理工学科 : 後藤 貴行

Background

次世代超高速コンピューターである量子コンピューターを実現するには量子ビットの実現と制御は重要な技術要素である。近年、量子ビットの候補として金属多核錯体の混合原子価状態が注目されている。我々の研究グループでは、これまでに、種々の(β-ジケトナト)ルテニウム二核錯体を合成し、それらの混合原子価状態を電気化学的方法および、分光学的な方法により調べてきた。しかし、量子ビットの実現のためには、電気化学的方法や分光学的な間接的な検出方法ではなく、混合原子価状態の直接的な検出が不可欠である。極低温多核NMRは錯体中のルテニウム、炭素、フッ素の3種類の原子の電子状態を直接的に固体状態で観測できるため、混合原子価状態の直接的な検出には非常に優れた手段であると考えられる。

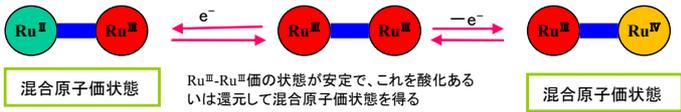
量子ビット



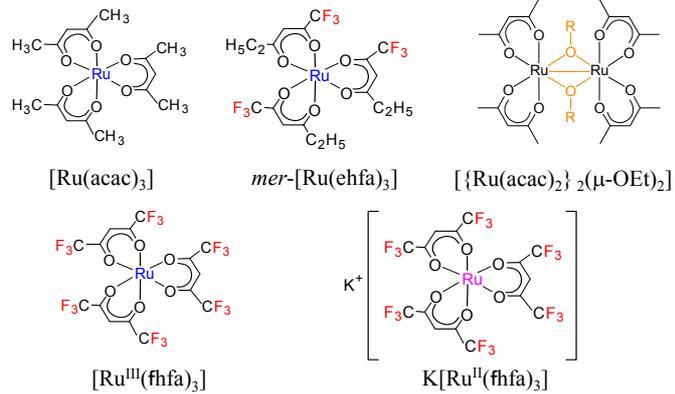
通常のデジタル・コンピューターが0と1の値をとる「ビット」を情報の単位とする一方、量子コンピューターでは0と1の重ね合わせ状態である「量子ビット」を情報の単位とする

Mixed-valence state

(β-ジケトナト)ルテニウム錯体は2つの混合原子価状態をとれる



Ruthenium complexes



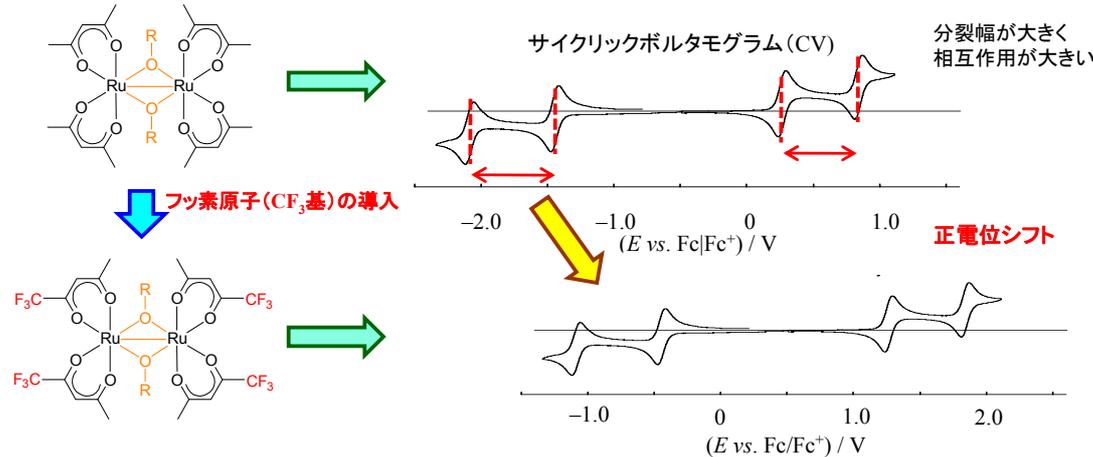
Purpose

1. 空気中で安定なRuIII-RuIII価および混合原子価状態のRuII-RuIII 価(β-ジケトナト)ルテニウム二核錯体を合成する。このために、アルコキシ架橋ルテニウム2核錯体を骨格として、これにトリフルオロメチル基を導入した2核錯体を合成すること。フッ素原子の導入は、Ruの価数をIII価からII価へ変えることにより混合原子価状態を実現できるばかりでなく、さらに¹⁹F核の大きな自然存在比と核磁気モーメントを反映した極めて高い精度でのNMR測定が可能となる。
2. 合成した錯体のルテニウム、炭素、およびフッ素の極低温多核NMR測定によって混合原子価状態を評価し、ルテニウム錯体の混合原子価状態の新たな検出方法として確立させること。
3. 今回は数種の含フッ素ルテニウム2核錯体および3価を合成し、極低温多核NMR測定を行い酸化数の違いを観察すること。

Synthesis of dinuclear complex with F atoms

RuII-RuIII価およびRuII-RuIII価の状態がともに空気中で安定なルテニウム二核錯体を合成しなければならない。さらに、ルテニウム間相互作用が大きくなければならないので、アルコキシ架橋(β-ジケトナト)ルテニウム二核錯体を基本骨格として用いる。

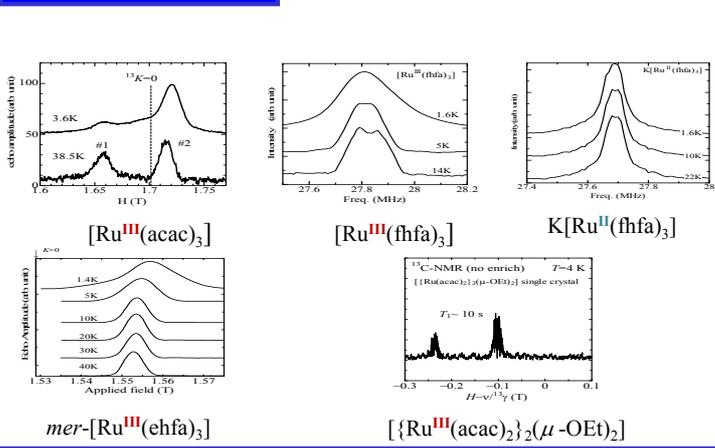
アルコキシ架橋(β-ジケトナト)ルテニウム二核錯体



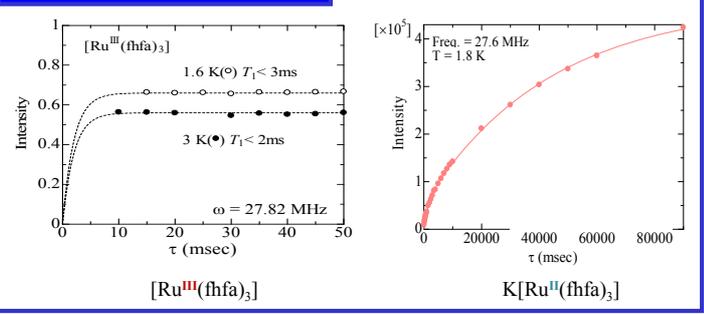
第一還元電位は約-1.4 V vs. Fc/Fc+であるのでRuII-RuIII価の混合原子価錯体は空気中で安定に存在しない。

β-ジケトンの置換基をメチル基からトリフルオロメチル基に置換し、第一還元電位を約-0.5 V 付近に正電位シフトさせる。これにより、空気中でも安定な混合原子価錯体が得られる。

¹⁹F and ¹³C NMR



Relaxation time



Conclusion

- ・ 明確な¹⁹F NMRシグナルの観測に成功した。
- ・ ルテニウムの酸化数による¹⁹F NMRシグナルのケミカルシフトの差はなかったが、線幅にその違いが現れた。
- ・ ルテニウムの酸化数による違いは緩和時間と線幅に大きく表れていた。

Effects of CF₃ substitution

Compound	Shift	Width	T ₁ at 4 K	Ru	CF ₃
[RuIII(acac) ₃]	Curie	Curie	< 5 ms	III	0
mer-[RuIII(ehfa) ₃]	Curie	Curie	< 5 ms	III + Δ	3
[RuIII(fhfa) ₃]	Curie(small)	dia	< 5 ms	III - Δ	6
K[RuII(fhfa) ₃]	dia	dia	~ 30 s	II	6

Chemical shift and Line width

