識別番号　P6　2012 年度完了学内共同研究

研究課題　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

研究代表者　遠藤　明(理工学部物質生命理工学科)

共同研究者　後藤　貴行(機能創造理工学科)、早下　隆士(物質生命理工学科)、　橋本　剛(物質生命理工学科)

Summary　Achievement and the control of quantum bits are important key technological elements of the quantum computer that is the next generation super-high-speed computer. In recent years, the mixed-valence states of the metal polynuclear complexes have received attention as a candidate of quantum bits. Multi nucleus NMR at extremely low temperature is a powerful tool of the detection of mixed valence state.

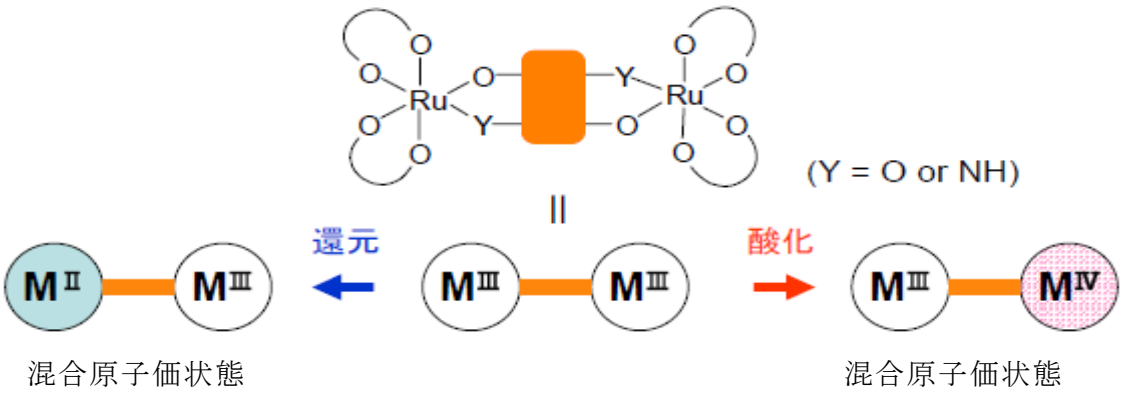
We could synthesized many monomeric and dimeric (β-diketonato)ruthenium complexes with trifluoromethyl substituents, and their Multi nucleus NMR of ruthenium, carbon, and fluorine atoms at extremely low temperature were investigated.

１．研究の目的及び背景

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上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化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。さらに、分子認識やイオン認識による混合原子価状態の制御も可能であることを明らかにしてきた。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。

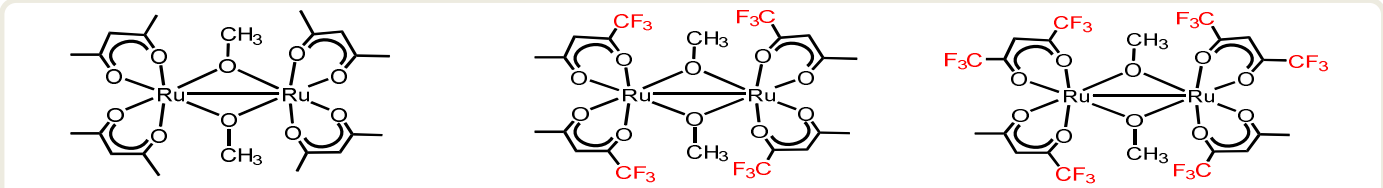
極低温多核 NMR は錯体中のルテニウム、炭素、フッ素の 3 種類の原子の電子状態を直接的に固体状態で観測できるため、混合原子価状態の直接的な検出には非常に優れた手段であると考えられる。



２．研究の方法・内容

2．1．安定な混合原子価ルテニウム二核錯体の合成

空気中で安定な Ru^{III}-Ru^{III}価および混合原子価状態の Ru^{II}-Ru^{III}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、アルコキソ架橋ルテニウム 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 ^{19}F 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。



rac - $[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu\text{-}OMe)_2]$　*rac* - $[\{Ru(fhma)_2\}_2(\mu\text{-}OMe)_2]$　$[\{Ru(fhfa)(fhma)\}_2(\mu\text{-}OMe)_2]$

2.2. 極低温多核 NMR 測定による混合原子価状態の検出

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．研究の成果

トリフルオロメチル基を 6 個導入した 2 核錯体（$[\{Ru(fhfa)(fhma)\}_2(\mu\text{-}OMe)_2]$）を合成することに成功した。 この錯体の電気化学測定を行ったところ、空気中で安定な Ru^{III}-Ru^{III}価の混合原子価状態を取りうることがわかった。(Fig. 1) そこで、定電位還元を行ったところ、Ru^{III}-Ru^{III}価の混合原子価状態の二核錯体を作り出すことに成功した。(Fig. 2) 生成した錯体を取り出すことには成功しなかったが、単離できれば、錯体内により不対電子が多く存在する状態が考えられるため、錯体そのものは常磁性になり、磁性の変化を ^{19}F-NMR および磁化率測定により観察することにより、混合原子価状態を検出できると考えられた。

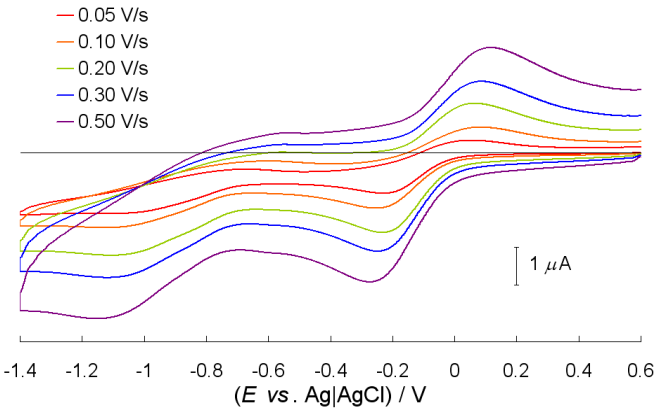


Fig. 1 CV of $([\{Ru(fhfa)(fhma)\}_2(\mu\text{-}OMe)_2])$

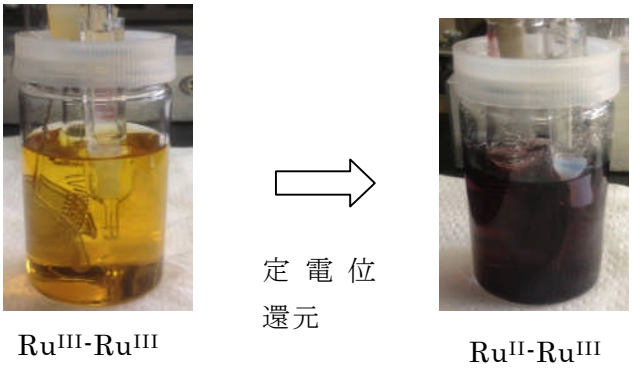


Fig. 2 $[\{Ru(fhfa)(fhma)\}_2(\mu\text{-}OMe)_2]$の定電位還元