

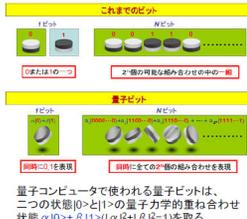
# 極低温多核NMR測定を用いたルテニウム二核錯体の混合原子価状態の検出

(上智大理工) 〇益子 正大・橋本 剛・遠藤 明・早下 隆士・後藤 貴行

Detection of mixed-valence state of dinuclear ruthenium complex used by multi-nuclei NMR at quite low temperature  
(Faculty of Science & Technology, Sophia University) M. Masuko, T. Hashimoto, A. Endo, T. Hayashita, T. Goto

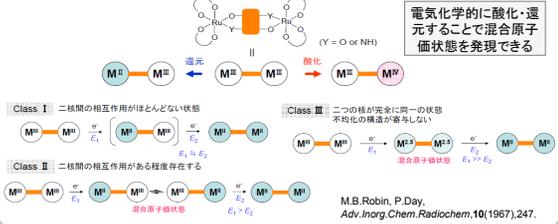
## Introduction

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)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。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。



## Mixed-valence state

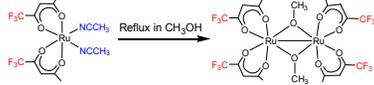
**混合原子価状態(Mixed-Valence State)**  
“一つの物質の中に含まれる同一元素が複数の原子価を示している状態”  
対称二核錯体で中心金属元素の酸化数が異なる場合  
錯体化学では「多核錯体で中心金属の酸化数が異なる状態」  
対称二核錯体で中心金属元素の酸化数が異なる場合



## Purpose

### 1. 安定な混合原子価ルテニウム二核錯体の合成

空气中で安定なRu<sup>II</sup>-Ru<sup>III</sup>価および混合原子価状態のRu<sup>II</sup>-Ru<sup>III</sup>価(β-ジケトナ)ルテニウム二核錯体を合成すること。このために、アルコキシ架橋ルテニウム二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<sup>19</sup>F核の大きな自然存在比と磁核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。

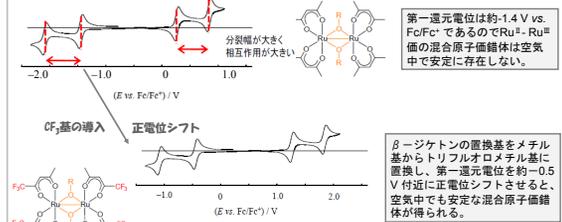


### 2. 極低温多核NMR測定による混合原子価状態の検出

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と。

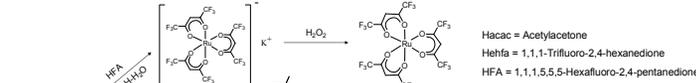
## Effect of CF<sub>3</sub> on CV

### サイクロヴォルタモグラム(CV)

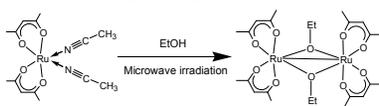


## Synthesis of ruthenium complex

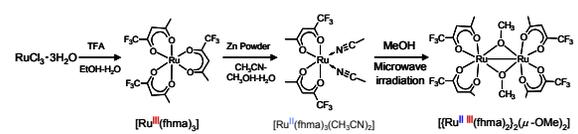
・Synthesis of [Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>3</sub>] and *mer*-[Ru<sup>III</sup>(ehfa)<sub>3</sub>] and K[Ru<sup>III</sup>(fhfa)<sub>3</sub>] and [Ru<sup>III</sup>(fhfa)<sub>3</sub>]



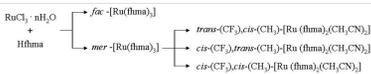
・Synthesis of [Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>2</sub>](μ-OEt)<sub>2</sub>



・Synthesis of [Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>3</sub>] and [Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>] and [Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>2</sub>](μ-OEt)<sub>2</sub>

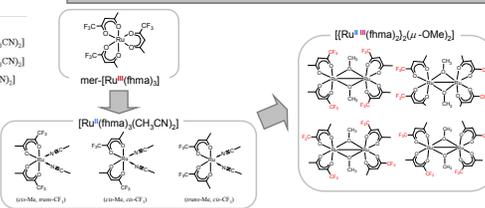


## 構造異性体

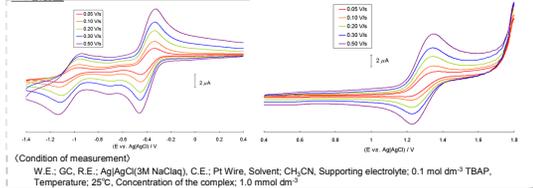


二核錯体[Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>2</sub>](μ-OEt)<sub>2</sub>を合成するにあたって、中間錯体それぞれ異性体が存在することがわかった。  
本研究では、*mer*-[Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>3</sub>]を出発物質として二核錯体を合成した。現在、[Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]の同定をX線構造解析により行なっている。

## Chemical behavior of ruthenium complexes



## CV測定



## NMR実験装置

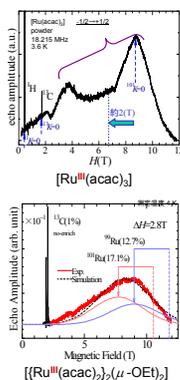
NMRスペクトロメータ  
多核対応型(自作): Cu, Ru, La, Se, Si, Ti, Ga, etc.

## Multi-nuclei NMR at quite low temperature

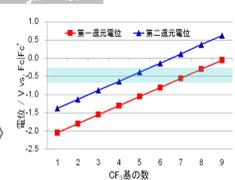
極低温・強磁場クライオスタット  
磁場12 T:ヘリウムフリー超伝導磁石(寒剤なしで常時運転可能)、温度:0.5 K ~ 400 K

スペクトル測定  
・磁場掃引により百万ppm以上のシフトを測定可  
・緩和時間71, 72測定が可能  
・単結晶試料の異方性を測定可

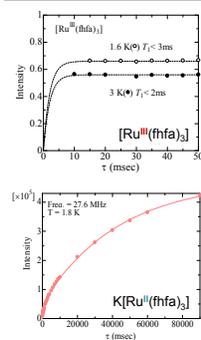
## <sup>101</sup>Ru核のNMR測定



## CF<sub>3</sub>基の導入



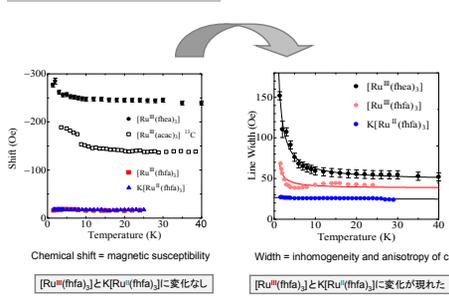
## 1/T<sub>1</sub> = Strength of spin fluctuation



K[Ru<sup>III</sup>(fhfa)<sub>3</sub>]の緩和時間は[Ru<sup>III</sup>(fhfa)<sub>3</sub>]に比べるとかなり長い。これは、Ru<sup>II</sup>は反磁性であることを示している。

## F核およびC核のNMR測定

### Chemical shift and line width

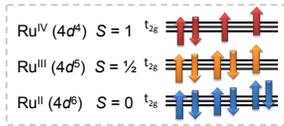


## Conclusion

・合成した錯体の磁性を極低温多核NMRにより測定したところ、化学シフトの温度依存性の関係と線幅の温度依存性の関係からIII価のRu化合物である[Ru<sup>III</sup>(acac)<sub>3</sub>], *mer*-[Ru<sup>III</sup>(ehfa)<sub>3</sub>], Ru<sup>III</sup>(fhfa)<sub>3</sub>には常磁性を示すシフトが観察され、K[Ru<sup>III</sup>(fhfa)<sub>3</sub>]は反磁性の特徴を示すシフトが観察された。また、それぞれの錯体の性質は右の表のような関係にあることがわかった。

・二核錯体[Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>2</sub>](μ-OEt)<sub>2</sub>および、中間錯体である *mer*-[Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>3</sub>], [Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>]の合成に成功した。しかし、それぞれの錯体には数種類の異性体が存在し、それらの同定には至っていない。今後、それぞれの錯体の同定、極低温NMR測定を行なう予定である。

・[Ru<sup>III</sup>(fhma)<sub>2</sub>](μ-OEt)<sub>2</sub>のCV測定より、予想していたよりも負電位側に第一還元電位が観察されたため、CF<sub>3</sub>基を増やした錯体の合成が必要であることがわかった。



## Effect of CF<sub>3</sub> substitution

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