



Title	オリゴイミダゾール三重ヘリケートの合成と超分子スピ ン量子ビットの開発
Author(s)	焼山, 佑美
Citation	大阪大学, 2010, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/57998
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていない ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利 用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文につい てをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	やき 焼	やま 山	ゆ 佑	み 美
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)			
学 位 記 番 号	第 2 3 5 7 3 号			
学 位 授 与 年 月 日	平成 22 年 3 月 23 日			
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻			
学 位 論 文 名	オリゴイミダゾール三重ヘリケートの合成と超分子スピン量子ビットの 開発			
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小川 琢治 (副査) 教 授 中谷 和彦 准教授 森田 靖 特任教授 工位 武治			

論 文 内 容 の 要 旨

イミダゾール類は強い水素結合能および金属イオンへの配位能を有しており、分子集合体の構築やクリスタルエンジニアリングという観点から注目されている化合物群である。本研究において私は、その鎖状連結オリゴマーである 3 種類のオリゴイミダゾール類に着目し、これらを配位子に用いることにより様々な多重らせん型錯体（ヘリケート）が形成可能であることを見出した。また、量子コンピュータの実現へとつながる基礎研究として、このヘリケート類が有する構造と外部への強い水素結合形成能を利用した電子スピン量子ビットの開発を行った。

第 2 章では、イミダゾール 4 量体 4,4':2',2'':4'',4''':4''''-クアテルイミダゾール (**424-Qim**) の各種遷移金属イオンとの錯体の合成、結晶構造、溶液及び固体状態における諸性質並びにその光学活性体の分離を検討した。結晶構造中において、各三重ヘリケートは水素結合により、多次元的なネットワーク構造を形成した。また、溶液中での錯形成挙動を検討した結果、これらのらせん構造が溶液中でも高い安定性を示すことが明らかとなった。これを元に、キラルカラムを用いた HPLC による Co(III)錯体及び Ni(II)錯体の光学分割を行い、各エナンチオマーの分離に成功した。

第 3 章では、結合異性体 2,2':4',4'':2'',2''':2''''-クアテルイミダゾール (**242-Qim**) に関して合成スキームの改良を行い、劇的な収率の向上に成功した。また、Ni(II)、Zn(II) イオンとの錯体の溶液中での挙動や構造、結晶中で構築する水素結合ネットワークや磁気的性質に関して、詳細に検討した。その結果、**242-Qim** が **424-Qim** と全く同様の配位に関わるイミン窒素配列を有していることに対応して、Ni(II) 錯体では同様の二核三重ヘリケートを与えるが、2 種類の配位構造が可能な Zn(II)イオンとは三核三重ヘリケートを与えることが分かった。このように、**424-Qim** と構造的に非常によく似た **242-Qim** は、異なる水素結合様式や配位様式を示すことで、**424-Qim** とは異なる興味深い構造を与えることを見出した。

第 4 章では、イミダゾール 6 量体である 4,4':2',2'':4'',4''':2''',2'''';4''',4''''-セキシイミダゾール (**Sim**) を用いて過塩素酸ニッケル(II)との錯体化を試みた。この化合物に関しても同様にならせん型の多核錯体が得られることを予想し、得られた錯体の溶液中での構造や錯形成過程、およびその結晶構造をクアテルイミダゾールとの比較を行いながら詳細に議論した。その結果、**Sim** は結晶中で予想通り三核三重ヘリケートによる水素結合ネットワーク構造を形成し、**424-Qim** と同様の水素結合様式を示

したことから、**424-Qim** との類似の性質を有することが示唆された。

第 5 章では、**424-Qim** から成る二核三重ヘリケートをプロトタイプとして、異なる磁気的環境を有する金属イオンによる一次元スピン系の構築を実験的に達成することを検討した。その結果、イミダゾール骨格が有する高い配位能・水素結合能を利用することにより、Mn(II)もしくは Zn(II)を中心金属イオンとする二核三重ヘリケートから成る希釈単結晶の X 線結晶構造解析、角度依存 ESR 測定から、**g-engineering** の達成を実験的に示すことに成功した。この結果は、有機化学の観点から実用的な量子コンピュータへのアプローチを初めて具体的に提案したものであり、量子コンピュータの実現へ向け第一歩を踏み出すものである。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究で申請者は、強い水素結合能および金属イオンへの配位能を有するイミダゾールを基盤とした超分子化学の創出と、それを応用した次世代の情報処理システムの実現を検討した。

まず、申請者はイミダゾール 4 量体 4,4':2',2'':4'',4''':4''''-クアテルイミダゾール (**424-Qim**) やその結合異性体である 2,2':4',4'':2'',2''':2''''-クアテルイミダゾール (**242-Qim**) を配位子とした各種遷移金属イオンとの錯体の合成と結晶構造解析、溶液及び固体状態における諸性質の解明並びにその光学活性体の分離を検討した。そして、各錯体が結晶構造中において三重らせん構造を形成し、かつ各配位子が有する水素結合様式に基づいた多次元的なネットワーク構造を構築することを明らかにした。また申請者は、溶液中における高い安定性を利用して、キラルカラムを用いた HPLC により **424-Qim** の Co(III)錯体及び Ni(II)錯体の光学分割を行い、各エナンチオマーの分離にも成功した。

さらに、より長鎖の系におけるらせん構造の形成を目的として、イミダゾール 6 量体である 4,4':2',2'':4'',4''':2''',2'''';4''',4''''-セキシイミダゾール (**Sim**) と過塩素酸ニッケル(II)との錯体化を試みた。申請者は、この化合物に関しても同様にらせん型の多核錯体が得られることを予想し、得られた錯体の溶液中での構造や錯形成過程、およびその結晶構造に関してクアテルイミダゾール類との比較を行いながら詳細に議論した。その結果、**Sim** は結晶中で予想通り三核三重ヘリケートによる水素結合ネットワーク構造を形成し、**424-Qim** と同様の水素結合様式を示した。以上の結果から、**Sim** が **424-Qim** との類似の性質を有することが明らかとなった。

そして申請者は、以上に述べた研究成果を元に新たな化学の展開を図るべく、次世代情報処理技術として注目されている量子コンピュータの実現へ向けた研究を開始した。本研究では量子コンピュータ実現のための実用的アプローチとして、**424-Qim** から成る二核三重ヘリケートをプロトタイプとした、異なる磁気的環境を有する金属イオンによる一次元スピン系の構築を実験的に達成することを検討した。その結果、イミダゾール骨格が有する高い配位能・水素結合能を利用することで、Mn(II)もしくは Zn(II)を中心金属イオンとする二核三重ヘリケートから成る希釈単結晶の X 線結晶構造解析、角度依存 ESR 測定から、上記一次元スピン系のプロトタイプの達成を実験的に示すことに成功した。この結果は、有機化学の観点から実用的な量子コンピュータへのアプローチを初めて具体的に提案したものであり、量子コンピュータの実現へ向け新たな第一歩を踏み出すものである。

以上のように、申請者の研究は独創性に富んでいるのみならず、得られた研究成果を利用することで新たな分野へと積極的に踏み込んでいる点でも非常に優れており、高く評価されるべきものである。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。