

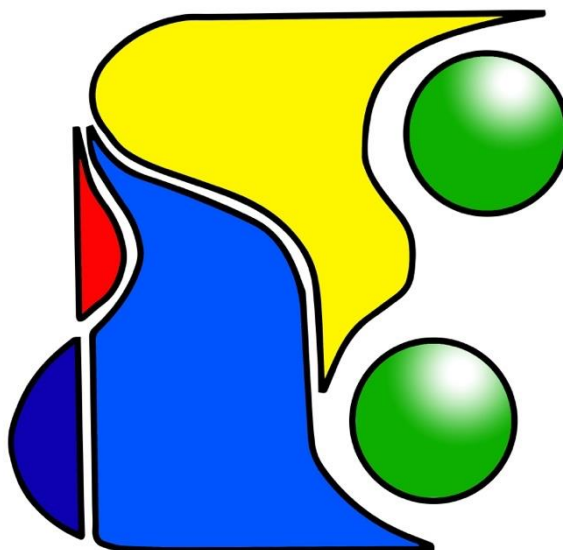
SPACC
先端錯体工学研究会

The Society of Pure and Applied Coordination Chemistry



News Letter

(December, 2023)



SPACC ニュースレター
(2023 年 12 月号)

目次

1. 研究紹介

「 $S=1/2$ を持つ銅(II)イオン置換 Keggin 型ケイタングステン酸の磁気緩和」

日本大学 文理学部 化学科
石崎 聡晴

2. 各賞受賞者の決定

3. The 28th International SPACC Symposium (SPACC28), ご案内

4. SPACC 一般会員及び学生会員ご入会のお願い

5. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

★賛助会員からのお知らせ

S=1/2 を持つ銅(II)イオン置換 Keggin 型ケイタングステン酸の磁気緩和

日本大学 文理学部 化学科

石崎 聡晴

e-mail: ishizaki.toshiharu@nihon-u.jp

物質の示す状態の重ね合わせ(コヒーレンス)の性質は、量子情報処理素子である量子ビットをはじめとした次世代技術への応用が期待されている。無機固体をはじめとした様々な系において、長いコヒーレンス寿命を持つ量子ビットの候補物質の研究が盛んに行われている一方で¹、近年、ボトムアップでの調整が容易な分子性化合物が関心を集めている。

分子性化合物では、基底副準位の独立性の高い第一遷移金属多核錯体や単核のランタノイド錯体がコヒーレンスを示す化合物として知られている^{2,3}。これら化合物のスピン状態間の重ね合わせは、パルス波を用いた磁気共鳴法により実現されている。それらに加えて近年、よりシンプルで独立性の高いスピン状態を持つ単核 S=1/2 錯体が注目されている。この系は、分子設計がより容易であることや、室温付近の温度までに占有可能な励起スピン副準位がないことから、高温でも長い縦緩和時間を保持し、このことが窒素温度や室温においてもスピニコヒーレンスを示す要因となっている^{4,5}。またスピニコヒーレンスの消失は、核スピンによる相互作用によって起こることが知られているため、核スピン量の少ない偶数原子番号元素(炭素、酸素および硫黄など)から構成される有機配位子を用いることが主な設計指針となっている。

この観点から無機化合物に目を向けると、偶数原子番号元素からなるポリオキソタングステン酸も核スピン量の小さな骨格として有用と言える⁶。またポリオキソメタレートの大きな分子骨格は、分子間の磁性イオン間相互作用による緩和の抑制に効果的であることから、長い磁気緩和時間を示すことが期待される。しかし、スピン中心として第一遷移金属イオンを1つ持つ S=1/2 ポリオキソメタレートベース化合物の磁気緩和研究は知られていなかった。

本稿では、ポリオキソメタレートの中で一般的な構造の一つである Keggin 型ケイタングステン酸の一つのタングステン(VI)イオンを銅(II)イオンに置換した化合物(Figure 1)のスピン-格子緩和をはじめとした磁氣的性質について述べる。

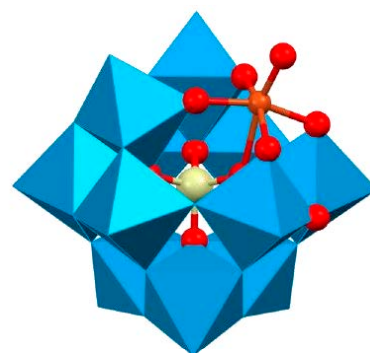
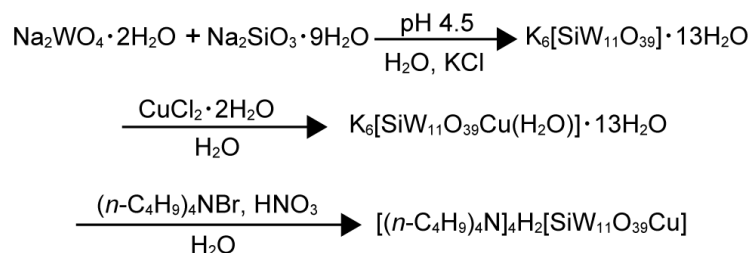


Figure 1 銅(II)置換 Keggin 型ケイタングステン酸の分子構造, タングステン酸を青色の多面体モデルで示しており, ケイ素, 銅および酸素原子はそれぞれ黄, 茶, 赤色で示している。

目的物の合成は既報の方法で行った⁷。タングステン酸ナトリウムとメタケイ酸ナトリウムを水に溶かし、塩酸で pH を 4.5 に調整することで一欠損 Keggin 型ケイタングステン酸を合成した。得られた白色のカリウム塩を水に溶かし、銅(II)イオンと反応させることで、銅(II)置換 Keggin 型ケイタングステン酸のカリウム塩を合成した。さらにカチオン交換により、テトラブチルアンモニウム塩を得た(Scheme 1)。



Scheme 1 銅(II)置換 Keggin 型ケイタングステン酸の合成スキーム

銅含有体に対して、室温、固体状態での定常波 X-band 電子スピン共鳴(ESR)測定を行った。カリウム塩では磁気希釈体でのみ、銅の核スピン(^{63,65}Cu: $I=3/2$)と電子スピンとの相互作用に由来する 4 本の微細分裂が観測された。一方で、大きなカチオンを持つテトラブチルアンモニウム塩では、希釈を行わない状態においても微細分裂が観測された。これは大きなテトラブチルアンモニウムカチオンの導入により、常磁性イオン間の相互作用が減少していることを示している。このことは遅い磁気緩和に有利であるため、次段落からは、この化合物の磁気測定について述べる。また、カチオン交換による電子スピン共鳴スペクトルの位置や微細分裂についても著しい変化が見られた。これは配位環境の変化に起因しており、カチオン交換によって銅イオンに配位した水が取り除かれており、銅イオンが四角錐型の 5 配位環境に置かれていることが示唆された⁸。

テトラブチルアンモニウム塩に対して直流磁場適用下で磁化測定を行ったところ、測定した温度範囲 1.8-300 K でほぼ一定の $\chi_M T$ 値を示し、300 K での値 $0.4129 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ は $S=1/2$, $g=2.0023$ から算出した理論値 $0.3762 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ と同等であった。このことから、この化合物のスピン状態が $S=1/2$ であることが確認された。

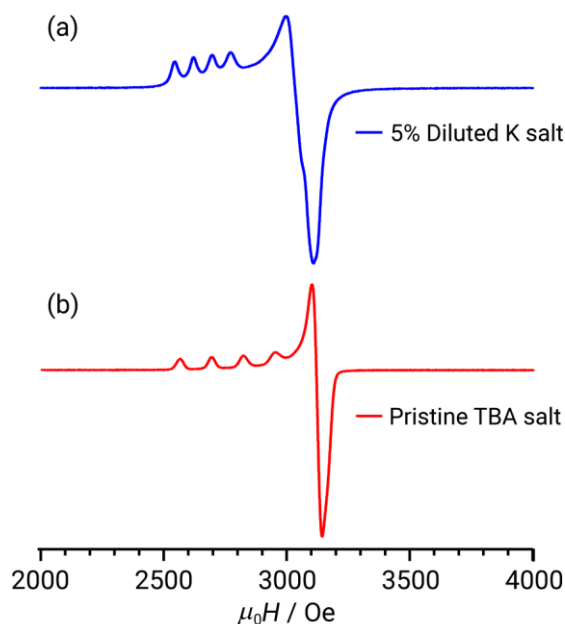


Figure 2 (a) $\text{K}_6[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}(\text{H}_2\text{O})]$ と (b) $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}]$ の室温で測定した連続波電子共鳴スペクトル

磁気緩和挙動について調べるために、同構造・反磁性体である亜鉛(II)体を用いて調製したモル比 5%の磁気希釈粉末 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4\text{H}_2[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Cu}_{0.05}\text{Zn}_{0.95}]$ (**dil.1**)に対して、交流磁化率測定を行ったところ、低温および静磁場の適用下で交流磁場への磁化の追従が遅れることが明らかとなった(Figure 3)。解析によって得られた縦緩和時間の最大値は、92 ms (1.8 K, 静磁場 5000 Oe 適用下)であった。この値は分子性スピン qubit として期待されている有機配位子を用いた $S=1/2$ 系の報告と同等であった^{4,5}。低温での長い縦緩和時間と、核スピンの小さな骨格を持つことから、この化合物は量子コヒーレンスを示すことが大いに期待される。今後は、この化合物系がスピン qubit としての有用であるかをパルス ESR 測定によって明らかにすることを目標に研究を行う。

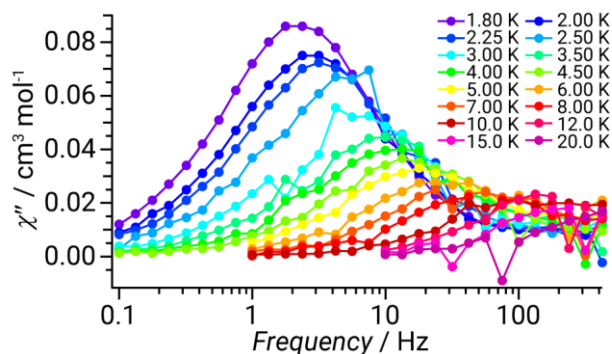


Figure 3 **dil.1** の静磁場 3000 Oe 適用下で観測された虚数部(χ'')のシグナル

【謝辞】

本稿は日本大学文理学部無機-有機ハイブリッド化学研究室にて尾関智二教授の指導のもと行い、*Dalton Transaction*, 2023, **52**, 4678-4683. に投稿したものの一部です。

本研究の磁化率測定は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」事業(課題番号 JPMXP1222MS1035, JPMXP1223MS1054)の支援を受け自然科学研究機構 分子科学研究所で実施されました。本研究は JSPS 科研費 JP23K13769 および JSPS 研究拠点形成事業 先進エネルギー材料を指向したポリオキシメタレート科学国際研究拠点の助成を受けたものです。

【参考文献】

1. T. D. Ladd, F. Jelezko, R. Laflamme, Y. Nakamura, C. Monroe, J.L. O'Brien, *Nature*, 2008, **464**, 45.
2. A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 057201.
3. M. Shiddiq, D. Komijani, Y. Duan, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, S. Hill, *Nature*, 2016, **531**, 348.
4. K. Bader, D. Dengler, S. Lenz, B. Endeward, S.-D. Jiang, P. Neugebauer, J. van Slageren, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 5304.
5. J. M. Zadrozny, J. Niklas, O. G. Poluektov, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 15841.
6. M. A. AlDamen, J. M. Clemente-Juan, E. Coronado, C. Martí-Gastaldo, A. Gaita-Ariño, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 8874.
7. Mei-Yan Wang, Qing-Wen Song, Ran Ma, Jia-Ning Xie, Liang-Nian He, *Green Chem.*, 2016, **18**, 282.
8. J. A. Gamelas, I. C.M.S. Santos, C. Freire, B. de Castro, A.M.V. Cavaleiro, *Polyhedron*, 1999, **18**, 1163.

2. 各受賞者の決定

2022年度 先端錯体工学研究会奨励賞

2023年度 先端錯体工学研究会 学生研究奨励賞（竹田理化工業賞）

受賞者の決定のお知らせ

先端錯体工学研究会奨励賞、先端錯体工学研究会 学生研究奨励賞（竹田理化工業賞）の各賞について、受賞者を決定いたしましたので、ご案内申し上げます。

- 先端錯体工学研究会奨励賞は、錯体関連の基礎および応用研究分野で、学術上または産業上、優れた研究業績をあげ、かつ、将来の発展を期待しうる原則として40歳以下のものに授与されます。
- 先端錯体工学研究会 学生研究奨励賞（竹田理化工業賞）は、錯体関連及びバイオ・エンジニアリング関連の基礎及び応用研究分野に関して、学術上優れた研究を行い、将来の発展を期待しうる学生会員に授与されます。

2022年度 先端錯体工学研究会奨励賞 受賞者

工学院大学 先進工学部応用物理学科

山口 智広 氏

<業績題目>

Mist CVD 法による窒化物結晶成長

2023年度 先端錯体工学研究会 学生研究奨励賞（竹田理化工業賞） 受賞者

大阪市立大学大学院 理学研究科 生体分子設計学研究室

博士後期課程 3年

藪根 夏希 氏

<研究題目>

二座キレート N-ヘテロ環カルベン配位子をもつ閉殻構造で安定な

硫黄三重架橋三核クラスター化合物の反応活性化

(Activation of closed-shell trinuclear clusters bearing chelating

bis-N-heterocyclic carbene and triply bridging sulfide ligands)

以上

受賞者の方々の研究紹介は、次号以降のニュースレターにて、掲載させていただきます。

先端錯体工学研究会会員各位

平素は格別のお引き立てにあずかり厚く御礼申し上げます。

SPACC28 (Dec 20, 21th, 2023) の Registration と abstract submission がオープンしました。

<https://sites.google.com/view/spacc28/home>

Registration

Deadline: **15 December 2023, 17:00 (JPN) (Extended)**

Abstract Submission

Deadline: **8 December 2023, 17:00 (JPN) (Closed)**

皆様の積極的なご参加をお待ちしております。

先端錯体工学研究会事務局

4. SPACC 一般会員及び学生会員ご入会のお願い

先端錯体工学研究会(SPACC)会員の皆様におかれましては、常日頃より本学会の活動にご支援・ご協力を賜り、誠にありがとうございます。学生様につきましてもご入会をお待ちしております。ご希望の場合、1 研究室あたり年会費 1,000 円で、20 名様まで入会・登録していただけます。SPACC が主催する国際会議において、ポスター賞の審査には、必ず学生会員登録が必要です。

[年会費]

・個人正会員

賛助会員:50,000 円, 正会員 : 3,000 円

・法人会員 (1口)

維持会員: 10 万円

一般会員: 2 万円

・学生会員 (1口) 1,000 円

(1 研究室で1口につき20名まで)

振込先: 先端錯体工学研究会

・振込用紙を用いた郵便振込

00130-7-773549

・銀行からのお振込

ゆうちょ銀行

(金融機関コード: 9900)

〇一九店 (店番: 019)

当座 0773549

*学生会員の場合:

会費の振り込みの際は、担当教員名か研究室名を、通信欄あるいは振込者名に書き加えて下さい。**また、登録学生及びメールアドレスは、忘れずに事務局宛にお知らせください。**

[入会手続]

・電子メールによる手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードするかコピーして必要事項をご記入の上、jimukyoku@spacc.gr.jp 宛に送信してください。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

・郵送による手続

以下の URL に記載されているフォームをダウンロードして、必要事項をご記入の上、事務局宛に郵送して下さい。

個人正会員用: <http://spacc.gr.jp/page2e.html>

学生用会員: <http://spacc.gr.jp/page2f.html>

法人用: <http://spacc.gr.jp/page2g.html>

郵送先

〒141-8648 品川区東五反田 4-1-17

東京医療保健大学大学院

医療保健学研究科

松村 有里子

5. 今後の行事予定及び事務局からのお知らせ

主催

The 28th International SPACC Symposium (SPACC28)

場所: 台湾(オンライン)

会期: 2023年12月20日-21日

担当: 天尾 豊 (大阪公立大学)

Kevin C.-W. Wu

(National Taiwan University)

HP: <https://sites.google.com/view/spacc28/home>

主催

The 29th International SPACC Symposium (SPACC29)

場所: 北海道大学 鈴木章ホール

会期: 2024年9月5日-6日

担当: 佐藤敏文 (北海道大学)

詳細は、追ってご連絡致します

編集後記

今月は大阪公立大学の天尾先生が世話人となり、SPACC28 が開催されます。オンラインということで、参加しやすいかと思えます。奮ってご参加ください。11月には、工学院大学でミニシンポジウムが開催されました(個人的には方々にご迷惑をおかけ致しました。申し訳ございませんでした)。これを始まりに今後様々なイベント・企画が増えていく予定です。次は頑張りたいです。(桑村)

ニュースレター担当への問い合わせ方法

ご研究紹介等、SPACC ニュースレターへのご寄稿をしていただける場合や、本会が主催または協賛するシンポジウムの情報は、事務局までお気軽にお知らせください。

先端錯体工学研究会事務局

E-mail: jimukyoku@spacc.gr.jp

東京医療保健大学大学院 松村有里子

高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-8060NX



Enhanced performance

Sensitivity and Robustness

- 世界最高クラスの感度と測定速度
- ダウンタイムを最小化する高い頑健性
- ワークフロー全体を効率化する操作性



高速液体クロマトグラフ質量分析計
Liquid Chromatograph Mass Spectrometer

LCMS-2050



SIMPLY EFFORTLESS

LCMS-2050は、装置サイズの大幅な小型化と、分析の高速化・高感度化の両立を実現したシングル四重極質量分析計です。極限まで小さくなったボディの中には、島津の技術が凝縮されています。LC検出器としての使いやすさとMSの優れた能力を掛けあわせて、完璧なユーザビリティを追求した質量分析計、それがLCMS-2050です。



LCMS-2050の特長や動画をWebで紹介



Analytical Intelligenceは、島津製作所が提案する分析機器の新しい概念です。システムやソフトウェアが、熟練技術者と同じように操作を行い、状態・結果の良し悪しを自動で判断し、ユーザーへのフィードバックやトラブルの解決を行います。また、分析機器に対する知識や経験の差を補完し、データの信頼性を確保します。

Analytical Intelligence logoは、株式会社島津製作所の商標です。