

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2014

課題番号：23655173

研究課題名(和文) 対称性の低減を利用するNMR多量子ビット分子の創製と検証

研究課題名(英文) Development and Evaluation of NMR-Qubit Molecules by Reduction of Symmetry

研究代表者

伊藤 繁和 (Ito, Shigekazu)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：00312538

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：量子コンピュータは、量子力学の特徴である重ね合わせ状態を単位とすることができる「量子ビット」にゲート操作を施して情報処理を行う演算手法である。本研究では、実用的な量子コンピュータの実現に向けた合成化学からのアプローチとして、 $^{31}\text{P}$ 核を主体としたNMR量子ビット数を有する分子系の構築を目指した。 $\text{sp}^2$ 混成状態のリン原子を含む分子を立体選択的に合成する手法と、 $\text{P}=\text{P}$ 構造を化学的に切断する手法を活用することによって非等価な二つ $^{31}\text{P}$ 核を含む分子構造を構築し、NMR特性が量子情報処理を可能とする条件を満たすことを確認するとともに、錯体形成によるビット数の効率的な増大を図ることができることを見出した。

研究成果の概要(英文)：Quantum computer is an information processing technique based on the entanglement of quantum mechanics. In this study, we attempted to develop novel and practical NMR-qubit molecules containing  $^{31}\text{P}$  nucleus by utilizing synthetic chemistry. We developed the stereoselective synthesis of phosphalkenes and the  $\text{P}=\text{P}$  cleavage reaction providing the various organophosphorus compounds bearing the non-equivalent ( $\text{sp}^2$ -)phosphorus atoms. These low coordinated phosphorus compounds exhibited the suitable NMR properties to the quantum information processing. The newly developed phosphorus compounds can be utilized as ligands of metal-complexes, which enable to multiply the number of qubits.

研究分野：物理有機化学

キーワード：量子コンピュータ 合成化学 核磁気共鳴

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 量子コンピュータは、量子力学の特徴である重ね合わせ状態を単位とすることができる「量子ビット」にゲート操作を施して情報処理を行う原理に従った演算手法で、旧来コンピュータでは困難な大規模並列演算を可能とする技術として注目されている。これまでに様々な量子コンピュータの形式が提案されているが、核スピンを量子ビットとする NMR 量子コンピュータは、デコヒーレンスの問題を比較的容易に解決することができるため、他の手法に比べてビット数の増加を容易に図ることができる点がある。原理的に統計的処理であることと、初期化のプロセスが複雑であるという課題はあるが、ゲート操作によるアルゴリズムの検証・実行に関する研究では、NMR による量子演算プロセスが使われているケースがほとんどである。

(2) このような NMR 量子コンピュータに使用する量子ビットの核種として、第2周期元素である  $^1\text{H}$ 、 $^{19}\text{F}$ 、 $^{13}\text{C}$  および  $^{15}\text{N}$  が良く用いられる。しかしこれらの元素の  $I=1/2$  核種では、共鳴周波数のちがいが比較的小さく、またスピン・スピン結合定数も小さくなる特性がある。NMR 量子コンピュータでは、異なる共鳴周波数の  $I=1/2$  核種をできるだけ大きなスピン・スピン結合をもった状態を示す量子ビット分子が有利である。これに対して申請者は、従来利用されてきた核種だけでは実用的な量子ビット数に到達するのが困難と考え、第3周期元素で  $I=1/2$  核種が100%である  $^{31}\text{P}$  核に着目した。 $^{31}\text{P}$  核の共鳴周波数領域は、常磁性項の効果によって大きくなり、3s 軌道の効果によってスピン・スピン結合定数が大きくなるために、ビット数の多い量子ビット分子の開発に有利と考えた。

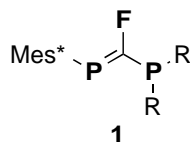
## 2. 研究の目的

実用的な量子コンピュータの実現に向けた合成化学からのアプローチとして、 **$^{31}\text{P}$  核を主体として量子ビット数を有する分子系の構築**を目指すこととした。具体的には、申請者らが開発した分子系の**特有な配位化学を用いた「非対称化」を有効に利用した量子ビット数の増大**を施す手法の創出を目的とした。また、合成した化合物の緩和プロパティの解析とラジオパルスによるゲート操作の実行について検討を行い、分子設計の妥当性を評価するとともに、実用的な NMR 量子ビット分子につなげるアプローチを確立することを目的とした。

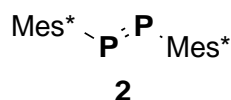
## 3. 研究の方法

(1)  $\text{sp}^2$  リン原子と  $\text{sp}^3$  リン原子を組み合わせた基本的な分子骨格である 1,3-ジホスファプロペンは、基本的に大きな  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  化学シフト差と  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  スピン・スピン結合を示すことから、NMR 量子ビット分子としての要件を

満たしている。まず、この 1,3-ジホスファプロペンの緩和特性を明らかにする。具体的には、各ビット源の緩和時間の逆数がスピン・スピン結合よりも大きいことが必要で、すなわちゲート操作の情報がデコヒーレンスすることなく分子内の量子ビットに伝わる必要がある。本研究では、1,3-ジホスファプロペンの二つのリン原子に加えて、スピン源として  $^{19}\text{F}$  を組み合わせることで量子ビット数を増加させた量子ビットユニットを基本分子骨格として用い、化合物 **1** を基本としてさらに分子系拡張した量子ビット分子の合成をおこなう。続いて、合成した 1,3-ジホスファプロペンに、配位化学を用いて対称性の低減を試みる。これまでに実績のある 6 族および 10 族金属を主に使用し、すべての 1,3-ジホスファプロペン構造を非等価とした**化合物への誘導**を行う。この検討にあたって、1,3-ジホスファプロペンユニットひとつの **1** を用いて金属錯体に誘導し、配位子部位の構造変化に伴う緩和特性の変化に関する基礎的な知見を得る。



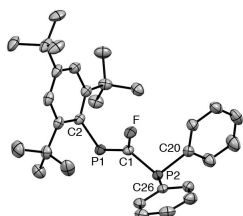
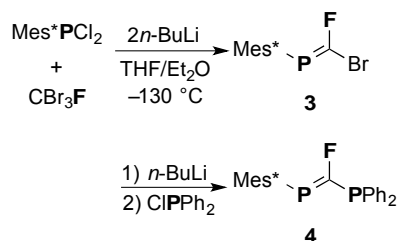
(2) 非等価な複数のリン原子を有する分子構造の開発を、低配位ホスフィンの反応化学を利用することによって進める。以前の検討では、1,3,6-トリホスファフルペンが最大 8 量子ビットを実現できることを見出している。本研究では、最も基本的な低配位ホスフィンであるジホスフェン **2** の反応化学を利用して量子ビット分子として利用可能な化合物を合成する。



## 4. 研究成果

(1) かさたかい Mes\* (2,4,6-トリ-t-ブチルフェニル) 基を有するジクロロホスフィンにブチルリチウムとトリプロモフルオロメタンを THF/エーテル溶液中-130 で反応させたところ、立体選択的に **3** が中程度の収率で合成単離できることを見出した。この立体選択性を発現させるためには、エネルギー差が非常に小さい中間体の立体配座を制御することが必要であるが、溶媒の選択と温度制御によって実現することができた。続いて、**3** の臭素をメタル化し、続いてクロロホスフィンを反応させることによって **4** に誘導した。**4** は比較的大きな  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$  スピン・スピン結合を示したが、これは X 線構造解析によって確定された Cs 型のコンホメーションに由来する。一方、**3** の臭素をメタル化したあとにブ

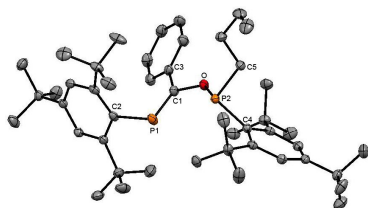
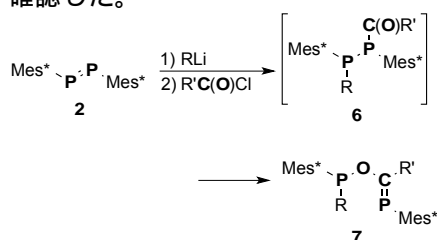
ロトン化を行い、生成するホスファアルケンの立体化学を NMR データから確認した。



合成した 2-フルオロ-1,3-ジホスファロペンの<sup>31</sup>P および<sup>19</sup>F NMR データを解析し、緩和特性が NMR 量子ビット分子としての要件を満たしていることを確認した。

続いて、**3** を配位子とした金属錯体の合成を検討した。その結果、白金を中心金属とし、トリフェニルホスフィンを組み合わせることで 5 量子ビットとして機能可能と期待できる化合物を合成することに成功した。

(2) ジホスフェン **2** にアルキルリチウムを作用して調製したアニオンに塩化アシルを反応させたところ、中間に生成するジホスファン **5** の P-P 結合が開裂し、新たに P-O 結合の形成によって **6** が得られることを見出した。<sup>31</sup>P NMR では、ふたつのリン原子が比較的大きな結合定数を示すことが見出された。DFT 計算では、5 から 6 を与える結合開裂がホモリティックに進行している可能性が示唆された。7 の配位化学を検討したところ、sp<sup>3</sup> リン原子が優先して金属原子に配位することを確認した。



(3) CF<sub>3</sub>X (X = H, SiMe<sub>3</sub>) の C-F 結合をエノラートによって開裂し、対応する置換化合物を合成する反応化学について検討した。DFT 計算を行ったところ、リチウムエノラー

トともう一分子のリチオ化試薬が形成する錯体のリチウムイオンに CF<sub>3</sub>X のフッ素原子が相互作用することによって C-F 結合の開裂が促進されることを示す結果が得られた。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 6 件)

S. Ito, M. Nanko, K. Mikami, "Preparation via Sterically Promoted S<sub>N</sub>2' Substitution and Structural Characteristics of a Mes\*-Substituted Tertiary Ethynylphosphine," *Heteroatom Chem.*, 査読有, **25** (5), 422-427 (2014). DOI: 10.1002/cctc.201402158

R. Hashimoto, T. Iida, K. Aikawa, S. Ito, \*K. Mikami, "Direct alpha-Siladifluoromethylation of Lithium Enolates with Ruppert-Prakash Reagent via C-F Bond Activation," *Chem. Eur. J.*, 査読有, **20** (10), 2750-2754 (2014). DOI: 10.1002/chem.201304473

\*S. Ito, S. Okabe, Y. Ueta, K. Mikami, "Formation of phosphanoxy-substituted phosphalkenes via sterically promoted cleavage of the P=P diphosphene bond," *Chem. Commun.*, 査読有, **50** (65), 9204-9206 (2014). DOI: 10.1039/c4cc03274h

S. Ito, T. Nakagawa, K. Mikami, "Stereoselective Synthesis, Structural Aspects, and NMR Properties of Stable C-Fluorinated Phosphalkenes," *Chem. Commun.*, 査読有, **49** (80), 9221-9223 (2013). DOI: 10.1039/C3CC45237A

T. Iida, R. Hashimoto, K. Aikawa, S. Ito, \*K. Mikami, "Umpolung of Fluoroform via C-F Bond Activation: Simple Difluoromethylation of Lithium Enolates with Fluoroform," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 査読有, **51** (38), 9535-9538 (2012). DOI: 10.1002/anie.201203588

\*S. Ito, L. Zhai, K. Mikami, "Combination of sp<sup>2</sup>- and sp<sup>3</sup>-Type Phosphorus Atoms for Gold Chemistry: Preparation, Structure, and Catalytic Activity of Gold Complexes That Bear Ligated 2-Silyl-1,3-diphosphapropenes," *Chem. Asian J.*, 査読有, **6** (12), 3077-3083 (2011). DOI: 10.1002/asia.201100310

(学会発表)(計 10 件)

伊藤繁和、岡部俊介、植田恭弘、三上幸一、P=P 二重結合の開裂反応を利用する新規低配位ホスフィンの合成と性質、第 68 回有機合成化学協会関東支部シンポジウム、平成 26 年 11 月 29 日、新潟大学(新潟)

伊藤繁和、岡部俊介、植田恭弘、三上幸一、安定ジホスフェンの P=P 開裂を経由する新規ホスファアルケンの生成、第 41 回有機典型元素化学討論会、平成 26 年 11 月 28 日、宇部市文化会館(宇部)

橋本涼太、飯田稔明、相川光介、伊藤繁和、

三上幸一、炭素-フッ素結合活性化を基盤とする金属エノラートに対する  $\alpha$ -ジフルオロメチル化反応、日本化学会第 93 春季年会、平成 25 年 3 月 22 日、立命館大学びわこくさつキャンパス（大津）

S. Ito, T. Nakagawa, K. Mikami, 31P-19F Hybrid for NMR Qubit Molecules, 10th International Conference on Heteroatom Chemistry (ICHAC-10), 2012.5.21, 京都大学化学研究所（宇治）

飯田稔明、伊藤繁和、三上幸一、炭素フッ素結合活性化を基盤とした金属エノラートへのジフルオロメチレン基の導入法の開発、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 26 日、慶応義塾大学（横浜）

中川剛史、三上幸一、伊藤繁和、2-フルオロ-1,3-ジホスファプロペンの構造解析及び低対称型金属錯体への応用、日本化学会第 92 春季年会、平成 24 年 3 月 26 日、慶応義塾大学（横浜）

伊藤 繁 和、Sulfanyl-Substituted Air-Stable P-Heterocyclic Biradicals、開殻有機分子の合成と電子構造自由度に関する国際ワークショップ、平成 23 年 10 月 7 日、梅田（大阪）

中川剛史、三上幸一、伊藤繁和、2-フルオロ-1,3-ジホスファプロペン誘導体の合成と NMR 解析、第 35 回フッ素化学討論会、平成 23 年 9 月 26 日、岡山大学（岡山）

中川剛史、三上幸一、伊藤繁和、2-フルオロ-1,3-ジホスファプロペンを配位子とする金属錯体の合成と NMR 緩和特性解析、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 28 日、神奈川大学（横浜）

飯田稔明、伊藤繁和、三上幸一、官能基化されたジフルオロメチレン基の金属エノラートへの導入法の開発、日本化学会第 91 春季年会、平成 23 年 3 月 26 日、神奈川大学（横浜）

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www010.upp.so-net.ne.jp/mainc-at/h/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

伊藤 繁和 (ITO SHIGEKAZU)

東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：00312538

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし