

研究課題名

f 金属錯体における特異な磁気異方性の詳細の解明

研究代表者名

奈良女子大学・理学部・梶原孝志

1. はじめに

4f 金属イオン（希土類金属イオン）を含む金属錯体において観測される遅い磁気緩和の機構解明と、その成果をフィードバックすることによる物質設計・新規錯体合成を主眼に研究を遂行している。このような分子レベルで磁石として振る舞う錯体を単分子磁石（Single Molecule Magnets, SMMs）と呼ぶが、希土類金属イオンのように軌道角運動量を保持している物質では大きな全角運動量 J が生じるため、SMMs 合成に都合が良い。遅い磁気緩和の原因は異方的な結晶場中において基底 J 状態が多くの Kramers' pair に分裂し、特定の方向に磁化の向きが固定されることによる。希土類イオンのように軌道角運動量が明確に保持されている場合、結晶場の空間的な異方性が磁気異方性と密接に関わることとなり、分子設計の視点から磁気特性の設計が可能となる。従来は主軸に沿った方向での結晶場の異方性（axial 異方性）に着目した磁気異方性に重点を置いていたが、磁化反転の速度論的な考察の必要性から、主軸に垂直な equatorial 異方性にも着目し、分子構造と磁気特性の相関について考察した。また、磁化反転のダイナミクスを外部とのフォノンの授受に着目して定量化し、2 K の低温域から 10 K 以上の高温域にかけてトンネル過程、直接過程、Raman 過程、Orbach 過程の 4 種類の緩和過程が共存するモデルにより理解することに成功した。

2. 研究経過

SMM 特性の向上を目指し、三回対称性を持つ Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) 直線状三核錯体 (Ln = Ce, Pr, Nd) を合成した。本錯体は Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) 軸に沿って三回対称性を持つ構造をしており、中心の Ln イオンに対し 12 個の配位酸素原子が三角形、六角形、三角形を形成するように配位している。既報の軽希土類系 SMM と磁気特性を比較し、主軸周りの対称性の向上が磁化反転速度の遅延に結びつくことを実験的に明らかにした。

磁化反転のダイナミクスの詳解を目指し、2013 年度に合成した Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) SMM について温度、バイアス磁場、交流磁場の周波数の三つをパラメータとする詳細な磁化測定を行った。磁化の反転速度定数の磁場依存性、温度依存性を詳細に吟味し、磁化反転の過程としてトンネル過程、直接過程、Raman 過程、Orbach 過程が共存すること、温度により主要な過程が異なることを見出した。

2013 年度に引き続き、磁気構造を直接観測可能な中性子散乱実験に向けた準備を進めた。Zn(II)-Ln(III)-Zn(II) (Ln = Ce, Pr) について磁気特性の詳解を行うとともに、こられを重水素化したサンプルをそれぞれ 4 g ずつ合成することに成功した。

3. 研究成果

上記で得られた成果については、シンガポールで開催された International Conference on Coordination Chemistry において 4 件のポスター発表として公表するとともに、錯体化学会第 64 回討論会、日本化学会第 95 春季年会において 4 件の口頭発表として公表済みである。

- 1) C. Takehara, S. Hino, T. Poh Ling, T. Kajiwara, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, "Syntheses and magnetic properties of Cerium(III)-SMMs", *41st International Conference on Coordination Chemistry*, 21-25 July 2014, Singapore.
- 2) T. Poh Ling, C. Takehara, K. Yamashita, T. Kajiwara, Y. Kataoka, M. Nakano, T. Yamamura, "Syntheses and SMM Behaviours of Linear Zn(II)-Dy(III)-Zn(II) Trinuclear Complexes", *41st International Conference on Coordination Chemistry*, 21-25 July 2014, Singapore.
- 3) 和田寿沙美・大岡彩加・竹原千賀・Then Poh Ling・片岡悠美子・梶原孝志・山村朝雄・中野元裕, "Ln(III) azacrown-ether 錯体の合成と単分子磁石特性; 磁気特性と結晶構造の相関", 日本化学会第 95 春季年会、2015 年 3 月 26-29 日、日大船橋キャンパス、他

4. まとめ

磁気異方性と結晶場の異方性との相関について、より詳細な検討を行った。特に基底副準位間でのトンネル緩和において二つの準位間の混成と結晶場の対称性に相関があること、軸周りの対称性向上が混成を抑制し、緩和速度が遅くなることを見出した。2013 年度から継続して遂行している中性子非弾性散乱の測定に向けたサンプル合成に成功し、2015 年 4 月には J-PARC において本格的な測定を開始する予定である。このように希土類系 SMM について様々な知見が集まりつつあるので、2015 年度はそれらをまとめ、希土類特有の遅い磁化緩和現象を包括的に理解できるよう取りまとめていく予定である。

研究課題名

f-ブロック原子を有する π 共役錯体材料の開発と磁気・電気物性

研究代表者名

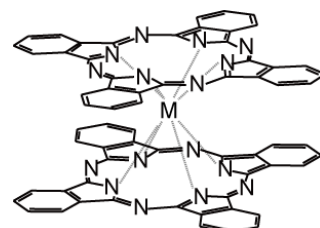
大阪大学・大学院理学研究科・福田貴光

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・山村朝雄，東北大学・金属材料研究所・李徳新
大阪大学・理学部化学科・小野寺駿

1. はじめに

f-ブロック元素の電子状態は、強いスピン軌道相互作用の存在により、電子のスピン角運動量と軌道角運動量を合成した全角運動量に基づいて記述される。近年、f-ブロック原子イオンまわりの配位子場の対称性を適切に制御し、それによって生じるf電子系エネルギー状態の分裂を積極的に利用した物性研究が盛んに行われるようになった。例えば、テルビウムイオン(Tb^{3+})やジスプロシウムイオン(Dy^{3+})を含む単核金属錯体が、4f電子系の大きな全角運動量と一軸性の磁気異方性に由来する遅い磁気緩和を示すことが報告されており、単分子磁石(SMM)としての機能開発が進められている。また、アクチノイド系錯体においても、各種のウラン錯体や、ネプツニウムイオンを有するネプツノセンが高い磁気異方性バリアを有することが報告されており、大きな関心を集めている。



本提案課題では、2層型フタロシアニン π 共役錯体(右図)が与える高対称な配位子場に着目し、金属イオンが提供する局在化したf-電子系と、配位子の π 電子系が担う非局在化した共役電子系の相互作用という新しい視点からf-ブロックイオンを有する錯体材料の磁気・電気物性の評価を行うことを研究目的とする。

2. 研究経過

非磁性型のフタロシアニン2層型テルビウム錯体(Pc_2Tb)の2電子酸化種単結晶を作成し、インピーダンス特性および電気伝導度特性の温度依存性、周波数依存性を測定するための技術開発を進めた。また、磁気希釈した錯体試料の交流磁化率測定により、低温域における磁気緩和メカニズムに関する詳細な知見を得た。

3. 研究成果

単結晶作製過程において2種類の結晶様形態が生成することが分かった。一方は電気伝導特性が良好であり、低温域においても絶縁体転移しない半導体的挙動を示すが、他方は絶縁性が高い。SEM観察により、後者は微結晶の集合体であり、接触抵抗により高い絶縁性が生じていることが明らかとなった。両者の作りわけ(特に前者の優先的な成長)は今後の課題である。

Pc_2Tb 錯体の12 Kでの交流磁化率データを図1に示す。この温度領域では、熱的なスピン反転が抑制されるため、直接過程、ラマン過程の2つのプロセスが磁気緩和過程として候補となる。外部磁場強度を変化させた際の緩和時間の変化の理論的解析により、観測された磁場依存性は、直接過程に由来するもので、ラマン過程の寄与は無視できる程度に小さいことを明らかにした。

4. まとめ

磁気希釈した試料を用いた動的磁性の詳細な解析から、これまで実験的な裏づけが乏しかった、低温領域における磁気緩和過程メカニズムが明らかとなった。これらの成果を踏まえ、今後は磁性分子を非磁性分子にドーピングした単結晶の作成と電気伝導特性の評価をすすめる予定である。

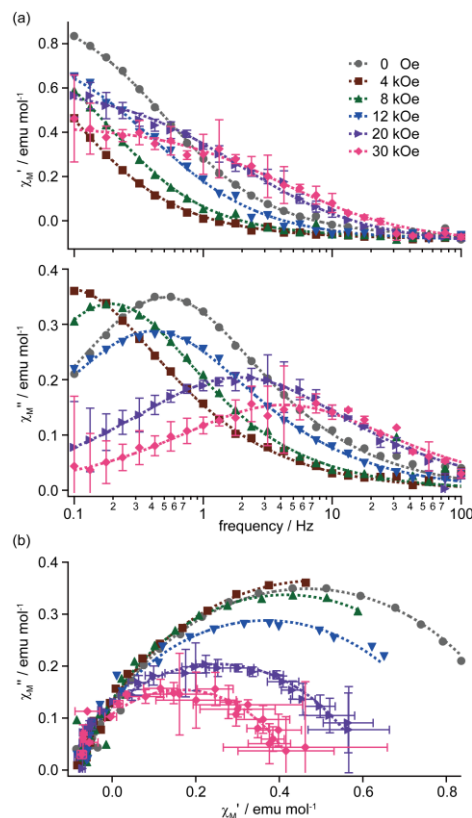


図1 磁気希釈 Pc_2Tb 試料の交流磁化率データ。上から実数成分，虚数成分，Cole-Coleプロット。

研究課題名

ナノ粒子技術を応用した Theragnostics 対応高効率複数壊変型 α 線放出薬剤の開発

研究代表者名

金沢大学・医薬保健研究域保健学系・鷲山幸信

研究分担者名

金沢大学・医薬保健研究域保健学系・天野良平
東北大学・金属材料研究所・山村朝雄

1. はじめに

α 放射体を ZnS(Ag) に内包したナノ粒子を作れば α 線による治療とシンチレーション光による診断（即ち Theragnostics）が可能になる。我々はこれまでに、 α 放射体 ^{225}Ac と悪性黒色腫に特異的に集積する DOTA-Re(Arg¹¹)CCMSH との標識検討を行ってきたが、これまでの検討では高い放射化学的収率での標識をすることが困難であった。そこでナノ粒子への内包化を課題として選定したが、近年、放射性核種と DOTA ペプチドとの標識の際に、溶液中の微量な金属が標識率に影響を及ぼすことが報告され、これが過去の検討における低い標識率の原因と考えられた。そこで本研究では、ナノ粒子の作成の前段階として、溶液中に存在する微量な金属を完全に除去し純粋な ^{225}Ac 溶液を作製すること、更にその溶液を用いて ^{225}Ac と DOTA ペプチドとの標識についていろいろな反応条件を検討することを目的とした。今回の標識の検討にはこれまで使用した DOTA-Re(ARG¹¹)CCMSH と同じ DOTA キレート部位を持つ DOTA-c(RGDfK) を用いた。DOTA-c(RGDfK) は腫瘍細胞の血管新生部位に発現する $\alpha v \beta 3$ インテグリンに集積するため、腫瘍に対して特異的に集積させることができる DOTA ペプチドである。

2. 研究経過

^{225}Ac は、金属材料研究所アルファ放射体実験室で分離精製して調製した。その際に不純物を除く作業として、陰イオン交換樹脂を用いた鉄と亜鉛の除去を行い、その後、 ^{225}Ac と放射平衡にある親核種の ^{225}Ra の除去のために抽出クロマト分離を利用した。標識の検討項目として、pH、反応温度、反応時間を変化させた。標識では ^{225}Ac 溶液と 1mg/mL DOTA-c(RGDfK) 溶液、蒸留水、0.5M NH₄OAc 溶液を加えて全量を 140 μ L とした。pH は 4.5 から 0.5 刻みで 6.0 まで変化させた。反応温度は、40 $^{\circ}\text{C}$ 、60 $^{\circ}\text{C}$ 、80 $^{\circ}\text{C}$ を用いた。反応時間は 10 分から最大 24 時間まで検討した。反応後、混合溶液は、化合物を HPLC で分析し、フリーフラクション（ペプチドに標識していないフラクション：2-5 分）およびペプチドフラクション（ペプチドに標識されているフラクション：13-18 分）の溶離液を 1mL ずつ分取し ^{221}Fr および ^{213}Bi の γ 線ピークにおける γ カウントを計測した。標識核種の確認は、溶離したフラクションの γ カウントの経時的計測により行った。

3. 研究成果

pH の変化では、各 pH における標識率（約 6-7%）に変化はみられなかった。攪拌時間の変化では、攪拌時間を延ばすと標識率が上昇した。これは、攪拌時間を延ばすことで溶液中の ^{225}Ac イオンと DOTA-c(RGDfK) 分子が衝突する回数が増えたからであると考えられる。10-60 分までの結果（10~22%）と 1~24 時間までの結果（5~15%）の標識率が異なるのは、入手元の違う DOTA-c(RGDfK) を使用したことが原因である。実験では、24 時間までしか攪拌を行わなかったが、これより攪拌時間を延ばすとより標識率が上がると予想される。攪拌温度の変化では、攪拌温度を上げると標識率が上昇（4~6%）した。これも、 ^{225}Ac イオンと DOTA-c(RGDfK) が衝突する回数が増えたことが理由だと考えられる。ただし、攪拌温度を上げ過ぎるとペプチドである DOTA-c(RGDfK) の構造が壊れて標識が下がる可能性があるため、攪拌温度は 80 $^{\circ}\text{C}$ が最適であると考えられる。今回の結果では、 ^{225}Ac と DOTA-c(RGDfK) の標識には成功したが、標識率が一番高い場合でも 22% と低い値であった。過去の研究で、In や Th と DOTA ペプチドの標識検討が行われたが、その時は 90% 以上の標識率が示されている。Ac³⁺ はイオン半径が 1.12pm であり、In³⁺ (0.8pm) や Th⁴⁺ (0.94pm) と比べてイオン半径が大きい。このことから Ac イオンは DOTA 部位に入りにくいことが考えられる。 ^{225}Ac の標識率の向上には、 ^{225}Ac の化学的性質を考慮した上で更なる検討が必要である。また、標識率が向上した後は、臨床用としての可能性の確認を行うために ^{225}Ac 標識体を用いてマウスでの体内分布の検討が必要である。

4. まとめ

精製をした ^{225}Ac を用い、更に最適な温度、反応時間等を設定することで、初めて ^{225}Ac と DOTA 部位を持つペプチドの標識に成功した。今後、より高い標識率を得るために、更なる検討が必要である。