

## 水溶性放射性同位元素内包フラーレン誘導体の合成 Synthesis of water-soluble radioisotope-metallofullerenes

末木 啓介<sup>1)</sup> 秋山 和彦<sup>1)</sup> 塚田 和明<sup>2)</sup> 浅井 雅人<sup>2)</sup> 豊島 厚史<sup>2)</sup> 永目諭一郎<sup>2)</sup>

Keisuke SUEKI, Kazuhiko AKIYAMA

Kazuaki TSUKADA, Masato ASAI, Atsushi TOYOSHIMA, Yuichiro NAGAME

<sup>1)</sup>筑波大学 <sup>2)</sup>原子力機構

フラーレン類と酸化物などの化合物とを混合して、加速器で特定の放射性同位元素を合成すると同時に反跳エネルギーを利用して、フラーレン類に打ち込む方法で放射性同位元素内包フラーレンの合成を試みた。初期段階の合成までは成功した。今後、水溶性分子の合成にとりかかる。

**キーワード**：核反応生成物反跳法、放射性同位元素内包フラーレン、水溶性フラーレン類

### 1. 目的

フラーレン類はそれだけでは水に不要であるが、誘導体を化学修飾することによって水溶性になり生体などへの取り込みが可能になる。また修飾する誘導体を変えることで、生体内の任意の臓器などに同フラーレンを誘導・凝縮することが可能になる。フラーレンケージには元素の内包が可能であり、内包される元素を放射性同位元素にすることで、高感度放射線測定を可能とする機能性物質の合成あるいは内包した放射性同位元素からの放射線を利用した診断薬などへの応用が期待できる。

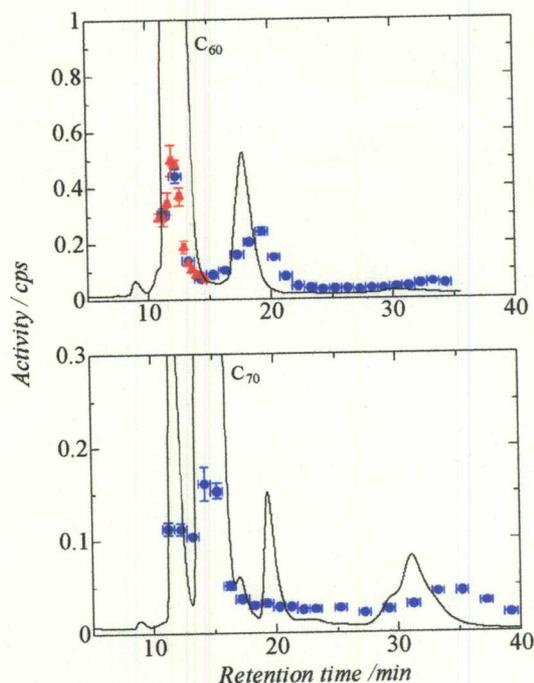
そこで既存の C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> などのフラーレン類に外側から原子核反応により放射性同位元素の合成と同時にその反跳エネルギーを利用して打ち込みを行う方法により、効率良い放射性同位元素内包フラーレンの合成を目指す。また、同手法によって合成した放射性同位元素内包フラーレンに化学修飾する実験を行い、水溶性の物質に変えることで新規機能性物質の効率的な開発を行う。

### 2. 方法

(p,n)反応を利用し生成した放射性同位元素の反跳打ち込みによる内包フラーレンの合成を様々な放射性同位元素を用いて試みる。今回のビームタイムでは標的にヒ素とスズを用いて、<sup>75</sup>As(p,n)<sup>75</sup>Se, <sup>124</sup>Sn(p,n)<sup>124</sup>Sb を C<sub>60</sub> および C<sub>70</sub> に導入を試みた。Al フォイルに包んだ直径 8 mm の円盤状に固めた照射試料を照射チェンバーに固定し、タンデム加速器で陽子 13 MeV, 600 nA にて 3 時間の照射を行った。試料冷却後、筑波大学に搬送した。照射試料は最初に二硫化炭素に溶解して 0.2 μm のフィルターを用いてろ過した。ろ過後溶媒を *o*-ジクロロベンゼンに変えて 5PB 固定相を用いた HPLC 展開を行った。<sup>75</sup>Se の試料については C<sub>60</sub> のフラクションに分画された試料で、さらに、フラーレンを分離する性質の異なる 2 種類の固定相 (Buckyprep, Buckyclutcher) を用いて HPLC 展開を行った。これらの実験で得られた各段階の試料は Ge 検出器でガンマ線測定を行った。

### 3. 研究成果

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、SnO<sub>2</sub> と C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub> の 4 種類の照射試料を得て、*o*-ジクロロベンゼンを展開液に用いて 5PB 固定相で展開し UV 検出器でオンライン測定を行い、時間で分画して集めた試料をガラスバイアル毎 Ge 検出器で測定した結果から、フラーレンのクロマトグラムとそれぞれの放射性同位元素 <sup>75</sup>Se, <sup>124</sup>Sb のラジオクロマトを得た。図には As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



と  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  から得られたクロマトグラムである。上図が  $C_{60}$  の場合で実線が UV 検出器で得られたクロマトグラムであり、●、▲ は  $^{75}\text{Se}$  の 264.7 keV の計数率を示す。下図は  $C_{70}$  の場合である。どちらの結果も一緒に照射したフラーレン  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  とほぼ同じ位置に放射能が存在していることが確認される。また、それから遅れた溶出位置に別のピークの存在も確認できた。

核反応で生成した放射性同位元素の内、フラーレンと同じ位置に溶出した成分の割合は  $^{75}\text{Se}@C_{60}$  で  $2.3 \times 10^{-4}$ 、 $^{75}\text{Se}@C_{70}$  で  $1.3 \times 10^{-4}$ 、 $^{124}\text{Sb}@C_{60}$  で  $0.8 \times 10^{-5}$ 、 $^{124}\text{Sb}@C_{70}$  で  $9.9 \times 10^{-5}$  であった。 $^{124}\text{Sb}@C_{60}$  の値が他の試料に比べて 1/10 ほど小さい、これは HPLC に打ち込むための試料作成中に何らかの操作ミスがあったものと思われる。この試料を除くと約  $1-2 \times 10^{-4}$  の割合で  $C_{60}$ 、 $C_{70}$  に取り込ませることが可能であることが明らかになった。

$^{75}\text{Se}@C_{60}$  については、その分子の性質を調べるために他の固定相での  $C_{60}$  との溶出の差異を調べた。得られた結果はどちらの固定相でも  $C_{60}$  とほぼ同じ溶出位置に現われることが確認された。

#### 4. 結論・考察

$^{75}\text{Se}$  については、 $^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$  反応で得たが、大槻らによって報告された (d, 2n) 反応からの結果と一致していることが分かった。<sup>1)</sup> 大槻らの一連の反跳法による放射性同位元素内包フラーレンの合成の報告とあわせるとフラーレンと一緒に溶出した成分はそれぞれ  $^{75}\text{Se}@C_{60}$ 、 $^{75}\text{Se}@C_{70}$  であると考えられる。また、遅れて溶出した 2 番目の成分はダイマーを作った  $C_{60}$  および  $C_{70}$  に内包されているものと推測される。ただし、大槻らが得られた最初のピークと 2 番目のピークの放射能比が 20 : 1 と報告されているのに対して、今回の結果では 1 : 1 である。目的とする  $^{75}\text{Se}@C_{60}$  の収量にどのような因子が関係しているのかは今後の検討課題である。

$^{75}\text{Se}@C_{60}$  の分画成分を Buckyprep、Buckyclatcher の固定相に展開したが、どちらの固定相も 5PBB に比べると金属フラーレンの場合には分子の双極子の影響を受けてその溶出位置が大きく変化することが期待される。しかし、どちらの固定相でも  $C_{60}$  と  $^{75}\text{Se}@C_{60}$  はほとんど同じ挙動をとることから、 $^{75}\text{Se}$  は  $C_{60}$  内でフラーレンケージと大きな相互作用をおこしていないと考えられる。これは一般的に知られている金属フラーレンにおける内包原子からフラーレンケージへの電荷移動を生じる相互作用とは異なるものである可能性がある。

#### 5. 引用(参照)文献等

- 1) T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. B*, 65, 073402(2002).