

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¹⁾ 秋山 和彦²⁾ 塚田 和明³⁾ 浅井 雅人³⁾ 豊島 厚史³⁾ 永目諭一郎³⁾

Keisuke SUEKI, Kazuhiko AKIYAMA

Kazuaki TSUKADA, Masato ASAI, Atsushi TOYOSHIMA, Yuichiro NAGAME

¹⁾筑波大学 ²⁾首都大学東京 ³⁾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の試みを続けている。初期段階の合成について2つの放射性同位元素で同様な結果を得ることに成功した。⁷⁵Seを導入する系を用いてC₆₀と混合物の割合による差異、抽出溶媒の違いなどについても検討した。今後、不純物の除去を含めた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C₆₀、C₇₀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。前回のビームタイムと同様に行い、標的にヒ素とスズを用いて、⁷⁵As(p,n)⁷⁵Se, ¹²⁴Sn(p,n)¹²⁴SbをC₆₀およびC₇₀に導入を試みた。⁷⁵Seの導入系ではC₆₀に対して混合する化合物As₂O₃の量を5倍になる系も行った。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, 1000 nAにて2時間の照射を行った。試料冷却後、筑波大学に搬送した。照射試料は今回o-ジクロロベンゼンに直接溶解し0.2 μmのフィルターを用いてろ過した。5PBB固定相を用いた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

SnO₂とC₆₀、C₇₀の2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5PBB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放射性同位体¹²⁴Sbのラジオクロマトを得た。この結果は前回報告したAs₂O₃とC₆₀、C₇₀の2種類の系と類似した結果が得られた。

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前回求めた⁷⁵Se@C₆₀で 2.3×10^{-4} 、⁷⁵Se@C₇₀で 1.3×10^{-4} に対して、¹²⁴Sb@C₆₀で 1.3×10^{-4} 、¹²⁴Se@C₇₀で 2.5×10^{-4} となりほぼ一致する値が得られた。

⁷⁵Se@C₆₀については、C₆₀とAs₂O₃の2種類の混合比を行った結果については、Se@C₆₀と⁷⁵Seを含む2量体の生成量に注目したが大きな違いは得られなかった。

今回、試料の溶解に最初からo-ジクロロベンゼンを用いたところ、¹²⁴Sbの系では全く問題が生じなかったが、⁷⁵Seの系においては核反応で生成してC₆₀に内包されていないと思われる無担体の⁷⁵Se

も溶媒に多量に溶解し、HPLC 展開では優位な精製を行うことが出来なかった。

4 . 結論・考察

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前回求めた $^{75}\text{Se}@C_{60}$ で 2.3×10^{-4} 、 $^{75}\text{Se}@C_{70}$ で 1.3×10^{-4} と、今回の $^{124}\text{Sb}@C_{60}$ で 1.3×10^{-4} 、 $^{124}\text{Se}@C_{70}$ で 2.5×10^{-4} から、前回示した $^{124}\text{Sb}@C_{60}$ の値が他の試料に比べて 1/10 ほど小さい問題は実験操作上のミスから得られた結果であることが確認された。これまでの結果から ^{75}Se および ^{124}Sb については約 $1-2 \times 10^{-4}$ 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。

前回 ^{75}Se について、大槻らによって報告された (d,2n) 反応からの結果¹⁾と比較して $^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$ 反応で得たフラーレンと一緒に溶出した第 1 成分 ($^{75}\text{Se}@C_{60}$) と遅れて溶出した 2 番目の成分 (ダイマーを作った C_{60} 内包されているものと推測される) との放射能比が 1 : 1 となり、大槻らの報告している 20 : 1 に比べて第 1 のピークが小さかった問題の要因として、フラーレンと打ち込まれる核反応原料原子の数による依存性を考えた。しかし、混合比を 5 倍程度変えた結果と比較しても優位な第 1 のピークと第 2 のピークの放射エネルギーに違いがなかったことからフラーレンと原料原子の比ではないと考えられる。ただし、核反応の違いが成分の生成量の違いを生んでいるとは考えにくいので更なる検討が必要である。

$^{75}\text{Se}@C_{60}$ の分画成分を得るために作業工程を前回より省略してみた。今までは CS_2 溶媒で溶解した後に、HPLC 展開する溶媒へ変更していたが、今回は最初から HPLC 展開する溶媒である *o*-ジクロロベンゼンに溶解したところ、前回はほとんど気にならなかったフラーレンに内包されていない無担体の ^{75}Se が多量に有機溶媒に溶け、さらに HPLC 展開を行っても溶出時間最初からかなり長い時間 (フラーレン類が溶出するよりも十分に遅く) 溶出し続けることが分かった。これに対して ^{124}Sb では今までと変わらない実験結果が得られた。このことから目的分子にかかわらなかった核反応生成した放射性同位元素の処理についても検討が必要であることが明確になった。今後の研究では ^{82}Br 、 ^{125}I などのハロゲン元素を内包させる系についても行う予定であるがこれらの放射性同位元素は更に有機溶媒に容易に溶けることを考えても、目的分子を有機溶媒に溶解する以前に無担体の放射性同位元素の処理を必要とすることが必要な系があることが分かった。

5 . 引用(参照)文献等

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