

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。新規の放射性同位元素内包フラーレンとして¹²⁶Iについて試みた。水溶性分子の合成とあわせて、⁷⁵Seとの比較を行った。

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¹⁾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²⁾、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。今回は、標的にテルルを用いて、¹²⁶Te(p,n)¹²⁶IをC₆₀およびC₇₀への導入を試みた。また、HPLCで分離された生成物について水溶性フラーレンの合成を試みた。Al foilに包んだ直径8mm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CS₂で溶解した後に0.2 μmのフィルターを用いてろ過し、溶媒をo-ジクロロベンゼンに置き換えた。そして、フラーレンに取り込まれていないヨウ素を取り除くためにKIを含むNa₂SO₃水溶液で抽出を4回行った。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。¹²⁶I@C₆₀と考えられる分画試料をBuckyprep固定相にクロロベンゼンで展開して溶離挙動を調べた。また、得られた分画試料のクロロベンゼン溶液2.5mlに対して、飽和KOH水溶液1mlとTBAH10%溶液3滴を加えて激しく振とうさせて化学反応を起こさせた。有機溶媒に残った¹²⁶IについてはNa₂SO₃水溶液によるヨウ素の逆抽出を試みヨウ素の化学状態の同定を行った。

3. 研究成果

図1には5PBB固定相をo-ジクロロベンゼンで展開して得られた溶離曲線を示す。ここで、●はガンマ線測定による¹²⁶Iの計数率であり、実線はUVスペクトルである。C₆₀+TeO₂(図1A)の場合には、UVスペクトルより、13分に原料のC₆₀が、17分にその二量体が溶出した。これに対して、¹²⁶IはI、II、IIIのピークが観測されているが、UVの結果と一致しなかった。C₇₀+TeO₂(図1B)でも同様な現象が観察された。C₆₀(図1A)のIとピーク前後で3つに分けたIIと、C₇₀(図1B)のIのそれぞれをBuckyprep固定相に展開したが、UVスペクトルのピークと¹²⁶Iの放射能とは5PBB固定相と同様に一致しなかった。特にBuckyprep固定相では¹²⁶Iはかなり広い範囲に分布する傾向が見られた。また、それぞれをフラーノールに合成した結果、有機相にC₆₀は全く存在していないが¹²⁶Iは30%以上が残り、Na₂SO₃水溶液による逆抽出で70-80%が水溶液相に抽出された。

4. 結論・考察

ヨウ素の場合にはそれ自身も有機溶媒に可溶なため、試料の取扱には工夫を行った。放射性不純物を取り除くために、陽子線照射試料を有機溶媒で溶解した後に水溶液により抽出操作を行った。この操作によってその後の HPLC 展開などでも不純物による妨害なしに溶離挙動が観測できた。

今回得られた HPLC 溶離挙動の結果を、すでに報告している $^{75}\text{Se}@C_{60}$ 、 $^{75}\text{Se}@C_{70}$ の結果と比較して考察を進める。5PBB 固定相と *o*-ジクロロベンゼンによる HPLC 展開の溶離挙動から放射性ヨウ素 ^{126}I は ^{75}Se で観測された溶離位置と異なっており、UV で観測される C_{60} 、 C_{70} の溶離位置よりも早く溶出している。5PBB ではフラーレンケージの大きさとともにケージ上の π 電子の数に依存して溶出する傾向が見られるが、原子が内包されたフラーレンでは多くの場合に空のフラーレンよりも遅く溶出する傾向が見られる。今での放射性同位元素内包フラーレンとは明らかに異なる挙動である。また、放射能によって示された溶出ピークを分画して Buckyprep 固定相とクロロベンゼンによる HPLC 展開を行ったところ、 ^{126}I の放射能はかなり広い範囲に分散する結果となった。Buckyprep 固定相はフラーレン分離において分離能が非常に良い固定相であり、わずかなフラーレンケージの構造の違いなどを分離することができる。これらの溶離挙動を考えると ^{126}I を導入した C_{60} は構造上様々な変化をしていることが予想される。

水酸基を付加した水溶性放射性同位元素内包フラーレンの合成も同様に行ってみた。 $^{75}\text{Se}@C_{60}$ では既存の金属フラーレン ($\text{La}@C_{82}$ 、 $\text{Sm}@C_{82}^{2+}$) と合成挙動が類似していることが明らかになった。今までの内包フラーレンでは反応終了後に有機溶媒に放射能が残ることがほとんどなかったが、放射性ヨウ素は 30% 近くが有機相に残る結果となった。また、その有機相の放射性ヨウ素は Na_2SO_3 水溶液によって簡単に水相へ移すことができた。このことから、有機溶媒に残っている放射性ヨウ素は化合物に付加しているのではなく、ヨウ素分子のような単体に近い状態で存在しているものと考えられる。

HPLC と水酸基誘導体の合成の結果からは、期待した $^{126}\text{I}@C_{60}$ 、 $^{126}\text{I}@C_{70}$ とは異なる生成物の存在が示唆された。どのような化合物かは今後の研究を要するが、可能性としてはフラーレンの外側に付加した化合物の可能性が高い。また放射性ヨウ素が付加することによって更に酸素なども付加していることも考えられる。

5. 引用(参照)文献等

- 1) T.Ohtsuki et al., *Phys.Rev.B*, 64 (2002) 073402.
- 2) K. Sueki and Y. Iwai, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 272 (2007) 505.

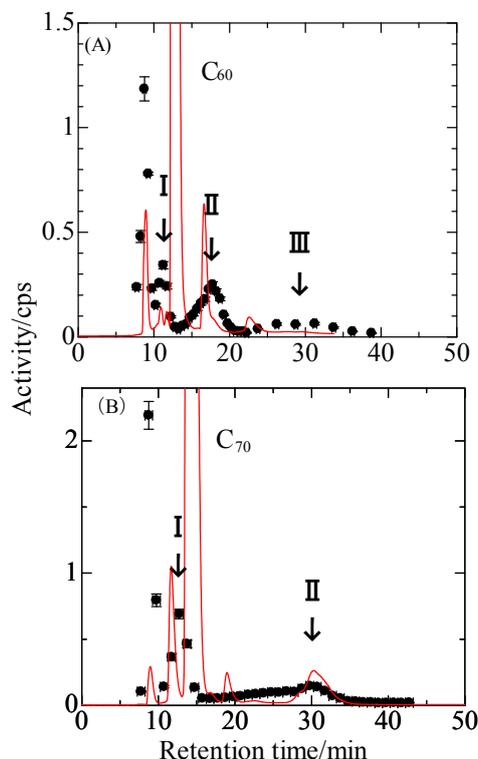


図1 溶離曲線 (5PBB/*o*-ジクロロベンゼン)。