

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水溶性分子の合成を検討した。

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。今回は、標的にセレンとテルルを用いて、⁸²Se(p,n)⁸²Br, ¹²⁵Te(p,n)¹²⁵IをC₆₀およびC₇₀に導入を試みた。また、前回に引き続き⁷⁵Seの導入系では水溶性フラーレンの合成を試みた。Al フォイルに包んだ直径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。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。⁷⁵Se@C₆₀に関してはさらにこれが含まれる分画試料をBuckyprep固定相で展開してC₆₀以外の不純物を取り除いた。得られた試料をトルエン溶液2.5mlとして、ここに飽和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。振とう時間の違いによるトルエン溶液及びアルカリ溶液さらに不溶性成分における⁷⁵Seの放射能分布、難溶性成分を蒸留水で溶解したのちにサイズ排除ゲルクロマトカラムでアルカリイオンなどから分離した成分を取り出し⁷⁵Se内包フラーノールの収率などを調べた。

3. 研究成果

C₆₀にTBAHを触媒にしてKOHを反応させるとC₆₀(OH)_xが合成される¹⁾。同様の手法により⁷⁵Se@C₆₀から⁷⁵Se@C₆₀(OH)_xを合成させた。⁷⁵Seからのガンマ線を用いて反応させるための振とう時間を変化させて水溶性生成物の収率を求めた。当初、トルエン相に存在していた⁷⁵Seは飽和KOH水溶液とTBAHを反応させるとすぐに水相側とトルエンと水溶液の間に茶色の不溶性成分へと移動する。この変化はトルエン相に溶けている紫色のC₆₀が反応により水相に移動して茶色になるのと同時に大部分は茶色の難溶成分に変化することと一致している。これらの相への移動量を図1に示す。振とう時間10分では難溶物に80%存在しているが振とう時間を8時間にするとその成分は60%程度になり、KOH水溶液相に溶解する割合が上昇した。また、難溶物に蒸留水を加えると溶解するが、この溶液をサイズ排除ゲルクロマトカラムに通してアルカリイオンなどから分離する。これについても⁷⁵Seからのガンマ線によって収率を求めた。振とう時間による変化を図2に示す。溶出位置20-60滴は分子サイズが大きな⁷⁵Se@C₆₀(OH)_xが溶出している、

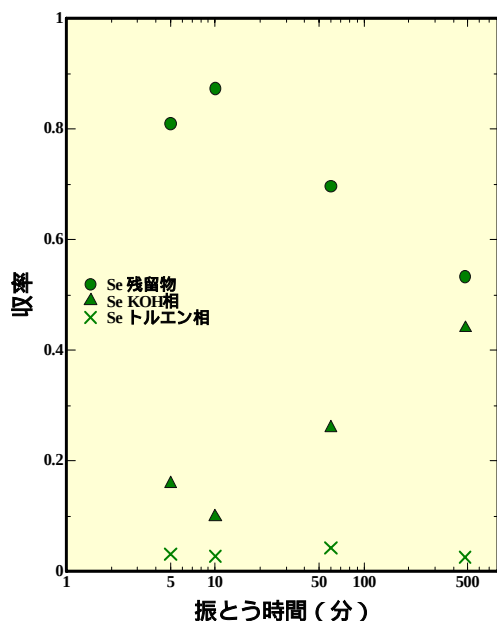


図1 振とう時間による各相への放射能の分布

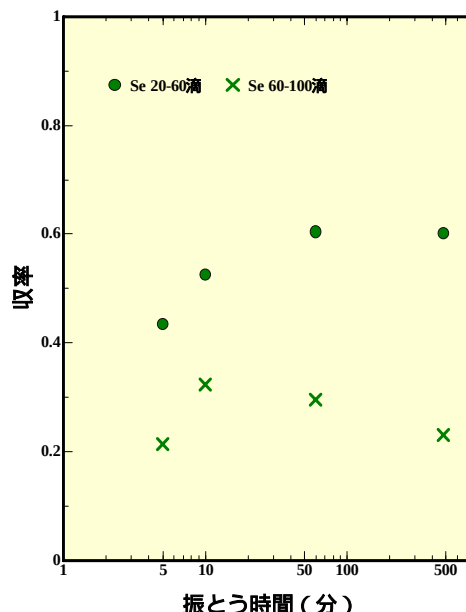


図2 振とう時間によるサイズ排除ゲルクロ

マトカラムのフラクションにおける放射能

これに対して60-100滴は分子サイズの小さなイオンなどが溶出している。20-60滴のフラクションでは振とう時間10分では収率が40%であるが振とう時間8時間になると60%まで上昇している。また、60-100滴のフラクションに20-30%の ^{75}Se が観測されている。

今回、 $^{82}\text{Se}(\text{p}, \text{n})^{82}\text{Br}$ を用いて C_{60} に打ち込む実験についても行ったが、有機溶媒に ^{82}Br が多量に溶けていて除去操作を試みたが、HPLC展開を行っても $^{82}\text{Br}@\text{C}_{60}$ の存在を確認するにいたっていない。

4. 結論・考察

反跳打ち込み法によって合成された元素内包フラーレン $^{75}\text{Se}@\text{C}_{60}$ を原料にして水溶性フラーレン $^{75}\text{Se}@\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ を約60%の収率で合成させることができた。すでに報告している $^{153}\text{Sm}@\text{C}_{82}$ から合成した金属内包フラーノールの結果²⁾とよい一致を示した。今回振とう時間を10分から8時間まで変化させて生成物の収率変化などを調べたが反応時間が短い場合に3相に分離するうちの難溶成分に80%存在し、その成分を蒸留水で溶かしてカラム分離するとカラムの固定相に吸着する成分が存在することがわかった。これらの成分はOHが十分に付加していないだけではなくゲルに対して吸着するような反応性を持っていることが推定される。これらのことから反応時間は1時間以上が必要である。また、分子サイズの小さなフラクションに ^{75}Se が約20-30%観測された。これについても $^{153}\text{Sm}@\text{C}_{82}$ で考えた様に、フラーノールの合成過程で内包元素がフラーレンケージから抜け出てしまう可能性を示唆している。

新しい元素内包フラーレンの合成の試みは、 ^{82}Br においてはまだいろいろな工夫をして検討する必要がある。

5. 引用(参照)文献等

- 1) J. Li et al., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1993 (1993) 1784.
- 2) K. Sueki and Y. Iwai, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 272 (2007) 505.