

# 加速器を利用した 放射性元素内包フラーレン研究

- はじめに
- タンデム加速器を用いた放射性元素内包フラーレンの合成
- 水溶性放射性元素内包フラーレンへの変換

JAEA施設共用制度で行われている

# Encapsulation of atom by ion implantation

- an exposure of ion beam

N, P

Li, Na....

$^{133}\text{Xe}$

S. Watanabe et al., J Radioanal. Nucl. Chem. 255, 495 (2003)

S. Watanabe et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. B 206, 399 (2003)

- nuclear reaction (encapsulating radioisotope atom)

$^3\text{H}$

Ar, Kr, Xe

$^7\text{Be}$

# Nuclear reaction (encapsulating radioisotope atom)

- $^3\text{H}$        $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$   
H. A. Jiménez-Vázquez et al., *Chem. Phys. Lett.*, 229 (1994) 111-114.
- $^{41}\text{Ar}$      $^{40}\text{Ar}(n, \gamma)^{41}\text{Ar}$   
T. Braun et al., *Chem Phys. Lett.*, 237 (1995) 443-447.  
G. E. Gadd et al., *Chem Phys. Lett.*, 261 (1996) 221-227.
- $^{85\text{m}}\text{Kr}$ ,  $^{125\text{g}}\text{Xe}$ ,  $^{133\text{g}}\text{Xe}$ ,  $^{135\text{g}}\text{Xe}$      $(n, \gamma)$   
G. E. Gadd et al., *Chem Phys. Lett.*, 270 (1997) 108-114.
- $^{79}\text{Kr}$ ,  $^{127}\text{Xe}$      $(d, 2n)$   
T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998) 967-970.
- **RI**  
T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. B*, 60 (1999) 1531-1534.  
T. Ohtsuki et al., *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 2834-2842.  
T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 153411
- $^7\text{Be}$        $^7\text{Li}(p, n)^7\text{Be}$   
T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3522-3525.

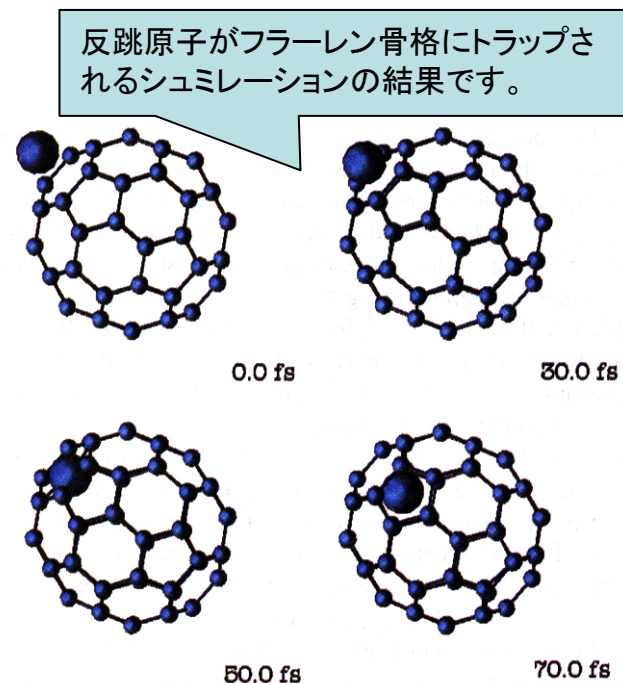


FIG. 2(color). Snapshots of the simulation, where  $^7\text{Be}^{2+}$  hits with 5 eV kinetic energy the center of a six-membered ring of  $\text{C}_{60}^{2-}$ . In this case, after 60 fs,  $^7\text{Be}@\text{C}_{60}$  is created.

T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. Lett.*, 77 (1996) 3522-3525

|                 |                 |                 |    |                |                 |                 |    |                 |                 |    |                 |                 |                 |                 |                 |    |                 |
|-----------------|-----------------|-----------------|----|----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|-----------------|
| H               |                 |                 |    |                |                 |                 |    |                 |                 |    |                 |                 |                 |                 |                 |    | He              |
| Li              | Be <sub>2</sub> |                 |    |                |                 |                 |    |                 |                 |    |                 | B               | C <sup>8</sup>  | N <sup>5</sup>  | O               | F  | Ne              |
| Na <sup>5</sup> | Mg              |                 |    |                |                 |                 |    |                 |                 |    |                 | Al              | Si              | P               | S               | Cl | Ar              |
| K               | Ca <sup>5</sup> | Sc <sup>5</sup> | Ti | V <sub>5</sub> | Cr <sup>5</sup> | Mn <sup>5</sup> | Fe | Co <sup>5</sup> | Ni <sub>5</sub> | Cu | Zn <sup>5</sup> | Ga <sup>5</sup> | Ge <sup>5</sup> | As <sup>5</sup> | Se <sup>5</sup> | Br | Kr <sub>5</sub> |
| Rb              | Sr              | Y               | Zr | Nb             | Mo <sup>5</sup> | Tc <sup>5</sup> | Ru | Rh              | Pd              | Ag | Cd              | In              | Sn              | Sb <sup>5</sup> | Te <sup>5</sup> | I  | Xe <sub>5</sub> |
| Cs              | Ba              | La              | Hf | Ta             | W               | Re              | Os | Ir              | Pt              | Au | Hg              | Tl              | Pb              | Bi              | Po <sup>5</sup> | At | Rn              |

はい色がついている元素がドーピングした可能性のある元素です。ハロゲンはまだ報告がない

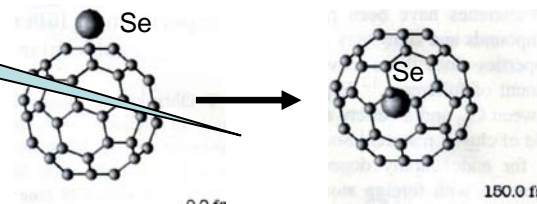
FIG. 3. Schematic view of a Periodic Table. In the figure, a symbol (section) indicates the elements investigated in the present work. The formation of foreign-atom-doped fullerenes (C<sub>60</sub>) can be possible in the elements shown by the dark box.

T. Ohtsuki et al., *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 153411(3)

放射性元素内包フラーレンの利用方法を検討する

# タンデム加速器を用いた放射性元素内包フラーレンの合成

Seが内包される過程のシミュレーションから



T.Ohtsuki et al., *Phys.Rev.B*, 64, 073402(2002).

- **Proton irradiations**

13 MeV proton, 1-2  $\mu$  A, 1-3 h (Tandem R-2)

- **Targets** ( Atomic/Molecule ratio ( Element/Fullerene=2 ))

$C_{60}+As_2O_3$ ,  $C_{70}+As_2O_3$  ( $^{75}Se$ :  $t_{1/2} = 119.78$  d)

$C_{60}+SnO_2$ ,  $C_{70}+SnO_2$  ( $^{124}Sb$ :  $t_{1/2} = 60.20$  d)

$C_{60}+SeO_2$  ( $^{82}Br$ :  $t_{1/2} = 1.471$  d)

$C_{60}+TeO_2$ ,  $C_{70}+TeO_2$  ( $^{126}I$ :  $t_{1/2} = 12.93$  d)

- **HPLC**

5PBB / *o*-dichlorobenzene(*o*-DCB)

Buckyprep / Chlorobenzene or Toluene

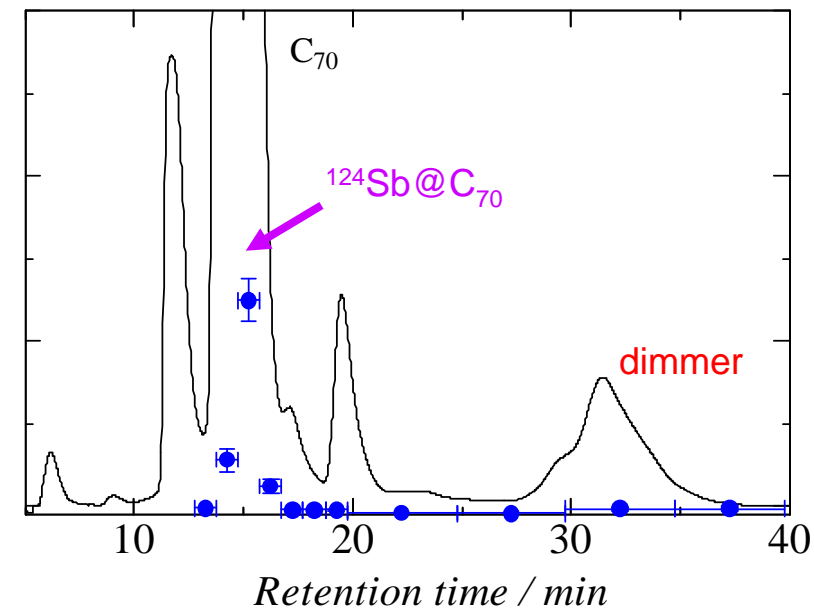
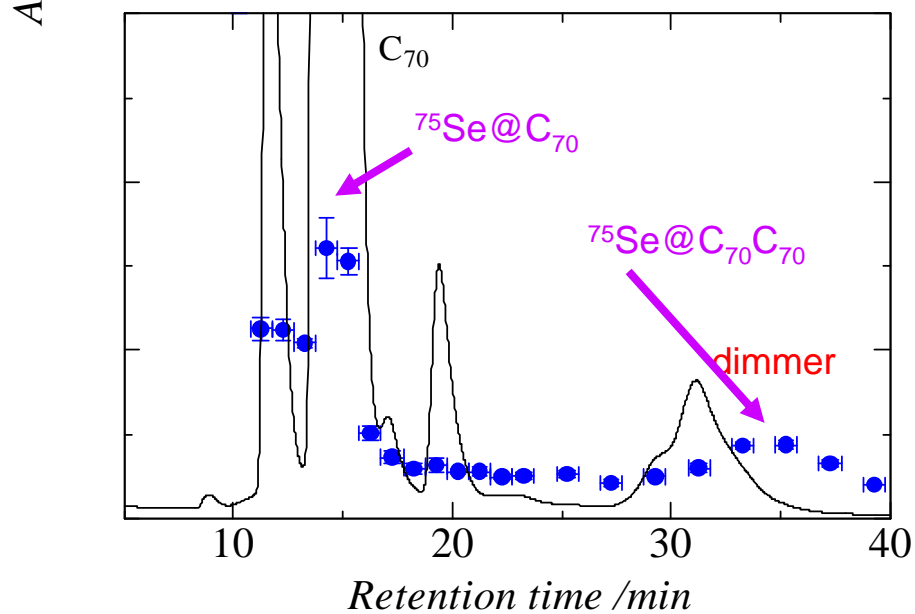
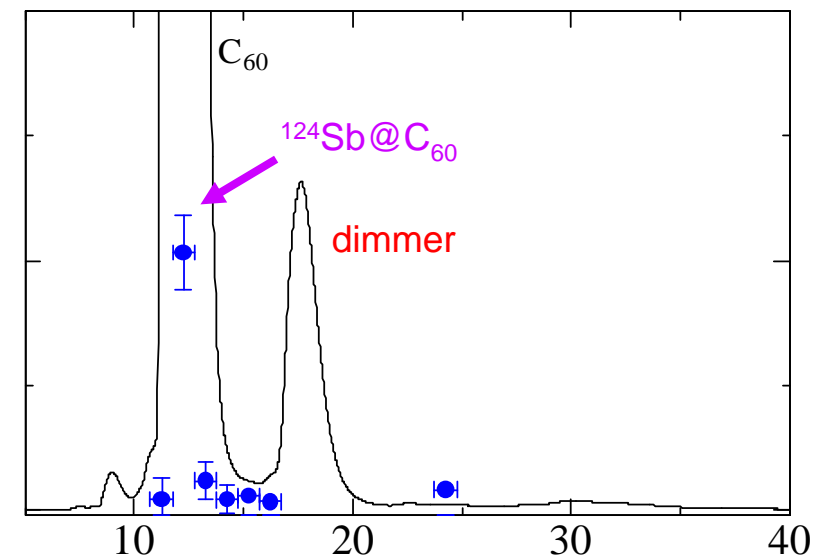
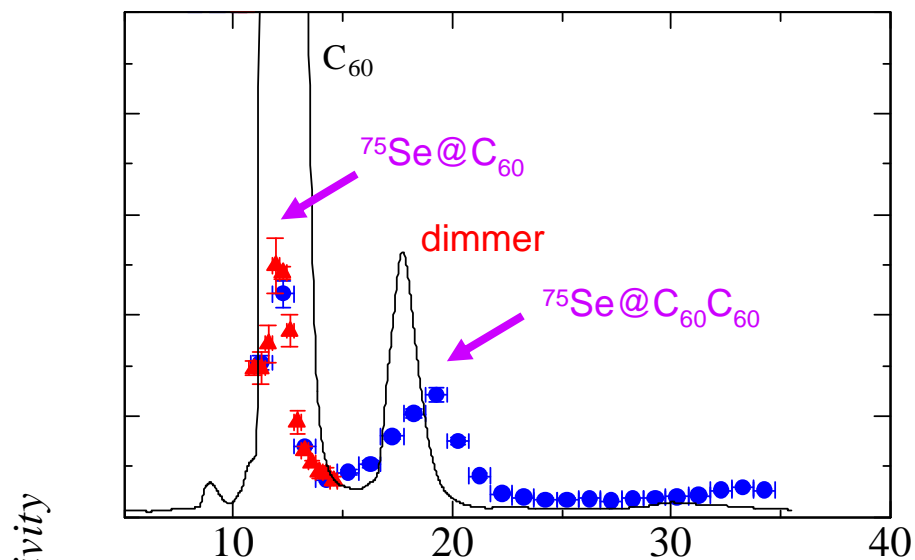
Buckyclutcher / Toluene



5PBB / o-DCB

$^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$

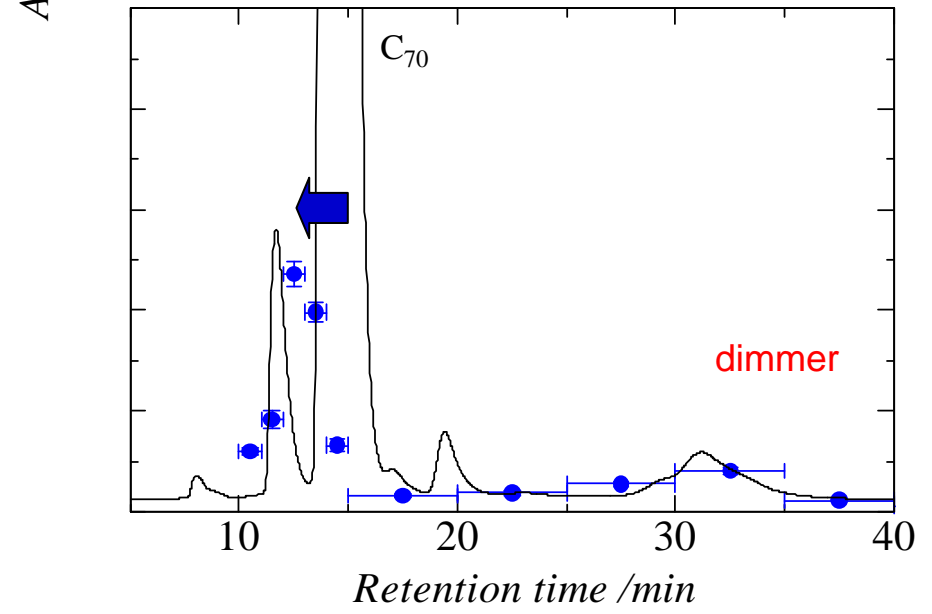
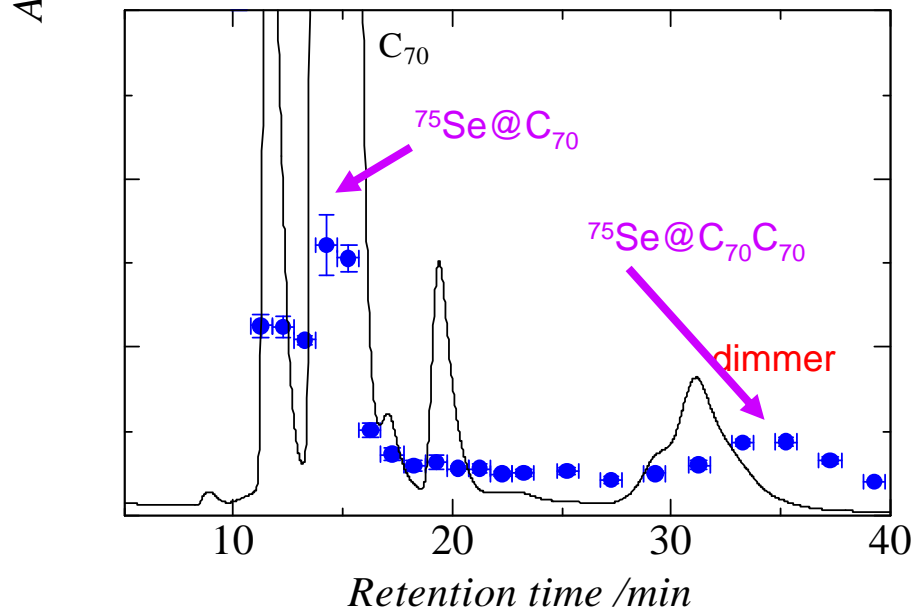
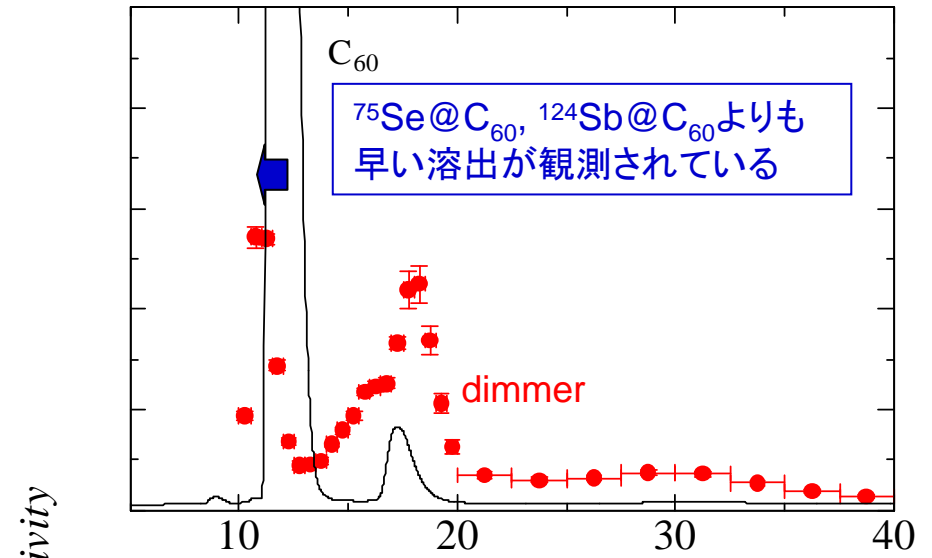
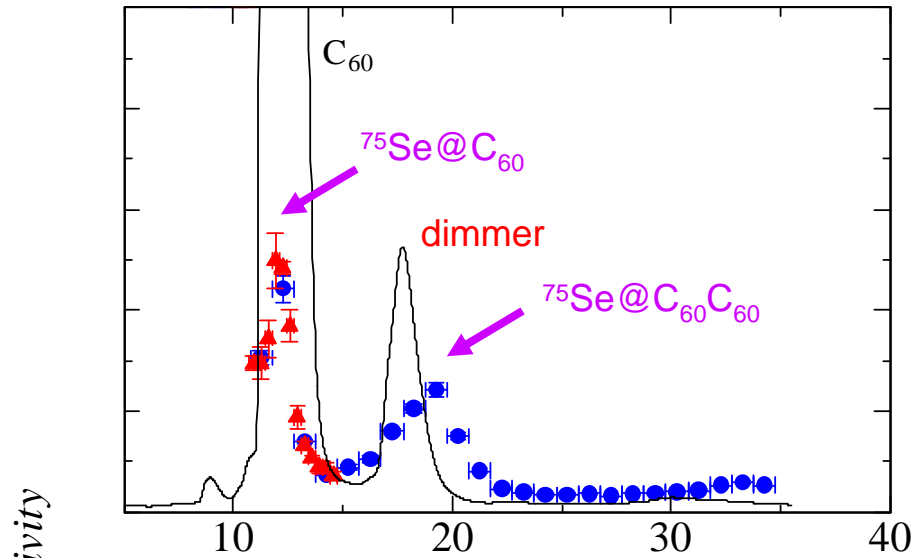
$^{124}\text{Sn}(p,n)^{124}\text{Sb}$



5PBB / o-DCB

$^{75}\text{As}(p,n)^{75}\text{Se}$

$^{126}\text{Te}(p,n)^{126}\text{I}$



## C<sub>60</sub>へ反跳原子が導入された割合について

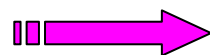
| Target   | Production                        | Production rate                  |
|--|-----------------------------------|----------------------------------|
| C <sub>60</sub> + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <sup>75</sup> Se@C <sub>60</sub>  | (2.26 ± 0.08) × 10 <sup>-4</sup> |
| C <sub>70</sub> + As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <sup>75</sup> Se@C <sub>70</sub>  | (1.29 ± 0.08) × 10 <sup>-4</sup> |
| C <sub>60</sub> + SnO <sub>2</sub>               | <sup>124</sup> Sb@C <sub>60</sub> | (1.21 ± 0.07) × 10 <sup>-4</sup> |
| C <sub>70</sub> + SnO <sub>2</sub>               | <sup>124</sup> Sb@C <sub>70</sub> | (2.54 ± 0.16) × 10 <sup>-4</sup> |

RI@C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub>は約1-3 × 10<sup>-4</sup>の割合で生成する  
ほぼ同じぐらいの量がdimmerと考えられるところに溶出している  
Iに関しては溶出している位置がSe、Sbと異なっている

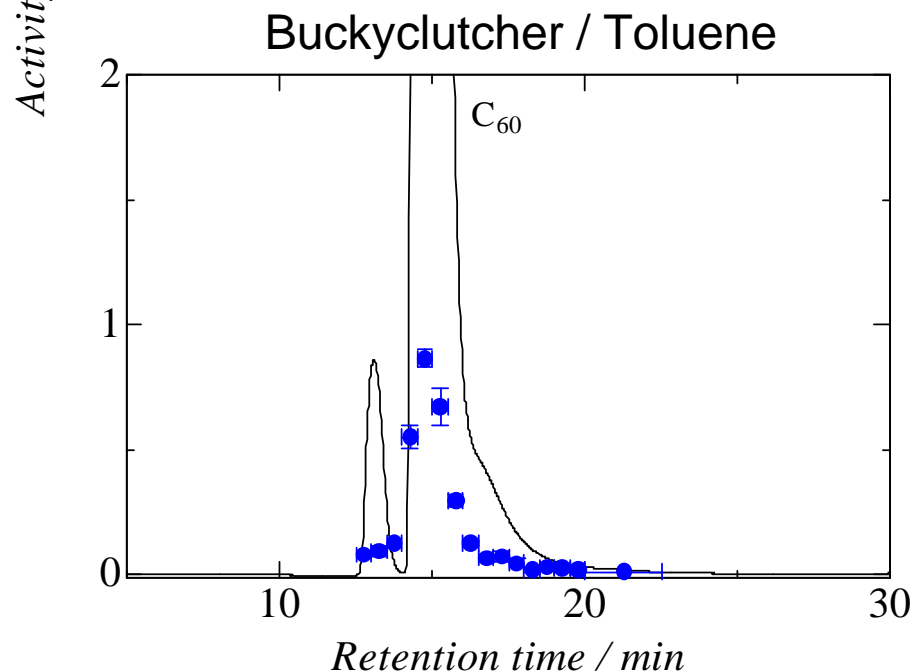
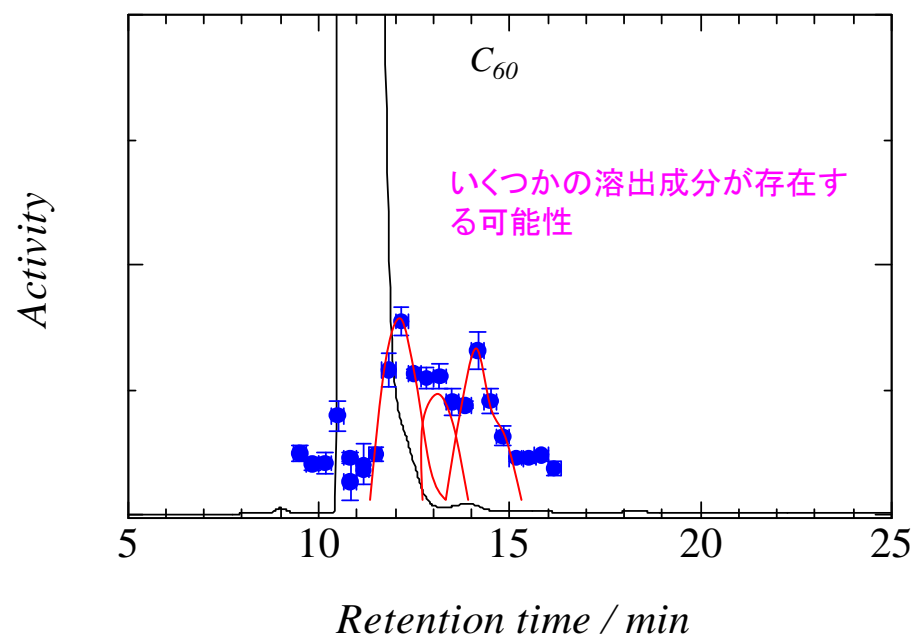
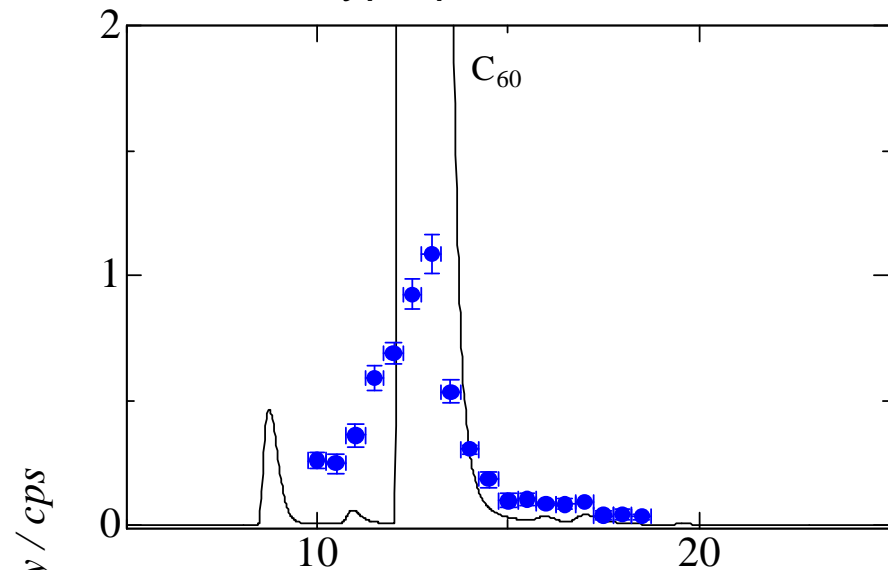


溶媒を換えて展開した

Buckyprep / Chlorobenzene

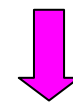


Buckyprep / Toluene

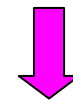


## HPLC behavior of $^{75}\text{Se}@C_{60}$

他の固定相における溶出挙動を調べた

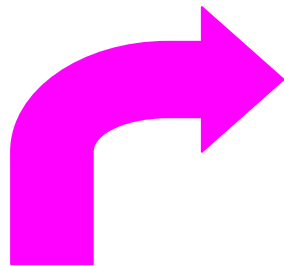


$C_{60}$ と $^{75}\text{Se}@C_{60}$ とは大きな溶出の違いは認められなかった



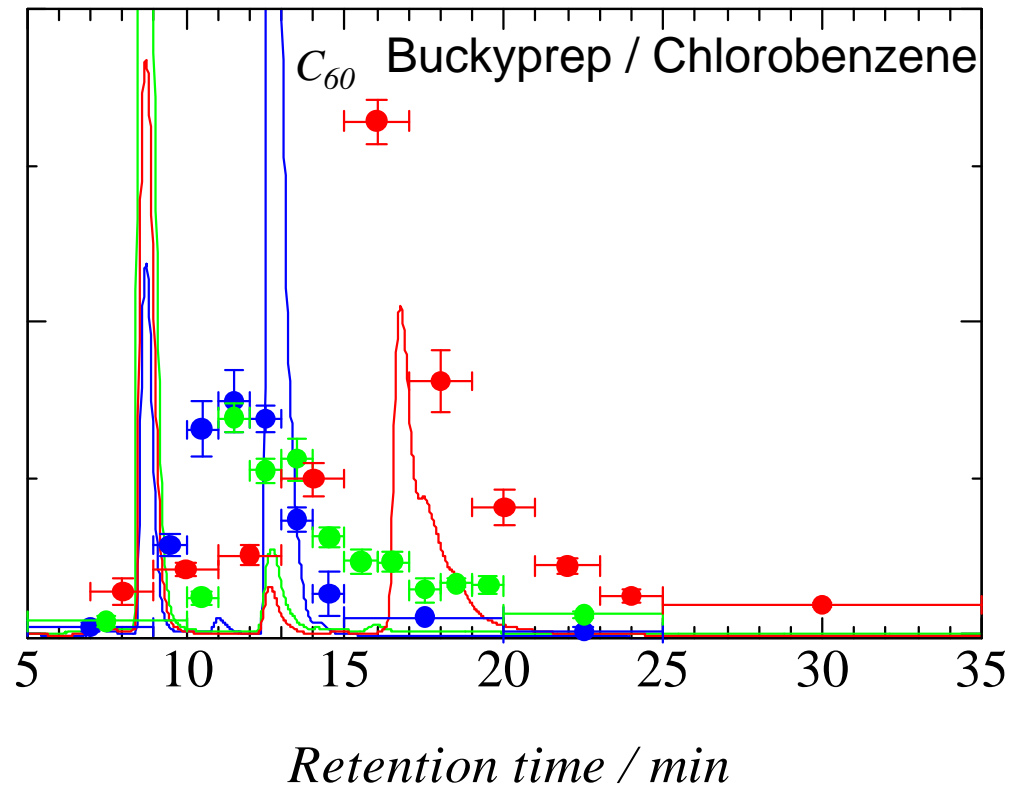
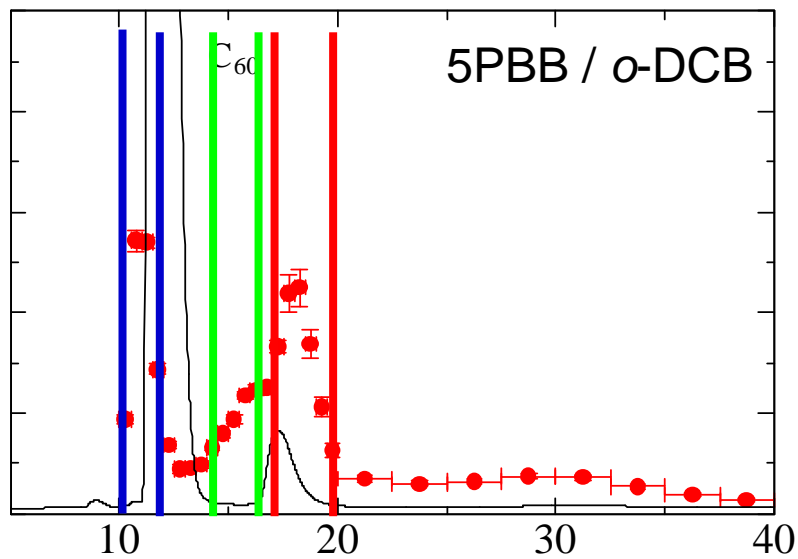
$^{75}\text{Se}$ と $C_{60}$  ケージとの相互作用はあまり大きくない可能性

$^{126}\text{Te}(p,n)^{126}\text{I}$



Activity

I II III



$\text{C}_{60}$ より前に溶出する成分は内包成分ではなく  
付加体の可能性が高い  
Dimmerに内包されている成分がある

# 水溶性放射性元素内包フラーレンへの変換

- 水酸基を誘導体とする(フラレノール)

$^{75}\text{Se}@C_{60}$ への付加を試みた

$\text{Gd}@C_{82}(\text{OH})_x$ はMRI増感試薬としての利用が検討されている

$^{140}\text{La}@C_{82}$ および $^{153}\text{Sm}@C_{82}$ への付加と比較を行った

- ビスマロン酸を誘導体とする

$^{75}\text{Se}@C_{60}$ への付加を計画

抗ALS作用を持つ可能性がある  
ALS: 筋萎縮性側索硬化症

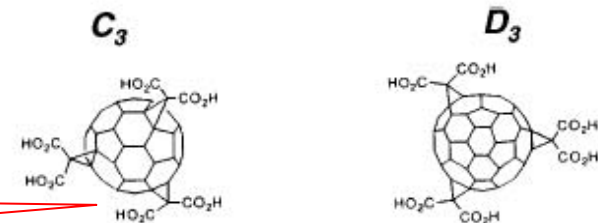
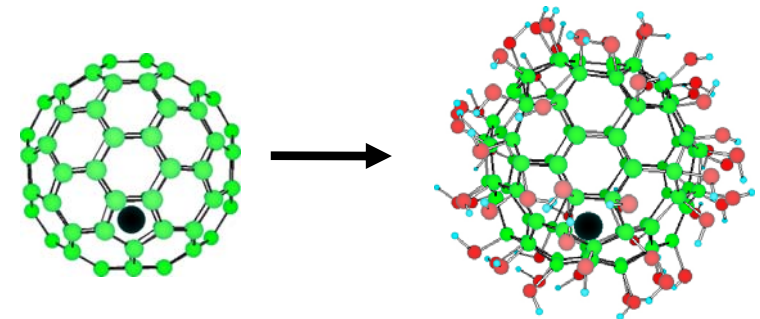


FIG. 1. Structures of carboxyfullerenes showing the paired carboxyl groups on the  $C_{60}$  sphere. The three-dimensional models demonstrate the polar distribution of the carboxyl groups on  $C_3$  and the equatorial distribution on  $D_3$ .

# フラレノールの合成

J. Li et al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1784 (1993)  
D. W. Cagle et al., J. Am. Chem. Soc. 118, 8043 (1996)



Sm@C<sub>82</sub> with C<sub>60</sub>  
in Toluene: **100%**  
+ KOH aq

10% TBAH  
8h shake

Toluene + KOH: **11%**  
precipitate

Filtrate

0.2 μm PTFE

ppt

KOH aq

Smを含む粗抽出物を  
原子炉で中性子照射  
して得られた<sup>153</sup>Smをト  
レーサとして実験を  
行っている



Rinse with MeOH: **6%**

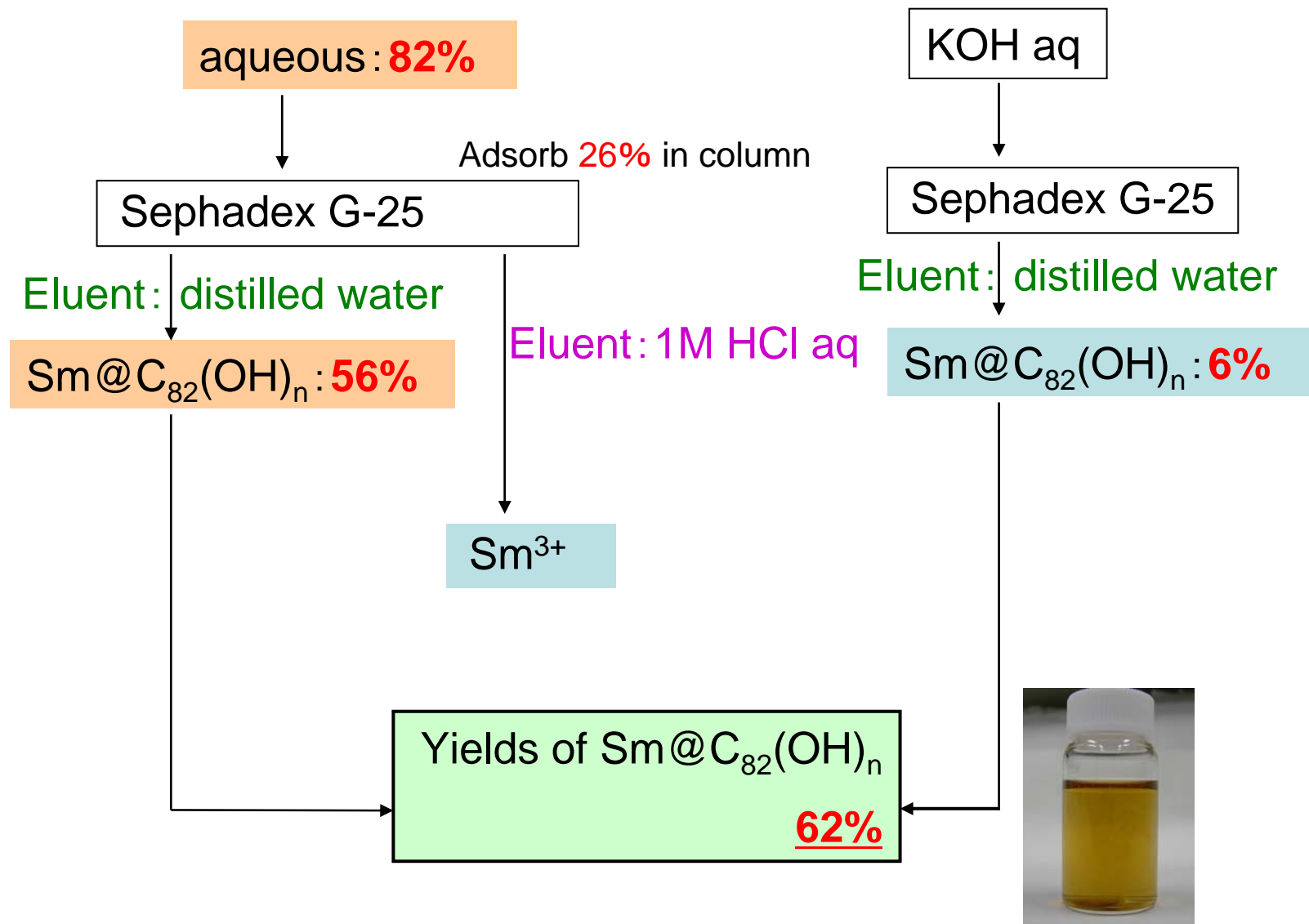
Dissolve 5 mL  
distilled water

7h shake

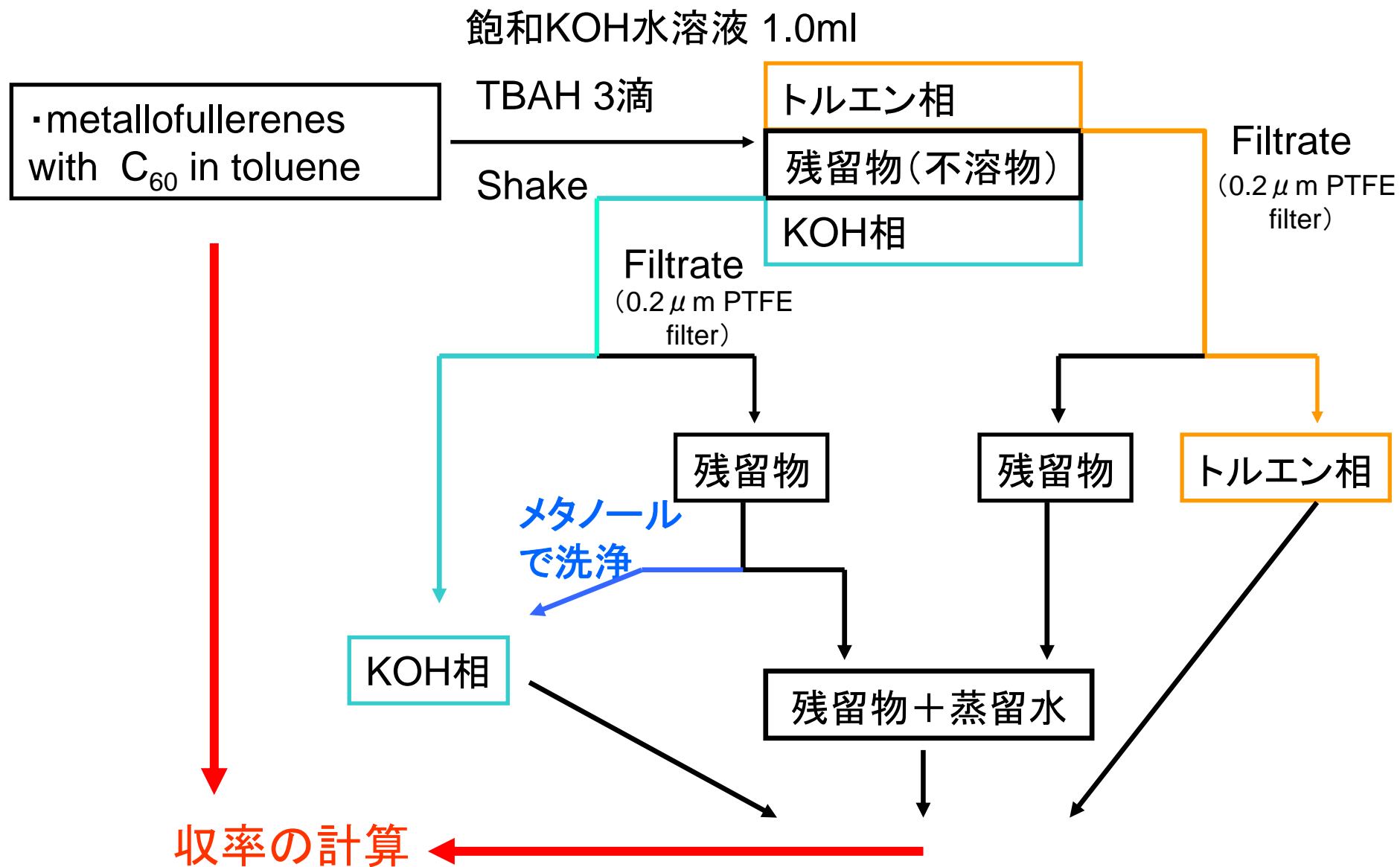
After 7 hours

aqueous: **82%**

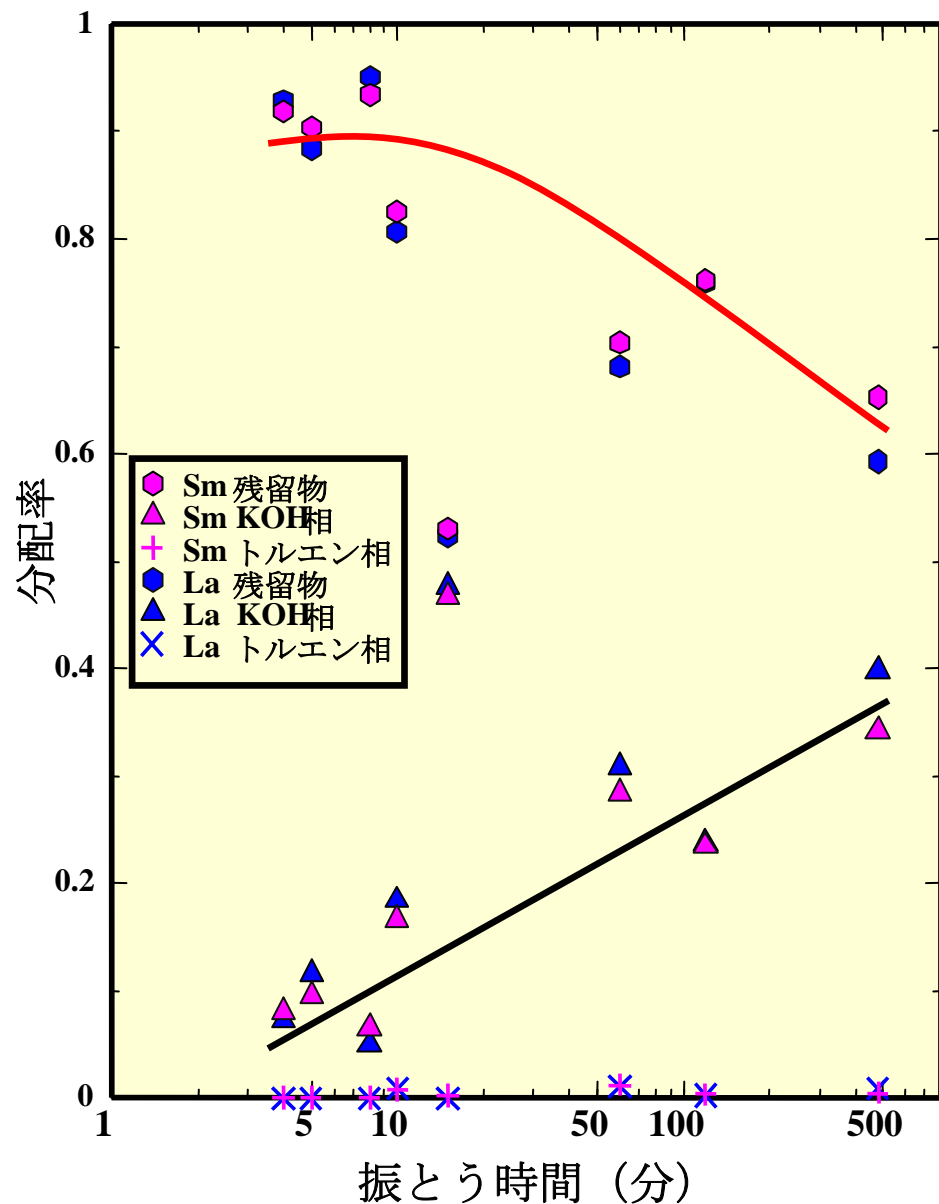




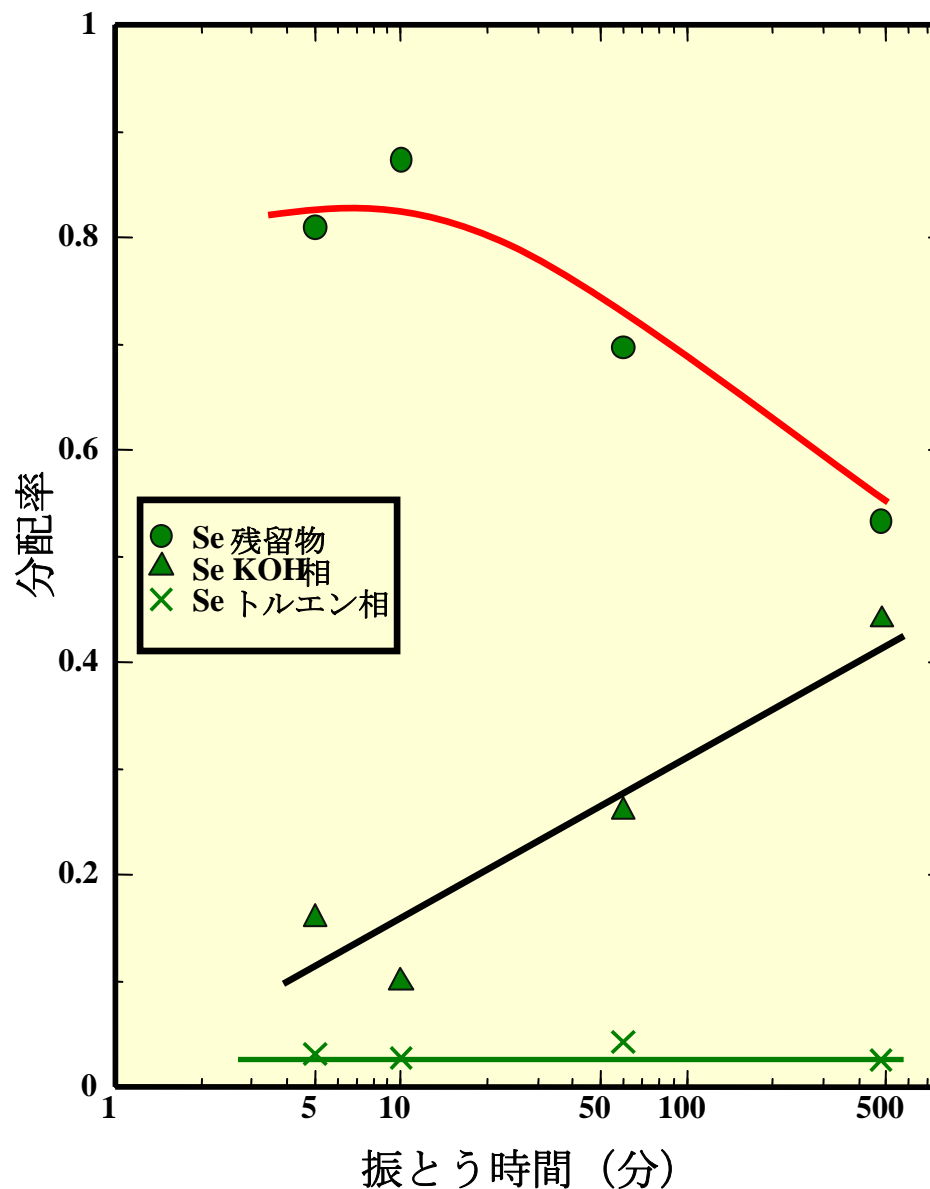
# フラレノールの合成



# 内包フラーレン合成過程における各相への分配の反応時間依存性

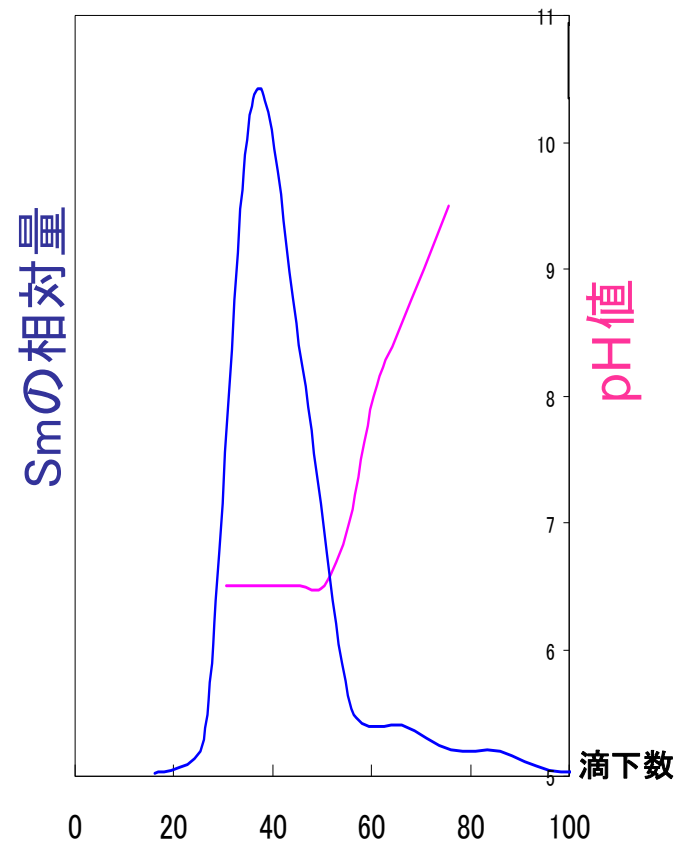
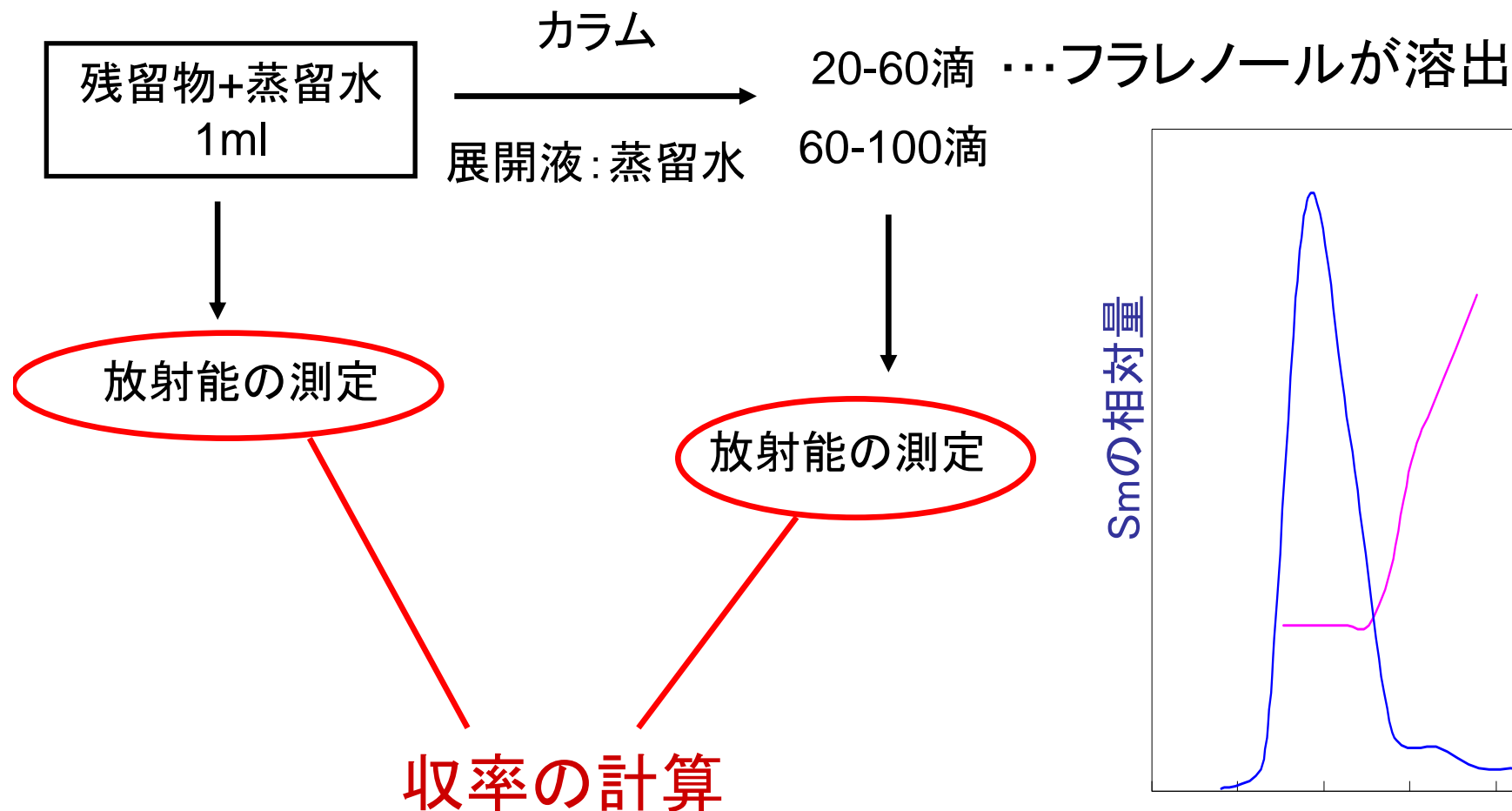


Sm@C<sub>82</sub>、La@C<sub>82</sub>の各相への分配率



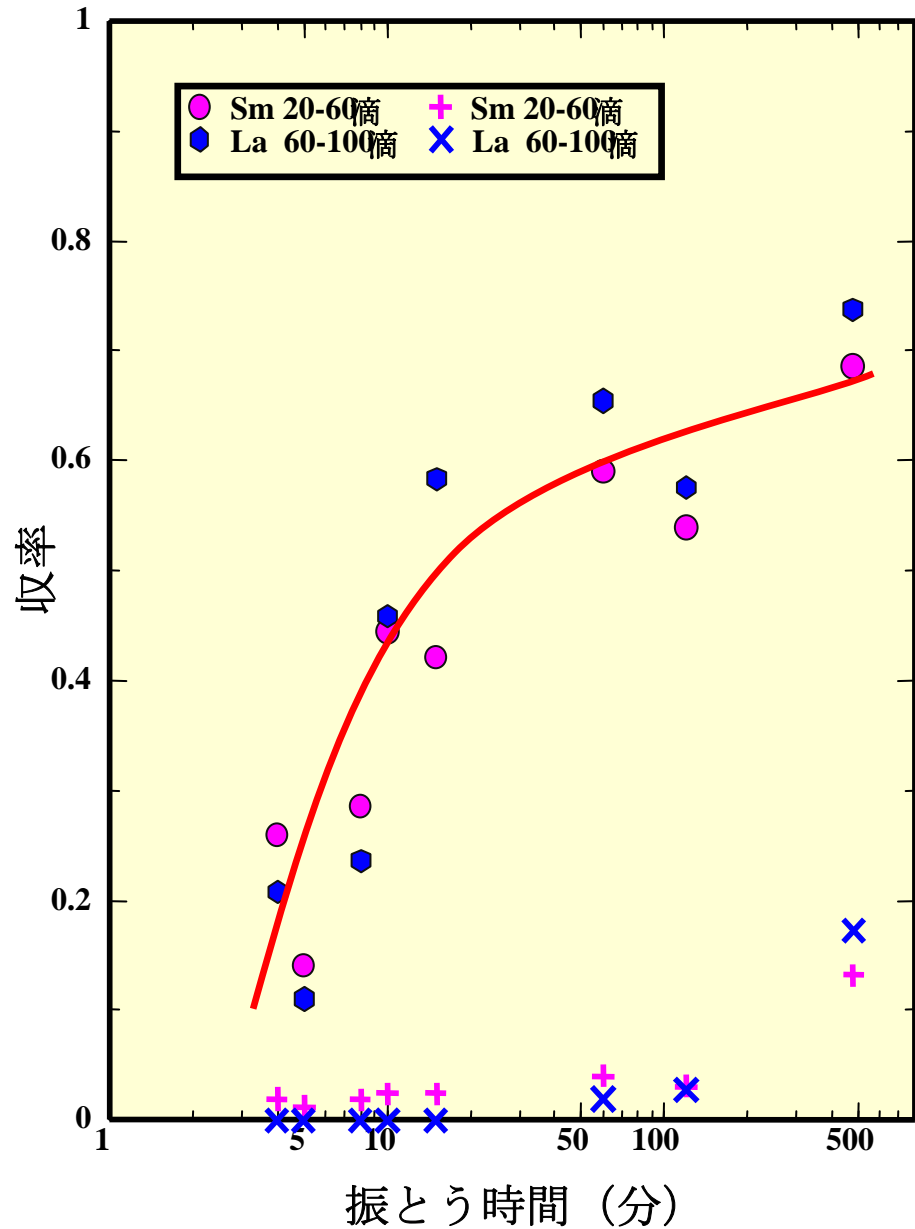
Se@C<sub>60</sub>の各相への分配率

# サイズ排除ゲルクロマトカラムによる分離

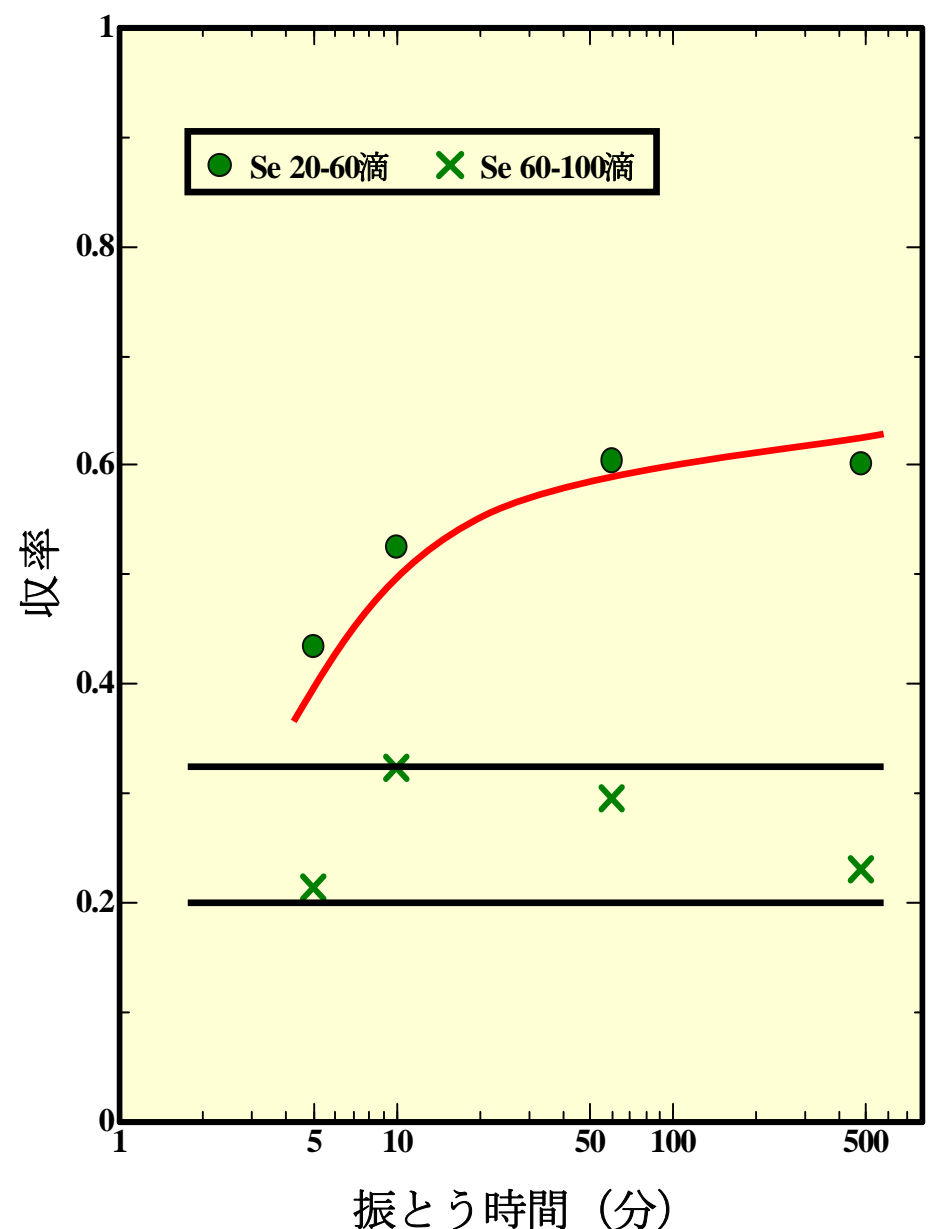




# フレノールの収率の反応時間依存性



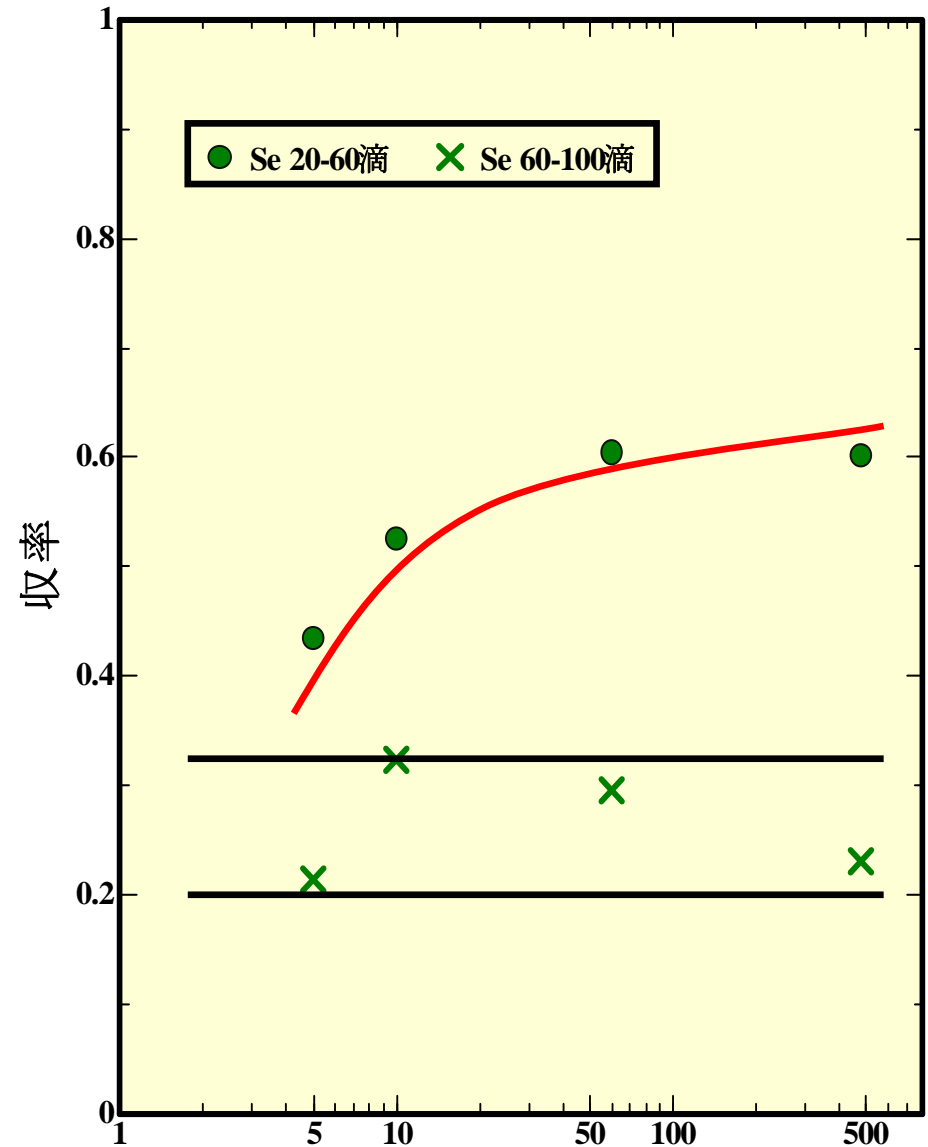
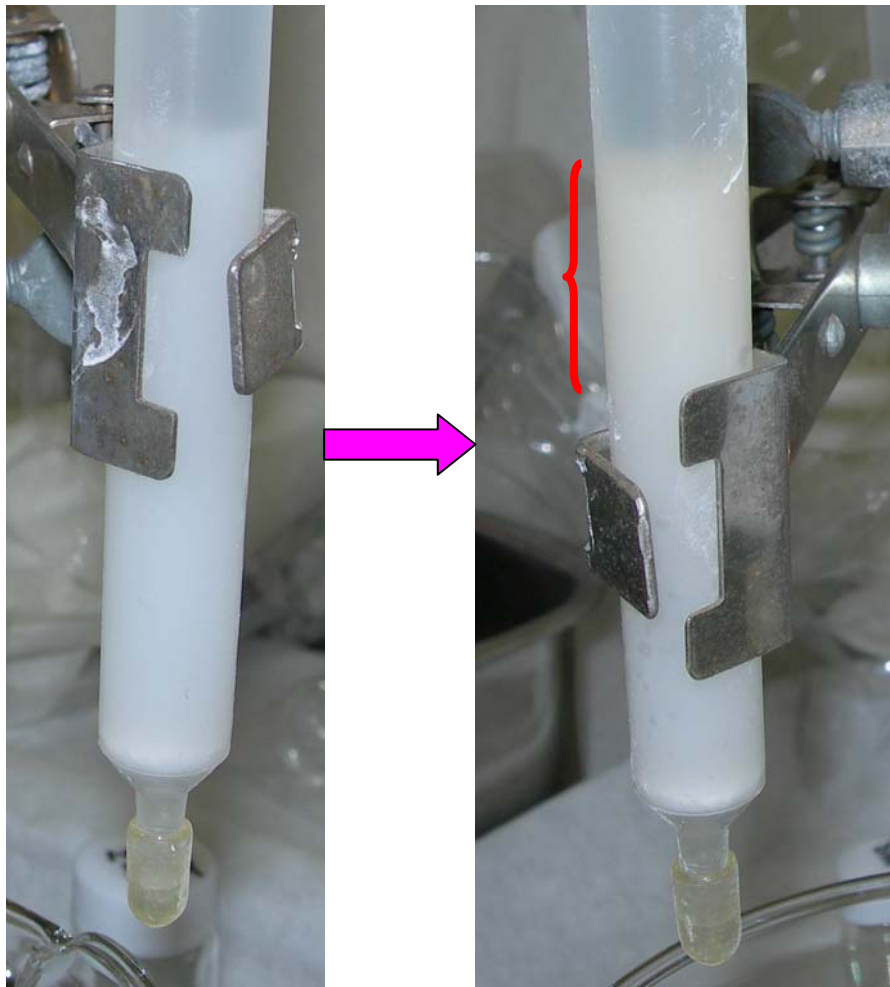
Sm@C<sub>82</sub>, La@C<sub>82</sub>からの生成物による  
カラム分画の収率



Se@C<sub>60</sub>からの生成物による  
カラム分画の収率

# フラレノールの収率の反応時間依存性

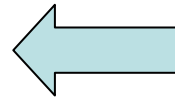
Sephadex G-25の上部に不溶成分が析出している  
1時間以上反応させた生成物では起こらない



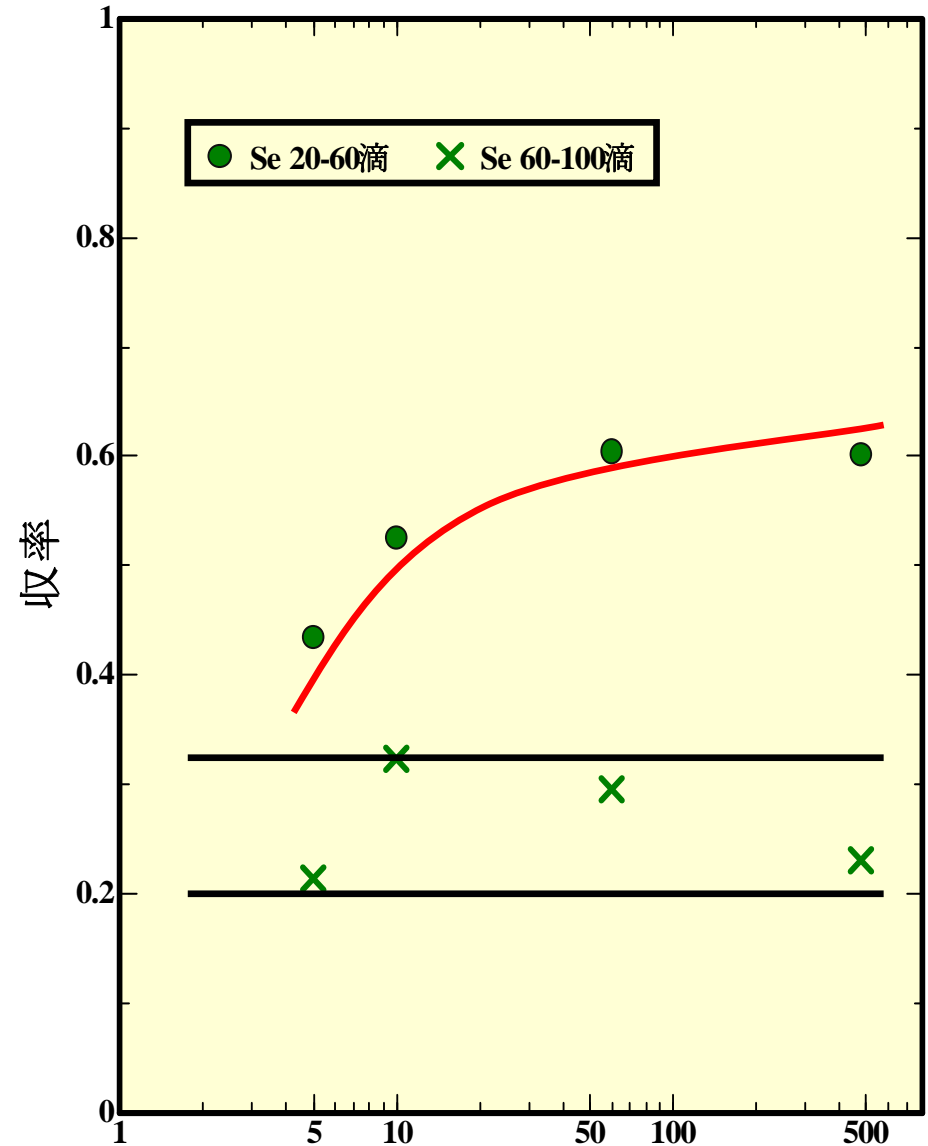
振とう時間 (分)  
Se@C<sub>60</sub>からの生成物による  
カラム分画の収率

# フラレノールの収率の反応時間依存性

振とう時間により  
生成物が異なる



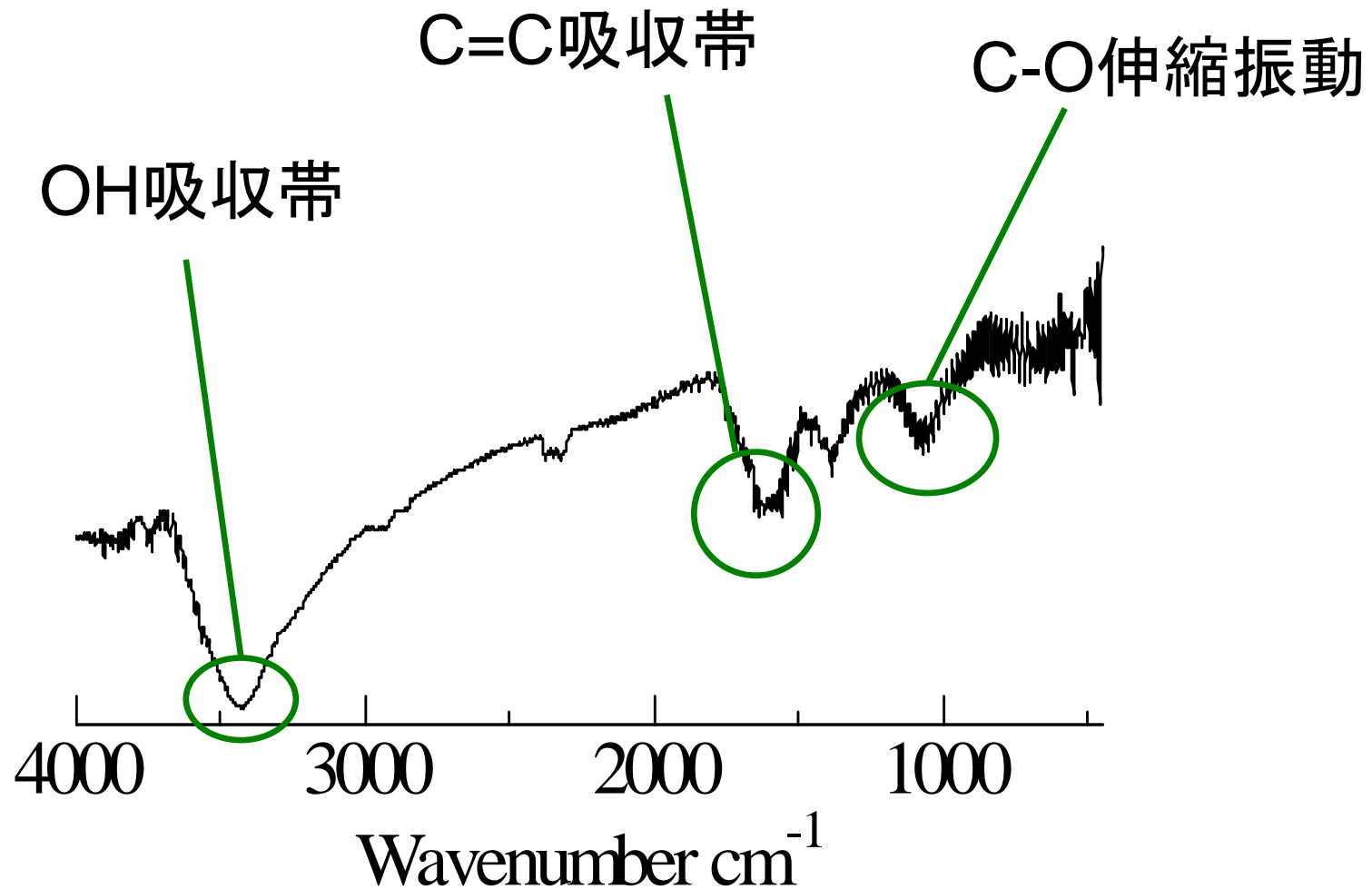
$C_{60}$ からフラレノールを合成し、IR測定と元素分析を行い、実際の生成の検討をする



振とう時間 (分)

Se@ $C_{60}$ からの生成物による  
カラム分画の収率

# C<sub>60</sub>のIR測定と元素分析



残留物をカラムに通して得られた生成物のIRスペクトル

# 元素分析の結果から求めた平均組成式

|          | 振とう時間 | 平均組成式               |                             |
|----------|-------|---------------------|-----------------------------|
| メタノールで洗淨 | 5分    | $C_{60}(OH)_{19.8}$ |                             |
|          | 1時間   | $C_{60}(OH)_{25.4}$ | } 水酸基の数は、<br>1時間程度で一定になる    |
|          | 8時間   | $C_{60}(OH)_{24.0}$ |                             |
| カラムで分離   | 残留物   | $C_{60}(OH)_{25.6}$ | } 残留物とKOH相では、<br>水酸基の数に差が無い |
|          | KOH相  | $C_{60}(OH)_{23.0}$ |                             |

## まとめ

- $\text{Sm}@C_{82}$ ,  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Se}@C_{60}$ からの内包フラーレンの合成、カラムによる精製において、各過程で収率に大きな差は観測されなかった。
- 振とう時間が長いほど水酸基は多く付加するが、1時間程度でほぼ一定となっている。反応時間が短い場合にSephadex G-25に吸着する成分が存在する。



- $\text{Sm}@C_{82}$ ,  $\text{La}@C_{82}$ ,  $\text{Se}@C_{60}$ のフラーレンの合成過程の検討から、内包原子とフラーレン間の電荷移動による違いを考慮する必要がない。
- 振とう時間は1時間で十分である。