

# 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.

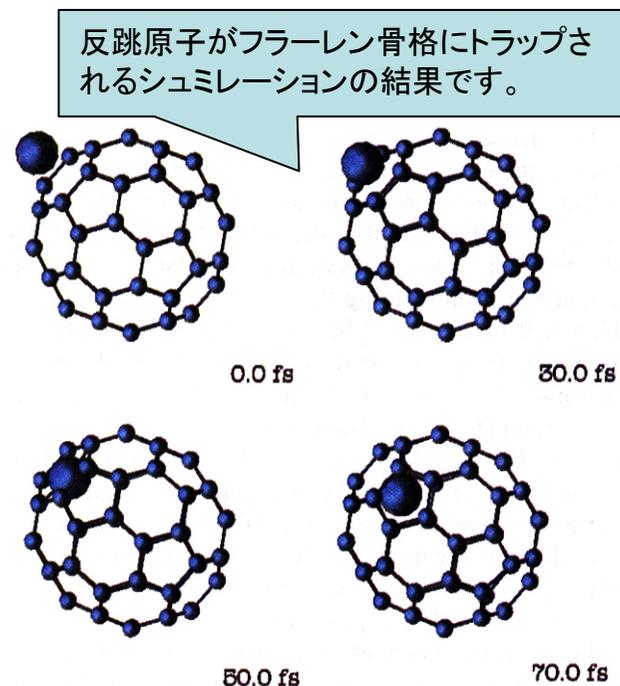


FIG. 2(color). Snapshots of the simulation, where  ${}^7\text{Be}^{2+}$  hits with 5 eV kinetic energy the center of a six-membered ring of  $\text{C}_{60}^{2-}$ . In this case, after 60 fs,  ${}^7\text{Be}@C_{60}$  is created.

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

H																	He
Li	Be <sup>5</sup>											B	C <sup>5</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 <sup>5</sup>	Cr <sup>5</sup>	Mn <sup>5</sup>	Fe	Co <sup>5</sup>	Ni <sup>5</sup>	Cu	Zn <sup>5</sup>	Ga <sup>5</sup>	Ge <sup>5</sup>	As <sup>5</sup>	Se <sup>5</sup>	Br	Kr <sup>5</sup>
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 <sup>5</sup>
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

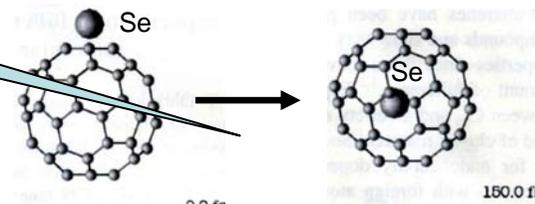
FIG. 3. Schematic view of a Periodic Table. In the figure, a symbol (section) indicates the elements investigated in the present work. The formation of foreign-atom-doped fullerenes (C<sub>60</sub>) can be possible in the elements shown by the dark box.

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

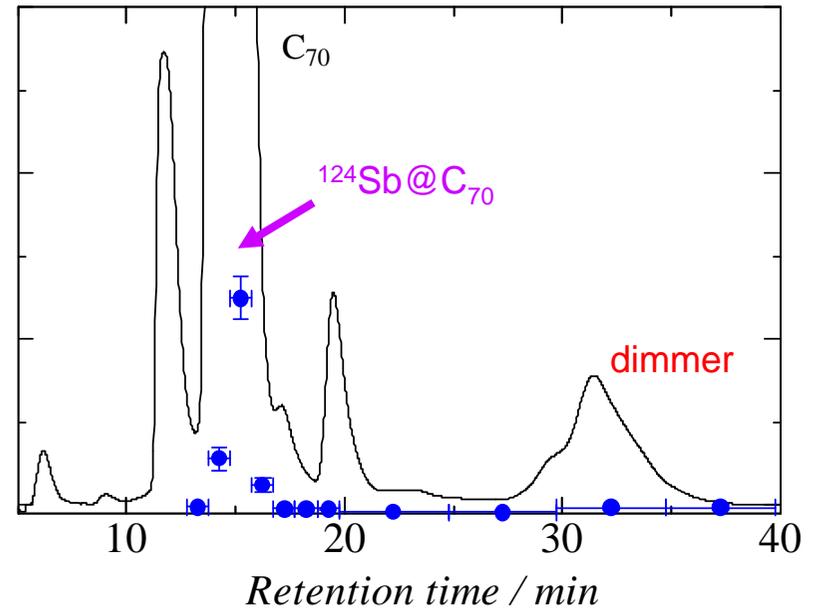
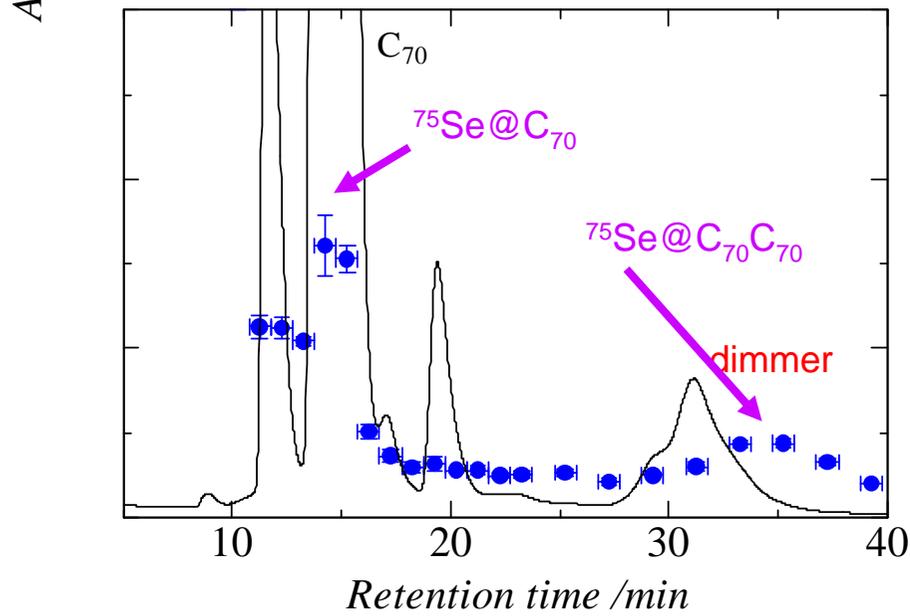
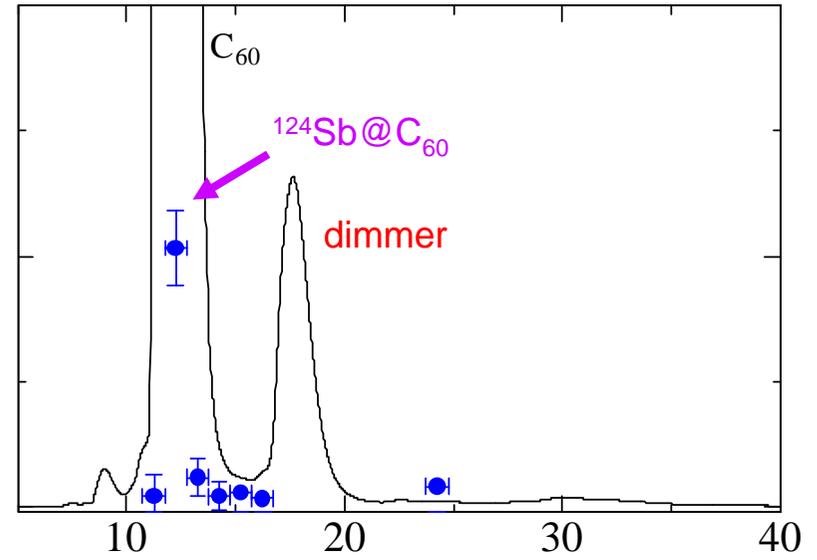
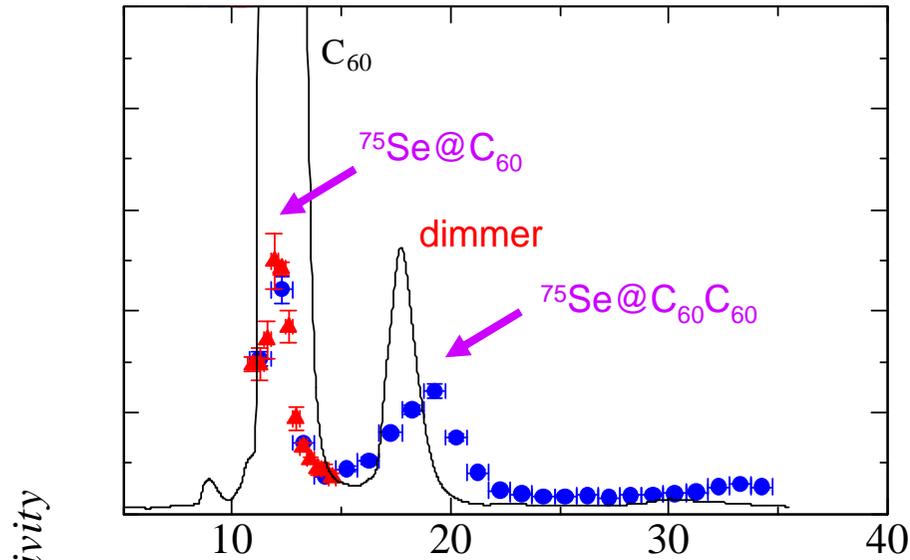
Buckyclutcher / Toluene



5PBB / o-DCB

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

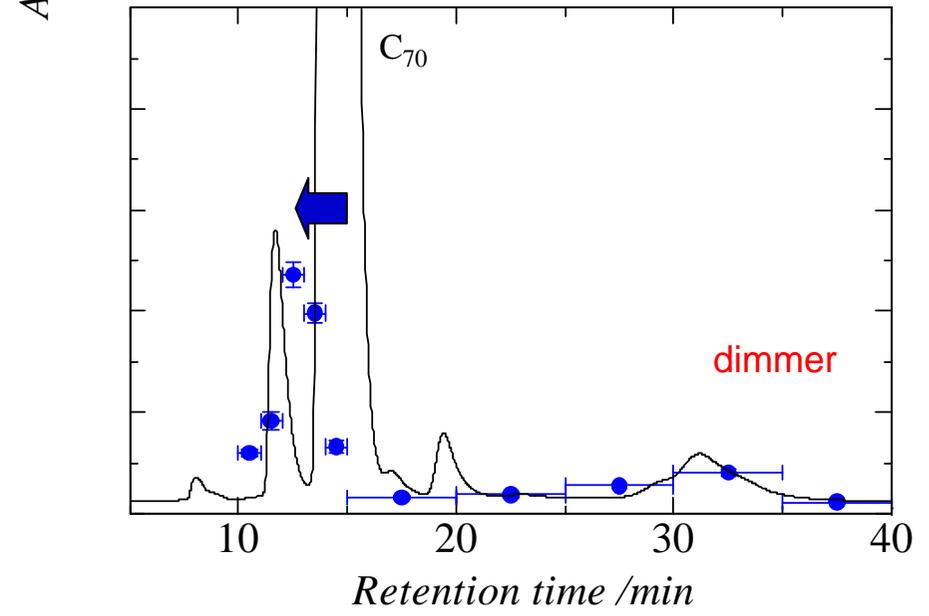
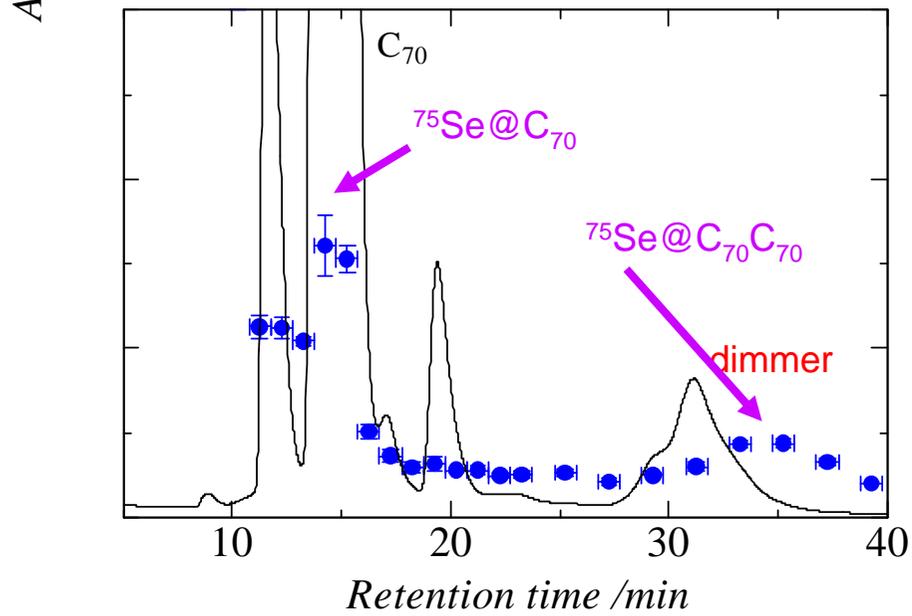
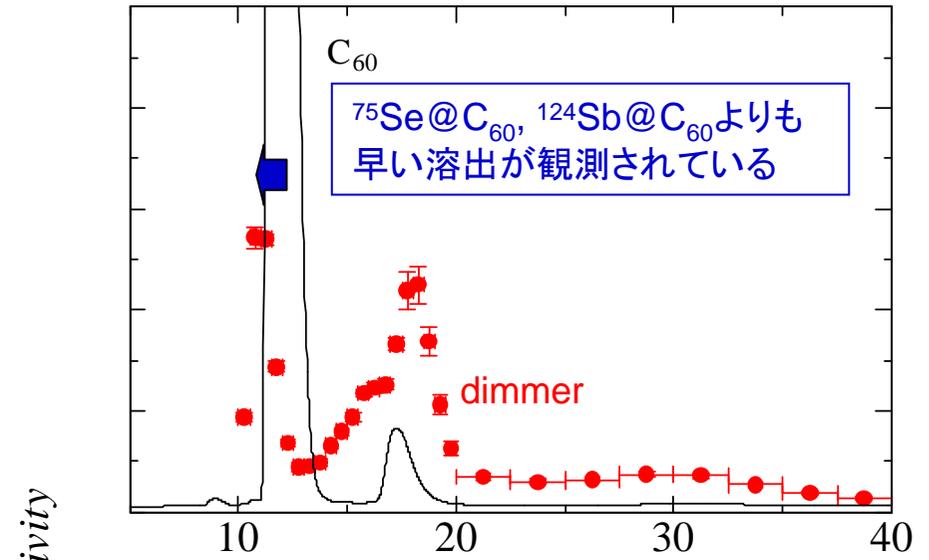
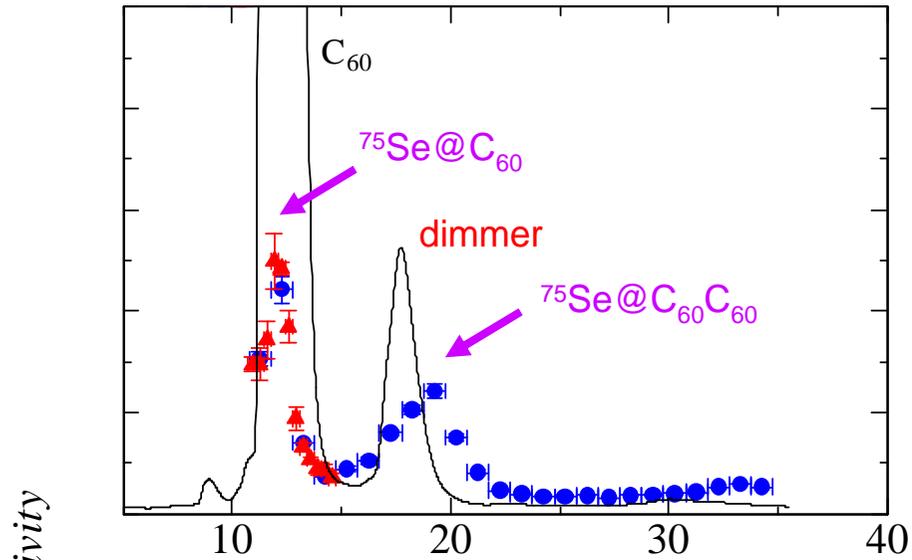
$^{124}\text{Sn}(p,n)^{124}\text{Sb}$



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>

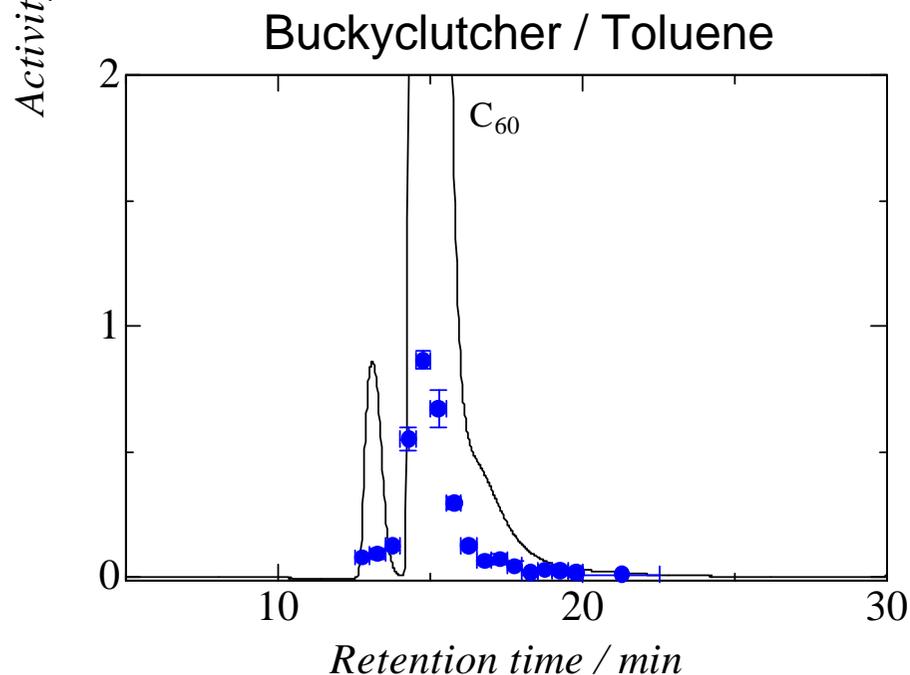
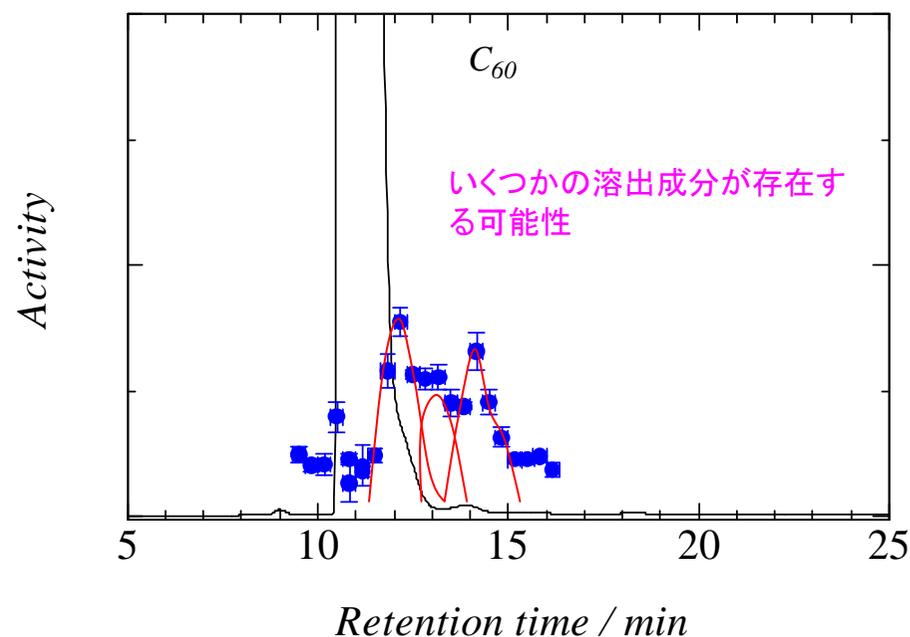
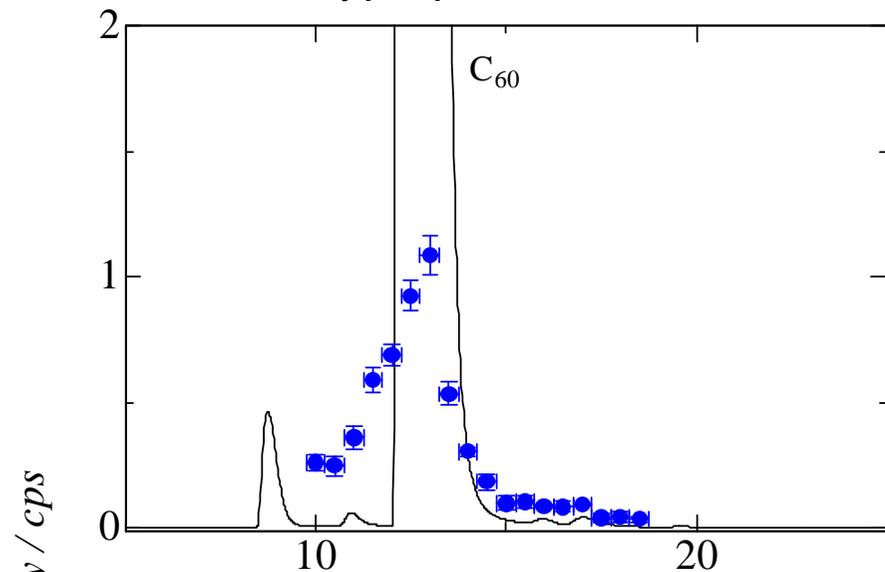
RI@C<sub>60</sub> or C<sub>70</sub>は約1-3 × 10<sup>-4</sup>の割合で生成する  
ほぼ同じぐらいの量がdimmerと考えられるところに溶出している  
Iに関しては溶出している位置がSe、Sbと異なっている

溶媒を換えて展開した

Buckyprep / Chlorobenzene

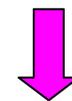


Buckyprep / Toluene



## 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

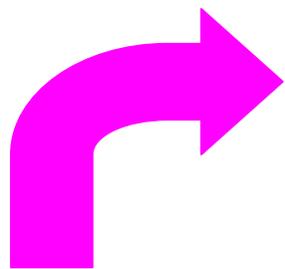


$C_{60}$ と $^{75}\text{Se}@C_{60}$ とは大きな溶出の違いは認められなかった



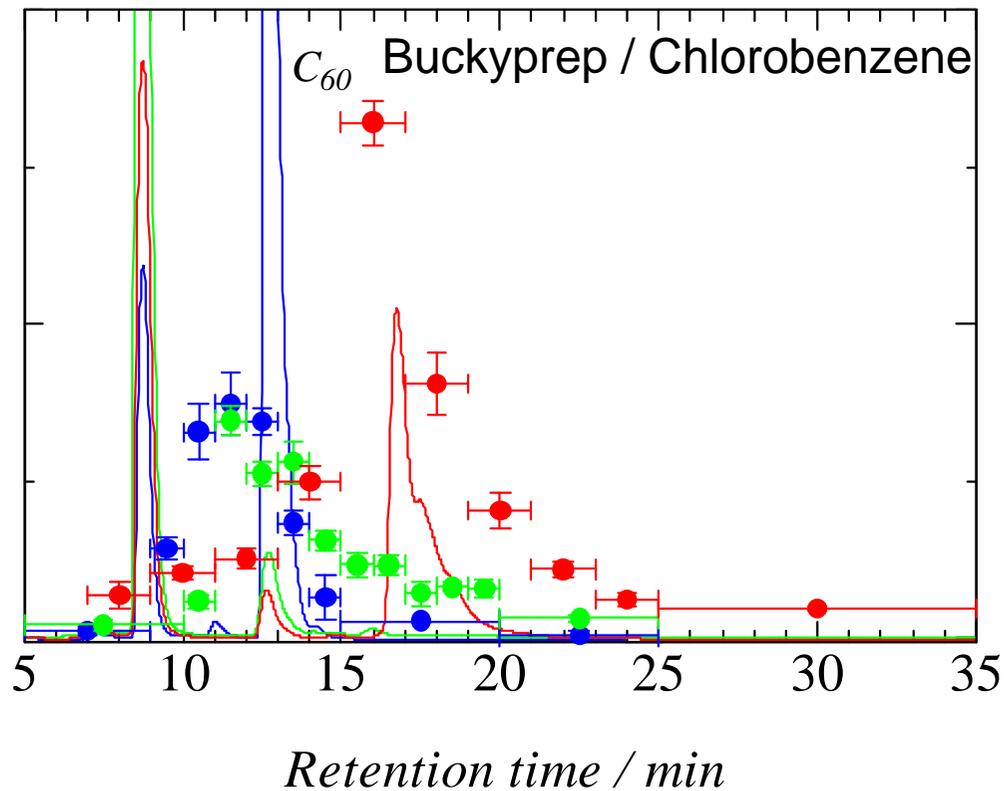
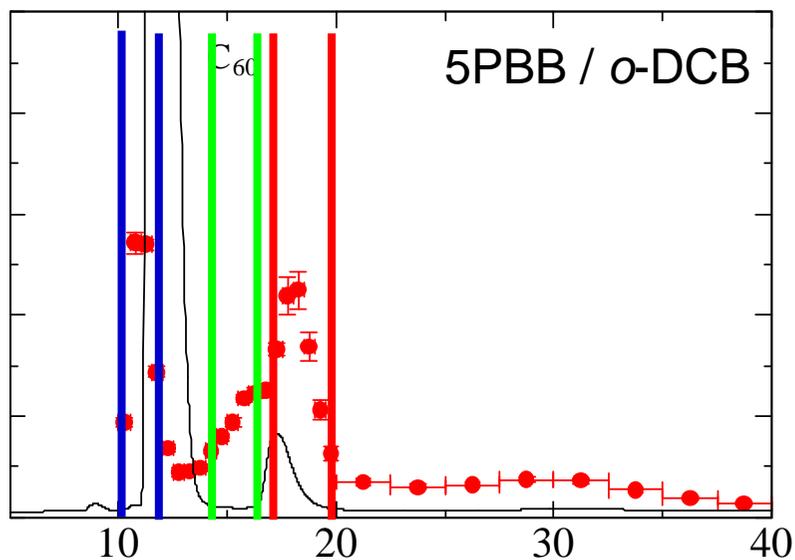
$^{75}\text{Se}$ と $C_{60}$  ケージとの相互作用はあまり大きくない可能性

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



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

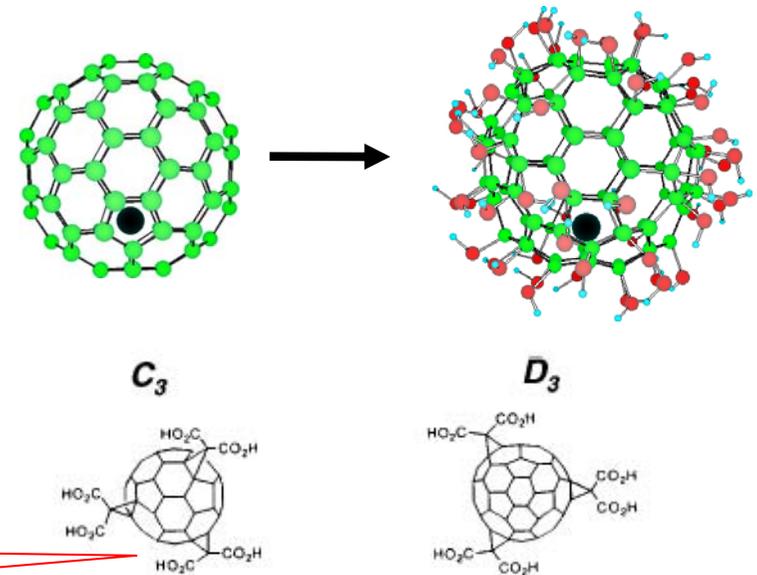


FIG. 1. Structures of carboxyfullerenes showing the paired carboxyl groups on the  $C_{60}$  sphere. The three-dimensional models demonstrate the polar distribution of the carboxyl groups on  $C_3$  and the equatorial distribution on  $D_3$ .

# 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

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



ppt

KOH aq

Rinse with MeOH: **6%**

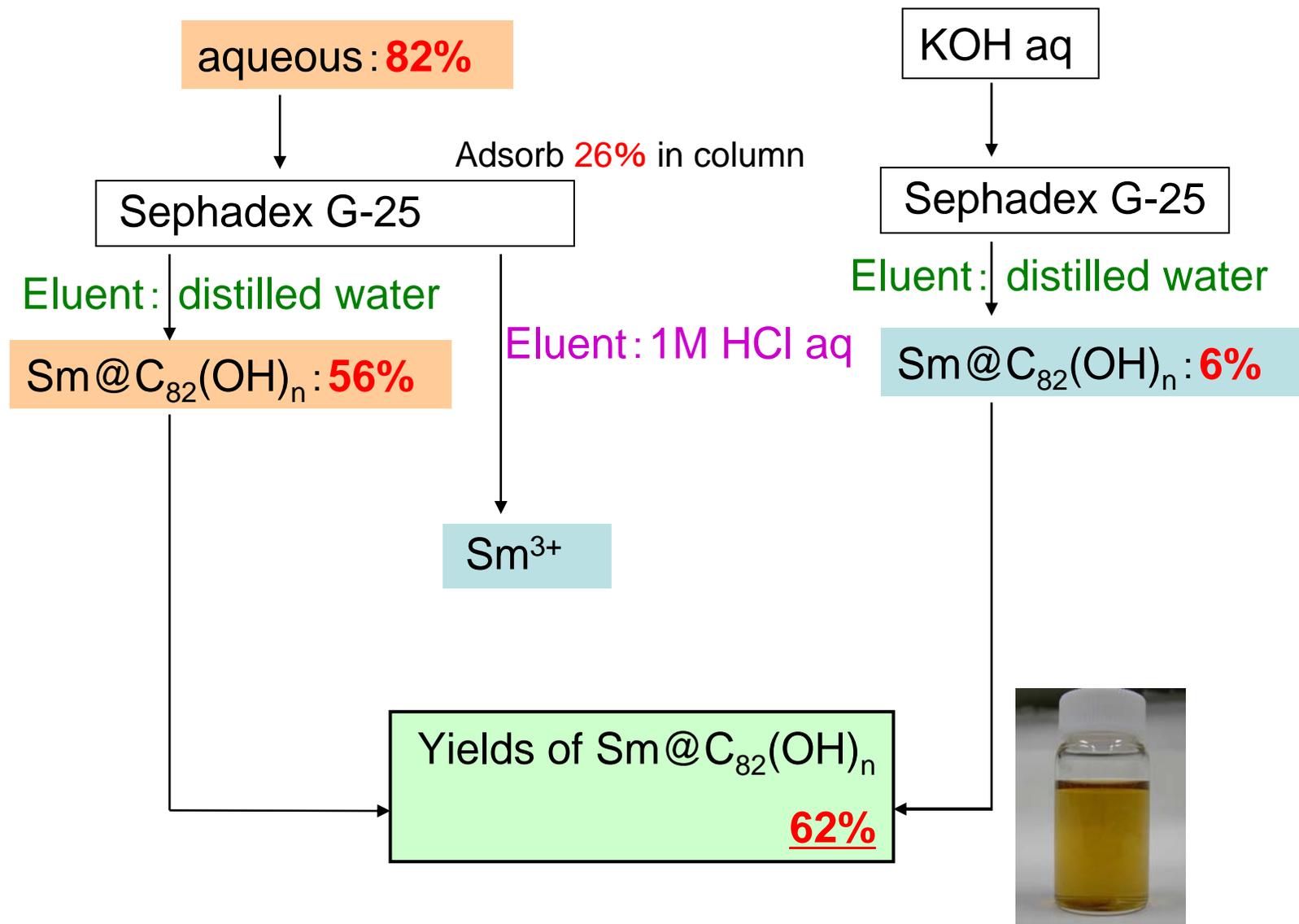
Dissolve 5 mL  
distilled water

7h shake

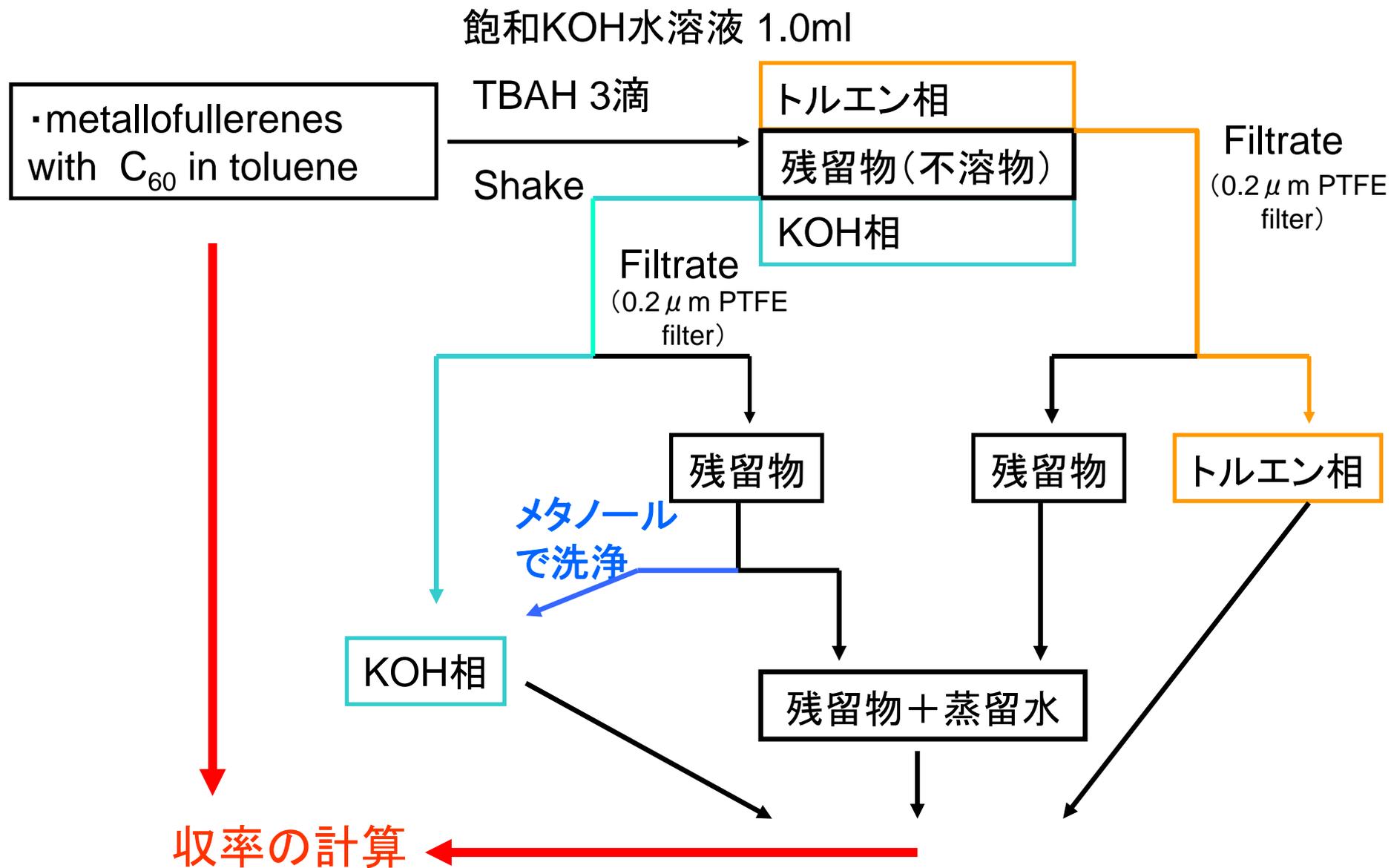
After 7 hours

aqueous: **82%**

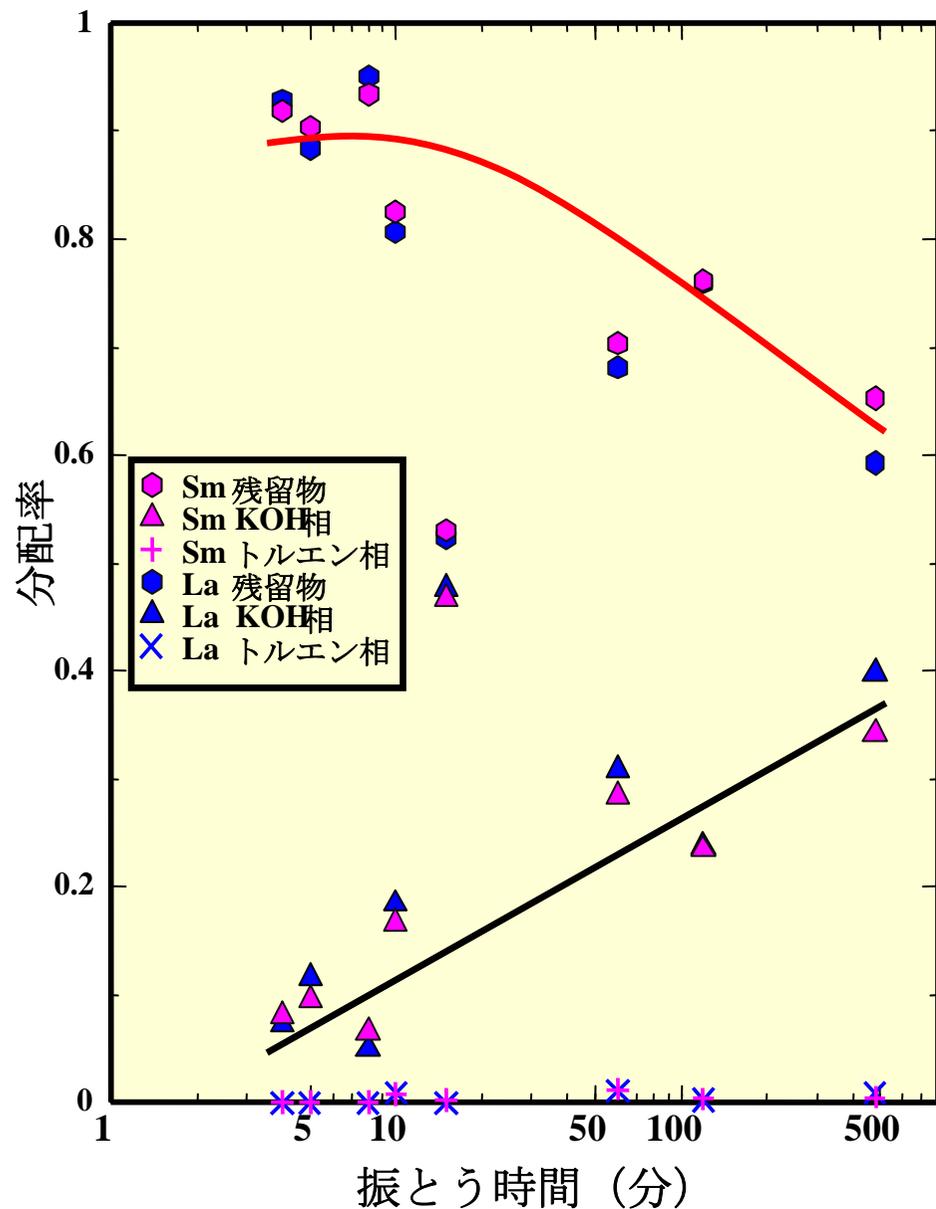




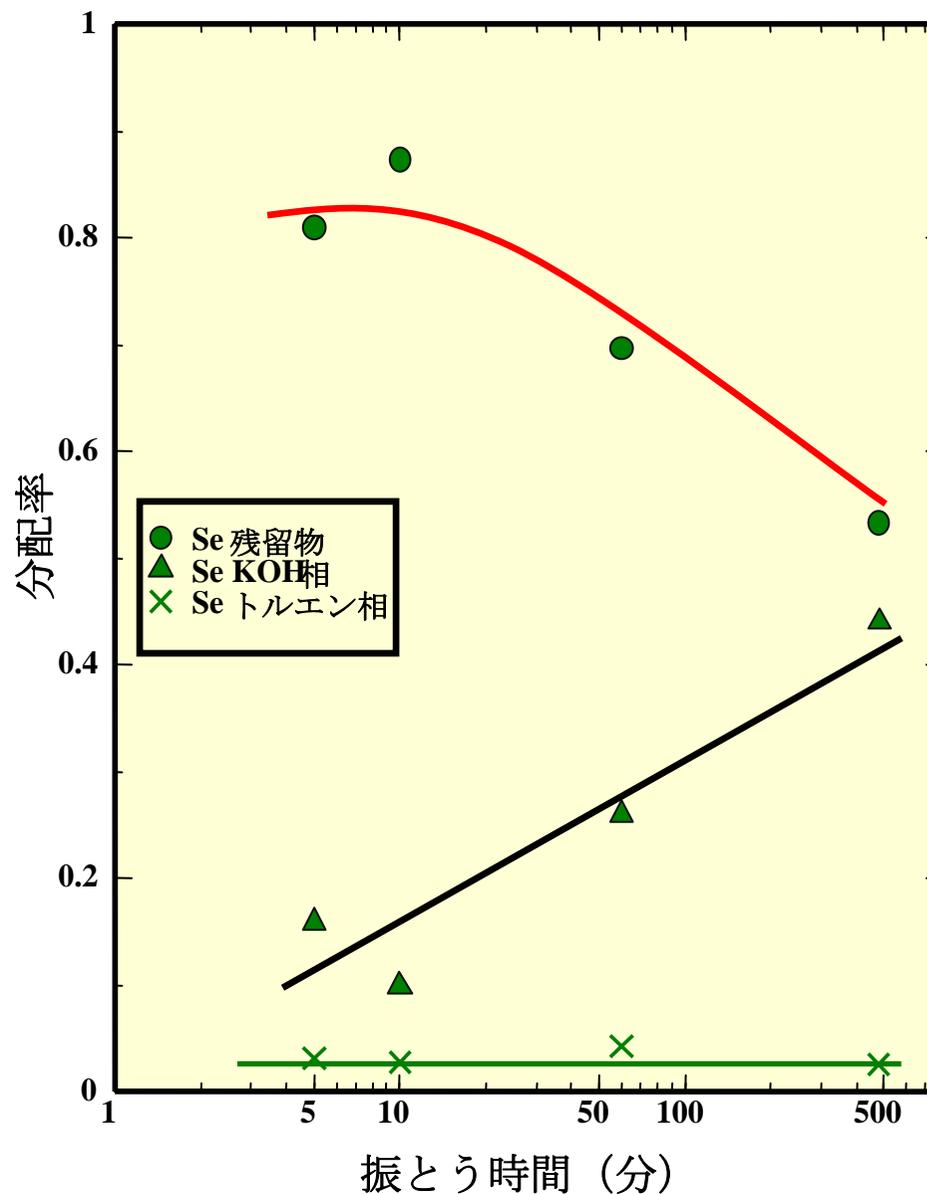
# フラレノールの合成



# 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

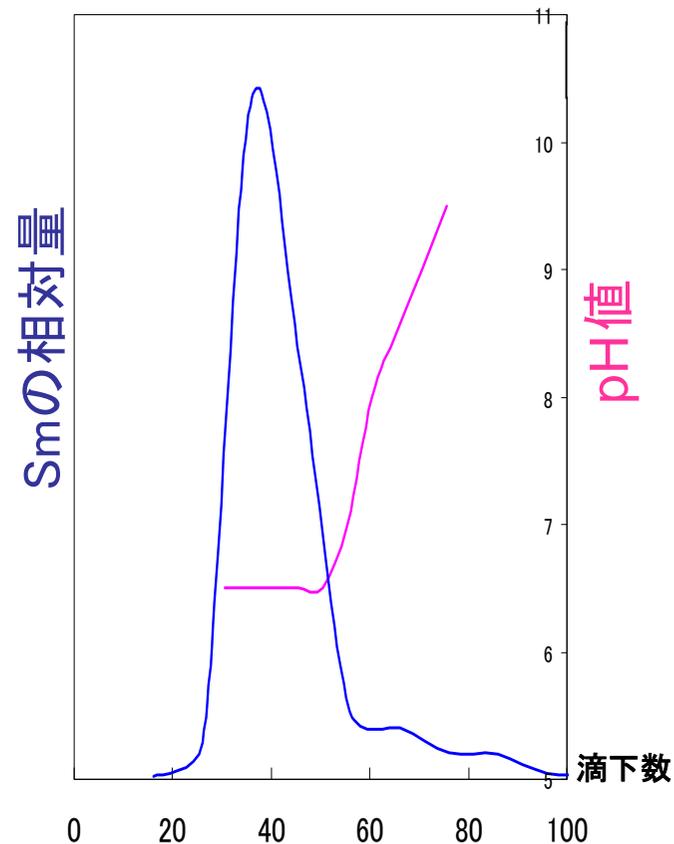
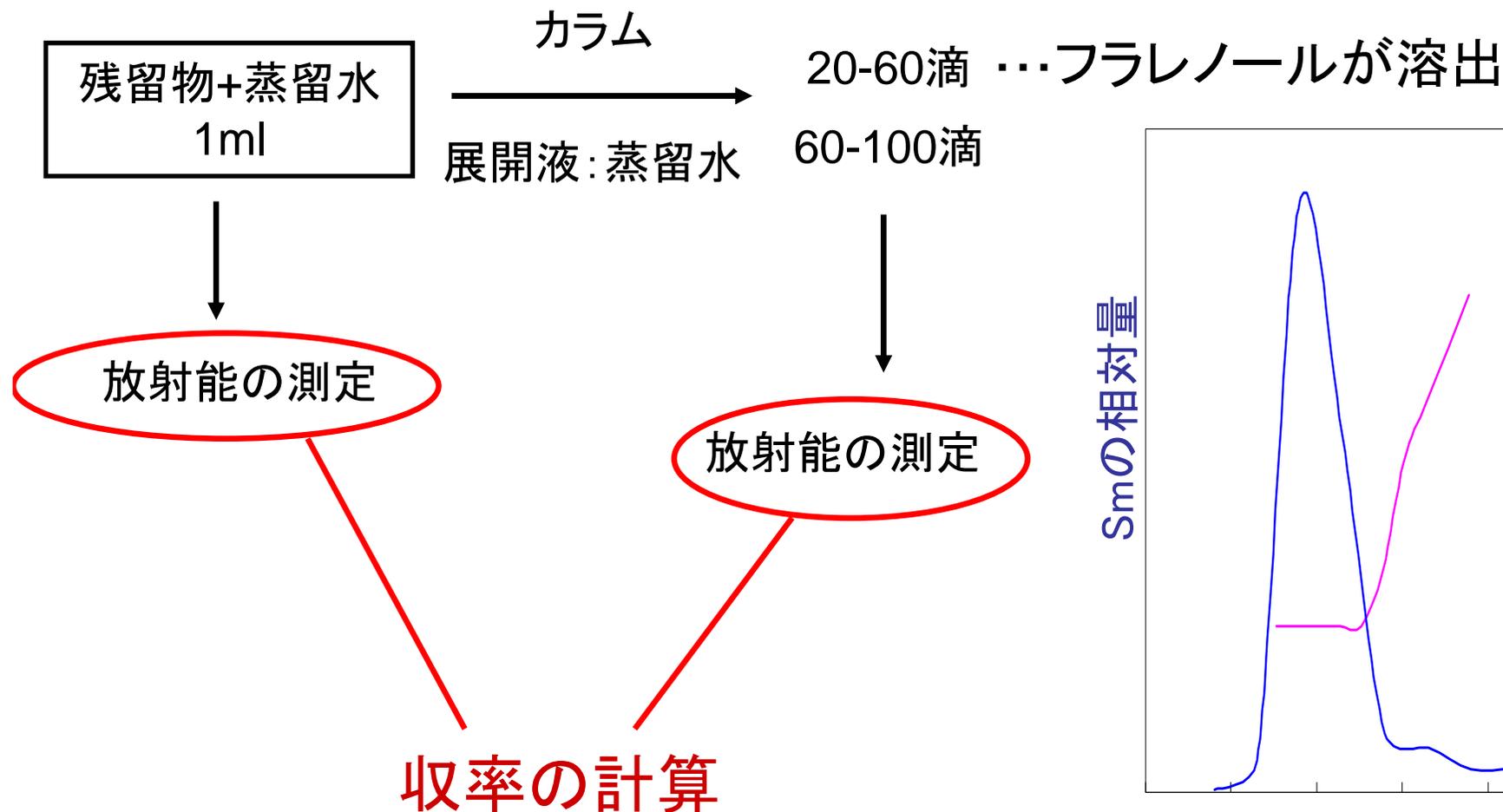


Sm@C<sub>82</sub>、La@C<sub>82</sub>の各相への分配率

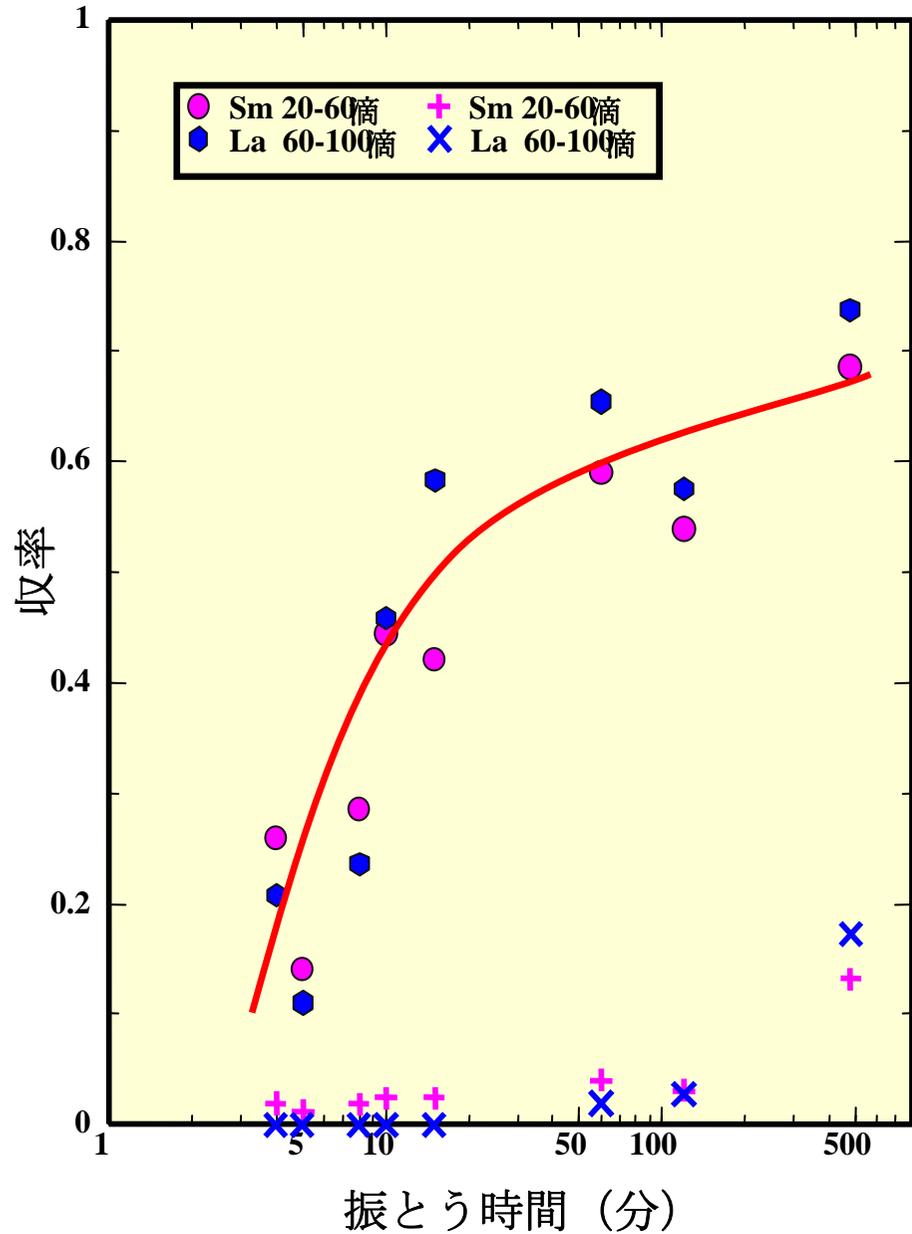


Se@C<sub>60</sub>の各相への分配率

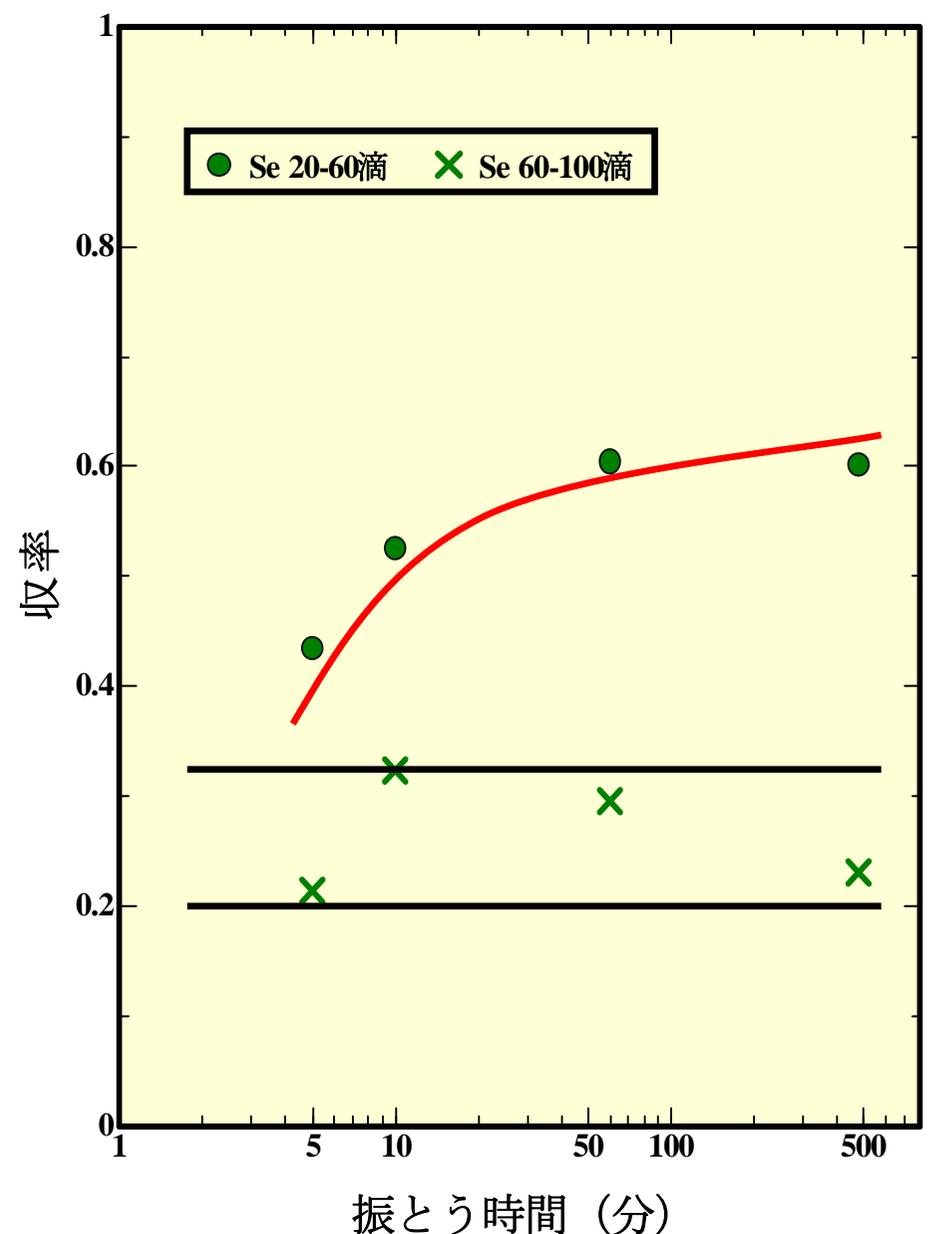
# サイズ排除ゲルクロマトカラムによる分離



# フレノールの収率の反応時間依存性



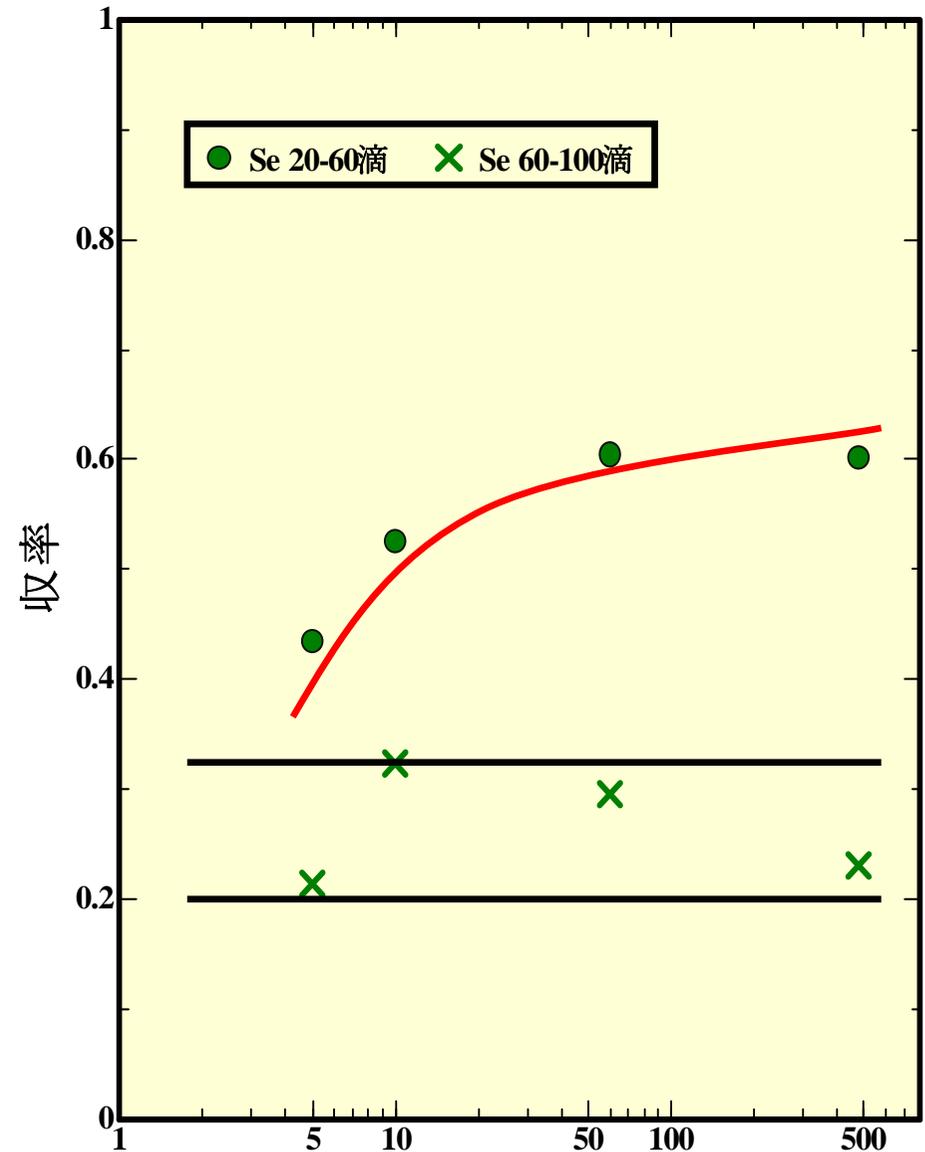
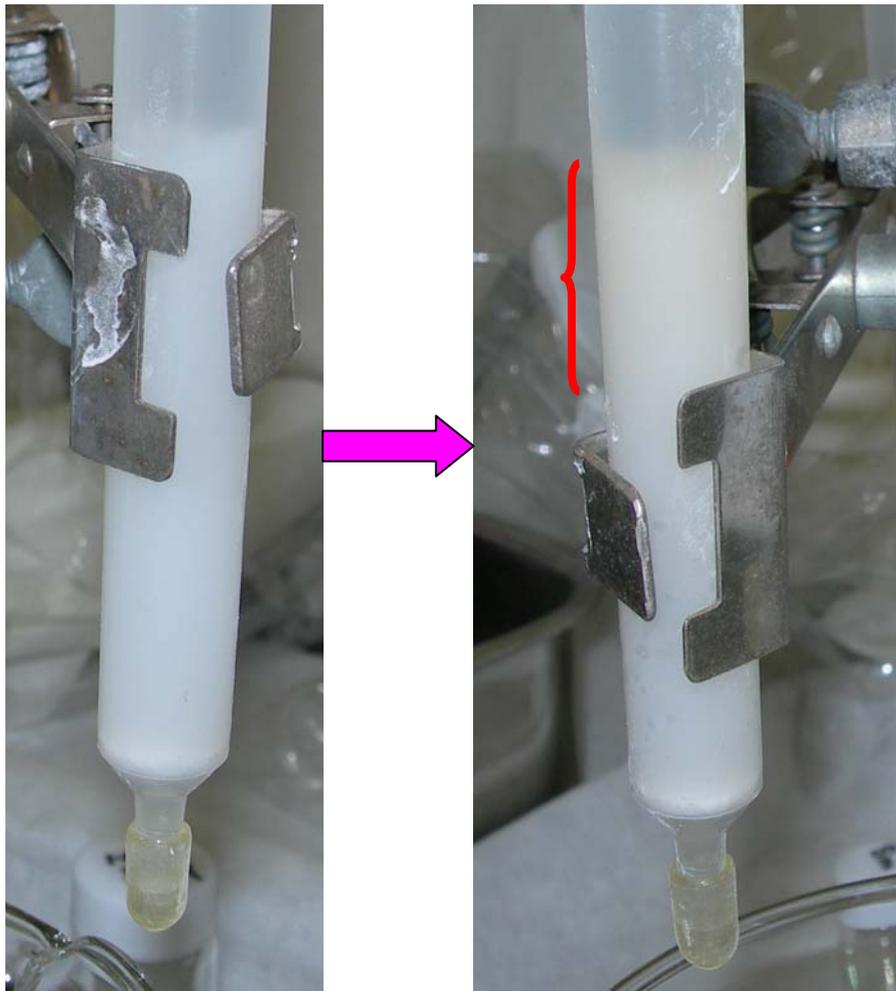
Sm@C<sub>82</sub>, La@C<sub>82</sub>からの生成物による  
カラム分画の収率



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

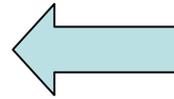
Sephadex G-25の上部に不溶成分が析出している  
1時間以上反応させた生成物では起こらない



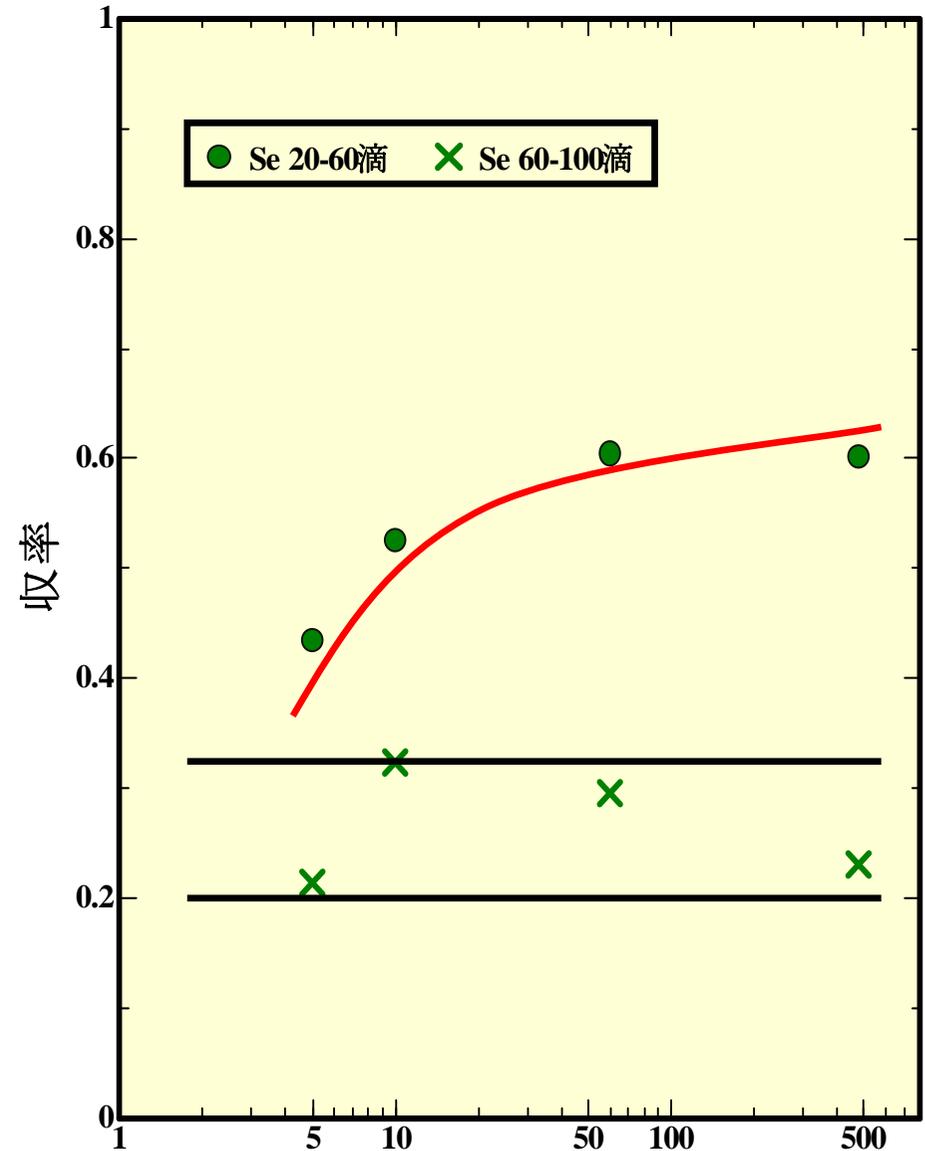
振とう時間 (分)  
Se@C<sub>60</sub>からの生成物による  
カラム分画の収率

# 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



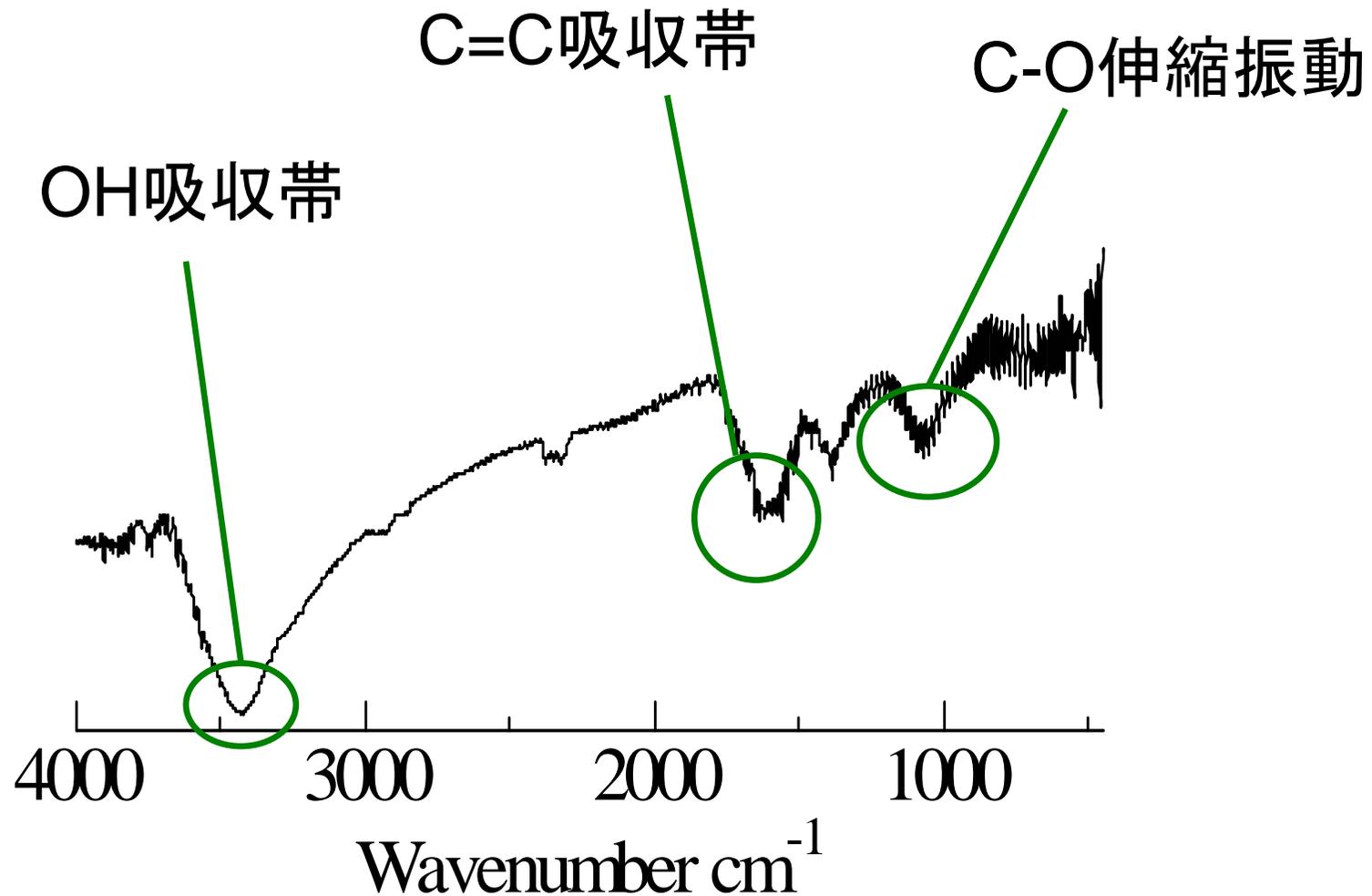
C<sub>60</sub>からフラレノールを合成し、IR測定と元素分析を行い、実際の生成の検討をする



振とう時間 (分)

Se@C<sub>60</sub>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、 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、 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。