ミニレビュー

核的手法による RI 標識
フラーレンの生成

梶本和義

サッカーボール構造をした C_{60} に代表されるフラーレンはダイヤモンド、グラファイトとは異なる構造を持つ新規な炭素化合物であるために各方面から関心が寄せられてきた。とくに、1990年のフラーレンの大量合成法の発見以来¹⁾、フラーレン研究はその物理化学的性質に関する研究、そして応用研究へと飛躍的に発展してきている。最近では金属内包フラーレン、ヘテロフラーレン、高次フラーレンに関心が寄せられるようになってきている。すでに、中原²⁾や Braun³⁾ によって紹介されているが、フラーレンは放射化学の分野においても実に興味ある対象といえよう。なかでもフラーレンの化学的・生理学的挙動をトレースするうえでフラーレンの標識化は重要な研究課題の一つといえる。ここでは、核的手法による標識化の研究について紹介する。

金属内包フラーレンでは La などの希土類元素を内包した例がよく知られている。末木らは、La 内包フラーレンを原子炉照射したところ、中性子反応で生成した ^{140}La がそのままフラーレン内に保持されていることを高速液体クロマトグラフィ (HPLC) によって確認した¹⁾。このことは、① フラーレン骨格が安定で放射性同位体を閉じ込めたナノカプセルとなりうるということを示唆したという点と ② 化学的に安定な化合物として分離、精製できたという点で重要である。実際にこれをトレーサとしてフラーレンの生物組織内での取込み挙動が調べられた⁵⁾。また、このフラーレン中の ^{140}La の γ - γ 摂動角相関を測定し、 ^{140}La がフラーレン内部の電子雲の状態を確かめるプローベとなることを示した⁶⁾。現在では、Gd, Tb⁶⁾をはじめ一連の希土類元素をドーピングした各種フラーレン⁷⁾ が

調製されている。

以上の方法は、あらかじめ金属元素を内包したフラーレンを放射化する方法であるが、核反応で生成した核種をその反跳エネルギーを利用してフラーレンの外から打ち込むことによって金属内包フラーレンが生成するかどうかについて、コンピュータシミュレーションおよび実証実験が行われた⁷⁾。計算の結果、図 1 に示すように、炭素より小さな原子はフラーレン骨格をすりぬけて内包されることが ^7Be を使って示された。実験は電子ライナックによって $^{12}\text{C}(\gamma, \alpha n)^7\text{Be}$ 反応で作る方法、サイクロトロンを使い ^7Li から (p, n) 反応で作る方法が試みられ、いずれも ^7Be を内包させることができた。これまで内包フラーレンでは C_{82} より大きなものが多く知られている。しかし、核的手法によればフラーレンの中で最も多量に得られる C_{60} を使って容易に内包物を生成させることができることがわかった。

フラーレン骨格に ^{11}C を導入できれば、511 keV 消滅放射線を検出することによってフラーレンそのもののトレースが可能となり、生体での代謝研究にも役立つことになる期待される。大槻らは電子ライナックからの制動放射線でフラーレンを照射したのち、そのラジオクロマトグラフをとることにより興味深い事実を見いだした⁸⁾。ひとつは光核反応で生成する ^{11}C は高い確率でフラーレン骨格にとどまるということであり、もうひとつは ^{11}C を含むフ

図 1 ^7Be C_{60} 生成のシミュレーション
5 eV で 6 員環の中心から入った ^7Be は 60 fs 後に内包されている。

図 2 ^{11}C でラベルされた (a) C_{60} , (b) C_{70} フラーレンのラジオクロマトグラム
それぞれ第 1 のピークはモノマー, 第 2 のピークはダイマーを示す。

ラーレンは二量体化しやすいということである。また, C_{60} と C_{70} フラーレンを混合するとその比率に応じて, それぞれの二量体と C_{60} と C_{70} 結合体が生成する。 C_{70} 二量体のピークはブロードでありなんらかの異性体があると思われる。さらに硫黄を混合していくと二量体化は抑えられた。

生成した ^{11}C がそのままフラーレン骨格にとどまったのか, いったん飛び出して近くのフラーレンをアタックしたのかを判定するため, C_{60} と C_{70} フラーレンを ^{11}C の反跳源となるホウ素, 窒素化合物と混合し, 陽子照射を行った。その結果, まったく同じクロマトグラムが得られ, $^{11}\text{B}(\text{p}, \text{n})^{11}\text{C}$, $^{14}\text{N}(\text{p}, \alpha)^{11}\text{C}$ 反応により反跳で飛び出した ^{11}C がフラーレン骨格の炭素をアタックし, 入れ替わることが明らかになった¹⁰⁾。

また, 末木らはフラーレンと窒素化合物を混合し, 原子炉照射することによって, 同様の反跳法による ^{14}C ラベルを試みた¹¹⁾。 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ を出発物質として, 化学合成とアーク放電法で製造する方法¹²⁾ に比べて ^{14}C 標識フラーレンが簡単に製造できることがわかった。

また, フラーレンを重陽子照射して HPLC 分離を行ったところ, 炭素は $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$ 反応

で ^{13}N となり, フラーレンに ^{13}N が入ったと見られる化合物が生成した¹³⁾。照射粒子を変えると容易にヘテロフラーレンが生成することがわかってきた。

これらはいずれもラジオクロマトグラフィによる研究であるが, HPLC では連続的に溶離液の放射能と吸光度測定を行うことで, その溶離位置から容易に化学種を確認, 分取できるため, 質量分析にない簡便さと, ただちにトレーサとして利用できるという利点がある。このように, フラーレンは放射化学の新しいターゲットとして興味深い。また, RI 標識化の研究はフラーレンそのものの化学的安定性, 反応機作の研究に役立つとともに, フラーレンの化学的, 生理学的挙動をトレースするための応用研究でも関心が寄せられている。

Key Words: labeled fullerene, radioactive fullerene, recoil implantation

文 献

- 1) Kratschmer, W., Lamb, L. D. et al.: *Nature*, **347**, 345 (1990)
- 2) 中原, 末木: *Isotope News*, No. 484, 16 (1994)
- 3) Braun, T.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **203**, 377 (1996)
- 4) Sueki, K., Kobayashi, K. et al.: *Fullerene Sci. Technol.*, **2**, 213 (1994)
- 5) Kobayashi, K., Kuwano, M. et al.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **81**, 192 (1995)
- 6) 小林, 末木: 第38回放射化学討論会要旨集, 147 (1994)
- 7) Kikuchi, K., Kobayashi, K. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 9775 (1994)
- 8) Ohtsuki, T., Masumoto, K. et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3522 (1996)
- 9) Ohtsuki, T., Masumoto, K. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 12869 (1995)
- 10) Ohtsuki, T., Masumoto, K. et al.: *Mater. Sci.*, **A217/218**, 38 (1996)
- 11) 末木, 菊地: 第40回放射化学討論会要旨集, 336 (1996)
- 12) Scrivens, W. A., Tour, J. M. et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4517 (1994)
- 13) 大槻, 榎本: 第39回放射化学討論会要旨集, 107 (1995)

(高エネルギー加速器研究機構)