

講演発表

第2日 9月13日(水)

9:30~12:30

A会場 (811教室) 2A01~2A11

B会場 (822教室) 2B01~2B11

C会場 (821教室) 2C01~2C11

2A01

放射性トレーサーを用いたアクチノイド内包フラーレンの生成について

(都立大院理、原研先端研) ○末木啓介、秋山和彦、趙宇亮、坂口正彦、菊地耕一、片田元己、中原弘道、塚田和明、永目諭一郎

[はじめに]

金属内包フラーレンについてはアルカリ土類 (Ca, Sr, Ba)、希土類 (Sc, Y, La, Ln)、そして第4族 (Hf) が既にその存在を確認されている。マルチトレーサーを用いた実験では第5族 (Nb) の存在の可能性を示唆してきた¹⁾。アクチノイドとして今までにウランについて嫌気下での質量分析による研究が報告され $U@C_{28}$, $U@C_{60}$ 等の存在が認められているが、有機溶媒に抽出可能で且つ空气中で安定な分子種の存在はまだ確認されていない。今回、放射性トレーサーとしてアクチノイド元素を選んでマルチトレーサーで用いた方法により、アクチノイド内包フラーレンの生成の可能性を調べた。今回は実験における汚染や測定の簡便さなどを考慮して β 壊変 (EC を含む) で半減期が数日間から数十日となる同位体を選択した。また、 α 放射体はできるだけ含まない様に注意した。

[実験]

放射性トレーサーとして ^{240}Am , ^{237}Pu , ^{239}Np , ^{238}Np , ^{237}U , ^{233}Pa , ^{234}Th を選んで行った。 ^{240}Am , ^{239}Np , ^{238}Np , ^{237}U は ^{238}U をターゲットとして ^6Li イオンを原研タンデム加速器で加速して核反応で生成した。 ^{237}Pu は ^{237}Np をターゲットとして p, ^6Li などの加速イオンにより生成した。照射後に化学分離を行って必要なトレーサーを得た。 ^{233}Pa , ^{234}Th は ^{237}Np と ^{238}U の α 壊変生成物としてミルキングにより得た。これらのトレーサーと硝酸ランタン 0.5g をエタノールに溶解して直径 10mm の多孔質炭素棒に浸透させた。この炭素棒を He 雰囲気下で 800°C で加熱して陽極とし放射性同位体専用のフラーレンジェネレーターで He 圧 400Torr で電流 110A でアーク放電を行った。放電後に生成したススを CS_2 をジェネレーター中に導入することによって取り出した。取り出したススはろ過して CS_2 抽出生成物を得た。その後、Am, Pu, Np については 5PBB カラムを用いて CS_2 溶媒で HPLC 展開を行った。Pu を除いた元素についてはトルエンに再溶解して、5PBB と Buckyprep の2種類のカラムについて HPLC をトルエン展開で行った。それぞれの実験では時間毎に分画したフラクションを得てこれを直径 30mm のろ紙上に移して乾燥させて測定試料とした。X 線、 γ 線の測定には主に LEPS を用いた。

[結果と考察]

今回の実験では核分裂生成物である Ce, Sm などを同時に混ぜて実験を行い、今までの研究結果と比較した。まず、 CS_2 に抽出された放射性トレーサーの量を Ce と比べた場合に同等量かそれ以上であることが分かった。HPLC 挙動でからは次のことが分かった。第1に行った全ての元素で特定の溶出位置に放射能が観測される結果が得られ金属フラーレンが合成されていると思われる。第2には Am, Np, U, (Pu はまだ未確定であるが) では主に生成している金属フラーレンが $\text{Ce}@C_{82}$ と非常に似た挙動を示すことが分かった。これに対して、Pa, Th は明らかに異なる挙動を示し、今までのランタノイド及び Hf 内包フラーレンとは異なる新しい分子種が合成されたと期待される。

1) K. Sueki, et al., *Chem. Phys. Lett.* 300 (1999) 140-144.

Synthesis of Actinoids Metallofullerenes using by Radiotracer

Sueki, K., Akiyama, K., Zhao, Y.L., Sakaguchi, M., Kikuchi, K., Katada, M., Nakahara, H., Tsukada, K., Nagame, Y.

(都立大院理¹、原研先端研²、東北大核理研³) ○秋山和彦¹・趙宇亮¹・末木啓介¹・兒玉健¹・鈴木信三¹・塚田和明²・羽場宏光²・菊地耕一¹・大槻勤³・永目論一郎²・中原弘道¹・片田元己¹

<始めに>

金属フラーレンは炭素ケージ内に金属原子を内包した包接化合物の 1 種である。アクチノイド元素については 1992 年の Guo、1996 年の Diener らが U フラーレンについて報告している。しかしながら、彼らは U フラーレンの単離及び、その化学的性質を明らかにすることができなかった。Th から Pu までのアクチノイド元素の示す化学的性質はランタノイド元素とは異なり遷移金属元素に近いということはよく知られている。このような性質を持ったアクチノイド元素は非常に還元的な雰囲気である「フラーレンケージ内ではどのような性質を示すのか?」ということは非常に興味を持たれるところである。本研究では Th 及び U のフラーレンを生成し、その化学的性質を調べ、内包されたアクチノイド元素の電子的な状態について考察することを目的とする。

<実験>

U 及び Th 硝酸塩をそれぞれ 1mL のエタノールに溶解し、これを 10φmm×50mm の多孔質炭素棒に吸収させ、800°C で焼結させた。次に、この炭素棒をアーク放電用炭素陽電極としてフラーレン合成用チェンバーに取り付け、He 雰囲気、圧力 400Torr 直流電流 110A の条件でアーク放電を行い、金属フラーレンを含むすすの合成を行った。このすすから CS₂ を用い有機溶媒に可溶性なフラーレン成分を抽出して、CS₂ を乾固しフラーレン粗抽出物とした。このフラーレン粗抽出物をトルエンに溶解させ、Pentabromobenzyl 固定相(5PBB)カラム及び Propylpyrenyl 固定相 (Buckyprep)カラムを用いた 2 段階 HPLC 分離により金属フラーレンを分離した。(アクチノイドフラーレンの溶離挙動に関しては 2A01 を参照のこと) このアクチノイドフラーレン化学種については飛行時間型質量スペクトル (TOF/MS)測定による化学種同定、紫外可視近赤外 (UV/vis/NIR)吸収測定を行った。

<結果及び考察>

図 1 に U フラーレンの Buckyprep カラムにおける分離クロマトグラムを示す。この 60 分及び 83 分の溶出成分を TOF/MS 測定した結果、これらの成分はそれぞれ U@C₈₂ 及び U₂@C₈₀ であることが分かった。次に、この U@C₈₂ について UV/vis/NIR 吸収測定を行った結果について図 2 a) に示す。U@C₈₂ は 400~1600 nm の波長領域に Nd@C₈₂(図 2 b))と同様、3 つの特徴的な吸収ピークが存在している。Nd は U と同じく f⁷ の電子配置を持っており、C₈₂ フラーレンケージ内では 6s 及び 5d 軌道の 3 つの電子をケージ上に移動させ Nd³⁺@C₈₂³⁺ の状態であると考えられている。図 2 に示した UV/vis/NIR 吸収 (電子遷移) の類似性から、U@C₈₂ は Nd@₈₂ と非常に類似した電子構造であると考えられる。これらの詳細及び Th フラーレンの結果については当日会場にて報告する。

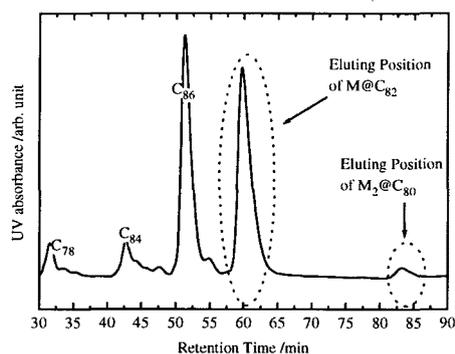


図 1. Buckyprep カラムにおける分離クロマトグラム

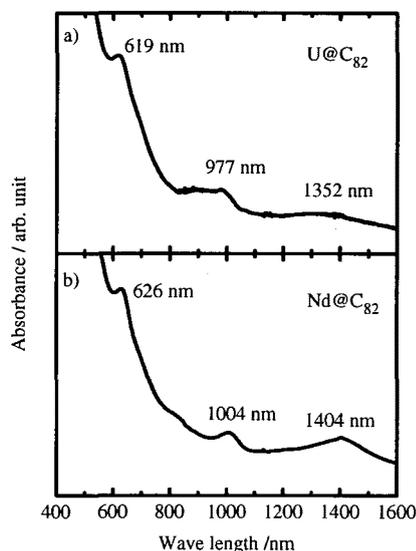


図 2. U@C₈₂ a) 及び Nd@C₈₂ b) の UV/vis/NIR 吸収スペクトル

Characterization of Actinide fullerenes

Akiyama, K., Sueki, K., Kodama, T., Suzuki, S., Tsukada, K., Haba, H., Kikuchi, K., Otsuki, T., Nagame, Y., Nakahara, H., Katada, M.

1. はじめに

環境試料中のウラン、トリウム系列核種の非平衡状態の例としては陸水中の $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 、 $^{228}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ 、 $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ 等の放射能比が1以上の値を取ることが知られている¹⁾。本研究では、この非平衡となる原因の一つとして考えられているホットアトム現象としての α 反跳原子の物理的及び化学的挙動について注目している。今回は、その基礎的研究として、 ^{226}Ra または ^{232}U の電着線源から α 反跳により放出される核種を種々の材質の捕集板に捕集し、反跳現象について調査した結果を報告する。

2. 実験

^{226}Ra 線源及び ^{232}U 線源ともに薄膜状に電着されたもので、作製後、十数年を経過している。捕集板には、無機材質としてガラス、有機合成物としてテフロンなどを選択した。電着線源表面と捕集板の直接の接触をさけるため、これらの間に厚さ約 0.2mm、直径約 5mm~1cm の穴をあけたスペーサを介した。これを約 0.01MPa の減圧デシケータ内に8時間から十数日間静置し、捕集板に照射した。この捕集板を α 線スペクトロメータにより測定し、反跳により放出された核種の放射能強度を求めた。

3. 結果と考察

^{226}Ra (ウラン系列) 線源を用いて、反跳原子をガラス板に 144 時間照射し反跳原子を捕集した。このガラス捕集板を測定した結果、 ^{222}Rn 、 ^{218}Po を確認できた。照射後 25 日経過した捕集板を測定すると、捕集板上で壊変した ^{222}Rn 、 ^{218}Po の他に、これらの壊変核種である ^{210}Po も確認できた。 ^{226}Ra 線源からの反跳でガラス捕集板に捕集された ^{222}Rn は、さらにガラス捕集板中で α 反跳を繰り返し ^{210}Po となるまでガラス中を移動していると考えた。一方、テフロンやシリコンゴムを捕集板に用いた場合、 ^{226}Ra の直接の反跳原子である ^{222}Rn をはじめ、その娘核種の α 線スペクトルは低エネルギー側にテーリングを示している。このことはテフロンやシリコンゴム中では希ガス元素の ^{222}Rn 自身の拡散が大きいと、 ^{222}Rn の拡散箇所において壊変を繰り返し、これに由来する娘核種の α 線スペクトルの分解能は ^{222}Rn の α 線スペクトルの分解能に類似している。 ^{222}Rn の拡散による α 線スペクトル分解能への影響は、 α 反跳原子の移動によるものより大きいことがわかった。

^{232}U (トリウム系列) 線源を用い、ガラス捕集板に 8 時間照射し、先と同様の測定を行った。その結果、 ^{224}Ra 、 ^{220}Rn 、 ^{216}Po 、 ^{212}Bi の反跳捕集を確認でき、短寿命の核種については放射平衡が成立していた。しかし、 $^{212}\text{Bi}/^{224}\text{Ra}$ 放射能比については、約 3.3 となっていた。照射時間が長くなるに従って、この放射能比は減少し、 ^{212}Bi の α 壊変の分岐比である 0.36 に近づくと予想した。これは、ガラス捕集板中に直接入射した ^{220}Rn とガラス捕集板中の ^{224}Ra から生成した ^{220}Rn の性質の違いを反映していると考えた。すなわち、直接入射した ^{220}Rn は、 α 線スペクトル測定中の真空状態において、ガラス捕集板から散逸され、一方、ガラス捕集板中で ^{224}Ra から生成した ^{220}Rn は散逸されにくい環境に反跳移動したものと考えた。

参考文献

- 1) Hashimoto, T, *Radioisotopes*, **43**, 212 - 223 (1994)

Basic studies of alpha-recoil behavior in U and Th decay series using electrodeposited sources

Morimoto. T., Banba. S., Hashimoto. T.

[はじめに] 最近、アクチニルイオンの水和数を、電子状態計算により得られる生成エネルギーなどから評価した結果がいくつか報告されている。しかしその多くは、ボルン=オッペンハイマー近似の元で解かれた絶対零度での電子のエネルギーを用いて議論されている。また、溶媒和のエネルギーやエントロピーの効果などは含まれていない。本研究では、これらの寄与も含めた熱化学解析を行い、 UO_2^{2+} イオンの水和数を評価することを試みた。

[計算] 計算には Gaussian98 を使用し、B3LYP ハイブリッド密度汎関数法を用いて行った。本研究では閉殻系を扱っているため、スピン軌道相互作用は考慮しなかった。O と H の基底関数は、構造最適化の際には 6-31G* を使用し、エネルギー計算の際には 6-31++G** を用いた。U の計算には有効内殻ポテンシャル(ECP) 近似とそれに対応した基底関数を使用した。エネルギー計算はまず絶対零度での電子のエネルギーを求めた後に、振動・回転・並進のエネルギーを加え、さらに分配関数より求めたエントロピーを用いて、Gibbs の自由エネルギーを求めた。溶媒和のエネルギーは PCM(Polarized Continuum Model) を用いて求めた。

[結果] 本研究では、異なる水和数の UO_2^{2+} イオンの安定性の比較を、その生成エネルギーの比較によりおこなった。まず水和数 4 と水和数 5 のいずれが安定かを比較するために、 $UO_2^{2+}-5H_2O$ と $UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O$ (4 つの水が第一水和圏に存在、1 つの水が第二水和圏に存在、図 1 および図 2) の生成エネルギーの比較をおこなった。その結果を表 1 に示す。まず、絶対零度・真空中における電子のエネルギーを比較した場合は、 $UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O^{**}$ が最も安定との結果が得られ、このことは水和数 4 が水和数 5 よりも安定であるとの結果を示す。次に、溶液中における生成自由エネルギー(水和エネルギーを含む)を $UO_2^{2+}-5H_2O$ と $UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O$ で比較した場合、 $UO_2^{2+}-5H_2O$ が安定であるとの結果を得た。このことから、真空中では水和数 4 が 5 よりも安定であるものの、溶液中では水和数 5 が 4 よりも安定であるとの逆の結果が得られることが明らかになり、水和数を評価する上では、エントロピーの効果や溶媒効果がきわめて重要な役割を果たすことが示された。

同様に $UO_2^{2+}-6H_2O$ と $UO_2^{2+}-5H_2O-H_2O$ を比較した場合、溶液中では $UO_2^{2+}-5H_2O-H_2O^{**}$ が最も安定であることが示された。このことから、溶液中の UO_2^{2+} イオンの水和数としては 5 が最安定であることが示された。

[謝辞] 本研究の計算の一部は岡崎国立共同研究機構・計算科学研究センターの施設利用により行った。

Density Functional Study on Hydration Numbers of U(VI)
Yang, T., Tsushima, S., Suzuki, A.

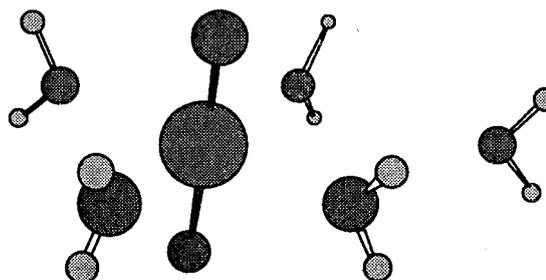


図 1 $UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O^*$ (4 つの水が第一水和圏に存在、1 つの水が第二水和圏に存在、第二水和圏の水は U に直接結合)

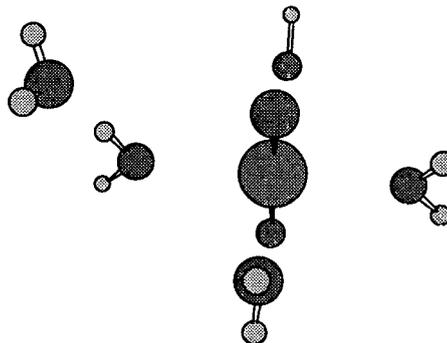


図 2 $UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O^{**}$ (4 つの水が第一水和圏に存在、1 つの水が第二水和圏に存在、第二水和圏の水は第 1 水和圏の水に水素結合)

表 1 $UO_2^{2+} \cdot nH_2O$ の生成エネルギー (kcal/mol)

	真空中	溶液中
	(0K, 0 気圧)	(298K, 1 気圧)
$UO_2^{2+}-5H_2O$	-353.12	-58.34
$UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O^*$	-341.53	-46.61
$UO_2^{2+}-4H_2O-H_2O^{**}$	-353.53	-54.94
$UO_2^{2+}-6H_2O$	-349.91	-34.83
$UO_2^{2+}-5H_2O-H_2O^*$	-364.52	-48.92
$UO_2^{2+}-5H_2O-H_2O^{**}$	-374.14	-56.34

* 第 2 水和圏の水もウランに直接結合

** 第 2 水和圏の水は第 1 水和圏の水に水素結合

京大原子炉を用いたマルチトレーサーの調製

(京大炉・阪大院理 1) ○高宮幸一、赤峰真明、柴田誠一、笠松良崇 1、
豊嶋厚史 1、篠原 厚 1

放射性同位元素を用いたトレーサーは医学・生物学・環境科学など多くの分野において、その感度の高さなどから様々な研究に用いられている。我が国では理研のリングサイクロトロンにおいて、金などをターゲットとした重イオン核反応を用いて複数の元素を含む無担体の放射性トレーサー（マルチトレーサー）を製造する技術が開発され、多くの研究者に供給されている。マルチトレーサーの製造に核反応を用いる方法は比較的簡便ではあるが、多種多様な核種をトレーサーとして供給するためには、多様な核反応を利用することが必要である。本発表では京大原子炉において核分裂反応を用いたマルチトレーサー製造を試みたのでその結果について報告する。

核反応を用いたトレーサー製造においては、トレーサーとして用いる核反応生成物と標的物質を分離することが必要となる。我々は核反応生成物を塩化ナトリウムなどの塩に捕獲することにより、これらの分離を行うことを試みた。具体的には標的核として天然ウラン(UO_2)を用い、これを塩との混合粉末として照射試料とした。照射は京大原子炉の圧気輸送管(Pn-2)を用いて行った。核分裂生成物は塩に捕獲され、混合粉末を弱酸に溶解した後にろ過することにより標的核との分離を行った。捕獲物質としては塩化ナトリウムのほかに塩化マグネシウム、フッ化リチウムを用い、またこれらの塩と天然ウランの混合比を変えることにより、核分裂生成物の捕獲物質への捕獲効率について詳細に調べた。また粉末の粒度、形状と捕獲効率の関係についても調査を行った。図 1 にこれらの条件と捕獲率の相関を、横軸に捕獲物質の重量比(塩の重量/照射試料全体の重量)、縦軸に捕獲率(核分裂生成物の塩への捕獲量/全核分裂生成物の量)として表した。●及び○は捕獲物質に NaCl を用い、混合粉末試料の粒度がそれぞれ小さいものと大きいものを表し、△は捕獲物質に NaCl を用い試料形状をペレット状としたものを表している。◆及び■は捕獲物質としてそれぞれ $MgCl_2$ 及び LiF を用いた結果を表している。

この結果、捕獲物質として塩化ナトリウムを用い、天然ウランとの混合比を約 1:1 とし、混合粉末をペレット成型して照射することにより効率的なトレーサー製造ができることが明らかとなった。捕獲物質として塩化ナトリウムを用いるのは、医学・生物学での利用において、生理食塩水濃度に調製されたトレーサー溶液を供給するのにも便利である。

上記の手法で製造されたマルチトレーサー溶液は、金沢大学医学部でのラットを用いた研究、及び大阪大学理学部での迅速化学分離装置の開発に用いられており、今後広島大学理学部での地球環境学への利用も予定されている。

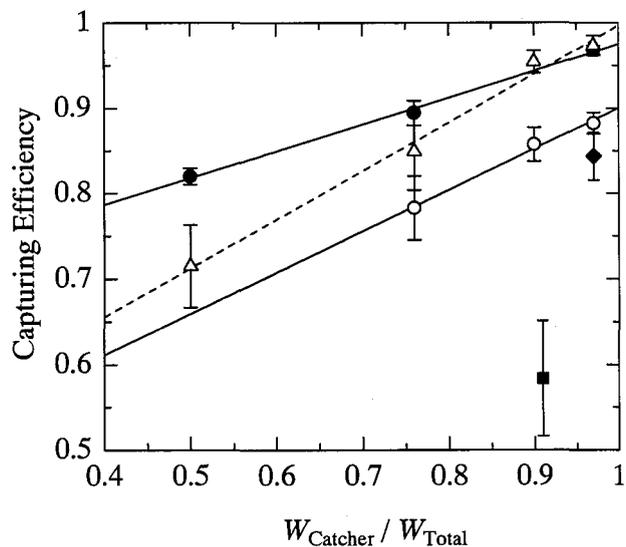


図 1 捕獲物質の重量比と捕獲効率の相関。

Preparation of Multitracer at KUR

Takamiya. K., Akamine. M., Shibata. S., Kasamatsu. Y., Toyoshima. A., Shinohara. A.

電気分解による重水からのトリチウム分離

(名大医¹、核融合研²、若狭エネ研³) ○緒方良至¹、佐久間洋一²、大谷暢夫³

1.緒言 重水炉等では、炉運転に伴い重水減速剤炉のトリチウム濃度が増加する。この重水中のトリチウムを効率よく分離することにより、環境への負荷軽減並びに廃棄物量の減容化が可能となる。本研究では、重水中のトリチウムの電気分解による同位体分離の基本特性を確認するための基礎実験を行い、その特性を評価した。

2.実験方法 電解質を加えることなく水の電気分解ができる固体高分子電解質膜(SPE;Solid Polymer Electrolyte)を用いたトリチウム電解濃縮装置(トリピュア、ペルメレック電極株)を用いて水(軽水および重水)を電解した。発生した水素ガスと酸素ガスに窒素ガスを加え、パラジウム触媒下で再結合させ水(水蒸気)とし、コールドトラップ(1 段目:氷水、2-3 段目:ドライアイス+エタノール)で捕集した。再結合触媒には、アルミナ担体パラジウム触媒(ND-101、N.E.ケムキャット株)を用いた。

軽水(超純水)および純度 99%以上の重水(D₂O)に少量のトリチウム水を加え、75~85Bq・g⁻¹(軽水)および 8~15Bq・g⁻¹(重水)の試料を調製し、20A×1 時間、10A×2 時間、5A×4 時間で電気分解を行った。電解前後の電解槽内のトリチウム濃度と再結合水のトリチウム濃度を液体シンチレーションカウンタで測定し、H-T および D-T 分離係数を得た。

3.結果と考察 電離電流 5~20A で、電圧は、2.3~2.9V、電解槽外側の温度は 18~40°Cであった。電離電流 20A での触媒カラムの最適条件は、触媒量 200g、4.5cm φ×12cm の円柱状で縦方向配置、温度 200~250°C、SV 値 5000 h⁻¹以上、窒素ガス流量 8.4 L・min⁻¹であった。この条件下で水の収率は 90%以上であった。

各種の条件下での平均的な分離係数は、軽水で、9.64±0.07、重水で、1.93±0.02 であった。分離係数は、電流値が下がるとわずかに上昇する傾向を示した。

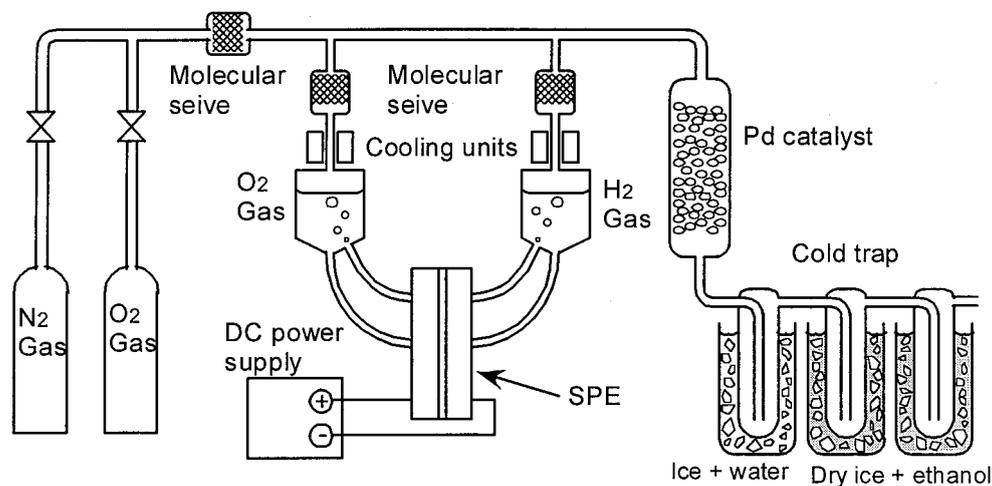


Figure Outline of experimental apparatuses.
SPE;Solid polymer electrolyte

Tritium Separation from Heavy Water by Electrolysis.

Ogata, Y., Sakuma, Y., Ohtani, N.,

(金沢大医、東北大金研*)

○山本直子、鷺山幸信、高橋美智、辻孝枝、寺田弥生、天野良平、塩川佳伸*

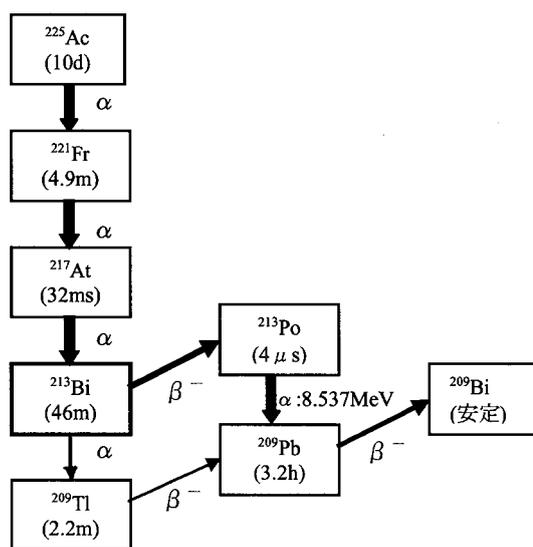
現在ラジオイムノセラピーでは、より大きな容積の病気に対して部分的な効力を示す β^- 線を放出する放射性核種 (^{131}I など) が普及している。最近の研究では、高い線エネルギー付与 (LET) を持つ α 線が、低 LET の β^- 線以上に、治療に利用できる可能性があると考えられている。 α 線の LET は β^- 線より 400 倍大きく、また β^- 線に比べ飛程も短いため標的細胞周囲の正常細胞には届かないという特徴を持っている。さらに、DNA に与える障害が大きいため回復しにくく、もし癌細胞に選択的に α 線を照射することができれば治療効果が高いと期待される。

治療に関して、 α 線放出核種を用いる研究はこれまで ^{212}Bi あるいは ^{211}At についてのものが報告されている。これらの核種は半減期が短く (それぞれ 61 分、7.2 時間)、飛程は 40–90 μm であり、 ^{212}Bi の娘である ^{208}Tl は、高エネルギー γ 線 (2.6MeV) を放出する。本研究では、 α 線放出核種として ^{213}Bi に着目した。 ^{213}Bi は半減期が 45.6 分、主な γ 線エネルギーは 440keV であるので、イメージングが可能であり、臨床でも取扱い易く、さらに親核種である ^{225}Ac (半減期 10 日) と ^{213}Bi は永続平衡の関係であるため、ミルクングにより容易に入手することができる。(図 1)

本研究では、 ^{213}Bi 標識モノクローナル抗体から放射される α 線によって直接癌細胞に障害を与え治療を行うための基礎研究としてジェネレータの作製および ^{213}Bi 標識モノクローナル抗体の合成法を検討した。

はじめに、 $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ ジェネレータ系の作製に関する基礎的検討を行った。用いた ^{225}Ac , ^{213}Bi はネプツニウム系列であり自然界には存在しないため人工的に製造する必要がある。そこで本研究では東北大学金属材料研究所で調整された ^{225}Ac を提供していただき実験に用いた。陽イオン交換樹脂 (Dowex50w \times 8) によるバッチ試験では、溶離液として利用する塩酸および KI 水溶液の濃度を変化させ、 ^{225}Ac および ^{213}Bi の陽イオン交換樹脂への吸着条件、 ^{213}Bi の樹脂からの溶離条件を検討した。その結果、吸着条件は 0.01N~0.1N HCl、溶離条件は 0.02N~0.06N HCl/0.05M~0.1M KI 混合溶液系が適当であることがわかった。そして、バッチ試験で決定した溶離条件を参考に、陽イオン交換樹脂カラムを作製し、樹脂に吸着させた ^{225}Ac から成長する ^{213}Bi をミルクングし、5 時間おきに放射化学的純度の高い ^{213}Bi を溶離する系を確立した。

次に、 ^{213}Bi 標識モノクローナル抗体の合成法に関する基礎的検討を行った。Isothiocyanobenzyl-EDTA を ^{213}Bi とモノクローナル抗体のキレート剤として使用し、予備実験として ^{213}Bi と Isothiocyanobenzyl-EDTA の合成法を検討した。討論会ではマウスのポリクローナル IgG から精製して作った Fab を Isothiocyanobenzyl-EDTA と合成し、 ^{213}Bi と標識した結果について報告し議論していく予定である。

図 1. ^{225}Ac およびその壊変図

Construction of $^{225}\text{Ac}/^{213}\text{Bi}$ generator system and preparation of ^{213}Bi -labeled monoclonal antibody

Naoko. Y., Koshin. W., Michi. T., Takae. T., Yayoi. T., Ryohei. A., Yoshinobu. S.,

(東北大院理) ○岩澤朋章、高山努、関根勉、工藤博司

【序】放射性医薬品への応用に関連して、アミノオキシム配位子をもつテクネチウムおよびレニウム錯体の合成とその性質に興味を持たれている。アミノオキシムのひとつである PnAO(3,3,9,9-tetramethyl-4,8-diazaundecane-2,10-dione dioxime)を配位子とするニトリドテクネチウム錯体は、 $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ を出発錯体とした配位子置換反応により合成され、PnAO がニトリドテクネチウムコアに平面 4 座配位した構造であることが明らかとなっている。しかし、ニトリドレニウム錯体とアミノオキシムの反応に関する報告はほとんどない。本研究では、テクネチウム錯体との比較のため、 $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ と PnAO の反応について検討した。

【実験】出発錯体 $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ とアミノオキシム PnAO をジクロロメタン-エタノール(3/1)混合溶媒中(40℃)で 3 時間攪拌した。反応混合物中に存在する化学種をアルミナカラムを用いて分離し、NMR、IR、質量スペクトル等で分析した。

【結果および考察】生成物の質量スペクトルでは 763 に分子イオンピークが観測され、 $[\text{ReO}_2(\text{pnao})_2]^+$ に帰属できる。この結果より反応の過程で出発錯体のニトリド配位子が失われ、ジオキソ錯体が生成することが示唆された。同様の反応を重水素化溶媒中で行った際の NMR スペクトルを Fig.1 に示す。PnAO および PPh_3 由来のシグナルの強度比からも、1 分子の $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ に対して 2 分子の PnAO が反応したことが支持される。また、アミン側のメチル基(a)に由来するシグナルが 1.56 ppm に 1 本だけあらわれており、これらのメチル基が等しい環境にあることが示唆される。これらの事実より、2 つの PnAO 配位子がジオキソレニウムコアのエカトリアル平面にアミンの窒素原子で 2 座配位している八面体型の配位構造を推定した(Fig.2)。

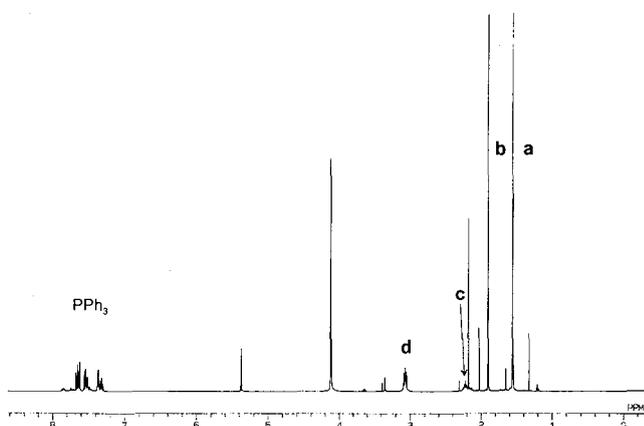


Fig. 1 重溶媒中で反応を行ったときの NMR スペクトル

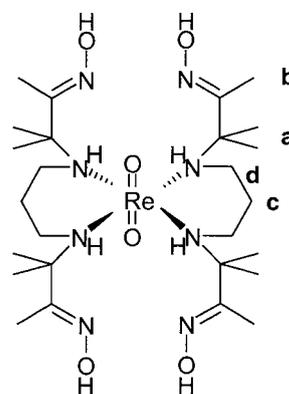


Fig. 2 生成した錯体の推定構造

Reaction of a nitrido rhenium complex $[\text{ReNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ with an amine oxime: Comparison with nitrido technetium complexes

Iwasawa. T., Takayama. T., Sekine. T., Kudo. H.

ペプチドキレート配位子を持つ新規ニトリドテクネチウム錯体の合成と溶液中での構造

(東北大院理) ○佐藤真治、高山努、関根勉、工藤博司

【序】 腫瘍組織と特異的に結合するペプチドを配位子とするテクネチウム(^{99m}Tc)錯体は、様々な癌に対する放射性画像診断薬として期待されている。このような Tc-99m 錯体を開発するには、優れた二官能性キレート配位子が必要であり、ペプチド KYCAR(リシル-チロシル-シスチル-アラニル-アルギニン)はその候補のひとつである。当研究室では先に、KYCAR を配位子とするオキソテクネチウム(^{99}Tc)錯体を合成し、溶液中での構造を明らかにした。しかし、ペプチドを配位子としたニトリドテクネチウム錯体についてはほとんど研究されていない。そこで本研究では、KYCAR を配位子とするニトリドテクネチウム(^{99}Tc)錯体の合成と、溶液中での構造決定を目指した。

【実験】 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][^{99}\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$ と KYCAR との配位子交換反応により、KYCAR を配位子とするニトリドテクネチウム錯体を合成した。 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][^{99}\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$ と KYCAR のモル比を変化させて、反応混合物中の生成物の割合を逆相 TLC における ^{99}Tc の放射能分布により調べた。生成物の溶液中での構造は、 $^1\text{H-NMR}$ と $^{13}\text{C-NMR}$ で解析した。

【結果と考察】 出発錯体と KYCAR の比を変化させて、反応混合物中の生成物の割合を調べた結果、 $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][^{99}\text{Tc}^{\text{VI}}\text{NCl}_4]$ と KYCAR が 1 : 2 で反応することを確認した。生成物と遊離の KYCAR の NMR スペクトルを比較したところ、化学シフトの顕著な違いはシステインの α 位と β 位でのみ観測され、それ以外の部分ではみられなかった (Fig. 1)。また、 ^1H 、 $^{13}\text{C-NMR}$ スペクトルから、2 つの KYCAR の水素及び炭素は等価であった。これらのことから得られた錯体の構造は Fig. 2 に示すように、KYCAR2 分子がシステインのアミド基とチオレート基でテクネチウム 1 原子に配位した四角錐型構造であると推定した。

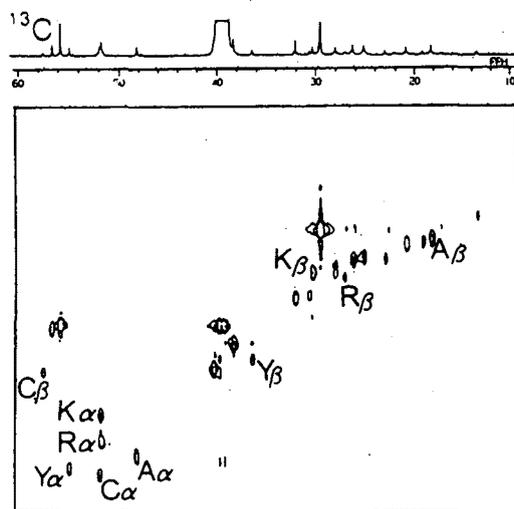


Fig. 1 ^1H - ^{13}C COSY スペクトル (400 MHz, DMSO-d_6)

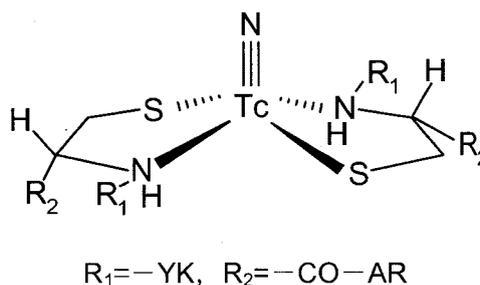


Fig. 2 錯体の推定構造

Synthesis of a novel nitrido technetium complex with peptide chelate ligand and its structure in a solution

Sato. S., Takayama. T., Sekine. T., Kudo. H.

混合溶媒(DMSO/水)溶液中におけるテルビウム(III)の 溶媒和数の変動

(静岡大院理工¹、静岡大理²、東北大金研³、原研⁴)

○渡邊寿彦¹、川崎幹生²、矢永誠人²、菅沼英夫²、佐藤伊佐務³、
矢板毅⁴、高井木の実⁴、成田弘一⁴、鈴木伸一⁴、館盛勝一⁴

【緒言】強酸性溶液からの3価の4fと5f-ブロック元素イオンの分離は溶液分離化学が抱えている問題の一つであり、溶媒抽出法によって解決しようとする試みがなされている。混合溶媒の組成を変化させるとf-ブロック元素イオンの溶媒和数が変わる可能性がある。もし変わるならばそれを利用することにより分離が効率的に行えることが予想される。今回は混合溶媒(DMSO/水)溶液中のTb(III)の溶媒和数の変動を(1)溶媒抽出法と(2)EXAFS法で調べた。(1)種々のDMSOモル分率(X_s)での TbF^{+2} の生成定数($\beta_{(F)}$)を求め、 F^- の水から混合溶媒への移行ギブズ自由エネルギー($\Delta G_u(F^-)$)を用いて Tb^{3+} と TbF^{2+} の水溶液、および混合溶媒溶液それぞれの溶媒和エネルギーの差(Δg)と Tb^{3+} と F^- の間における静電エネルギーの差(Δg_e)の和(ΔG)をとり、 $\Delta G / RT$ の X_s に対する傾き(ΔA)を算出して溶媒和数の変化を推定した。(2)EXAFS法によりTb(III)の周りの溶媒和数を調べた。

【実験】(1)Tb(III)はトレーサ濃度の ^{160}Tb を用いた。 $\beta_{(F)}$ は混合溶媒(DMSO/水)($0 \leq X_s \leq 0.203$)溶液におけるそれぞれイオン強度0.1 Mでの値である。この生成定数はビス(2-エチルヘキシル)水素リン酸塩-トルエン溶液を用いた逆溶媒抽出法により求めた。

(2) $TbCl_3$ を混合溶媒(DMSO/水)に溶解してTb(III)の濃度を0.4 Mとした。イオン強度は過塩素酸を加えることにより2.8 Mにした。EXAFS測定はKEK放射光施設のビームライン27Bにて透過法により行った。解析ソフトはwinxas97を用い、位相シフトおよび後方散乱因子はFEFF7により求めた。

【結果と考察】EXAFS法によって得た動径構造関数をFig. 1に示す。 X_s の変化に伴うメインピークのシフトは起こっていない。溶媒抽出法においては算出した ΔA の値をTbのイオン半径が溶媒和数8であるときの値の逆数に対してプロットするとそれはSuganuma¹⁾らの行った他のランタノイドの結果と矛盾しない。したがって $0 \leq X_s \leq 0.203$ において Tb^{3+} の溶媒和数は8であると考えられる。

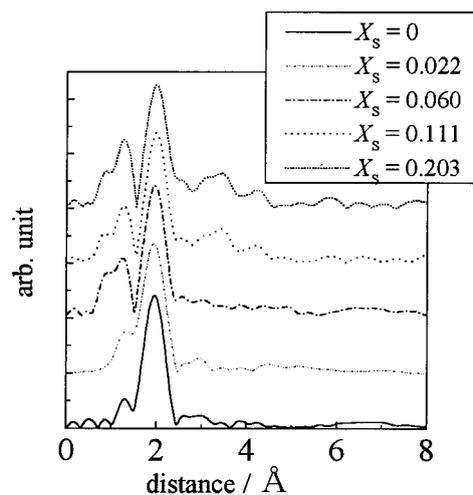


Fig. 1 Radial structure function of Tb(III) in mixed solvents (DMSO/H₂O). (Phase shifts are not corrected.)

【参考文献】1)H. Suganuma et al. *Racochimica Acta*, **75**, 17(1996)

Solvation number of Tb(III) in a mixed system of DMSO and water

Watanabe, T., Kawasaki, M., Yanaga, M., Suganuma, H., Satoh, I., Yaita, T., Takai, K., Narita, H., Suzuki, S., Tachimori, S.

[はじめに]近年、量子化学計算に基づいた、アクチノイドの溶液中の錯生成反応に関する報告がなされている。しかし、量子化学計算では、必要とされる計算量が膨大であるため、扱うことができる原子数は限られている。一方、溶液中のアクチノイドと配位子は主に静電的に作用していることが知られており、分子力学(MM)法でも十分計算できると考えられる。本研究では、MM ポテンシャルを用いた分子動力学(MD)計算により、U(IV)への水分子の配位挙動の解析を行った。

[計算]計算には、David Fincham が開発した計算コード Shell-Dynamo を用いた。計算体系として、U 1個、O500個、H1000個が存在する系を考え、loose-coupling algorithm を用いて、5ピコ秒間、MD 計算を行った。MD ポテンシャルは、U-H 間に関しては、我々が密度汎関数計算により独自に求めたポテンシャル関数を用いた。その他の原子間の相互作用に関しては[1,2]を用いた。また、Uの実効電荷による配位挙動の変化についても解析を行った。

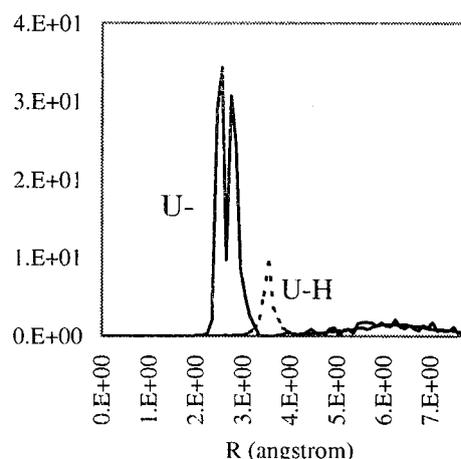


図1 Uの実効電荷が+4.0の場合の動径分布関数

[結果]図1にUの実効電荷+4.0、シミュレーション時間5ピコ秒の場合のUを中心とした動径分布関数を示す。動径分布関数の解析結果から、Uからの距離が2.4Å~3.3Åの間に、7個の酸素が存在し、さらにその外側3.4Åから4.0Åの距離のところに水素が存在していることが明らかにされた。これにより、Uの周囲に7個の水分子が配位していると考えられる。

図2にUの実効電荷と配位水和数および結合距離の関係を示す。Uの実効電荷が小さくなるにつれ、水和水の数減少し、U-O間結合距離は増加する結果が得られた。

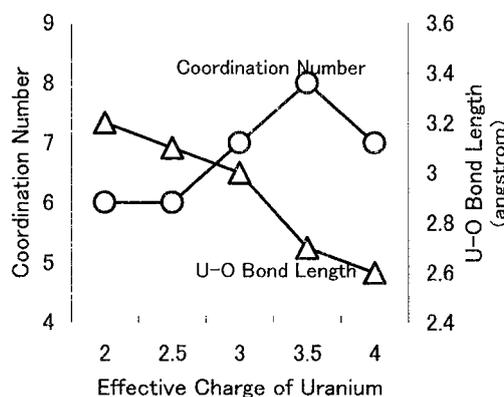


図2 水和数・U-O結合距離のUの実効電荷依存性

[1]M.Morse et al. J.Chem.Phys.76,650(1982).

[2]R.Jackson et al. Phil.Mag.A.53,27(1986).

Molecular Dynamical Study on Hydration of U(IV)

Imai,H, Yang,T, Tsushima,S, Suzuki,A

(Sr,Ca)(Fe,Co)O_{3-δ}の発光と透過メスバウアースペクトル
 (東大院工, EL 大核化学) ○野村貴美、澤田嗣郎、Z. Homonnay, G. Juhasz, A. Vertes

1.はじめに----- (Sr,Ca)(Fe,Co)O_{3-δ}ペロブスカイト型酸化物は Sr に Ca を置換し、Fe に Co 置換すると 550°C から 850°C で炭酸ガスを高速吸収するようになる。これら酸化物のミクロ構造を探るために (Sr_{0.95}Ca_{0.05})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{3-δ} と (Sr_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{3-δ} を用いて Fe-57 の透過メスバウアースペクトル(TMS)と Co-57 の発光メスバウアースペクトル(EMS)の測定をおこなった。これらスペクトルの比較から Fe と Co のミクロ環境の違いを推定した。

2.実験----- (Sr,Ca)(Fe,Co)O_{3-δ} をゾル・ゲル法により調整し、850°C 10 時間焼成した。TMS では粉末のまま厚さを調整して測定試料にした。EMS では酸化物をペレットにしてその表面に Co-57 のアルコール溶液 (Co:20ppm) を滴下させ、950°C 2 時間空気中で加熱し、測定試料とした。さらに試料を炭酸ガス雰囲気中で熱処理した後メスバウアースペクトルの測定をおこなった。

3.結果----- (Sr_{0.95}Ca_{0.05})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{3-δ} において Co-57 をドープした試料の EMS では、Fe-57 の TMS よりブロードな 3 価と 4 価の常磁性ダブレットピークからなる。炭酸ガスの吸収とともに常磁性成分から磁気分裂成分に変化するが、EMS では Fe(IV)の常磁性成分が消失して Fe(III)の常磁性成分と大きい内部磁場を有する成分になる。図 1 に 800°C 2 時間 CO₂ 雰囲気中で熱処理した試料の低温メスバウアースペクトルを示した。EMS では 2 組の磁気分裂ピークがはっきり分離され、これらの強度比から酸素 8 配位の Co が酸素 4 配位の Co より少ないことがわかる。図 2 のように炭酸ガス雰囲気中で 950°C で処理すると一部炭酸ガスを放出してしまうが、EMS には大きな QS のダブレットが観測され、Co の周りの環境は Fe の環境よりも炭酸ガス吸収に大きく影響されていることが示唆された。また、(Sr_{0.5}Ca_{0.5})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{3-δ} の EMS でも酸素欠陥によって誘起される酸素 8 配位の Co と酸素 4 配位の Co の強度比が異なっていることがわかった。

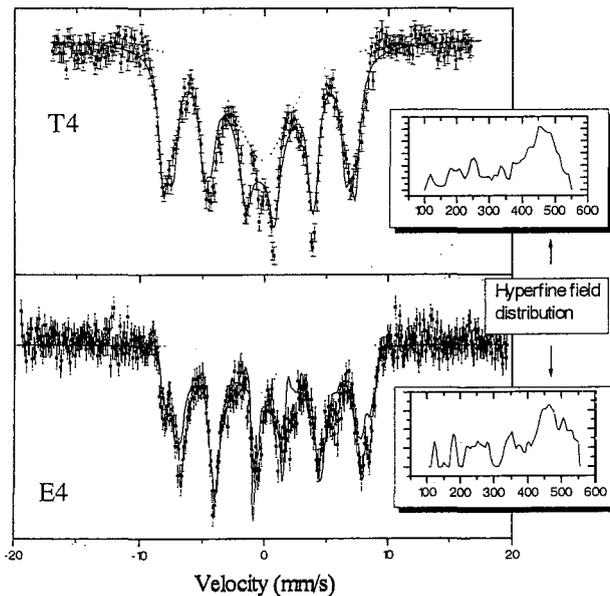


Fig.1 TMS and EMS of (Sr_{0.95}Ca_{0.05})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{3-d} treated in CO₂ at 800 °C and measured at 80K.

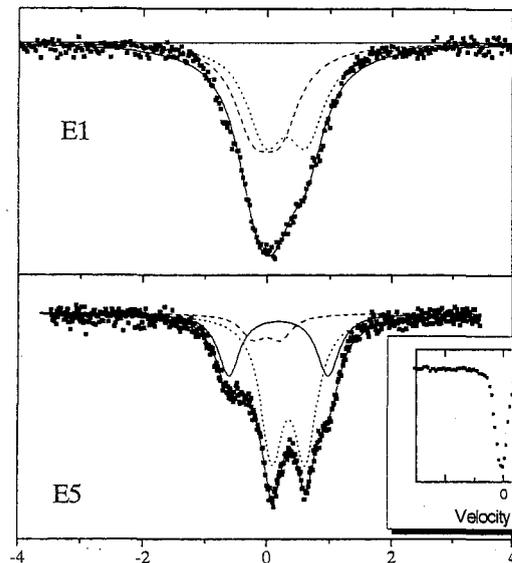


Fig.2 EMS of (Sr_{0.95}Ca_{0.05})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_{3-d} before and after CO₂ treatment at 950°C

Transmission and Emission Mossbauer spectra of (Sr,Ca)(Fe,Co)O_{3-d}
 Nomura K., Sawada Ts., Homonnay Z, Juhasz G., Vertes A.

in-situ ^{57}Fe メスバウアースペクトル測定による
リチウムインサージョン反応の研究

(大阪市立大工・大同工大)○有吉欽吾、小槻勉、酒井陽一

緒言

リチウムイオン蓄電池用正極および負極に用いられるリチウムインサージョン材料は、その結晶の基本骨格が破壊されることなく連続的に形式的な化学組成を変化させることのできる材料である。これらの材料はリチウムイオンの固体内への脱・挿入反応にともなって、固相酸化・還元反応が円滑に起きる。このときのレドックス中心を決定することは、電位問題を解く鍵として非常に重要である。そこで、本研究ではリチウムインサージョン材料である LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 、 LiNiO_2 にそれぞれ鉄を置換し合成した $\text{Li}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ 、 LiFeTiO_4 、 $\text{Li}[\text{Fe}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}]\text{O}_2$ を用いて、これらの材料のインサージョン反応の進行に伴う鉄の(電子)状態の変化を in-situ メスバウアースペクトル測定により追跡した。

実験方法

in-situ メスバウアースペクトル測定用セルの構成は、正極にアセチレンブラックとポリフッ化ビニリデンを混合して成型したものを、負極にはリチウム金属を用いた。メスバウアースペクトル測定は、定電圧条件で行い、全ての測定は室温で行った。メスバウアースペクトルのドップラー速度は、 $\alpha\text{-Fe}$ を基準として校正した。

結果及び考察

$\text{Li}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4(\text{Fd}3\text{m})$ では新たに現われた 5V vs. Li での反応領域で Fe^{3+} から Fe^{4+} への酸化が起こっていることがわかった。

また $\text{LiFeTiO}_4(\text{Fd}3\text{m})$ では Fe を置換することにより $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ の 1.5V から 2V へ電圧が上昇し、この時、 Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元反応が確認されたそのときのメスバウアースペクトルを図 1 に示す。

一方、 $\text{LiFe}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ では作動電圧及び放電曲線形状は Fe を置換していない LiNiO_2 とほとんど変化が見られないにもかかわらず、完全に酸化させた試料では Fe^{4+} と思われるスペクトルが新たに観察された。

本発表ではそれらの試料の結晶構造、電気化学に加えて in-situ メスバウアースペクトル測定によって得られた鉄の固体中での(電子)状態変化に関する情報を加味し、リチウムインサージョン材料の固相レドックス反応について固体電気化学的な立場から論述する。

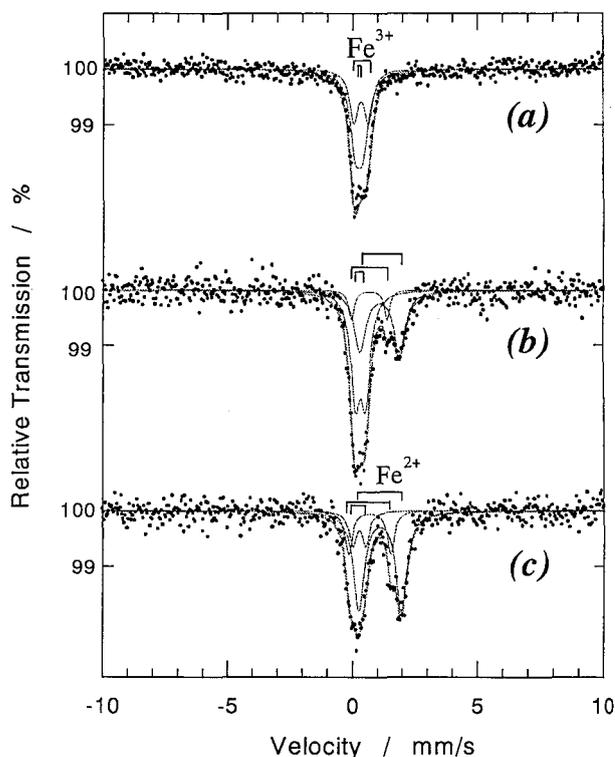


図1 Li/LiFeTiO₄(Fd3m)電池の in-situ メスバウアースペクトル (a) Starting Material (b) midway of discharge, (c) full discharge (1.2 V).

古土壤（パレオソル）の ^{57}Fe メスバウアー分光学的研究
 （原研・東大理¹）○中田正美、宇都宮聡¹、伊藤順一¹、村上隆¹

（はじめに） 太古代の大気状態を推測する手段として、太古代に形成された風化岩石・土壤（パレオソル）を研究する方法がある。鉱物、化学分析などは比較的よく行われている手法である。我々は、岩石中の鉄が風化の影響、特に酸素や水の影響を受け易い元素の一つであることに注目し、非破壊分析法である ^{57}Fe メスバウアー分光法を用い、鉄の価数の推移などの状態分析を試みた。

（実験） 試料は、カナダ、オンタリオ州 Cooper Lake 付近から採集したパレオソルで、Thessalon Formation の玄武岩質火山岩の風化プロファイルである。Thessalon Formation の形成年代は約 24.8 億年前で、この風化プロファイルは不整合で上位の Matinenda Formation に覆われている。Matinenda Formation の形成年代は約 24.5 億年前と考えられており、Matinenda Formation に顕著な風化の痕跡がないことから、Thessalon Formation の風化年代はおよそ 24.8 億年から 24.5 億年前であると推定されている。

^{57}Fe メスバウアー分光用の試料は、現在の大气による影響をなるべく少なくするために、採取した岩石を粉末にせず、厚さ数百 μm の薄片にして用いた。スペクトルは、 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ 線源を用い、透過法により室温で測定した。

（結果） メスバウアースペクトルを約 $\pm 10\text{mm/s}$ で測定した結果、磁気分裂成分は見られなかった。図に約 $\pm 4\text{mm/s}$ で測定したスペクトルの一部を示す。図中の BDLxx は、試料の採取地点を示し、xx の数字が小さいほど風化プロファイル上部（不整合）に近い地点である。スペクトルの解析は、鉄二価が 2 成分、鉄三価が 2 成分として解析できた。鉄二価については、より風化を受けていない母岩に近い BDL23（図示していない）や BDL11 の異性体シフト値や四極子分裂値を基に、ピーク位置を固定して解析した。その結果、BDL08 と BDL07 を境に、ピーク位置が異なり、鉄は別の鉱物中に存在していることがわかった。鉄三価についても同様に、BDL08 と BDL07 を境に異なっていることがわかった。これは、風化プロファイル上部では、火山岩に見られる特徴的な構造が崩壊し、風化土壤化が起こったという鉱物微細観察の結果と一致する。全鉄中の二価の比率（スペクトル中の面積比）は、風化プロファイル上部に向かって減少していることがわかった。岩石の元素組成では、風化プロファイル上部に向かって鉄の減少が見られた。これらから、風化プロファイル上部に向かって、全鉄量及び二価鉄量が減少し、三価鉄量はほとんど変わらないか、わずかな増加が見られ、風化の後に還元的熱水、有機酸による大きな影響を受けていないと見られるので、太古代の大气、特に酸素分圧を推定するのに問題はないと考えられる。

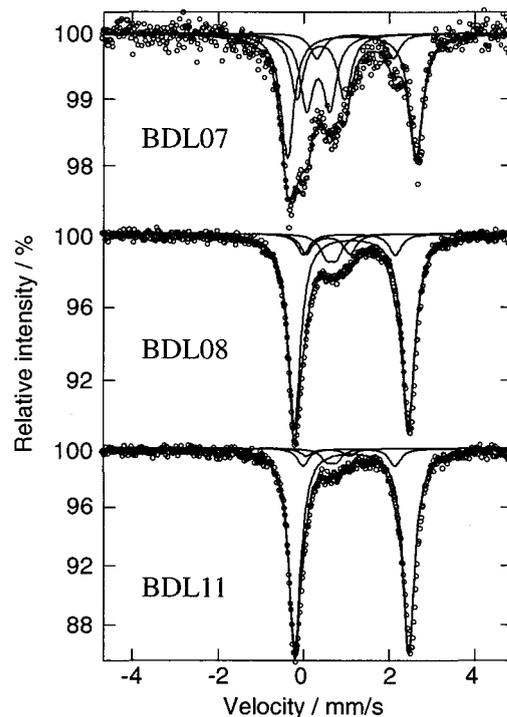


図 Thessalon Formation の ^{57}Fe メスバウアースペクトル（室温）
 （BDLxx：試料採取地点、本文参照）。

二核フェロセン誘導体のカチオン対称性の効果と
分子間相互作用

(広島大院理、広島大 RIC*) ○小田 敬、中島 寛*、奥田 勉

【序】置換基による二核フェロセン誘導体三ヨウ化物の混合原子価状態の違いは、置換基の電子的な効果ではなく、置換基によるカチオン、アニオンの結晶中でのパッキングの違い、またそれらの相互作用の違いにより生じている事が知られており、不斉炭素を有する二核フェロセン誘導体を用いる事で、微妙な構造の違いによる混合原子価状態の違いが期待される。

我々は、1,1''-bis(2-phenylbutyl)-1,1''-biferrocene 誘導体を用い、純粋な異性体からカチオン対称性の効果について、それらの混合物から分子間相互作用の影響について ^{57}Fe メスバウアースペクトルを用い検討した。

【合成】合成は通常の方法を用いて行い、その内中性の(*R,S*)体は、(*R*)-1'-(2-phenylbutyl)-1-bromoferrocene と (*R*)-1'-(2-phenylbutyryl)-1-bromoferrocene を 1:1 で混合し Ullman Coupling で二核化を行い、アルミナカラムクロマトグラフィーで分離精製を行った後、 LiAlH_4 で還元する事で得た。

一電子酸化は、通常の方法に従いヘキサン中で化学量論比 (2-フェニルブチル誘導体の場合、5/2 当量) のヨウ素を用いて行い、塩の一部に対しジクロロメタン中より 0°C で再結晶を行った。

【結果と考察】図に、200K での各試料の ^{57}Fe メスバウアースペクトルを示す。(*S,S*)体及び (*R,R*)体は、外側の Fe(II)と内側の Fe(III)に帰属されるダブルレットが独立に観測され、共に混在型のスペクトルを示している。温度上昇に従い二つの状態は互いに接近するものの室温においても完全に平均化はしなかった。これはカチオン中に対称心が存在せず、二つの鉄原子 (もしくはフェロセン部) が完全に等価にならない事から説明される。(*R,S*)体については現在検討中である。

また、(*S,S*)体と(*R,R*)体の存在比が 1:1 であるラセミ体は 130K 付近で平均原子価状態を示すが、これから異性体の共存による分子間相互作用、混合原子価状態の変化が考えられる。一方で DL 体 ((*S,S*)体:(*R,R*)体:(*R,S*)体=1:1:2) は室温付近で平均原子価状態を示す事から、(*R,S*)体の比を変えることで混合原子価状態を制御できる可能性があり、この関係についても報告する。

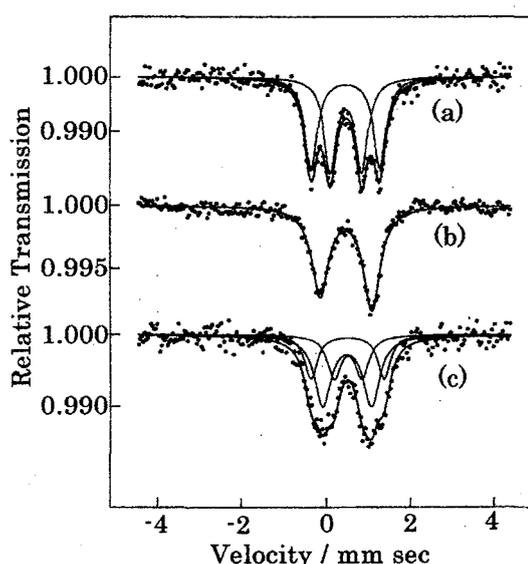


Fig. Fe Mossbauer spectra at 200K:
(a) (*R,R*) sample; (b) racemic sample;
(c) DL sample.

Effect of Cation Symmetry and Intermolecular Interaction in Binuclear Ferrocene Derivatives

Oda, T., Nakashima, S., Okuda, T.

1. はじめに

デオキシコール酸 (DCA) は種々のフェロセン誘導体を包接する。我々はメスバウアー分光法を用いてデオキシコール酸中のフェロセンが高温で歳差運動を始めると共に異方的な振動を開始することを報告した。¹⁾ さらに、フェロセンにハロゲンを導入した誘導体ではホストとゲスト分子間の相互作用のためゲスト分子の運動が抑制されることを報告した。²⁾ 最近、デオキシコール酸が不斉炭素を有することに着目し、光学活性な置換基を有するフェロセン誘導体を用い、その動的挙動が異性体により異なることを期待して研究を進めている。本研究ではゲスト分子として2-フェニルブチルフェロセンを用いて異性体間での挙動の違いを検討した。

2. 実験

(S)-, (R)-, 及びラセミ-2-フェニルブチルフェロセンの合成はそれぞれ(R)-, (S)-, dl-フェニルブチリルクロライドを用いて行った。包接はフェロセン誘導体とデオキシコール酸 1 : 2 をメタノールに溶解し溶媒を蒸発させることにより行った。包接されたことは粉末X線回折により確認したが、そのパターンは異性体により異なった。また元素分析より、(R)体では溶媒分子を含まないのに対し、(S)体では溶媒を一分子、ラセミ体では0.7分子含んでいることが分かった。

温度可変メスバウアースペクトルの測定は通常の方法で行い、異性体シフト値、四極分裂値、面積強度を求めた。

3. 結果と考察

図にメスバウアースペクトルの面積強度の対数値を温度に対してプロットした。(S)体では温度上昇と共に直線的に減少した。(R)体では160K付近までは直線的に減少したが、それより高温では直線からずれて大きく減少した。ラセミ体ではその減少の程度が更に大きいことが分かる。(S)体では溶媒を取り込むことによりDCA中にうまくフィットしていると考えられるが、(R)体-DCAではすき間が大きいと考えられる。また、(S)体と(R)体が共存することにより運動しやすくなったと考えられる。

(S)体のDTA測定を行った。330K付近に小さな吸熱ピークが350K付近に大きな吸熱ピークが観測された。343Kまで上げて室温で粉末X線回折を測定すると微妙な変化があったものの、本質的には変化はなかった。しかし、400Kまで上げて室温で粉末X線回折を測定すると大きな変化があり、その構造はもう一つの異性体のそれに近くなった。また最初の転移の後の重量変化を測定すると溶媒1個分の重量減少があった。従って、最初の転移で溶媒が抜け、その後の転移で構造が変わったものと考えられる。

1) S. Nakashima, M. Nakashita, and H. Sakai, *Chem. Lett.*, 927 (1996).

2) S. Nakashima, N. Ichikawa, H. Komatsu, K. Yamada, and T. Okuda, *Polyhedron*, **19**, 205 (2000).

Molecular motion and phase transition of 2-phenylbutylferrocene enclathrated in deoxycholic acid.
Ichikawa, N., Nakashima, S., Okuda, T.

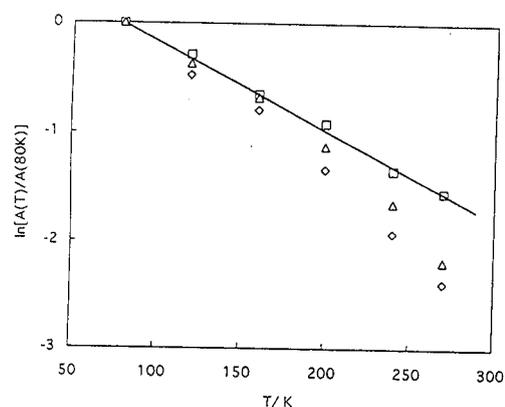


Fig. Temperature dependence of area intensity normalized by the value at 80 K of 2-phenylbutylferrocene-DCA: □, (S) isomer-DCA; △, (R) isomer-DCA; ◇, racemic isomer-DCA.

ピリジンジカルボン酸鉄錯体の合成と熱分解生成物の
メスバウアー分光学的研究

(都立大院理) ○片田元己、D. Afroj、山内崇、澤田元織

1. はじめに

ピリジンジカルボン酸は、二つのカルボン酸基の相対的位置により、2,3-、2,4-、2,5-、2,6-、3,4-、3,5-など種々のタイプの異性体が存在する。これらのピリジンジカルボン酸異性体のいくつかとFe(II)及びFe(III)イオンは錯体を形成することが知られているが、それらの構造についてはほとんど知られておらず、また系統的な研究はほとんどされていない。カルボン酸基の相対的な位置により、これらの配位子は三座あるいは二座配位子として作用することが期待でき、特に2,6-ピリジンジカルボン酸は、三座配位子として機能することが予測できる。その他の異性体の場合には、二座配位子として働き、また、分子間の架橋によるポリマーの形成なども考えられ、種々のタイプの錯体の形成が期待される。

本研究では、これらのピリジンジカルボン酸とFe(II)及びFe(III)イオンから得られた錯体について、メスバウアー分光法及び熱分析法により検討し、興味ある結果が得られたので報告する。

2. 実験

いずれの錯体も、配位子であるピリジンジカルボン酸の水溶液と $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ あるいは $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を混合し、約一週間後に沈殿あるいは微結晶として得た。鉄(II)錯体については、空气中及び窒素雰囲気中の2種類の条件下で合成を試みた。鉄(III)錯体については、比較のため既報の合成法¹⁾でも合成を試みた。メスバウアースペクトルの測定は、 $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ を線源として常法により行った。

3. 結果と考察

窒素雰囲気下で合成した鉄(II)錯体は、室温でのメスバウアースペクトルの結果から、異性体シフトの値は $\sim 1.2 \text{ mms}^{-1}$ 、四極分裂の値は $\sim 2.7 \text{ mms}^{-1}$ であり、八面体型の2価高スピン状態であることがわかった。一方、空气中で合成したものは、ほとんど酸化されており、室温での異性体シフトの値は $\sim 0.4 \text{ mms}^{-1}$ 、四極分裂の値は $\sim 0.8 \text{ mms}^{-1}$ であった。2,5-錯体では空气中で合成した場合にも酸化はされていなかった。しかし、スペクトルには違いが観測され、窒素雰囲気下で合成したものは2種類のダブルレットピークが存在した。2,6-ピリジンジカルボン酸と鉄(III)イオンとの反応において、常温での合成では、緑色の結晶が得られたが、空气中に放置すると結晶は壊れ微粉末となった。一方、既報の合成法を用いて、尿素とともに90度に加熱し放置した場合には、薄緑色の沈殿が得られた(2つのOH基で架橋された2核錯体 $[\text{Dipic}(\text{H}_2\text{O})\text{FeOH}]_2$ であると報告されている。Dipic=2,6-pyridinedicarboxylate)。両者の室温での異性体シフトや四極分裂の値はほぼ同じであったが、四極分裂の非対称性は逆転していた。これは電場勾配の符号が異なっているためと考えられる。熱分析の結果は、緑色錯体では130度辺りから脱水と思われる減量が始まっているが、薄緑色錯体では、200度過ぎまで減量が観測されなかった。このことも又、これらの錯体の構造が異なっていることを示唆しており、単結晶による結晶構造解析が必要である。

4. 結論

ピリジンジカルボン酸のカルボン酸基の相対的な位置により形成される鉄錯体の構造が変わることが予測されたが、鉄(II)錯体の場合には八面体型構造が維持されていることが分かった。また、鉄(III)錯体では、合成法の違いにより同じ配位子でもかなり異なった錯体が形成された。

参考文献

- 1) A. Thich et al., J. Am. Chem. Soc., **98**, 1425 (1976).

Synthesis and Mössbauer Sopectroscopic Studies of Iron Pyridinedicarboxylates and Their Thermal Decomposition Products.

Katada, M., Afroj, D., Yamauchi, T., Sawada, M.

(東邦大理・東邦大医) ○高橋 正, 池上崇久, 中村幹夫, 竹田満洲雄

2,3,7,8,12,13,17,18-オクタエチル-5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリン(OETPP)を配位子とする非平面型ポルフィリン鉄(III)錯体では, 軸配位子を選ぶことで $S = 3/2$ の中間スピンのことが, 最近中村らによって示された.¹⁾ これまでに磁化率のほか¹³C NMRやESRの測定が行われた.⁵⁷Feメスバウアースペクトルから電子配置を確定するために, 実験をおこなった.

[実験] 錯体は既報の方法で合成した.¹⁾ メスバウアースペクトルは, Wissel社製のMDU-1200とDFG-1200およびMVT-1000を用いて,⁵⁷Co/Rhを線源として測定した. 温度変化の測定には, Oxford Instruments社製CF1104と付属の温度コントローラーを用いた.

[結果と考察] [Fe(oetpp)Cl] (**1**), [Fe(oetpp)(thf)₂]ClO₄ (**2**), [Fe(oetpp)(py)₂]ClO₄ (**3**), [Fe(oetpp)(4-CN-py)₂]ClO₄ (**4**) および[Fe(oetpp)(dmap)₂]ClO₄ (**5**; dmap = 4-(ジメチルアミノ)ピリジン)について, 80 K以上での温度変化を測定した. 室温でのそれらのスペクトルを図1に示す. 異性体シフト(δ : 室温での α -鉄箔基準, 0.33 mm s⁻¹)と四極分裂(ΔE_Q ; 1.02 mm s⁻¹)の値から**1**が $S = 5/2$ の高スピン錯体であることが確認できる. また小さな δ (0.19 mm s⁻¹)と比較的大きな ΔE_Q (2.21 mm s⁻¹)をもつ**5**が $S = 1/2$ の低スピン錯体であることも確認できる. これに対して, **2**は大きな δ (0.41 mm s⁻¹)とかなり大きな ΔE_Q (3.65 mm s⁻¹)をもち, $S = 3/2$ の中間スピン錯体であることがわかる. ΔE_Q の値は80 Kでは若干減少し, 3.50 mm s⁻¹となる.[Fe(oep)(ClO₄)]や[Fe(oep)(EtOH)₂]ClO₄では**2**と似たパラメータを持つが, 低温にすると若干 ΔE_Q が増加することが知られており, $S = 5/2$ 状態が混じった中間スピンと考えられている. **2**の温度変化はこれとは逆の傾向となっており, かなり純粋な中間スピン状態といえる. **3**の δ と ΔE_Q の温度変化を図2に示した. 室温のパラメータ($\delta = 0.30$, $\Delta E_Q = 2.68$ mm s⁻¹)は中間スピンの領域にあるが, 低温になるにつれて δ も ΔE_Q も減少していく. 80 Kでのパラメータの値($\delta = 0.25$, $\Delta E_Q = 2.29$ mm s⁻¹)は**5**とほぼ一致し, この温度では低スピンとなっていることがわかる. したがって $S = 1/2$ と $S = 3/2$ のスピクロスオーバーが示唆される. 測定した温度領域で1組のダブレットしか観測されず, メスバウアの観測時間では二つの状態の区別がつかない. **4** ($\delta = 0.37$, $\Delta E_Q = 3.26$ mm s⁻¹)も室温では, 中間スピン状態であるが, 180 K以下で2サイト観測される. パラメータからみると, 中間スピンと低スピンに帰属できそうであるが, これについてはもう少し検討を要する. 以上のように非平面ポルフィリン鉄(III)錯体において, 軸配位子の配位能が弱いときには, 中間スピンを取ることがメスバウアースペクトルからも明らかになった.

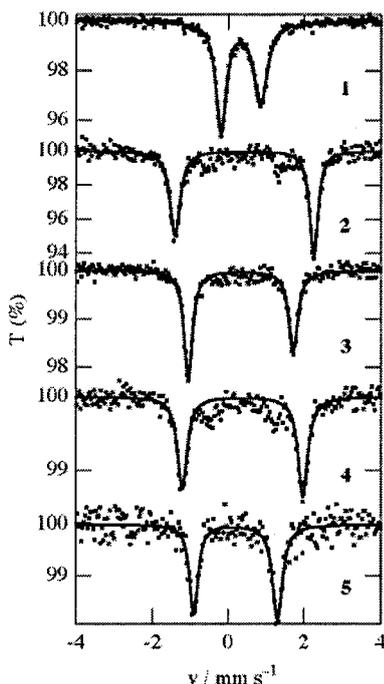


Fig. 1 ⁵⁷Fe Mössbauer spectra for Fe(III)-OETPP complexes

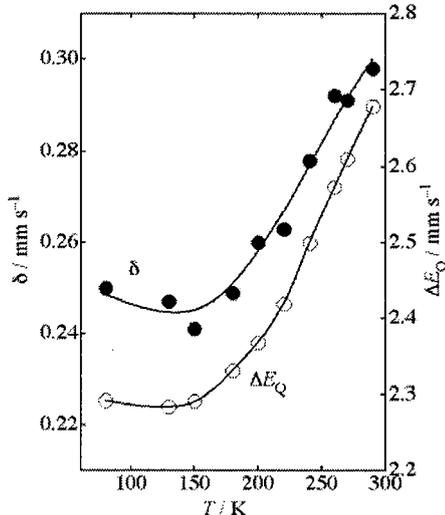


Fig. 2 Temperature dependence of Mössbauer parameters for **3**

1) M. Nakamura *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, submitted.

⁵⁷Fe Mössbauer spectra of non-planar porphyrinatoiron(III) complexes
Takahashi, M., Ikeue, T., Nakamura, M., Takeda, M.

低温マトリックス単離した鉄ハロゲン化物の
メスバウアースペクトル
(東理大理) ○山田康洋

序 レーザー蒸発法により生成した鉄原子は高いエネルギーを持つので様々なガスと反応して新奇な化学種を生じる。このような反応生成物は一般に不安定であるが、生成と同時に低温マトリックス中に単離することにより、そのメスバウアースペクトルを測定することができ、電子状態に関する情報が得られる。ここでは、六フッ化イオウ SF_6 とヨウ化メチル CH_3I を反応ガスとして用いることにより、鉄ハロゲン化物を得たので報告する。また分子軌道計算と対比させて生成物の帰属や反応過程などの考察を行った。

実験と計算 KrF エキシマレーザーのパルス光を ^{57}Fe 金属に集光・照射してレーザー蒸発させた。これに同期させて電磁パルスバルブによりガスを導入し、17K に冷却した Al 基板上に凝集させマトリックス単離試料を得た。導入するガスにはマトリックスとなるアルゴンガスに SF_6 または CH_3I を反応ガスとしてあらかじめ混合した。この試料のメスバウアースペクトルを透過法により測定した。分子軌道計算には Gaussian98 を使い、B3LYP/6-311G* により計算した。

結果と考察 鉄フッ化物を生成するために、反応ガスとして SF_6 を用いた。 SF_6 は通常安定であるが、レーザー蒸発直後の鉄原子と反応すると、分解して F 原子を供給すると考えられる。Ar を混合せずに純粋な SF_6 と共に鉄原子を凝集させると ($^{57}\text{Fe}/\text{SF}_6=1/300$) 3 価の鉄に由来するダブレット (化学種 A) が観測された。また、 SF_6 を Ar に希釈して導入した場合には ($^{57}\text{Fe}/\text{SF}_6/\text{Ar}=1/1/480$)、この化学種 A のほかに 3 価の化学種 B と 2 価の化学種 C が観測された。この試料を 30K に昇温しアニーリングした後、17K で再度メスバウアースペクトルを測定したところ、化学種 B の消滅と化学種 A の増大が見られた。これらのことから、化学種 A, B, C を、それぞれ Fe_2F_6 , FeF_3 , Fe_2F_4 と帰属した。

また、鉄ヨウ化物を生成するために CH_3I を反応ガスとして用いた。 CH_3I と Ar の混合比によって化学種の生成量に変化がみられ、 CH_3I が低濃度では ($^{57}\text{Fe}/\text{CH}_3\text{I}/\text{Ar}=1/0.2/130$) 鉄単原子 Fe・ダイマー Fe_2 と共に化学種 D・E が生成した。高濃度になると ($^{57}\text{Fe}/\text{CH}_3\text{I}/\text{Ar}=1/1.7/150$) 鉄単原子 Fe とダイマー Fe_2 は生成せず、化学種 D・E のみが見られた。さらに高濃度では ($^{57}\text{Fe}/\text{CH}_3\text{I}/\text{Ar}=1/6/170$) 化学種 E の強度が増大した。異性体シフト δ の値から化学種 D と E は共に 2 価であり、それぞれ FeI_2 と Fe_2I_4 と帰属した。

低温マトリックス中に捕らえられた鉄フッ化物と鉄ヨウ化物のメスバウアースペクトルパラメータ(17K)

これらの化学種についての分子軌道計算を行い、計算値 (電子密度と電場勾配) とメスバウアースペクトル (異性体シフトと四極分裂) の間により相関が見られた。

参考文献 (1) Yamada, Y. et al., Radiochimica Acta 1998, 80, 163. (2) Yamada, Y. et al., Applied Radiation and Isotopes, 2000, 52, 157. (3) Yamada, Y. et al., Chem. Lett., 2000, 746.

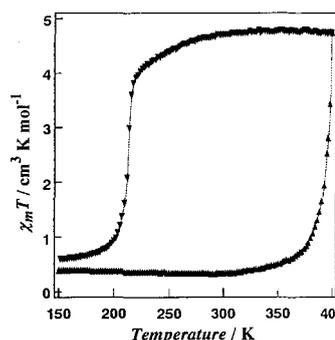
	Species	δ (mm/s)	ΔE_q (mm/s)
	Fe atom	-0.77 ± 0.03	
	Fe dimer	-0.12 ± 0.03	4.05 ± 0.10
A	Fe_2F_6	0.53 ± 0.10	1.02 ± 0.10
B	FeF_3	0.68 ± 0.10	2.86 ± 0.10
C	Fe_2F_4	1.31 ± 0.10	2.72 ± 0.10
D	FeI_2	0.48 ± 0.11	1.01 ± 0.10
E	Fe_2I_4	0.80 ± 0.04	2.28 ± 0.10

Mössbauer Study on Matrix-Isolated Iron Halides
Yamada, Y.

〈序論〉 数多くのスピントロニクスオーバー錯体が合成され、その磁気的挙動も様々である。それらの多くは温度や圧力などの外的因子に依存してスピン転移挙動を示す。そのスピン転移挙動が急激なものは協同効果が大きく、非常に大きな熱的ヒステリシスを示す可能性がある。大きなヒステリシスを示す化合物はそのヒステリシスループ内で双安定状態が存在し、スイッチング分子としての応用が考えられる。最近、我々は不可能とされてきた鉄(III)化合物での”light-induced excited spin-state trapping”(LIESST)効果¹の観測に初めて成功し、光スイッチング分子の発展が大いに期待されている。今回室温で大きな熱的ヒステリシスを示す化合物の構築に成功し、その磁気的性質および光磁気特性を詳細に検討した。

〈実験〉 得られた鉄(III)錯体 $[\text{Fe}(\text{qsal})_2]\text{X}\cdot\text{Sol}$ ($\text{X}=\text{NCS}$, $\text{Sol}=\text{CH}_2\text{Cl}_2$) (1)について X 線構造解析、磁化率、メスバウアースペクトルの測定を行った。

〈結果と考察〉 合成した鉄(III)錯体 1 は温度に依存したスピントロニクスオーバー挙動を示した。この錯体に対する有効磁気モーメントの値は低温で約 1.87 B.M. であり、温度の上昇に伴い $T_{1/2}\uparrow=395$ K で急激に低スピン状態から高スピン状態へと転移した。400 K で有効磁気モーメントの値は 6.16 B.M. であり、高スピン種の割合である。この温度では完全に高スピン状態が得られていない。温度の下降に伴い $T_{1/2}\downarrow=213$ K で急激に高スピン状態から低スピン状態へと転移し、元の低スピン状態へと戻った。図に示すように



錯体 1 は非常に大きな熱的ヒステリシスループを示しその値は $\Delta T=182$ K であった。ポリマー錯体において約 270 K のヒステリシスループを示すものも報告はなされているが、もはや分子とは呼べずまた構造も明らかにされていない。したがって現段階では分子性スイッチングと呼べるものは今回ここに報告する化合物が初めての例である。また 10 K で低スピン状態のサンプルに 830 nm の光を照射し磁化率測定を行った結果、磁化の増加が観測された。またこの光励起された高スピン状態のサンプルに 550 nm の光を照射すると元の低スピン状態に戻る可逆 LIESST 効果の観測に成功した。またこの LIESST 挙動が鉄(III)錯体において観測された要因はその構造にあり、この構造は三座配位子が二つ配位した六配位八面体構造をとっている。この三座配位子が分子間で π - π スタッキングを形成しており、この分子間相互作用により分子同士が強く影響を受け協同効果を生じているものと考えられる。このように分子のデザインをある程度コントロールすることができれば鉄化合物だけでなく、その他の金属錯体でも LIESST 挙動を観測することが可能である。今後ヒステリシスループ内での光スイッチング現象の観測などを行い詳細に検討し、光スイッチング分子素子あるいはスイッチング分子素子としての評価を行っていく。

1. S. Hayami, Z-z. Gu, M. Shiro, Y. Einaga, A. Fujishima, O. Sato, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.

Development of Novel Optically Switchable Molecular Compounds

Hayami, S.; Gu, Z-z.; Fujishima, A.; Sato, O.

(生命工研) ○飯島誠一郎、水谷文雄

1. はじめに

$A[M(II)M'(III)(ox)_3]$ で表される Molecule-based magnets は、 $M(II)$ と $M'(III)$ がオキサラト配位子で交互に架橋されて形成される蜂の巣状平面を共通の構造単位としている (A^+ は有機カチオン)。これまでに、磁気異方性のある金属イオン (Fe^{2+} , Co^{2+}) を含む錯体では、内部磁場 H_n はこの Basal plane にほぼ平行になり (V_{zz} の最大主軸と H_n のなす角 $\theta \sim 90^\circ$)、磁氣的に等方性のイオンのみを含む場合には垂直に近くなる ($\theta \sim 0^\circ$) という結論を得ていたが¹⁾、今回、 $A[Mn(II)Fe(III)(ox)_3]$ について詳しく検討したところ、 θ が A^+ の種類によって変化することを見出したので報告する。

2. 結果と考察

$A^+ = P(C_6H_5)_4^+$, $As(C_6H_5)_4^+$, NBu_4^+ および PBu_4^+ について、4.2 ~ 298 K の温度範囲で ^{57}Fe メスバウアースペクトルを測定した。いずれの錯体も 25 K 近傍で常磁性体からバルク磁性体 (反強磁性体) へ転移した。4.2 K ではそれぞれが、軸対称を反映した明確な Sextet を与えたが (図 1)、化合物によって S_1 と S_2 の大小関係に違いが認められた。式 $S_1 - S_2 = -\Delta E_Q(3\cos^2\theta - 1)$ より θ を求めると ($V_{zz} > 0$)、 $A^+ = P(C_6H_5)_4^+$ では、 H_n は Basal plane に垂直方向に近いことが分かり ($\theta = 21^\circ$, 図 1a)、 $A^+ = As(C_6H_5)_4^+$ でも同様であった。一方、 $A^+ = NBu_4^+$ の場合には $\theta = 52^\circ$ と中間的な角度となった (図 1b)。さらに、 PBu_4^+ 錯体では、 θ が垂直方向に近い値 (19°) および中間的な値 (60°) となる 2 成分の存在が認められた (図 1c)。 $A^+ = P(C_6H_5)_4^+$ および NBu_4^+ 錯体はそれぞれ空間群 $R3c$, $P6(3)$ に属することが知られており²⁾、結晶系の違いが θ の値に反映しているものと考えられる。 PBu_4^+ 錯体ではこの両結晶系が混在していることを示唆する粉末 X 線回折像が得られた。

$A[Ni(II)Fe(III)(ox)_3]$ でも θ の A^+ 依存性が確認された。磁氣的に等方的な金属イオン同士の組み合わせでは、結晶系等の違いにより、 θ が敏感に変化するものと推測される。

(1) S. Iijima, F. Mizutani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **335**, 143-152 (1999).

(2) C. J. Nutall, et al., *ibid.*, **334**, 615 (1999).

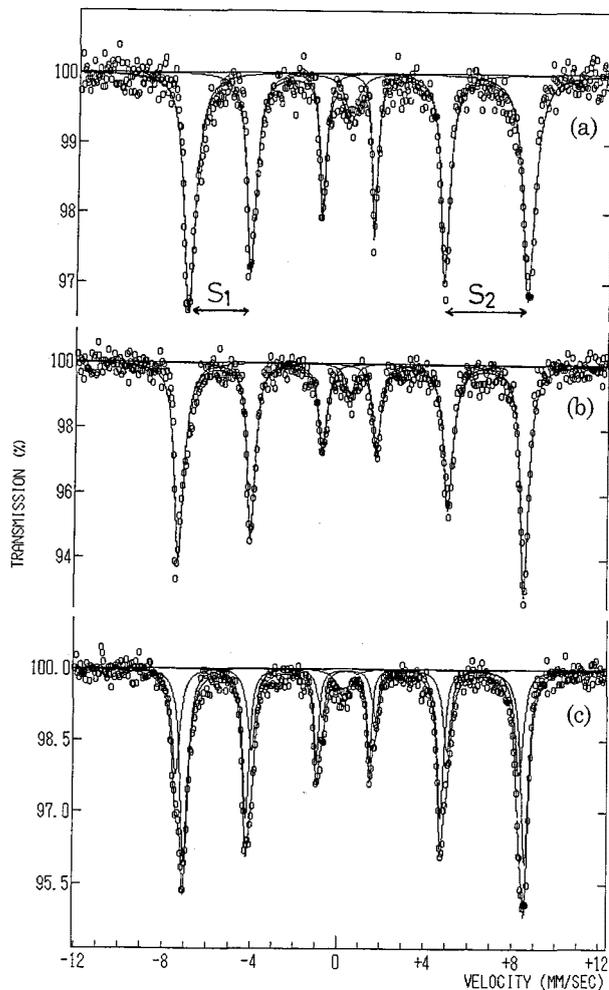


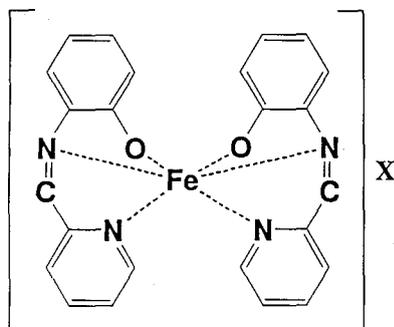
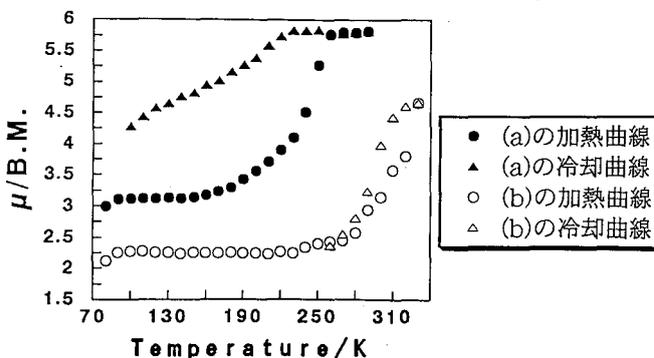
図 1 $A[Mn(II)Fe(III)(ox)_3]$ の 4.2 K における ^{57}Fe メスバウアースペクトル $A^+ =$ (a) $P(C_6H_5)_4^+$, (b) NBu_4^+ , (c) PBu_4^+

Direction of spin alignment in oxalate-based magnetic materials
Iijima, S., Mizutani, F.

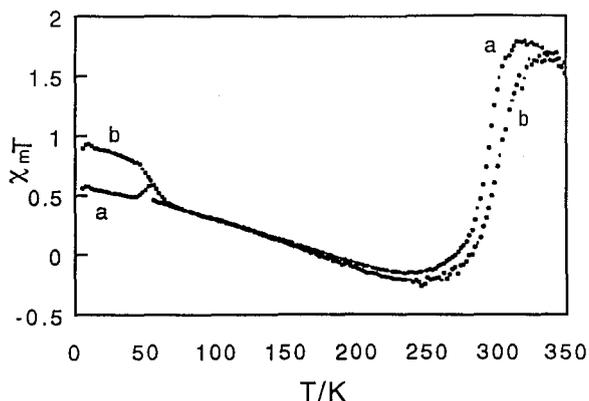
〈序論〉

[Fe(pap)₂]ClO₄ · H₂O は 100K 以下で LIESST を起こすことが昨年報告された。そこで、本研究では室温付近で LIESST を起こす Fe(III)錯体の探索として、[Fe(pap)₂]X · S (X: PF₆, BF₄, Bph₄ S: H₂O, D₂O, DMSO, DPSO など) を合成して、磁気的挙動および光誘起スピン転移の性質を調べた。

〈結果と考察〉

図1 [Fe(pap)₂]Xの化学構造図2 [Fe(pap)₂]BF₄ · H₂O (a) および[Fe(pap)₂]PF₆ · H₂O (b) の有効磁気モーメントの温度変化

[Fe(pap)₂] BF₄ · H₂O および [Fe(pap)₂] PF₆ · H₂O の 80K から 330K までの磁化率の温度変化を図 2 に示す。[Fe(pap)₂] Bph₄ · H₂O は低スピン状態を示した。また [Fe(pap)₂] PF₆ · DMSO もスピン転移を示し、かつヒステリシスを示した。[Fe(pap)₂] PF₆ · DMSO を光照射すると図 3 に示すように 5K から 50K 付近まで、低スピン状態が高スピン状態に励起され、LIESST が観測された。温度が 50K より高くなると高スピン励起状態が熱により低スピン状態に戻っている。その後温度上昇を続けると通常のスピン転移挙動を示した。

図3 [Fe(pap)₂]PF₆ · DMSOの磁化率の温度変化 (a) 加熱曲線、(b) 光照射後の加熱曲線Magnetic and photochemical studies of [Fe(pap)₂]X · S

Maruta T., Maeda Y., Hayami S., Sato O.

(静岡大・理・放射研、¹高エネ研) ○赤堀誠至、手鹿恵理子、島田亜佐子、奥野健二
佐々木慎一¹、鈴木健訓¹、近藤健次郎¹

1. 緒言

高エネルギー加速器ビームライントンネル施設内には、空気中の窒素及び酸素の核破砕反応により様々な放射性核種とともにトリチウムが生成する。このトリチウムは約98%がHTO、2%がHTの化学状態で存在し、人体に取り込まれて内部被ばくを引き起こす可能性がある。また、生成する他の核種に比べ12.3年と比較的長い半減期を持つことから、排気排水を通して環境中へ蓄積される可能性が高く、大規模加速器施設においてトリチウムの連続測定は常に重要な課題となる。しかしながら、トリチウムとともに生成する他の核種が測定を妨害するため、トリチウムを連続してリアルタイムに測定することは容易ではない。従って、トリチウムを選択的に他の核種から分離することが重要な要素となる。我々は脱湿材として知られるポリイミド中空糸分離膜モジュールに着目し、トリチウムモニタへの応用を図るために分離膜の分離特性に関する基礎実験をおこなっている。これまでに空気成分からの水素同位体の分離特性について詳細に調べたのでこれを今回報告する。また、現在水の分離特性測定をおこなうため装置を開発改良中であるので、この詳細並びに結果についても述べる予定である。

2. 実験

実験装置はポリイミド中空糸分離膜モジュール(宇部興産製)、ステンレス製試料調製タンク(250L)、気体循環用ポンプ、マスフローコントローラ(MKS MF-100)、圧力計(MKS Baratron127)、及び差圧計(MKS 223B)から構成される。モジュールの供給側、透過側及び出口(未透過)側ではそれぞれ圧力及び流量を測定し、供給側と透過側の圧力差を差圧計によって測定した。差圧を流量制御バルブで一定に制御しながら供給及び透過側で気体を採取し、四重極質量分析計及びガスクロマトグラフで気体組成を分析測定した。濃縮度 E_f は(1)式より求めた。ここで F_p は透過側の目的成分のモル分率を、 F_f は供給側の目的成分のモル分率を表わしている。

$$E_f = F_p / F_f \quad (1)$$

3. 結果および考察

水素に対して得られた濃縮度の結果を図に示す。 γ (Gamma) (=透過側圧力/供給側圧力) に対してプロットした濃縮度は γ の値が減少するにつれて上昇した。特に、 γ が0.20以下の領域では急激な濃縮度の変化があり、約0.04の γ においては26以上の濃縮度が得られた。また、水素と窒素との混合比を0.05%から0.5%の間で変化させて得た濃縮度には有意な差は見られなかった。従って、窒素とのこの範囲での混合比では、水素分子が膜に飽和し、これにより分離特性が向上しないという現象は見られず、水素を選択的に分離していると考えられる。

4. 今後の展望

加速器室内ではトリチウムの多くが水の形で存在するので、直接分離をおこなう場合には、水の分離特性を十分に知る必要がある。現在水の分離に関する実験手法を検討中で、モジュールの供給側から飽和空気をモジュールに導入し、モジュールの供給側と透過側の圧力差を圧力計で測定しながら一定に制御し、露点計により供給側及び出口(未透過)側における相対湿度を測定する方法を試している。

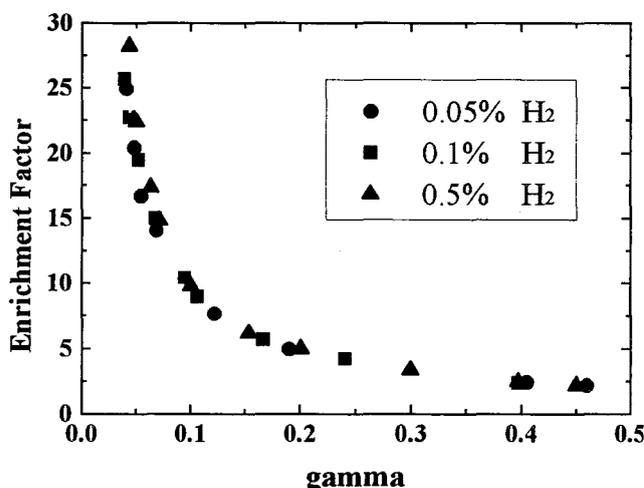


Fig. Enrichment Factor of Hydrogen in N₂

(核融合研¹,名大医²,日本空調サービス(株)³) ○佐久間洋一¹, 緒方良至², 辻成人³

1. はじめに

我々は従来から液体シンチレーション測定器による環境水中トリチウム濃度測定のための試料水調製簡素化の研究を行って来た。その結果、化学物質などによる汚染がなければ蒸留操作を濾過で置き替えることができることを実験的に確かめて報告した[1][2][3][4]。近年の環境水中トリチウム濃度は電解濃縮を行ったほうが有利になるほど低くなってきている。電解濃縮の際には前後に蒸留操作が必要であり、時間と労力がかかる上に誤差の入り込む要因ともなっている。高分子電解質膜を用いる電解濃縮法では試料水に電解質を加えずに電解できる[5]。この電解法で試料水を蒸留せずに濃縮し、濃縮後も濾過のみで液シンによってトリチウム濃度を測定したところ蒸留法との間に有意な差は見られなかった。

2. 実験方法

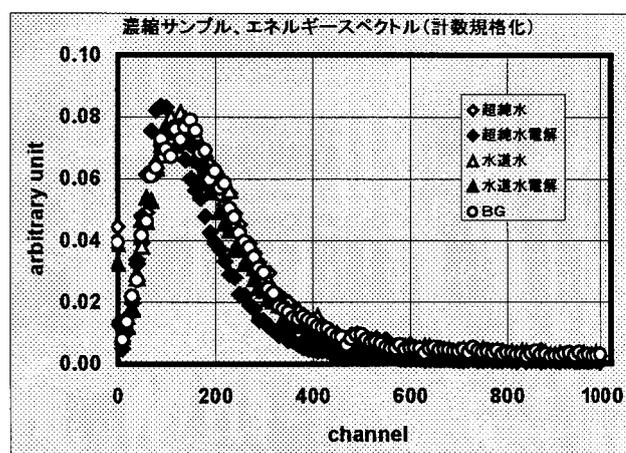
同一試料を従来法と、濾過法の二法で測定して比較した。従来法では、試料採取→濾過→蒸留→濾過→電解濃縮→蒸留→測定、濾過法では、試料採取→濾過→電解蒸留→濾過→測定を行った。両法とも、固体電解質膜による電解装置を用いており、電解質の添加と中和の必要はなかった。試料として超純水と水道水を用いた。バックグラウンドとして東濃鉱山の地下水を用いた。

3. 結果および考察

測定結果の内エネルギースペクトルを図に示す。エネルギースペクトルの観察から両法のクエンチングに差はない。これは以前の研究で明らかにされている不純物とクエンチングの関係からも推測される。ただし、測定に用いたバイアルにトリチウムの汚染があり、グラフの超純水のスペクトルが低エネルギー側にシフトしたのはそのためである。

4. 結論

電解操作に際して蒸留を濾過で代替してもトリチウム濃度測定に影響を与えない。



参考文献

- [1] 辻成人他、環境水中トリチウム濃度測定における不純物除去法の検討、第35回理工学における同位元素利用研究発表会予稿集
- [2] 佐久間洋一他、環境水中トリチウム濃度測定における不純物除去法の検討(2)、第36回理工学における同位元素利用研究発表会予稿集
- [3] 佐久間洋一他、液シンによるトリチウム測定のための電解操作の簡素化、第37回理工学における同位元素利用研究発表会予稿集
- [4] Yoichi SAKUMA et al., Proc. 10th IRPER-10 (2000).
- [5] 齋藤正明他、固体高分子電解質を用いたトリチウム電解濃縮、Radioisotopes, 45,285-292(1996)
- Removal of Impurities from Environmental Water Samples for Tritium Measurement by means of Liquid Scintillation Counter.

SAKUMA, Y., OGATA, Y., TUJI, N.

【はじめに】

核種の陸域環境における移行を考えると、存在形態で挙動に差が生じるためその存在形態を考慮することが重要である。土壌中には数多くの微生物が多様な生態系を形成しており、現在これらの微生物が核種の存在形態にどのように影響を及ぼしているか不明なところが多い。微生物が核種の存在形態に影響を及ぼすとすると、核種と微生物自身との相互作用、例えば、どの化学形で核種を濃集するのか、また微生物の生命活動に伴う代謝産物が核種の存在形態に影響を及ぼすか等を検討することが重要になる。そこで微生物がいかに核種の存在形態に影響を与え、核種移行に作用するかを考えることで土壌におけるその役割を明らかにする。

【試料】

土壌試料として茨城県東海村杉林の未攪乱表面土壌 {黒ボク土壌 pH 4.29 (CaCl₂), 4.94 (H₂O)} を採取し、その土壌を生理食塩水に懸濁させて微生物を接種した。この懸濁液を 1%PTYG Broth で培養を行い、以下の実験に用いた。

【実験】

(微生物による取込) 1%PTYG Broth (pH 4) を用いて Sr, Cs, Ba イオン 10ppm 共存下 30℃、5 日間培養を行い、培養終了後 0.2μm 孔径のポリプロピレン製フィルターでろ過、微生物菌体成分を含む残さ成分について選択的抽出法を適用し、各イオンの存在形態を Table 1 のように分類し評価を行った。

Table 1 選択的抽出法による分類
抽出試薬

成分-A	～	水	
成分-B	～	1M 酢酸アンモニウム	(pH6)
成分-C	～	1M 酢酸	(pH3)
成分-D	～	濃硝酸	

(微生物による難溶性塩の可溶化) 難溶性塩として SrCO₃ を使い、この SrCO₃ を 1%PTYG 寒天培地に過飽和になるよう添加、微生物菌体を寒天培地上に塗布した。また微生物菌体を SrCO₃ を過飽和になるように加えた 1%PTYG Broth に添加、30℃、7 日間静置培養を行った。

【結果と考察】

(微生物による取込) この培養の結果 Sr は約 75%、Cs は約 50%、Ba は約 40%が微生物上へ濃集されていた。この濃集成分について選択的抽出法により存在形態を評価したところ、Sr、Ba は成分 B、C、D にほぼ一様に分布し、Cs は成分 B としてほとんど存在した。このことから微生物活動に伴い、それぞれの核種の存在形態が変化しており、土壌中においても微生物活動が核種の存在形態に影響を与えていると類推できた。

(微生物による難溶性塩の可溶化) 初め寒天培地中で SrCO₃ が白色沈殿を形成するが、乳黄色の微生物が増殖、コロニーを形成するに連れ、そのコロニー周辺の寒天培地が透明になり SrCO₃ の溶解が確認された。また 7 日間の静置培養の結果、培養液中に 40ppm 存在していた Sr が微生物菌体を加えないものは濃度に推移がみられなかったのに対して、菌体を加えたものは 70ppm ほどに濃度が増加していることが確認され、微生物活動による難溶性 SrCO₃ の可溶化が確認できた。

以上のことから、微生物による核種の存在形態が変化が引き起こされ、それに伴う固定化、および固定化している核種の再溶解が起こることが確認され、核種移行に微生物活動が寄与していることが示唆された。

Behavior of Sr, Cs, and Ba in the culture solutions

Kakiuchi H., Amano H., Ichimasa M.

海水中の有機物のスペシエーションについて放射性核種の利用

(気象研) 廣瀬勝己

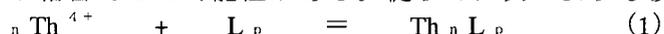
大気圏核実験等のファールアウトにより海洋へ導入された放射性核種の挙動を明らかにするためには、海水中でのこれらの放射性核種の化学形に関する知見が必要である。一方、海水中の微量金属元素（鉄、銅など）は海水中の生物にとって必須元素ではあるが、濃度が高い場合、生物毒性を示す場合があり、その作用の程度は化学形に密接に関連している。このように、海水中の放射性核種（微量金属元素）のスペシエーションは今日の問題となっている。海水中の有機物とこれらの金属元素の相互作用、すなわち、錯形成反応の解明が主要なスペシエーションの題目となる。しかし、海水中では、これらの元素濃度は極めて低く、一部の金属元素を除き、直接スペシエーションをすることは困難とされている。従って、スペシエーションをするためには、海水中で放射性核種（微量金属元素）と反応する有機配位子の存在量や性質を調べるのが重要である。この目的として、いくつかの半減期の異なる同位体をもつトリウムを指標物質として海水中の有機物中に存在する有機配位子の性質や存在量を調べた。また、トリウムは酸性溶液中で4価のイオンとして存在しており、酸素をドナー原子とする配位子と強い相互作用をすることが知られており、有機配位子の性質を知るためにも有用である。

実験

海水中の有機物は通常濾過をすることにより溶存態と懸濁態に分類されている。この内、懸濁物についてトリウムとの吸着実験を行った。実験はトリウムを含む0.1M HCl溶液中に懸濁物を加えることで行った。反応は約1日で平衡に達することを確認した。懸濁物中の配位子とトリウムの反応を調べるため、トリウム濃度を変えたり、酸濃度を変えて実験を行った。

結果

粒子状物質は有機高分子から構成されていると考えられるので、配位部位に複数のトリウムが結合できる可能性がある。従って、次のような吸着平衡が成立すると考えられる。



ここで、 L_p は POM 中の結合部位を示す。この平衡に対応する条件安定度定数は次の式で定義される。

$$K_{\text{Th}_n \text{L}_p} = [\text{Th}_n \text{L}_p] [\text{Th}^{4+}]^{-n} [\text{L}_p]^{-1} \quad (2)$$

ここで、POM 中の配位子総濃度を C_L とすると次のように書き表すことが出来る。

$$C_L = [\text{L}_p] + [\text{Th}_n \text{L}_p] \quad (3)$$

式2と3から、次の式が得られる。

$$[\text{Th}_n \text{L}_p] = -K_{\text{Th}_n \text{L}_p}^{-1} [\text{Th}_n \text{L}_p] [\text{Th}^{4+}]^{-n} + C_L \quad (4)$$

組成が1種類の錯体しか存在しない場合、4式よりトリウム吸着量と $[\text{Th}_n \text{L}_p] [\text{Th}^{4+}]^{-n}$ の値の間で直線関係が成立する。

実験結果についてトリウム吸着量と $[\text{Th}_n \text{L}_p] [\text{Th}^{4+}]^{-n}$ の値の間の関係を調べた所、 n が1の時良い直線関係が得られることが分かった。この直線関係の傾きと切片から条件安定度定数と配位子濃度を求めることができる。粒子状物質中のトリウム錯体の条件安定度定数は平均として $10^{6.6}$ の値が得られた。

海水中の粒子状物質の錯形成能は現在までほとんど理解されていなかった。この実験から、トリウムを用いることによって海水の懸濁物中の配位子濃度を一義的に決めることが可能であることが分かった。有機配位子濃度は、平衡論に基づくと次の式で定義される。

$$C_L = [\text{ThL}_p] \{1 + (K_{\text{Th}_n \text{L}_p} [\text{Th}^{4+}])^{-1}\} \quad (5)$$

この方法によると、0.1 nM 程度の海水の懸濁物中の配位子濃度を測定することが可能である。海洋の懸濁物質中の配位子濃度は、表層で高く1-20 nM、深層では低くなり1 nM 以下の配位子濃度を示すことが分かった。

Application of radionuclides for speciation of organic matter in seawater

Hirose, K.

マルチトレーサー・スクリーニング：必須微量元素の欠乏および過剰下での脳内における元素間相互作用について

(金沢大医, 金沢大院自然¹⁾, 理研²⁾)

○ 藪下裕子, 金山洋介, 木村知樹, 太郎田融¹⁾, 鷲山幸信, 天野良平, 榎本秀一²⁾

【はじめに】必須微量元素の適した摂取は生体のホメオスタシスの維持に重要である。その欠乏状態や過剰状態は多くの病的症状を引き起こす。このことは増減した元素のみの影響というよりは、体内の他の元素および多くの生体分子の複合的影響といえる。ここではマルチトレーサー法を適用し、Mn, Zn, Se の必須微量元素の欠乏および過剰状態における脳中の微量元素の相互作用を検討した。

【材料および方法】**マルチトレーサー注射溶液**：理研リングサイクロトロンで加速した重イオンを銀ターゲットに照射し、マルチトレーサーを無担体分離した。生理食塩水に溶解し、マルチトレーサー注射用溶液を調製した。この注射用溶液には ^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{83}Rb , ^{85}Sr , ^{88}Zr の放射性核種が含まれている。**欠乏および過剰食**：3種の必須微量元素 (Mn, Zn, Se) の欠乏および過剰食を、市販の各欠乏食餌に目的元素を添加することによって準備した。**動物実験**：ICR 妊娠 16 日目マウスを3種の濃度の Mn 食 (16ppm, 46ppm, 317ppm) で飼育した。仔マウスが3週齢になった時点で各5匹、計15匹にマルチトレーサー溶液を腹腔内投与した。48時間後に解剖し、血液、胸腺、肺、心筋、脾臓、膵臓、腎臓、肝臓、精巣、骨、脳を摘出し、脳は大脳皮質、線条体、海馬、視床・視床下部、中脳、小脳、橋・延髄、嗅球に区分した。これらの試料は凍結乾燥して測定試料とし、Ge 半導体検出器を用いて γ 線スペクトロメトリーを行った。各脳局所における単位重量あたりの注射量に対する取り込み率 (% dose/g) を算出し検討を行った。また、Zn, Se についても同様の実験を行った。

【結果および考察】脳局所試料で定量可能であった核種は ^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{58}Co , ^{65}Zn , ^{75}Se , ^{83}Rb の6核種であった。Mn 食で飼育したマウスの脳局所におけるトレーサー取り込み率を図1に示す。低濃度 Mn 食で育てられたマウスにおいては、 ^{54}Mn の取り込みが高く、Mn 濃度が高くなるにつれて取り込みが低くなった。 ^{75}Se の取り込みにおいては有意な差はないが、Mn 濃度が高くなるにつれて取り込みが高くなっているようだ。脳局所に注目すると、 ^{46}Sc では脳内での不均一性が見られ、特に中脳での取り込みが高かった。講演ではこの他の核種、また、Zn 食で飼育したマウスについても言及する。

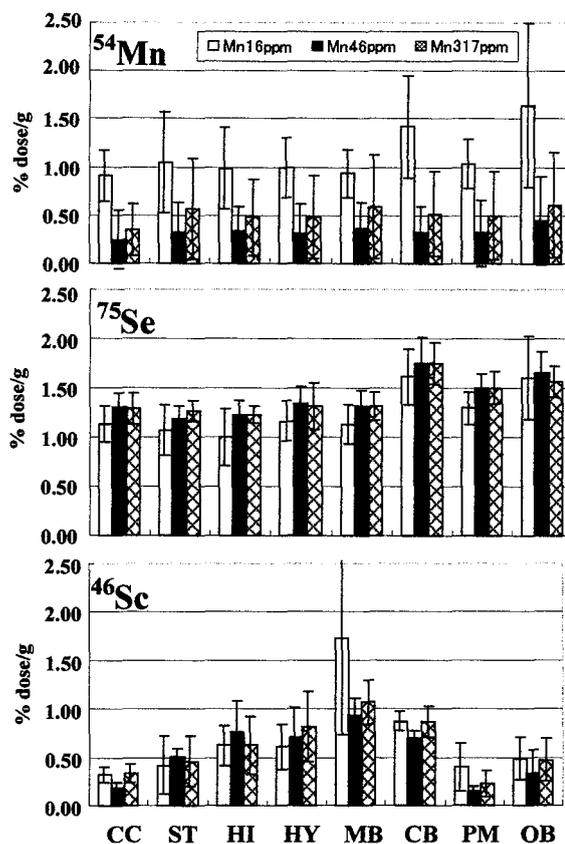


図1. 3種の Mn 食で飼育されたマウスへの ^{54}Mn , ^{75}Se , ^{46}Sc の脳局所取り込み率。CC:大脳皮質, ST:線条体, HI:海馬, HY:視床・視床下部, MB:中脳, CB:小脳, PM:橋・延髄, OB:嗅球

Multitracer screening: Element-element interaction in mouse brain under deficient and over-loaded state of an essential trace element.

Yabushita, Y., Kanayama, Y., Kimura, T., Tarohda, T., Washiyama, K., Amano, R., Enomoto, S.

成長期マウスの脳における微量元素の濃度と取込み挙動
—マルチトレーサー法と中性子放射化分析法の利用—

(金沢大院自然・金沢大院医¹⁾・医²⁾・理³⁾・理研⁴⁾)

○太郎田 融、藪下 裕子¹⁾、天野 良平²⁾、中西 孝³⁾、榎本 秀一⁴⁾

【はじめに】 Mnは過剰あるいは欠乏でも神経症候を引き起こすことが知られ、臨床神経学の立場からも重要な元素である。Mn過剰(中毒)による精神症状や錐体外路症状(Parkinson症候群)、欠乏による中枢神経障害や失調症などである^①。これらMnによる神経症候のメカニズムを探究するためにも、Mnの適切な濃度や取込み挙動を知ることは重要である。我々は未明な点が多い幼若期に注目し、成長過程のMn濃度とその生体内挙動についてSeやZnと比較することにより検討している^②。今回、生後直後のマウス脳におけるマルチトレーサー分布及び各日齢における微量元素濃度を中性子放射化分析法にて検討した。

【実験】—マルチトレーサー法—マルチトレーサー溶液^③を1日齢、4日齢、8日齢のICRマウスに腹腔内投与後、6時間、12時間、24時間、48時間後に灌流し脳を摘出した。凍結乾燥したのち放射能測定試料とした。—中性子放射化分析法—1日齢、4日齢、8日齢、21日齢、56日齢のICRマウスを灌流し脳を摘出した。凍結乾燥したのち照射試料とした。⁵⁴Mn測定用には2分間、⁷⁵Se、⁶⁵Zn測定用には40分間京都大学原子炉実験所にて中性子照射し放射能測定試料とした。

【結果及び考察】 ⁷⁵Se、⁶⁵Zn、⁵⁴Mnの取込み率の経時的変化を図1に示した。1日齢で最も取込み率が高く、成長と共に減少している。また、1日齢から8日齢までは⁵⁴Mnの取込み率が最も高いが、21日齢以降は⁶⁵Znの取込み率が高くなった。1日齢での高い取込み率は幼児期特有の高新陳代謝とBBBの形成の不完全が影響しているものと考えられる。次にSe、Zn、Mnの濃度を図2に示した。Se、Znの濃度は成長過程において大きな変化がないのに対して、Mnの濃度は21日齢までは成長と共に増加し、それ以降僅かに減少傾向にある。Mnが幼児期の脳において取込み率が高いのに濃度は低値であることに注目し現在検討を行っている。

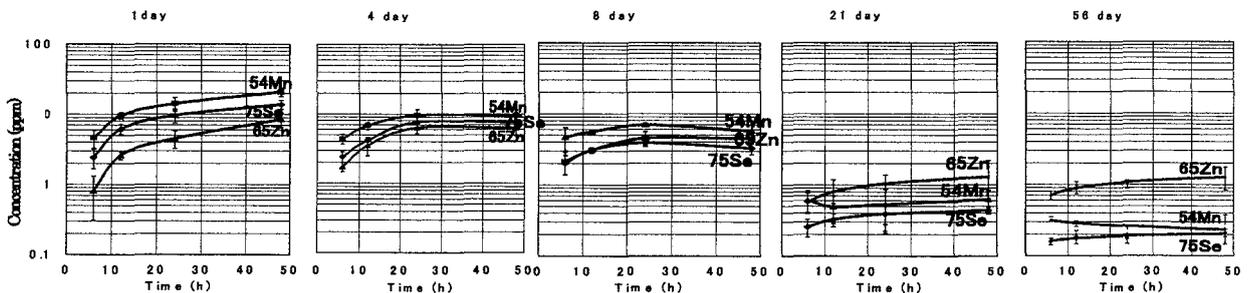


図1 1, 4, 8, 21, 56日齢マウス脳内における⁷⁵Se、⁶⁵Zn、⁵⁴Mnの取込み率の経時的変化

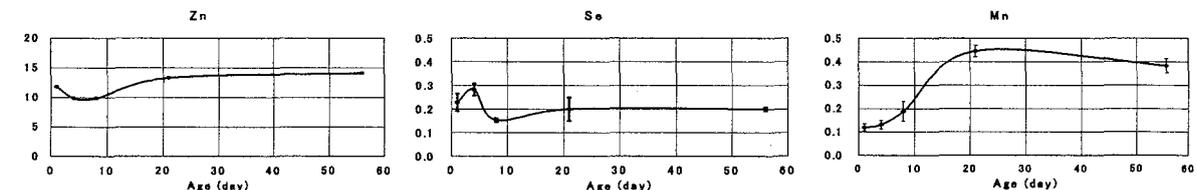


図2 1, 4, 8, 21, 56日齢マウス脳内におけるSe、Zn、Mnの濃度変化

参考文献 (1) F. Morikawa et al.: Clin. Neurosci. 12, 51 (1994). (2) 太郎田他, 第43回放射化学討論会.
(3) T. Tarouda et al.: RIKEN Accel. Prog. Rep. 33, 118 (1999).

Biobehavior and concentration of trace elements in brain of normal mice during development.

-An application of multitracer and neutron activation analysis-

Tarohda, T., Yabushita, Y., Amano, R., Nakanishi, T., Enomoto, S.

(静岡大理¹、理研²)○大山拓也¹・矢永誠人¹・吉田 努¹・前津仁美¹・野口基子¹・菅沼英夫¹・
大森 巍¹・蛭沼利江子²・榎本秀一²

【緒言】

我々は、亜鉛を中心とした微量元素の生体内挙動や微量元素間の相互作用を調べるために、亜鉛欠乏マウスの各臓器・組織中の種々の金属元素濃度および取り込み率を、それぞれ、機器中性子放射化分析法およびマルチトレーサー法により求め、それらを比較・検討してきた。

昨年の放射化学討論会において、亜鉛欠乏マウスの各臓器および組織中のコバルト濃度の上昇が顕著であるにもかかわらず、マルチトレーサー溶液をマウス腹腔内に投与してもコバルト取り込み率の上昇は見られなかったことを報告した¹⁾。そこで本研究では、亜鉛を欠乏させた期間およびトレーサー溶液の投与方法に着目し、さらに検討をおこなった。

【実験】

8週令のICR系マウスを二群に分け、一群には亜鉛欠乏餌とミリポア水、他の一群には対照餌とミリポア水を与えた。1週間後、Agターゲットより調製したマルチトレーサー溶液あるいは⁶⁰Co シングルトレーサー溶液を、各マウスに経口投与あるいは腹腔内投与した。6, 24, 72時間後、主な臓器および組織(肝臓、腎臓、脾臓、精巣、腸、骨)を摘出し、γ線スペクトロメトリーをおこなった。

【結果と考察】

放射化分析で定量したコバルト濃度とトレーサー実験による取り込み率の傾向の相違は、これまでの実験結果より亜鉛欠乏マウス中のコバルト濃度が上昇するのは亜鉛欠乏期間が3週間までであり、それ以降は濃度が変化しないことに起因するものと考え、亜鉛欠乏期間を1週間として⁶⁰Co トレーサー溶液をマウスに腹腔内投与したが、両群の取り込み率の間に有意な差は認められなかった(Fig. 1)。次に、同条件においてマルチトレーサー溶液あるいは⁶⁰Co トレーサー溶液を経口投与したところ、すべての臓器および組織で欠乏群のコバルトの取り込み率が対照群のそれより上昇し、放射化分析によるコバルト濃度の結果と同様の傾向を示した(Fig. 2)。

一方、亜鉛を経口投与した結果から、分析したすべての臓器および組織において亜鉛欠乏時には積極的に亜鉛を取り込むことが分かった。現時点では、コバルトの吸収もその亜鉛取り込みの影響を受けることや、亜鉛欠乏期間ではなく、この2つの投与方法における代謝経路の相違といったことが実験結果に関与するものと考えている。

放射化分析の結果では、亜鉛欠乏マウスのいくつかの臓器および組織において、鉄、マンガン濃度の上昇が見られたが、今回のトレーサー実験ではそのような傾向は認められなかった。

1) 大山 他, 第43回放射化学討論会, つくば, 2A03 (1999).

Specific behavior of trace elements in Zn-deficient mice

Ohyama, T., Yanaga, M., Yoshida, T., Maetsu H., Noguchi, M., Suganuma H., Omori, T., Hirunuma, R., Enomoto, S.

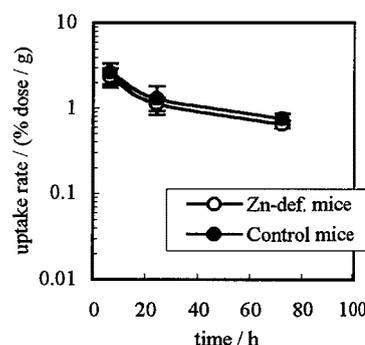


Fig. 1 Uptake rate of Co in liver (intraperitoneal injection)

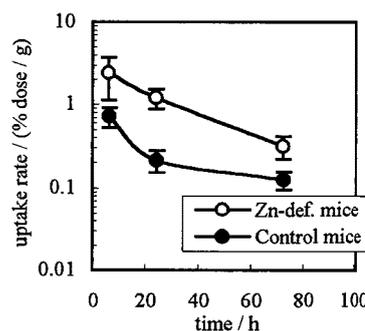


Fig. 2 Uptake rate of Co in liver (oral administration)

(静岡大理)○吉田 努・釜谷恵実・犬飼桂子・前津仁美・大山拓也・
矢永誠人・野口基子・菅沼英夫・大森 巍

〔緒言〕

出産後の授乳期は、母親にとって自分自身の健康維持と子供の成長のために、より多くの栄養が必要とされる時期である。従って、授乳期における栄養分の欠乏の評価は、子供だけでなく母親自身についても把握することが重要であると考えられる。本研究では、無機元素の中でも特に必須性の高い亜鉛に注目し、供試動物としてマウスを用い、授乳期間(3週間)を亜鉛欠乏にしたときの母親の各臓器・組織中の微量元素の濃度変化を機器中性子放射化分析法を用いて調べた。さらに仔への影響や妊娠・出産経験のないマウス(非妊娠マウス)についての結果と比較することで、授乳期における食餌中の亜鉛欠乏が母親から仔への栄養供給に与える影響について検討した。

〔実験〕

ICR系の妊娠マウスを出産させ、出産後3日目から亜鉛欠乏群と対照群の2群に分けて3週間の飼育をおこなった。亜鉛欠乏群には亜鉛欠乏餌およびミリポア水、対照群には対照餌およびミリポア水を与えた。この期間、仔マウスは亜鉛欠乏餌または対照餌を摂取した母マウスの母乳によって育てている。飼育期間終了後、母マウスおよび仔マウスの主な臓器・組織を摘出、凍結乾燥した。放射化分析における熱中性子の照射は立教大学 TRIGA-II型原子炉または日本原子力研究所 JRR-3でおこない、HP Ge半導体検出器を用いてγ線スペクトロメトリーをおこない、亜鉛をはじめとする12の元素を定量した。また、非妊娠マウスは母マウスと同じ週齢、すなわち15週齢から3週間、同様の飼育をおこなった。

〔結果および考察〕

表1および2に、飼育期間終了時の母マウス(lactating)、非妊娠マウス(non-pregnancy)、仔マウス(new born)の肝臓および骨における亜鉛の濃度結果をまとめた。肝臓においては、いずれの亜鉛欠乏マウスでも大きな濃度の減少は見られなかった。しかし骨においては、亜鉛欠乏群の母マウスでの濃度が、非妊娠マウスでの濃度に比べ有意に減少していた。また仔マウスでは、亜鉛欠乏群での濃度が対照群の約4分の1程度しか存在しなかった。このことから、亜鉛欠乏のために母親から仔への供給が減少しているが、それでも亜鉛が特に必要とされる肝臓などではほぼ維持されることが考えられる。また、亜鉛の欠乏によってコバルトやマンガンなどでも濃度の変化が見られたが、その結果については討論会で報告する。

Table 1 Concentrations (wet weight basis) of Zn in liver of Zn-def. mice and control mice.

mice	Concentration of Zn / $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Zn-def. mice	Control mice
lactating	27.7 ± 5.1	30.2 ± 4.2
non-pregnancy	27.1 ± 1.8	26.9 ± 2.1
new born	26.4 ± 8.1	32.2 ± 4.9

Table 2 Concentrations (wet weight basis) of Zn in bone of Zn-def. mice and control mice.

mice	Concentration of Zn / $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Zn-def. mice	Control mice
lactating	73.6 ± 10.3	99.2 ± 11.9
non-pregnancy	95.9 ± 18.2	112 ± 10
new born	22.5 ± 4.4	79.2 ± 4.7

Influence of maternal zinc deficiency on trace elements in lactating female mice.

Yoshida, T., Kamaya, M., Inukai, K., Maetsu, H., Ohyama, T., Yanaga, M., Noguchi, M., Suganuma, H. and Omori, T.

放射線 DNA 鎖切断に対する 4 種の茶カテキンの防御効果に関する
速度論的検討

(静大理・静岡県大環境研*)○大橋康典・小西真里子・吉岡潤江・吉岡 寿*

緑茶の渋味成分である茶カテキン類の抗酸化作用が現在注目されている。当研究室においても、茶カテキン類の中でも含有量の多い(−)-エピガロカテキンガレート(EGCg)について、放射線および鉄錯体による DNA 鎖切断に対する防御機構を速度論的な観点から調べてきた。その結果、EGCg は水の放射線分解や鉄(II)錯体の酸化還元反応によって生成した活性酸素種を効果的に消去し、DNA 鎖切断を抑制することがわかった。

今回の実験では、EGCg 以外の茶カテキン類である、(−)-エピカテキン(EC)、(−)-エピガロカテキン(EGC)、(−)-エピカテキンガレート(EGg)を含めた四種類の茶カテキン類を研究対象とし、⁶⁰Co ガンマ線および、³H ベータ線による DNA 鎖切断に対する防御効果を調べた。さらに、 $\cdot\text{OH}$ のトラップ剤として用いられる 5,5-ジメチルピロリンオキシド(DMPO)を茶カテキン類の代わりに用いて同様の実験をおこない、ラジカル消去効果の比較をおこなった。

【実験】

DNA の SSC 緩衝溶液([NaCl] = 0.15 M, [Na₃-citrate] = 0.015 M, pH 7.0)中に茶カテキン類または DMPO を添加し、室温で一定時間 ⁶⁰Co ガンマ線照射したのちアガロースゲル電気泳動をおこなった。その後、画像解析ソフト NIH image を用いて CC 形 DNA 残存率を求めた(実験 I)。また、⁶⁰Co ガンマ線照射のかわりに、トリチウム水による ³H ベータ線照射をおこない、一定時間経過ごとの CC 形残存率を求めた(実験 II)。

【結果および考察】

実験 I のうち、DMPO を系に添加した場合における、CC 形残存率の ⁶⁰Co ガンマ線照射時間依存性を Fig. 1 に示した。この図から、DMPO が放射線によって生成したラジカル(特に $\cdot\text{OH}$)を消去し、DNA 鎖切断を減少させていることがうかがえる。また、この図から DNA 鎖切断を 50%抑制するのに必要な DMPO の濃度(IC₅₀)を求めると、 2.8×10^{-3} M という値となった。この値は、昨年報告した鉄(II)による DNA 鎖切断に関する DMPO の IC₅₀(3.0×10^{-3} M)とほぼ同じ値となった。

発表では実験 II の結果についても報告し、実験 I および実験 II の両方に関する速度論的考察をおこなう予定である。

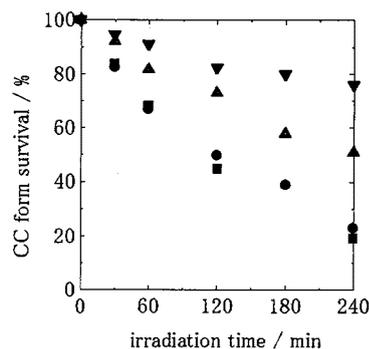


Fig. 1 CC form survival of DNA after irradiation by ⁶⁰Co gamma ray

- control
 - [DMPO] = 5.0×10^{-4} M
 - ▲ [DMPO] = 2.5×10^{-3} M
 - ▼ [DMPO] = 1.0×10^{-2} M
- in SSC buffer soln.:
- [NaCl] = 1.5×10^{-1} M
 - [Na₃-citrate] = 1.5×10^{-2} M

Kinetic Study on Protective Effects of Four Green Tea Catechins against DNA Strand Breaks Induced by Radiation.

○ Ohashi Y., Konishi M., Yoshioka H., Yoshioka H.

ESR 固相スピントラッピング法を用いた 4種茶カテキンのラジカル消去能の比較

(静岡大理¹, 京大原子炉², 静岡県立大環境研³)

○小西 真里子¹・大橋 康典¹・川崎幹生¹・吉岡 潤江¹・長谷 博友²・吉岡 寿³

【はじめに】

生体内で過剰に発生したヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) をはじめとした活性酸素種が老化、発癌、種々の疾病等の原因となることが明らかになってきている。近年、健康志向の高まりとともに、活性酸素種を消去できる天然抗酸化物質の研究が盛んになってきている。本研究では抗酸化物質として、茶カテキンの主成分である(-)-epicatechin (EC)、(-)-epigallocatechin (EGC)、(-)-epicatechin gallate (ECg)、(-)-epigallocatechin gallate (EGCg) について、水の放射線分解反応により発生させた $\cdot\text{OH}$ に対する消去能を調べた。

【実験】

$\cdot\text{OH}$ は非常に短寿命のラジカルであるため、スピントラッピング法を用いて測定を行った。まず、5,5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) (0.10 M) と種々の濃度の茶カテキンを含むリン酸緩衝溶液 (pH 7.4) をキャピラリーに採取し、両端を溶融して封入した。それらの試料をドライアイス-メタノール寒剤 (-78.5 °C) 中で放射線照射 (約 3000 Gy) し、室温で ESR 測定を行った。照射直後の生成された DMPO-OH 濃度は溶解直後の時間を 0 s とし、DMPO-OH の減衰の時間変化より $t=0$ に外挿して算出した (Fig. 1)。

【結果および考察】

DMPO-OH 濃度は添加した茶カテキンの濃度に依存して減少した (Fig. 1)。4種の茶カテキンの抗酸化能を評価するために、 $\cdot\text{OH}$ に対する DMPO と茶カテキンの反応速度定数の比を次の競争反応の式より算出した (Fig. 2)。

$$\frac{[\text{DMPO-OH}]_{\text{DMPO}}}{[\text{DMPO-OH}]_{\text{DMPO+catechin}}} = \frac{k_{\text{catechin}}}{k_{\text{DMPO}}} \frac{[\text{catechin}]_{\text{init}}}{[\text{DMPO}]_{\text{init}}} + 1$$

Fig. 2 より得られた速度定数の比は12であった。さらに室温照射により得られたデータやDNA鎖切断を指標にして得られたデータと比較した。また、他のラジカル ($\cdot\text{N}_3$, DPPH, ニトロキシドラジカル) に対する茶カテキンの反応速度定数とも比較した。

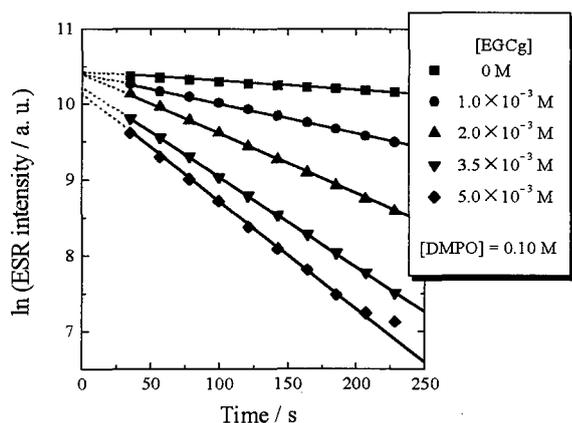


Fig. 1 ESR intensity of DMPO-OH vs. time

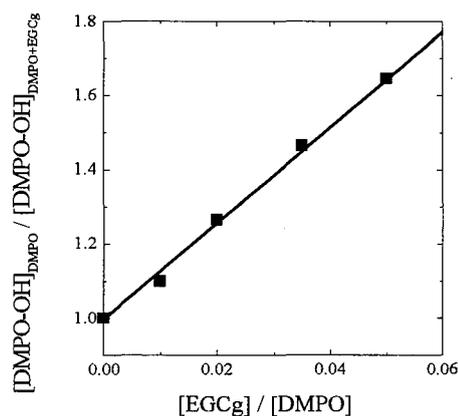


Fig. 2 Antioxidative activity of EGCg

Comparison on radical scavenging activity of four tea catechins by ESR solid-state spin trapping method

Konishi M., Ohashi Y., Kawasaki M., Yoshioka H., Hase H., Yoshioka H.

1. 緒言

カリックスアレーンやクラウンエーテルをはじめとする大環状包接化合物は、その環のサイズにより特定の金属イオンと選択的に錯形成をするイオン認識化合物として知られている。これら化合物の錯形成機構は複雑で、分離目的以外の金属の存在など、条件によっても金属イオンの選択性が変化することが知られている。しかしながら、溶液中でのカリックスアレーン錯体の構造情報など詳細な研究は未だ行われていない。そこで本研究は分光学的手法を用い、構造面からカリックスアレーンのイオン認識機構を解明することを目的としている。

2. 実験

本実験において用いた試薬は、上下のクラウンエーテルと中心部のカリックスアレーンからなる複合環状化合物 Calix[4]-bis-2,3-naphtho-crown-6 (Fig.1、以後カリックスクラウン) である。まず、この試薬のイオン認識特性を理解するために、ルビジウム、セシウムそれぞれに対する2つの抽出実験を行った。実験条件は次の通りである。まず、分配比の硝酸濃度依存性を調べるために、カリックスクラウンをクロロホルムに 2.5 mmol/L になるように溶解し、水相と前平衡状態にした後、2.5 mM の金属を含む同濃度の硝酸溶液と 25°C で 30 分間振とうし、10 分間遠心分離した。ただし水相の硝酸濃度は 0.5 M から 6 M である。また有機相については 0.1 M のシュウ酸水溶液で逆抽出したものを試料とし、原子吸光装置を用いて金属濃度を測定し、分配比を求めた。また、抽出剤濃度依存性を調べるために、抽出剤濃度を 0.5 mmol/L から 30 mmol/L まで変化させ、4 M 硝酸に 5 mmol/L の金属を溶解した水相を用いて上記と同様の条件で実験を行った。

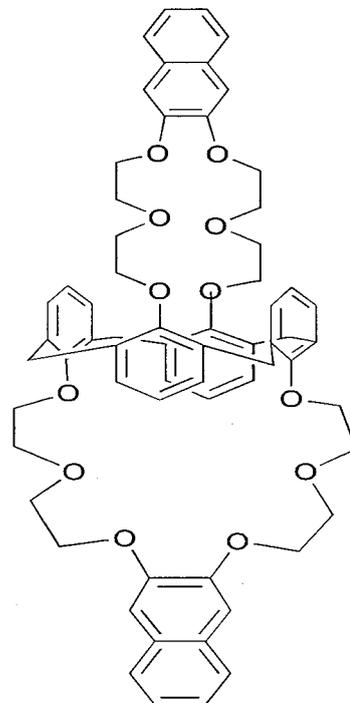


Fig.1 Calix[4]-bis-2,3-naphtho-crown-6

3. 結果と考察

分配比の硝酸濃度依存性を調べたところ、硝酸濃度が高くなるにつれ分配比が直線的に増加すること、分配比はセシウム、ルビジウムの順に大きいことが分かった。また、分配比の抽出剤濃度依存性の結果を Fig.2 に示す。この傾きを解析するとセシウム、ルビジウムどちらにおいてもほぼ 1 となった。このことから、カリックスクラウンとこれらの金属が一对一で錯形成を行っていることが推測される。また、金属を配位させたカリックスクラウンに対する XAFS スペクトルも測定しており、金属近傍におけるより詳しい配位構造についても考察する予定である。

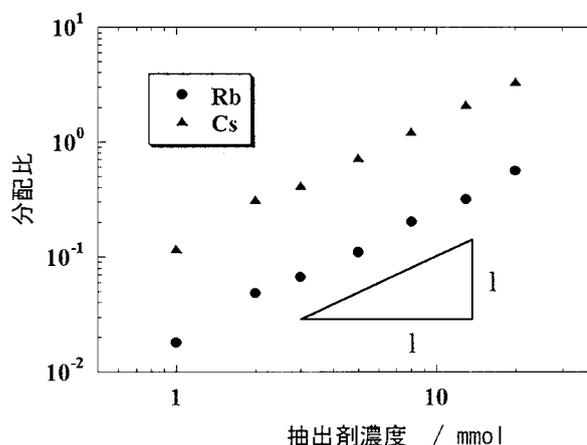


Fig. 2 分配比の抽出剤濃度依存性

