

神秘的砷

原文作者：

D. 斯科特·威尔伯 (D. Scott Wilbur)，美国华盛顿大学放射肿瘤学系。



威尔伯指出了研究不稳定元素砷的困难之处。他也同时指出，为了更好地发展靶向放射治疗药物，我们需要了解砷的基本化学性质。

自从70多年前人们发现砷以来^[1]，它的许多性质仍难以捉摸。与自然界中随处可见的其他高储量卤族元素不同的是，砷是最稀有元素之一。这是因为它没有稳定的同位素，它的32种已知放射性同位素中寿命最长的砷-210的半衰期也只有8.1个小时。

第85号元素的稀有和放射性使我们无法对其进行传统意义上的观察或是称量，这也使它更加神秘莫测。我们甚至不知道它是什么颜色的。根据卤族元素从氟到碘颜色依次加深的规律来说，黑色似乎是一个很合理的猜测。这种放射性元素的稀有性也反映在它的名字中。砷的名字来源于希腊语“αστατος” (astatos)，意为“不稳定的”^[2]。自然界中仅有的砷是由地壳中的重放射性元素衰变而来。无论何时，天然砷的总含量在数百毫克^[3]到30 g之间。总之，天然的砷同位素太不稳定，难以获得更难以对其表征。幸好，两种半衰期最长的砷同位素——砷-210和砷-211（半衰期7.21 h）可以通过α粒子束辐照铋-209得到。

尽管如此，这些寿命更长的同位素也只能被少量生产^[4]。这一点，再加上它们短暂的半衰期和高昂的生产成本，都极大地限制了对砷的研究。人工同位素砷-211由于其在医学上的应用潜力已成为化学研究的焦点。另一寿命较长的同位素砷-210由于会衰变成有放射毒性的钋-210，导致其不适于医用。2006年，俄罗斯联邦安全局的特工利特维年科就是死于臭名昭著的钋-210。

虽然砷同位素的一些化学数据已被收集起来，但它的许多物理性质仍然只是推测。与其他卤素类似，砷可以进行亲核和亲电反应。然而，有些砷反应的可重复性确实很不好。这可能部分由于反应使用的砷量太少，使得反应概率被极大地稀释了。用于化学和放射性标记反应的砷-211使用量在37 kBq到4 GBq之间，这大概只相当于 $4.8 \times 10^{-13} \sim 5.2 \times 10^{-8}$ g。实际上砷的用量很少会达到这里的上限值，因为过高的成本以及被标记的分子存在可能让人被辐射损伤的风险。对于大部分反应来说，砷-211的用量一般在 $10^{-13} \sim 10^{-9}$ g之间，这可能比溶剂中的微量有机物和金属还要少。因此，这些杂质会干扰作为研究对象的砷反应，甚至可能催化预料之外的反应。

上文提到的砷-211在医学方面的研究兴趣来源于其在癌症靶向治疗中的潜力。它是仅有的几个人们认为适用于医药应用^[5]的能够释放α粒子束的放射性同位素之一，因为其他的大部分放射性同位素会对

内脏造成严重损伤。它的短路径长度（60~90 μm ）和高能 α 粒子（6.0~7.5 MeV）能够非常有效地杀死与载体靶向制剂结合的细胞[6]。然而，在人体内[7]，**砷**与芳香族碳键之间的低稳定性阻碍了它的实际应用。含有更稳定的芳香**砷**-硼键的标记试剂的开发使这一情况有所改善，对于**砷**与其他元素间成键情况的研究评估可能可以进一步解决这个**砷**键稳定性不足的问题。

为了确定**砷**在体内的稳定性，同样的癌细胞靶向分子可以被**砷**-211和稳定的放射性碘（碘-125，碘-123或者碘-131）分别标记，之后这些分子会被同时注入体内。**砷**-211在不同组织中的浓度（肺、脾、胃和甲状腺一般含量更高）表明它是否被标记分子在此组织释放。一些研究结果显示，胃和甲状腺（颈部）检出的**砷**-211和碘-125浓度较低，表明这两种放射性同位素在体内的脱卤反应过程中都比较稳定。然而，即使是在这些研究中，这两种放射性元素在像肾和肝这样的器官中检出的浓度都有很大的差别。这可能是由于含放射性碘和放射性**砷**的分子经历的新陈代谢过程有差异，或者是因为含放射性碘的代谢物被优先清除了。

不幸的是，在探索治疗癌症和其他疾病的靶向疗法的过程中，关于**砷**-211的许多基础化学研究都被搁置。尽管它的一些物理性质仍无法被直接表征，但是很显然，我们需要更深入地了解**砷**的基本化学性质和辐射化学性质，以便能够揭开**砷**的神秘面纱。

[1] Corson, D. R. et al. Phys. Rev. 58, 672-678 (1940).

[2] Corson, D. R. et al. Nature 159, 24 (1947).

[3] Kugler, H. K. & Keller, C. (eds) Astatine 10-14 (Gmelin, Handbook of Inorganic Chemistry series, 1985).

[4] Zalutsky M. R. & Pruszynski, M. Curr. Radiopharm. 4, 177-185 (2011).

[5] Wilbur, D. S. Curr. Radiopharm. 4, 214-247 (2011).

[6] Hall, R. J. & Giaccia A. J. Radiobiology for the Radiologist 6th edn, 106-116 (Lipincott Williams & Wilkins, 2006).

[7] Wilbur, D. S. Curr. Radiopharm. 1, 144-176 (2008).

回顾氦的识别

原文作者：

布雷特·F. 桑顿 (Brett F. Thornton)，瑞典斯德哥尔摩大学地质科学系和柏林气候研究中心；肖恩·C. 伯德特 (Shawn C. Burdette)，美国马萨诸塞州伍斯特理工学院化学与生物化学系。