



展 TENBO 望

放射線量を色で把握



太刀川 達也

Tachikawa Tatsuya

(埼玉大学大学院理工学研究科)

1 はじめに

放射線は高いエネルギーを持った粒子や電磁波であり、人間の五感で感知することができないばかりか、人体に有害であり、微量であってもがんや白内障などの健康被害を引き起こすことが知られている。放射線曝露によるがんの発生率に顕著な差が出るのは、およそ 100 mSv からと言われている。公衆での被ばく線量の上限値は年間 1 mSv であり、高レベルの放射線を自然界から暴露されることはないと考えられるが、高レベルの放射線は、合成ゴムの改質や植物の品種改良、医療器具や血液の滅菌やがん治療など多岐にわたって利用されており、それらの施設での放射線の使用は、施設で働く人々の健康に影響がないように厳密に管理されている。放射線施設外に漏洩することはまずないと思われていた放射性物質が、東日本大震災の福島第一原子力発電所事故で漏洩してしまい、今なお人々を不安に陥れていることは、忘れることができない。

その人間の五感で感知することができない放射線を視覚で感知できるようにするため、西暦 2000 年頃から、放射線の照射により無色体から発色体へと変化するような機能性色素材料

(カラーフォーマー)の開発研究を行っている。筆者らの研究室での達成目標は、“短時間での 100 mSv の放射線で、目視で確認可能な発色を示すが、およそ 1 週間~1 か月程度は室温で安定に保存できる”ことである。現在のところ、溶液系での発色が最もよく、1 Gy 程度の放射線を目視で視認できる段階まで来ているが、ポリマー剤に分散させることで作成された固相系では発色が良くなく、1 mm 程度の厚さのポリマー材料に 5% 程度分散させた試料でようやく 40 Gy の照射線量が視認できる状況にある¹⁾。

本稿では、フェノキサジン系カラーフォーマーと呼ばれる青色に発色するカラーフォーマーを用いた溶液系でのカラーフォーマー材料について紹介する。また、最後に重粒子線の線エネルギー付与を目視で検出するのに適すると考えられるゲル系でのカラーフォーマー材料について紹介する。

2 溶液系カラーフォーマー

ここでは、アルキルオキシカルボニル基(-COOR)、モノアルキルカルバモイル基(CONHR)によって保護されたフェノキサジン系カラーフォーマーについて順に紹介する。

2.1 アルキルオキシカルボニル基で保護されたフェノキサジン系カラーフォーマー

フェノキサジン系カラーフォーマーは、市販の青色色素であるベーシックブルー3 ($2 \cdot \text{Cl}^-$) をアルカリ性水溶液と有機溶媒との2層中、亜ジチオン酸ナトリウムを用いて還元して無色のロイコ色素とし、それに酸塩化物などを作用させて保護基部位を導入することで合成される。2,2,2-トリクロロエトキシカルボニル基で保護されたフェノキサジン系カラーフォーマー **1a** の合成スキームを図1に示す。

保護基部位が導入されることで、ロイコ色素が酸化されて色素体に戻ることが防がれる。放射線や紫外線などの照射により保護基部位が開裂し、色素部位が酸化されて発色体に戻ることとなる。

保護基部位としては、当初は紫外線照射に应答して外れることが知られていた *o*-ニトロベンジルオキシカルボニル基を導入した²⁾ が、その後の研究で *o*-位に置換しているニトロ基は必要ないということが明らかとなった。さらに数種のアルキル、またはアリールオキシカルボニル系の保護基を検討した結果³⁾、2,2,2-トリクロロエトキシカルボニル基で保護したカラーフォーマー **1a** がオキシカルボニル系の中では、 γ 線の照射に対して高い発色感度を示すことが分かった⁴⁾。

カラーフォーマー **1a** のアセトニトリル溶液 ($[\mathbf{1a}] = 0.25 \text{ mM}$) に γ 線を照射した後の吸収スペクトル変化を図2に示す。照射前の溶液は無色であり、吸収スペクトルにおいても350~750 nmの可視領域に吸収が見られないが、 γ 線を照射するにつれて色素体 **2** の最長吸収極大波長に相当する644 nmの吸光度が増加するこ

とが分かる。溶液は青色に発色する。溶媒としてはアセトニトリルでの発色が良い。THF、トルエン、アセトンでは発色が低く、2-プロパノールなどのアルコール系では発色しない。ハロゲン系溶媒はよく発色するが、溶液の経時安定性も低くなる。このカラーフォーマー **1a** のアセトニトリル溶液は比較的安定で、1週間程度の冷暗所保存では吸光度変化を示さず、透明な溶液は透明なままで保存される。

カラーフォーマー **1a** がほかのアルキル、あるいはアリール保護基より良い発色能を示した理由としては、炭素-塩素結合の結合解離エネルギーはほかの結合に比べて小さいため、 γ 線照射によって励起されたカラーフォーマー分子は保護基部位の炭素-塩素結合で開裂することで保護基部位が外れ、生成した色素ラジカル、あるいは、ラジカルが溶媒から水素を引き抜いて生成されたロイコ色素が酸化されることにより発色すると考えられる (図3)。

2.2 モノアルキルカルバモイル基で保護されたフェノキサジン系カラーフォーマー

その後、様々な保護基部位を有するフェノキサジン系カラーフォーマーが合成され、モノアルキルカルバモイル基を有するカラーフォーマーが、アルキルオキシカルボニル基で保護されたカラーフォーマーよりも高い発色能を示すことが明らかとなった。

モノアルキルカルバモイル基で保護されたカラーフォーマーは、**1a**と同様に亜ジチオン酸ナトリウムを用いてBasic Blue 3を還元した後、トリホスゲンを作用させることでクロホルミル化体 **4** を合成し、**4** を種々のアミン類と反応させることで合成できる。図4には *sec*-ブチルアミンとの反応で得られる **1b** の反応式を

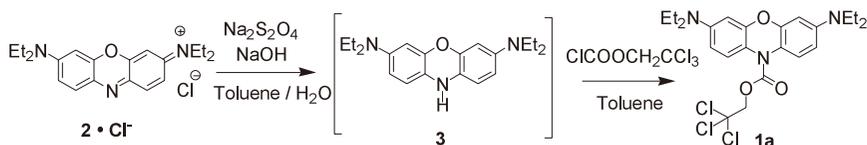


図1 カラーフォーマー **1a** の合成

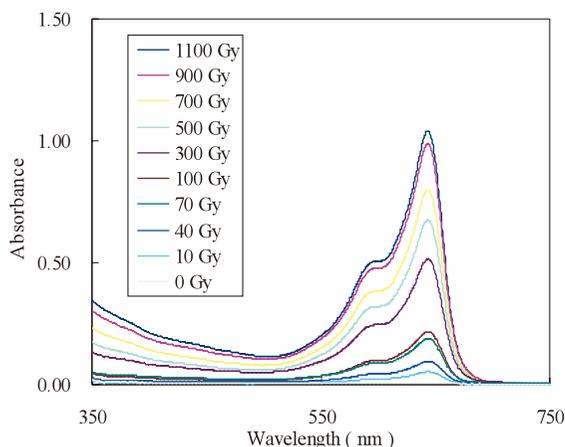


図2 γ 線照射によるカラーフォーマー **1a** のアセトニトリル溶液 ($[1a]_0=0.25$ mM) の吸収スペクトル変化

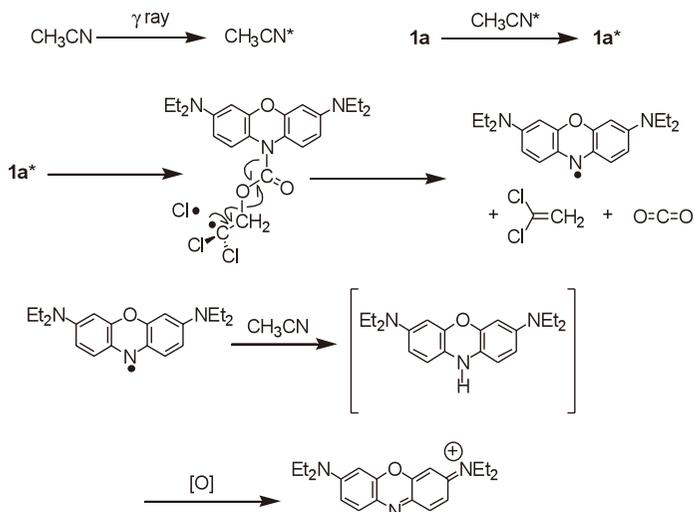


図3 カラーフォーマー **1a** の推定される発色機構

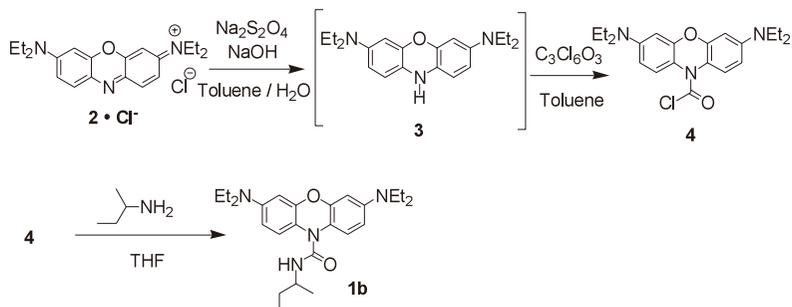


図4 カラーフォーマー **1b** の合成

示した。

カラーフォーマー **1b** のアセトニトリル溶液 ($[1b]=0.25$ mM) に γ 線を照射した後の吸収スペクトル変化を図5に示す。カラーフォーマー **1a** と同様に照射前の溶液は無色であり、吸収スペクトルにおいても $350\sim 750$ nmの可視領域に吸収が見られないが、 γ 線を照射するにつれてこちらのカラーフォーマー溶液でも色素体 **2** の最長吸収極大波長に相当する 644 nmの吸光度が増加し、溶液は青色に発色する。**1a** は、1 absorbance unit (Abs) まで吸光度を変化させるのに $1,000$ Gyの照射線量を必要としたが、**1b** では同じ濃度の溶液で、その約10分の1である 100 Gyの照射線量で同程度の吸光度変化を生じさせることができる。溶液の色の変化は 10 Gyから目視で確認が可能である(図6)。

1b の発色機構は、 γ 線の照射により溶媒から生成したラジカル類がモノアルキルカルバモイル基のアミノ基の水素を引き抜くことにより、イソシアネート ($R-N=C=O$) が生成する過程を含んでいると考えられる(図7)。

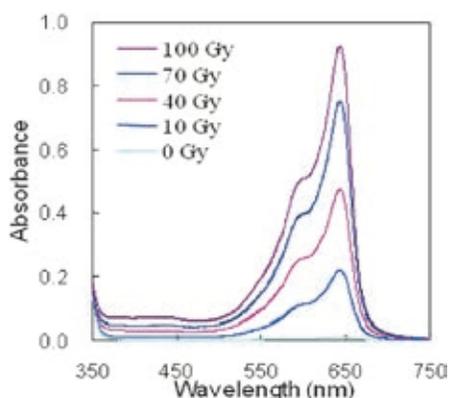


図5 γ 線照射によるカラーフォーマー **1b** のアセトニトリル溶液 ($[1b]_0=0.25$ mM) の吸収スペクトル変化

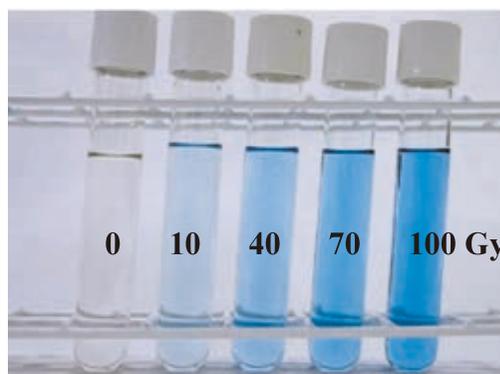


図6 γ 線照射によるカラーフォーマー **1b** のアセトニトリル溶液 ($[1b]_0=0.25$ mM) の色変化

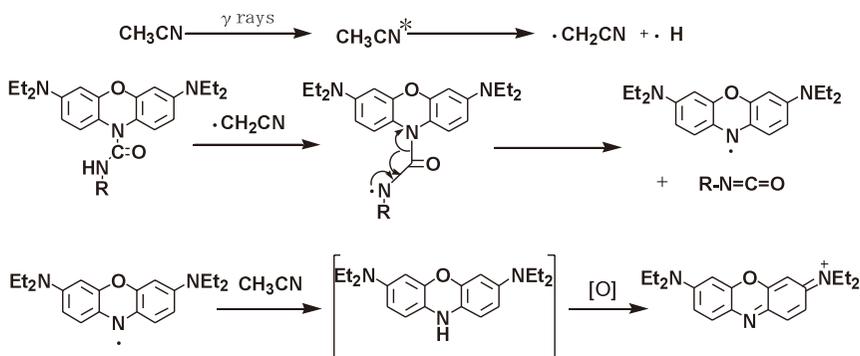


図7 カラーフォーマー **1b** の推定される発色機構

カラーフォーマー **1b** のアセトニトリル溶液 ($[1b]=0.25$ mM) は、1週間程度、室温暗所で安定に保存できた **1a** とは異なり、ある程度の早さで経時変化を示す。調製時に無色であった溶液が3日後には吸光度が0.04 Absとなり、溶液が着色していることが目視で確認されるようになった。モノアルキルカルバモイル基とすることで、発色能が高まる一方、熱安定性が低下することが明らかとなった。

3 オルガノゲル系カラーフォーマー

溶液系の発色感度と固相系の利便性を併せ持つ系として、カラーフォーマーにゲル化剤部位

を導入したカラーフォーマーゲル化剤の合成とカラーフォーマーゲルの作成を行った^{5,6)}。

保護基部位にゲル化剤部位を有するフェノキサジン系カラーフォーマーオルガノゲル化剤 **1c** はヘキサン、トルエン、四塩化炭素、酢酸エチル、アセトニトリル、DMFなどの非極性溶媒から極性溶媒までの種々の溶媒をゲル化することができる。**1c** を酢酸エチルに17 g/Lの濃度になるよう加熱溶解させ、冷却することで作成したカラーフォーマーゲルの10~700 Gyの γ 線照射後の様子を図8に示す。カラーフォーマーゲルは青色に発色し、40 Gyの γ 線照射線量から目視で発色を確認できる。

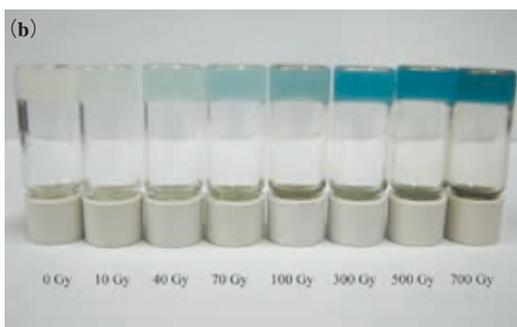
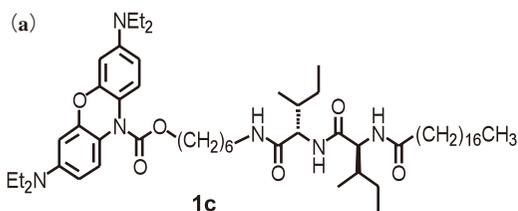


図8 (a) カラーフォーマー **1c**, (b) カラーフォーマーゲル化剤 **1c** による酢酸エチルゲル (17 g/L) の γ 線照射後の色変化

4 まとめ

フェノキサジン系カラーフォーマーのアセトニトリル溶媒では 10 Gy の照射線量の γ 線を目視で確認できることが明らかとなった。現在、1 Gy 程度までの γ 線による発色を目視で確認できるようになっているが、溶液の経時安定性が低いことが課題である。また、カラーフォーマーゲルは大きい体積にすることが可能であり、三次元的な色変化を観測することが可能であるため、重粒子線の照射によりゲルに与えら

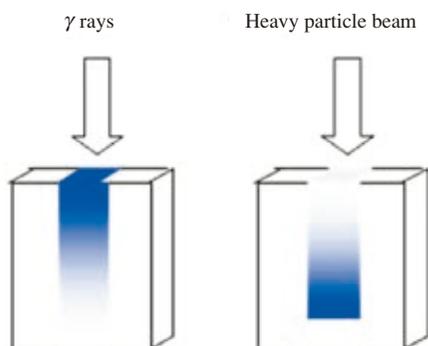


図9 カラーフォーマーゲルへの粒子線照射により、深さ方向のエネルギー分布を色変化で確認することができる

れる線エネルギー付与がカラーフォーマーゲルの色変化として、深さ方向への線量の分布を目視で確認できるようになることが期待できる(図9)。

参考文献

- 1) Tachikawa, T., Akagi, K., and Tokita, S., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **18**, 121–124 (2005)
- 2) Tachikawa, T., Morinaka, Y., and Tokita, S., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **14**, 245–250 (2001)
- 3) Nakazawa, D., Tachikawa, T., and Tokita, S., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **16**, 191–194 (2003)
- 4) Tachikawa, T., Sato, Y., and Tokita, S., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **431**, 461–466 (2005)
- 5) Itoi, H., Sekine, Y., Sekiguchi, M., and Tachikawa, T., *Chem. Lett.*, **38**, 1002–1003 (2009)
- 6) 太刀川達也ほか, ゲルの安定化と機能性付与・次世代への応用開発, 技術情報協会, pp.111–116 (2013)