

微弱な紫外線や放射線を検出する色素へのアプローチ



河合 壯
Kawai Tsuyoshi



朝戸 良輔
Asato Ryosuke

1 はじめに

医療応用や放射線の安全運用に向けて、放射線を簡便に検出あるいは可視化する技術や材料に対する要望は高まっております。これまで、ドシメータやシンチレータに向けた材料の多くはセラミックスや半導体等無機材料を中心に検討されており、感度や耐久において優れた材料が多数報告されてきました¹⁻⁴⁾。一方で、有機材料に対する検討も行われてきています。有機分子の光反応はフォトレジスト材料や光線力学療法等の応用技術の基盤となっているほか、生命現象の理解等の観点からも極めて重要な学術研究のターゲットとなってきました^{5,6)}。有機分子を使いこなすことができると、軽量性、薄膜化等のほか、印刷やいわゆる Roll-to-Roll プロセス等の従来の放射線感受材料にはない優位性が得られる可能性があります。放射線に対する高い透過性等もメリットとなる可能性があります。多くの有機分子の光反応では、特徴的な電子遷移を誘起する紫外線や可視光線に対する感受性が検討されており、高感度化が進められてきました。しかし有機分子や有機高分子は放射線に対する感受性においては重元素を中心とする無機材料に比べて大きく劣っていました。生命系、特に哺乳類の視覚に目を転じますと、高い視覚感度を有していることが知られています。光センサー分子であるレチナールと呼ばれる有機分子は、くの字型の Cis 型と呼ばれる構造で安定に存

在しますが、これに光が当たると棒状の Trans 型と呼ばれる構造に変化します。視覚細胞では、これが引き金になって神経細胞の膜イオン透過性が変化することで電位パルスが発生し脳へと刺激が伝達されます。Trans 型となった分子が元の状態に戻り膜の構造が回復するまでにおよそ 30 m 秒の時間が必要で、この間に多数のイオンが輸送されるため少数分子の光反応でも十分な電気パルスを生み出す増幅性を有しています。更に個々のレチナール分子の構造変化の感度においても、特に哺乳類ではロドプシンと呼ばれるタンパク質と組み合わせることで高い光応答感度が実現しています。このような分子材料ならではの特性をうまく利用することで、高感度な放射線センシング材料を探索することは有意義なことと考えています。

筆者らの研究グループでは可逆な光反応を示すフォトクロミック分子に関する研究を進めてきました。フォトクロミック分子は先に述べたレチナールのような Cis 型と Trans 型のほか、図 1 に示すジア

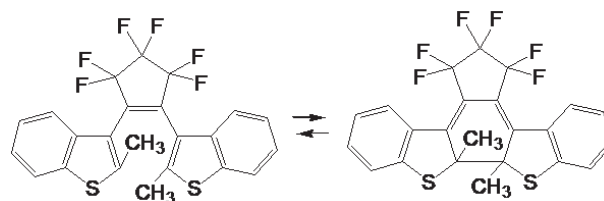


図 1 ジアリールエテンの化学反応式

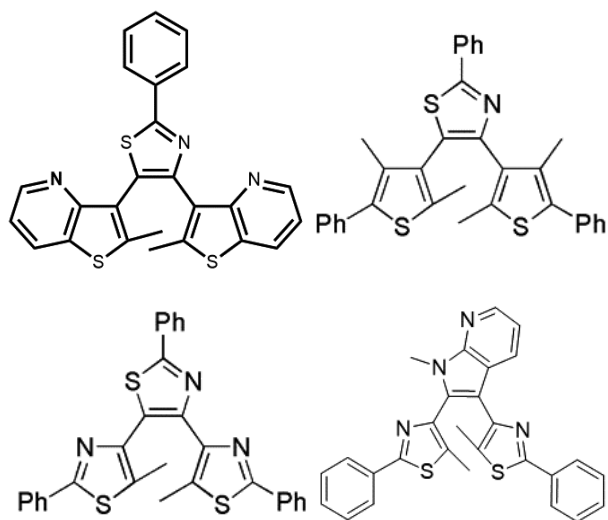
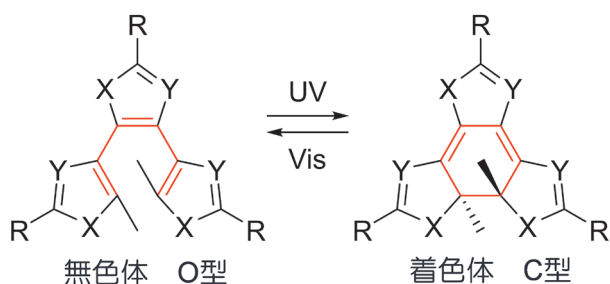


図2 ターアリーの分子構造の一般式と代表的な分子構造の例 (Ph はベンゼン環を示す略号)

リアルエテンと呼ばれる骨格分子が広く研究されてきました⁷⁾。このジアリアルエテンは入江正浩先生らによって1988年に初めて報告された分子で、その後多数の誘導体や類縁化合物が報告されてきました。無色の開環体O型に紫外線照射を行うと着色状態C型が形成し、このC型は可視光照射に伴って元のO型に変化します。この光化学反応は繰り返し可能であることに加えて、(1) 準安定状態のC型は数年あるいは数千年以上の長期保持寿命を有している、(2) 固体状態においても高い反応性を有する、(3) 100回あるいは10,000回以上の繰り返し耐久性がある等、それ以前のフォトクロミック分子には見られない特徴があります。特に固体での反応性はユニークで、ポリマーフィルムのほか単結晶状態でも高い反応性が知られています。そこで、これまでにこのジアリアルエテンの骨格構造を変化させ、新機能性をめざす探索研究を実施してきました。特に中央のリング構造を改変することでフォトクロミック分子としての基本的な性質を損なうことなく、高い反応活性をめざしました。

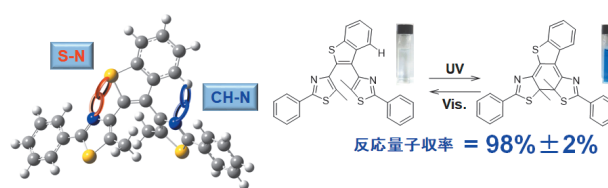


図3 高感度ターアリーレンその他

2 高感度フォトクロミック分子へのアプローチ

図2に筆者らのグループで研究してきたターアリーレン誘導体の一般的な構造式を示します。筆者ら分子材料開発を行う研究者は、この分子構造の表記から色変化等様々な予測を立てます。図1の分子と図2の分子では一部のパーツが類似しています。例えば両者には二重結合と一重結合が交互に配列している部分が共通していますので、図1の分子が紫外線照射に伴い構造変化や色の変化を示すことから、図2の分子においても類似の光反応の可能性が予測されます。光の単位である光子の消費数と反応する分子数の比率は光反応量子収率と呼ばれており、光反応における光子の有効利用を示しています。すなわち反応量子収率が50%ということは50%の確率でしか反応せず、残り50%の光子は吸収されても何も変化をもたらさないことになります。フォトクロミック分子の光感度の向上にはこの光反応量子収率の向上が不可欠になります。筆者らはフォトクロミック分子の構造を検討し光反応量子収率の最大化を目指しました。具体的には図3に示す分子において光反応量子収率がほぼ100%になることを明らかにしました⁸⁾。これは吸収された光子が無駄なく反応に使われることに対応しています。この高感度フォトクロミック分子に類似する分子のX線構造解析を行った際に、単結晶の着色が観測され、X線等放射線により着色する放射線検出の可能性に気が付きました⁹⁻¹⁴⁾。実はジアリアルエテン等においても、X線やγ線で着色反応が進行する現象は報告されてきました。この着色過程は媒質の性質に大きく依存すること等から、媒質の放射線励起によって形成する高次励起状態が緩和過程を経てジアリアルエテンの電子励起を誘起するものと解釈されています。しかしその着色感度は電子的ドシメーターに比べて低く、1 Gy (グレイ) レベルの線量がターゲットとなってきました。筆者らの高感度着色性を有す

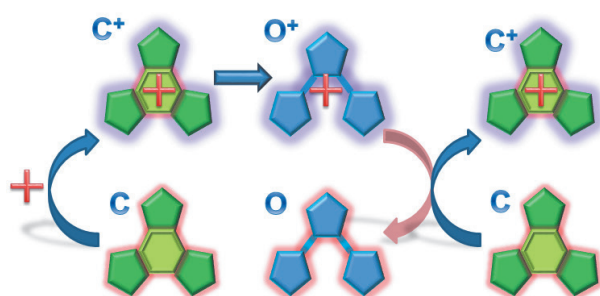


図4 ターアリーの連鎖開環反応スキーム

るターアリー分子においてもこの放射線誘起着色の感度は同程度で、ブレイクスルーが見通せない状況が続きました。

3 連鎖開環反応による高感度消色と放射線検出への展開

かなり以前に従来型のジアリールエテンを研究していた時に、ジアリールエテンの着色状態C型を酸化することで無色のO型が形成することやその際に連鎖過程が進行し、1分子の酸化がトリガーとなって4分子以上が反応する現象を見出していました¹⁵⁾。そこで、ターアリーレンについても酸化反応に伴う退色反応を本格的に調べてみることにしました。その結果、ターアリーレンにおいては連鎖効率が高く1分子の酸化で10分子以上がO型に変化する現象を見出しました。この連鎖反応は図4のように解釈されます。すなわちC型が酸化されると正電荷を帯びた陽イオンC⁺が形成し、このイオンが自発的に比較的短時間でO⁺型へと反応します。更にこのO⁺型は強い酸化力を有しており系中に共存するC型を酸化しC⁺を与え、自身は中性のO型に変化します。このようにC型からO型への消色反応が進行しつつ、C⁺が再生される連鎖反応が次々進行します。検討の結果、分子構造を少し変えたとこの連鎖は1,000回以上連続することが可能になりました。すなわち1電子の酸化によって1,000分子の反応が誘起され、色素が退色する巨大な増幅性を有する高感度消色反応系が実現しました^{16,17)}。

この酸化反応を利用することで高感度光反応の可能性を検討しました。具体的には光反応によりC型を酸化することを目指しました¹⁸⁾。反応により様々な有機分子が酸化されることが知られている塩素等のハロゲン元素を含む溶媒を媒質として利用するこ

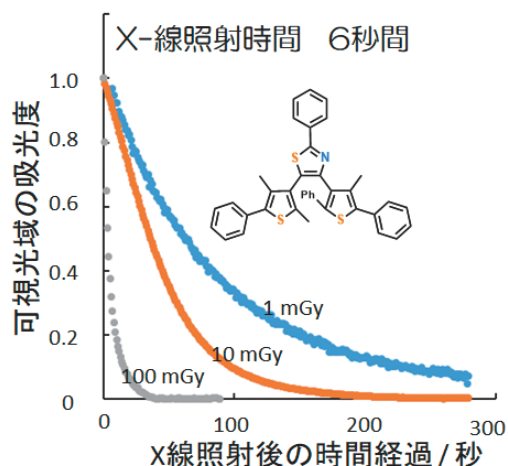


図5 ターアリーレンの高感度放射線消色

としました。その結果、ターアリーレンのC型をあらかじめ用意しておき、そこに紫外線を照射することで効率良く消色反応が進行することを見出しました。また、その反応の見かけ上の反応量子収率は理想値の30倍を超えており、これは紫外線1光子が吸収されると30分子が消色反応を示すことに対応します。更にこの反応を利用して放射線による高感度消色の可能性を検討することとしました。その結果、着色体C型のクロロホルム溶液にX線を照射すると消色反応が開始することが見出されました。図5に示すように、X線を10秒程度照射すると、消色が開始され、これに伴い次第に可視域の吸光度が低下する現象が見出されました。X線量に対して消色する速度を検討すると、検出感度は0.3 mGy程度で、これは従来の有機色素分子による放射線検出感度を100倍以上向上させたことになります。有機材料にX線等の放射線を照射すると、ラジカルやイオンの発生等多様な化学反応が進行し、複雑化が起こります。しかし、本反応では、C⁺を形成する酸化反応が1,000倍以上の増幅性を有するため、それ以外の反応が進行したとしても非常にわずかで、実際に丁寧な化学分析を行ってもO型以外の生成物は検出できません。

4 おわりに

筆者らの研究では新しい連鎖反応を利用することで高感度の放射線検出に成功し、放射線検出に向けた有機色素分子の新しい可能性を示すことができま

した。一方で、現状では固体化や可逆性等実用化に向けた技術として確立するには多くの課題が残されています。また、学術的にもどのような過程で化学結合が切れるのか、そして連鎖増幅性を増強している要因等の未解明な点が多く、まさに緒に就いたばかりというのが実感です。なお本研究は、本学先端科学技術研究科柳田健之教授、河口範明准教授はじめ多くの皆様のご協力のもとに進めることができましたことにあらためて御礼申し上げます。

参考文献

- 1) P. A. Rodnyi, *Physical Processes in Inorganic Scintillators*, CRC Press (1997)
- 2) G. Shani, *Radiation Dosimetry: Instrumentation and Methods, Second Edition*, CRC Press (2000)
- 3) T. Yanagida, *Opt. Mater.*, **35**, 1987-1992 (2013)
- 4) T. Yanagida, *J. Lumin.*, **169**, 544-548 (2016)
- 5) Y. Yokoyama and K. Nakatani (ed.), *Photon-Working Switches*, Springer (2017)
- 6) M. Irie, Y. Yokoyama and T. Seki (ed.), *New Frontiers in Photochromism*, Springer Japan (2013)
- 7) M. Irie, *et al.*, *Chem. Rev.*, **114**, 12174-12277 (2014)
- 8) S. Fukumoto, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1565-1568 (2011)
- 9) S. Irie, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1037-1040 (2004)
- 10) K. Asai, *et al.*, *Radiat. Meas.*, **106**, 166-169 (2017)
- 11) K. Asai, *et al.*, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, DOI: 10.1016/j.nima.2019.01.054 (2019)
- 12) K. Kinashi, *et al.*, *J. Phys. Org. Chem.*, **25**, 427-430 (2012)
- 13) K. Kinashi, *et al.*, *Chem. Commun.*, **51**, 11170-11173 (2015)
- 14) K. Kinashi, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 11926-11932 (2018)
- 15) T. Koshido, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **99**, 6110-6114 (1995)
- 16) T. Nakashima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 19877-19883 (2012)
- 17) J. P. Calupitan, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **22**, 10002-10008 (2016)
- 18) R. Asato, *et al.*, *Chem. Sci.*, **11**, 2504-2510 (2020)

(奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科)