

プロジェクト名：ペルオキシダーゼを利用した水溶性カラーフォーマーによる放射線検出方法とゲルへの応用

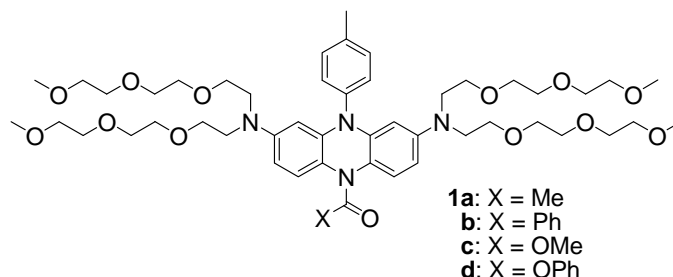
プロジェクト代表者：太刀川達也（理工学研究科・講師）

1 プロジェクトの概要

我々は、医療器具の滅菌、血液照射など様々な分野で放射線が利用されていることから、近年需要が高まっている γ 線照射による発色材料の開発を行っている。本研究では、水に放射線を照射することで過酸化水素が発生することに着目し、ペルオキシダーゼ (POD) を利用した水系で発色する新規な放射線検出システムに用いる新規なカラーフォーマーを種々合成し、その γ 線に対する発色感度の検討、及び、 γ 線照射前、照射後の溶液の安定性について経時変化の検討を行い、経時変化をほとんど示さない新しい放射線検出材料を開発することができた。また、それらのカラーフォーマーのうち、フェナジン系カラーフォーマーにおいて、下限臨界溶液温度という新しい機能を発現することを見出した。さらに、有機溶媒をゲル化するオルガノゲル化能を有する新規カラーフォーマーの合成に成功した。

2 得られた成果

1) モノメチルトリエチレングリコール鎖を色素骨格に有する新規な水溶性カラーフォーマー**1a-d**を合成し、それらが、 $2.5 \times 10^{-4} \text{M}$ の濃度の水溶液として、 10 Gy の γ 線照射を目視で確認できる高い発色感度を示すことを見出した。



2) アシル基を保護基に有する**1a, 1b**に対しては、PODを添加することで1.2 ~ 2.0倍の増感作用がみられたが、**1c, 1d**では

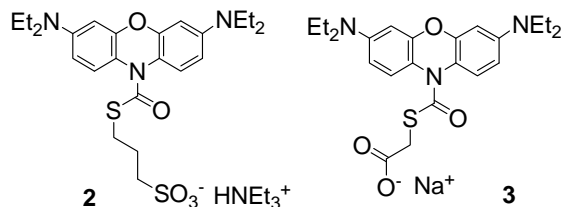
PODを添加する効果が小さかった。このことについては、速度論的考察を行い、反応機構が異なっているためであることがわかった。

3) カラーフォーマー**1a-d**水溶液が、室温以下では透き通った溶液であるが、加熱することで不透明に濁り、ミセルを形成する下限臨界溶液温度 (LCST) を示すことを見出した (表1)。そのLCSTはカラーフォーマーの疎水性が増すにつれて上昇し、特に**1d**においては、0.1-4.0 mMの濃度範囲でLCSTを示した。

表1 カラーフォーマー**1a-d**水溶液におけるLCST(°C)の濃度依存性

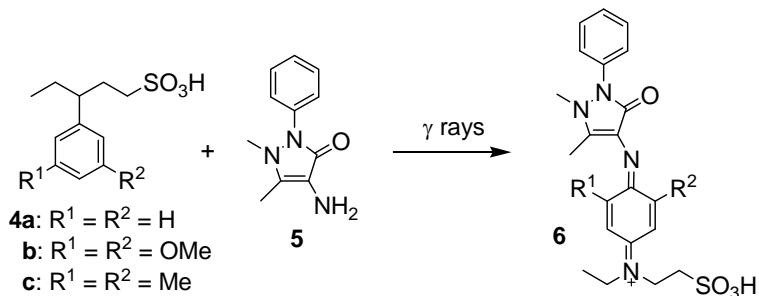
化合物	濃度 / mM					
	4.0	2.0	1.0	0.50	0.25	0.10
1a	42.8	-	-	-	-	-
1b	27.1	31.8	37.8	-	-	-
1c	19.2	21.0	24.5	29.0	38.5	-
1d	13.1	13.9	14.9	16.1	17.5	19.9

4) 保護基部位にスルホン酸部位やカルボン酸部位を有する水溶性フェノキサジン系カラーフォーマー**2, 3**を新規に合成し、それらの水溶液が $0.4 \mu\text{M}$ のPOD存在下、 2.5 mM の濃度で 10 Gy の γ 線照射線



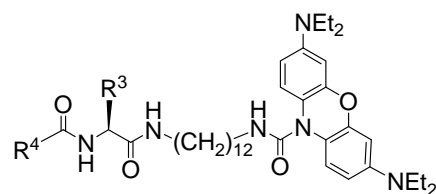
量を目視で確認可能できる高い発色感度を示すことを見出した。これらの系では、PODを添加することでカラーフォーマーの発色体への酸化が安定し、照射線量と吸光度変化の間に線型性がみられるようになる。また、カラーフォーマー**2, 3**の水溶液は、暗所・室温で1週間程度放置しても目視による発色は確認されず、水溶液として比較的安定に保存可能であることがわかった。フェナジン系カラーフォーマー**1a-d**の水溶液は保存中に発色してしまうが、その欠点がこの系において解消された。

5) アニリン誘導体**4a-c**と4-アミノアンチピリン**5**の水溶液系において、 γ 線の照射により各成分がカップリングし (Scheme 1)、溶液の色が無色から赤紫色に変化することを見出した。この系においてもPODを添加することで、添加しない場合と比較して1.2 ~ 3.0倍の吸光度変化を示した。**4a**と**5**の系では、40 Gyの γ 線照射線量から目視で発色が確認できた。



Scheme 1

6) カラーフォーマー有機ゲルの創製を目的とし、アミノ酸部位を保護基に有する新規フェノキサジン系カラーフォーマー**7a-d**を合成した。それらカラーフォーマーが塩化メチレンや四塩化炭素、酢酸エチルなどの有機溶媒中でゲル化能を有することを見出した。カラーフォーマーオルガノゲル化剤**7a**の種々の一般的な溶媒に対するゲル化能を表2に示す。**7a**は、塩化メチレンに対して 80 g L^{-1} の最低ゲル化濃度を有し、**7a**の塩化メチレンゲルは、 γ 線照射前に発色が見られるものの、40 Gyの γ 線照射線量を目視で確認できることがわかった (図1)。



7a: $\text{R}^3 = \text{Bn}$, $\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$
b: $\text{R}^3 = \text{Bn}$, $\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$
c: $\text{R}^3 = \text{Bn}$, $\text{R}^4 = \text{OBn}$
d: $\text{R}^3 = \text{iso-Pr}$, $\text{R}^4 = (\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$

表2 カラーフォーマー**7a**のゲル化能

solvent	
hexane	I
toluene	S
CHCl_3	S
CH_2Cl_2	G
CCl_4	G
ethyl acetate	G
CH_3CN	PG
DMF	S

Gelation tests were conducted at 80 g L^{-1} . The following abbreviations are used: P, precipitate; I, insoluble; S, solution; PG, Partially gel; G, gel.

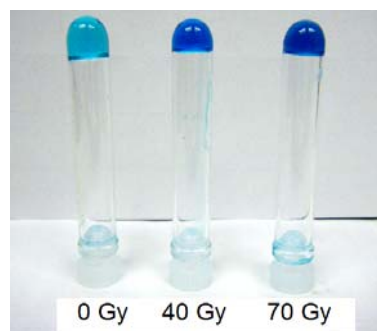


図1 カラーフォーマー**7a**の塩化メチレンゲル ($[\text{7a}]_0 = 80 \text{ g L}^{-1}$)の γ 線照射による色変化

以上、PODを利用した水系で発色する新規な放射線検出システムを種々検討し、フェノキサジン系カラーフォーマー**2, 3**を用いることで、経時変化をほとんど示さない新しい水系の放射線検出材料を開発することができた。また、オルガノゲル化能を有する新規カラーフォーマーの合成に成功した。