

プロジェクト名：目視による放射線検出のためのカラーフォーマー有機ゲル化剤の合成とゲル系放射線検出材料の機能評価

プロジェクト代表者：太刀川達也（工学部・講師）

1 3月の地震による福島第一原子力発電所の事故以来、目に見えない放射線の脅威が付近住民に対して現実的なものとなっていきでる。しかしながら、デジタルの線量計は高値であり、また、目視で積算の放射線をわかりやすく検出するためには、色変化によるものが良い。

我々は、放射線で発色するカラーフォーマーにゲル化剤としての機能を付与したカラーフォーマーゲル化剤の開発に成功し、それを用いた四塩化炭素ゲルが、10 Gy のガンマ線照射を目視で確認できることを見出した。本研究では、有機ゲル化能を有する新規なカラーフォーマーを種々合成し、低い放射線量で発色し、放射線以外の条件では発色しない新しいゲル系の放射線検出材料を開発することを目的とする。

ゲル材料を用いた目視による放射線検出は新しい分野であり、先行する競合技術は存在しない。数 ml から数 l の広い体積範囲で、放射線が照射された位置とその位置での放射線の強度を色のグラデーションを用いて検出できる材料としては、本申請者が創製した有機ゲル化剤カラーフォーマーを用いたカラーフォーマーゲルが世界で初めてであるといえる。

2 結果と考察

我々は、今まで合成された保護基にゲル化剤部位をもつカラーフォーマーオルガノゲル化剤に加えて、色素部位にゲル化剤部位をもつ新しいカラーフォーマーオルガノゲル化剤の合成に成功した。

カラーフォーマーの γ 線に対する発色感度は、保護基の種類に依存する。今までに合成されたゲル化能を有するカラーフォーマー **20** は、ゲル化剤部位を保護基部位に導入したものでゲル化能を残したまま発色感度を変えることは困難である。しかし、ゲル化剤部位を色素骨格に導入することで、ゲル化能を残したまま保護基部位を容易に換えることが可能となり、発色感を自由に変えることができる。また、**20** のようなカラーフォーマーで懸念されて

いる、結合が切れた時に生成する色素体の拡散を抑制することも期待できる。そこで本研究では、ゲル化剤部位を色素部位に導入したカラーフォーマー **1** を合成し、ゲル化能や発色能等の性質を明らかにした。

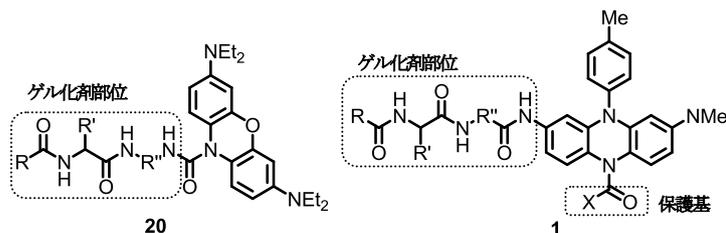


図1 新規カラーフォーマーの構造

合成は以下のように行った。6-アミノヘキサン酸のメタノール溶液を0℃で攪拌させながら塩化チオニルを加え、加熱還流をすることによって保護基部位を合成した。次に、L-イソロイシンにステアロイルクロイドを作用させ末端部位を合成した。その後、EDC、1-HOBtを用いて両者を縮合させ、メチルエステル部位を加水分解することによってゲル化剤部位を得た。ゲル化剤部位と色素部位を縮合させ、ゲル化剤部位を有するフェナジン色素を得た。最後に、保護基部位となるカルボン酸塩化物やクロロギ酸エステル類を還元したフェナジン色素に作用させることによって、対応するカラーフォーマー**1a-c**を合成した。

合成したカラーフォーマー**1a-c**について、種々の有機溶媒を用いてゲル化能を調査した(表 1)。5 mg の**1a-c**をねじロビンに入れ、そこに有機溶媒を加えて、カラーフォーマー及びゲル化剤が溶解するまで加熱

し、室温に冷めるまで静置した。冷めたねじ口びんを逆さにし、サンプルが落下しない場合にゲル化したものと判断した。

Table 1. Organogelation properties of color formers and gelator in organic solvents.

	CH ₃ CN	MeOH	acetone	THF	AcOEt	ether	toluene	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CCl ₄
1a	I	10	11	S	6.3	I	10	S	33	9.1
1b	I	14	13	S	3.6	I	11	S	33	11
1c	I	13	4.3	S	3.2	I	11	S	33	25
1g	I	50	I	50	I	PG	PG	6.3	I	PG

Values denote minimum gel concentration (MGC, g/L). PG: partial gel; S: solution; I: insoluble

カラーフォーマーゲル化剤 **1a-c** は、メタノール、アセトン、酢酸エチル、トルエン、塩化メチレン、四塩化炭素の6種類の有機溶媒をゲル化した。**1a-c** を比較すると、ゲル化する溶媒は同じであり、それぞれの溶媒に対する最小ゲル化濃度もほぼ近い結果となった。このことから、保護基部位を変更しても、ゲル化能にあまり影響がないことがわかる。**1a-c** は酢酸エチルを最も良くゲル化し、最小ゲル化濃度はそれぞれ、**1a** が 6.3 g/L、**1b** が 3.6 g/L、**1c** が 3.2 g/L であった。

そのため、 γ 線照射実験は、ゲル化剤 **1g** を用いた分散ゲルサンプルを調製し、⁶⁰Co を線源として行った。ゲルサンプルの吸光度の測定は、ゲルサンプルにゲル化に用いた溶媒を加えて加熱溶解させ、10 ml メスフラスコに希釈した溶液を用いて行った。

図 3 に、**1a** のクロロホルム溶液(2.5×10^{-4} M)の吸光度変化を示す。照射に伴う、発色体(**3a·Cl**)の吸収極大(569 nm)の増加が観測された。分散系のゲルサンプルは、ゲル化剤 **1g** を 5 mg 量りとしたねじ口びんに、**1a-c** 及び **1z** のクロロホルム溶液(2.5×10^{-4} M)を 400 μ L 入れることによって調製した。例として、図 4 に、**1a** 及び **1z** の分散ゲルの 100 Gy での吸光度を、図 5 に **1a** の分散ゲルでの照射結果の写真を示す。この方法で調製した全ての分散ゲルは、10 Gy で色変化を確認することができた。**1a-c** 間での保護基の違いによる発色感度の違いは見られなかった。

色素骨格にゲル化部位を持つ **1a-c** が、発色後の色素体の拡散を防止するかどうかについては、現在検討している。

図 6 に、未照射時の **1a** 及び **1z** の分散ゲルの経時変化を示す。ここから分かるように、含ハロゲン溶媒であるクロロホルムであっても、ゲル状態だと経時変化しにくいことが確認できた。

3 外部資金の応募・採択状況

日本化学会の萌芽研究に応募を行った。また、共同研究に向けての打ち合わせをセーレン株式会社やと行い、半期 10 万円、22 年度に 20 万円の奨学寄付金を受け取った。

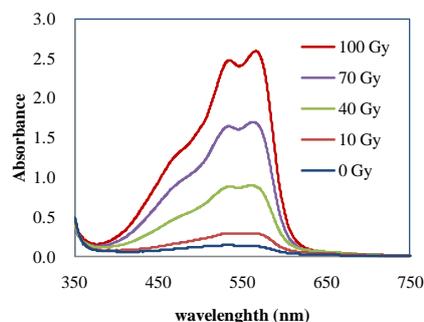


Figure 3. Spectra changes of **1a** to give colored form **3a·Cl** by γ irradiation in dry CHCl₃ ($[1a]_0 = 0.25$ mM).

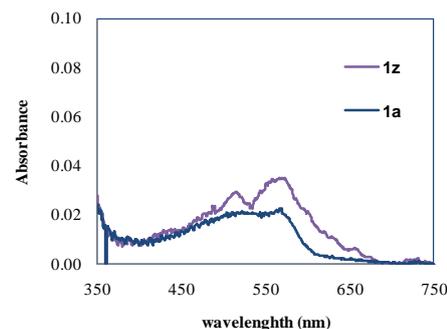


Figure 4. Spectra changes of **1a** and **1z** to give colored form **3a·Cl** or **4a·Cl** by γ irradiation in dry CHCl₃ ($[1a, 1z]_0 = 0.25$ mM).

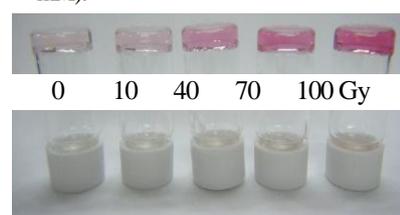


Figure 5. Image of dry CHCl₃ gel of **1a** to give colored form **3a·Cl** by γ irradiation (from left; 0, 10, 40, 70, 100 Gy).

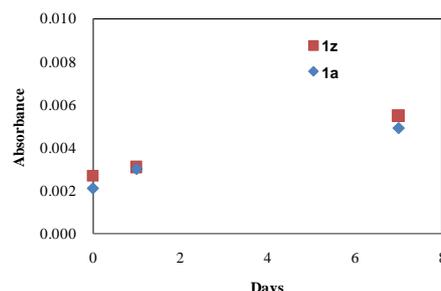


Figure 6. Absorbance changes of passing time at λ_{max} of **1a**, **1z**, **1a** gel and **1z** gel ($[1a, 1z, 1a$ gel and **1z** gel]₀ = 0.25 mM) in dry CHCl₃.