

平成 22 年 5 月 28 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550152

研究課題名（和文） 高感度放射線検出パッチの開発

研究課題名（英文） Development of Sensitive Color Dosimeter Using Diarylethenes

研究代表者

山口 忠承 (YAMAGUCHI TADATSUGU)

兵庫教育大学・大学院学校教育研究科・准教授

研究者番号：60295722

研究成果の概要（和文）：

放射線で発色された色彩に基づく線量計は、放射線治療や放射線による滅菌を確認する手段として広く用いられている。本研究では、高い放射線感受性を有するジアリールエテン誘導体の開発と応用を目的として研究を行った。ジアリールエテンは溶液中で微弱放射線照射により効果的に着色反応を示した。ポリマー媒体中の研究で無機や有機物質からなる蛍光性物質の添加は、放射線感受性を上げるために効果的であることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Dosimeters based on radiation-induced coloration are used extensively to monitor radiation doses in radiation processing industry as radiation curing and the radiation sterilization of medical products. In this work, we have selected diarylethene compounds, which have high sensitive for  $\gamma$ -ray radiation. The addition of fluorescent organic compound or inorganic metal increased the coloration of diarylethenes upon radiation.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：環境関連化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

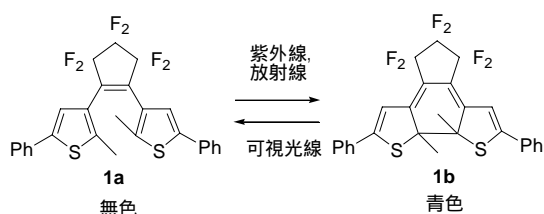
キーワード：カラー線量計、ジアリールエテン、放射線

## 1. 研究開始当初の背景

放射線は、放射性崩壊によって放出される粒子の作るビームである。高出力の放射線はそのままでは見ることができないが、人体にとって有害であるので、取り扱いの際に放射

線を認識する手段が必要である。一般的に、微弱放射線を検出する道具として、ガイガーカウンターや半導体検出器が使用されている。これらは、検出する装置がなくては放射線を検出することができない。これに対して、

放射線カラー線量計は放射線照射の有無を目視のみで検出することができる。このタイプの線量計は、放射線治療や放射線による滅菌の手段として広く用いられている。カラー線量計は化学線量計の1つである。現在、放射線カラー線量計として、PMMA線量計やフリッケ線量計が知られている。PMMA線量計は1-140KGyの大線量領域で使用可能であり、フリッケ線量計は40-400Gyの低線量領域の使用が可能である。この他、カラー線量計に関して、さまざまな機能性材料を用いた系提案されているが、大線量領域でのみ使用可能であり、かつ熱安定性に劣っている。以前の研究により、ジアリールエテンの1種である1, 2 - ビス(2, 4 - ジメチル - 5 - フェニル - 3 - チエニル)ペルフルオロシクロペンテン(1a)が放射線の検知に対して有効であることを確認している。この材料は、紫外光、可視光で光異性化し、熱安定性が高い色素であることが知られている。



実用化の際には、現状では目視による色変化が100Gy前後で起こるため、更なる放射線検知に対する高感度化が必要である。同時に、色素を分散した溶液中でなく、色素を可搬性に優れた状態で用いる必要がある。

## 2. 研究の目的

微弱放射線を検出する道具として、ガイガーカウンター、半導体検出器が使用されている。しかし、これらは装置がなくては放射線を検出することはできない。これに対して、放射線カラー線量計は放射線照射の有無を目視のみで検出することができる。本研究では微弱放射線の検出を目指し、従来のカラー線量計に置き換わる性能を有し、高感度で放射線検出可能で、かつ、フィルム形式で線量として機能する材料の開発を目的とする研究を行う。

## 3. 研究の方法

本研究では、放射線を検知する材料であるジアリールエテン誘導体の(1)色素構造の改変の効果、(2)媒体の改変や蛍光性添加材を加えることによる高感度化に関する研究を行った。照射は大阪府立大学先端科学研究所の<sup>60</sup>Coγ線の照射施設にて行った。

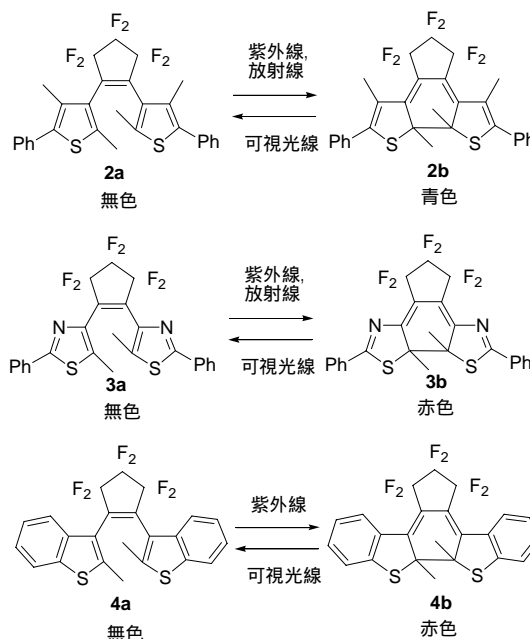
また、高感度化する他の取り組みとして紫外線を放射する化合物を添加した場合に関

する研究を行った。ジアリールエテン誘導体は、紫外線254-365 nmの光を照射することによって着色する。この波長の光が出る誘導体を加えることによって、誘導体からジアリールエテンへのエネルギー移動の効果によって高感度化することが期待される。

## 4. 研究成果

### (1) 色素の探索に関する研究

ジアリールエテン自身に放射線感受性を有することに関する研究は行われてきたが、どのような誘導体に関して効果的かに関する研究は広く行われていない。ジアリールエテンのエテン部位として、代表的な構造はチオフェン(1a)や(2a)を有する構造である。これらに加え、チアゾール(3a)やベンゾチオフェン誘導体(4a)も同様に熱安定性のあるフォトクロミック反応を起こすことが知られている。そこで、これらジアリールエテンの着色に関する検討を行った。



溶液中に、これらジアリールエテン誘導体を添加し、放射線照射による異性化反応を試みた。放射線照射前は全て2a-4aの構造であり、紫外線照射によって2b-4bが生成することにより着色する。溶液中で光閉環(着色反応)の反応量子収率が高い誘導体が効率よく放射線照射によって着色することが明らかになった。また、放射線着色したものは、光閉環(消色反応)の反応量子収率が高いため、放射線着色後しばらくして消色するという反応が認められた。この時点で、1a, 3aが消えにくく、放射線検知に対し最適な化合物の候補として挙げた。つまり、光閉環反応性が良く、光開環反応性の悪いものが、放射線検知色素として優れているということが判

明した。このうち、最も基本的な性能のよい **1a** を用いて更なる研究を行った。

## (2) 媒体の改変に関する放射線着色に関する研究

溶液中では放射線感受性を容易に確認することは可能であるが、可搬性を有する材料にする必要がある。溶液中での性質を調べることは、放射線感受性を検討するうえで必要である。そこで、まず溶液中における研究を行った。

ジアリールエテン(**1a**)の場合、ヘキサン、ベンゼン、トルエン、溶媒における放射線着色の効果について検討を行った。3つの溶媒の中で、トルエンが最もよく着色することが分かった。図1にトルエン中の吸収スペクトル変化を示す。

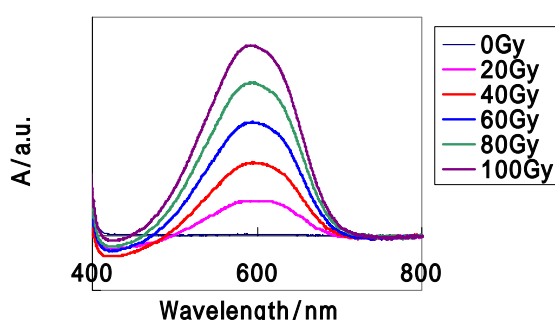


図1 .1aのトルエン溶液中におけるガンマ線照射による着色

着色の度合いは、放射線照射により、これら溶液中に 20Gy 程度で十分に着色した。溶液中での吸光度はこのジアリールエテンの溶媒中における溶解度が許す限り可能である。溶解度はこのジアリールエテンの場合およそ  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  程度である。また、放射線照射量と吸光度との間に図2に示すような直線関係があり、吸光度の変化(目視による色変化)を調べることにより、容易に放射線の照射量が分かることが判明した。この結果は従来のフリッケ線量計に準ずる放射線線量計となりうることを示している。しかし、この状態では、可搬性のある状態とは言えない。

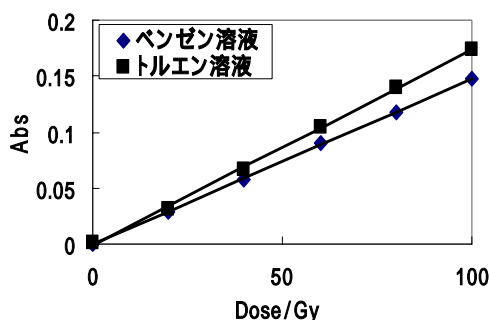


図2 .放射線照射量と 590 nm における着色との関係

そこで、今回、高分子媒体やポリシラン媒体中の放射線照射に基づく検討を試みた。

## (3) 固体媒体中における放射線の照射の効果

まず、放射線感受性のあるジアリールエテン **1a** をポリスチレンに分散させ、各種蛍光性添加剤を加える実験を試みた。

この実験を行う前に媒体のポリシランも放射線に関する研究は皆無であったので、放射線に対する耐久性を検討する必要がある。そこで、ポリシラン誘導体の放射線分解着色に関する研究と、ジアリールエテン+ポリスチレン+ポリシラン誘導体を加えた場合に関する研究を同時に試みた。

4種類の脂肪鎖もしくは芳香環を有するポリシランに、1KGy から 2000KGy の放射線を照射すると、若干茶褐色になった。炭化水素系の高分子で用いられている、放射線 100eV 毎に反応した分子数を表すパラメータである反応効率  $G_s$  (切断)、 $G_x$  (架橋) の値について検討を行った。実験の結果、高線量照射したポリシランは分解反応がすすみ、Muller プロットが約 500kGy で従わなくなることが明らかになった。ポリエチレンとポリスチレンとの比較により、分解は、フェニル置換基のような芳香環を有する場合は起こりにくいことが分かった。受け取った放射線のエネルギーがフェニル環に移り、放射線照射によって主鎖の分解につながりにくくする効果があることが考えられた。光吸収と光発光特性は特に影響がなかった。(図3)

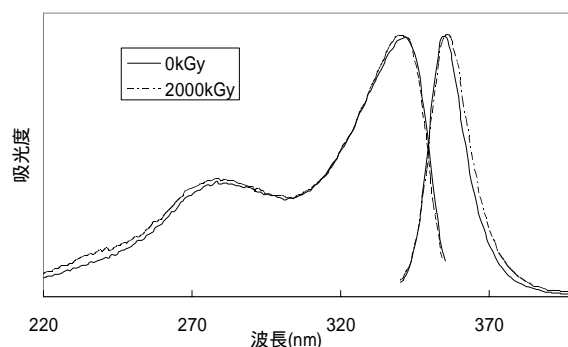


図3 ポリシラン誘導体の放射線照射前後における吸収と発光スペクトルの変化

次に、ポリスチレン中に、ジアリールエテン誘導体と、蛍光性添加材を加える実験を行った。

増感剤の主な効果は、紫外部で蛍光を発光することである。たとえば、ジアリールエテンは紫外光照射によって閉環反応し、着色するが、蛍光発光の増感剤の発光波長をジアリールエテンの紫外部の蛍光発光波長に合わせると、効果的にジアリールエテンの閉環反応が促され、着色体生成量の増大が期待される。ポリシランの系において、分子の堅牢性

と分解の結果から、放射線のエネルギーは効果的に蛍光発光する芳香環部位に集まり、蛍光発光しやすくなるものと考えられる。

実験を行った結果、モノマーの蛍光発光波長の合うもので増感の効果を得られた。代表例として、ポリスチレン + Np82 の場合を示す。(図4)

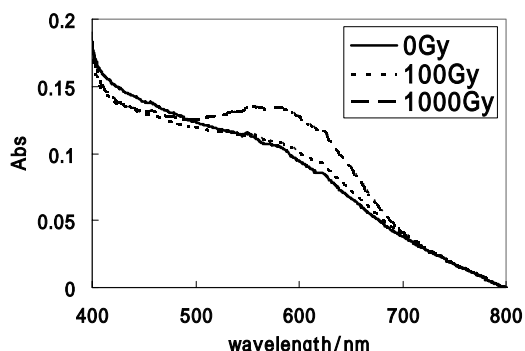


図4 . Np82(フィルム)の照射線量に対する吸光度変化

放射線照射に応じて若干の吸光度変化が認められた。この着色はジアリールエテン自身のものであり、約2倍の増感効果が得られた。もちろん、既存化合物で見られるような熱退色反応は起こらないため、暗所下で保存している限りにおいては、着色状態を維持する。着色したサンプルは、可視光によってもとの無色の状態にもどる。放射線と可視光線の間で交互の照射を行うと繰り返し利用できる。ポリシランの側鎖にアントラセンを加えた系でも同様な増感作用が認められた。つまり、系内に蛍光物質を導入すると、放射線エネルギーがジアリールエテンへ移動し閉環効率が上がり、結果的に増感作用があることが明らかになった。

無機蛍光体を添加した場合においても、同様に **1a** を含むポリスチレン放射線を照射した。無機蛍光体としてバリウム、ユーロピウム、ケイ素などを含む蛍光体を含む物質では、Np82 同様の増感作用が認められた。

問題点としては、サンプルを作成する際にジアリールエテン自身の溶剤に対する溶解性が悪く、希薄な状態でフィルムになるためうまく色素が活用されていない点である。フィルム厚を厚くすると問題は解決されるものと考えられる。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計4件)

T. Yamaguchi, W. Taniguchi, T. Ozeki, S. Irie, M. Irie, Photochromism of diarylethene oxazole derivatives in a single-crystalline phase, J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 207, 2009, 282.

T. Yamaguchi, S. Takami, M. Irie, Photochromic Properties of 1,2-bis(6-substitute-2-methyl-1-benzofuran-3-yl)ethane derivatives, 193, 2008, 146.

山口忠承, インクジェットプリンター用フォトクロミック色素の開発、月刊自動認識、査読無、12、2008、12.

入江せつ子, ジアリールエテンを用いた高感度カラー線量計、放射線化学、査読有、85、2008、1

[学会発表](計4件)

山口忠承, 谷口涉, 香川知慶, 尾関徹, 還元反応を利用した新規フォトクロミック化合物の創製, 日本化学会第90春季年会, 2010.3.26, 近畿大学, 大阪

山口忠承, 難波浩二, 尾関徹, 入江せつ子, 非対称アリール部位を有するフォトクロミックベンゾフラン誘導体の光反応性, 日本化学会第89春季年会, 2009.3.27, 日本大学, 千葉

S. Irie, T. Kojima, M. Irie, "Sensitive Color Dosimeters Using Photochromic Diarylethenes", APSRC2008, Aug.29-Sep.1, 2008, Tokyo, Japan.

S. Irie, M. Irie, "Sensitive Color Dosimeter Using Photochromic Diarylethenes", ISOP-07, Oct. 8, 2008, Vancouver, Canada.

## 6 . 研究組織

(1) 研究代表者

山口 忠承 (YAMAGUCHI TADATSUGU)

兵庫教育大学・学校教育研究科・准教授

研究者番号: 60295722

(2009年度)

入江 せつ子 (IRIE SETSUKO)

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 90100180

(2007, 2008年度)

(2) 研究分担者

小嶋 崇夫 (KOJIMA TAKAO)

大阪府立大学・放射線研究センター・助教

研究者番号: 70360047

(2008, 2009年度)

山口 忠承 (YAMAGUCHI TADATSUGU)

兵庫教育大学・学校教育研究科・准教授

研究者番号: 60295722

(2008年度)