

[2024202010]

放射線検出のための色素ゲル線量計の開発研究

Development of the Radiochromic Gel Dosimeters

太刀川達也*, 三島翔, 綱島大紀, 遠田拓海, 松島大

Tatsuya Tachikawa, Shou Mishima, Daiki Tsunashima, Takumi Onda, Dai Matsushima
Faculty of Engineering, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University

Abstract

The color former was developed to visually detect radiation that is harmful to the human body but imperceptible to the human senses. Gel dosimeters using these color formers are useful for visual detection of irradiated areas of heavy ion beams used in cancer therapy. In order to obtain clear images upon irradiation with heavy ion beams, new color formers with substituents that interact with the gelator and inhibit the diffusion of the chromophore in the gel are required. This paper reports on the detection of heavy particle radiation by hydrogel dosimeters based on the oxidative coupling of 4-aminoantipyrine with aniline derivative. The hydrogel dye dosimeters containing cyclodextrin or bentonite with regard to the diffusion protection of the conventional phenothiazine chromophores and the organogel dye dosimeters containing the new phenothiazine chromophores and organogel dye dosimeters containing system chromophores are also reported.

Keyword: color former, dye dosimeter, hydrogel, organogel, hydrogelator, organogelator, 3d imaging

1. はじめに

1.1 研究背景

我々はγ線の照射を目視で確認するため、水溶液や有機溶媒中で数 Gy の低線量で発色するカラーフォーマーの開発研究を行ってきた[1-4]。癌治療に用いられる重粒子線の放射線量が 15 Gy 程度であることに着目し、本研究室で開発されている脂溶性・水溶性カラーフォーマーと、オルガノゲル・ヒドロゲル化剤を組み合わせることでオルガノゲル・ヒドロゲル色素線量計を作成し、発色能を評価することで、癌治療における重粒子線の照射線量の空間分布を目視により観測するための色素線量計を創製することが本研究の目的である。

癌治療においては、重粒子線の線量と照射範囲を決められた線量と患部の大きさに揃えるが、その修正がきちんとされているか、患部の大きさを超える範囲の空間を、狭い間隔で1点、1点 照射、計測しておかなければならないため、長大な時間と照射回数が必要となっている。色素ゲル線量計が開発されることにより、一度に全面で線量を観測することができ、照射準備にかかるサイクロトロンの使用時間を大幅に短縮でき、より多くの患者に重粒子線を照射できるようになると考える。癌治療に用いられる放射線量の分布を一度に簡便に観測するための3D色素ゲル線量計の開発を目的とし、新しい水溶性カラーフォーマーや低分子ヒドロゲル化剤の開発に取り組む。

1.2 本年度の取り組み

フェニレンジアミン類とフェノール類やアニリン類との酸化的カップリングを利用した溶液系線量計で、ガンマ線照射による高い発色が得られることがわかり、昨年度より酸化的カップリングを利用した重粒子線検出のためのヒドロゲル線量計の作成を試みて来たが、フェニレンジアミン類の精製が難しく、ゲル作成時に発色が見られ、それらを用いたヒドロ

ゲル線量計の作成が困難であり、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンを用いた色素ゲル線量計に重粒子線照射を行うことができなかった。本年度は、ようやく作製できた *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンを用いた色素ゲル線量計に加え、4-アミノアンチピリンとアニリン類を用いた色素ゲル線量計を作成し、重粒子線による発色の確認を行うことができた。更には、カプラー部位を有するヒドロゲル化剤をカップリング線量計に利用することを考え、電子豊富な芳香環をもつ低分子ヒドロゲル化剤の応用を試みた。

また、従来から研究を進めているフェノチアジン系カラーフォーマーを用いた色素ゲル線量計において、発色体の拡散防止のためにシクロデキストリンや粘土鉱物であるベントナイトを添加した線量計を作成し、重粒子線照射により生成した発色体の拡散を評価した。また、オルガノゲル色素線量計では、ゲル化剤部位をカラーフォーマーに置換したカラーフォーマーゲル化剤の合成と機能評価を行ったので報告する。

2. 酸化カップリング系カラーフォーマーを用いたヒドロゲル色素線量計

2.1 研究背景

2022 年度の研究で、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンとナフトール系、ナフトール系カプラー類との酸化的カップリング反応が弱アルカリ性水溶液でγ線照射により明瞭に発色したことから、それらを基質に用いたゲル線量計の作成を試みた。しかしながら昨年度の研究では、その調製中にカラーフォーマー溶液やゲルの発色が見られ、再現性のよい線量計の作成ができなかった。

本年度の研究では、酸化的カップリングを利用した色素ゲル線量計を作成するため、*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン **1** とナフトール系カプラー **2** を

用いて、ようやく調製できた κ -カラギーナンゲル線量計に加え、酸化のカップリングによる過酸化水素検出によく用いられている 4-アミノアンチピリン **3** と、アニリン類カプラー **4** を用いて作成した κ -カラギーナンゲル線量計に、ガンマ線、重粒子線を照射し、色素ゲル線量計の発色能を評価することとした。それらのカップリング系の反応機構を図 1 に示す。

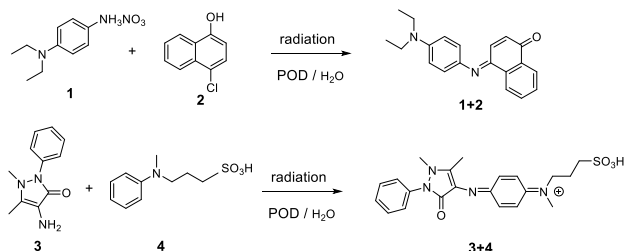


Figure 1. Dye formation of *N,N*-diethyl-*p*-phenylenediamine with naphthol copuler **2** and 4-aminoantipyrine **3** with aniline coupler **4** by radiation.

これらのゲル線量計にはカップリングを安定に進行させるために POD (ペルオキシダーゼ) が添加剤として加えられている。

2.2 カップリング色素ゲル線量計の作成

N,N-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンの硝酸塩 **1** を作成し、最終的な濃度が $[1]_0 = 0.72 \text{ mM}$ 、 $[2]_0 = 0.32 \text{ mM}$ となるように秤量し、酸化防止に亜硫酸ナトリウム、POD 水溶液を $0.4 \mu\text{M}$ になるように加えた蒸留水溶液を調製した。そして κ -カラギーナンを 15 gL^{-1} の濃度になるように加えて加熱して溶かし、冷却してゲル線量計を作成した。4-アミノアンチピリン **3** とカプラー **4** を用いた色素ゲル線量計も同様に、最終的なカラーフォーマー濃度が $[3]_0 = 0.72 \text{ mM}$ 、 $[4]_0 = 0.32 \text{ mM}$ となるようにそれぞれ秤量し、 $4 \mu\text{M}$ の POD 水溶液を 1 mL 加えた後に希水酸化ナトリウム水溶液を加え水溶液を調製した。そして κ -カラギーナンを 15 gL^{-1} の濃度になるよう加えて加熱し溶解させ、冷却してゲル線量計とした。

2.3 カップリング系色素ゲル線量計への放射線照射実験

γ 線の照射は ^{60}Co を線源とし、 100 Gy/h で 6 分、24 分、42 分の照射を行い、それぞれ照射線量は 10, 40, 70 Gy とした。本報告の以降の章での γ 線照射実験においても、同様の条件で 10, 40, 70 Gy での γ 線の照射を行っている。*N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン色素ゲル線量計の結果を図 2 に、4-アミノアンチピリン色素ゲル線量計の結果を図 3 に示す。



Figure 2. Images of κ -carrageenan gel of **1+2** after γ irradiation ($[1]_0 = 0.72 \text{ mM}$, $[2]_0 = 0.32 \text{ mM}$, $[\text{POD}]_0 = 0.40 \mu\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.02 \mu\text{M}$, $[\kappa\text{-carrageenan}]_0 = 15 \text{ gL}^{-1}$).



Figure 3. Images of κ -carrageenan gel of **3+4** after γ irradiation ($[3]_0 = 0.72 \text{ mM}$, $[4]_0 = 0.32 \text{ mM}$, $[\text{POD}]_0 = 0.40 \mu\text{M}$, $[\text{NaOH}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\kappa\text{-carrageenan}]_0 = 15 \text{ gL}^{-1}$).

図 2 に示すように *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンゲル線量計では、線量計調製時からの発色が見られ、 γ 線照射後の発色も不明瞭なものであった。一方で、図 3 に示す 4-アミノアンチピリンゲル線量計では、薄赤色の発色が見られた。以上の結果を見て、それぞれのゲル線量計を作成し、重粒子線照射実験を行った。重粒子線の照射は、癌治療にも用いられる炭素イオンビームを用いることとした。炭素イオンビームの照射条件は 220 MeV に加速した 5 価の炭素イオン ($^{12}\text{C}^{5+}$) ビームを 4 pA で $7.5 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$ の範囲でスキャンさせ、試料管の上部から 30 秒間と 60 秒間照射した。この後の各章での重粒子線照射実験も炭素イオンビームを用いて同じ照射条件で照射した。重粒子線照射した試料管をしていない試料管と共に次頁の図 4 と図 5 に示す。

図 4 を見てわかるように *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミンゲル線量計では未照射のものにも若干の発色が見られるが、炭素イオンビームの照射では未照射のものと比較して明瞭に発色が見られた一方で、 γ 線では 70 Gy の照射でもあまり発色が見られなかった 4-アミノアンチピリンゲル線量計で最もよく発色していた。2 mm の深さまで侵入するとして計算した 4 pA の 220 MeV に加速した 5 価の炭素イオンビームは計算によると 30 秒間の照射でおよそ 500 Gy になる。計算によると濃く発色してもよい計算になるが、当研究室では、 γ 線でもよく発色しても重粒子線ではあまり発色しない線量計が多く、 γ

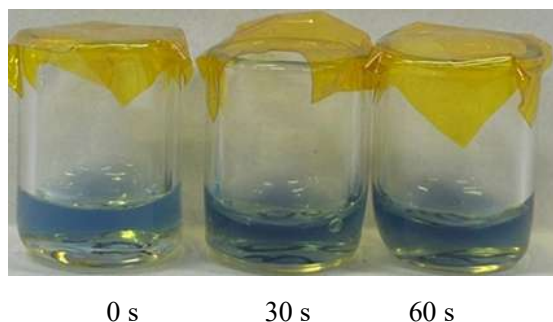


Figure 4. Images of κ -carrageenan gel of **1+2** after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation ($[\mathbf{1}]_0 = 0.72 \text{ mM}$, $[\mathbf{2}]_0 = 0.32 \text{ mM}$, $[\text{POD}]_0 = 0.40 \mu\text{M}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 0.02 \mu\text{M}$, $[\kappa\text{-carrageenan}]_0 = 15 \text{ gL}^{-1}$).

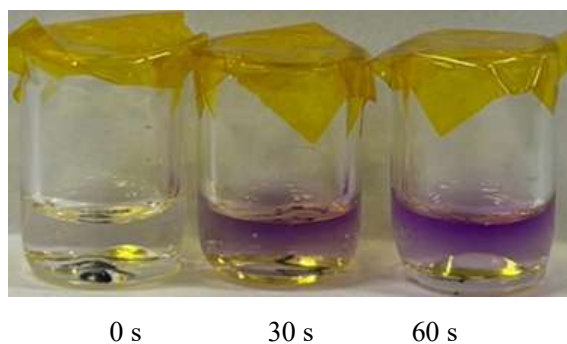


Figure 5. Images of κ -carrageenan gel of **3+4** after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation ($[\mathbf{3}]_0 = 0.72 \text{ mM}$, $[\mathbf{4}]_0 = 0.32 \text{ mM}$, $[\text{POD}]_0 = 0.40 \mu\text{M}$, $[\text{NaOH}]_0 = 10 \mu\text{M}$, $[\kappa\text{-carrageenan}]_0 = 15 \text{ gL}^{-1}$).

線をよく発色することを重粒子線で発色する目安としていたが、 γ 線での発色が余りよくないにも関わらず、重粒子線で非常に顕著に発色する珍しい例となった。

γ 線照射によりカラーフォーマーが発色する機構は、媒体から生成するラジカルなどを介した間接的な作用によるものであり、重粒子線照射がカラーフォーマーを発色させる機構は、粒子線が直接的にカラーフォーマーにエネルギーを与えることによるものと考えられる。粒子線が酸化カップリングに与える作用は明らかではないが、4-アミノアンチピリンゲル線量計では未照射時の発色も全く見られておらず、今後の色素ゲル線量計を構築する上での良い結果が得られたものと考えられる。

このことを利用して、新しい色素ゲル線量計の構築を考案している。今回の線量計では、 κ -カラギーナンをゲル化剤として用いたが、その代わりとしてアニリン部位やフェノール部位をもつ低分子ヒドロゲル化剤を用いたゲル線量計を調製することである(図6)。 N,N -ジエチル- p -フェニレンジアミンや4-アミノアンチピリンがゲル線量計の中で架橋している低分子ヒドロゲル化剤と反応することで発色体がゲル中で固定され、拡散がない色素ゲル線量計が構築できると考える。

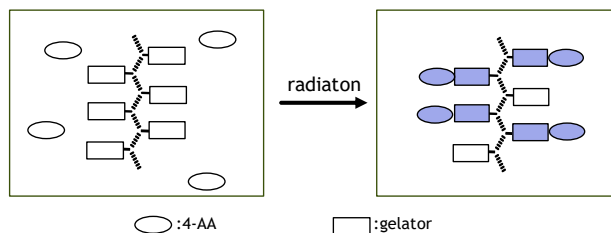


Figure 6. Proposal of new radiochromic hydrogel dosimeter

そこで、カップリング反応のカプラーとなるための分子内に電子豊富な芳香環を有する低分子ヒドロゲル化剤を用いた色素ゲル線量計の創製を考案した。

3. 電子豊富な芳香環を有する低分子ヒドロゲル化剤を用いた色素ゲル線量計

3.1 研究背景

水をゲル化することができるベンゼン環ナフタレン環などの芳香環を有する低分子ヒドロゲル化剤として、Fmoc ゲル化剤 **5** や 2-ナフトールゲル化剤 **6** (図7) が知られている。色素ゲル線量計を構築するためのゲル化剤としてそれらを利用することができないか色素ゲル線量計を作成して評価することとした。これらのゲル化剤は水をゲル化するために加熱温度が比較的低かったり、ゲル化に pH 操作を用いたりするため、未照射時の線量計の発色を抑えることや、カプラーを添加することで酸化的カップリングによる発色が期待できる。

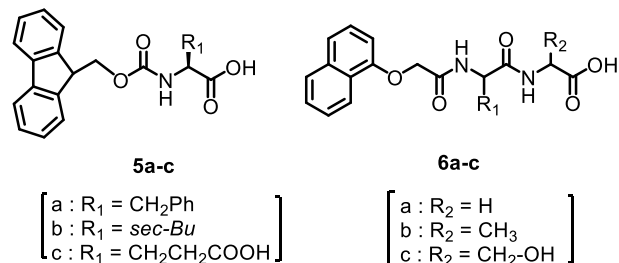


Figure 7. Fmoc gelator **5a-c** and 2-naphthol gelator **6a-c**.

3.2 色素ゲル線量計の作製と放射線照射

それぞれ、蒸留水をゲル化することが困難であり、**5a** が pH = 7.4 の PBS 緩衝液をゲル化することができたが、**5b,c** は水溶液をゲル化することができなかった。また、**6a-c** はゲル化には pH を酸性にする操作が必要であるが、**6a-c** を用いて水をゲル化するのに予想外に大量の pH 調整剤 (GDL: glucono- δ -lactone) が必要であり、水溶液の液性が酸性に偏ることから酸化的カップリング

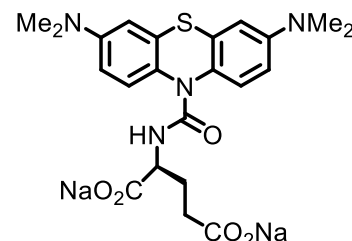


Figure 8 Color former 7.

に用いるヒドロゲル化剤としての有用性が低いことがわかった。そこで、フェノチアジン系カラーフォーマー **7** (図 8) を用いた色素ゲル線量計を作成し、 γ 線、重粒子線照射実験を行ったが、その発色は小さかった。**5a** の炭素イオンビーム照射結果を図 9 に、**6b** の炭素イオンビーム照射結果を図 10 に示す。



Figure 9. Images of **5a** gel of **7** after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation ($[\text{7}]_0 = 0.13 \text{ mM}$, $[\text{5a}]_0 = 5.2 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0.65 \text{ mM}$).

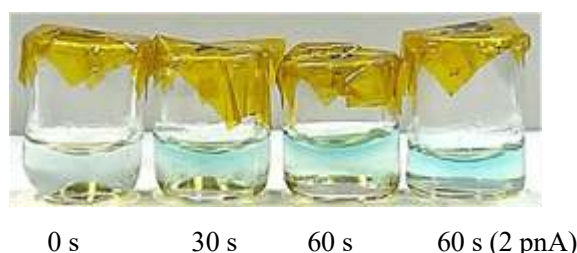


Figure 10. Images of **6b** gel of **7** after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation ($[\text{7}]_0 = 0.13 \text{ mM}$, $[\text{6b}]_0 = 5.2 \text{ mM}$, $[\text{GDL}]_0 = 6.2 \text{ M}$).

それぞれ、粒子線照射による発色が見られたが、類似のカラーフォーマーと κ -カラギーナンをゲル化剤として用いて作成した線量計よりも発色が小さいことがわかった。液性が酸性であったことやゲル化剤の種類や水中での分散性の違いが発色の違いに現れたものと考えている。

4. 発色体の拡散防止のための β -シクロデキストリン、ベントナイトの添加効果

4.1 研究背景

色素ゲル線量計を用いて目視で放射線の軌跡を確認するためには、照射で生成された発色体がゲル中で拡散することを防ぐことが必要である。発色体がゲル中を拡散できなくするためにはゲルを固くしたり、発色体の分子が大きくなるように修飾したりすることも有用であると考えられるが、ゲル化させるのに必要な量以上のゲル化剤が必要だったり、カラーフォーマーの合成が複雑になったりすることが考えられる。 β -シクロデキストリンは水中で有機化合物を包接することが知られていて、フェノチアジン系カラーフォーマーの発色体であるメチレンブルーを包接することが知られている。ベントナイトはカチオンを含む粘土鉱物で、吸水による膨潤性、陽イオン交換能による吸着性等の性質をもっている。水と

接触すると層間陽イオンと水分子が水和し、単位層間の距離が増加していくことによって膨潤する。また、ベントナイトの主成分であるモンモリロナイトの層間陽イオンは、他の陽イオンと簡単にイオン交換できるため、カチオン性色素であるメチレンブルーが層間のイオンと交換され、ベントナイトに補足されることが期待できる。本研究では、フェノチアジン系カラーフォーマーを用いた色素ゲル線量計への β -シクロデキストリンやベントナイトを添加することによる発色体の拡散の防止効果について検討する。ゲル化剤には κ -カラギーナンとアガロース、フェノチアジン系カラーフォーマーとして **8** を用いた (図 11)。

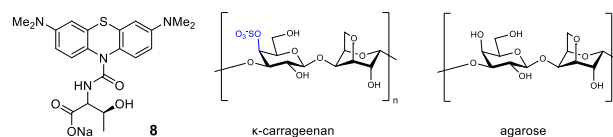


Figure 11. Structures of color former **8**, κ -carrageenan and agarose.

4.2 フェノチアジン系カラーフォーマーを用いた κ -カラギーナンヒドロゲル線量計への β -シクロデキストリン、ベントナイトの添加効果

カラーフォーマーの発色体と同じ発色体構造をもつメチレンブルーは、単量体では 665 nm 付近に吸収極大を与えるが、 κ -カラギーナゲル中では、 κ -カラギーナン分子との相互作用により会合体を形成し、より短波長側の 565 nm に吸収極大をもつ。これは、 κ -カラギーナンがもつスルホン酸アニオンとカチオン性である発色体の相互作用によるものであり、構造中にスルホン酸アニオンをもたないアガロースゲル中では発色体は、会合体の吸収極大である 565 nm の吸収は現れず、単量体の 665 nm の吸収が見られる。例えば、メチレンブルー(**MB**)の κ -カラギーナゲルを作成すると室温付近では会合体である 565 nm の吸収が得られ、 κ -カラギーナンと相互作用していることがわかる (図 12)。

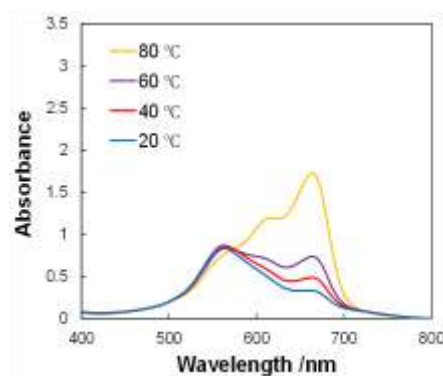


Figure 12. Absorbance change of **MB** in κ -carrageenan gel or solution at each temperature ($[\text{MB}]_0 = 0.042 \text{ mM}$).

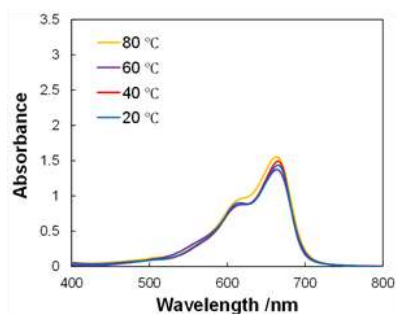


Figure 13. Absorbance change of **MB** in agarose gel or solution at each temperature. ($[\text{MB}]_0 = 0.042 \text{ mM}$).

その後、ゲルを 80 °C まで加熱してゾル状態にすると 565nm の吸収は消え、単量体の 665nm の吸収になる。一方で、アガロースゲルでは低温でも高温でも 665nm の単量体の吸収しかみられず、発色体とアガロースに相互作用はないと考えられる (図 13)。

カラーフォーマー **8** の κ -カラギーナングルに γ 線を照射した。添加剤なしの照射前、10, 40, 70 Gy 照射後のスペクトルの変化を図 14 に、 β -シクロデキストリンを添加したゲル線量計について図 15 に、ベントナイトを添加したゲル線量計について図 16 に示す。

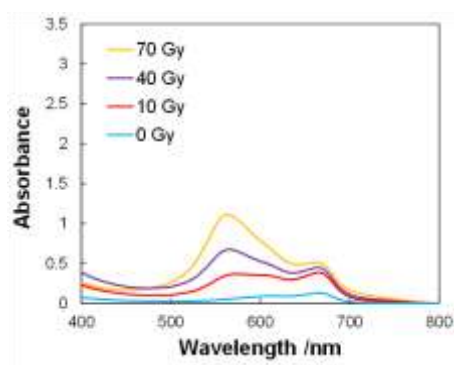


Figure 14. Absorbance change of color former **8** in κ -carrageenan gel after γ irradiation ($[\text{8}]_0 = 0.042 \text{ mM}$).

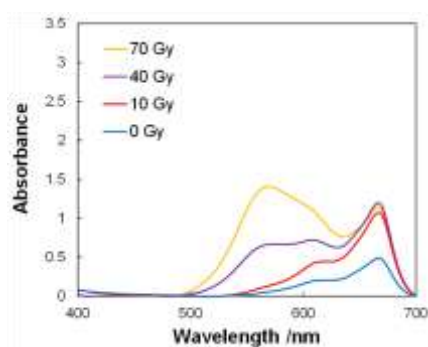


Figure 15. Absorbance change of color former **8** in κ -carrageenan gel containing β -cyclodextrin after γ irradiation ($[\text{8}]_0 = 0.042 \text{ mM}$, $[\beta\text{-CD}]_0 = 18 \text{ g/L}$).

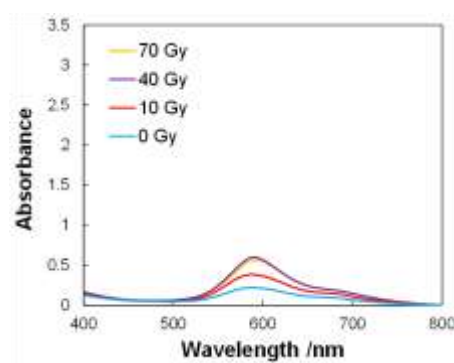


Figure 16. Absorbance change of color former **8** in κ -carrageenan gel containing bentonite after γ irradiation ($[\text{8}]_0 = 0.042 \text{ mM}$, $[\text{Bentonite}]_0 = 0.16 \text{ g/L}$).

κ -カラギーナングルでは照射線量が増え、発色体の生成量が増えるにつれ 565 nm の会合体の吸収が大きくなっていくが、 β -シクロデキストリンを添加した線量計では、10 Gy の照射までは 665 nm の単量体の吸収が増加していた。これは、生成した発色体が β -シクロデキストリンに包接されることで単量体としての吸収が現れたと考える。一方で、ベントナイトを添加した場合は 665 nm の単量体の吸収はほとんど見られない。これは発色体がベントナイトに吸着し、同じく周囲に吸着した発色体と相互作用していることによると考える。よって、 κ -カラギーナングル中に β -シクロデキストリンやベントナイトを添加することで発色体は拡散し難くになると考えられる。

β -シクロデキストリン、ベントナイトを添加した κ -カラギーナングル線量計への炭素イオンビームの照射結果を照射 1 日後の試料と共に、 β -シクロデキストリンについては、図 17 に、ベントナイトについては図 18 に示す。

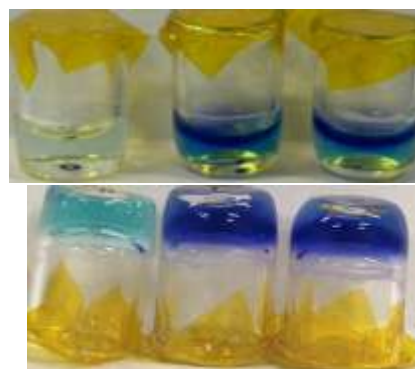


Figure 17. Images of color former **8** in κ -carrageenan gel containing β -cyclodextrin after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation (up) and one day after (down) ($[\text{8}]_0 = 0.125 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1.25 \text{ mM}$, $[\beta\text{-CD}]_0 = 18 \text{ g/L}$).



Figure 18. Images of color former **8** in κ -carrageenan gel containing bentonite after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation (up) and one day after (down) ($[\mathbf{8}]_0 = 0.125$ mM, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 1.25$ mM, $[\text{Bentonite}]_0 = 0.16$ g/L).

上が粒子線照射直後、下が照射 1 日後の画像である。照射から 1 日が経過した試料では、粒子線未照射の試料にも全体的な発色が見られるように、照射後の試料においても全体的に青色の発色が強くなっているが、よく見ると、照射により発色した部分と青色の濃さに差が見られ、拡散が防止されているように見える。時間経過による自発的発色が小さい線量計の創製も依然として課題である。

4. ゲル化剤部位をもつフェノチアジン系カラーフォーマーを用いた色素ゲル線量計

4.1 研究背景

環境負荷が小さく安全性の高いヒドロゲル線量計の創製が急務であるが、発色感度の大きいオルガノゲル線量計も魅力的である。高分解能であれば、密封された容器で利用することで、実用的な利用が可能であるかもしれない。当初フェノチアジン系カラーフォーマーを利用するにあたり、どうしてもカラーフォーマーの水溶性が低いことから有機溶媒での検討を行ってきたこともあり、オルガノゲルを用いた色素ゲル線量計の開発も続けている。

本章では、発色体の拡散防止を目的としたゲル化剤としての機能と発色剤としての機能を併せもつカラーフォーマーオルガノゲル化剤の検討について報告する。

4.2 カラーフォーマーオルガノゲル化剤の設計

フェノチアジン系カラーフォーマーにオルガノゲル化剤としての機能を発現する部位を組み込む場合、保護基部位と呼んでいる部位に組み込む場合 (図 19: カラーフォーマー **9**) と色素となる部位の側鎖に組み込む場合 (図 19: カラーフォーマー **10**) が考えられる。カラーフォーマー **9** は合成が比較的簡単であるが、結合部位を変えて発色能を変化させるのが難しく、ゲル化剤部位から発色体が切れるので発色体が拡散する心配もある。側鎖部位にゲル化剤部位を組み込んだカラーフォーマー **10** は、発色体が

ゲル化剤部位から離れる心配はなく、保護基部位を変化させて発色能を変えることは簡単であるが、合成が難しい。色素部位の端にジエチルアミノ基を有するカラーフォーマーの合成を試みたが合成は困難で、末端にジエチルアミノ基をもたない **10** が合成できた。

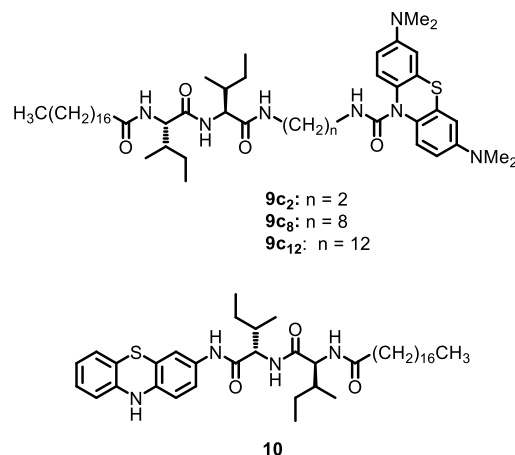


Figure 19. Structures of color former **9** and **10**

カラーフォーマー **9** は四塩化炭素、トルエン、酢酸エチル、ジクロロメタン、アセトン、エタノール、メタノールなどの多種の有機溶媒でゲルを形成し、カラーフォーマー **10** は、メタノール、エタノールといったアルコール類をゲル化することができた。

カラーフォーマー **10** を用いたエタノールゲル線量計を作成し、 γ 線、重粒子線の照射実験を行ったが、目視で確認できるような発色はみられなかった。カラーフォーマー **10** はクロロホルムや四塩化炭素のような活性種が多く発生する溶液で紫外線を照射すると紫色に発色する。カラーフォーマー **10** は、電子供与性を有し、共役系に参加することによりカチオン種を安定化することができるジエチルアミノ基を側鎖にもたないことから、ジエチルアミノ基を有するいつもの色素部位より、カチオン種である発色体の安定性が低いことが予想され、保護基の脱離反応や色素部位の酸化反応が進行しなかったと考えられる。

次項では、カラーフォーマー **9** についての放射線照射結果を報告する。

4.3 カラーフォーマー **9** を用いた色素ゲル線量計への放射線照射

カラーフォーマー **9** は様々な有機溶媒をゲル化することからそれらをゲル化剤として用いたオルガノゲルを作成し、 γ 線照射実験を行った。カラーフォーマー **9c2** のトルエンゲルへの γ 線照射結果を図 20 に示す。発色しやすくするため、四塩化炭素を 2.5 mM になるように添加してある。

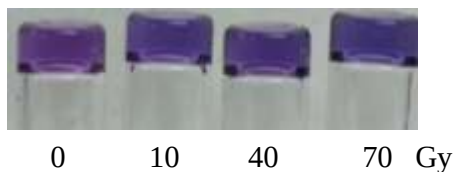


Figure 20. Images of toluene gel of **9c2** after γ irradiation ($[9c2]_0 = 10 \text{ gL}^{-1}$, $[CCl_4]_0 = 2.5 \text{ mM}$).

カラーフォーマーをゲル化剤としても使うため、カラーフォーマー濃度が他のゲル線量計と比較して高いため、照射前の発色が大きくなっている。 γ 線による発色の増加もあるが、色変化が見づらくなっている。カラーフォーマーゲル化剤のゲル化剤としての使用は難しいと判断し、オルガノゲル化剤として **11c2** (図 21) を、カラーフォーマーとして **9c8** を 0.25 mM の濃度になるように加えた酢酸エチルゲル線量計を作成し、炭素イオンビームの照射実験を行った (図 22)。

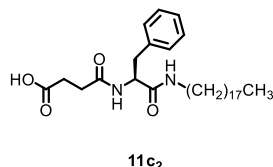


Figure 21 Organogelator **11c2**

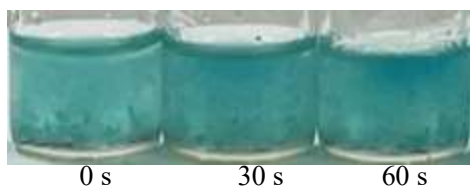


Figure 22. Images of ethyl acetate gel of **11c2** containing color former **9c8** after $^{12}\text{C}^{5+}$ beam irradiation ($[9c8]_0 = 0.25 \text{ mM}$, $[11c2]_0 = 32 \text{ gL}^{-1}$).

オルガノゲル線量計では溶媒の揮発防止のため、密封できるネジ口瓶にゲルを作成していることから、照射時にイオンビームがネジ口部分を通過するため、ビームが通過できる窓口が狭くなっている。画像では内部が発色している様子が確認しづらくなっているが、照射直後の目視による確認では、ゲルの上部中央が丸く青色に発色している様子が見て取れた。

以上のようにカラーフォーマーゲル化剤が多段階合成により合成できたが、線量計作製時の発色が見られ、放射線照射後の発色も不明瞭なものであった。カラーフォーマーのフェノチアジン部位にジエチルアミノ基を入れることで発色感度は向上すると考えられる。

5. まとめ

本年度の研究では、図 5 に見られるように 4-アミノアンチピリンとアニリン系カップラーとの酸化カップリングを利用した k-カラギーナンゲル線量計が発

色することが見いだされた。また、図 17 (上) で示すようにシクロデキストリンを添加することでフェノチアジンカラーフォーマーの明瞭な青色の発色を実現することができた。今後は、図 6 に示すような低分子ゲル化剤とゲル中に分散させたカップラーとの酸化的カップリング反応を実現し、色素のゲル中の拡散が見られない色素ゲル線量計を実現することを目的とした新規線量計の創製を目指す。

参考文献

- [1] 太刀川達也, 「放射線を視覚で検知するための機能性色素材料」・放射線物質対策技術-除去、モニタリング・装置・システム開発-, 株式会社エヌ・ディー・エス, pp. 249-257, 2015, 太刀川達也 「放射線量を色で把握」・Isotope News, 731(3), PP.7-11, 2015.
- [2] Tachikawa T., Sato Y. and Tokita S., Synthesis and Radiation Sensitivity of Phenoxazine Type Color Formers Including Thiol Ester Protective Group, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 431, pp. 461-466 (2005). 太刀川達也,
- [3] 太刀川達也, 「放射線検出のためのカラーフォーマーゲル化剤」, 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., H. Itoi, Y. Sekine, M. Sekiguchi, and T. Tachikawa, "A Novel Color Former Organogel for Radiation Detection Systems", Chem. Lett., 38, 1002-1003, 2009.
- [4] 太刀川達也, 小泉知恵, 山田琴美, 高瀬康生, 2023 年度 日本原子力研究開発機構・量子科学技術研究開発機構 施設利用共同研究 一般共同研究 成果報告書, 2024, 太刀川達也, 吉岡雅俊, 早川堅登, 遠田拓海, 松島 大, 2022 年度 日本原子力研究開発機構・量子科学技術研究開発機構 施設利用共同研究 一般共同研究 成果報告書, 2023, 太刀川達也, 藤田智哉, 綱島大紀, 山田琴美, 飯嶋亮樹, 小泉知恵, 2021 年度 日本原子力研究開発機構・量子科学技術研究開発機構 施設利用共同研究 一般共同研究 成果報告書, 2022.