

再録論文

005 アズレンに関する研究(第2報^{*1}) 放射線のアズレンに対する作用 グアイアレンズの線照射について その2^{*2}

小倉 勲, 平山 宏, 中村勝一, 大谷 靖

*Studies on Azulenes. II^{*1}. The Action of Radiant Rays on Azulenes. The γ -Ray Radiation on Guaiazulene. (2^{*2})*

Isao Ogura, Hiroshi Hirayama,
Katsuichi Nakamura, and Yasushi Otani^{*3}

薬学雑誌 87, 894—879 (1967)

Guaiazulene was irradiated with γ -rays at a constant dose rate and its absorption spectrum was compared with those of the compounds irradiated at different dose rates. There was almost no changes according to difference in dose rates, and absorption intensity tended to decrease with increasing irradiation dose. Irradiation of a solution of different concentrations of 10^{-1} , 10^{-2} , and $10^{-3} M$ at the same dose level indicated that a dilute solution is more liable to be affected.

A $10^{-2} M$ solution was irradiated with 10^7 and 10^8 r, the solution was evaporated, and the sample was submitted to elemental analysis. Analytical values suggested that guaiazulene has been reduced and the product did not form a crystalline addition compound with picric acid or 1,3,5-trinitrobenzene. In the infrared spectra, the peaks at 1562 and 1532 cm^{-1} , which are considered to indicate the azulene skeleton, were absent in the spectrum of the irradiated sample, in which a new peak appeared at 1698 cm^{-1} .

(Received September 9, 1966)

グアイアズレンの結晶およびイソオクタン溶液ならびにグアイアズレン-3-スルホン酸ナトリウム水溶液を γ 線照射し、主として紫外および可視部の吸収スペクトルを測定した結果を前報¹⁾に報告した。

前報では照射線量を基準にし線量率を異にしていたため、本報においては線量率を同一にした照射を行ない、前報との結果を比較する目的をもってグアイアズレンの結晶およびイソオクタン溶液を照射するとともに、照射溶液の溶媒を留去した試料の物理定数ならびに IR スペクトルを測定して、 γ 線照射によってグアイアズレンにどのような変化がもたらされたかの検討も試みた。また溶液照射における溶媒のスペクトルの

変化をみるため、イソオクタンの γ 線照射も試みた。

1. 溶媒の照射

関東化学 K K 製の吸収スペクトル用イソオクタンを照射用試験管 ($15 \times 125\text{ mm}$) に満たし、 $10^4 \sim 10^7$ r 照射した。この吸収曲線は Fig. 1 に示したごとくで、照射線量の増加とともに長波長側の吸収が増大したが、本溶媒を使用したグアイアズレン溶液の γ 線照

*1 第1報：薬学雑誌，87，242 (1967)

*2 日本化学会第19年会で講演 (1966年4月)

*3 385, Nakagawa, Takatsuki-shi, Osaka.

1) 第1報：薬学雑誌，87，242 (1967).

射後のスペクトルに影響を与えるほどでないことが確認された。

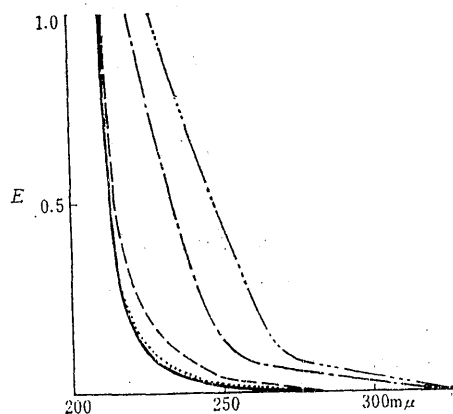


Fig. 1. Ultraviolet Spectra of Irradiated and Non-irradiated iso-Octane

— non-irradiated iso-octane
 10^4 r irradiated iso-octane
 - - - 10^5 r irradiated iso-octane
 - · - · 10^6 r irradiated iso-octane
 - - - - 10^7 r irradiated iso-octane

2. 10^{-3} モル溶液の照射

グアイアズレンの 10^{-3} モル溶液を 10^4 から 10^7 r 照射し、可視部はそのまま、紫外部はイソオクタンで

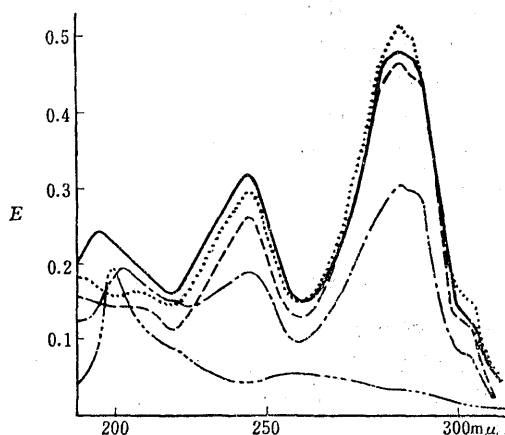


Fig. 2. Ultraviolet Spectra Irradiated to γ -ray on 10^{-3} mole iso-Octane Solution. Measured at 10^{-5} mole Soln.

— sample
 10^4 r irradiated sample
 - - - 10^5 r irradiated sample
 - · - · 10^6 r irradiated sample
 - - - - 10^7 r irradiated sample

10^{-5} モル溶液に希釈して吸収スペクトルを測定した。Fig. 2 および 3 に紫外および可視部の吸収スペクトルを示した。照射線量の増加とともに吸収は減少し、 10^7 r 照射では前報同様、肉眼的にはほとんど無色に変化した。

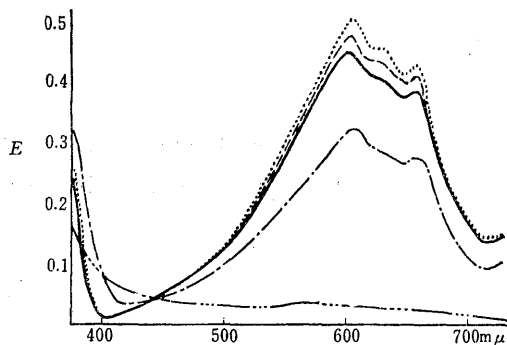


Fig. 3. Visible Region Spectra Irradiated to γ -ray on 10^{-3} mole iso-Octane Solution. Measured at 10^{-3} mole Soln.

— sample
 10^4 r irradiated sample
 - - - 10^5 r irradiated sample
 - · - · 10^6 r irradiated sample
 - - - - 10^7 r irradiated sample

3. 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} モル溶液の 10^7 r 照射

試料の 10^{-1} , 10^{-2} および 10^{-3} モルイソオクタン溶液を調製して、 10^7 r 照射した。Fig. 4 および 5 に

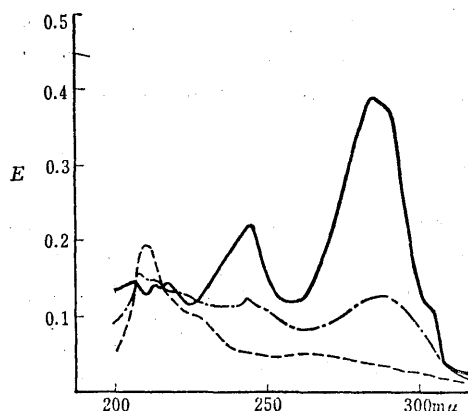


Fig. 4. Ultraviolet Spectra Irradiated to 10^7 r at 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} mole iso-Octane Solution. Measured at 10^{-5} mole Soln.

— 10^{-1} mole solution
 - · - · 10^{-2} mole solution
 10^{-3} mole solution

紫外および可視部の吸収スペクトルを示したが、希薄溶液での照射ほど吸収強度が減少することが認められた。

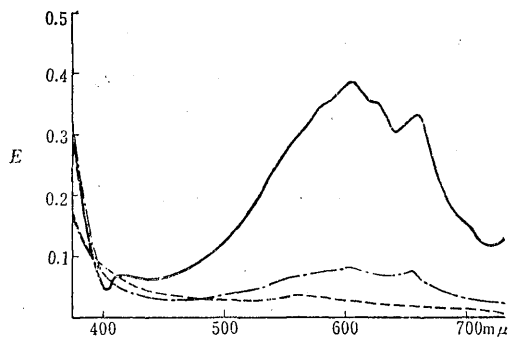


Fig. 5. Visible Region Spectra Irradiated to 10^7 r at 10^{-1} , 10^{-2} and 10^{-3} mole iso-Octane Solution. Measured at 10^{-3} mole Soln.

— 10^{-1} mole solution
 - - - 10^{-2} mole solution
 10^{-3} mole solution

4. 10^7 および 10^8 r 照射

10^{-2} モル溶液 500 ml. を共栓試薬瓶に入れ、 10^7 お

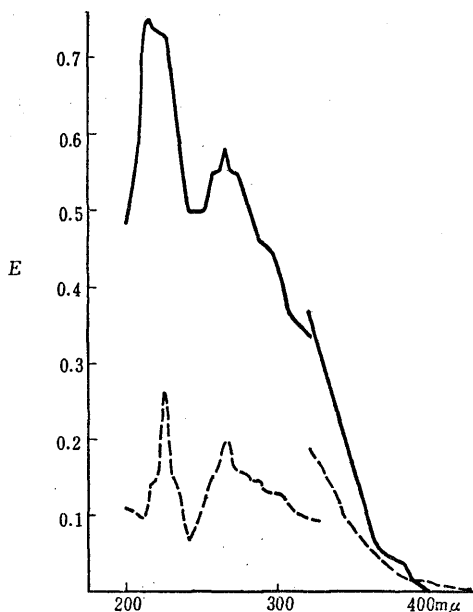


Fig. 6. Absorption Spectra Irradiated to 10^7 and 10^8 r on Solid State. Ultraviolet Spectra Measured at 10^{-5} mole Soln. Visible Resion Spectra Measured at 10^{-3} mole Soln.

— 10^7 r 10^8 r

よび 10^8 r 照射したのち、溶媒を留去して得た照射試料をイソオクタンに溶解して測定したスペクトルを Fig. 6 に示した。 10^7 r 照射試料は 217.5 , 10^6 r 照射試料は 225 $m\mu$ に peak を示し、これらの蛍光スペクトルは Fig. 7 のように、 10^8 r 照射の方が約 2 倍の値を示した。

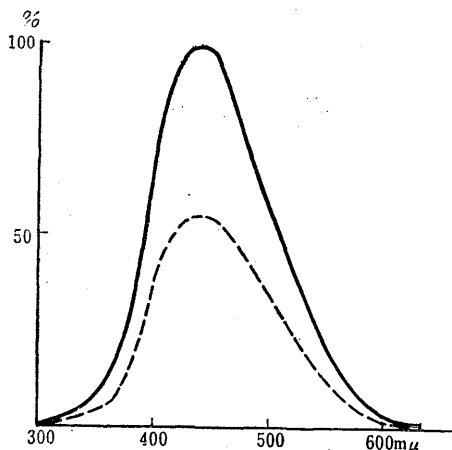


Fig. 7. Fluorescence Spectra 10^7 and 10^8 r Irradiated Guaiazulene in 10^{-2} mole iso Octane Solution

1st. 366 $m\mu$ slit 4.0 } sensitivity 6
 2nd 392 $m\mu$ slit 1.5 }
 — 10^8 r 10^7 r

Table I に示したこれら照射試料の元素分析値より、 10^7 および 10^8 r 照射でグアイアズレンは還元を受けていることが想像され、照射試料はピクリン酸、1,3,5-トリニトロベンゼンなどと結晶性誘導体を作らなかった。また Fig. 8 にこれらの IR スペクトルを示したが、グアイアズレンに存在する 1562 , 1532 , 1428 cm^{-1} の peak は消滅し、 1698 cm^{-1} に peak のあらわれることが認められた。

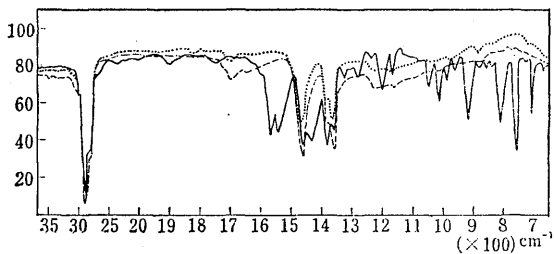


Fig. 8. Infrared Spectra Guaiazulene and Recovered Guaiazulene from 10^7 and 10^8 r Irradiated 10^{-2} mole iso-Octane Solution
 — guaiazulene - - - 10^7 r 10^8 r

TABLE I. Physical Constants and Elementary Analysis of Irradiated Guaiazulene

	d_4^{35}	n_D^{35}	Mol. wt. (Rast)	Analysis $C_{15}H_{26}$				Guaiazulene $C_{15}H_{18}$ Calcd.	
				Calcd.		Found		C	H
				C	H	C	H		
10^7 r	0.8717	1.4791	217.6	87.29	12.69	88.51	11.50	90.85	9.15
10^8 r	0.8584	1.4686	225.2			86.77	13.23		

考 察

第1報では照射線量の差によるグアイアズレンの変化を検討したが、線量率が異なっていたため、本実験においては同一線量率での照射を行なってスペクトルの変化を検討した。両照射におけるスペクトルの変化には、線量率の差による相違がほとんど認められず、照射線量にしたがってスペクトルの吸収強度が減少する結果が得られた。

10^{-1} , 10^{-2} および 10^{-3} モル溶液の照射、すなわち濃度を異にする溶液の同線量に対する変化は、希薄溶液ほど影響を受け易いことが知られた。

照射溶液のスペクトルにおいて、 $210\text{ m}\mu$ 付近が照射によって一たんは減少するが、照射線量の増加で増大すること、また $400\text{ m}\mu$ 付近が線量とともに増大することは、 10^{-3} モル溶液 500 ml . に 10^7 および 10^8 r 照射して溶媒を回収した試料のスペクトルからして、イソオクタンの照射による吸収の増大でなく、グアイアズレンにある変化が起きたための現象と考えられる。

溶媒を留去した照射試料の元素分析値は、8H 原子の付加したものに近似的に類似することから、グアイアズレンは γ 線照射によって還元を起していることが推定され、これらの IR スペクトルはアズレン骨格の吸収とみられる 1562 および 1532 cm^{-1} の peak が消滅し、あらたに 1698 cm^{-1} に peak が生ずることが認められた。

実 験 の 部

スペクトル測定装置

日立光電分光光度計 139 型

線 量 率

大阪府放射線中央研究所 ^{60}Co $10,000$ curie 線源。
 4.66×10^5 r/hr.

本実験にあたり種々御援助、御協力を得た大阪府放射線中央研究所の木下商策氏に、また種々御助言を得た金沢大学石橋雅義学長に深謝する。