

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：13101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17830

研究課題名(和文) 超重元素ラザホージウムのキレート錯形成反応の研究

研究課題名(英文) Study of complex formation of superheavy element, rutherfordium, with chelating agents

研究代表者

大江 一弘(Ooe, Kazuhiro)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号：90610303

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：超重元素ラザホージウム(Rf)の有機配位子との錯形成の調査に向けて、同族元素ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)のキレート剤を用いた溶媒抽出実験を行った。いくつかの抽出剤から比較的反応の速い2-フロイルトリフルオロアセトン(HFTA)を選択し、抽出機構の調査を行ったところ4価金属イオンと4分子のHFTAとのキレート錯体が抽出されていることが示唆された。また、迅速溶媒抽出装置を使用して45℃においてZr、Hfの抽出を行ったところ、平衡到達まで30秒程度で実験可能であることがわかり、本抽出系により半減期1分程度であるRfの有機配位子との錯形成の調査が可能であることが示された。

研究成果の概要(英文)：The solvent extraction behavior of zirconium (Zr) and hafnium (Hf) with chelating agents was investigated as model experiments for element 104, rutherfordium (Rf). 2-Furoyltrifluoroacetone (HFTA) which showed faster extraction kinetics was used as extractant. Extraction mechanism for Zr and Hf with HFTA was investigated by a batch method. The results showed that extracted species would be Zr(FTA)₄ and Hf(FTA)₄. For acceleration of extraction reaction toward experiments with short-lived Rf, extraction of Zr and Hf with a rapid extraction apparatus using a flow injection analysis technique was conducted. At increased temperature (45 °C), the results showed that extraction equilibrium of Zr and Hf with HFTA using the FIA apparatus was attained in 30 s. This is a promising result for study of complex formation of short-lived ²⁶¹Rf (T_{1/2} = 68 s) isotope with chelating agents.

研究分野：核化学

キーワード：超重元素 ラザホージウム 溶媒抽出 キレート配位子

1. 研究開始当初の背景

近年新元素の探索が精力的に進められており、118番元素までの発見が報告され、より原子番号の大きい元素の合成の試みも行われている。

しかし、原子番号104番以降の元素(超重元素と呼ばれる)については、その化学的性質はほとんどわかっていない状況にある。特に溶液中での性質を調べた例は104から106番元素にとどまっており、それぞれの元素についても十分に化学的性質が解明されたとは言いがたい。このように研究が進んでいない背景として、超重元素が天然に存在しない人工放射性元素であり、粒子加速器を用いての製造可能量が1分に1原子、場合によっては1日に1原子程度と、通常の化学分析法では検出できないほど少なく、半減期も長いもので1分程度と非常に短いことから、化学実験が非常に困難であることが挙げられる。しかしながら、新しく発見され周期表に加わる新元素の化学的性質を調べ、周期表上での位置を確定させることには大きな意義がある。

2. 研究の目的

本研究では、超重元素ラザホージウム(Rf, 原子番号104)を対象に、有機配位子との錯形成について調査することを目的とした。Rfはこれまでに日本原子力研究開発機構を中心として、イオン交換や逆相クロマトグラフィー等による実験が行われてきたが、これまでのところフッ化物錯体、塩化物錯体、硫酸錯体等といった、無機錯体に関する研究に限られており、有機配位子を用いた研究は非常に少ない状況にある。有機配位子は非常に多様な種類が存在し、種々の有機配位子とRfがどのような錯体を形成するか、その錯体形成のしやすさにどのような違いがあるかを調べることにより、よりRfの化学的性質についての知見を深めることができると期待される。本研究では実験手法として、これまでに超重元素の化学研究に利用されてきた溶媒抽出法を用いることとし、有機配位子としてキレート抽出剤を選択し、Rfのキレート抽出剤との液液分配挙動からその錯形成についての知見を得ることとした。しかし、超重元素は非常に実験的制約が厳しいため、予備的な検討なしに超重元素の実験に着手することは難しく、同族元素を用いて事前に模擬実験を重ねておくことが重要となる。本研究では、まずRfの同族元素ジルコニウム(Zr)、ハフニウム(Hf)を用いて2座キレート配位子を用いた溶媒抽出実験を行い、Rfとの比較用の実験データの取得と適切な実験条件の探索を行った。

3. 研究の方法

(1) バッチ法によるZr、Hfのキレート溶媒抽出挙動の研究

長寿命放射性トレーサーである ^{88}Zr (半減期83.4日)および ^{175}Hf (半減期70日)を使用

してバッチ法による溶媒抽出実験から、これらの元素とキレート配位子との錯形成を調べた。実験ではキレート配位子として2-テノイルトリフルオロアセトン(HTTA)、2-フロイルトリフルオロアセトン(HFTA)およびジ-2-エチルヘキシルリン酸(HDEHP)を使用し、トルエンで希釈して有機相として用いた。水相には硝酸、過塩素酸を用いた。 ^{88}Zr 、 ^{175}Hf トレーサーを含む水相を、各キレート剤を含むトルエン溶液とテフロン容器内で混合し、25において振とうを行った。遠心分離により二相の分離を行い、各相をピペットで別々に分取し、Ge半導体検出器を用いた線測定により各相に分配したZr、Hfを定量した。得られた結果より、Zr、Hfの分配比を計算した。この実験では、Zr、Hfの分配比の振とう時間依存性から、抽出平衡到達までに必要となる時間を調べた。また、Zr、Hfとキレート抽出剤との抽出メカニズムを調べるため、Zr、Hfの分配比の抽出剤濃度依存性を調べた。

(2) 迅速溶媒抽出装置を用いたZr、Hfの溶媒抽出実験

超重元素は非常に合成可能量が少なく、半減期も短いことから、一度の化学操作で取り扱える量が一原子程度となる。そのため、溶媒抽出実験における二相間の分配を調べるためには、同じ抽出操作を繰り返し何回も行う必要がある。実際の実験では、繰り返し実験を行うための化学装置を用いる必要があり、本研究ではフローインジェクション分析法を利用した迅速溶媒抽出装置を用いることとした(Fig. 1)。本研究で使用した迅速溶媒抽出装置では、水相および有機相をテフロンチューブ内で混合することにより溶媒抽出を行うが、そのチューブに内径の細いもの(内径0.17 mm)を用いて微小空間内で混合を行うことにより、抽出反応の効率化を図っている。この装置を用い、Zr、Hfのキレート溶媒抽出において、バッチ法と比較して迅速な抽出が可能かどうか、Rfに適用が可能であるかを検討した。実験では水相および有機相をシリンジポンプを利用して抽出コイル内に導入し、二相混合を行った。溶出液をサンプルチューブに捕集し、遠心分離により二相の分離を行い、各相をピペットで別々に分取し、Ge半導体検出器を用いた線測定によりZr、Hfの分配比を算出した。溶液流速や抽出コイルの長さを変化させて、二相接触時間に対してZr、Hfの分配比がどのように変化するかを調べることにより、平衡到達時間を調査した。

4. 研究成果

(1) バッチ法によるZr、Hfのキレート溶媒抽出挙動の研究

バッチ法によるZr、Hfのキレート抽出実験において、分配比の振とう時間依存性を調べたところ、HTTAを用いた抽出で平衡到達まで60分程度、HFTAで7分程度、HDEHPで10-30

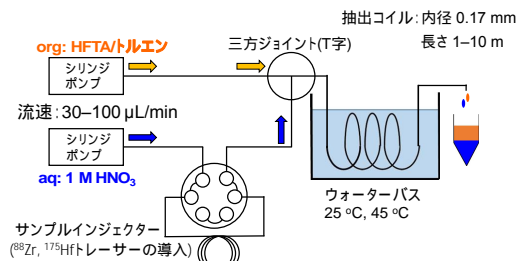


Fig. 1. フローインジェクション分析法を利用した迅速溶媒抽出装置

分程度であることが分かった。

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 にそれぞれ HTTA, HFTA, HDEHP を用いた Zr, Hf の分配比の抽出剤濃度依存性を示す。分配比の対数を抽出剤濃度の対数に対してプロットしたところ、HTTA, HFTA, HDEHP 共に傾きがおおよそ 4 の直線が得られることがわかった (HDEHP は二量体が金属イオンと反応することが知られており、抽出剤濃度は二量体の濃度とした)。この傾きの値は抽出反応に関与するキレート配位子の数に相当し、この結果から HTTA, HFTA, HDEHP とともに 4 分子 (HDEHP は二量体) の配位子と Zr^{4+} , Hf^{4+} イオンが反応して抽出されるというメカニズムを取っていることが分かった。そのため、 R_f に対して同様の実験を行うことにより、 R_f が Zr, Hf と類似のキレート錯体を形成するかどうかを調べることができると期待される。

また、Zr, Hf は非常に性質が似通っていることで知られているが、HTTA および HFTA による溶媒抽出では Zr の分配比が Hf より 10 倍程度大きく、抽出挙動に差があることが分かった。一方で、HDEHP による抽出では Hf の分配比が Zr より大きくなり、抽出の順序が HTTA や HFTA と逆になることが分かった。これまでに行われた R_f の化学実験では、Zr, Hf の挙動が非常に似通っている条件が用いられている場合が多く、本抽出系を R_f に適用することにより、 R_f の錯形成に関して新たな知見が得られると期待される。

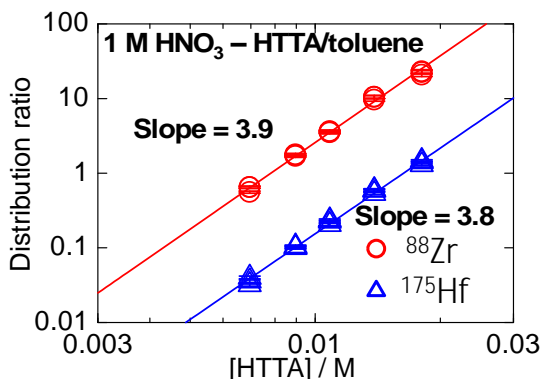


Fig. 2. Zr および Hf の分配比の HTTA 濃度依存性

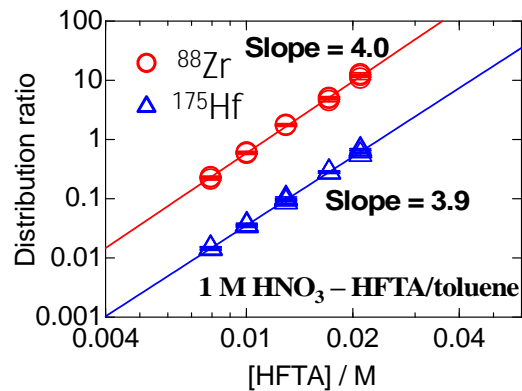


Fig. 3. Zr および Hf の分配比の HFTA 濃度依存性

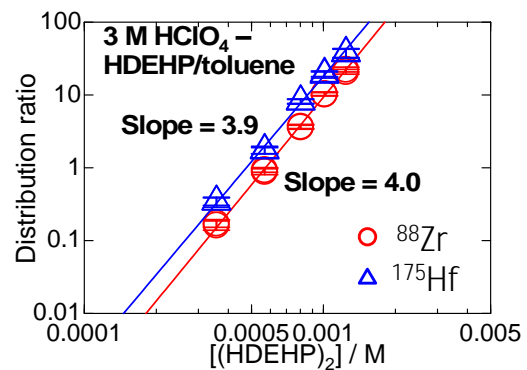


Fig. 4. Zr および Hf の分配比の HDEHP 濃度依存性

(2) 迅速溶媒抽出装置を用いた Zr, Hf の溶媒抽出実験

迅速溶媒抽出装置を用いた Zr, Hf の抽出実験では、バッチ法による抽出実験において最も速い平衡到達を示した HFTA を用いた。抽出温度 25 において、分配比の二相接触時間依存性を調べたところ、平衡到達まで Zr で 80 秒程度、Hf で 120 秒程度と、迅速溶媒抽出装置を用いることによりバッチ法による抽出と比較して平衡到達時間を短縮可能であることが示された。しかし、化学実験に用いられる R_f の同位体である ^{261}Rf は半減期が 68 秒であることから、さらに抽出平衡までの時間を短縮する必要がある。そこで、迅速溶媒抽出装置における抽出温度を 45 まで加熱して抽出実験を行った。その結果を Fig. 5 に示す。この実験より、Zr, Hf とともに平衡到達まで 30 秒程度と大幅に短縮することができることがわかった。これは本迅速溶媒抽出装置を用いた HFTA による抽出が ^{261}Rf に適用可能であることを示しており、 R_f と有機配位子との錯形成挙動の調査が可能であることが示された。

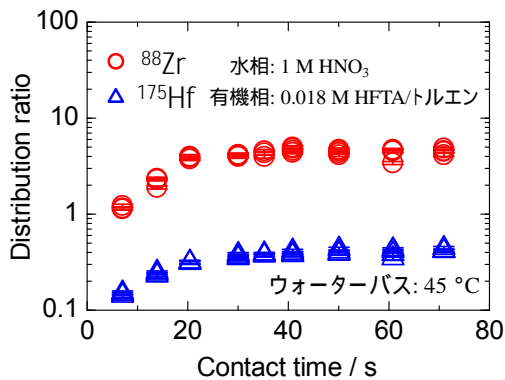


Fig. 5. 迅速溶媒抽出装置を利用した Zr および Hf の分配比の二相接触時間依存性

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 6 件)

大江一弘ら, 「Rf の同族元素 Zr、Hf の 2-フロイトリフルオロアセトンを用いた溶媒抽出」, 2017 日本放射化学学会年会・第 61 回放射化学討論会, (2017).

大江一弘ら, 「Rf の同族元素 Zr、Hf の 4-イソプロピルトロポロンを用いた溶媒抽出挙動」, 2016 日本放射化学学会年会・第 60 回放射化学討論会, (2016).

山田亮平、大江一弘ら, 「フローインジェクション分析法を利用した 4 族元素 Zr、Hf のキレート抽出」, 2016 日本放射化学学会年会・第 60 回放射化学討論会, (2016).

K. Ooe et al., "Liquid-liquid extraction behavior of zirconium and hafnium as homologs of element 104, rutherfordium using chelate extractants", The 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, (2015).

K. Ooe et al., "Solvent extraction behavior of Zr and Hf with chelate extractants for aqueous chemical studies of Rf", The 5th International Conference on the Chemistry and Physics of the Transactinide Elements, (2015).

山田亮平、大江一弘ら, 「Rf の溶液化学実験に向けた同族元素 Zr、Hf の HDEHP による溶媒抽出挙動」, 2015 日本放射化学学会年会・第 59 回放射化学討論会, (2015).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大江 一弘 (OOE, Kazuhiro)

新潟大学・自然科学系・助教

研究者番号: 90610303