

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：82401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17838

研究課題名(和文)最重アルカリ金属元素フランシウムの錯形成反応

研究課題名(英文)Complex formation of the heaviest alkali metal, francium

研究代表者

小森 有希子(KOMORI, Yukiko)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器研究センター・特別研究員

研究者番号：50726370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、最も重いアルカリ金属元素であるフランシウム(Fr)を対象とし、その溶液中における錯形成反応を明らかにすることを最終的な目的としている。そのために、理研AVFサイクロトロンを用い、濃縮鉛同位体(206/207/208Pb)にホウ素(11B)を照射して比較的半減期の長い同位体²¹²Fr(半減期20分)を製造する核反応の励起関数を初めて測定した。さらに、環のサイズや置換基の異なる7種類のクラウンエーテルを用いてFrの溶媒抽出実験を行い、その分配比を同族のアルカリ金属元素のものと比較した。

研究成果の概要(英文)：Francium (Fr) is the heaviest alkali metal with the atomic number 87. It is one of the least-studied elements among the naturally occurring elements because all its isotopes are short-lived. The purpose of this research is to clarify complex formation properties of the heaviest alkali metal, francium (Fr). The relatively long-lived isotope ²¹²Fr (T_{1/2} = 20 min) was produced in the heavy ion nuclear fusion reaction using the RIKEN AVF cyclotron. In this work, excitation functions for the 206/207/208Pb(11B,x)²¹²Fr reactions were successfully measured for the first time. Distribution ratios of Fr ion in solvent extraction with seven kinds of crown ethers were measured. The results were compared with those of lighter alkali metal ions.

研究分野：核・放射化学

キーワード：フランシウム アルカリ金属 溶媒抽出 クラウンエーテル

1. 研究開始当初の背景

原子番号 87 番フランシウム(Fr)は周期表の最下段である第7周期の第1族に位置する元素であり、現在最も重いアルカリ金属元素として知られている (図 1 参照)。フランシウムには安定同位体が存在せず、最も半減期の長い同位体でも半減期が 22 分と短いため、その化学的性質についての研究は他の元素に比べて極端に少ない。Fr は他のアルカリ金属元素と同様に原子価は+1 であり、化学的性質は軽い同族元素であるセシウム(Cs)に類似すると考えられているが、第7周期という元素の重い極限領域では、大きな原子核電荷が引き起こす強い相対論効果の影響を受けるため、その化学的性質は軽い同族元素の性質から単純には予測することができない。実際、アルカリ金属元素のイオン化ポテンシャル(IP)や電子親和力(EA)はカリウム(K)から Cs までは減少するのに対し、Cs から Fr にかけては逆に増加することが分かっている。これは、Fr では相対論効果の影響により最外殻の 7s 電子が原子核に強く束縛されるためであり、この効果は次に来るべきアルカリ金属、119 番元素においてさらに顕著になると予測されている。したがって、この相対論効果による価電子軌道のエネルギー準位の変化が Fr やその先の 119 番元素の化学結合に対してどのように影響するのかを明らかにすることは非常に興味深く、無機化学の根源的な課題でもある。

2. 研究の目的

本研究では、Fr と様々な配位子との錯形成反応を調べ、Fr の化学結合の性質を明らかにするとともに、相対論効果がアルカリ金属元素の化学的性質の周期性に与える影響を実験的に検証することを最終的な目的とする。Fr の入手源としては、 ^{229}Th (半減期 7932 年) \rightarrow ^{225}Ra (半減期 14.9 日) \rightarrow ^{225}Ac (半減期 10 日) \rightarrow ^{221}Fr (半減期 4.9 分) の壊変系列で得られる ^{221}Fr がよく用いられているが、この同位体は半減期が 5 分程度と短いため、一度の化学分析に費やすことのできる時間も取り扱える量も少ないことが難点である。

そこで本研究では、加速器を用いた重イオン核融合反応により比較的半減期の長い ^{212}Fr (半減期 20 分) を多量に製造し、アルカリ金属元素の選択的抽出に用いられてきたクラウンエーテルと Fr との錯形成反応を、溶媒抽出法により詳細に調べることが計画された。抽出剤として用いるクラウンエーテルの環のサイズや置換基を系統的に変化させて Fr の分配比を取得し、さらにそれを軽い同族元素の結果と比較することで、Fr の化学結合の性質や抽出における選択性のメカニズムの解明を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、理研 AVF サイクロトロンを用

いて鉛標的にホウ素(^{11}B)ビームを照射することにより半減期 20 分の ^{212}Fr を製造する。 ^{212}Fr を製造する励起関数や反応断面積の実験値はほとんど報告されていないため、本研究ではまず、濃縮鉛同位体($^{206/207/208}\text{Pb}$)に ^{11}B を照射して ^{212}Fr を製造する核反応の励起関数を測定する。入射粒子エネルギーやビーム強度などの ^{212}Fr の製造条件を最適化し、クラウンエーテルを用いた ^{212}Fr の溶媒抽出実験を行う。

加速器を用いた ^{212}Fr の溶媒抽出実験の概念図を図 1 に示す。AVF サイクロトロンで加速した ^{11}B ビームをターゲットチェンバー内に設置した 4 枚の ^{206}Pb 標的に照射し、 $^{206}\text{Pb}({}^{11}\text{B}, 5n){}^{212}\text{Fr}$ 反応により ^{212}Fr を製造する。 ^{206}Pb 標的から反跳した ^{212}Fr 原子を KCl エアロゾルに付着させ、He のガス気流にのせて化学実験室に搬送する。これを一定時間捕集した後、硝酸に溶解して水溶液とする。有機相にはクラウンエーテルをニトロベンゼンで溶解した溶液を用いる。本研究では図 2 に示すような、環のサイズや置換基の異なる 7 種類のクラウンエーテル (18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-21-クラウン-7、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6) を用いる。水相と有機相を混合、振盪した後、遠心分離を行い有機相と水相を分離する。Ge 半導体検出器を用いて各相の γ 線スペクトロメトリーを行い、有機相と水相に含まれる ^{212}Fr の放射能比から Fr の分配比を求める。Fr の分配比を抽出時間やクラウンエーテル濃度の関数として取得し、抽出速度や Fr と各クラウンエーテルの反応比について調べる。得られた結果をセシウム(Cs)や他のアルカリ金属元素のデータと比較する。

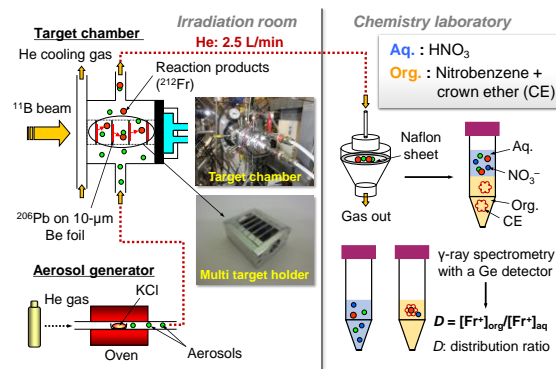


図 1. 加速器を用いた ^{212}Fr の溶媒抽出実験の概念図。

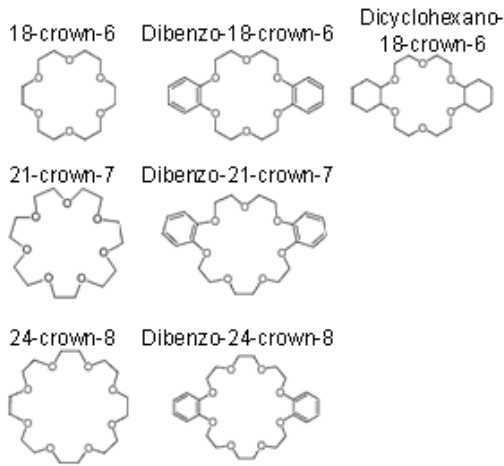


図 2. Fr の溶媒抽出に用いるクラウンエーテル。

4. 研究成果

(1) $^{206/207/208}\text{Pb}(^{11}\text{B},xn)^{212}\text{Fr}$ 反応の励起関数測定

励起関数の測定はスタックホイル法で行った。 $^{206/207/208}\text{Pb}$ 標的は、厚さ $3.1\ \mu\text{m}$ の Al 箔に ^{206}Pb (濃縮度 99.51%, 厚さ $791\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$)、 ^{207}Pb (濃縮度 99.40%, 厚さ $851\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$)、 ^{208}Pb (濃縮度 99.59%, 厚さ $642\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$) をそれぞれ蒸着することにより作成した。 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb の各濃縮鉛の標的をそれぞれ 20 枚重ねて積層ターゲットとし、 $50\ \text{particle}\ \mu\text{A}$ の ^{11}B ビームを各 10 分間照射した。照射後、全ての標的箔について Ge 半導体検出器を用いた γ 線スペクトロメトリーを行い、生成した ^{212}Fr ($E_\gamma = 227.7\ \text{keV}$, $I_\gamma = 42.6\%$) を定量した。

本研究で得られた $^{206/207/208}\text{Pb}(^{11}\text{B},xn)^{212}\text{Fr}$ 反応の励起関数を図 3 に示す。 ^{212}Fr の生成断面積が最大となるのは $^{206}\text{Pb}(^{11}\text{B},5n)^{212}\text{Fr}$ 反応で、入射粒子エネルギー $73.6\ \text{MeV}$ 付近で約 $460\ \text{mb}$ であることがわかった。厚さ $10\ \mu\text{m}$ の Be 箔に蒸着した $864\ \mu\text{g}/\text{cm}^2$ の ^{206}Pb 標的 4 枚を $86\ \text{MeV}$ の ^{11}B ビームで照射するとき、ビーム強度: $300\ \text{particle}\ \text{nA}$ 、 ^{212}Fr 原子の反跳効率: 48% 、ガスジェット搬送効率: 50% 、核反応生成物の捕集時間: 1 分の条件で約 $60\ \text{kBq}$ の ^{212}Fr を化学実験に利用できると見積もられる。

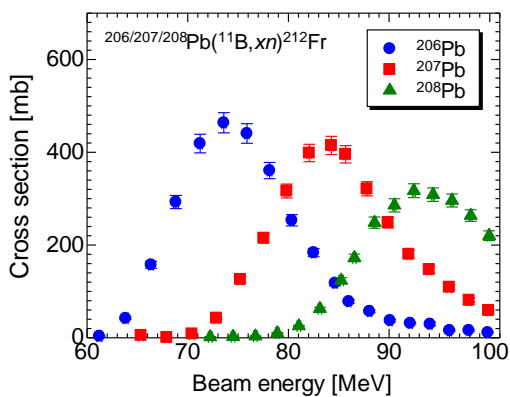


図 3. $^{206/207/208}\text{Pb}(^{11}\text{B},xn)^{212}\text{Fr}$ 反応の励起関数。

(2) クラウンエーテルを用いた Fr の溶媒抽出 $^{206}\text{Pb}(^{11}\text{B},5n)^{212}\text{Fr}$ 反応で製造した ^{212}Fr を He/KCl ガスジェット法で化学実験室に搬送し、クラウンエーテルを用いた ^{212}Fr の溶媒抽出実験を行った。

水相には $1\ \text{M}$ 硝酸、有機相には図 2 に示す各クラウンエーテルのニトロベンゼン溶液を用いた。まず、Fr とクラウンエーテルの錯形成ならびに抽出反応の速さを調べるために、18-クラウン-6、24-クラウン-8、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6 を用い、抽出時間を変化させて Fr の分配比 (D) を測定した。その結果、Fr の錯形成ならびに抽出反応は 30 秒以内という短い時間で平衡状態に到達することがわかった。次に、抽出時間を 3 分に固定し、クラウンエーテルの濃度を変化させて分配比を測定した。

得られた結果の一部を図 4 に示す。 ^{137}Cs や ^{43}K 、 ^{24}Na トレーサーを用いて同様の溶媒抽出実験を行い、Fr のデータと比較した。いずれのクラウンエーテルでも、Fr は Cs とほぼ同じ分配比を示し、K や Na の分配比とは大きく異なっていた。 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Fr^+ のイオン半径はそれぞれ 97 、 133 、 167 、 $173\ \text{pm}$ である。

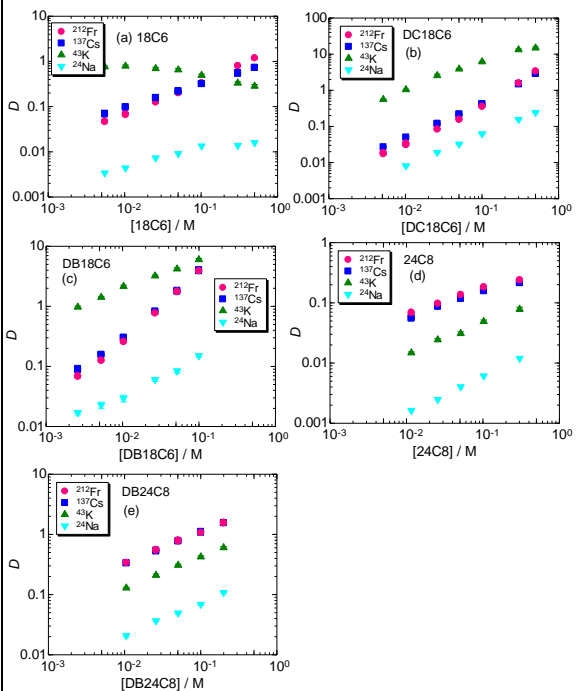


図 4. (a) 18-クラウン-6、(b)ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、(c)ジベンゾ-18-クラウン-6、(d) 24-クラウン-8、(e)ジベンゾ-24-クラウン-8 を用いた溶媒抽出における Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Fr^+ の分配比の抽出剤濃度依存性。

クラウンエーテルとアルカリ金属イオンが錯体を形成する際、その安定性および選択性は金属イオン半径とクラウンエーテルの環のサイズの比に依存する。 Cs^+ と Fr^+ のイオン半径が比較的近いことから、両者は各ク

ラウンエーテルについて同様の抽出挙動を示したと考えられる。また、2つのベンゼン環をもつジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-21-クラウン-7、ジベンゾ-24-クラウン-8では、ベンゼン環をもたない18-クラウン-6、21-クラウン-7、24-クラウン-8に比べ各アルカリ金属イオンの分配比が高くなることがわかった。ジベンゾクラウンエーテルでは、2つのベンゼン環により錯体の疎水性が増加するためであると考えられる。

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1件)

Y. Komori, T. Yokokita, S. Yano, and H. Haba

“Measurement of excitation functions of the $^{206/207/208}\text{Pb}(^{11}\text{B},xn)^{212}\text{Fr}$ reactions”

RIKEN Accel. Prog. Rep. **51** (in press). 査読無

[学会発表] (計1件)

Y. Komori

“Complex formation of francium”

「第9回停止・低速RIビームを用いた核分光研究会」&「2017超重元素の科学研究会」
合同研究会、東海村、2017年3月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小森 有希子 (KOMORI, Yukiko)

国立研究開発法人理化学研究所・仁科加速器
研究センター・特別研究員

研究者番号：50726370