

令和元年6月7日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05815

研究課題名(和文) 超重元素の化学反応研究：Rfの臭化物、硫酸錯体の抽出実験

研究課題名(英文) Chemical reactions of transactinide element: Extraction of Rf bromide and sulfate

研究代表者

笠松 良崇 (Kasamatsu, Yoshitaka)

大阪大学・理学研究科・講師

研究者番号：70435593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：104番元素ラザホージウム(Rf)の臭化水素酸系、硫酸系および硝酸系での固液抽出実験を行うことを目指し、同族元素(Zr, Hf)及び擬同族元素(Th)を用いた基礎実験を行った。結果として、硝酸系にてRfが陰イオン錯体を形成するのか、調べるための実験条件を決定することができた。電子配置の似た同族元素に近い挙動を取るのか、イオン半径が異なるために擬同族元素寄りの挙動を取るのか非常に興味深い。また、超重元素用の溶媒抽出装置の開発が成功したため、計画を変更して、Rfの溶媒抽出実験を優先的に行った。塩化物錯体に関して、同族元素とは明らかに異なる興味深い挙動の観測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

超重元素に関しては、実験の難しさからこれまで実験があまり実施されておらず、特に抽出において平衡下の分配比などは取得されてこなかった。このような中であなたに興味深い硝酸系の実験条件を決定できたことは意義深く、実際にRfのデータを取得する準備は整っている。

また、溶媒抽出に関してはほとんどデータが得られておらず、装置開発に成功したという時点で大きな成果といえる。また、実際に塩酸系のRfの実験ではこれまでに同族元素と似た挙動しか観測されてこなかった中で、明らかに異なる価数の錯体の形成を確認できたことは非常に興味深い結果である。

研究成果の概要(英文)：Solid-liquid extraction of Zr and Hf (homologues of Rf) and Th (pseudo homologue) in HBr, H₂SO₄, or HNO₃ was carried out toward the extraction of element 104, Rf. Consequently, suitable conditions to investigate the formation of the anionic nitrate complexes of Rf was determined. It is very interesting to know whether the behavior of Rf is similar to that of the homologues having similar electron configuration or to pseudo homologue having larger ionic radius than Zr and Hf (Rf also has larger ionic radius than homologues). Solvent extraction apparatus for superheavy elements can also be developed in the present study. Therefore, solvent extraction of Rf in HCl was performed at RIKEN. As a result, interestingly, clearly different chloride complex formation of Rf from those of Zr and Hf was observed for the first time.

研究分野：核・放射化学

キーワード：ラザホージウム(Rf) 抽出 硝酸 塩酸

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

これまでに原子番号の大きな新しい元素の合成は、世界中で精力的に行われてきた。理化学研究所(理研)での113番元素の合成は記憶に新しい。化学的には、これら新たに発見された“超重元素”が一体どのような化学的性質を持つのか、という点に大きな興味がある。特にアクチノイドよりも重い超アクチノイド元素の化学的性質は、非常に興味深い。なぜなら、これら超重元素は、原子核の電荷が大きくなることに起因して内殻軌道電子との相互作用が大きくなり、原子核に強く引き付けられ、反対にその遮蔽効果によってその他の外殻軌道電子が外側に膨張するといった現象(相対論効果)が起こるため、超重元素が化学的に特異な性質を示す可能性が指摘されているからである①。しかしながら、以下に述べるようにその実験的研究の実現は非常に難しい。

超重元素は加速器を用いた核反応によってしか合成することができず、この生成率が極めて低い。さらに、生成核の寿命が非常に短い(1分以下)。そのため、時折生成されるたった1個の短寿命元素を研究対象としなければならず、1度に1原子しか取り扱うことができない。それゆえ、化学実験によって周期表における超重元素の族性や詳細な化学的性質を調べる際には非常に厳しい実験的制約があり、分光法等の一般的な手法の多くは適用できず、超重元素分析に特化した新しい化学分析手法・装置の開発が不可欠となる。これまでに多くの超重元素化学実験とその結果が報告され、文献①にまとめられているが、溶液化学において多くの成果を得たイオン交換装置 ARCA でさえも、化学分析の時間が非常に短時間であるがゆえに化学平衡へ到達することが難しく、またその確認もできない状態であった。私は、2012年度と2013年度に科学研究費補助金を獲得することができ、新しい化学装置を開発することに成功した。これによって超重元素である104番元素ラザホージウム、 ^{104}Rf に対して世界で初めて化学平衡到達の様子を観測することに成功し、塩化物錯体に対して陰イオン交換における分配係数を得ることができた②。

2. 研究の目的

私がこれまでに開発した自動固液抽出装置 AMBER は、抽出挙動の時間依存性を加速器オンライン実験にて調べることができる装置であり、これまで反応時間が遅くて実験が困難であった塩化物錯形成を調べることに成功した。反応が速いことを前提としてそれ以前に調べられていたフッ化物錯形成と比較することで、Rfのハロゲン化物錯体の形成における系統的研究を進めることを可能にした②。これらの研究を通して、本研究では、さらに周期表下段にあるハロゲン、臭化物イオンとRfの錯形成を調べることを目的のひとつとする。塩化物よりもさらに反応時間が遅くなることも考えられるが、本装置を使用すれば、反応の早さも観測することができるため、同族元素と比較した反応時間に関する知見も得ることができると期待できる。また、Rfの同族元素であるZrとHfの化学挙動はお互いに非常によく似ているが、硫酸錯体の形成においては、その反応時間が明確に異なるという興味深い現象が観測されている③。ARCAを用いた加速器オンライン実験において、Hfは平衡下の分配係数が得られている一方でZrは平衡到達していないという条件下でしかRfの実験が行えておらず、結果の解釈が困難なままの状態である。しかし、逆にいうと同族元素間でそれほど明確な反応時間の差が観測できる条件下で、Rfの化学反応時間やその温度依存性を観測することができれば、非常に興味深い。**短寿命の超重元素に対して、初めて化学反応論的な議論を導入できると期待できる。**AMBERを使用して、これらRfの臭化物錯体と硫酸錯体の研究を実現することが本研究の目的である。また、平衡到達に約2分以内に到達できる条件を見つければ、平衡到達下の分配係数をRfに対して取得し、過去の研究と同様に錯形成の強さに関する知見も得ることができる。

3. 研究の方法

基礎実験

Rfは周期表上では4族元素のd軌道遷移金属元素に相当する。それゆえ、第一の実験としては、比較対象となる同族元素のZr、Hf、そして擬同族元素とされているThを用いて基礎実験を行う。その化学挙動を調べ、加速器オンライン実験に適した実験条件を決定する。ただし、Rfが単一原子でしか存在できない(ポリマーを形成しない)ので、同族元素も放射性のトレーサーを用いて極微量状態にて実験を行い、単核錯体の化学的性質を調べる。

第一に、Zr、Hf、Thの放射性元素を加速器を用いた核反応などによって製造、入手する。次に、臭化水素酸、硫酸系でのイオン交換実験及び数種類のアミン系樹脂を用いた固液抽出実験を行う。具体的には、放射線計測を利用して、各元素の分配係数を決定し、その溶液濃度や平衡時間依存性、繰り返し使用時の樹脂の耐久性などを調べる。その後、平衡反応の迅速性や同族元素間の挙動の差異などからRfの性質として研究対象となるもの、それに適した反応系、条件を決定する。

錯形成の性質としては、酸濃度が濃くなるにつれてZrやHfが中性や陰イオンの臭化物もしくは硫酸錯体を形成する様子を観測していく。また、反応時間が遅い可能性もあり、AMBERを用いた迅速なRf実験に適した条件を探す。平衡到達時間の温度依存性から化学反応性に関する情報まで得て行く。

抽出装置を用いた加速器オンライン実験

超重元素は、加速器を用いた核反応で非常に低生成率でしか製造できず、寿命が短いため、図1のような加速器オンラインのガスジェット実験システムを用いて核反応生成物をガスジェット気流に乗せて化学室まで迅速に搬送する必要がある。実際に ^{261}Rf の放射線(α 線)を観測できるのは数分~数時間に1個という割合であるため、迅速な化学操作を何百回も複数日間にもわたって反復する装置を開発し、使用する(加速器オンライン実験)。

そこで、基礎実験後は、同条件下で加速器オンラインでの抽出実験を行い、基礎実験で得られたものと同じデータが得られることを確認する必要がある。ここで決定した条件下でRf実験を行う。本研究では、申請者がすでに開発した迅速固液抽出交換装置 AMBER (図1)を使用する。実際の実験手順は以下である。

1. 加速器を用いた核反応により Zr と Hf を合成し、すでに申請者らが設置してあるガスジェット搬送システムを用いて生成物を化学室へ搬送する。(大阪大学の核物理研究センター)
2. AMBER の溶液化部のダイフロンスライダー上に一定時間捕集後、それを横にずらし、ポンプから送る溶液によって溶液化する。
3. 溶液化された生成物をその下の Chemical reaction container 内で樹脂等と混ぜ、一定時間振とうし、化学反応を進ませる。
4. 溶液のみを装置から追い出して、 γ 線測定を行う。同時に樹脂を洗浄し、次の抽出に備える。

様々に条件を変化させ、以上の操作を繰り返し、Rfの同族元素の抽出挙動を調べる。

これらの実験が成功して初めて Rf のオンライン実験の準備が整う。Rf の実験は、理化学研究所にて ^{261}Rf を合成し、オンライン抽出実験を行う。 ^{261}Rf は ^{248}Cm ターゲットに ^{18}O ビームを照射して製造する。貴重な ^{248}Cm のターゲットやガスジェット搬送システム等はすでに設置されているものを使用する。また、自動の連続 α 線測定もすでに理化学研究所に設置されているが、これは私が理化学研究所に所属している時に共同開発したものである。

1つの実験系で約2日の実験で十分なデータを得ることができると見積っている。例えば、臭化水素酸系の陰イオン交換実験を行うのであれば、平衡時間や塩酸濃度の条件を何種類か変えて数時間程度ずつ、合計で約2日程度実験を行い、得られたデータからその臭化物錯形成の様子を議論する。その後、さらに温度や硫酸系など実験条件を変えて同様の実験を繰り返す。一回の実験ごとに加速器のビームタイムを申請し、許可を得、実験前に装置を設置し、実験後は全てを片づけて大阪大学へ撤収して次のビームタイムの準備(改良)をする、といった流れの連続となり、1年間で臭化物錯形成と硫酸錯体の形成を調べていくことができると見積もっている。

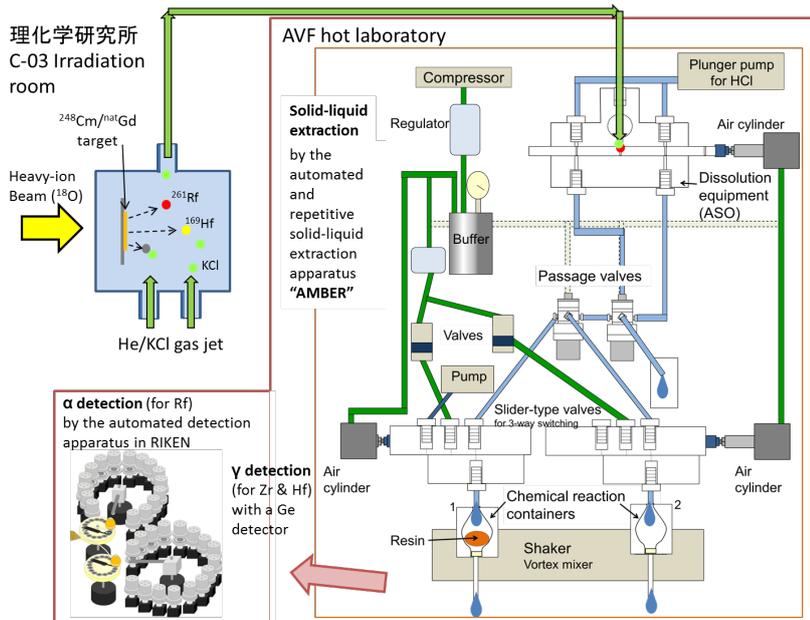


図1. 理研での AMBER を用いた抽出実験図

4. 研究成果

基礎実験

加速器を利用した核反応により放射線のトレーサーとして ^{88}Zr と ^{175}Hf を生成し、その後化学分離により精製した。さらに、 ^{238}U から溶媒抽出法により娘核種の ^{234}Th を分離して実験に用いた。研究手法欄に記載した臭化水素酸、硫酸に加えて硝酸を用いて陰イオン交換の実験を様々な条件下にて行った。その結果、臭化物錯体の樹脂への吸着が少なく、臭化水素酸の濃度を上げてても分配係数が上昇しないことが分かった。過去には分配係数が上昇する結果も報告されていたが、本研究では、様々な樹脂を用い、その樹脂の状態をIR分光法で確認しつつ実験を行ったので、結果の信頼性は高いと考えている(トレーサー溶液に不純物が混在すると物理吸着などにより異常な性質を示すことがある)。振とう時間を極端に長くすると少し分配係数が高くなる傾向も見られたことから、錯形成の時間も遅いことが考えられ、Rfへの適用は難しいと結論付けた。また、硫酸と硝酸を用いた実験においては、硝酸系でアミン系の樹脂に対して非常に早い平衡到達の様子が観測されたため(図2)、まずは硝酸系にて平衡下の分配係数をRfに対して取得することを第一の目的とすることにした。

硝酸系の陰イオン交換においては、同族元素の Zr と Hf は樹脂に吸着しない、つまり陰イオン錯体を形成しないが、擬同族元素の Th だけは安定に陰イオン錯体を形成し強く樹脂に吸着するという大きな違いが知られており、実際にその様子をイオン交換にて確認することができた。Rf のフッ化水素酸系でのイオン交換では、Zr や Hf と異なり、Th に近い挙動が観測されている一方で、塩酸系では Th とは全く異なり、Zr や Hf と同様の傾向が観測されており、擬同族元素と同族元素で大きく挙動が異なる実験条件下で Rf の挙動を観測することはその化学的性質の解明に向けて有用なデータが得られることになる。

Rf のイオン半径は Zr や Hf よりも大きく、擬同族元素 Th よりも小さい。ただし、電子配置に関しては同族元素が良い比較対象となる。そのため、実験結果が得られた際にその議論は少し複雑なものになることが想定でき、計算化学の手助けが必要になると考えた。しかし、重元素の計算には相対論効果を考慮する必要があり、その計算手法は確立されているとは言い難い。そこで、本研究では、重元素の錯体化学への計算化学の導入の試みも開始することとした。DFT などの軽い計算ができる程度の PC とソフトを準備し、計算化学の専門家に指導を受けながら同族元素の基礎的な計算から進めた。結果として、Zr や Hf、Th の基礎実験の結果を計算結果を含めて考察することができており、f ブロック元素である Th の違いが計算結果にも表れている。

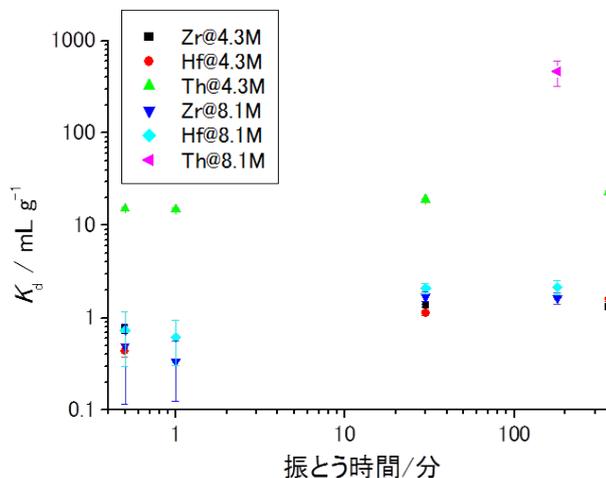


図 2. Adgen464 樹脂への吸着の時間依存性

装置開発と加速器オンライン実験

加速器オンライン実験用の固液抽出装置 AMBER の改良を行い、より安定に動作するようにした。また、装置を理研に常設することとした。実際に加速器による短寿命の Zr 核種の製造を利用したオンライン実験もテスト的に実施し、動作のテストは完了している。

ただし、本研究期間中においては、テスト的に開発した溶媒抽出装置がうまく開発に成功したため、急遽計画を変更し Rf の溶媒抽出実験を優先的に行った。実験は、図 1 と同様であり、化学操作部分が溶媒抽出装置に置き換わっている。塩酸系ではあるが、実際に Rf のオンライン溶媒抽出実験に成功し、分配比の抽出剤濃度依存性を観測することに成功した。これまでに超重元素の溶媒抽出実験は実施例が極めて少なく、安定して平衡下の分配比が取得されたという報告はなかった。そのため、今回の成果は初めて溶媒抽出にて超重元素の化学的性質を調べることに成功したという点でも非常に意義の大きい成果といえる。実際に、溶媒抽出における抽出剤濃度依存性から Rf の化学種の価数が 1 価であることを明らかにした。同条件下における同族元素の価数が 2 価であったことから、明らかに異なる錯体の形成を観測することができた。この結果は、安定に形成された錯体の極性の違いを表している可能性があり、それはイオン半径の違いに起因していることが考えられる。

<引用文献>

- ① M. Schädel *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 368 (2006).
- ② T. Yokokita, Y. Kasamatsu, *et al.* *Dalton Trans.* **45**, 18827 (2016).
- ③ Z. Li, Y. Kasamatsu *et al.*, *Radiochim. Acta* **100**, 157 (2012).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Y. Kasamatsu, Development of new methods for aqueous chemistry on element 104, rutherfordium: Batch-type solid-liquid extraction and coprecipitation, *J. Nucl. Radiochem. Sci.* **18**, 24 (2018). 査読有
- ② 笠松良崇, 超重元素の溶液系での分析化学実験、*ぶんせき*, **3**, 96 (2017). 査読無
- ③ T. Yokokita, Y. Kasamatsu, A. Kino, H. Haba, Y. Shigekawa, Y. Yasuda, K. Nakamura, K. Toyomura, Y. Komori, M. Murakami, T. Yoshimura, N. Takahashi, K. Morita, and A. Shinohara, Observation of the chemical reaction equilibria of element 104, rutherfordium: Solid-liquid extraction of Rf, Zr, Hf and Th with Aliquat 336 resin from HCl, *Dalton Trans.* **45**, 18827 (2016). 査読有
- ④ Y. Kasamatsu, T. Yokokita, K. Toyomura, Y. Shigekawa, H. Haba, J. Kanaya, M. Huang, Y. Ezaki,

T. Yoshimura, K. Morita, and A. Shinohara, Coprecipitation experiment with Sm hydroxide using a multitracer produced by nuclear spallation reaction: A tool for chemical studies with superheavy elements, Appl. Radiat. Isot. 118, 105 (2016). 査読有

[学会発表] (計 9 件)

- ① 笠松良崇、永瀬将浩、二宮秀美、渡邊瑛介、重河優大、近藤成美、高宮幸一、篠原 厚、重元素の新規化学研究手法開発を目指した様々な元素の水酸化サマリウム共沈実験、日本化学会第 99 春季年会、2019 年。
- ② Eisuke Watanabe, Hidemi Ninomiya, Yudai Shigekawa, Kouki Ouchi, Sho Hayami, Yoshitaka Kasamatsu, Yasutaka Kitagawa, Masayoshi Nakano, Takuya Yokokita, Atsushi Shinohara, Experimental and Computational Study of Complex Forming Behavior of Zr, Hf, and Th in Nitric Acid - Toward the Chemical Study on Element 104, Rf, 日本化学会第 99 春季年会、2019 年。
- ③ 渡邊 瑛介、二宮 秀美、近藤 成美、重河 優大、安田 勇輝、大内 昂輝、速水 翔、笠松 良崇、横北 卓也、篠原 厚、Rf の化学研究に向けた Zr, Hf および Th の硝酸系イオン交換実験、2018 日本放射化学会年会・第 62 回放射化学討論会、2018 年。
- ④ 近藤 成美、笠松 良崇、永瀬 将浩、安田 勇輝、重河 優大、大内 昂輝、神田 晃充、二宮 秀美、渡邊 瑛介、羽場 宏光、久保木 祐生、小森 有希子、横北 卓也、矢納 慎也、佐藤 望、篠原 厚、Rf の塩酸系での溶媒抽出挙動の有機溶媒依存性、2018 日本放射化学会年会・第 62 回放射化学討論会、2018 年。
- ⑤ Eisuke Watanabe, Hidemi Ninomiya, Narumi Kondo, Yudai Shigekawa, Yuki Yasuda, Kouki Ouchi, Sho Hayami, Yoshitaka Kasamatsu, Takuya Yokokita, Atsushi Shinohara, Anion-exchange Behavior of ^{88}Zr , ^{175}Hf , and ^{234}Th in Nitric Acid for the Experiment of Element 104, Rf, The International Symposium for Materials Scientists III (ISMS III), 2018.
- ⑥ N. Kondo, Y. Kasamatsu, H. Haba, K. Ouchi, M. Nagase, Y. Yasuda, Y. Shigekawa, A. Kanda, Y. Kuboki, Y. Komori, S. Yano, N. Sato, T. Yokokita, A. Shinohara, Liquid-liquid extraction of element 104, Rf, in Aliquat 336/HCl system, Actinides 2017, 2017.
- ⑦ 近藤 成美、笠松 良崇、永瀬 将浩、安田 勇輝、重河 優大、大内 昂輝、神田 晃充、二宮 秀美、渡邊 瑛介、羽場 宏光、久保木 祐生、小森 有希子、横北 卓也、矢納 慎也、佐藤 望、篠原 厚、Aliquat 336/HCl 系における Rf の溶媒抽出実験、2017 日本放射化学会年会・第 61 回放射化学討論会、2017 年。
- ⑧ Y. Kasamatsu, Extraction and precipitation experiments of element 104, Rf, 日本化学会大 97 春季年会、招待講演、2017 年。
- ⑨ 笠松良崇、ラザホージウムの溶液化学研究のための新しい分析法の開発—共沈法と抽出平衡観測法—、2016 日本放射化学会年会・第 60 回放射化学討論会、2016 年。

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：近藤 成美

ローマ字氏名：KONDO, narumi

研究協力者氏名：大内 昂輝

ローマ字氏名：OUCHI, kouki

研究協力者氏名：渡邊 瑛介

ローマ字氏名：WATANABE, eisuke

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。