

重元素の溶液化学



研究ノート

笠松良崇*

Solution Chemistry of Heavy Elements

Key Words : Heavy element, Relativistic effect, Rutherfordium

1																	18															
1	H																	He														
2	3	4															10															
	Li	Be															B	C	N	O	F	Ne										
3	11	12															13	14	15	16	17											
	Na	Mg															Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	19	20	21															29	30	31	32	33	34	35	36							
	K	Ca	Sc															Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	37	38	39															40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
	Rb	Sr	Y															Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og

図1 2022年現在の元素周期表

はじめに

日本のグループによる初の元素発見が認められ、2016年11月に113番元素に対してニホニウム(Nh)という元素名がつけられた。2022年現在では118番元素までの発見が認められ、命名され、周期表(図1)に記載されている。この中の約1/3は、安定な同位体を持たないため放射性物質を使用しなければその性質を調べられない元素(放射性元素)に相当する。そして、その多くは原子番号が大きく、Nhのように比較的新しく発見された新元素である。大阪大学大学院理学研究科、放射化学研究室ではこれら重元素と呼ばれる元素の化学研究を行っている。重元素の化学的性質を調べることは単に新しい元素の性質を知るという意味だけではない。重元素には軽い元素では無視できるほど小さかった相対論の効

果が大きく表れる。つまり、重元素は相対論効果によって周期表における周期性から逸脱した性質を示す可能性があり非常に興味深い。また、そのような特異な性質の観測から原子内に働く相対論効果の理解を深めることも期待される。本稿では我々の進めてきた重元素の化学研究について紹介する。

原子番号が100番より大きくなるような重元素は、重イオンの加速器を利用した核反応によってしか生成することができない。この生成率は非常に低く、さらに合成された核種は、分レベル以下の短い半減期を持って崩壊するため、ひとつの原子を生成しても次の原子が生成される前に先に合成された原子はなくなってしまふ。つまり、一度に1原子レベルでしか扱うことができない。それゆえ、通常の化学分析手法(分光法など)はほとんど適用できず、検出法もアルファ線測定にほぼ限定される。実際の実験では図2に示すような重元素に特化した実験システムを使用する必要がある。まず、核反応で生成する重元素は、薄く作成したターゲット表面からビームの運動量で飛び出させ、その生成物をガスジェット気流に乗せて照射室から化学室にキャピラリーチューブを通して迅速に運搬する¹⁾。化学室では、いつ重元素が飛んできてその性質を調べられるように、迅速な化学分離・分析操作とその後の測定試料



* Yoshitaka KASAMATSU

1976年7月生まれ
大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻
博士後期課程(2006年)
現在、大阪大学 大学院理学研究科 化学専攻 放射化学研究室 教授
博士(理学) 専門/放射化学
TEL : 06-6850-5415
FAX : 06-6850-6999
E-mail : kasa@chem.sci.osaka-u.ac.jp

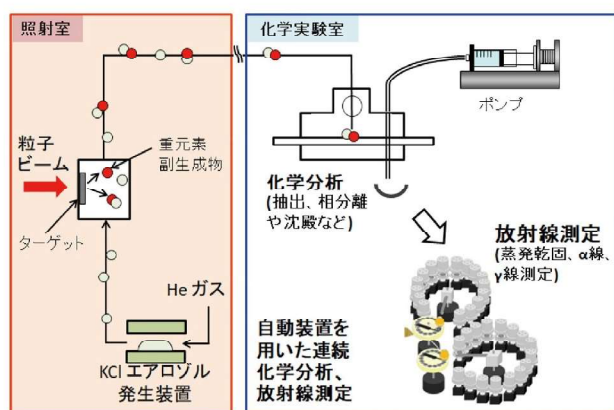


図2 重元素の加速器オンライン実験概要図

作製、アルファ線測定を繰り返し実施する。そのため、PC制御の自動装置を開発し、使用する。このように照射中に継続して生成物を生成、運搬し、化学操作・測定を行う実験を「加速器オンライン実験」と呼んでいる。

上記のように重元素の化学的性質を調べるには実験的制約が多く、これまで化学研究は限られた手法でしか実施されて来なかった。溶液化学では、2相分配において各相での1原子の存在確率比から濃度比を求め、錯形成を調べることのできる抽出やイオン交換といった手法に限定されてきた。さらに、化学的性質の議論にまで至るような研究はほぼ微小なカラムを用いたイオン交換（固液抽出）実験だけであった¹⁾。我々は、これまでにバッチ式の固液抽出、液液抽出、共沈といった手法の確立、装置の開発を行ってきた。そして、それぞれの手法において実際に102番元素、ノーベリウム (No) や超アクチノイド元素 (図1中青色元素) である104番元素、ラザホージウム (Rf) の実験に成功している。

バッチ式固液抽出

微小カラムを用いたイオン交換では、化学平衡に到達する反応系が限られる点、実際に重元素の平衡到達を確認することが難しいことなどが問題であった。我々はバッチ式の固液抽出を自動で行う装置を開発した。これにより抽出時間を変化させることができ、より遅い反応系への適用と抽出挙動の時間依存性を重元素に対して観測することによる平衡到達の確認ができるようになった。実際に Rf の塩酸から Aliquat 336 樹脂（陰イオン抽出剤）への抽出平衡の到達を確認し、平衡下にある分配係数を取得することに成功した²⁾。

この時得られた分配係数を同族元素である Zr、Hf と疑同族元素である Th と比較することで、塩化物錯体の性質を議論することができた。それまでよく調べられていたフッ化物の陽イオン錯体抽出の分配係数 ($Zr = Hf < Rf < Th$) がイオン半径の順番通りであり³⁾、イオン結合性の高さが観測されていたのに対して、塩化物陰イオン錯体においては、 $Th < Hf < Zr < Rf$ の順となり、特に Rf がイオン半径の順番から大きく外れる結果となった。化学種の推定や共有結合が関係する電子軌道の量子化学計算による考察を現在進めている。

液液抽出

液液抽出に関してはこれまで開発されてきた装置は安定性の面と固液抽出同様に短い時間内での平衡到達の実現と確認に問題があった。我々は分析化学の分野で開発された装置⁴⁾の重元素化学への適用を行った。装置の概要を図3に示す。まず、抽出部では疎水性の PTFE キャピラリーチューブ内に

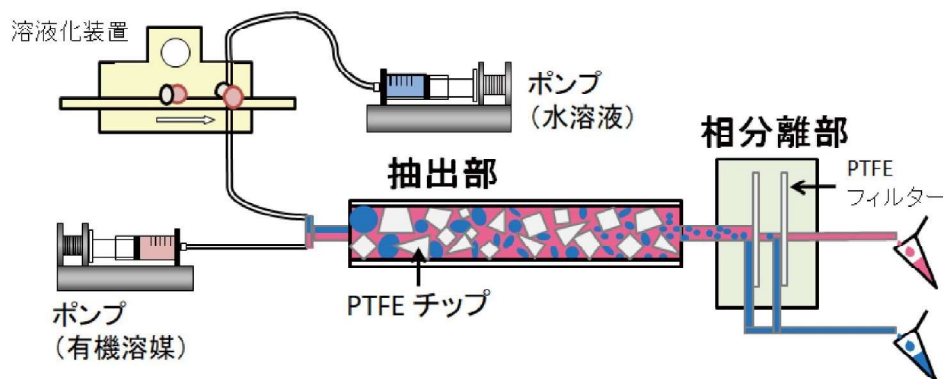


図3 フロー式迅速溶媒抽出装置

いびつな形にカットした PTFE チップを詰めることで水相を細かく分断し、有機相と水相間の拡散距離を縮め、金属イオン（錯体）の相間移動を早めることで平衡到達を迅速化した。その後、フローの流れの中で再度水相と有機相を分離するために PTFE フィルターを用いた相分離部を設けた。これによりフローの流れの中での迅速な液液抽出と相分離を実現した。

開発した手法を実際に加速器オンライン実験に適用し、Rf の塩酸から Aliquat 336 への抽出挙動の抽出剤濃度依存性を取得することができた。直線プロットの傾きから抽出された陰イオン錯体の価数を調べた結果、条件によっては Rf だけ価数が異なる、つまり同族元素とは配位数が異なる錯体を形成していることがわかった。この結果は、分配比の差から化学的性質を議論するためには同じ錯体を形成する条件を選定しなければならないことを示し、さらにそのような条件下では抽出の傾向は固液抽出で得られた結果とは異なり $\text{Th} < \text{Hf} = \text{Rf} < \text{Zr}$ となることが分かった。ただし、この順番も単純なイオン半径の順ではないため、塩化物錯体に関しては共有結合を含めた議論が必要であると考えている。

共沈法

重元素の化学研究として 2 相の抽出実験とは異なる新しい化学手法の開発を目指し、我々は沈殿に関する性質を調べるための基礎研究を進めてきた。1 個の原子が沈殿を形成することはできないが、化学の世界では性質の似た多量の元素（キャリアー）の沈殿に取り込ませて共沈させる手法が知られている。ただし、共沈の性質は沈殿の性質と同じになるとは限らない。また、沈殿試料のアルファ線測定というのは非常に困難であった。

我々は周期表内の様々な族に属する様々な元素の RI トレーサーを用いて基礎実験を行った。その結果から水酸化サマリウム共沈法では、d, f ブロック元素などに対して共沈挙動から水酸化物沈殿の性質を調べることができ、また高分解能のアルファ線測定ができることを示すことができた⁵⁾。そして、Rf と No の実験を実現し、Rf に対しては、水酸化物沈殿を生成する性質を持つという結果を得た⁶⁾。これは超アクチノイド元素に対して初めて沈殿に関する化学的性質を系統的に調べた結果といえる。また、

沈殿生成の傾向が同族元素とは異なり、Th に近いことが分かった。No に関しても 2 族元素と異なる性質が初めて観測されるなど非常に興味深い結果が得られており、追加実験などを行っている。

量子化学計算について

先に述べた通り、重元素に関しては分光法などを適用できないため、化学種の特定などができず、実験結果から化学的性質や結合性、そこに関わる軌道電子の状態などを調べるには量子化学計算の助力が不可欠となる。そして、重元素の計算を正確に行うには相対論を加味した計算が必要になる。しかし、相対論計算の手法は開発されているが、実験データが少なく、まだ十分に検証されておらず、一般的に使用される段階には至っていない。

現在、我々は同族元素の結果に対しては計算によってその傾向を説明することはできるようになってきており、重元素への拡張を進めている。相対論計算は、本研究領域においては今後の非常に重要で大きな課題である。

おわりに

我々は、重元素の溶液化学に関して新しい手法や装置の開発に成功し、実際に重元素の実験も実現している。ひとつの手法が開発できると反応系を変更することで様々な錯体形成を調べることができ、その系統性などからその元素固有の化学的性質を明らかにできると期待できる。開発した 3 種類の方法に対して多様な化学反応系での研究を精力的に展開することで、重い元素の領域の化学研究を推し進めていく計画である。さらに、計算化学手法の進歩も加われば重元素の性質の理解、そして原子内に働く相対論効果の理解も格段に進むと考えられる。周期表の中でいまだ未知の領域である重い元素の理解が進むこと、そして原子の中に働く相互作用をより完璧に理解することが、全ての元素の性質のより完全な理解につながっていく。これは多様な物質に取り囲まれて暮らし、ひとつの物性の発見が生活を劇的に変えるような我々、人類の物質社会の大きな下支えとなる。

参考文献

- 1) M. Schädel, D. Shaughnessy, Ed: "The

- Chemistry of Superheavy Elements, 2nd ed.” (2014), (Springer, Heidelberg).
- 2) T. Yokokita, et al., Dalton Trans. **45**, 18827 (2016).
 - 3) Y. Ishii, et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. **84**, 903 (2011).
 - 4) H. Itabashi, et al., J. Flow Injection Anal. **20**, 193 (2003).
 - 5) Y. Kasamatsu, et al., J. Nucl. Radiochem. Sci. **14**, 7 (2014).
 - 6) Y. Kasamatsu, et al., Nature Chem. **13**, 226 (2021).

