

【ONSA 賞受賞論文】

「放射化ハロゲンの一原子ベース化学」

大阪大学 理学部 高橋成人

研究内容

ハロゲン元素はその化学的挙動が大変よく似ており、物理化学的性質については、よい規則性が成立つ。しかし、この規則性は第5周期のヨウ素までについて調べられたものであって、第6周期のアスタチンは安定同位体が存在せず、しかも、半減期が短いため、実験に用いることができる量は高々 10^{11} 原子と極めて少なく、いわゆるマクロ量での化学的性質を調べることはできない¹⁾。また最近、加速器により超アクチニドの製造が行なわれ、それらの元素の化学的性質が数十個の原子を用いて調べられるようになった。このような少数の原子・分子について本当にその元素本来の化学的性質が調べられているのか疑問が残る。この疑問を解決するために、その性質が他の元素からよく推測できるアスタチンについて少数の原子・分子の化学的挙動を研究した。

まず、ラジオガスクロマトグラフィーにより単体アスタチンとヨウ化アスタチンの沸点を推定し、ハロゲン間化合物の沸点の規則性から化学形を推定した²⁾。また単体アスタチンと $^{131}\text{I}_2$ やベンゼンとの反応機構からも化学形を確認した³⁾。

一方、溶媒抽出における分配比Dの濃度変化を反応速度論により説明することができた⁴⁾。

実験に使用したアスタチンは、大阪大学理学部附属原子核実験施設のサイクロトロン及び大阪大学核物理研究センターのAVFサイクロトロンにて $^{209}\text{Bi}(\alpha, 3n)^{209}\text{At}$ 及び $^{209}\text{Bi}(\alpha, 3n)^{210}\text{At}$ 反応で製造した。また、日本アイソトープ協会より ^{131}I を購入し、使用した。

(1) ラジオガスクロマトグラフィーによるアスタチンの沸点と化学形の推定

ビスマスターゲットを照射終了後、希硝酸に溶解し、アスタチンを二硫化炭素中へ抽出した。こ

の溶液と $^{131}\text{I}_2$ 溶液を混合し、アスタチンとヨウ素の化学反応を行なった。混合試料をラジオガスクロマトグラフィーで分析した結果を図1に示す。

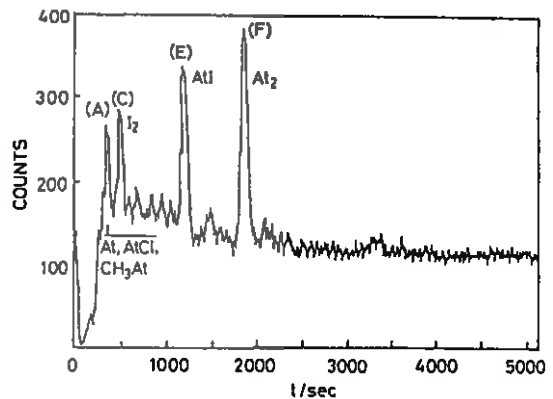


図1 At(0)+I₂系のラジオガスクロマトグラフ

I₂、AtI、At₂のピークが観測された。このピークの同定はI₂単独、単体アスタチン単独、及び混合試料で観測されるピークの比較により行なった。さらにこれらのピークの保持容量から半経験的方法⁵⁾で沸点を求めた。この結果、I₂とAtI及び単体アスタチンAt(0)の沸点の間には、表1に示すようにハロゲン間化合物の沸点は、それを構成している単体の沸点の平均値に等しいという簡単な規則が成立している。このことは単体アスタチンの化学形が他のハロゲン同様に2原子分子At₂であることを強く示唆している。また、 $^{131}\text{I}_2$ の沸点がこれまでに知られている457Kと一致したことから、キャリアフリー (10^{11} 原子)での物理化学的性質はマクロ量でのそれと異なっていないといえる。

表1 単体ハロゲンとハロゲン間化合物と沸点の関係

	F ₂	ClF	Cl ₂	BrCl	Br ₂	IBr	I ₂	AtI	At ₂
観測値(K)	85	173	236	278	332	389	457	486	503
平均値(K)		160		284		395		480	

(2) アスタチンの反応機構

単体アスタチン At(0) と ¹³¹I₂ を反応させ、生成物を時間を追ってラジオガスクロマトグラフで分析を行なった。得られた結果から At₂ のピークの放射能が At の壊変定数 λ よりも大きいことが分かった。また AtI も λ で減少するのではなく、ゆるやかに曲線を描いて減少する。これらの結果より以下の反応機構が考えられる



即ち、アスタチンは2原子分子で存在するが、その放射壊変にともない化学結合が切断される。この分解反応は2λの速度定数で進む。この時生じたアスタチンラジカルはI₂と反応する。一方、再結合反応で再びAt₂分子を形成する。また、生成したAtI分子もアスタチンの壊変に伴って分解する。この他にも放射線分解による次の反応も考えられる。



これらの反応機構により At₂ 及び AtI の放射能について次の式が得られる。

[At₂] = [At₂]⁰ e^{-k₁t} (6)

[AtI] = 2 [At₂]⁰ (e^{-λt} - e^{-k₁t}) (7)

ここで [At₂]⁰ はアスタチン分子の初期放射能を表わし、k₁ = 2(α + β₁)λ / α + 2β₁ である。

(7)式を変形することにより (8)式が得られる。

$$\frac{[AtI]}{2 [At_2]^0} \cdot e^{\lambda t} = 1 - e^{-k_1 t} \quad (8)$$

ここで k₁ = αλ / α + 2β₁ である。

(8)式の左辺を縦軸、右辺の e^{-k₁t} を横軸に取りプロットすると、縦軸・横軸ともに切辺1を通る直線となることを示している。実際に得られたデータをプロットすると図2に示すように縦軸・横軸ともに1を通る直線上によく乗っている。

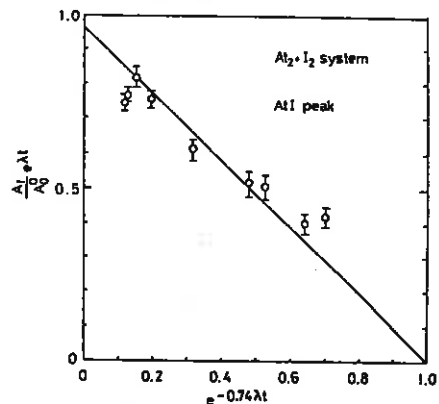


図2 ヨウ化アスタチンの放射能の時間変化

このことから AtI + I₂ 反応で生成する AtI は(1)式で表わせられるように、アスタチン分子のどちらか一方の放射壊変により分子結合が切断され、生じたアスタチンラジカルスカベンジャーであるヨウ素分子と反応すると結論される。さらにこの反応の解析結果からも、単体アスタチンの化学形が At₂ であることが結論づけられた。

(3) 放射性ハロゲンの溶媒抽出挙動

日本アイソトープ協会より購入した ¹³¹I⁻ を

0.2mol/l NaOH に溶解した後、 10^{-7} mol/l から 10^{-2} mol/l の I^- キャリアーを加え、 HNO_3 と H_2O_2 にて酸化した。この溶液を CS_2 と振盪し、水相、有機相より一定量を採取して、NaI(Tl) 検出器で放射能を測定した。このとき分配比は次の式で表わされる。

$$D = \frac{\text{有機相中の放射能}}{\text{水相中の放射能}} \quad (1)$$

得られた D の値を図 3 に示す。

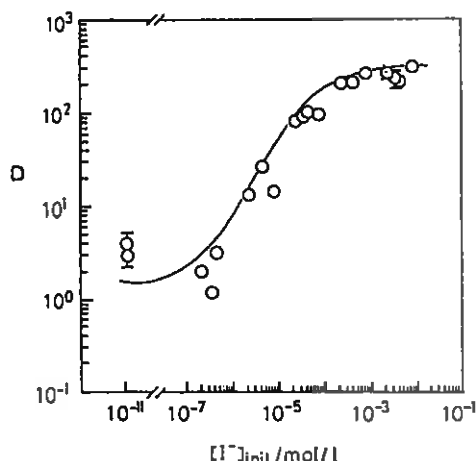
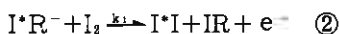


図 3 ヨウ素の分配比 D の濃度変化

D の値が I^- の濃度が 10^{-8} mol/l あたりで大きく変化するのが見られる。このことはヨウ素が関与する既知の化学平衡からはこれまで説明することができなかった。

一方、キャリアフリーでのヨウ素のラジオガスクロマトグラフィーからは I_2 分子の他に未知の高沸点化合物 IR が観測された。このことから、ヨウ素が初期状態においてラジオコロイドを形成しており、これが酸化によって生成した I_2 と反応する。



同時に、 I^*R^- 自身もまた酸化され、有機溶剤に抽出可能な化学種に変わる。



反応を考えると、分配比 D は④式で表わすことができる。

$$D = \frac{A \{ 1 - \exp [- (k_1 + k_2) t] \}}{B + (1 - B) \exp [- (k_1 + k_2) t]} \quad (4)$$

ここで

$$A = \frac{1}{k_1 [I^-] + k_2} \left(\frac{k_1 [I^-] K_{I^*I}}{1 + K_{I^*I}} + \frac{k_2 K_{I^*R}}{1 + K_{I^*R}} \right)$$

$$B = \frac{1}{k_1 [I^-] + k_1} \left(\frac{k_1 [I^-]}{1 + K_{I^*I}} + \frac{k_2}{1 + K_{I^*R}} \right)$$

である。 K_{I^*I} と K_{I^*R} はそれぞれ I_2 分子と I^*R 分子の分配係数で既知である。 k_1 も他の実験で求まっており、 k_1 が決まれば④式より D を計算することができる。 D の測定値を再現するように $k_1 = 2 \times 10^5$

と決め、計算した値が図 3 に実線で示され、実験値を非常によく再現しているのが分かる。さらにアスタチンについても D の濃度変化を観測し、同様の考え方でうまく説明することができた。

まとめ

放射性のヨウ素、及びアスタチンについて極低濃度領域の研究から、その物理化学的性質はマクロ量でのそれぞれと変わらないが、化学的挙動が異なる場合があることが分かった。このような人工元素、超アクチニドの研究に大いに役立つと思われる。また、環境中のハロゲンの挙動の解明及び核医学への応用の道が広がると思われる。

参考文献

- 1) E. H. Appleman, U. S. A. Atomic Energy Comm. NAS-NS No. 3021.
- 2) K. Otozai and N. Takahashi, Radiochim. Acta **31**, 201(1982).
- 3) N. Takahashi, D. Yano, M. Ishikuro and H. Baba, Radiochim. Acta **61**, 35(1993).
- 4) N. Takahashi, D. Yano, Y. Tamiya and H. Baba, J. Radioanal. Nucl. Chem. to be published.
- 5) K. Otozai and I. Tohyama, Z. Anal. Chem. **276**, 196(1976).