



Title	Fluoride Complex Formation of Transactinide Element, Rutherfordium, 104Rf
Author(s)	豊嶋, 厚史
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/45616">https://hdl.handle.net/11094/45616</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名	豊嶋厚史
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 19071 号
学位授与年月日	平成 16 年 12 月 10 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科化学専攻
学位論文名	Fluoride Complex Formation of Transactinide Element, Rutherfordium, $^{104}\text{Rf}$ (超アクチノイド元素ラザホージウム ( $^{104}\text{Rf}$ ) のフッ化物陰イオン錯体の形成)
論文審査委員	(主査) 教授 篠原 厚  (副査) 教授 海崎 純男 教授 渡會 仁 主任研究員 永目諭一郎

## 論文内容の要旨

本研究の目的は、最初の超アクチノイド元素であるラザホージウム ( $^{104}\text{Rf}$ ) のフッ化物陰イオン錯体の形成を、単一原子化学に基づいた陰イオン交換法により調べる事である。また、得られた錯形成定数の大きさから、ルイス酸としてのかたさやイオン結合性を同族体と比較し、周期の増加に伴う 4 族元素 ( $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Rf}^{4+}$ ) の化学的性質の変化を考察する。

半減期 78 秒の  $^{261}\text{Rf}$  を  $^{248}\text{Cm}$  ( $^{18}\text{O}$ ,  $5n$ ) 核反応によって合成し、塩化カリウムクラスターを混入したヘリウムガス気流により連続的に迅速イオン交換分離装置まで搬送した。迅速イオン交換分離装置において  $\text{Rf}$  の捕集、溶解、イオン交換分離、 $\alpha$  線源調製、( $\alpha$  線測定) を 2 分サイクルで繰り返し、1 条件につき 300-400 回の実験から  $^{261}\text{Rf}$  に帰属される約 30 事象を観測した。総計では約 9000 回の実験を行って約 700 事象を観測した。 $\text{Rf}$  の陰イオン交換分配係数 ( $K_a$  値) は吸着率から評価した。

フッ化水素酸/硝酸溶液系における  $\text{Zr}$  並びに  $\text{Hf}$  の  $K_a$  値の変化から、溶液相での  $\text{Zr}^{4+}$  並びに  $\text{Hf}^{4+}$  とフッ化物イオンとの錯形成反応、並びに溶液相と樹脂相間での  $[\text{MF}_6]^{2-}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ) と硝酸イオンの交換反応が起こる事がわかった。一方、 $\text{Rf}$  の  $K_a$  値の硝酸イオン濃度依存性は  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  と同じであるが、フッ化物イオン濃度依存性が大きく異なる事がわかった。 $\text{Rf}$  の錯形成反応及び交換反応を考慮すると、 $\text{Rf}$  のフッ化物錯形成の平衡定数 ( $K_5$ ,  $K_6$ ) は  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  のそれに比べて小さく、特に  $[\text{RfF}_6]^{2-}$  の形成が極端に弱い事を見出した。

より高いフッ化物イオン濃度領域となるフッ化水素酸系においては、 $\text{Rf}$  の  $K_a$  値は  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  よりも小さく、フッ化水素酸濃度の増加とともに  $\text{Rf}$  の  $K_a$  値が  $\text{Zr}$ 、 $\text{Hf}$  の  $K_a$  値よりも緩やかに減少する事が示された。 $K_a$  値の変化に影響する  $\text{HF}_2^-$  イオン及びフッ化物イオンの活量をデバイヒュッケル式により考慮した結果、 $\text{Zr}$  及び  $\text{Hf}$  がそれぞれ  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  及び  $[\text{HfF}_6]^{2-}$  として存在するのに対し、 $\text{Rf}$  は  $[\text{RfF}_5]^-$  と  $[\text{RfF}_6]^{2-}$  が平衡状態で存在する事が示唆され、 $[\text{RfF}_6]^{2-}$  の形成が弱い事に矛盾はなかった。

また、超アクチノイド元素では初めてとなる  $\text{Rf}$  の溶離曲線を取得し、 $K_a$  値を直接的に決定した。得られた  $K_a$  値は上記の方法で求めた  $K_a$  値と誤差範囲内において一致した。

これらの結果から、 $\text{Zr}^{4+}$  及び  $\text{Hf}^{4+}$  に比べて  $\text{Rf}^{4+}$  はやわらかい酸であり、 $\text{Rf}^{4+}$  のイオン性結合は  $\text{Zr}^{4+}$  及び  $\text{Hf}^{4+}$  に比

べて弱いと結論付けた。また、Hfの化学的性質がZrのそれに類似しているのは相対論効果を打ち消すランタノイド収縮によると言われており、それら同族体と異なる Rf の化学的性質にはアクチノイド収縮を上回る相対論効果の影響が期待される。

### 論文審査の結果の要旨

豊嶋厚史君は、超アクチノイド元素であるラザホージウム ( ${}_{104}\text{Rf}$ ) のフッ化物陰イオン錯体の形成を、単一原子化学に基づいた陰イオン交換法により、定量的かつ詳細に調べた。また、得られた錯形成定数の大きさから、ルイス酸としてのかたさやイオン結合性を同族体である4族元素 ( $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{Rf}^{4+}$ ) の化学的性質の変化を考察し、 $\text{Rf}^{4+}$  がよりソフトな酸であること、及びイオン半径がより大きいことを明らかにした。

この研究のために、迅速イオン交換分離装置・測定装置 (AIDA) を改良し、2-フラクション法による分配係数の導出法を新たに考案した。Rf は日本原子力研究所・タンデム加速器において  ${}^{248}\text{Cm}$  ( ${}^{18}\text{O}$ ,  $5n$ ) ${}^{261}\text{Rf}$  (半減期 78 秒) 核反応によって合成し、AIDA によるオンライン化学実験を行った。その結果、フッ化水素酸/硝酸溶液系やフッ化水素酸系において、Zr と Hf のイオン交換挙動の十分な理解のもとに、Rf の  $K_d$  値の硝酸イオン濃度及びフッ化物イオン濃度依存性から、Rf のフッ化物錯体の化学形を推定したのみならず、錯形成の平衡定数が Zr や Hf のそれに比べて小さく、特に  $[\text{RfF}_6]^{2-}$  の形成が極端に弱い事を見出した。さらに、超アクチノイド元素では初めてとなる Rf の溶離曲線を取得し、 $K_d$  値の直接的決定を通して、Rf について 2-フラクション法の検証も行った。これらの実験では、Rf の生成量が極端に少いため 1 回で扱う原子数が 1 個以下となり、総計では約 9000 回もの実験を行うという困難なものであった。

このように、本研究は、世界で初めて、超アクチノイド元素について定量的な化学的考察が可能なレベルの研究を行い、フッ化物陰イオン錯体の形成反応を通して、Rf の化学的性質について重要な知見を与えた。よって、本研究は博士 (理学) の学位論文として充分価値あるものとして認められる。