

アスタチンのハロゲン結合エネルギー測定に向けた基礎実験

(大阪大学¹・理化学研究所²・大阪青山大学³) ○床井 健運¹・豊嶋 厚史¹・大江 一弘¹・角永 悠一郎¹・寺本 高啓¹・中川 創太¹・今田 彩香¹・吉村 崇¹・笠松 良崇¹・羽場 宏光²・王 洋²・篠原 厚^{1,3} Basic experiments for determination of halogen bond energies of astatine (¹Osaka University, ²RIKEN, ³Osaka Aoyama University) ○Katsuyuki Tokoi¹, Atsushi Toyoshima¹, Kazuhiro Ooe¹, Yuichiro Kadonaga¹, Takahiro Teramoto¹, Sota Nakagawa¹, Ayaka Imada¹, Takashi Yoshimura¹, Yoshitaka Kasamatsu¹, Hiromitsu Haba², Yang Wang², Atsushi Shinohara^{1,3}

Halogen group elements are characterized by the formation of halogen bonds. The strength of the halogen bond increases with the atomic number of the halogen, and therefore astatine (At, Z = 85) is expected to form a strong halogen bond. However, only picomoles of At can be obtained, and previous studies have only investigated the complexation constants of At and Lewis bases in solution¹⁾. The complexation constant is affected by solvation, and the exact strength of the halogen bond is unknown. Therefore, we focused on experiments in the gas phase. The goal of this study is to determine the binding energy of the halogen bond of At from the strength of adsorption on the resin by conducting gas phase chromatography experiments using Lewis base loaded resin. AtI was selected as the target compound because of its high volatility and expected strong halogen bonding. In this work, we examined the formation conditions of the AtI and its volatility and conducted test experiments using homologous iodine.

AtI was synthesized by adding 10⁻⁴ M NaI to a ²¹¹At aqueous solution mixed with 0.1 M HClO₄¹⁾. AtI was extracted with dodecane, and the extracted sample was heated to vaporize and analyzed by thermochromatography (TC) system²⁾. It was confirmed that AtI volatilizes at about 200°C. Furthermore, TC experiments of AtI using silica gel loaded with thiourea, a Lewis base, revealed that AtI adsorbed more tightly than on unsupported silica gel. It was suggested that the AtI interacted with the Lewis base resin by halogen bonding.

Keywords : Halogen, halogen bonding, astatine, gas chromatography, radioactive elements

ハロゲン族元素の特徴として、ハロゲン結合を作る。その強さはハロゲンが重くなるほど強くなるため、アスタチン (At, Z = 85) は強固なハロゲン結合を作ることが期待される。しかし、At はピコモル程度しか得られず、今までの研究も、溶液中における At とルイス塩基の錯形成定数を調べているにすぎない¹⁾。錯形成定数は溶媒和の影響があり、正確なハロゲン結合の強さが分からない。よって、我々は溶媒和のない気相の実験に着目した。本研究の最終目標は、ルイス塩基を担持した樹脂を用いて、気相クロマトグラフィー実験を行い、樹脂への吸着の強さから At のハロゲン結合の結合エネルギーを決定することである。対象化合物として、揮発性が高く、強いハロゲン結合が期待される AtI を選択した。本発表では、最終目標に向けて、AtI の生成条件・揮発性の分析、及び同族のヨウ素を用いた検討を行った。

AtI は、²¹¹At を含む水溶液に、0.1M HClO₄ を混合し、10⁻⁴M NaI を添加し合成した¹⁾。さらに、AtI をドデカンで抽出できることを確認し、抽出した AtI を加熱し気化させ、我々が開発した熱クロマトグラフィー(TC)装置で分析を行った²⁾。AtI は 200°C 程度で気化することを確認した。さらに、ルイス塩基であるチオウレアをシリカゲルに担持した樹脂を用いた AtI の TC 実験において、AtI は無担持シリカゲルに比べ強固に吸着することが示唆された。AtI がルイス塩基樹脂とハロゲン結合による相互作用をしたと考えられる。

1) N. Guo, *et al.*, *Nat. Chem.***10**,428-434,2018. 2)市村ら、日本放射化学会第 63 回討論会 **1A06**, 2019