

氏名・(本籍)	はし 橋	もと 本	かず 和	ゆき 幸
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理博第	1069	号	
学位授与年月日	昭和63年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻			
学位論文題目	3価テクネチウムの $\beta$ -ジケトン錯体の合成とその特性に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 吉原 賢二			
			教授 鈴木 信男	
			教授 伊藤 翼	

## 論 文 目 次

### 第1章 序 論

第2章 トリス ( $\beta$ -ジケトナト) テクネチウム (III) の合成と幾何異性体分離-TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>からの直接還元法-

第3章 Tc (III)-チオ尿素錯体を用いるトリス ( $\beta$ -ジケトナト) テクネチウム (III) の合成法

第4章 アセチルアセトンとチオ尿素を用いたテクネチウムの溶媒抽出

第5章 テクネチウムを含む金属 (III) のトリス ( $\beta$ -ジケトナト) 錯体のシリカゲル吸着挙動

第6章 トリス (アセチルアセトナト) テクネチウム (III) のX線構造解析

第7章 fac-およびmer-トリス (ベンゾイルアセトナト) ルテニウム (III) におけるテクネチウムの反跳反応

第8章 総 括

# 論文内容要旨

## 第一章 序論

テクネチウムは、安定同位体が存在しないために発見が遅れた元素の1つである。しかしながら、近年、長寿命同位体である $^{99}\text{Tc}$  (半減期:  $2.13 \times 10^5$ 年) がウランの核分裂生成物としてマクロ量供給されるようになったこと、さらには、核医学の分野における $^{99m}\text{Tc}$  (半減期: 6.0時間) の利用の増加および核分裂生成物中のテクネチウムの処理・管理、それにとまなう環境中のテクネチウムの挙動の問題などと関連して、ここ10年位の間に、テクネチウム化学はめざましく発展を遂げている。

テクネチウムは、化合物として-1価から+7価までのすべての酸化状態のものが知られており、化学性としてかなり複雑である。その中で7価が最も安定であり、次いで4価である。3価以下は、酸化され易い性質を持っているが、3価のテクネチウムが錯体を形成すると安定に存在する傾向が見られ、化学的に興味が持たれている。

しかしながら、テクネチウム(III)錯体に関しては、その合成法がまだ確立されておらず、化学的性質についても、その知見は乏しい。一般的な錯体であるトリス(アセチルアセトナト)金属(III)に関しても、テクネチウム錯体が合成されたのは近年であり、化学的性質を調べる上で $\beta$ -ジケトンの違いによる性質の比較を行うことは興味が持たれる。

そこで、本研究ではまず $\beta$ -ジケトンを配位子として、トリス( $\beta$ -ジケトナト)テクネチウム(III)の合成について検討する。さらに、テクネチウム(III)錯体の特性(溶媒抽出挙動、シリカゲル吸着挙動、X線構造解析等)について調べた。また、本研究で初めて合成されたトリス(ベンゾイルアセトナト)テクネチウム(III)のホットアトム化学への応用を示した。

## 第2章 トリス( $\beta$ -ジケトナト)テクネチウム(III)の合成と幾何異性体分離-TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>からの直接還元法-

トリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(III)をTcO<sub>4</sub><sup>-</sup>から直接合成する方法に関しては、1983年にAbramsらが還元剤として亜ジチオン酸ナトリウムを用いることにより合成した。しかしながら、この方法の有効性や応用可能性についてはほとんどわかっていなかった。そこで本研究では、ベンゾイルアセトン(Hbzac)および2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)を用いてその合成法を検討した。得られた錯体の同定は、主に元素分析によって行った。テクネチウムの定量は比放射能を液体シンチレーションカウンターで測定して行った。その結果、Tc(bzac)<sub>3</sub>およびTc(tta)<sub>3</sub>を初めて合成、単離することに成功した。また、その電子スペクトルを測定し、トリス( $\beta$ -ジケトナト)テクネチウム(III)間で比較を行った。さらに、Tc(bzac)<sub>3</sub>については、シリカゲルカラムを用いることで幾何異性体であるmer-体およびfac-体の分離にも成功した。

各錯体の収率はTc(acac)<sub>3</sub>が28%、Tc(tta)<sub>3</sub>が4%、Tc(bzac)<sub>3</sub>が3%であり、Tc(bzac)<sub>3</sub>

および  $\text{Tc}(\text{tta})_3$  については収率が低いことが問題点である。

### 第3章 $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体を用いるトリス ( $\beta$ -ジケトナト) テクネチウム (III) の合成法

$\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体は、酸性水溶液中で  $\text{TcO}_4^-$  とチオ尿素 (tu) の反応により生成される。錯体が単離されたのは、1980年代前半であり、今まで  $[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3$  と  $[\text{TcCl}(\text{tu})_6]\text{Cl}_2$  が単離された。 $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体は、配位子交換反応によりテクネチウム (III) 錯体合成に応用され始めている。このことは、3価のテクネチウム錯体合成の立場からみると非常に興味のあることであり、その有効性や応用可能性についての知見を得ることは重要であると思われる。またこれまで、チオ尿素錯体と還元剤を共存させた合成法の検討はなく、本研究で初めて行った。

まず還元剤を用いない条件で、 $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体と  $\beta$ -ジケトンをメタノール中で還流すると、 $\text{Tc}(\text{acac})_3$  は  $16 \pm 3\%$  の収率で合成されたが、 $\text{Tc}(\text{bzac})_3$  および  $\text{Tc}(\text{tta})_3$  については、その生成は認められなかった。これらの原因の1つとして、チオ尿素錯体の空気酸化が考えられるため、還元剤を共存させて還流を行った。その結果水素化ホウ素ナトリウムおよび水素化アルミニウムリチウムを用いると  $\text{Tc}(\text{acac})_3$  が  $35 \sim 36\%$ 、 $\text{Tc}(\text{bzac})_3$  が  $4 \sim 9\%$ 、 $\text{Tc}(\text{tta})_3$  が  $15 \sim 19\%$  の収率で合成され、還元剤が存在しないときに比べて大きく改良された。これらの値を第2章の値と比較しても、その値は大きく、収率の改良がなされた。以上の結果から、トリス ( $\beta$ -ジケトナト) テクネチウム (III) の合成に関しても  $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体を出発物質として合成できることが示され、テクネチウム (III) 錯体合成に関する  $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体の出発物質としての有用性が示された。

### 第4章 アセチルアセトンとチオ尿素を用いたテクネチウムの溶媒抽出

$\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体に関する反応として  $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体とアセチルアセトンの溶媒抽出挙動について興味ある結果が得られた。すなわち、水相として  $\text{Tc}(\text{III})$ -チオ尿素錯体 ( $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ ) 反応溶液 ( $\text{TcO}_4^- + 0.5\text{M}$  チオ尿素 /  $1\text{M}$  塩酸)、有機相としてアセチルアセトン/ベンゼンを用い、水相の pH を  $0 - 1 - 4$  と段階的に順次高くして抽出を行ったところ pH 1 まではテクネチウムはほとんど抽出されなかったが、引き続いて pH を 4 にすると、95%以上の高収率で有機相へテクネチウムを導けることが分かった。しかしながら、最初から pH を  $4 \sim 5$  にして抽出を行っても有機相へはほとんど抽出されない。この溶媒抽出挙動について、水相の pH 依存性およびアセチルアセトン濃度依存性を調べ、抽出挙動および抽出種の化学形を検討した。その結果、抽出に直接関与しているのは、アセチルアセトンそのものではなく、アセチルアセトンとチオ尿素が反応して生成する  $4, 6$ -dimethylpyrimidine-2 (1H)-thione (Hdmpt) であることが明らかとなった。また、抽出速度は、Hdmpt 濃度およびテクネチウム濃度のそれぞれ一次に比例することが示された。最後に、抽出種の化学形について検討したが、

単離物の元素分析値は、 $[\text{Tc}(\text{tu})_6]^{3+}$ と  $\text{Hdmpt}$  の配位子交換反応によって生成した  $\text{Tc}(\text{dmpt})_3$  の組成と一致した。これは従来知られていない化学種であり、さらに詳しい構造等の解明が期待される。

## 第5章 テクネチウムを含む金属(III)のトリス( $\beta$ -ジケトナト)錯体のシリカゲル吸着挙動

本研究第2章で合成したトリス( $\beta$ -ジケトナト)テクネチウム(III)のシリカゲル吸着挙動を調べ、他のトリス( $\beta$ -ジケトナト)金属(III)と比較した。その結果、トリス( $\beta$ -ジケトナト)金属(III)のシリカゲルへの吸着は、配位している $\beta$ -ジケトンとシリカゲルとの相互作用によって主に支配されていて、中心金属イオンは強くしゃへいされていることが示された。そこで、キレート分子と吸着表面との間の相互作用による吸着エネルギー $S^0$ は、以下に示すように $\beta$ -ジケトンにおける置換基を含む官能基の相互作用エネルギーの項 $G_1$ 、 $G_2$ と中心金属イオンの寄与から生じるパラメータ $G_m$ から成立すると考えた。

$$S^0 = aG_1 + bG_2 + G_m + C$$

種々のトリス( $\beta$ -ジケトナト)金属(III)から $G_1$ 、 $G_2$ および $G_m$ の相対値を求め、トリス( $\beta$ -ジケトナト)金属(III)のシリカゲル吸着挙動を予想することが可能となった。また、 $G_m$ 値は、 $\text{Co(III)} > \text{Cr(III)} > \text{Fe(III)} \approx \text{Rh(III)} > \text{Ru(III)} > \text{Tc(III)}$ の順に減少していることが示された。さらに、この $G_m$ 値とX線構造解析による金属-酸素間の距離との間には負の相関関係があることが認められた。

## 第6章 トリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(III)のX線構造解析

トリス( $\beta$ -ジケトナト)テクネチウム(III)の代表であるトリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(III)のX線構造解析を行った。

テクネチウムと酸素間の距離は $2.025 \text{ \AA}$ であり、代表的な遷移金属のトリス(アセチルアセトナト)金属(III)の中では、最も金属-酸素間の距離が長い。また、酸素-酸素間の距離について見ると、同一配位子内の距離と他の配位子間の距離がそれぞれ $2.870 \text{ \AA}$ および $2.861 \text{ \AA}$ とほぼ等しい。さらに、酸素-テクネチウム-酸素の結合角も $90.2^\circ$ であり、配位酸素が形作る八面体はかなり正八面体に近い構造をとっていることが示された。

テクネチウム錯体におけるテクネチウム-酸素結合は、オキソテクネチウム(V)錯体における $\text{Tc}=\text{O}$ 結合および配位酸素とテクネチウムの結合の2つに大別できる。主なテクネチウム錯体において、前者の距離は $1.61 \sim 1.75 \text{ \AA}$ 、後者の距離は $1.95 \sim 2.05 \text{ \AA}$ であり、トリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(III)の距離は後者の平均的な距離であることが認められた。

## 第7章 fac-およびmer-トリス（ベンゾイルアセトナト）ルテニウム（III）における テクネチウムの反跳反応

本研究で初めて合成されたトリス（ベンゾイルアセトナト）テクネチウム（III）の応用として、 $^{100}\text{Ru}(\gamma, p)^{99\text{m}}\text{Tc}$  反応で生成する $^{99\text{m}}\text{Tc}$ のホットアトム化学的挙動について検討した。

まず、 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の初期収率では fac-, mer-両ターゲットにおいて、親の立体配置を保存した型（親異性体）だけでなく、その対異性体も観察された。しかしながら、親異性体の収率は、対異性体の収率よりも大きいことがわかった。この傾向は、(n,  $\gamma$ ) 反応の  $\text{Co}(\text{bzac})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{bzac})_3$  および ( $\gamma$ , n) 反応の  $\text{Cr}(\text{bzac})_3$  と同様である。

次に、118°で5時間等温熱アニーリングによって、親異性体、対異性体ともに収率が増加することが認められた。mer-ターゲットでは、親異性体の増加分の方が対異性体の増加分に比べて大きいのに対して、fac-ターゲットでは、反対に対異性体の増加分の方が親異性体の増加分より大きく、親異性体の優先的増加は見られなかった。熱アニーリングによる mer-体の増加分の比すなわち生成比に注目してみると mer-ターゲットでは mer-体と fac-体の比は、およそ 4 : 1, fac-ターゲットではおよそ 2 : 1 である。今、 $\text{Tc}(\text{bzac})_2^+$  のように1つの配位子が不足していて、しかも残りの2つの配位子は親の立体配置を保存した化学種にフリーのベンゾイルアセトンが付加する反応（I）と  $\text{Tc}(\text{bzac})_2^{2+}$  あるいは  $\text{Tc}^{3+}$  にベンゾイルアセトンがランダムに付加する反応（II）の両者の寄与を考えると mer-ターゲットの場合、mer-体と fac-体の生成比は 5 : 1 と 3 : 1 の間に、fac-ターゲットの場合は、その生成比は 1 : 1 と 3 : 1 の間になることが期待される。実験結果はこのモデルと一致しており、熱アニーリングにおいて（I）と（II）の再形成反応が寄与していると考えられる。

## 第8章 総括

本研究で得られた成果をまとめた。

## 論文審査の結果の要旨

橋本和幸提出の論文は3価テクネチウムの $\beta$ ジケトナト錯体の合成とその特性について研究したものである。

従来低原子価のテクネチウム錯体の合成例は少なく、その特性についても知られるところが少なかった。橋本和幸はこの点に着目し、低原子価のテクネチウム——とくに Tc (III) の新しい錯体を幾つか合成することに成功し、これらについて従来知られていなかった溶媒抽出挙動、シリカゲルカラム挙動、ホットアトム化学的挙動を明らかにしたほか、もっとも基本的な $\beta$ ジケトン錯体であるトリス(アセチルアセトナト)テクネチウム(III)のX線回折による結晶構造、分子構造の決定をおこない、これらを他の元素の類似錯体と比較することによって当該テクネチウム錯体の位置づけが可能となった。

まず3価テクネチウムの $\beta$ ジケトナト錯体である Tc(acac)<sub>3</sub>、Tc(bzac)<sub>3</sub>、Tc(tta)<sub>3</sub>の合成では過テクネチウム酸イオンを配位子存在下で亜ジチオン酸で還元しこれらの錯体を合成した。ここで Tc(bzac)<sub>3</sub>および Tc(tta)<sub>3</sub>は本研究ではじめて合成されたものであり、さらに Tc(bzac)<sub>3</sub>については理論上可能な mer および fac-異性体をカラム分離によってはじめて実証することに成功した。これら錯体の収率を向上するため出発物質としてテクネチウムのチオ尿素錯体を用い、配位子交換によって目的錯体を合成し、改善された収率を得ることができた。

テクネチウムのチオ尿素錯体をアセチルアセトン存在下で有機溶媒抽出をおこなった結果、テクネチウムは二段階的に抽出されること、最終的な収率は90%をこえる高いものとなること、抽出される化学種はテクネチウムの 4, 6-dimethylpyrimidine-2-thione 錯体 Tc(dmpt)<sub>3</sub>であることがわかった。なお Tc(dmpt)<sub>3</sub>は本研究で見出された新しい錯体であり、別途テクネチウムと Hdmppt によって合成されたものとすべての性質が一致し、後者の元素分析によって Tc(dmpt)<sub>3</sub>の生成が確認された。

さらに Tc(acac)<sub>3</sub>の単結晶を作り、X線回折をおこなって構造を決定することにはじめ成功した。Tc とアセチルアセトン中酸素の間の距離は2.025 Å で類似元素のアセチルアセトン錯体中もっとも長い値を示し、O-Tc-O 角度は90.2°で正八面体にきわめて近い構造であることがわかった。

また本研究ではじめて合成した Tc(bzac)<sub>3</sub>を用いるホットアトム化学の研究では、この錯体が fac、mer-異性体を持つことを利用し、反跳反応の初期過程とアニーリング反応過程での異性体生成比が異なることを見出し、その原因を考察した。

以上の結果は低原子価テクネチウムの $\beta$ ジケトナト錯体の合成と特性研究に新しい重要な知見をもたらしたもので博士論文として適当なものである。

よって橋本和幸提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。