

氏名・(本籍)	か に ゆう こ 可 児 祐 子
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理博第1685号
学位授与年月日	平成11年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4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	The Structure of Nitridotechnetium(V) Amine Oxime Complexes : Electron Donation of Nitrido Ligand and Intramolecular Hydrogen Bond (ニトリドテクネチウム(V)アミンオキシム錯体の構造: ニトリド配位子の 電子供与性と分子内水素結合)
論文審査委員	(主査) 教授 工 藤 博 司 教授 荻 野 博, 伊 藤 翼 助教授 関 根 勉

論 文 目 次

- Chapter 1 Introduction
- Chapter 2 Synthesis and Structural Characterization of Nitridotechnetium(V) Amine Oxime Complexes
- Chapter 3 Electron Donation of Nitrido Ligand Affecting the Structure of Technetium Amine Oxime Complexes
- Chapter 4 Intramolecular Hydrogen Bond of Nitridotechnetium(V) Amine Oxime Complexes Different in Carbon Chain Length
- Chapter 5 Conclusion

論文内容要旨

第1章 序論

テクネチウムは天然に安定同位体が存在しない放射性元素であり、その錯体化学的研究は他の遷移金属と比較して限られている。一方、短半減期核種テクネチウム-99m(半減期 6時間)を用いる錯体は放射性診断薬として実用化されている。例えば、アミノオキシム配位子を有するオキソテクネチウム(V)錯体は、局所脳血流測定剤として利用されている。しかし、この錯体は加水分解や置換反応に対し不安定であるため、より安定なテクネチウム-アミノオキシム錯体の開発が求められている。

本研究では、オキソ配位子と等電子数のニトリド配位子をもつテクネチウム錯体に着目した。ニトリド配位子はオキソ配位子より強い電子供与体であり、テクネチウムとより強い結合を形成し錯体を安定化することが期待できる。ニトリド配位子をもつ他の遷移金属錯体については、これまで多くの実験および理論計算による研究が行なわれている。ニトリドテクネチウム錯体は1981年に初めて報告されたが、まだ研究例が少なく、錯体の構造や性質などの基礎化学的知見が乏しい。そこで本研究では、秤量可能な量を扱うことができるテクネチウム-99(半減期 2.1×10^5 年)を用いてニトリド配位子を有するテクネチウム(V)アミノオキシム錯体を合成し、その構造の特徴を明らかにすることを目的とした。特に、ニトリド配位子の電子供与性が錯体の構造に及ぼす影響に着目した。

アミノオキシムを配位子とする遷移金属錯体は、オキシムの酸素原子間に分子内水素結合を形成するため、水素結合の性質の研究に適する。本研究では、ニトリドテクネチウム-アミノオキシム錯体の分子内水素結合の結合距離と対称性を実験および理論計算により検討した。

第2章 ニトリドテクネチウム(V)アミノオキシム錯体の合成と構造決定

ニトリドテクネチウム(V)アミノオキシム錯体は、出発錯体の $[\text{TcNCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ とアミノオキシム配位子 (Fig. 1) との配位子交換反応により合成した。錯体の同定は、元素分析、IRスペクトル、 ^1H および ^{13}C NMRスペクトルにより行なった。また、良好な単結晶が得られた錯体についてはX線結晶構造解析により構造を解明した。

PnAO , BnAO , PentAO および dmPnAO を配位子とする場合、生成する錯体 $[\text{TcN}(\text{L})\text{Cl}]$ ($\text{L} = \text{pnao}$, bnao , pentao , dmpnao) はアミノオキシム配位子がニトリド配位子のシス位に平面四座配位する五配位ピラミッド型構造をとる。これを水に溶解すると、ニトリド配位子のトランス位に水分子が配位したゆがんだ六配位八面体構造の錯体 $[\text{TcN}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})][\text{BPh}_4]$ ($\text{L} = \text{pnao}$ **1**, bnao **2**, pentao **3**) が得られた (Fig. 2)。

錯体**1-3**と $[\text{TcN}(\text{dmpnao})\text{Cl}]$ の構造をX線結晶構造解析により決定した。錯体のテクネチウム-ニトリド ($\text{Tc} \equiv \text{N}$) 結合距離は配位数によらず約1.6 Åである。錯体**1-3**におけるテクネチウムとアクア配位子の酸素原子間の距離は、ニトリド配位子のトランス影響により伸び2.4-2.5 Åとなる。また、いずれの錯体もオキシムの酸素原子間に分子内水素結合を形成する。 ^1H NMRスペクトルにおいて、オキシムの水素原子のシグナルは遊離の配位子では10-11 ppmに現れるが、分子内水素結合に含まれる水素原子のシグナルは19 ppm付近の低磁場領域に観測された。

アルキル鎖が最も短い EnAO 配位子は平面四座配位をとらず、三つの窒素がニトリド配位子のシス位に、一つの窒素がトランス位に配位する構造の錯体 $[\text{TcN}(\text{OH})(\text{Henao})][\text{BPh}_4]$ を生成する。この錯体では、 ^1H NMRスペクトルでオキシムの水素原子のシグナルが11 ppmに観測され、分子内水素結合を形成しないことがわかった。

第3章 テクネチウム–アミノキシム錯体の構造に及ぼすニトリド配位子の電子供与の影響

ニトリド配位子の電子供与性がニトリドテクネチウム錯体の構造に及ぼす影響を知るため、PnAO配位子をもつニトリドテクネチウム(V) およびオキシテクネチウム(V)錯体の構造と電子状態を比較した。錯体の電子状態は、密度汎関数法 (DFT法) を用いる構造最適化計算および電子密度解析により検討した。計算には、簡単のため錯体のメチル基を水素原子に置き換えたモデル錯体を用いた。

ニトリド錯体とオキシ錯体の結晶において、 $\text{Tc}\equiv\text{N}$ 結合距離 (1.61 Å) はテクネチウム–オキシ ($\text{Tc}=\text{O}$) 結合距離 (1.68 Å) より短い。ニトリド錯体とオキシ錯体の電子状態の計算結果は、 $\text{Tc}\equiv\text{N}$ 結合と $\text{Tc}=\text{O}$ 結合はともに一つの σ 結合と二つの π 結合からなるが、 $\text{Tc}\equiv\text{N}$ 結合は $\text{Tc}=\text{O}$ 結合に比べ分極が小さく、より共有結合性が高いことを示す。これは、ニトリド配位子がオキシ配位子より強い電子供与体であることに由来する。

ニトリド配位子をもたない他の遷移金属–アミノキシム錯体の結合距離との比較により、ニトリド配位子の電子供与性がテクネチウム–アミノキシム錯体の構造に及ぼす影響を検討した。ニトリドテクネチウム–アミノキシム錯体の分子内水素結合の酸素原子間距離 (2.51-2.72 Å) は、他の遷移金属–アミノキシム錯体の分子内水素結合の酸素原子間距離 (2.41-2.48 Å) に比べ長い。従来、アミノキシム錯体では中心金属のイオン半径が大きいほど分子内水素結合距離は長いと説明されてきた。しかし、5 価のテクネチウムの有効イオン半径 (0.60 Å) は銅 (0.65 Å) やパラジウム (0.64 Å) よりも小さく、ニトリドテクネチウム錯体ではイオン半径以外に分子内水素結合距離を長くする要因が存在することが示唆される。すなわち、ニトリド配位子からテクネチウムへの電子供与がニトリド配位子のシス位の配位子とテクネチウムとの結合を弱め、テクネチウムとオキシムの窒素原子との結合距離を伸長するため、分子内水素結合距離が長くなる。従来、ニトリド配位子の電子供与はそのトランス位の結合を弱くする (トランス影響) ことが知られていたが、本研究ではシス位の結合も弱くなることを初めて明らかにした。

第4章 アルキル鎖の長さの異なるニトリドテクネチウム(V)アミノキシム錯体の分子内水素結合

ニトリドテクネチウム–アミノキシム錯体1-3の分子内水素結合距離は、アルキル鎖が短い錯体1で 2.72 Å と最も長く、錯体2と3では 2.51 Å と 2.53 Å とほぼ等しい。二つのアミノの窒素原子とテクネチウムとがなす角度は錯体1で最も小さく、反対にオキシムの窒素原子とテクネチウムとがなす角度は錯体1で最も大きいことから、分子内水素結合距離はアルキル鎖長による立体的な要因で決まることがわかった。オキシムの水素原子の解離定数 (pK_a) の測定結果は、これらの錯体の分子内水素結合距離の大小関係が水溶液中でも保たれることを示唆する。理論計算により、アルキル鎖の炭素数が2から5のモデル錯体における分子内水素結合の $\text{O}(1)\cdots\text{O}(2)$ 距離、 $\text{O}(1)\cdots\text{H}$ 距離および $\text{O}(2)-\text{H}$ 距離を検討した。アルキル鎖の炭素数の増加とともに $\text{O}(1)\cdots\text{O}(2)$ 距離は減少するが、 $\text{O}(2)-\text{H}$ 距離は増加し $\text{O}(1)\cdots\text{H}$ 距離は減少することがわかった (Table 1)。 $\text{O}(2)-\text{H}$ 距離の増加は、 $\text{O}(2)-\text{H}$ の反結合性軌道の電子密度が増加することに起因する。また、 $\text{O}(1)\cdots\text{H}$ 距離の減少により、分子内水素結合のエネルギーは増加することが判明した (Table 1)。

錯体1-3の分子内水素結合はいずれも結晶中で非対称であり、水素原子は一方のオキシムの酸素原子側に偏って存在する。対称な水素結合をもつ構造と非対称な水素結合をもつ構造についてDFT法により全エネルギーを計算したところ、非対称な水素結合をもつ構造の方が安定であることが示された。また、実際の結晶中では、分子内水素結合の水素原子から遠い酸素原子は、他の分子と分子間水素結合を形成する。理論計算の結果、分子間水素結合の形成によって分子内水素結合のポテンシャルエネルギー曲線が非対称な二重井戸型になり、分子間水素結合に関与しない酸素原子側にポテンシャルの極小値が偏るため、水素原子が一方の酸素原子側に局在化することがわかった。

第5章 結論

本研究では、ニトリド配位子を有する種々のテクネチウム–アミノキシム錯体を新規に合成し、その構造を決定した。ニトリド配位子の電子供与は、ニトリドテクネチウム錯体の結晶構造において、短いテクネチウム–ニトリド結合距離とゆがんだ八面体構造を与えることを示した。さらに、ニトリド配位子による電子供与はトランス影響のみならずシス位の結合をも弱めることを明らかにした。ニトリドテクネチウム–アミノキシム錯体の分子内水素結合距離は、アルキル鎖の長さに依存する立体的要因に支配されることを明らかにした。また、錯体の分子内水素結合の対称性と水素原子位置の偏りは、分子間水素結合の形成に強く影響されることを明らかにした。

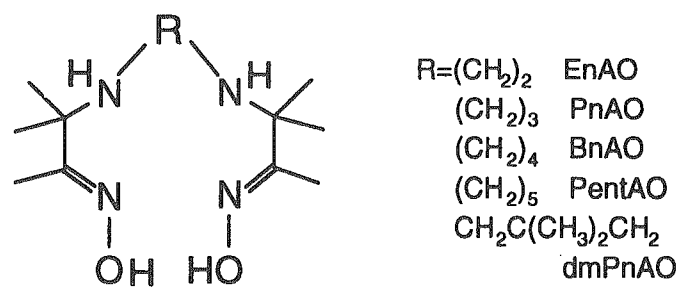


Figure 1. Amine oxime ligands used in this study.

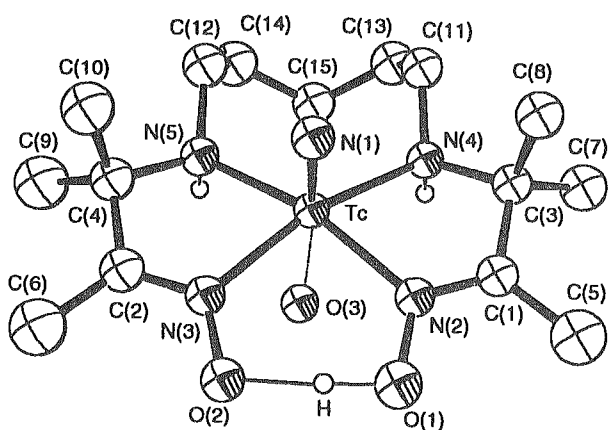


Figure 2. An ORTEP drawing of complex cation $[\text{TcN}(\text{pentao})(\text{H}_2\text{O})]^+$.

Table 1. Calculated intramolecular hydrogen bond distances and hydrogen bond energies of model nitridotechnetium(V) amine oxime complexes

n ^{†)}	O(1)···O(2) / Å	O(1)···H / Å	O(2)–H / Å	Hydrogen bond energy / kcal mol ⁻¹
2	2.77	1.81	1.01	10.8
3	2.64	1.63	1.03	16.0
4	2.59	1.58	1.03	17.9
5	2.55	1.52	1.04	19.6

^{†)} n : Number of carbons in carbon chain of ligands.

論文審査の結果の要旨

この論文は、テクネチウム-99 (半減期 2.1×10^5 年) を用いて新しく合成したニトリド配位子をもつ種々のテクネチウム-アミノキシム錯体の構造を決定し、ニトリド配位子の電子供与が構造に及ぼす影響および錯体の分子内水素結合の構造と結合状態について実験および理論計算により詳細に検討した著者の研究を記述したものである。本論文の主な成果を以下に列記する。

- (1) 種々のアミノキシム配位子 EnAO, PnAO, BnAO, PentAO および dmPnAO をもつニトリドテクネチウム(V)錯体を新規に合成し、X線結晶構造解析により結晶構造を決定した。単結晶が得られなかった EnAO錯体については、 ^1H NMR スペクトルにより構造を推定した。アミノキシム配位子の配位構造はジアミン間のアルキル鎖の炭素数に依存する。炭素数が3以上の配位子は平面四座配位構造をとるが、炭素数2のEnAO配位子は他の配位子とは異なる配位構造をとることを明らかにした。
- (2) ニトリド配位子の電子供与は、ニトリドテクネチウム錯体の結晶構造においてテクネチウム-ニトリド($\text{Tc} \equiv \text{N}$)結合を短縮させ、ゆがんだ八面体構造を与えることをX線結晶構造解析により明らかにした。 $\text{Tc} \equiv \text{N}$ 結合とテクネチウム-オキソ($\text{Tc}=\text{O}$)結合の電子状態を理論計算により検討し、いずれの結合も一つの σ 結合と二つの π 結合からなり、 $\text{Tc} \equiv \text{N}$ 結合は $\text{Tc}=\text{O}$ 結合に比較して分極が小さく、より共有結合性が高いことを明らかにした。また、ニトリド配位子による電子供与はニトリド配位子のトランス位の結合を弱めるだけでなく、そのシス位の結合をも弱めることを初めて明らかにした。
- (3) ニトリドテクネチウム-アミノキシム錯体の分子内水素結合距離はアルキル鎖長による立体的要因によって決まることを見出した。また、これらの錯体の分子内水素結合は結晶中で非対称であることを見出し、理論的裏付けを与えた。さらに、分子内水素結合内の水素原子位置の偏りには、他の分子との分子間水素結合の形成が強く関与することを理論的に解明した。

以上の成果は、テクネチウム化学の発展に寄与するとともに、テクネチウム-99m(半減期 6 時間) を用いる新たな放射性診断薬の開発への波及効果も大きい。また、ニトリド配位子をもつ遷移金属錯体の研究および水素結合に関する研究の発展につながる重要な結果である。

本論文は著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、可児祐子提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。