解	説
---	---

ルテニウムほか数種の遷移金属錯体について

——保健物理学的視点から——

石山稔雄^{*1}, 松田八束^{*1}

(1993年9月28日受理)

Ruthenium and Several Kinds of Transition Metal Complexes—Consideration from the Standpoint of Health Physics

Toshio ISHIYAMA^{*1} and Yatsuka MATSUDA^{*1}

KEY WORDS: ruthenium tetroxide, transition metal element, nitrosylruthenium complex, metabolism, concentration factor, *cis-trans* isomeric pair, high spin, low spin, PIXE analysis, adsorption-desorption, stability constant, deoxyhemoglobin, isomer shift

1. はじめに

人類が生産活動を続けていくためにはエネルギーが必要である。電力供給源の約 30% 強を占める原子力発電にかかわる使用済核燃料の再処理過程で高レベル放射性廃液から沈殿分離または活性炭による吸着分離等の群分離を経て資源利用が考えられている有用元素群 (Tc, Ru, Rh, Pd) はすべて第2遷移金属元素である。また都市排水中に主として溶存態で存在するとされている V, Mn, Co, Ni のほか生物にとって必須元素 (essential elements) で地球環境中での存在状態が生体中での代謝 (metabolism) に大きく影響する Fe, Cu, Zn 等はすべて第1遷移金属元素である。これら遷移金属元素 (transition metal element) は d 軌道電子をもつ電子受容体 (electron-pair acceptor) であり, これらは非共有電子対 (unshared pair of electrons) をもった電子対供与体 (electron pair donor) となる原子又は分子 (例えば Cl^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , NO_2^- , NH_3 等) との間に d 軌道を含めた混成結合軌道 (hybrid-bond orbital) を形成

し, 安定な錯体をつくることが多い。

高レベル放射性廃液を化学的に安定で, しかも放射能漏洩の危険性の少ない固化体に変形するための最大の難関はルテニウム-106が酸化されて揮発性の高い四酸化物 ($^{106}\text{RuO}_4$) を発生することである。この危険性を防ぐ唯一の手段は有効な濾過剤の接触作用を利用して不揮発性の粒子状または固体状 $^{106}\text{RuO}_2$ に変えることである^{1,2)}。最近では乾式フィルターと湿式スクラバーとの併用によりオフガス処理系の除染係数を高めるための研究もなされている³⁾。四酸化ルテニウム (ruthenium tetroxide) は溶液中においても極めて反応性に富んでいるため, 廃液処理の過程で塩酸, 硝酸と反応すると還元されて $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ 等のニトロシルルテニウム錯体を形成する⁴⁾。この錯体は海洋環境中では OH^- と反応して $[\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ を経て海水中に存在する有機物質, 例えばアミノ酸, グリコール酸等と反応して錯体をつくる可能性が示唆されている⁵⁾。筆者等はこれら錯体を実験室的に単離して元素組成を調べ, 各種機器分析から構造を確認して海洋環境中での化学形と存在状態を推定した⁶⁻¹⁰⁾。また四塩化炭素中において四酸化ルテニウムは 2, 2'-ビピリジンおよび 1, 10-フェナントロリン (bpy および phen の記号で表わす) と 0°C で緩やかに反応する

^{*1} 大阪府立大学附属研究所; 堺市学園町 1-2 (〒593)
Research Institute for Advanced Science and
Technology, University of Osaka Prefecture;
1-2, Gakuen-cho, Sakai-shi, Osaka 593, Japan.

と8価または7価の高原子価状態を保持した珍しい二つの錯体, $[\text{RuO}_4(\text{bpy})]$ および $[\text{RuO}_3(\text{phen})]_2\text{O}$ を生成することも報告した^{11,12)}。この錯体をメタノール中または希塩酸水溶液中で還元して更に数種の新錯体を確認した¹³⁻¹⁵⁾。

ルテニウム以外の数種の遷移金属元素の地層中での吸脱着 (adsorption-desorption) に及ぼすアミノ酸, シュウ酸イオンおよび EDTA 等のキレート剤の影響をトレーサー法, 重粒子加速器を利用した PIXE 分析法および原子炉を用いた中性子放射化分析 (NAA) 法により検討し, キレート錯体の生成並びに安定度定数との密接な関係を究明した¹⁶⁻²⁰⁾。またアミノ酸とのキレート錯体生成が放射性コバルトの海産生物への濃縮係数の低下をもたらすことも報告されている²¹⁾。

本解説ではルテニウムについては主として放射性廃棄物処理過程または水系環境中での挙動を, またルテニウム以外の遷移金属元素については主に海洋および生体系における吸脱着・濃縮挙動並びに必須微量元素錯体の機能と電子配置の関係についてそれぞれ分りやすい研究例を紹介しながら理解を深めたい。

2. 生体内および排ガス処理過程におけるルテニウムの化学形

2.1 生体内におけるルテニウムの動態と化学形

STARA²²⁾はルテニウムの化学形の相違や動物種の違いが体内代謝に及ぼす影響について報告している。これによると1回経口投与した後の体内残留率の経日的変化ではラットおよびマウスで $^{106}\text{RuCl}_3$ の投与後20日での体内残留率は約0.2%で最も低く, 次にネコでの $^{106}\text{RuO}_4$ の残留率は約0.55%, ウサギでの $^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ では約1%, ネコでの $^{106}\text{RuNOCl}_3$ では約3.5%となっており, 動物差による違いはあるもののおよそその傾向は $^{106}\text{RuCl}_3 < ^{106}\text{RuO}_4 < ^{106}\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 < ^{106}\text{RuNOCl}_3$ の順に残留率が高くなっている。この実験で用いられた四つの化学形のうち $^{106}\text{RuNOCl}_3$ は水溶液中では最も安定で, 沈殿またはコロイドを形成しにくい性質がある。このため溶液状で消化管吸収率が最も高くなるものと考えられ, $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ は長時間放置すると化学形が変化し, 沈殿やコロイドを形成しやすくなるため消化管吸収率も若干低くなるものと考えられている。Ruの塩化物は概して消化管吸収率が低いと推定されている。RUNKLEら²³⁾によると RuO_4 が呼吸器管や粘膜と接触すると容易に還元されて固体状の RuO_2 に変化するため体内残留率が低くなるものと考えられている。

2.2 排ガス処理過程でのルテニウムの化学形

最近, 核燃料再処理工場の放射性廃棄物処理施設にお

いてはルテニウムをいかに効果的に除去するかが重要なポイントとなっている。高温下で生成する四酸化ルテニウムは高い蒸気圧を示し, 気体となってオフガス中に移行する可能性がかなり高いと考えられている。これに関連した研究では NO_x を 100~1,000 ppm 含む RuO_4 ガスをシリカゲルカラム (30φ×950 H, シリカゲル充填量 0.19 l) に通じ, 通気時間と除染係数の関係を調べた結果では NO_x 100 ppm を含む場合には 2,400 時間, NO_x 1,000 ppm を含む場合には 120 時間をそれぞれ経過しても除染係数が 10^3 を担保していることが見出されている²⁴⁾。この過程で RuO_4 のシリカゲルへの吸着の主なメカニズムは, ①シリカゲル表面への物理吸着, ② RuO_4 と NO , NO_2 , HNO_3 とのシリカゲル表面での相互作用によるニトロシルルテニウムの形成, ③ RuO_4 またはニトロシルルテニウムの安定な固体, RuO_2 への転換の3つが考えられている。すなわち次のような化学反応

を考えた場合, ルテニウムの原子価電子がすべて放出された状態 ($4d^55s^0$) の RuO_4 と $4d^4$ の電子構造をとる RuO_2 の固体についての反応性とこれらを構造化学的にみた場合の安定性並びに電子配置の関係について以下解説を加えることにする。

DODD ら²⁴⁾によると四酸化ルテニウムについて, 赤外吸収スペクトルでの Ru-O 伸縮振動による吸収帯 (ν_3) の回転の様子から Ru-O 結合間距離が正四面体対称性を予測した計算では 2.23 Å であった。しかし, これは同じ正四面体対称性が考えられる Os-O 結合の ν_3 吸収帯から計算された原子間距離 1.85 Å に比べてかなり長い。また赤外吸収スペクトルから統計熱力学的方法により誘導されたガス状 RuO_4 の高温での Ru-O 結合システムに関する研究からも RuO_4 が OsO_4 に比べて安定性が著しく低い。従って強力な酸化力により極めて反応性に富んでいることが理解できる。例えばシクロヘキセンのように二重結合をもつ有機化合物との付加反応により, Ru(VI) の中間体を経て容易に RuO_2 に還元され, しかも常温では酸に対しても安定である。

このような理由から生体内に吸入された RuO_4 は体内

で容易に還元され、固体状 RuO_2 として挙動することが予測できる。二酸化ルテニウム, RuO_2 は $4d^4$, すなわち 4 個の原子価結合電子 ($n=4$) をもち、いずれも対になっていないスピンをもつ電子 (unpaired electron) として存在しているため、その磁気モーメント $\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{24} = 4.899 \text{ B.M.}$ となる筈であるが、GUTHRIE ら²⁵⁾ の実験では室温が極めて低い磁気モーメントの値 ($\mu = 0.78 \text{ B.M.}$) が得られている。これは RuO_2 固体内での Ru-Ru 間の相互作用によるものと示唆されている。一方、X線回折の結果では Ru-Ru 間の距離は $3.107 \text{ \AA}$ となっており、あまり長過ぎるため Ru-Ru 間の相互作用として説明することは難しいが、 RuO_2 固体の電気伝導度が極めて高いことから OsO_2 に比べて安定性がかなり高いと考えることができる。

3. 水系環境中並びに四塩化炭素中において四酸化ルテニウムから誘導される錯体とその物理的・化学的挙動

3.1 水系環境中でのルテニウム

四酸化ルテニウムは溶液中においても極めて反応性に富むため、高レベル放射性廃液処理の過程で塩酸、硝酸、 NO_x などと反応して $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ のほか、いくつかのニトロシルルテニウム錯体が形成される。筆者ら⁶⁾ はやし殻活性炭を 300 ppm 添加し、パッチ法により除染試験を行ったところ、 RuNO -ニトラト錯体では 78% 以上、 RuNO -ニトロ錯体では 95% 以上、また $[\text{RuO}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ (酸素ブリッジにより連結されたニトラトニトロシルルテニウム複核錯体) の加水分解生成物 (高圧ろ紙電気泳動分析等から 75% 以上を占める主成分は $[\text{RuO}_2(\text{NO})(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})]^-$ の錯陰イオンである) については 82% 以上がそれぞれ吸着除去できることを見出した。前述のニトロシルルテニウムのクロロ錯体, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ は $\text{pH}=8$ の天然水中では徐々に加水分解されて形成されるコロイド状のヒドロキソ錯体, $[\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ を経て海洋環境中に存在する有機成分であるアミノ酸、グリコール酸およびメルカプトカルボン酸が配位した新しい錯体を形成することが示唆された⁵⁾。筆者らはニトロシルルテニウムのクロロ錯体, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ とグリシン (Hgly), L - α -アラニン (Hala) およびグリコール酸 (H_2glyco) との相互作用により $\text{pH}=8$ の天然水中で徐々に $[\text{Ru}(\text{gly})(\text{OH})_3\text{NO}]^-$, $[\text{Ru}(\text{ala})(\text{OH})_3\text{NO}]^-$ および $[\text{Ru}(\text{glyco})_2(\text{OH})\text{NO}]^{2-}$ が形成されることをゲルクロマトグラフィーによる分離、元素分析、赤外吸収スペクトル、電子スペクトル、モル電気伝導度および細管式等速電気泳動分析 (第 1~2 図) により確認した^{7,8,10)}。ここで等速電気泳

第 1 図 $[\text{Ru}(\text{gly})(\text{OH})_3(\text{NO})]^-$ の細管式等速電気泳動図

第 2 図 $[\text{Ru}(\text{glyco})_2(\text{OH})(\text{NO})]^{2-}$ の細管式等速電気泳動図

動図での PU 値は錯イオンの易動度 (イオン電荷に比例する) が大きいほど小さくなる。またイオン式量が増大するに従って易動度が小さくなるため PU 値は大きくなる。また、 RuNO -クロロ錯体を用いて Na 型キレックス 100 樹脂との間に RuNO 型樹脂 $[\text{R} \cdot \text{RuNO}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ を調製し、人工海水中におけるグリシンおよびアラニンとの配位子交換反応による RuNO -グリシンおよび RuNO -アラニンの各 1:1 型錯体の生成平衡定数を測定し

以上の事実からニトロシルルテニウムは海洋環境中ではニトロシルルテニウムのヒドロキソ錯体およびアミノ酸またはグリコール酸が配位したキレート錯体が形成されているものと考えられる。これらが海産物中に取り込まれた場合の安全評価に用いられる濃縮係数は紅藻類で最も高く、その値は 2,000、次いで褐藻で 500、貝類で 300、甲殻類で 200、頭足類で 80、魚（成体）で 50 であることが報告されている²⁶⁾。これらの値は Sr, Cs, Zr 等に比べてかなり高い。

のキレート錯体とその反応生成物

3.3 保健物理学に関連するルテニウム錯体の電子配置と磁気的性質

保健物理学的にみて四酸化ルテニウムは人体への放射線被曝の防護並びに放射性廃棄物の処理・処分を有効適切に行ううえからも注目されており、とくに水系環境中では多くの配位子（中心金属に配位する分子やイオン）との間に Ru(VIII)-, Ru(VII)-, Pu(VI)-, Ru(IV)-, Ru(III)- および Ru(II) の6種類の原子価状態の錯体をつくることが報告されている。このようにルテニウムの複雑な化学的挙動は核外電子の軌道と配位子がもつ電子の軌道との組み合わせにより形成される分子軌道のエネルギー・レベルが錯体の電子配置に深い関係をもつことになる。この事実が四酸化ルテニウムおよびその誘導錯体の複雑な反応性を支配する大きな要因となっている。このような理由から以下においては四酸化ルテニウムに関連したルテニウム錯体分子の電子構造と磁気的性質並びに反応性との関連性について簡単に触れることにする。

第4図にd軌道のエネルギー準位の変化を示した。すなわち球対称の外部電場では五つのd軌道のエネルギーは増大するが、その縮重は保持されたままである。しかしルテニウム錯体のように正八面体の外部電場ではd軌道のエネルギーは六つの配位子がルテニウムから等距離の x, y, z 軸上にあるとすると、軸からはずれた軌道で t_{2g} と呼ばれる低エネルギーの組 (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) と軸上にある軌道で e_g と呼ばれる高エネルギーの組 ($d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$) に分裂する。 e_g は配位子の方向に拡がっているため電荷の反撥により t_{2g} よりも高エネルギーとなる。 NH_3 のような双極子性配位子はハロゲン化物のような

第3図 RuO₄ から誘導された新しい Ru-錯体とその合成経路

第4図 d 軌道のエネルギー準位の変化

非双極子性配位子よりも強い電場と t_{2g} - e_g 間の大きな分裂を引き起こし、強い正八面体場をつくる。すなわちこのときのエネルギー差を Δ もしくは $10Dq$ と呼べば d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 軌道の電子は平均値に比べて -0.4Δ ($-4Dq$) だけ安定化され、 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} の電子は平均値より $+0.6\Delta$ ($+6Dq$) だけ不安定化されることになる。

廃液処理の過程で形成されるニトロシルルテニウム錯体の場合には Ru(II) に配位している NO は t_{2g} 軌道と e_g 軌道の分裂を引き起こす能力は極めて大きいため d^6 (6 個の 4d 電子) はすべて t_{2g} 軌道に入る低スピン型 Ru(II) 錯体の中でも安定度の高い Ru(II)-NO 結合を形成している点では最も顕著な例となっている⁴⁾。このように Ru(II)-NO 結合が目立って強力であるという特性は NO が Ru(II) に対して z 軸方向に配位しているとした場合、電子で満たされた Ru の $4d_{xz}$ および $4d_{yz}$ 軌道と NO 配位子の空の π^* 軌道との間に生じた軌道の重なり由来するとされている²⁷⁻²⁹⁾。海洋環境中でニトロシルルテニウム (II) のクロロ錯体, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ が $[\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}]$ を経てグリシン, アラニンおよびグリコール酸との相互作用により $[\text{Ru}(\text{gly})(\text{OH})_3\text{NO}]^-$, $[\text{Ru}(\text{ala})(\text{OH})_3\text{NO}]^-$ および $[\text{Ru}(\text{glyco})_2(\text{OH})\text{NO}]^{2-}$ が生成され、安定に存在するのは低スピン錯体を形成するための t_{2g} 軌道と e_g 軌道との分裂を引き起こす能力の順位が $\text{NO} > \text{NO}_2^- > \text{bpy} > \text{OH}^- > \text{Cl}^-$ であることから十分理解することができる。このように Ru(II) の低スピン錯体では不対電子が存在しないため、磁化率測定ではすべて反磁性を示すことになる。RuO₄ から導かれた Ru(VIII)-, Ru(VII)-, Ru(VI)-, Ru(IV)-, Ru(III)- および Ru(II)-錯体についての磁化率測定結果とこれを理解するための分子軌道論的コメントも併せて第1表に示した。これによると、RuO₄ から新たに導かれた6つの原子価状態のルテニウム錯体についての磁気的性質からも推定構造が正しいことが立証された。

4. 水圏および生体系における遷移金属元素の吸脱着・濃縮挙動および機能に関する錯体化学

4.1 湾堆積物における遷移金属元素の吸脱着挙動に及ぼす錯体生成の影響

放射性マンガン、鉄、コバルトおよび亜鉛は原子力発電所から排出される冷却水中に存在する主要な中性子誘導放射性物質である。このため、これら微量遷移金属元素の湾堆積物中での吸着・移行挙動を評価するための基礎実験として筆者ら¹⁶⁾は人工海水中における ⁶⁵Zn のモンモリロナイトへの吸着挙動に及ぼす溶存アミノ酸の影響を調べた。一般にアミノ酸の存在により ⁶⁵Zn の吸着性は減少する傾向にあるが、アラニンが存在する場合には逆に増大することを見出した。この理由は第5図に示すように Zn^{2+} イオンとアラニンとの配位結合により $[\text{Zn}(\text{ala})_2]$ の非イオン性錯体が形成されるが、アラニン分子中において Zn との配位結合に関与していないメチル基がモンモリロナイトの表面に存在する水酸基との間に相互作用を起こすためであろうということが示唆された。

低レベル放射性廃棄物の浅地処分安全評価においては上記中性子誘導放射性物質の海底土中での吸着・移行挙動を事前に評価しておく必要がある。五十嵐¹⁷⁾は飽和砂層中の Co の移行特性を評価するにあたり、可逆吸着による固相吸着量を測定するために 0.1 N 酢酸アンモニウム (NH_4Ac) 溶液を用い、また全固相吸着量を測定するために 0.1 N 塩酸 (HCl) を用いており、両方法によって溶出した Co 濃度の差が正味の不可逆吸着成分であるとしている。FUKUI¹⁸⁾ は湾堆積物中での ⁵⁴Mn, ⁶⁰Co および ⁶⁵Zn の移行と脱着機構を沿岸堆積物試料について解明するにあたり、イオン交換機構により吸着されている微量遷移金属元素の脱着研究には 1 M 酢酸アンモニウムを、亜酸化条件下での脱着研究には 0.2 M シュウ酸アンモニウムを、そして溶液中でキレート錯体生成可能な遷移金属元素の脱着機構の解明には 0.01 M ED-

第1表 四酸化ルテニウムから導かれたルテニウム錯体の磁氣的性質

酸化数	配位数	立体構造	錯体の化学形	磁気モーメント	4d電子数	磁気モーメント結果の解釈
Ru (VIII)	4	正四面体	RuO_4	反磁性	4d ⁰	原子価電子なし
	6	正八面体	$[\text{RuO}_4(\text{bpy})]$	反磁性	4d ⁰	原子価電子なし
Ru (VII)	6	正八面体 (複核錯体)	$[\text{RuO}_3(\text{phen})]_2\text{O}$ (Ru—O—Ru が直線状で z 軸方向にブリッジを形成している)	反磁性	4d ¹	4d _{xz} —2p _x —4d _{xz} または 4d _{yz} —2p _y —4d _{yz} の三中心 分子軌道のうちエネルギーの 低い方の二つの軌道に二組の 電子対を収容する
Ru (VI)	6	八面体	$[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ (O=Ru=O が直線状で z 軸方向に結合)	反磁性	4d ²	“ルテニル”錯体は2個のO ²⁻ アニオンが直線上(z 軸方向) に配位しO ²⁻ の強いπ電子供 与性のため8面体錯体の対称 性がO _h →D _{4h} に低下しエネ ルギーがd _{xy} <d _{xz} , d _{yz} とな るため
	6	八面体	$[\text{RuO}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})]$	反磁性	4d ²	
Ru (IV)	6	正八面体	$[\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{phen})]_2\text{O}$	反磁性	4d ⁴	4d _{xz} —2p _x —4d _{xz} および 4d _{yz} —2p _y —4d _{yz} の三中心 分子軌道の各々二つの軌道に 各二組の電子対を収容する
		(複核錯体)	$[\text{RuO}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ (Ru—O—Ru が直線状で z 軸方向にブリッジを形成している)			
Ru (III)	6	正八面体	$[\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})]$	1.81 B.M.	4d ⁵	低スピンのため不対電子1
Ru (II)	6	正八面体	$[\text{Ru}(\text{gly})(\text{OH})_3(\text{NO})]^-$	反磁性	4d ⁶	低スピンのため不対電子0

第5図 アラニンの存在下における亜鉛のモンモリロナイトへの吸着機構

TA・2 Na 水溶液をそれぞれ用いている。筆者ら^{19,20)} は大阪湾岸より採取した海底堆積物について 6 N HCl, 1 M

CH₃COONH₄, 0.2 M (NH₄)₂C₂O₄ および 0.01 M ED-TA・2 Na を溶離液とし, 脱着のための化学抽出処理を

行った。得られた液体状の試料 56 μl を薄膜上で均一に乾燥・固化したものについて PIXE (荷電粒子励起 X 線) 分析法により元素量を求めた。すなわち 5 MeV のサイクロトロン (大阪大学理学部) 陽子ビームを照射し、試料から出る特性 X 線を Si(Li) 半導体検出器 (ORTEC 社製: 有効面積; 28.3 mm², 半値幅; 5.9 keV に対し 160 eV) と電子回路—パソコンから成る分析器で測定した。これと並行して NAA (中性子放射化分析法) により元素量を求めた。すなわち立教大学原子力研究所トリガー II RSR 照射孔 (中性子束密度約 $1.4 \times 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) で 6 時間照射した。冷却後、ゲルマニウム半導体検出器を用いて測定した。得られた結果は 第 2 表に示すとおりであり、化学抽出操作において形成されている可能性の高い遷移金属のキレート錯体の化学式と安定度定数並びに全脱着量 (6 N HCl で溶離した元素量) に対する比率も付記した。これによると以下のような事実が注目される。

(1) 全吸着量に対する Mn および Co の可逆吸着量の比率はそれぞれ 0.372 および 0.125 で比較的高い。これに反し、Fe および Zn のそれはそれぞれ 0.012 および 0.011 で極めて低くなっており不可逆吸着成分が多いことを示している。

(2) Mn, Fe, Co および Zn についての溶出率はいず

れの場合についても 0.2 M シュウ酸アンモニウムよりも 0.01 M EDTA・2 Na の方がかなり大きい。この事実は溶出時の推定化学形についての錯体生成定数の大きさにほぼ対応していることを示すものである。

4.2 生体系における遷移金属イオンの動態についての生物無機化学的考察

(1) 海洋中での甲殻類による金属イオンの輸送と濃縮
生物は海から生れたという説が有力であり、生命発生の場におけるこれら元素の選択は実際の生体内ではさらに精密に元素ごとの特性が読みとられる。V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn および Mo は必須遷移金属元素として知られている。最近エビ、カニなどの甲殻類の体表面を覆う外骨格に存在するキチンが有用生体素材としてその利用開発が進められている。キチンはセルロースの C-2 の位置の OH が完全にアセトアミド結合に置き換えられたポリ-N-アセチル-D-グルコサミン構造をもち、N 原子 9% を含むため金属イオンを捕集しやすい。従って天然のキチンに大量の金属イオンが含まれている。このキチンを溶かす溶媒はほとんど見出されていないので金属イオンがどのように取り込まれているのかほとんどわからないが、アルカリ存在下でキチンを加熱すると容易に脱アセチル化され、アミノ基を有する炭水化物、キトサンとなる。キトサンは中和条件下で各種金属イオンと

第 2 表 化学抽出法による湾堆積物よりの遷移金属元素の脱着量の荷電粒子励起 X 線 (PIXE) 分析法および中性子放射化分析 (NAA) 法による測定結果 (単位: $\mu\text{g/g}$ Sediment)

金属イオン	溶離液 吸着	6 N HCl (A)	1 M NH ₄ Ac (B)	A - B	0.2 M (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄		0.01 M EDTA・2Na	
	成分	全脱 着量	可逆吸着 成分脱着 量	不可逆吸 着成分脱 着量	溶出量	錯体の化学式	溶出量	錯体の化学式
Mn ²⁺ (PIXE)		78	29	49	25	[Mn(ox)(H ₂ O) ₄]	48	[Mn(edta)] ²⁻
安定度定数の対数						K ₁ =3.8		K ₁ =8.7
溶出比		1	0.372	0.628	0.321		0.615	
Fe ³⁺ (NAA)		11,550	140	11,410	1,700	[Fe(ox) ₃] ³⁻	1,840	[Fe(edta)] ⁻
安定度定数の対数						β ₃ =20.5		K ₁ =25.1
溶出比		1	0.012	0.988	0.147		0.159	
Co ²⁺ (NAA)		8	1	7	2	[Co(ox) ₂] ²⁻	2	[Co(Hedta)] ⁻
安定度定数の対数						β ₂ =8.6		K ₁ =9.2
溶出比		1	0.125	0.875	0.250		0.250	
Zn ²⁺ (NAA)		1,587	18	1,569	25	[Zn(ox) ₂] ²⁻	45	[Zn(Hedta)] ⁻
安定度定数の対数						β ₂ =7.6		K ₁ =16.3
溶出比		1	0.011	0.989	0.016		0.028	

錯体をつくることが予想されており, 竹本³⁰⁾はその一つであるキトサン-Cu(II) 錯体の構造を推定している。

MUZZARELLI³¹⁾ は甲殻類に属する Zooplankton という海水プランクトンが金属イオンを体内摂取して濃縮するが, とくに Pb の濃縮係数が高いことに注目し, 1 年に 2×10^{11} g の Pb を海中輸送するという計算を行った。これによると船のエンジン排出により海表面に投棄された Pb の約半分がこのプランクトンにより処理されていることになるといわれている。この計算の基礎データとなった MARTIN³²⁾ が報告した Zooplankton による金属イオンの濃縮係数を 第 3 表 に示す。この表ではプランクトンにより濃縮された金属量と同じ重さの海水のそれと比較して求められた濃縮係数は 4 価または 3 価金属 > 2 価遷移金属 > 2 価 IIA 族金属の順となり, Mg, Ca お

よび Sr は低いが Pb の濃縮係数は著しく高い。

木村²¹⁾ は海産二枚貝であるムラサキイシコ貝によるコバルトの濃縮について報告している。これによると ^{60}Co をトレーサーに用いた場合, Co^{2+} の濃縮係数は 26.2 であったが, 海水中に溶存しているアミノ酸の一つであるグリシンが Co^{2+} に 3 分子配位したキレート錯体, $[\text{Co}(\text{gly})_3]^-$ についての濃縮係数は 1.6 で著しく低い値となっている。

(2) 生体分子と遷移金属イオンとの錯体

遷移金属は生体成分と相互作用をするが, その一例としてカタラーゼにおける Fe, Zn, Cd および Cu の毒性発現抑制機能または放射線耐性機能を示すことが知られている³³⁾。また海洋中で Fe(II) や Mn(II) の濃度が高いことは, 鉄の場合には鉄イオウタンパク質の生成やポルフィリンのような他の配位子と金属の反応を容易にすることになり, ヘムタンパク質の生成をもたらし, マンガンの場合には原始的青-緑藻類中での光合成に必要な成分となる。いずれの場合にもクロロフィルとともにこれらすべての成分は光合成に必要とされており, 生成した O_2 が大気中に放出されることになる。高等動物になると O_2 を身体に必要な部分へ運ぶ酸素担体となる呼吸タンパク質が必要となる。呼吸のためにはまず O_2 と安定な解離性錯体を作ることができなければならない。Fe, Cu, Co, Mn, Mo 等の遷移金属錯体はその能力が優れており, 他にはこの能力をもつものはほとんどない。

(3) 酸素運搬機能をもつ金属結合タンパク質 (呼吸タンパク質) の構造と遷移金属元素の電子配置

鉄は生体内でタンパク質と結合し, 酵素や種々の機能タンパク質として直接, 間接に生体の酸化還元反応に関与している。鉄を含むタンパク質の一つは鉄がポルフィリンと結合した錯体で 第 6 図(a) に示すようにポリフィ

第 3 表 海水中における金属イオンの Zooplankton による濃縮係数³²⁾

金属 元素	$\mu\text{g/g}$ 海水	$\mu\text{g/g}$ wet Zooplankton	濃縮 係数
Pb	0.00003	5.9	197,000
Fe	0.01	144.0	14,400
Cd	0.0001	0.6	6,000
Zn	0.01	51.0	5,100
Co	0.0005	1.6	3,200
Ni	0.002	5.0	2,500
Mn	0.002	3.3	1,650
Cu	0.003	4.9	1,630
Ca	400.0	4,200.0	10.5
Sr	8.0	40.8	5.1
Mg	1,350.0	1,800.0	1.3

(a) ヘム. (b) 酸素ヘモグロビン.

第 6 図 ヘモグロビン (鉄蛋白質) の酸素運搬機能と錯体の構造変化

リン環の4個の窒素が Fe(II) に配位したヘムである。これにグロビンのイミダゾール窒素（ポリペプチド鎖のヒスチジン残基からくる）が Fe(II) と配位結合したものがヘモグロビンである。この場合 Fe は5配位であり、通常の配位数6の場合に比べて配位結合が不飽和の状態にあるため更に一つの分子を受入れる配位座がある。そこに O₂ 分子が結合したものが 第6図(b) に示す酸素ヘモグロビンで配位数が6の飽和状態となる。

O₂ が結合していないヘモグロビン (deoxyhemoglobin) は高スピン Fe(II) 錯体で、Fe の電子配置は $t_{2g}^4 e_g^2$ で対電子が4個存在するため常磁性である。Fe に O₂ 分子が配位結合すると6配位8面体型低スピン Fe(II) 錯体で電子配置は $t_{2g}^6 e_g^0$ となり対電子が0であるため反磁性を示すことになる。

(4) 鉄タンパク質のメスbauer効果

R.L. Mössbauer が1958年に γ 線の共鳴吸収を観測して以来、メスbauer効果 (Mössbauer effect) と呼ばれる現象は物理学や化学の分野で利用され豊富な知識を提供している。鉄の場合には ⁵⁷Co ($T_{1/2}=270$ day) の線源が用いられる。⁵⁷Co は EC, β^+ 壊変により ⁵⁷Fe に変る際に放出される 14.4 keV の γ 線と吸収体である Fe-錯体試料の間に観測される共鳴吸収を利用して、a) Fe の3d電子配置が異なった場合に生ずる3S電子密度の変化の尺度となる異性体シフト (isomer shift, δ) の値 [mm/s] および b) 3d電子軌道順位への電子分布が不均等の場合に生ずる電荷分布のゆがみ (電場勾配) による四極子分裂 (electric quadrupole splitting, ΔE_Q) の値 [mm/s] から Fe の酸化数 (3d電子数) と立体配置からみた対称性、非対称性に関する情報が得られる³⁴⁾。第4表に生化学的観点から代表的な鉄錯体のメスbauer特性を示した。これによると以下の事実を説明することができる。

1) ピペリジンが配位した Fe(II) 錯体は最も大きい異性体シフトを示し、四極子分裂もイミダゾールやピリジンが配位したものよりも大きくなっている。この理由はピリジンやイミダゾールに比べてピペリジンは共役二重結合系がなく Fe(II) の $3d_{t_{2g}}$ 軌道の非結合性電子の back donation を起こさにくいこと、すなわち電子の不均化によるものである。

2) ヘモグロビンは高スピンの Fe²⁺ の状態であるが、これに酸素分子を配位することにより生成する O₂-ヘモグロビンは低スピン Fe^{II} 状態の8面体構造をとることにより異性体シフトも著しく減少している。

3) 高スピン Fe²⁺ 状態では $3d^6$ のうち5個の3d電子が半閉殻を満たし ΔE_Q を与えないが、あとに3d電子が1個余分にあるので結果的に大きな ΔE_Q を与えることになっている。O₂-ヘモグロビンは低スピンの6個の3d電子が t_{2g} 軌道にすべて対をなしているため電荷分布が一様となるので ΔE_Q が著しく小さくなる筈であるが、かなり大きい ΔE_Q を与えている。この理由については前田³⁵⁾によると配位した O₂ 分子の π -反結合軌道と t_{2g} にある3d軌道との大きな重なりによる電子移動を考えることによりこの現象を理解することができる。

5. おわりに

保健物理学的視点からルテニウム錯体を考えるとき、高酸化状態の揮発性四酸化ルテニウムが最大の課題である。ICRP Publication 54 では胃腸管に移行したのち体液中に達する安定元素の割合 (f_1 の値) を算出するにあたり、ルテニウムの化学形をハロゲン化物、酸化物および水酸化物とそれ以外の化合物の三つに区分している。動物実験でも体内残留率は化学形によりかなり差異が認められており、ニトロシルルテニウム (II) クロロ錯体が最も大きくなっている。従って体内被曝を考える場合、呼吸器や粘膜と接触して容易に固体状 (RuO₂) となる四

第4表 生化学的視点から代表的な鉄錯体のメスbauer特性³⁴⁾

錯体	配位子	異性体シフト, δ (mm/s)		四極子分裂, ΔE_Q (mm/s)	
		室温	液体窒素温度	室温	液体窒素温度
鉄の酸化状態	Fe(II)				
	TPP*1, イミダゾール		0.72*2		1.06
	TPP, ピペリジン	0.69	0.75*2	1.42	1.42
	TPP, ピリジン	0.66	0.72*2	1.18	1.17
	O ₂ -ヘモグロビン(赤血球)		-0.08*3		2.25
	ヘモグロビン(赤血球)		0.59*3		2.36

*1 TPP: α , β , γ , δ -テトラフェニルポルフィリン

*2 異性体シフトはニトロプルシドナトリウム (室温) が基準

*3 異性体シフトは ⁵⁷Co (Pt) 線源が基準

酸化ルテニウムよりも水溶性で胃腸管から体液に吸収されやすい Ru(II)-NOCl₃ の動態が注目に値する。Ru(II) NOCl₃ は海洋中で水酸化物を経て生成が考えられる [Ru(gly)(OH)₃NO]⁻, [Ru(ala)(OH)₃NO]⁻ および [Ru(glyco)₂(OH)NO]²⁻ はいずれも可溶性の錯陰イオンであることから、海産物を通しての摂取の可能性を無視することはできない。

中性子誘導放射性物質である Mn, Fe, Co, Zn の海洋環境中、とくに湾堆積物中での吸脱着・移行挙動の把握には可逆吸着と有機キレート錯体生成との間の深いかかわりを理解することが大切である。上記遷移金属元素はいずれも生体にとっては必須元素であり、これ以外の Cu, Cd も含めてその微量は生体内で金属タンパク質を形成し、呼吸作用や有害過酸化水素の分解による無毒化、放射線耐性等の機能をもつ、いわゆる生体機能性錯体としての役割を果たすことになる。これら錯体の構造と電子配置の関係を生物無機化学的に究明することは保健物理学的視点からも生体防護上将来に向けて大きな意義をもつことになる。

参 考 文 献

- 1) M.N. ELLIOT, R. GAULER, J.R. GROVER and W.H. HARDWICK; AERE-R, 4098 (1962).
- 2) A. DONATO and W. BOCOLA; *Energia Nucleare*, **18**, 353 (1971).
- 3) K. ONOSE, T. TAKEKAWA and H. OCHI; Private Communication (1986).
- 4) W.P. GRIFFITH; "The Chemistry of the Rarer-Platinum Metals," Interscience Publishers, London, New York, Sydney (1967).
- 5) Y. BELOT and N. PIGNON; *Health Phys.*, **15**, 443 (1968).
- 6) Y. NISHIWAKI, Y. HONDA, Y. KIMURA, T. ISHIYAMA, T. MATSUMURA and T. MAMURO; IAEA-SM-198/45, 107 (1975).
- 7) T. ISHIYAMA and T. MATSUMURA; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 619 (1979).
- 8) T. ISHIYAMA and T. MATSUMURA; *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **21**, 7 (1980).
- 9) T. ISHIYAMA, T. MATSUMURA, Y. HONDA and Y. KIMURA; *Radioisotopes*, **30**, 361 (1981).
- 10) T. ISHIYAMA and T. MATSUMURA; *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **19**, 1 (1978).
- 11) T. ISHIYAMA; *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **8**, 40 (1967).
- 12) T. ISHIYAMA; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 2071 (1969).
- 13) T. ISHIYAMA; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1571 (1971).
- 14) T. ISHIYAMA and Y. KODA; *Inorg. Chem.*, **11**, 2837 (1972).
- 15) T. ISHIYAMA; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 443 (1975).
- 16) T. ISHIYAMA, T. MATSUMURA, Y. HONDA, Y. KIMURA and Y. OGAWA; *Radioisotopes*, **33**, 125 (1984).
- 17) 五十嵐敏文; 日本原子力学会誌, **35**, 237 (1993).
- 18) M. FUKUI; *Health Phys.*, **59**, 879 (1990).
- 19) Y. MATSUDA, T. ISHIYAMA, N. ITO and S. KIYODA; *Ann. Rep. Osaka Pref. Rad. Res. Inst.*, **30**, 45 (1990).
- 20) Y. MATSUDA, T. ISHIYAMA, N. ITO and S. KIYODA; *Nucl. Inst. Methods*, **B. 75**, 321 (1993).
- 21) 木村雄一郎; 水圏における放射性物質の物理的・化学的挙動と生体濃縮に関する研究, 学位論文, p. 148 (1979).
- 22) J.F. STARA and N.S. NELSON; *Health Phys.*, **20**, 113 (1971).
- 23) G.E. RUNKLE, M.B. SNIPES, R.O. MCCLELLAN and R.G. CUDDIHY; *Health. Phys.*, **39**, 543 (1980).
- 24) R.E. DODD; *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1480 (1959).
- 25) A.N. GUTHRIE and L.T. BOURLAND; *Phys. Rev.*, **37**, 303 (1931).
- 26) 清水 誠; 日本原子力学会誌, **34**, 395 (1992).
- 27) C.J. BALLHAUSEN and H.B. GRAY; *Inorg. Chem.*, **2**, 426 (1963).
- 28) H.B. GRAY, I. BERNAL and E. BILLING; *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3404 (1962).
- 29) P.T. MANAHORAN and H.B. GRAY; *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3340 (1965).
- 30) 竹本喜一; 現代化学, No. 123, 57 (1981).
- 31) R.A.A. MUZZARELLI; "Natural Chelating Resin," p. 88, Pergamon Press, London, New York, Sydney, Paris (1973).
- 32) J.H. MARTIN; *Limnol. Oceanogr.*, **15**, 756 (1970).
- 33) 松原純子; 科学, **56**(2), 86 (1986).
- 34) 佐野博敏; "メスバウアー分光学", 一その化学への応用一, p. 39, 143, 講談社, 東京 (1972).
- 35) 前田 豊; "メスバウアー効果", p. 63, 続生物物理学講座 1, 吉岡書店, 京都 (1968).