総 説

テクネチウムの挙動

——その今日的意義と基礎的物性と化学性——†

吉原賢二, 大森 巍

東北大学理学部化学科 980 仙台市荒巻字青葉

Key Words : up-to-date technetium research, technetium physicochemical properties, technetium-99 coordination chemistry

1. は し が き

テクネチウムに対する関心は世界的に高まりつつある。本年はテクネチウムが発見されて52年, ^{99}Tc が発見されてから50年に当たる。この9月にはテクネチウムの化学と放射薬品学に関する第3回の国際シンポジウムがイタリーで開催される。また12月には環太平洋化学会議の第3回目がホノルルで開催され, そこでテクネチウムが重要な話題のひとつとして取上げられる。

なぜテクネチウムがこのように関心を持たれるのか。その理由のおもな点はつぎのようなものであろう。

(1) テクネチウムはその生体親和性のため放射薬品として大量に用いられている。 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ はイメージングなどのためにすぐれた特性を持っている。

(2) ^{99}Tc (半減期21万年) は原子炉中でウランの核分裂性成物として生成し, 核廃棄物の中では存在量が多い。半減期が長いのでその処理法が問題である。

(3) ^{99}Tc は沢山できるので廃棄物としてのみ扱うのではあまりにももったいない。これを積極的に活用する方向が求められている。

(4) 環境中に ^{99}Tc が広く分布していることが分かってきた。 ^{99}Tc の挙動をよく知っておくことが必要であるが, その実態把握はまだきわめて不十分である。

(5) 基礎となる化学——とくに錯体化学が大いに発

展し, 種々の新しい錯体の構造や性質が分かってきた。

以上のようなことでテクネチウムに関する研究論文や研究者数は急激に増加する傾向にある。テクネチウム研究のルネッサンスともいうべき時期である。それは一面ではテクネチウム自体の物性や化学性が複雑であるため, いろいろの問題をかかえていることの表れでもある。問題の解決には小手先の対応ではあまり意味がなく, 基礎からの積み上げを必要とする部分が多い。

筆者ら¹⁾は以前にもテクネチウムの化学に関する解説を書いたことがあるが, それ以来今日までテクネチウム研究の発展は目覚ましいものがある。1988年7月には理工学における同位元素研究発表会で「テクネチウムの挙動」のパネル討論会が開催され, 専門家による発表と討論が行われ, 種々の問題点を洗い出すきっかけとなった。

本稿ではテクネチウム研究の最近の発展に関連してテクネチウムの基本的な物理的・化学的性質を記し, とくにテクネチウムの錯体化学について述べる。

2. テクネチウムの基本的な物性・化学性

2.1 テクネチウムの物性

最近では高温超伝導体の研究が盛んであるが, それ以前からテクネチウム金属の超伝導性は注目されていた。その臨界超伝導温度は7.73 Kで, 同族体のマンガンの0.15 Kやレニウムの2.4 Kよりずっと高い。間崎ら^{2), 3)}はこの温度が試料の作り方によって違った値になることに注意をうながした。還元不十分な状態では低い温度になる傾向がある。

テクネチウムを他の金属と合金した場合, たとえば少量のニオブ⁴⁾またはモリブデン⁵⁾と合金を作ると,

† Behavior of Technetium — Up-to-date Importance of Technetium Research and Its Physical and Chemical Properties. Kenji YOSHIHARA and Takashi OMORI: Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University, Aoba, Aramaki, Sendai 980.

その臨界温度は急激に上昇することが知られている。

テクネチウムとⅢ族の金属 Sc, Y, Lu とで作られる ScTc₂, YTc₂, LuTc₂ 等のいわゆる C-14 Laves 相でも超伝導現象が見られ、とくに ScTc₂ に対しての臨界温度は 10.9 K でかなり高い。Gorgi ら⁸⁾ は低温比熱を測って ScTc₂ と ScRe₂ の比較を行った。ScTc₂ の臨界温度に比べ ScRe₂ のそれは 0.93 K で著しく低い。状態密度 $N(0)$ が ScTc₂ においては ScRe₂ におけるよりも 2 桁も高いことと相関があると思われる。しかし HfV₂ (臨界温度 8.4 K) では $N(0)$ は ScTc₂ の場合の 3 倍もあるが、臨界温度は低いので、電子・フォノン・カップリング強度も関係しているものと考えられる。

このような電子・フォノン相互作用については他の人々によっても考察され、興味ある結果が得られている。Smith ら⁷⁾ は hcp 型金属の Tc, Re, Ru についてフォノン分散曲線をとった。Tc, Re には著しい異常が見られるが、Ru には見られない (図 1)。このような異常が Tc, Re の臨界温度の高いことと関連があるろう。

ソ連の研究者たち⁹⁾ は Tc-C 膜を使って臨界温度と状態密度の研究を行った。これには、① C が Tc 中に過飽和の固溶体を作っている hcp 相、② 立方相、③ 無定形相の 3 種を用いた。膜はスパッタリングによって作り、400 - 550 Å である。立方相では臨界温度が約 14 K

にも達する。立方相および無定形相は hcp 相より強い電子・フォノン相互作用があることが結論された。

臨界温度 T_c と電子・フォノン相互作用にはつぎのような McMillan の式⁹⁾ が適用される。

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left\{ -\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)} \right\} \quad (1)$$

ここで θ_D はデバイ温度、 λ は電子・フォノン結合定数、 μ^* は電子・電子相互作用パラメータである。のちには多重散乱理論を使って λ を求めるような改良が行われた^{10), 11)}。

$$\lambda = \eta / M \langle \omega^2 \rangle \quad (2)$$

$$\eta = m(E_F) \langle I^2 \rangle$$

$$= \frac{2 E_F}{\pi^2 m(E_F)} \sum_l (l+1) |\sin(\delta_l - \delta_{l+1})|^2 \times \frac{m_l(E_F) m_{l+1}(E_F)}{m_l^{(1)}(E_F) m_{l+1}^{(1)}(E_F)} \quad (3)$$

ここで $\langle I^2 \rangle$ は電子・フォノン・マトリクス要素の 2 乗のフェルミ面上の平均、 $\langle \omega^2 \rangle$ はフォノン周波数の 2 乗の平均でデバイ温度の 2 乗の半分に近似できる。 M は濃度の重みをつけた原子質量、 $m(E_F)$, $m_l(E_F)$, $m_l^{(1)}(E_F)$ はフェルミエネルギーにおける電子状態密度とその成分および 1 回散乱成分である。 δ_l は合金成分の有効ポテンシャルによる相シフトである。

この改良理論を使って Tc 金属や TcZr 合金系の超伝導性に関する λ や臨界温度が説明できる^{12), 13)}。

テクネチウム中にうすい濃度の鉄を混入したときのメスバウアー効果の測定が行われた¹⁴⁾。それによると外部磁場 H_{ext} をかけた場合の超微細磁場 H_{hf} の飽和値は外部磁場強度に比例するが、値としては普通の Kondo 系のそれよりもずっと小さい。

2.2 テクネチウムの物理化学的性質

^{99m}Tc の半減期が化学的環境によってわずかながら変化すること¹⁵⁾ は古くから知られていたが、最近の仕事としては東独のグループ¹⁶⁾ が Tc(V) 錯体と過テクネチウム酸 Tc(VII) との間に 0.2% ほどの半減期変化を観察した。この半減期変化の理論的根拠は X α -SW 法により電子の電荷の非局在化の程度を計算して与えられた¹⁷⁾。

⁹⁹Tc に対して角度積分 UV 光放出と反射電子エネルギー損失スペクトル測定が行われた¹⁸⁾。光放出エネルギー分布曲線は計算された状態密度と半定量的に一致した。この物質の仕事関数は 5.0 ± 0.5 eV であった。

Grashimov ら¹⁹⁾ の内部転換電子スペクトル測定の結果について一言する。^{99m}Tc → ⁹⁹Tc 核異性体転移のさ

図 1 Tc, Re および Ru におけるフォノン分散曲線 (室温, LO モード)

図2 K_{β_2}/K_{α} X線強度比とテクネチウム化合物中 Tc の ionicity との関係

いに 2.12 keV の遷移があるが、このときの内部転換電子は NH_4TcO_4 試料と金属 Tc 試料中では分布が異なる。4p 軌道電子(N殻)の放出は Tc より NH_4TcO_4 の場合が 3% 少ない。また転換電子エネルギーもわずかにシフトしていることが示された。

このような現象は K_{β_2}/K_{α} X線強度比についても観測された。八本ら²⁰⁾は種々のテクネチウム核種の遷移にさいして、化合物によって強度比が異なることを見出した。Tc と結合している原子との間の ionicity と X線強度比はほぼ直線的に変化する(図2)。ただし金属に関しては例外となる。2段壊変をする $^{99\text{m}}\text{Tc}$ の勾配は1段壊変の $^{97\text{m}}\text{Tc}$ のほぼ2倍となることが分かった。向山ら²¹⁾はこれに対して理論的な説明を与え、実験の傾向が理論から導かれるものと一致することを示した。

Tc とその化合物の電子スピン共鳴 ESR による研究は種々の系で行われている。工藤ら²²⁾はⅦ価の過テクネチウム酸アンモニウムをアスコルビン酸で還元すると常磁性の Tc(Ⅱ) 錯体が生成することを述べている。

また Abram, Kirmse ら²³⁾の EPR 分光法による常磁性 Tc(Ⅱ) と Tc(Ⅶ) 化合物に関する最近の興味ある研究がある。彼らが TcOCl_5^- , TcNCl_4^- について得たパラメータは表1に示すとおりである。

EPR を使って化学反応のモニタリングができる。たとえば TcO_4^- の Cl^- による還元では条件によって Tc(V) または Tc(Ⅳ) ができる。また非水溶液中で Tc(Ⅶ) の錯体ができる。このときは TcOCl_5^- が主成分で

表1 EPR法によるTc(Ⅶ)化合物のパラメータ

	g_0	g_{11}	$g_{\perp}$	a_0^{Tc}	$a_{\parallel}^{\text{Tc}}$	$a_{\perp}^{\text{Tc}}$
$\text{Tc}^{\text{VII}}\text{OCl}_5^-$	1.978	2.057	1.938	140.6	230.1	95.8
$\text{Tc}^{\text{VII}}\text{NCl}_4^-$	2.006	2.016	2.003	188.0	295.0	136.8

図3 $\text{Tc}^{\text{II}}(\text{NO})\text{X}_4$ および $\text{Tc}^{\text{II}}\text{NX}_4$ 混合配位子錯体における g_0 と配位子組成: X はハロゲン

ある。これを EPR によって調べることが可能である。また、 $[\text{Tc}(\text{NO})\text{Br}_{4-p}\text{Cl}_p]^-$ や $[\text{TcNBr}_{4-p}\text{Cl}_p]^-$ のような負イオンに対して $\lambda_L/\lambda_{\text{Tc}} = \{(1/4)p\lambda_{\text{Cl}} + (4-p)\lambda_{\text{Br}}\}/\lambda_{\text{Tc}}$ なる関係が成立する。 λ はスピン軌道カップリング定数である。図3に示すように $\lambda_L/\lambda_{\text{Tc}}$ (L はリガンド) と g との間には直線性がある。Cl と Br に関して加成性が成立しているから p の値が分かり、構成が同定できることになる。

2.3 テクネチウムの基本的な化学性

テクネチウムの化学性の基本については分かっているようでまだ不明の部分が沢山ある。このような事情を示す最近の知見としては水溶液中の過テクネチウム酸イオンの部分分子容やイオン半径の測定を行ったレポート²⁴⁾がある。 NaTcO_4 の水溶液については TcO_4^- の部分分子容は $45.9 \pm 1.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ であった。また TcO_4^- のイオン半径は CsTcO_4 の結晶構造解析から与えられたものとして $2.41 \text{ \AA}$ 、水溶液の部分分子容から計算されたものとして $2.36 \text{ \AA}$ であり、著者らは結局 $2.40 \pm 0.04 \text{ \AA}$ を採用した。これらの値は他のハロゲンなどのマイナス1価のイオンの値との間に規則的な相関があり、正当性が確かめられた。

またテクネチウムの水圏や地中における挙動を知るための研究も盛んに行われるようになった。それに関する総説もいくつかある^{25)~27)}。これは環境テクネチウムの研究や、廃棄物処理や管理との関連で重要になってきている。

テクネチウムの溶液中の存在状態は pH 酸化還元電位 (E_h) によってきまるといわれている(図4)。

酸素の存否はもちろんテクネチウムの挙動に重大な

図4 テクネチウム系の酸化還元電位 E_h と pH との関係

影響を及ぼす。酸素の充分あるところで水溶液中ではテクネチウムは TcO_4^- として存在する。しかし二つの反応がテクネチウムの挙動を変化させる。ひとつは還元であり、もうひとつは硫化物イオンとの反応である。還元反応はつぎのように進む。

の酸化還元電位は $E_0 = -0.50\text{ V}$ である。地中では $\text{Fe}(\text{II})$ の存在によって影響される。 $E_0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -0.77\text{ V}$ なので、過テクネチウム酸が還元される。pH の高い領域では TcO^{2+} , $\text{TcO}(\text{OH})^+$ も存在する(図4)。中性では $\text{TcO}(\text{OH})_2$ または $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ になる。これらは水溶液にはほとんど溶けない。 TcO^{2+} は段階的に加水分解する。

H_2S あるいは S^{2-} イオンが存在すると $\text{Tc}(\text{VII})$ は Tc_2S_7 として沈殿する。これも水溶液に対し不溶性である。

TcO_2 の溶解度は非常に小さいので、その溶解に関する詳しい知見はほとんどなかった。最近西ドイツの Lieser ら²⁹⁾ がかなり詳細な報告を出している。それによると 100 ml の 0.1 M NaNO_3 水溶液を用い、pH 5.7, E_h 475 mV の条件で酸素存在下で溶解量は 150 日まで直線的に増加し、溶解速度は 20℃ で 2.4 ppm/日であった。同じ条件で酸素が存在しない場合はほとんど溶解しない。溶解したテクネチウムは TcO_4^- の形である。ところが飽和 NaCl 溶液の場合には溶解量が増大し、酸素存在下で溶解が進行するのはもちろんのこと、酸素が存在しない場合でも溶解することが観察された。これには ^{99}Tc の放出する β 線による放射線分解の作用の関与が考えられる。

種々の物質に対するテクネチウムの吸着も検討されている。 Tc の吸着は大別して 2 種ある。すなわち高い E_h 領域での TcO_4^- の物質表面での吸着(可逆的)と、低い E_h 領域での $\text{TcO}(\text{OH})_2$ または $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の不可逆的吸着である。テクネチウムの地層移行については後者がきわめて重要であることが論じられている²⁷⁾。

3. テクネチウム錯体化学の発展

核医学の分野において $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 標識化合物の利用は増加の一途をたどっている²⁹⁾。これとともに錯体化学の分野においても、マクロ量の ^{99}Tc を用いて数多くの $\text{Tc}(\text{III})$, $\text{Tc}(\text{IV})$ および $\text{Tc}(\text{V})$ 錯体が 1980 年代に入ってから合成された。これらはいずれも出発物質である過テクネチウム酸を還元して合成されるが、各酸化数の錯体合成の過程もほぼ確立された。すなわち、①過テクネチウム酸をハロゲン化水素酸で還元して目的の酸化数のハロ錯体を合成し、ハロゲン化物イオンを配位子との置換反応により目的の錯体を合成する。② $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 標識薬品合成の時、よく用いられる方法であるが、配位子と還元剤を共存させて直接目的錯体を合成する方法に大別できる。これらの過程をアセチルアセトン錯体を例にまとめるとつぎのようになる。

ここでは当研究室において研究してきた種々のテクネチウム β -ジケトン錯体の合成およびこれまで蓄積されたテクネチウム錯体の分子構造についてまとめる。さらにテクネチウム β -ジケトン錯体の反応性についての最近の研究例を紹介する。

3.1 テクネチウム錯体の合成

3.1.1 クロロビス(アセチルアセトナト)オキソテクネチウム(V)錯体の合成

過テクネチウム酸を濃塩酸で還元し、テトラブチルアンモニウム塩を加えると、 $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{TcOCl}_4]$ の緑色沈殿が得られる。収率が 90% 以上あり、ジクロロメタン-ヘキサンから再結晶できる³⁰⁾。塩酸の代わりに

臭化水素酸を用いても対応するハロゲン化物を得ることができるが、この場合には還元操作を0℃で行わないと、Tc(IV)まで還元されてしまう。TcOX₄⁻(X=Cl, Br)のXは比較のおだやかな条件で置換できることから、これをテクネチウム(V)錯体の出発物質として用いる。

(*n*-Bu₄N)[TcOCl₄]のメタノール溶液12.5 ml(3.1×10⁻⁴ mol)にアセチルアセトンのメタノール溶液6 ml(1.9×10⁻³ mol)をかくはんしながら徐々に滴下する。溶液の色はすぐにオレンジ色に変わるが、沈殿は生じない。この溶液を24時間還流し、その後溶媒を繰り返して蒸発させると黒色結晶が得られた。これをクロロホルム/メタノールから再結晶させた後、ジクロロメタンに溶かしシリカゲルカラムに通し精製した。このさい *cis*-および *trans*-[TcOCl(acac)₂]を分離することに成功した。4%ジエチルエーテル-ジクロロメタンを溶離剤として用いると、最も効果的に異性体の分離ができるが、ジエチルエーテルが付加した錯体が単離され、クロロホルムを用いるとシス体のみが純粋に得られた³¹⁾。

同様にしてジベンゾイルメタンおよびベンゾイルアセトン錯体も合成したが、トランス体の収率は低く、シス体のみを結晶として取り出すことができた。

アセチルアセトンの代わりに8-キノリノールのメタノール溶液を滴下すると、赤血色の沈殿を生じ、メタノールから再結晶すると *cis*-[TcOCl(Ox)₂]の濃赤紫色粉末結晶が容易に得られる^{32), 33)}。

3.1.2 ジハロビス(アセチルアセトナト)テクネチウム(IV)の合成

過テクネチウム酸溶液に塩化カリウムおよび濃塩酸を加えて、15時間還流する。生成した黄色結晶をろ別し、この中に含まれている未反応の塩化カリウムを酸性メタノールで時間をかけて洗った後、ろ液を蒸発乾燥させてテクネチウム(IV)錯体合成の出発物質としてK₂TcCl₆を得た(収率80%)³⁴⁾。

TcCl₂(acac)₂はK₂TcCl₆ 150 mg(4.72×10⁻⁴ mol)にアセチルアセトン 10 ml(9.7×10⁻² mol)を加え、窒素気流中で15時間還流して得た。錯体はさらにシリカゲルカラムで溶離液としてジクロロメタンを用いて精製した^{35), 36)}。TcBr₂(acac)₂はK₂TcCl₆を濃臭化水素酸で処理して、赤色結晶のK₂TcBr₆にした後、同様の操作によって得ることができる³⁶⁾。

3.1.3 トリス(β-ジケトナト)テクネチウム(III)の合成

Tc(acac)₃は、Tc^{IV}Cl₄(*p*-(C₆H₅)₃)₂とアセチルアセ

トンを窒素気流中で長時間還流することによって最初にMazziら³⁵⁾が合成した。その後Abramsら³⁷⁾は還元剤として亜ジチオン酸ナトリウムを用いることで、過テクネチウム酸より直接合成する方法を開発した。

エタノール 15 ml, 1%水酸化ナトリウム水溶液 13 ml およびアセチルアセトン 8 mlの混合溶液に、過テクネチウム酸溶液(約20 MBq)を加え、加熱かくはんする。そこへ使用直前に新たに調製した亜ジチオン酸ナトリウム(0.11 g)の1%水酸化ナトリウム水溶液 2.5 mlを滴下する。これを45分還流した後、さらに亜ジチオン酸ナトリウム(0.01 g)の1%水酸化ナトリウム水溶液 2.5 mlを加え、45分還流する。溶液をおだやかに加熱し、その量を10 ml程度まで減らし、冷水を加えると、結晶が析出する³⁸⁾。

Tc(bzac)₃およびTc(tta)₃も同様にして合成できる³⁸⁾。これら非対称βジケトン配位子に持つ錯体は、*fac*-および *mer*-の幾何異性体が存在する。これらの異性体の分離は、シリカゲルカラム(11 mmφ×150 mm; 流速 0.24 ml/min)を用いて、1%ジエチルエーテルを含むベンゼン溶液を溶離液として行った。Tc(bzac)₃では、*mer*-錯体が最初に溶離され、引き続き*fac*-錯体が出て来るが、Tc(tta)₃ではこの条件下で異性体を分離することができなかった^{38), 39)}。

このように直接合成法によってTc(III)を合成することができるようになったが、問題点がないわけではない。Tc(acac)₃の収率は28%であるが、Tc(tta)₃およびTc(bzac)₃の収率はそれぞれ4%および3%と低く、実用的には問題がある。このような傾向はTc(hfa)₃(収率7%)およびTc(dpm)₃(0%)でも見られる⁴⁰⁾。また亜ジチオン酸ナトリウムを還元剤として用いる場合、配位子が異なると酸化数3以外の錯体が合成されてしまうことがある⁴¹⁾。

このようにTc(III)錯体の合成に直接合成法が採用されるのは、出発物質として適しているTc(III)錯体がないことに原因がある。そこでTc(III)錯体を合成するための3価のテクネチウムの出発錯体としてチオ尿素錯体を考えた。これまでもTc(tu)₃³⁺を用いていくつかの錯体を合成する試みがなされている⁴²⁾⁻⁴⁵⁾。たとえば[TcCl₂(DPPE)₂](Cl·2H₂O)やTc(NCS)₃³⁻などの3価錯体が合成・単離されている。

エタノール、濃塩酸の混合溶液にチオ尿素および過テクネチウム酸を加え、かくはんを続けると、赤橙色の沈殿を生ずる。沈殿を吸引ろ過し、冷エタノールで洗浄後、減圧乾燥すると収率80%で[Tc(tu)₃]Cl₃の結晶を得ることができる⁴⁶⁾。なお反応の条件によって

は $[\text{TcCl}(\text{tu})_3]\text{Cl}_2$ が析出する⁴⁷⁾。

$[\text{TcCl}(\text{tu})_3]\text{Cl}_2$ を出発物質として, メタノール中で β -ジケトン, チオ尿素および還元剤 (水素化ホウ素ナトリウムなど) の共存下で2-5時間還流し, 生成物をさらにシリカゲルカラムで精製した。 $\text{Tc}(\text{bzac})_3$ では9%とわずかししか改良されなかったが, $\text{Tc}(\text{acac})_3$ および $\text{Tc}(\text{tta})_3$ では, それぞれ36%および16%の収率を得ることができた³¹⁾。

マクロ量のテクネチウム (Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ) 錯体の合成法は, 基本的には確立されたといってよい。しかし^{99m}Tc 標識錯体の合成にそのまま適用できない点にまだ解決すべき問題がある⁴⁸⁾。

3・2 テクネチウム錯体の分子構造

$\text{Tc}(\text{Ⅲ})$ および $\text{Tc}(\text{Ⅳ})$ は通常八面体構造をとる。 $\text{Tc}(\text{Ⅴ})$ 錯体は正方錐構造をとるものと八面体構造をとるものに分かれるが, 基本骨格として TcO^{3+} を持っている。 $\text{Tc}=\text{O}$ に対して *trans* 位に配位子が配位するかどうかは *cis* 位の配位子の電子的性質に依存し, これが硬い配位子や π 結合性配位子のような場合にはこの6番目の位置は置換活性になる。強酸が存在しないと加水分解を起こしたり, アルコール中では加溶媒分解をひき起こし, *trans*- TcO_2^+ または *trans*- $\text{TcO}(\text{OR})^{2+}$ を容易に生ずる。したがって $\text{Tc}=\text{O}$ に対して *trans* 位に配位した単座配位子は STE (structural trans effect)

表2 テクネチウム錯体におけるTc-配位子間の結合距離

錯 体	結 合 距 離 / Å						文 献
	Tc=O	Tc-O	Tc-S	Tc-N	Tc-P	Tc-Cl	
$\text{K}[\text{TcO}_4]$	1.71						50
$\text{NH}_4[\text{TcO}_4]$	1.70						51
$[\text{TcOCl}_4]^-$	1.610					2.31	52
$[\text{TcNCl}_4]^-$				1.581*		2.322	53
$[\text{TcO}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{S})_4]^-$	1.659		2.38				54
<i>cis</i> - $\text{TcOCl}(\text{meOx})_2$	1.649	1.971		2.197		2.360	32
<i>cis</i> - $\text{TcOCl}(\text{PhSal})_2$	1.67	1.96		2.16		2.38	55
<i>cis</i> - $\text{TcOCl}(\text{hbt})_2$	1.63	1.97		2.14		2.368	56
<i>cis</i> - $\text{TcOCl}((\text{sal})_2\text{en})$	1.626	1.990		2.022		2.527	57
<i>trans</i> - $[\text{TcO}(\text{H}_2\text{O})((\text{acac})_2\text{en})]^-$	1.648	2.016		2.002		2.282**	57
$[\text{TcOCl}(\text{ed})(\text{phen})]$	1.661	1.913		2.173		2.418	58
$\text{TcO}(\text{Glusal})(\text{sal})$	1.656	1.987					59
$[\text{TcO}(\text{SH}_2\text{COS})_2]^-$	1.672		2.32				60
$[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2]^-$	1.662	1.950	2.290				61
$[\text{TcO}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]^-$	1.64		2.30				62
$[\text{TcO}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^-$	1.648	1.957					63
$(\text{AsPh}_4)[\text{TcO}(\text{SCOCOS})_2]$	1.646		2.329				64
$(\text{AsPh}_4)[\text{TcN}(\text{SCOCOS})_2]$			2.390	1.613*			64
$(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{TcO}(\text{adt})_2]$	1.73		2.30	2.09			65
<i>trans</i> - $[\text{TcO}_2(\text{cyclam})]^-$	1.752			2.125			66
<i>trans</i> - $[\text{TcO}_2(\text{en})_2]^-$	1.747			2.158			67
<i>trans</i> - $[\text{TcO}_2(\text{Im})_4]^-$	1.71			2.15			68
$(\text{H}_2\text{EDTA})\text{Tc}(\mu\text{-O}_2)\text{Tc}(\text{H}_2\text{EDTA})$		2.011		2.207			69
		1.913(Tc-O-TcにおけるTc-O)					
$\text{TcCl}(\text{acac})_2(\text{PPh}_3)$		2.02					70
$\text{Tc}(\text{acac})_3$		2.025					71
$\text{Tc}(\text{SC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{O})_3$		2.05	2.33				45
<i>trans</i> - $[\text{TcCl}_2(\text{DPPE})_2]\text{NO}_3\cdot\text{HNO}_3$					2.428	2.424	72
<i>trans</i> - $[\text{TcBr}_2(\text{DPPE})_2]\text{BF}_4$					2.50	2.440***	73
<i>trans</i> - $[\text{TcCl}_2(\text{DEPP})_4]\text{ClO}_4$					2.41	2.41	74
$[\text{Tc}(\text{tu})_6]\text{Cl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$			2.428				42
$[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^-$				2.04			75
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Tc}_2\text{Cl}_8]$	2.147(Tc-Tc)					2.320	76

* Tc=N ** Tc-O(H₂O) *** Tc-Br

表3 トリス(アセチルアセトナト)金属(Ⅲ)の
金属-酸素間結合距離および結合角

金属	イオン半径/Å	M-O/Å	∠OMO/°	文献
Al	0.530	1.892	91.8	77
Cr	0.615	1.951	91.1	78
Mn	0.65	1.985	89.6	79
Fe	0.645	1.992	87.1	80
Co	0.525	1.898	97.3	77
Tc	0.68	2.025	90.2	71
Ru	0.68	1.997	93.7	81
Rh	0.665	1.992	95.3	82

のために、反応性に富むことが知られている⁴⁹⁾。最近多座配位子や混合配位子を持つ錯体合成にも関心が持たれている⁴⁸⁾。

これまで構造の解明された錯体のうち代表的なものを表2にまとめた。

TcO³⁺骨格を持つ錯体の Tc-O 間距離は～1.65 Å であるが、*trans*-TcO₂⁺ になると 1.75 Å と長くなっている。二座配位子が結合した Tc-O では、1.91–2.05 Å である。同様の傾向が Tc-N 間の距離でも見られる。

Tc(acac)₃ では、Tc-O 間の距離は 2.025 Å であり、同じアセチルアセトンが配位した TcCl(acac)₂(PPh₃) における Tc-O 2.02 Å とほぼ等しい。またキレート環の C-C 結合距離は 1.39 Å で単結合 (1.54 Å) と二重結合 (1.33 Å) の中間の値である。これはキレート環の π 電子の非局在化によって予想されるとおりである。種々のトリス (アセチルアセトナト) 金属(Ⅲ)について比較すると、表3のようになる。M-O 結合距離は、イオン半径⁵⁰⁾とほぼ対応している。∠OMO をみると、Tc(acac)₃ では 90.2° と歪のない正八面体構造をとっていることが分かる。

3.3 テクネチウム錯体の反応性

テクネチウム錯体が本格的に研究されるようになったのは1980年代に入ってからであり、その目的も錯体合成および構造解析に重点がおかれているために、速度論の立場からの系統的な研究はほとんどない。しかし断片的ながら Tc(Ⅲ) および Tc(Ⅳ) 錯体は置換不活性であることが認められている。一方 Tc(Ⅴ) 錯体は、錯体合成の出発物質である TcOCl₄⁻ のハロゲン化物イオンは容易に置換されて、目的の錯体が合成できる。しかしキレート化合物がいったんできると安定であり、空気中でも不均化反応を起こすことはまれであ

る。

3.3.1 トリス (アセチルアセトナト) テクネチウム (Ⅲ)における配位子置換反応機構⁸⁴⁾

アセチルアセトナトを ¹⁴C で標識した Tc(acac)₃ を合成し、アセチルアセトナト溶液中でつぎのような配位子置換反応機構を研究した例が報告されている。

で示される反応において、反応速度 R は

$$R = k_1[\text{complex}]$$

と表わされる。アセチルアセトナトをアセトニトリルで希釈すると、速度は [Hacac] の減少とともに遅くなる。置換反応機構としては、①遊離の配位子がキレートの一つの結合と置換して単座配位子として配位した中間体を生成する過程、②分子内プロトン移動および③配位子の解離が存在し、①が律速と考えられる。

トリス (アセチルアセトナト) 金属(Ⅲ)における配位子置換反応速度定数 (k_1/s^{-1}) は 298 K において

となっている。

3.3.2 テクネチウム β-ジケトン錯体の塩基加水分解反応機構^{33), 36), 55)}

TcX₂(acac)₂ (X=Cl, Br) および TcOCl(β-dik)₂ (β-dik=acac, bzac, dbm) のクロロホルム溶液を水酸化ナトリウム水溶液とふりまぜて、塩基加水分解反応速度定数を求めた。いずれの場合も水酸化物イオンの攻撃により先ずハロゲン化物イオンが解離し、その後 β-ジケトンイオンが離れることが吸収スペクトルの変化を解析することにより認められた。またキレートは分解して、最後には過テクネチウム酸イオンになる。キレートの塩基加水分解速度 R は、[TcCl₂(acac)₂] を例にとると

$$R = \left(k_1[\text{OH}^-] + \frac{k_2 k_4[\text{OH}^-]}{k_3[\text{Cl}^-] + k_4[\text{OH}^-]} \right) \times [\text{TcCl}_2\text{L}_2]$$

のように表される。ここで L は acac を意味する。したがって分解反応機構はつぎのように表される。

Tc(Ⅴ)β-ジケトナト錯体および 8-キノリノラト錯体でも同様に塩基加水分解は進行することが分かった。得られた速度定数をまとめて表4に示す。これらの結

表4 テクネチウム錯体の塩基加水分解速度定数 (25 °C)

錯 体	$k_1/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	k_2/s^{-1}	$k_3/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_4/\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
<i>cis</i> -TcCl ₂ (acac) ₂	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-4}$	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(2.6 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(4.9 \pm 1.3) \times 10^{-1}$
<i>cis</i> -TcBr ₂ (acac) ₂	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(2.4 \pm 0.2) \times 10^{-5}$	$(3.0 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$(5.6 \pm 1.9) \times 10^{-1}$
<i>cis</i> -TcOCl(ox) ₂	$(4.4 \pm 0.4) \times 10^{-6}$	$(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-5}$	$(2.8 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(5.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
<i>cis</i> -TcOBr(ox) ₂	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(1.2 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(6.8 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
<i>cis</i> -TcOCl(acac) ₂	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	—	—	—
<i>cis</i> -TcOCl(bzac) ₂	$(1.3 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	—	—	—
<i>cis</i> -TcOCl(dbm) ₂	$(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-7}$	$(4.7 \pm 0.5) \times 10^{-7}$	$(4.0 \pm 1.0) \times 10^{-5}$	$(2.1 \pm 0.6) \times 10^{-4}$

果から, 従来比較的置換活性と考えられていた Tc(V) 錯体の方が Tc(IV) よりも置換反応に対して不活性であるという興味ある結果が得られた。

これらの錯体の酸加水分解はきわめて困難であるのに対して, 塩基加水分解反応によって室温でも容易に錯体は分解する。しかも最終生成物として過テクネチウム酸イオンを与えることから, RIの廃液から Tc を選択的に回収することが可能である。実際 Tc 廃液から, 陰イオン交換法による回収方法を検討中である。

ここで用いた配位子の略号

adt: 2-amidobenzenethiol
cyclam: 1,4,8,11-tetra-azacyclotetradecane
DEPP: diethylphenylphosphonite
DPPE: (1,2-diphenylphosphino)ethane
ed: 1,2-ethanediol
en: ethylenediamine
Hacac: acetylacetone
H₂(acac)₂en: *N,N'*-ethylenebis(acetylacetoneimine)
hbt: 2-(2-hydroxyphenyl)benzothiazol
Hbzac: benzoylacetone
Hdbm: dibenzoylmethane
Hdpm: dipivaloylmethane
H₂Glusal: *N*-salicylidene-D-glucosamine
Hhfa: hexafluoroacetylacetone
HmeOx: 2-methyl-8-quinolinol
Hox: 8-quinolinol
HPhSal: *N*-phenylsalicylideneimine
Hsal: salicylaldehyde
H₂(sal)₂en: *N,N'*-ethylenebis(salicylidene-amine)
Htta: 2-thenoyltrifluoroacetone
Im: imidazole
MDP: methylenediphosphonate
phen: 1,10-phenanthroline

tu: thiourea

文 献

- 1) 吉原賢二, 大森 颯, 関根 勉: *Radioisotopes*, **33**, 569 (1984)
- 2) Kurakado, M., Takabatake, T. and Mazaki, H.: *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ*, **55**, 38 (1977)
- 3) Ishida, T. and Mazaki, H.: *Phys. Rev. B*, **20**, 131 (1979)
- 4) Giorgi, A.L. and Szklarz, E.G.: *J. Less Common Metals*, **20**, 173 (1970)
- 5) Giorgi, A.L. and Matthias, B.T.: *Phys. Rev. B*, **17**, 2160 (1978)
- 6) Stewart, G.R., Cort, B., Szklarz, E.G. and Giorgi, A.L.: *J. Low Temp. Phys.*, **46**, 529 (1982)
- 7) Smith, H. G. and Wakabayashi, N.: *Solid State Commun.*, **39**, 371 (1981)
- 8) Teplov, A. A. and Mikheeva, M. N.: *Sov. Phys. JETP*, **58**, 379 (1983)
- 9) McMillan, W.L.: *Phys. Rev.*, **167**, 331(1968)
- 10) Gaspari, G.D. and Gyorffy, B.L.: *Phys. Rev. Lett.*, **28**, 801 (1972)
- 11) Gomersall, I.R. and Gyorffy, B.L.: *J. Phys.*, **F 4**, 1204 (1974)
- 12) Asokamani, R. and Iyakutti, K.: *ibid.*, **F 10**, 1157 (1980)
- 13) Chatterjee, P.: *Phys. Stat. Sol. (b)*, **124**, 773 (1984)
- 14) Takabatake, T., Mazaki, H. and Shinjo, T.: *Phys. Rev. B*, **21**, 2706 (1980)
- 15) Bainbridge, K.T., Goldhaber, M. and Wilson, E.: *Phys. Rev.*, **84**, 1260 (1951)
- 16) Johansson, B., Münze, R., Dostal, K.P. and

- Nagel, M.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **47**, 57 (1981)
- 17) Hartmann, E., Der, R. and Nagel, M.: *Z. Phys.*, **A 290**, 349 (1979)
- 18) Chen, T. P., Wolf, E. L. and Giorgi, A. L.: *Phys. Rev.*, **B 29**, 6036 (1984)
- 19) Grashimov, V. N., Zelenkov, A. G., Kulakov, V. M. et al.: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **82**, 362 (1982)
- 20) Yamoto, I., Kaji, H. and Yoshihara, K.: *J. Chem. Phys.*, **84**, 522 (1986)
- 21) Mukoyama, T., Kaji, H. and Yoshihara, K.: *Phys. Lett. A*, **118**, 44 (1986)
- 22) Kudo, T., Tsuchihashi, N. and Ogata, T.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **118**, 169 (1987)
- 23) Abram, U. and Kirmse, R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **122**, 311 (1988)
- 24) Neck, V. and Kanellakopulos, B.: *Radiochim. Acta*, **42**, 135 (1987)
- 25) Rard, J. A.: UCRL-53440 (1983)
- 26) Lieser, K. H. and Rauscher, C.: *Radiochim. Acta*, **42**, 205 (1987)
- 27) 菅野卓治, 日本原子力学会誌, **30**, 313 (1988)
- 28) Lieser, K. H., Rauscher, C. and Nakashima, T.: *Radiochim. Acta*, **42**, 19 (1987)
- 29) *Isotope News*, No. 408, 41 (1988)
- 30) Davison, A., Trop, H. S., DePamphilis, B. V. and Jones, A. G.: *Inorg. Synth.*, **21**, 160 (1982)
- 31) Hashimoto, K., Yamada, Y., Omori, T. and Yoshihara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, to be published
- 32) Wilcox, B. E., Heeg, M. J. and Deutsch, E.: *Inorg. Chem.*, **23**, 2962 (1984)
- 33) Omori, T., Yamada, Y., Iino, S. and Yoshihara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **119**, 223 (1987)
- 34) Thomas, R. W., Davison, A., Day, V. W. et al.: *Inorg. Chem.*, **19**, 2840 (1980)
- 35) Mazzi, U., Roncari, E., Bandoli, G. and Magan, L.: *Transit. Met. Chem.*, **4**, 151 (1979)
- 36) Omori, T., Yamada, Y. and Yoshihara, K.: *Inorg. Chim. Acta*, **130**, 99 (1987)
- 37) Abrams, M. J., Davison, A., Jones, A. G. and Costello, C. E.: *ibid.*, **77**, L 235 (1983)
- 38) Hashimoto, K., Sekine, T., Omori, T. and Yoshihara, K.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **103**, 19 (1986)
- 39) Hashimoto, K., Sekine, T., Omori, T. and Yoshihara, K.: *J. Chromatog.*, **438**, 401 (1988)
- 40) Patterson, G. S., Davison, A., Jones, A. G. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 141 (1986)
- 41) Abrams, M. J., Davison, A., Jones, A. G. et al.: *Inorg. Chem.*, **22**, 2798 (1983)
- 42) Abrams, M. J., Davison, A., Faggiani, R. et al.: *ibid.*, **23**, 3284 (1984)
- 43) Münze, R., Seifert, S., Klotzer, D. et al.: *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35**, 831 (1984)
- 44) Spies, H., Abrams, U., Uhlemann, E. and Ludwig, E.: *Inorg. Chim. Acta*, **109**, L 3 (1985)
- 45) Bandoli, G., Mazzi, U., Spies, H. et al.: *ibid.*, **132**, 177 (1987)
- 46) Abrams, M. J., Davison, A., Broadack, J. W. et al.: *J. Label. Compd. Radiopharm.*, **14**, 1596 (1982)
- 47) Münze, R., Dreyer, I., Grossmann, B. and Dreyer, R.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **86**, 79 (1984)
- 48) Bandoli, G., Mazzi, U., Moresco, A. et al. (Ed. by Nicolini, M., Bandoli, G. and Mazzi, U.): "Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine, 2", p. 73, Cortina International, Verona (1986)
- 49) Davison, A. (Ed. by Deutsch, E., Nicolini, M. and Wagner, H. N. Jr.): "Technetium in Chemistry and Nuclear Medicine", p. 3, Cortina International, Verona (1983)
- 50) Krebs, B. and Hasse, K. D.: *Acta Crystallogr.*, **B 32**, 1334 (1976)
- 51) McDonald, B. J. and Tyson, G. J.: *ibid.*, **15**, 87 (1962)
- 52) Cotton, F. A., Davison, A., Day, V. W. et al.: *Inorg. Chem.*, **18**, 3024 (1979)
- 53) Baldas, J., Boas, J. F., Bonnyman, J. and Williams, G. A.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2395 (1984)
- 54) Hamor, T. A., Hussain, W., Jones, C. J. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **146**, 181 (1988)
- 55) Bandoli, G., Mazzi, U., Clemente, D. A. and Roncari, E.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,

- 2455 (1982)
- 56) Wilcox, B., Cooper, J.N., Elder, R.C. and Deutsch, E.: *Inorg. Chim. Acta*, **142**, 55 (1988)
- 57) Jurisson, S., Lindoy, L. F., Dancey, K.P. et al.: *Inorg. Chem.*, **23**, 227 (1984)
- 58) Pearstein, R.M., Lock, C.J.L., Faggiani, R. et al.: *ibid.*, **27**, 2409 (1988)
- 59) Duatti, A., Marchi, A., Magon, L. et al.: *ibid.*, **26**, 2182 (1987)
- 60) DePamphilis, B.V., Jones, A.G., Davis, M.A., and Davison, A.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5570 (1978)
- 61) Jones, A.G., Depamphilis, B.V. and Davison, A.: *Inorg. Chem.*, **20**, 1617 (1981)
- 62) Smith, J.E., Byrne, E.F., Cotton, F.A. and Sekutowski, J.C.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 5571 (1978)
- 63) Davison, A., DePamphilis, B.D., Jones, A.G. et al.: *Inorg. Chim. Acta*, **128**, 161 (1987)
- 64) Colmanet, S.F. and McKay, M.F.: *ibid.*, **147**, 173 (1988)
- 65) Bandoli, G. and Gerber, T.I.A.: *ibid.*, **126**, 205 (1987)
- 66) Zuckman, S. A., Freeman, G. M., Troutner, D.E. et al.: *Inorg. Chem.*, **20**, 2386 (1981)
- 67) Kastner, M.E., Lindsay, M.J. and Clarke, M. J.: *ibid.*, **21**, 2037 (1982)
- 68) Fackler, P. H., Lindsay, M. J., Clarke, M.J. and Kastner, M. E.: *Inorg. Chim. Acta*, **109**, 39 (1985)
- 69) Burgi, H.B., Anderegg, G. and Blauenstein, P.: *Inorg. Chem.*, **20**, 3829 (1981)
- 70) Bandoli, G. and Mazzi, U.: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1837 (1977)
- 71) Hashimoto, K., Kabuto, C., Omori, T. and Yoshihara, K.: *Chem. Lett.*, 1379 (1988)
- 72) Libson, K., Doyle, M.N., Thomas, R.W. et al.: *Inorg. Chem.*, **27**, 3614 (1988)
- 73) Libson, K., Barnett, B.L. and Deutsch, E.: *ibid.*, **22**, 1695 (1983)
- 74) Mazzi, U., Clemente, D. A., Bandoli, G. et al.: *ibid.*, **16**, 1042 (1977)
- 75) Trop, H.S., Davison, A., Jones, A.G. et al.: *ibid.*, **19**, 1105 (1980)
- 76) Cotton, F. A., Daniels, L., Davison, A. and Orvig, C.: *ibid.*, **20**, 3051 (1981)
- 77) Hon, P.K. and Pfluger, C.E.: *J. Coord. Chem.*, **3**, 67 (1973)
- 78) Morosin, B.: *Acta Crystallogr.*, **19**, 131 (1965)
- 79) Fackler, Jr., J.P. and Avdeef, A.: *Inorg. Chem.*, **13**, 1864 (1974)
- 80) Iball, J. and Morgan, C.H.: *Acta Crystallogr.*, **23**, 239 (1967)
- 81) Chao, G.K.-J., Sime, R.L. and Sime, R.J.: *ibid.*, **B 29**, 2845 (1973)
- 82) Morrow, J.C. and Parker, Jr., E.B.: *ibid.*, **B 29**, 1145 (1973)
- 83) Shannon, R. D. and Prewitt, C. T.: *ibid.*, **B 25**, 925 (1969)
- 84) Kido, H. and Hatakeyama, Y.: *Inorg. Chem.*, **27**, 3623 (1988)
- 85) 山田容子, 東北大学修士学位論文 (1985)