

文章编号: 0253-9950(2002)04-0243-03

三苯基膦还原制备 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的研究

王关全, 罗顺忠, 杨玉青, 蒲满飞, 何佳恒, 邴文增

中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900

摘要: 用三苯基膦(PPh_3)为还原剂,制得了单一价态的 $\text{Re}(\)$ 化合物 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 。通过独立变量法确定了 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的最佳制备条件,对化合物进行了表征并测定其稳定性。结果表明,化合物在室温下性质稳定;控制盐酸浓度、 PPh_3 和萃取剂的量等条件, $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的产率可达到 95 % 以上。说明在制备 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 中 PPh_3 可望取代常用的还原剂 $\text{Sn}(\)$ 。

关键词: $\text{Re}(\)$; 三苯基膦(PPh_3); $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

中图分类号: O614.713 **文献标识码:** A

近十几年来, $^{186,188}\text{Re}$ 因其优异的核性质,在放射性治疗药物中的应用越来越受到人们的重视^[1]。文献[2~4]研究表明,铼在标记化合物中以多种价态和化学形式存在,不同价态和化学形式的放射性标记化合物与不同的靶器官产生特异亲和作用。因此,制备单一价态的铼化合物成为铼标记化合物制备研究中一个重要课题。

常用还原铼的方法为在酸性条件下,利用 Sn^{2+} 还原 ReO_4^- 。根据谯健等^[5]的研究,控制 Sn^{2+} 与 ReO_4^- 的量,可以控制以一种价态为主的还原产物。但是,对于由钨-铼发生器得到的 $^{188}\text{ReO}_4^-$ 淋洗液,其物质的量不易确定,因此在使用 $^{188}\text{ReO}_4^-$ 的标记实验中很难用 Sn^{2+} 还原得到确定价态的铼还原产物。

本文用三苯基膦(PPh_3)作还原剂,在浓盐酸-二氯甲烷体系中制备 Re 的单一正五价化合物 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$;并利用独立变量法选择其最佳反应条件,分析测定 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的性质,以期用 PPh_3 替代还原剂 Sn^{2+} 。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

KReO_4 , 化学纯,英国 Johnson Matthey 化学有限公司产品;三苯基膦(PPh_3),化学纯,上海试剂一厂产品;其它试剂均为国产化学纯。

$^{188}\text{W}-^{188}\text{Re}$ 发生器,上海科兴药业公司提供;FJ-2021 型 γ 放射免疫计数器,西安核仪器厂产品;WFZ-25 型 UV-Vis 光谱仪,上海第三分析仪器厂产品。

1.2 实验方法

1.2.1 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的制备及产率的测定 在反应管中依次加入一定量 PPh_3 的浓盐酸溶液、 $^{188}\text{ReO}_4^-$ 生理盐水溶液、 CH_2Cl_2 , 封闭反应管,剧烈振荡反应 10 min,静置让混合溶液分层,测量下层溶液的放射性计数,计算产率。

1.2.2 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的制备条件研究 采用独立变量法,研究盐酸浓度、 PPh_3 的量、萃取剂与反应溶液体积比等对产率的影响。

1.2.3 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的稳定性 将制备好的 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ (产率 > 95 %) 于室温放置,用紫外

收稿日期:2002-04-29; 修订日期:2002-07-01

基金项目:中国工程物理研究院基金资助项目(20000546)

作者简介:王关全(1977—),男,四川绵阳人,研究实习员,放射化学专业。

分光光度计测量其吸光度,以检测稳定性。

2 结果和讨论

2.1 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的制备

利用 SnCl_2 还原 ReO_4^- 时,通常在还原产物中存在多种价态的 Re 化合物。文献[6]利用 PPh_3 作还原剂时,要求无水体系,这不适用于钨-铼发生器淋洗出的 $^{188}\text{ReO}_4^-$ 溶液。本文将含有 PPh_3 的浓盐酸溶液加到 $^{188}\text{ReO}_4^-$ 生理盐水溶液中,同时加入 CH_2Cl_2 ,使反应过程中还原产物迅

速被 CH_2Cl_2 萃取而促进反应进行。

2.1.1 盐酸浓度对 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的影响

盐酸浓度与 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的关系示于图 1。由图 1 可知,当盐酸浓度大于 6 mol/L 时可获得较高的产率,且产率随着盐酸浓度的增大而增大。

2.1.2 PPh_3 对 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的影响

PPh_3 的量与 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的关系示于图 2。由图 2 可知,在实验范围内, PPh_3 取 5 ~ 15 mg 能获得较大产率。

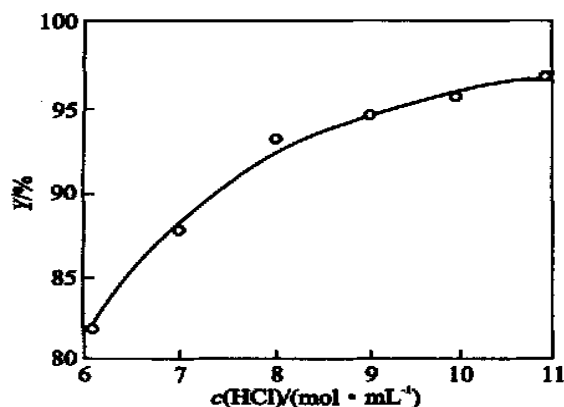


图 1 盐酸浓度对 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的影响

Fig. 1 Effect of HCl concentration on the yield of $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

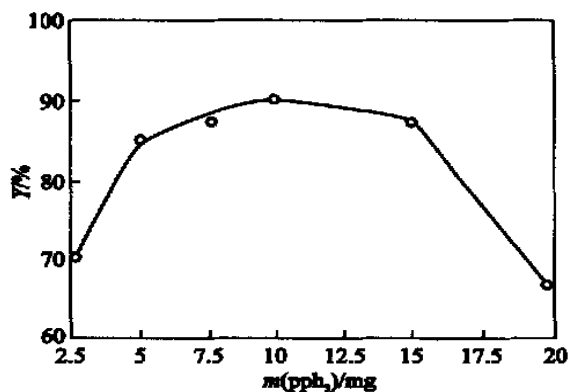


图 2 PPh_3 的量对 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的影响

Fig. 2 Effect of PPh_3 amount on the yield of $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

2.1.3 CH_2Cl_2 与反应溶液体积比对 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的影响 CH_2Cl_2 与反应溶液(除 CH_2Cl_2 外的所有溶液)的体积比与 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的关系示于图 3。由图 3 可知,当 CH_2Cl_2 与反应溶液体积比等于 1 时,产率达到 90% 以上。体积比继续增大时, $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率变化不大。因此,本实验取萃取剂与反应溶液体积比为 1:1。

2.2 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 的表征及稳定性测定

经 CH_2Cl_2 萃取后,将 CH_2Cl_2 溶液从反应体系中分离,并在常温下减压蒸馏,得到黄绿色固体粉末,此即为 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 。经测定,熔点为 214 °C;红外光谱表征结果显示,在 969 cm^{-1} 附近有吸收峰;元素分析结果为 C, 52.14%; H, 3.84%。这些结果均与文献[7]报道的 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 表征一致,从而确证制得的产品为正五价铼化合物。

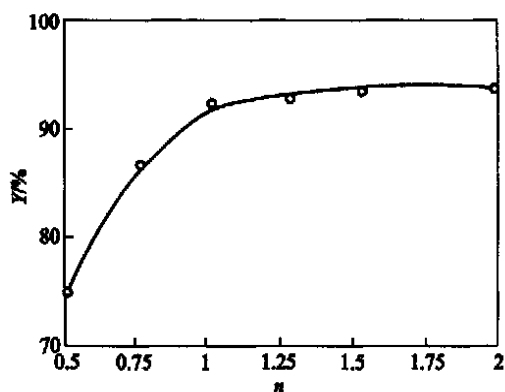


图 3 CH_2Cl_2 与反应液体积比对 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 产率的影响

Fig. 3 Effect of the ratio of the volume of CH_2Cl_2 to reaction solution on the yield of $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

将产物溶于 CH_2Cl_2 ,用紫外分光光度计测定,结果显示在 262 nm 附近有 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

的特征吸收峰。分别于还原反应后 0, 24, 48 h 测定其紫外光谱曲线并示于图 4。由图 4 可知, 三条曲线峰形峰位相似, 表明溶液中的物质存在形式没有发生变化, 还原产物在空气中性质稳定。

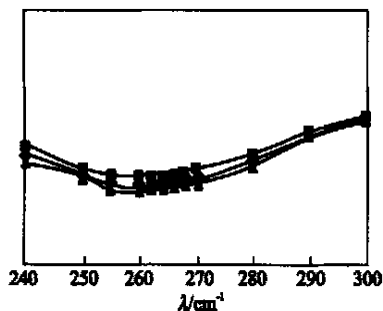


图 4 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 紫外光谱曲线

Fig. 4 UV spectrum of $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$

—○— 0 h, ▲— 24 h, ■— 48 h

3 结 论

PPh_3 可以在水溶液中将 ReO_4^- 还原到单一正五价 Re, 并生成化合物 $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ 。控制盐酸浓度在 8 mol/L 以上、 PPh_3 的量在 10 mg 左右、萃取剂 CH_2Cl_2 与反应溶液体积比为 1:1 时,

产率可达 95% 以上, PPh_3 可望在制备 Re() 标记化合物中替代常用的 Sn^{2+} 还原体系。

参考文献:

- [1] 刘国正, 刘伯里. 铼放射性药物的现状与展望[J]. 同位素, 1995, 8(1): 53~64.
- [2] JEON Y M K. A Study of Stability of High Specific Activity Rhenium-188 Labeled Antibody[J]. J Nucl Med, 2000, 41(5): 316.
- [3] KATTI K V. A New Neutrophilic $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Complex With a Bishydrazide Phosphine (BHP) Ligand[J]. Appl Radiat Isot, 1992, 43(9): 1151~1154.
- [4] 苗玉斌, 张华北, 刘伯里. 铼化学研究: $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}-d$, t -PAO 类络合物的脑滞留能力与体外稳定性的研究[J]. 同位素, 1997, 10(2): 103~108.
- [5] 谯健, 罗顺忠, 王文进, 等. ReO_4^- 在葡萄糖酸钠介质中还原后的氧化态分布研究[J]. 核化学与放射化学, 1999, 21(2): 83~87.
- [6] CHATT J, ROWE G A. Complex Compounds of Tertiary Phosphines and a Tertiary Arsine With Rhenium(), Rhenium() and Rhenium() [J]. J Chem Soc, 1962: 4019.
- [7] 张青莲. 无机化学丛书(第九卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1998. 122~131.

STUDY OF REDUCING PREPARATION $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ WITH PPh_3

WANG Guan-quan, LUO Shun-zhong, YANG Yu-qing,

PU Man-fei, HE Jia-heng, BING Wen-zeng

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy
of Engineering Physics, Mianyang 621900, China

Abstract: In order to get the single rhenium() compound $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$, PPh_3 (trephine phosphate) is selected as reducing agent for a single rhenium() compound, and $\text{ReOCl}_3(\text{PPh}_3)_2$ in CH_2Cl_2 /concentrated HCl system is successfully prepared by confirming the best reaction. The single rhenium() compounds are investigated on their properties, which in turn prove the success of the preparation.

Key words: rhenium(); reduction; PPh_3