

氧齿配体钨配合物

II. 亚锡还原条件下 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 的生成

刘国正 缪增星 王翌善 方吉东

(中国原子能科学研究院同位素研究所, 北京 102413)

研究了维生素 C 与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 形成配合物的制备方法及测定产物的纸色谱体系。在亚锡还原条件下, pH 小于 9 时, 维生素 C 可与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 形成配合物。配合物与 ECD 的交换反应表明, 亚锡量较小时, 标记物处于五价, 放置时间增长会有高钨酸根产生; 亚锡量增大或放置时间延长, 还会产生胶体钨。

关键词 钨配合物 维生素 C 氧配位原子 配体交换反应

中图分类号 O · 614. 712 O · 621. 13

文献[1]提出了氧齿配体与 TcO^{3+} 的结合顺序: $\text{HO}^- \sim \text{RO}^- > \text{ArO}^- > \text{R}-\text{PO}_3\text{H}^- > \text{RCO}_2^- > \text{>C}=\text{O}$ (其中 R 表示烷基, Ar 表示芳基)。 HO^- 、 RO^- 、 $\text{R}-\text{PO}_3\text{H}^-$ 、 $\text{R}-\text{CO}_2^-$ 类配体在亚锡还原条件下与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 的相互作用都曾有过研究, 但 ArO^- 类配体在亚锡还原条件下与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 的相互作用尚未见报道。维生素 C (Vc) 分子中参与配位的羟基与不饱和碳碳双键相连, 类似于 ArO^- 类配体。文献[2~ 4]研究了邻二酚类配体与 TcO^{3+} 配合物前体的常量交换反应, 文献[5]研究了亚铁还原条件下 Vc 与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 的反应。文献[6]提出用 Pt-Sn 电极电解, 在位产生 Sn^{2+} 离子还原 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 制备 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$, 但对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 未充分研究。有关 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 的结构、价态所知甚少。

亚铁还原条件下制得的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Fe})$ 曾作为肾功能显像剂加以研究^[5, 9, 10]。同 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-DTPA}(\text{Sn})$ 相比, 其单一性很差, 制备方法较复杂, 注入人体后体内滞留量大、本底高, 约有 45% 不能通过肾脏快速清除, 24 h 仅有约 70% 经尿排出。这些缺点使其未得到进一步应用。

Vc 在各种冻干药盒中广泛用作抗氧化剂以保护亚锡。由于 Vc 在亚锡还原条件下可能与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 形成配合物, 在药盒被 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 淋洗液溶解时, 它对标记药物的生成会有影响, 文献[7~ 8]已证实 Vc 的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 配合物的形成会影响某些标记药物的标记率。因此, 研究亚锡还原条件下 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 生成及生物分布是很有意义的。本文研究在 SnCl₂ 还原条件下, 配合物 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 的生成, 并通过与 N,N-乙撑双半胱氨酸乙酯(ECD)的交换反应研究钨的价态。

收稿日期: 1997-05-26 收到修改稿日期: 1997-10-22

刘国正: 男, 38 岁, 放射化学专业, 博士后, 副研究员

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 公司产品。ECD $\cdot 2\text{HCl}$ 依照文献[11]方法合成。其它试剂皆为分析纯。纸色谱用纸为普通层析滤纸(100 g/m^2); 测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 前, 滤纸用 10 g/L Vc 水溶液浸泡凉干。纸色谱上的放射性计数测定采用装有 γ 探测器的狭缝扫描装置或 γ 阱探测器。钼-钨发生器由中国原子能科学研究院同位素研究所生产。

1.2 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 的生成实验

在含 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、Vc 的溶液中加入 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 淋洗液可获得 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 。为测定 pH 的影响, 在 10 mL 10 g/L Vc 溶液中加入微量进样器加入 0.010 mL 10.0 g/L $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 新配溶液, 用 $6.1, 0.1 \text{ mol/L}$ NaOH 及相应盐酸溶液调至所需 pH 值, 取出 1 mL , 用注射器加入少量 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 淋洗液, 放置 5 min , 用纸色谱测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率。同样, 在其它条件不变时, 再分别测定亚锡用量、Vc 用量、放置时间等因素对生成率的影响, 确定制备 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 的适宜条件。

上行纸色谱测定采用 10 g/L Vc 处理过的纸条, 用双展开体系测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 的生成率, 即分别用丙酮和 10 g/L Vc 水溶液展开。丙酮展开时, 只有 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 被推向前沿, 其它放射性组分留在原点。Vc 水溶液展开时, $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 和 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 被推向前沿, 胶体锡留在原点。Vc 展开纸条前沿放射性百分比减去丙酮展开纸条前沿放射性百分比即为 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 的生成率。

1.3 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 与 ECD 的交换反应

在 10 mL 10 g/L 的 Vc 水溶液中加入不同量水合氯化亚锡, 调 $\text{pH} = 5.00$, 加入 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 淋洗液, 取出 1 mL , 约在 5 min 时加 1 mL 2 g/L ECD $\cdot 2\text{HCl}$ 水溶液, 放置 1 h 后用纸色谱测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 与 ECD 交换产物的放射性百分比。展开剂用 CHCl_3 -甲醇($\phi 9:1$), 采用普通层析滤纸, $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-ECD}$ 的 R_f 值为 $0.9 \sim 1.0$, 其它放射性组分皆在原点, 前沿放射性计数占总放射性计数的百分比即为 ECD 分子上锡的百分数, 称为 ECD 的标记率。 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成物放置 6 h , 再重复上述 ECD 交换实验。

2 结果与讨论

2.1 测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 纸色谱体系

将少量待测溶液点在 Vc 浸过的纸上, 用丙酮展开可确定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 放射性百分比, 用 10 g/L 的 Vc 水溶液展开可测定胶体锡的放射性百分比, 生成率等于百分之百减去两者百分比之和。胶体锡通常用 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 表示。各组分的 R_f 值见表 1。

表 1 各组分在 Vc 浸过纸上的 R_f 值

Table 1 R_f values of the components of Vc treated paper

组分(Components)	$^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$	$^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$
丙酮(Acetone)	$0.7 \sim 0.9$	$0.0 \sim 0.2$	$0.0 \sim 0.2$
10 g/L Vc	$0.6 \sim 0.8$	$0.0 \sim 0.2$	$0.7 \sim 1.0$

在水溶液中锡有两种化学形态 TcO_4^- 和 $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 后者被称为胶体锡或还原锡, 它是

水溶液中加入还原剂后产生的。在有配位剂存在条件下,加入还原剂便会产生铈的配合物,同时可能仍有胶体铈生成,或有未被还原的 TcO_4^- 。体系中形成的配合物可能是单一的,也可能是两种以上的。这种常量或有载体加入条件下获得的结论被应用于无载体加入条件。无载体加入条件下,通常用色谱法(纸色谱和高压液相色谱)和纸上电泳测定体系的组成。纸色谱是应用最普遍的方法。除去 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 和放射性配合物,其余皆为胶体铈,由于以胶体存在,通常在任

何展开体系中皆留在原点。

用层析滤纸和丙酮展开剂可把 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 推向前沿,而极性标记物留在原点,但 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ (Sn) 在展开时就慢慢被氧化,用未经 Vc 溶液处理的纸条,测得的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 放射性百分比偏高。用 Vc 处理后,由于抗氧化作用,抑制了这种氧化过程。一般极性放射性配合物在层析纸上用水或生理盐水展开可被推向前沿,但是用此体系测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ 配合物时,大部分乃至绝大部分留在原点。依照稳定性顺序^[1],我们认为 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ 应能生成,因为对应序列中 ArO^- 前一成员的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-甘露醇}$ 或 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-葡庚糖}$ 已被制得^[12],而且有相当的稳定性;对应后一成员的 HEDP、MDP 的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 配合物早已制得,尤其是 HEDP 含有相当数量的五价成分^[13]。在 Fe^{2+} 还原条件下也已获得了 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Fe)}$ 。由于纤维素含有丰富的羟基,属于 ArO^- 的前一成员,推测可能因发生交换反应或因 Vc 极性与纤维分子极性相近而吸附在极点。用 Vc 溶液浸饱滤纸将其晾干,首先使 Vc 分子吸附在纤维素表面以阻止 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ 的吸附,再用相同浓度的 Vc 溶液作展开剂增加 Vc 与 Tc 配位的竞争力,成功地将产物推向了前沿。图 1 是 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 和 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ 在 Vc 处理过的层析纸上的色谱图。 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ 与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-甘露醇}$ 类似,有许多自由羟基,是一类极性较强的分子,使用非极性展开剂时留在极点,使用强极性展开剂时被推向前沿。而 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 极性较弱,可被丙酮推向前沿,但用强极性溶剂(10 g/L Vc)展开时,它在极

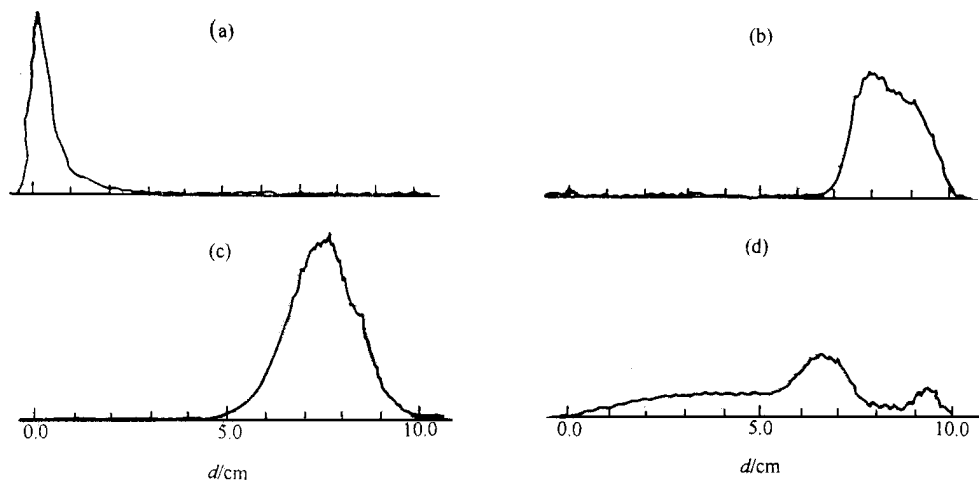


图 1 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ 在 Vc 处理纸上的纸色谱图

Fig 1 Paper chromatograms of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ and $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$ on the paper treated with 10 g/L Vc solution

(a) —— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$; 展开剂(Mobile phase): 丙酮(Acetone); (b) —— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc(Sn)}$; 展开剂(Mobile phase): 10 g/L Vc;
(c) —— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$; 展开剂(Mobile phase): 丙酮(Acetone); (d) —— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$; 展开剂(Mobile phase): 10 g/L Vc

性较弱的纸纤维上的吸附就变得很严重了。

2.2 各种条件对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成的影响

pH 对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率的影响示于图 2。由图 2 可看出, 在 10 mL 含 1.0 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 10 g/L Vc 水溶液中, pH ≤ 9.00 , $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率在 90% 以上; pH > 9.00 后, 生成率迅速下降。这种现象有待进一步研究。容易想到在 pH 调节过程中 Sn^{2+} 被空气氧化, $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 未被还原, 但曾考察过 Sn^{2+} 在不同 pH 的 Vc 溶液中的稳定性^[14], pH = 9 时 Sn^{2+} 是稳定的。

10 mL 溶液中含有 0.10 mg $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 内含 1~100 mg Vc, 调 pH = 5.00, 加入淋洗液后 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率随 Vc 量变化示于图 3, 由图 3 可以看出, Vc 加入量大于 10 mg 时, 生成率大于 90%, Vc 加入量小于 10 mg 时, 生成率降低。生成率降低主要是因为胶体钨增加导致的, $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 也微增加, 但不甚明显。

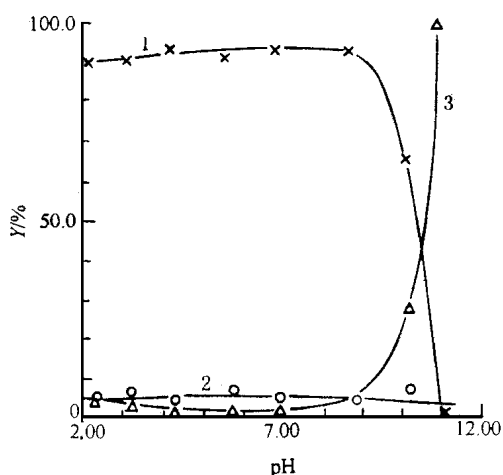


图 2 pH 对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率的影响

Fig 2 Effect of pH on the formation of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$

V = 10.0 mL; m ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) = 0.10 mg; m (Vc) = 100 mg

1—— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$; 2—— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$;

3—— $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$

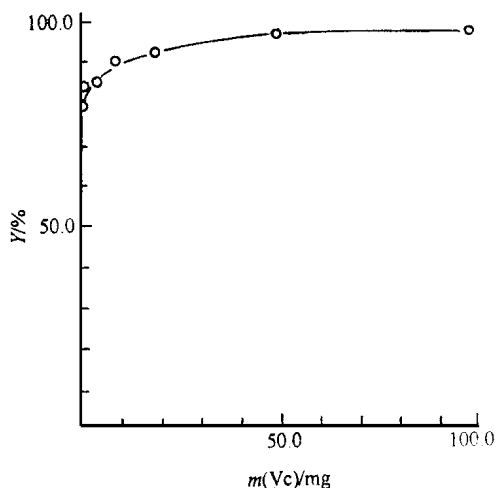


图 3 Vc 含量对生成率的影响

Fig 3 Influence of amount of Vc on formation efficiency of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$

V = 10.0 mL; m ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) = 0.10 mg; pH = 5.00

亚锡含量对 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率的影响示于图 4。从图 4 中曲线 1 看出, 在 10.0 mL 10 g/L Vc 水溶液中, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入量在 50~4000 μg 间, 调 pH = 5.00, 加入适量 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 淋洗液, 生成率皆在 90% 以上。然而, 不同亚锡加入量对标记物的稳定性影响很大, 亚锡加入量大于 1000 μg ($\lg m = 3.00$), 配合物 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 在 6 h 内可稳定存在。随亚锡加入量减少, 放置后生成率减低, 但并非有规律的减低, 这是高钨酸根和还原水解钨(胶体钨)加和的结果。图 5 是对应 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 和 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 相对含量的测定结果。 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 放射性百分比随时间增长和亚锡含量变小而增大; $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 放射性百分比的变化是出乎意料的, 它的产生在亚锡含量 m 为 300 μg ($\lg m = 2.50$) 处出现极值。亚锡含量较低时, Vc 标记物的不稳定性源于 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 和 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的产生。

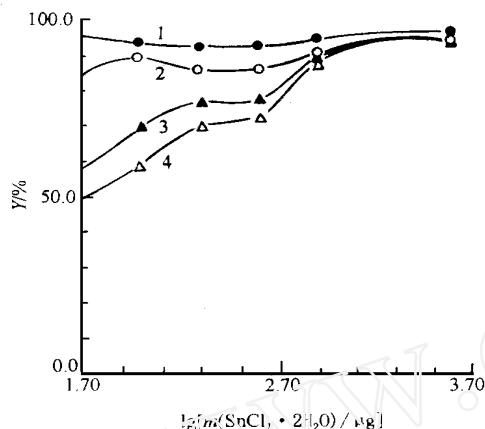


图 4 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}(\text{Sn})$ 生成率(Y)随亚锡量的变化及放置时间的影响

Fig 4 Influence of the amount of stannous ion and time on the formation efficiency

$V = 10.0 \text{ mL}; m(\text{Vc}) = 100 \text{ mg}; \text{pH} = 5.00$

$t/\text{h}: 1\text{---}0.5, 2\text{---}1.5, 3\text{---}3.5, 4\text{---}5.5$

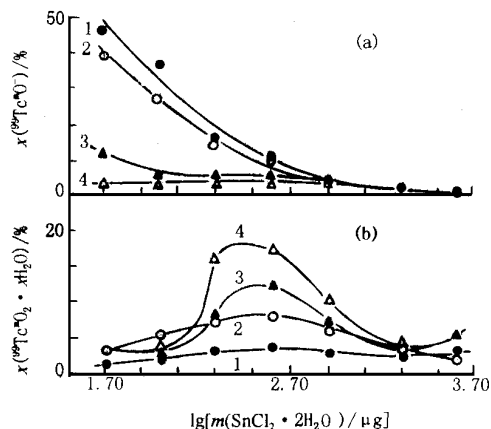


图 5 不同时刻 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 和 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 随亚锡量的变化

Fig 5 Variance of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ and $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with the amount of stannous ion

$V = 10.0 \text{ mL}; m(\text{Vc}) = 100 \text{ mg}; \text{pH} = 5.00$

(a) $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ (b) $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$t/\text{h}: 1\text{---}0.5, 2\text{---}1.5, 3\text{---}3.5, 4\text{---}5.5$

2.3 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 与 ECD 间的交换反应

在亚锡存在条件下, ECD 与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 形成的配合物为五配位四方锥五价钨配合物。依照氧齿配体钨(V)配合物的稳定性顺序, Vc 与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ 也可形成五价配合物, 但它不如多齿羟基配合物稳定, 更不如二硫二氮钨(V)配合物稳定。假如 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 处于五价状态, 加入 ECD 后, 将形成更稳定的二硫二氮类钨(V)配合物, 但是若钨处于四价或更低价态, 交换反应便难以发生。图 6 是 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 刚形成后(曲线 I)、放置 6 h 后(曲线 II)与 ECD 交换的实验结果, 同时将 0.5 h(曲线 I)和 5.5 h(曲线 II)的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 的生成率曲线加以对比。结果表明, 刚形成的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 大部分能与 ECD 发生交换反应, 尤其是亚锡含量较低时, 几乎能全部地与 ECD 发生配体交换(图 6 曲线 I、I'), 随着时间的延长可交换的部分减少(图 6 曲线 II、II')。

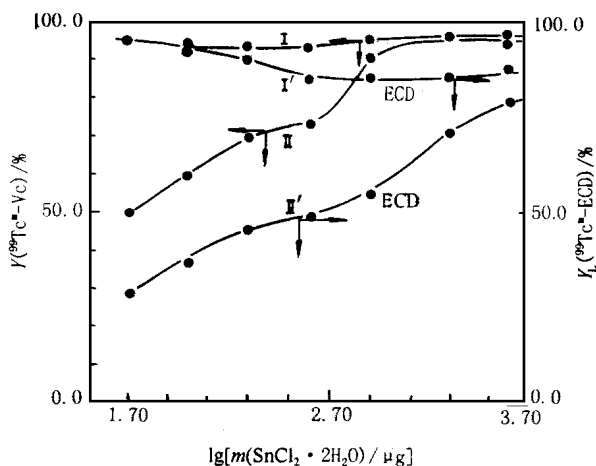


图 6 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 与 ECD 交换前后 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 生成率 Y 与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-ECD}$ 标记率 Y_L 的比较

Fig 6 Comparison of the formation of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ with that of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-ECD}$ by exchanges immediately (I) and after six hours (II)

$\text{pH} = 5.00$, 展开剂(Mobile phase): $\phi(\text{CHCl}_3) : \phi(\text{CH}_3\text{OH}) = 9:1$

$t/\text{h}: \text{I}\text{---}0.5, \text{I}'\text{---}0.1; \text{II}\text{---}5.5, \text{II}'\text{---}6.0$

3 结 论

(1) 找到了一种测定 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 生成率的纸色谱方法。

(2) 获得了生成率约为 95%、6 h 内稳定的 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 的制备条件: $\text{pH} \leq 9$ 、亚锡质量浓度大于 0.10 g/L , Vc 质量浓度为 10 g/L 。克服了亚铁还原法中 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ 生成率低、制备方法复杂等缺点。

(3) 证明了亚锡还原条件下, 氧齿配体钨(V)配合物稳定性顺序。 Vc 可在亚锡还原条件下与 $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{O}_4^-$ 生成五价钨配合物, 但它并不十分稳定, 慢慢转化为不能与 ECD 交换的更低价的钨配合物。

致谢: 本文工作得到李力力等同志的帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 刘国正, 缪增星, 王翌善等. 氧齿配体钨配合物 I. 氧多齿配体钨(V)配合物的结构及其性质. 核化学与放射化学, 1998, 20(3): 164~ 170
- 2 Davison A, Depamphilis BV, Jones A G, et al Synthesis and Characterization of Complexes Containing the Bis (1, 2-diolato)oxotechnetium (V) Core Inorg Chim Acta, 1987, 128: 161~ 167
- 3 Rochon FD, Melanson R, Kong PC Structure of Bis (4-nitro-1, 2-catecholato) oxotechnetium (V). Acta Cryst, 1992, C48: 785~ 788
- 4 Abram sMJ, Larsen SK, Zubietta J. Investigation of the Technetium Hydrazido Core Synthesis and Structural Characterization of $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Tc}_2(\text{NNPh}_2)_2(\text{C}_6\text{ClO}_2)_4] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, a Tc(V)/Tc(VI) Catecholate Complex With the Hydrazido Ligands Adopting the Unusual η^2 Bridging Mode Inorg Chem, 1991, 30: 2031~ 2035
- 5 Persson RBR, Strand SE, White T. $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -Ascorbate: Preparation, Quality Control and Quantitative Renal Uptake in Man. Int J Nucl Med Biol, 1975, 2: 113~ 122
- 6 Machida T, Miki M, Ueda M, et al Basic Studies of Various $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -Labelled Renal Agents and Clinical Application of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -Malate Nucleomedizin, 1977, 16: 36~ 41
- 7 Sundrehagen E. Formation of Reduced $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ by Concentrated Hydrochloric Acid and Vacuum Evaporation. Int J Appl Radiat Isot, 1982, 33: 89~ 91
- 8 Sundrehage E. Formation of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -Plasma in Presence of Gentisic Acid Using $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ Pretreated With Concentrated Hydrochloric Acid and Vacuum Evaporation. Int J Appl Radiat Isot 1982, 33: 93~ 97
- 9 Atkins HL, Cardinale KG, Eckelman WC, et al Evaluation of $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$ -DTPA Prepared by Three Different Methods Radiology, 1971, 98: 674~ 677
- 10 Jakubowski W, Graban W, Licinska I, et al Comparative Investigations of Renal Scanning Agents Eur J Nucl Med, 1978, 3: 33~ 39
- 11 Blondeu P, Berse C, Gravel D. Dimerization of an Intermediate During the Sodium in Liquid Ammonia Reduction of L-thiazolidine-4-carboxylic Acid Can. J Chem, 1967, 45: 49~ 52
- 12 Hwang LL Y, Ronca N, Solomon N A, et al Complexes of Technetium With Polyhydric Ligands. Int J Appl Radiat, 1985, 36: 475~ 480
- 13 Tji TG, Vink HA, Gelsema WJ, et al Determination of the Oxidation State of Tc in $^{99}\text{Tc}(\text{Sn})\text{EHDP}$, $^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{Sn})\text{EHDP}$, $^{99}\text{Tc}(\text{Sn})\text{MDP}$, $^{99\text{m}}\text{Tc}(\text{Sn})\text{MDP}$ Complexes. Characterization of Tc(III)-, Tc(IV)- and Tc(V)-

EHDP Complexes Int J Appl Radiat Isot, 1990, 41: 17~ 28

14 Liu Guozheng, Liu Fei, Miao Zengxing, et al Catalytic Protection of Stannous Ion by Ascorbic Acid in Diphosphonic Acids Solutions Nucl Sci Tech, 1998, 9(2): 121~ 123

OXYGEN ATOM COORDINATED TECHNETIUM COMPLEXES

II. FORMATION OF $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ WITH STANNOUS ION AS REDUCTANT

Liu Guozheng Miao Zengxing Wang Yishan Fang Jidong

(Department of Isotope, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413)

ABSTRACT

The preparation of technetium-labelled compound $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-ascorbate}$ and the paper chromatographic determination system have been reported. The radiolabelled compound $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ from ascorbic acid and pertechnetate is readily formed with stannous ion as reductant at $\text{pH} \leq 9$. The labelling yield of 90% ~ 95% is easily achieved under the conditions ascorbic acid $\geq 10 \text{ g/L}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \geq 5 \text{ mg/L}$. When the amount of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ exceeds 100 mg/L , $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ can be stable (labelling yield $\geq 90\%$) more than six hours. When the amount of $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is less than $10 \mu\text{g/mL}$, almost all $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ formed immediately can be changed into $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-ECD}$ through ligand exchange reaction, showing that technetium in $^{99}\text{Tc}^{\text{m}}\text{-Vc}$ is in an oxidation state of five.

Key words Ascorbic acid Oxygen coordination atom Ligand exchange reaction