



Doctoral Thesis

Technetium(IV)-Komplexe aus wässrigen und organischen Systemen

Author(s):

Alberto, Roger

Publication Date:

1988

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000481138> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8604

TECHNETIUM(IV)-KOMPLEXE AUS WÄSSERIGEN UND ORGANISCHEN SYSTEMEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
ROGER ALBERTO
Dipl. Chem. ETH
geboren am 24. Juli 1958
von Winterthur (ZH)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Anderegg, Referent
Prof. Dr. B. Magyar, Korreferent

ADAG Administration & Druck AG

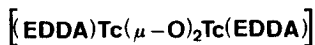
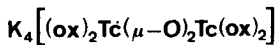
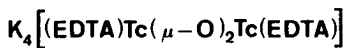
Zürich 1988



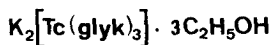
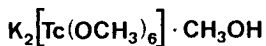
7 ZUSAMMENFASSUNG

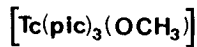
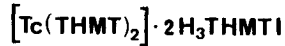
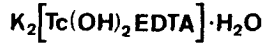
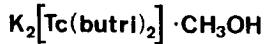
Mit der Herstellung von Hexafluorotechnetat ausgehend von Hexabromotechnetat in 40% Flußsäure, gelang ein neuer einfacher Weg zu diesem Komplex. Hexafluorotechnetat(IV) ist im Gegensatz zu allen anderen Hexahalogenokomplexen von Technetium(IV) im gesamten pH-Bereich stabil gegen Hydrolyse. Es konnten erstmals Substitutionen bei pH-Werten, welche für die Bildung von Komplexen optimal sind, durchgeführt werden. Damit wurden die folgenden Komplexe hergestellt.

Aus kinetischen Gründen gelang nur die Synthese von dimeren Komplexen.



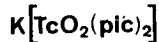
Durch die gute Löslichkeit von Hexabromotechnetat(IV) in Methanol wurde auch eine Chemie in organischen Systemen möglich. Edukt für die Substitutionsreaktionen in nicht-wässrigen Medien war der Hexamethanolato-Komplex von Technetium(IV), welcher durch einfache Zugabe einer Kaliummethanolat Lösung zu Hexabromotechnetat(IV) zugänglich war. So wurden folgende monomere Komplexe hergestellt.





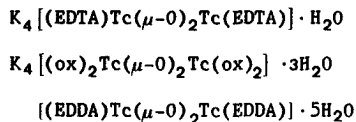
Es hat sich ferner gezeigt, dass die Alkoholato-Komplexe auch in wässrigen Systemen gute Edukte sind. Mit EDTA erwies sich der dimere Komplex als thermodynamisch günstiger. Aus kinetischen Gründen konnte aber der monomere Komplex abgefangen werden, was, ausgehend vom Butantriolato-Komplex des Technetium(IV) gelang.

Diese Dimerisierung tritt bei ein- und mehrzähligen Alkoholato-Komplexen nicht ein. Ebenfalls eine Ausnahmestellung nimmt der Picolinato-Komplex ein, welcher ebenfalls nicht dimerisiert, aber sehr leicht zu einem Komplex des fünfwertigen Technetiums oxidiert wird.

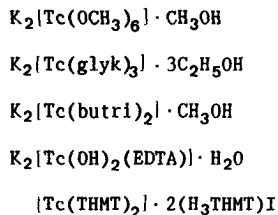


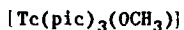
Abstract

With the synthesis of $K_2[TcF_6]$ starting with $K_2[TcBr_6]$ as the educt in 40% HF, we succeeded in finding a comfortable pathway to this important Tc(IV) compound. On the contrary to the other Hexahalogenotchnetates(IV) Hexafluorotchnetate(IV) is stable towards hydrolysis all over the full pH-range. It has been possible for the first time to establish substitutions which are optimal for complex formation. Due to kinetical reasons, only the following and very stable dimeric complexes could be synthesized in satisfactory yields.



Since we found $K_2[TcBr_6]$ to be very well soluble in methanol it was possible to develop a Tc(IV) chemistry in organic media. For this kind of reactions we took $K_2[Tc(OCH_3)_6]$ as the most important educt which was easily feasible by adding KOCH₃ to a methanolic solution of $K_2[TcBr_6]$. In this way we prepared the following new Tc(IV) compounds.





Furthermore it could be shown that the alcoholato-compounds are as well helpful educts in aqueous Tc(IV)-chemistry. The mentioned mono-EDTA-compound could be isolated due to kinetical reasons but it converted under several conditions quickly and completely to the dimeric complex.

This dimerisation doesn't take place neither on compounds with mono-, di- or tridentate alcoholato-ligands nor with the picolinate-complex. The latter one undergoes in aqueous solution a fast oxidation to the following, extremely stable Tc(V)-compound.

