

УДК 544.02

Кондакова Ю.В., Шестаков И.А., Сазонов А.Б.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ТРИТИЯ В АМИДАХ И АМИНОКИСЛОТАХ

Кондакова Юлия Владимировна, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Шестаков Илья Андреевич, аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии;

Сазонов Алексей Борисович, к.х.н., доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, e-mail: [absazonov@mail.ru](mailto:absazonov@mail.ru);

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

*Проведено исследование распределения трития в виде тритиевой воды в растворах амидов и аминокислот. В качестве объекта для исследования использовались простейший амид – карбамид, и простейшая аминокислота – глицин. Полученные результаты позволяют судить о концентрировании трития в гидратных оболочках растворенного вещества и его функциональных группах.*

**Ключевые слова:** карбамид, глицин, тритий, водные растворы, изотопные эффекты

## THERMODYNAMIC ISOTOPE EFFECTS OF TRITIUM IN AMIDS AND AMINOACIDS

Kondakova J.V., Shestakov I.A., Sazonov A.B.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*A study of tritium distribution in aqueous solutions of amids and aminoacids has been performed. Urea and glycine were studied as the simplest substances of amid and aminoacid series. Tritium enrichment in hydration shells and functional groups of solutes was observed.*

**Keywords:** urea, glycine, tritium, aqueous solutions, isotopic effects.

Тритий в виде тритиевой воды (НТО), попадая в организм, быстро включается в водородный обмен и распределяется по всем тканям и органам. Основной проблемой дозиметрии инкорпорированного трития является оценка влияния его излучения на клеточном и субклеточном уровне. Считается, что тритий в клетках распределяется равномерно. Тем не менее, имеется ряд публикаций [1, 2], в которых указывается на преимущественное концентрирование трития в различных биологически важных веществах. Однако полученные в этих работах коэффициенты распределения трития для веществ со сходной молекулярной структурой плохо согласуются между собой и не могут использоваться для решения поставленной задачи.

Одним из основных классов соединений, представленных в биологических объектах, являются белки. Они выполняют множество важных функций: структурную, каталитическую, энергетическую и др. Молекулы всех без исключения белков содержат атомы водорода, способные к быстрому изотопному обмену. Таким образом, для оценки дозовой нагрузки, создаваемой излучением инкорпорированного трития, на отдельные клеточные структуры необходимо знать коэффициенты распределения трития между водой и структурными единицами белка – аминокислотами. Для решения этой проблемы нами было проведено

исследование распределения трития в растворах простейшей аминокислоты – глицина. Кроме того, для сравнения изотопных эффектов на функциональных группах, содержащих азот, аналогичное распределение было исследовано в случае раствора одного из простейших амидов – карбамида (мочевины).

В эксперименте использовались глицин (ч, ГОСТ 5860-75) и карбамид (ГОСТ 6691-53, содержание не менее 99,5%). Растворы готовились из навески сухого вещества и дистиллированной воды с добавлением метки НТО до достижения удельной активности раствора 1-2 кБк/г. Полученные растворы расфасовывались в полиэтиленовые виалы для жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (масса каждого образца составляла около 2 г) и помещались в эксикатор с  $\text{CaCl}_2$ . Из эксикатора образцы извлекались с интервалом около 1 сут, измерялась потеря массы, после чего в образец добавлялся жидкий сцинтиллятор Optiphase Hisafe 3 (10 мл). Активность образца определялась с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Hidex SL300. Экспериментальные данные представлялись в виде зависимости относительной потери активности ( $\delta A = \Delta A / A_0$ ) от доли потерянной массы ( $\delta m = \Delta m / m_0$ ). Полученные результаты представлены точками на рис. 1.

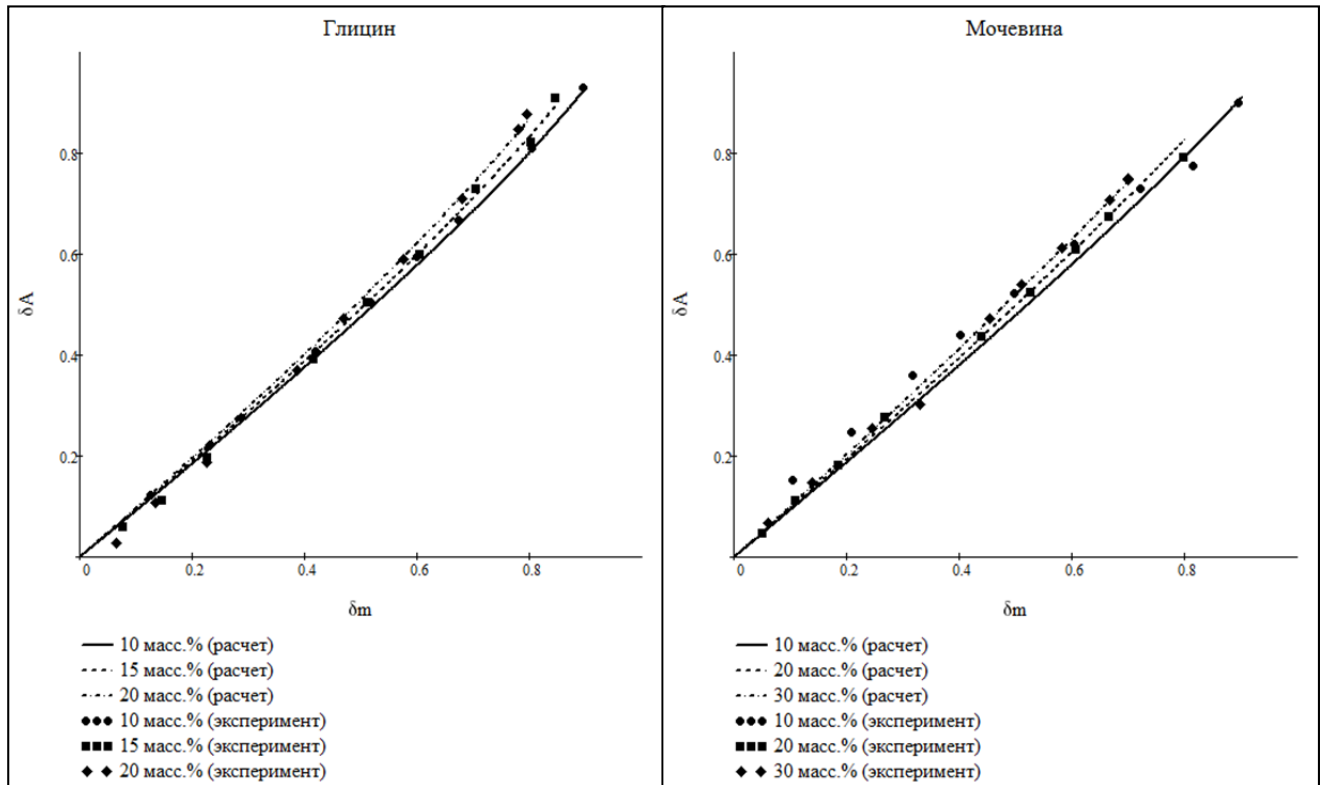


Рисунок 1. Относительная потеря активности растворов как функция потери массы.

Для обработки результатов измерений была разработана модель, представляющая собой результат решения уравнений материального баланса и изотопного равновесия в системе «свободная вода – связанная вода – растворенное вещество». Согласно этой модели зависимость относительной потери активности описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\delta A}{d\delta m} = \frac{(1 - \delta A) \sum_i \alpha_i \varphi_i}{\alpha_\Phi (1 - \delta m) \left[ (1 - x_m) \sum_i \alpha_i \varphi_i + x_m K_{21} \right]}, \quad (1)$$

где  $i = 1$  соответствует свободной, а  $i = 2$  – связанной воде;

$\alpha_i$  – коэффициент распределения трития между свободной и  $i$ -ой формой воды ( $\alpha_1 = 1$ );

$\varphi_i$  – доля соответствующей формы;

$\alpha_\Phi$  – коэффициент распределения трития между свободной водой и паром (около 1,1 при 293 К);

$K_{21}$  – коэффициент распределения между свободной водой и органическим веществом.

Величина  $x_m$  – массовая доля растворенного вещества на момент отбора пробы – выражается через относительную потерю массы как

$$x_m = \frac{x_0}{1 - \delta m}, \quad (2)$$

где  $x_0$  – начальная массовая доля углевода в растворе. Доля связанной воды  $\varphi_2$  при каждом значении  $x_m$  рассчитывалась следующим образом:

$$\varphi_2 = \frac{\mu \cdot n \cdot x_m}{1 - x_m}, \quad (3)$$

где  $n$  – гидратное число;

$\mu$  – отношение молярной массы воды к молярной массе растворенного вещества.

Учитывая, что молекула воды содержит 2 обменоспособных атома водорода, а молекула исследуемого вещества – в общем случае  $N$  таких атомов, константа равновесия реакции изотопного обмена между водой и органическим веществом есть

$$K = \frac{2 \cdot K_{21}}{N \cdot \mu}. \quad (4)$$

Обработка результатов эксперимента проводилась путем подбора  $\alpha_2$ ,  $K_{21}$  и  $n$  для каждого соединения до достижения минимального среднеквадратичного отклонения расчетных значений  $\delta A$  от экспериментальных. Начальные значения  $n$  принимались равными значениям гидратных чисел, представленных в [3]. В рамках описываемой модели испарения воды из раствора предполагалось, что изотопный обмен между водой и выпадающей в осадок твердой фазой не имеет места, в результате чего изотопный состав растворенного соединения и этого соединения в твердой фазе совпадает. Введение в модель коэффициента распределения трития между растворенным веществом и твердой фазой показало,

что его значение мало отличается от единицы, и необходимость его использования отсутствует.

Теоретическая возможность концентрирования трития в гидратных оболочках и аминоклуппах молекул исследуемых веществ оценивалась методами квантовой статистики. Для этого на начальном этапе проводили расчеты силового поля в молекулах воды, глицина и мочевины программы HyperChem полуэмпирическими методами AM1 и PM3 (расчет молекулы глицина проводился для случая образования им цвиттер-иона). После этого определялись теоретические частоты собственных колебаний молекул, в том числе – молекул, в которых один из атомов водорода, способных к изотопному обмену, замещался на атом трития. Суммы по состояниям замещенных и незамещенных изотопных форм рассчитывались в приближении независимых гармонических осцилляторов:

$$Q = \frac{1}{s} \prod_{i=1}^{N_v} \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_i}{kT}}}, \quad (5)$$

где  $s$  – число симметрии молекулы;

$N_v$  – число колебательных степеней свободы;

$\omega_i$  – частота нормального колебания;

$k$  – постоянная Больцмана;

$T$  – абсолютная температура.

Константа равновесия  $K$  реакции изотопного обмена между водой и растворенным органическим веществом рассчитывалась из соотношения

$$K = \frac{Q_{H_2O} \cdot Q_T}{Q_{HTO} \cdot Q_H}, \quad (6)$$

где индексы при суммах по состояниям воды (т.е.  $H_2O$ ,  $HTO$ ) и растворенного вещества ( $H$ ,  $T$ ) относятся к обычным и изотопно-замещенным формам соответственно. Усреднение значений  $K$  проводили по всем отличающимся друг от друга обменным позициям с учетом их числа.

Результаты экспериментального определения и квантовохимических расчетов представлены в табл.1.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные константы изотопного обмена при 293 К

Соединение	$n$	$\alpha_2$	$K_{\text{эксп.}}$	$K_{AM1}$	$K_{PM3}$
Глицин	6	1,30	1,66	1,91	1,70
Мочевина	6	1,20	1,33	1,56	1,14

Как следует из табл. 1, квантово-статистические расчеты констант равновесия дают результаты, качественно согласующиеся с экспериментальными значениями. Так, согласно и расчетам с использованием обоих методов квантовой химии, и данным эксперимента, тритий концентрируется как в молекулах мочевины и глицина, так и в молекулах воды их гидратных оболочек. Отсутствие хорошего количественного согласия вызвано, очевидно, тем, что влиянием растворителя на силовое поле молекул пренебрегали.

Согласно результатам настоящей работы, смещение изотопного равновесия в сторону тритиевых форм азотсодержащего соединения сильнее выражено в случае заряженной аминоклуппы глицина. Константа равновесия реакции изотопного обмена сопоставима с таковой для углеводов. В то же время коэффициент распределения трития между свободной и гидратной водой для исследуемых азотистых соединений несколько ниже, чем для соединений с гидроксильными группами [4].

#### Список литературы

1. Baumgärtner F., Donhaerl W. Non-exchangeable organically bound tritium (OBT): its real nature // Analytical and bioanalytical chemistry. 2004. V. 379. № 2. P. 204-209.
2. Wierczinski B., Müllen G., Rosenhauer S. Tritium enrichment from aqueous solutions using cryosublimation of mono- and polysaccharides // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2008. V. 277. № 1. P. 19-22.
3. Burakowski A., Glinski J. Hydration numbers of nonelectrolytes from acoustic methods // Chemical reviews. 2011. V. 112. № 4. P. 2059-2081.
4. Мариянац А.О., Шестаков И.А., Горшкова О.С., Сазонов А.Б. Термодинамические изотопные эффекты трития в молекулах углеводов // Вопросы радиационной безопасности. 2017. №1 (85). С. 80-87.