

УДК 54.027

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ С
ДИЭТИЛЕНТРИАМИНПЕНТАУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ И ИХ РОЛЬ В
ЯДЕРНОЙ МЕДИЦИНЕ И ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Легкодимова Н.С., Герман К.Э.

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

(ИФХЭ РАН)

г.Москва, Ленинский пр-т., 31, к.4, legkodimova.nadezhda@yandex.ru

Гидрофильные комплексы технеция с полиаминокарбоксылными лигандами (НТА, ЭДТА, ДТПА и т.п.) известны и широко используются в радиофармацевтике более 40 лет, ряд таких соединений образуется непосредственно при восстановлении технеция гидразином или оловом(II) в присутствии комплексона. Диангидрид диэтилентриаминпентауксусной кислоты – один из первых бифункциональных хелатирующих агентов используемых для конъюгации с восстановленным технецием-99m. ДТПА взаимодействует с концевой и/или аминогруппой пептида, образуя прочные амидные связи. При этом ангидридные кольца раскрываются с образованием поливалентных групп, способных хелатировать металлы, в том числе и Tc^{99m}. Связь металла с органическим лигандом в таких комплексах имеет донорно-акцепторную природу (с помощью неподеленных пар кислорода и азота ДТПА) и довольно прочна. Молекула ДТПА имеет 8 потенциальных координационных центров для связывания металла (3 атома N и 5 – O). Кроме того, ДТПА способен модифицировать аминокосодержащие полимеры, такие как поли-L-лизин. Получающиеся хелатирующие полимеры обладают большим количеством центров, чем в случае присоединения ДТПА к пептиду. Этот метод наиболее удобен и распространен в медицинской практике. Одним из примеров может выступать оптимизация и разработка лиофилизированного набора для мгновенного приготовления ^{99m}Tc-ДТПА-LSA, состоящего из неолактозил-сывороточного альбумин человека (ДТПА-LSA) меченого технецием-99m. Исследование с помощью однофотонной эмиссионной компьютерной томографии (СПЕКТ) показали, что перспективные биологические свойства ^{99m}Tc-ДТПА-LSA в сочетании с разработкой надежного и быстрого лиофилизированного набора ДТПА-LSA дают возможность визуализации рецепторов печени для рутинной клинической оценки функции печени.

В свою очередь ДТПА нашла применение в экстракционной технологии переработки отработавшего ядерного топлива, заключающей в себе совместную экстракцию урана и плутония из азотнокислых растворов 30%-ным трибутилфосфатом в углеводородном разбавителе. При переработки ОЯТ с высоким уровнем выгорания существенно увеличивается выход продуктов деления (ПД). Рост поступления ПД увеличивает вероятность возникновения технологических отклонений и сбоев при проведении ключевой операции восстановительного разделения урана и плутония, которые несут в себе ряд отклонений, таких как накопление в ступенях экстракционного аппарата межфазных образований и осадков, вызывающих нарушения нормальной гидродинамики фаз в ступенях, и имеющих высокую реакционную и каталитическую активность по отношению к компонентам перерабатываемых растворов и применяемым реагентам, а так же сорбирующих значительные количества гамма-активных ПД. При извлечении из экстракционного оборудования пробы, указанного выше осадка, удалось показать, что он является труднорастворимым соединением технеция с ДТПА, которое является одним из комплексонов, используемых в рамках Пурекс-процесса для стабилизации целевых компонентов в заданных степенях окисления.

Для оптимизации условий протекания процессов экстракционной переработки ОЯТ необходимы сведения о составе, строении и свойствах образующегося в системе «Тс – $N_2H_5NO_3$ – ДТПА – HNO_3 » малорастворимого соединения Тс с ДТПА. Ввиду невозможности синтеза монокристаллов, для получения данных о структуре комплексов Тс с ДТПА нами был использован метод рентгеноабсорбционной спектроскопии EXAFS и XANES на К-крае Тс в совокупности с другими физико-химическими методами исследования.

Синтез и выделение исследуемого соединения проводили из модельных азотнокислых растворов, имитирующих по ряду параметров водный компонент экстракционной системы, характерной для стадии разделения урана и плутония. Кинетику реакции восстановления Тс(VII) изучали спектрофотометрически с применением кварцевых кювет объемом 1,2 мл при температуре, не превышающей 25°C. Полученные осадки отделяли от маточных растворов на мембране Millipore GS 200 мкм, промывали спиртовым раствором (4:1) и высушивали в эксикаторе.

Основываясь на данных анализа, полученных с помощью различных методов, можно заключить, что осадок, формирующийся в азотнокислых Тс-содержащих растворах в присутствии $N_2H_5NO_3$ и ДТПА, является комплексным соединением Тс- ДТПА, имеющим полиядерную и

полимерную природу. В формировании данного соединения участвуют как amino-, так и карбоксильные группы комплексона, для которых возможна координация к различным атомам технеция. Последние могут образовывать сложные ансамбли, в которых существуют как связи Tc-Tc, а так же обнаруживается наличие мостиковых оксо-групп.

Однако полученное соединение не дает точного ответа на вопрос о характере строения Tc в медицинских комплексах, поскольку концентрация технеция там очень мала и полимеризация невозможна, но позволяет понять тип координационного окружения в них. Для ядерных технологий имеет значение определённая в данной работе низкая величина растворимости комплексного полимера Tc-DTPA, которая позволяет предложить метод выделения технеция из данных растворов.