

УДК 541.15+547.963+577.2

О ПРООКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВАХ ТИРОКСИНА

© 2019 г. В. С. Кособуцкий*

Белорусский государственный университет
Беларусь 220030, Минск, просп. Независимости, 4

*E-mail: kasabutski@bsu.by

Поступила в редакцию 20.09.2018 г.

После доработки 19.10.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

DOI: 10.1134/S0023119319020086

При работе ядерного реактора образуется большое количество радиоактивных изотопов иода: $I^{123-126}$, I^{130} , I^{131} , I^{133} и другие. I^{131} является одним из самых массовых изотопов в цепочках деления ядерного топлива. При нормальной работе ядерного реактора, а также при аварии радиоактивные изотопы иода поступают в окружающую среду. Все изотопы иода после попадания в живой организм поступают в щитовидную железу. Щитовидная железа концентрирует иод и использует его для синтеза гормонов роста трийодтиронина (Т3) и тироксина (Т4). Высвобождение Т3 и Т4 из щитовидной железы регулируется их концентрацией в крови. Эти гормоны играют важную роль во многих биологических превращениях. Тироксин влияет на все ткани организма, для него нет специфических клеток-мишеней [1]. Бета- и гамма-излучения радиоактивного иода оказывают угнетающее действие в большей степени на ткани железы. В меньшей степени воздействие облучения сказывается на клетках крови и других тканей и органов за счет радиоактивного иода содержащегося в трийодтиронине и тироксине, которые участвуют в биохимических процессах по всему организму. Бета- и гамма-излучения будут генерировать радикалы воды и далее радикалы биомолекул. В пространстве, окружающем молекулу содержащую радионуклид, будут происходить радиационно-химические свободнорадикальные превращения, в которые вовлекаются близлежащие биомолекулы. Молекулы тироксина также могут быть вовлечены в эти свободнорадикальные процес-

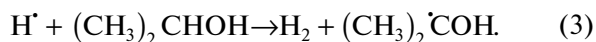
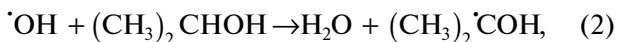
сы. Исход и последствия которых зависят от свойств молекул участвующих в этих превращениях [2].

Действию γ -излучения Co^{60} подвергали водные 5 М растворы пропанола-2 (класс чистоты “х.ч.”) в бидистиллированной воде. Облучали растворы, насыщенные аргоном, воздухом и кислородом, как с тироксином, так и без него. Насыщение растворов аргоном и кислородом проводили методом последовательного разбавления в шприце. Облучение проводили в запаянных стеклянных ампулах. Концентрация L-тироксина (Reanal) в растворах составляла $\sim 1.6 \times 10^{-4}$ моль/л (насыщенный раствор). Мощность поглощенной дозы по ферросульфатному дозиметру составила 0.16 Гр/с. Накопление образующегося при облучении ацетона от дозы облучения анализировали методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором. Иодид-ион определяли методом потенциометрического титрования растворов нитратом серебра предварительно стандартизированным по фиксальному раствору хлорида натрия. Радиационно-химические выходы ацетона и иодид-ионов рассчитывали по зависимостям их концентраций от поглощенной дозы.

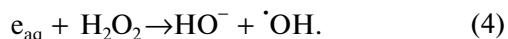
Полученные в исследованиях результаты приведены в табл. 1. При действии γ -излучения на воду (реакция (1)) образуются активные частицы радиолитической воды с радиационно-химическими выходами приведенными в скобках [3]:



Активные частицы, далее, взаимодействуют со спиртом по реакциям:



Пероксид водорода, который накапливается в растворе по мере облучения, может затем реагировать с гидратированными электронами.



Константа скорости реакции (4) высока – 1.2×10^{10} л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ [4, 5].

Образующиеся в реакции (4) гидроксильные радикалы реагируют по реакции (2). Таким образом, за счет реакций (2)–(4) в растворе при облучении образуются гидроксиизопропильные радика-

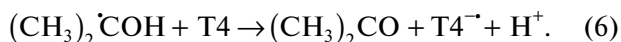
Таблица 1. Влияние T4 на образование ацетона при радиолизе водного 5 М раствора пропанола-2 в атмосфере аргона (Ar) и в присутствии кислорода

Продукт радиолиза	G, молекула/100 эВ					
	Ar	Ar + T4	O ₂ воздуха	O ₂ воздуха + T4	Насыщен O ₂	Насыщен O ₂ + T4
Ацетон	2.3 ± 0.3	4.8 ± 0.3	5.9 ± 0.4	9.1 ± 0.4	7.9 ± 0.3	10.0 ± 0.2
Иодид-ион		1.5 ± 0.3		1.0 ± 0.2		0.52 ± 0.11

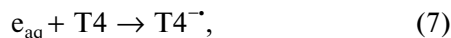
лы, которые по реакции (5) превращаются в конечные продукты – ацетон, пропанол-2 и пинакон:



Ацетон является основным продуктом радиолиза водного пропанола-2, и его радиационно-химический выход (G) в отсутствие тироксина составил 2.3 ± 0.3 молекула/100 эВ в атмосфере аргона. При добавлении в раствор тироксина в инертной атмосфере наблюдалось возрастание выхода ацетона до 4.8 ± 0.3 молекула/100 эВ и образование иодид-ионов с выходом 1.5 ± 0.3 молекула/100 эВ. Возрастание выхода ацетона в 2 раза связано с реакцией (6) окисления гидроксиизопропильных радикалов тироксином



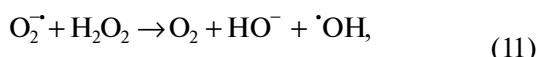
Образование иодид-ионов в этих условиях возможно по реакциям (7) и (8)



В присутствии кислорода в растворе наблюдалось возрастание выхода ацетона, и связано оно с протеканием реакций (9)–(11) и (2)

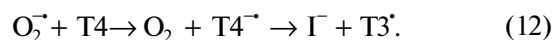


$$k = 1.8 \times 10^{10} \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [4, 6],$$

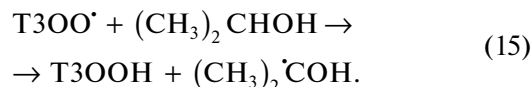
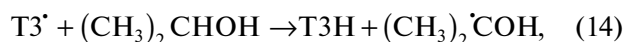
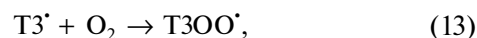


$$k = 15 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1} [3, 7, 8].$$

Выход ацетона в присутствии кислорода воздуха в растворе без тироксина составил 5.9 ± 0.4 молекула/100 эВ. В присутствии тироксина в растворе с кислородом воздуха процесс окисления усиливался и выход ацетона возрастал до 9.1 ± 0.4 молекула/100 эВ. В растворе насыщенном кислородом концентрация кислорода выше ($\sim 2 \times 10^{-3}$ моль/л) и выход ацетона составил 7.9 ± 0.3 молекула/100 эВ. Добавление тироксина в раствор, насыщенный кислородом, снова приводило к возрастанию выхода ацетона до 10.0 ± 0.2 молекула/100 эВ. В этом растворе также наблюдалось образование иодид-ионов (0.52 ± 0.11 молекула/100 эВ). При такой концентрации кислорода гидратированные электроны будут реагировать по реакции (10), а реакция (7) протекать не будет. Усиление окисления спиртовых радикалов тироксином объясняется протеканием реакции (12) в присутствии тироксина:



Эта же реакция объясняет и образование иодид-ионов в растворах с тироксином насыщенным кислородом. Подобная реакция супероксид-иона с хлорорганическими соединениями сопровождающаяся образованием хлорид-ионов описана в [9–11]. Константа скорости подобной реакции $1 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [9], $9 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ [10] и соизмерима с константой скорости реакции (11). Радикалы T3^{\cdot} далее могут реагировать по реакциям (13)–(15) приводя к короткоцепному процессу образования ацетона:



Таким образом, тироксин способен окислять углеродцентрированные α -гидроксилсодержащие радикалы до карбонильных соединений. В присутствии кислорода тироксин ускоряет процесс окисления гидроксиизопропильных радикалов за счет взаимодействия с супероксид-анионом и тем самым проявляет прооксидантные свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грин Н., Стаут У., Тейлор Д. Биология. Т. 3. М.: Мир, 1996. 376 с. / Green N., Stout G., Taylor D. Biological science. Cambridge university press, 1989.
2. Das T.N., Prlyadarsini K.I. // J. Phys.Chem. 1994. V. 98. № 20. P. 5272.
3. Пикаев А.К. // Современная радиационная химия. Радиолиз газов и жидкостей. М.: Наука, 1986. 440 с.
4. Бугаенко В.Л., Бяков В.М. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 407.
5. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. Высокотемпературный радиолиз воды и водных растворов. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.
6. Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 513.
7. Weinstein J., Bielski B.H.J. // J. Am. Chem. Soc. 1979. V. 101. № 1. P. 58.
8. Майборода В.Д., Петряев Е.П., Бяков В.М., Ивашкевич Л.Ф. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 3. С. 284.
9. Кособуцкий В.С. // Журн. общей химии. 2009. Т. 79. Вып. 3. С. 419.
10. Roberts J.L., Sawyer D.T. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 3. P. 712.
11. Кособуцкий В.С. // Журн. общей химии. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 746.