

*На правах рукописи*



**Разживина Ирина Андреевна**

**Роль спилловера при получении меченых соединений методами  
изотопного обмена с газообразным тритием**

Специальность  
02.00.14 – Радиохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научный руководитель: **Бадун Геннадий Александрович**,  
кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией радионуклидов и меченых соединений кафедры радиохимии МГУ имени М.В. Ломоносова

Официальные оппоненты: **Розенкевич Михаил Борисович**,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии изотопов и водородной энергетики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (РХТУ имени Д.И. Менделеева)

**Герман Константин Эдуардович**,  
кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии технеция Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

Защита состоится «26» сентября 2019 г. в 14.00 на заседании диссертационного совета Д.002.109.01 по аналитической химии и радиохимии при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, Москва, ул. Косыгина 19.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте ГЕОХИ РАН [http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2019/Кандидатские/Разживина/Диссертация\\_Разживина\\_ИА.pdf](http://intranet.geokhi.ru/Thesis/2019/Кандидатские/Разживина/Диссертация_Разживина_ИА.pdf) и в библиотеке Института. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <https://vak.minobrnauki.gov.ru/>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Елена Александровна Захарченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования.

Меченные тритием соединения широко используются в исследовании биологических, биохимических, физико-химических явлений. Наиболее распространенными методами одностадийного, простого в исполнении и, как правило, неселективного метода синтеза меченных тритием органических соединений являются:

- метод термической активации трития – вольфрамовую нить нагревают до температуры 1400-2000 К в атмосфере газообразного трития, который диссоциирует на атомы и взаимодействует с органическим соединением, помещенным на стенках реакционного сосуда;
- метод каталитического изотопного обмена с газообразным тритием – органическое соединение нагревают в атмосфере трития в присутствии катализатора. Реакцию проводят на границе газ-твердое тело или в растворе.

По реакции с атомарным тритием, полученным на вольфрамовой проволоке, можно ввести метку практически в любое соединение, содержащее С-Н связи. Обычно реакцию проводят при охлаждении мишени до температуры жидкого азота (77 К) или при комнатной температуре, что позволяет метить сложные биологически активные соединения, разлагающиеся при нагревании. Как правило, обрабатываемые соединения наносят на стенки реакционного сосуда слоем, превышающим глубину проникновения реакционных атомов трития, и для повышения удельной радиоактивности меченого соединения важно увеличить доступную тритию площадь поверхности. Этого можно достичь, нанося вещества на пористые подложки.

Метод каталитического изотопного обмена в твердой фазе также активно применяется для введения трития в широкий круг соединений. Считается, что изотопный обмен эффективно протекает при температуре выше 420 К и давлении выше 40 кПа. Проведение реакции в более мягких условиях позволяет снизить расход трития и уменьшить деструкцию соединений. Использование метода без контакта вещества и катализатора облегчает стадии выделения меченых продуктов.

В данной работе методы термической активации и изотопного обмена в твердой фазе использованы для введения трития в несколько модельных соединений – 4-фенилбензоат натрия (ФБNa), олигопептид Tyr-D-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg (даларгин), полимерные пленки поли-ε-капроамида (ПА), полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Комплексное сравнение двух методов позволит уточнить механизмы протекающих реакций, что будет способствовать выбору оптимальных условий введения трития с помощью реакций изотопного обмена.

Метод изотопного обмена на катализаторах с твердой фазой рассматривает спилловер водорода по различным подложкам как важный фактор, влияющий на результат взаимодействия с трития с органическими

молекулами. Спилловером водорода называется процесс перемещения активных частиц водорода с одной фазы, на которой эти частицы образуются или сорбируются, на другую, которая не способна образовывать или сорбировать активные частицы сама по себе. Несмотря на многолетние исследования, данные о спилловере, протекающем при изотопном обмене, не являются полными и, в частности, не рассмотрена зависимость механизма спилловера трития от материала подложки и давления трития в системе. Практически отсутствует информация о способности перемещения активированного трития через газовую фазу.

Механизмы реакций изотопного обмена зависят от многих параметров, в том числе от химической формы активированного трития, на которую могут влиять способ образования, взаимодействие с подложкой, физические условия (давление, температура). Как правило, рассматриваются крайние варианты существования активного водорода: в виде атома и в виде катиона. Говоря о спилловере водорода, часто говорят именно о химическом состоянии, в котором частицы перемещаются по поверхности. В данной работе помимо спилловера по подложкам исследована возможность перемещения активированного трития через газовую фазу.

В настоящем исследовании в качестве подложек для соединений и катализаторов использованы активированный уголь (С) и малослойный графит (МСГ), что обусловлено активным применением углеродных материалов в катализе. Спилловер по углеродным материалам имеет более широкое разнообразие механизмов, чем, например, по подложкам оксидов или солей. В литературе имеется различная и иногда противоречивая информация о химическом состоянии водорода на углеродных подложках, которая требует дополнения и уточнения. Данные о спилловере по подложкам могут быть получены на основании состава продуктов взаимодействия с газообразным тритием модельных соединений, нанесенных на эти подложки. Использование трития как радиоактивного индикатора позволяет определить даже небольшие количества продуктов реакции изотопного обмена, что может помочь уточнить механизм протекающих процессов.

**Цель работы** - сопоставить влияние спилловера трития по углеродным подложкам и через газовую фазу на получение меченых соединений методами изотопного обмена.

Для достижения цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Определить удельную радиоактивность меченых соединений и материалов, состав продуктов и механизм взаимодействия трития, активированного на вольфрамовой проволоке и катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ в мягких условиях, с модельными соединениями: 4-фенилбензоатом натрия (ФБNa), олигопептидом Глут-D-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg (даларгином), а также полимерными пленками поли-ε-капроамида (ПА), полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ).

- Сопоставить результаты взаимодействия «горячих» и термализованных атомов трития, полученных на вольфрамовой проволоке, с указанными веществами. Выявить влияние подложки - стекло, уголь, 5% Pd/C, МСГ. Установить природу реагирующих частиц и механизм спилловера.

- Исследовать взаимодействие трития, активированного на катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ при 335 К и 405 К, с указанными веществами. Определить вклад спилловера по подложке катализатора и через газовую фазу в образование продуктов реакций. Выявить факторы, способствующие обоим видам спилловера.

- Продемонстрировать применение обнаруженных закономерностей в практических целях.

**Научная новизна** сформулирована в виде **положений, выносимых на защиту**:

1. Впервые описано влияние подложки - стекло, активированный уголь и МСГ - и толщины слоя нанесенного на нее вещества, находящегося при 77–335 К, на механизм и продукты взаимодействия с атомарным тритием, полученным на вольфрамовой проволоке при 1780-2000 К.

2. Метод изотопного обмена с газообразным тритием на катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ применен в уникально мягких условиях (4,2-6,2 Па, 335 К) для введения трития в модельные соединения – ФБNa, даларгин, полимерные пленки. Показано увеличение количества побочных продуктов с повышением давления в системе. Обнаружено, что в ходе реакции реализуется перенос активированного трития как по поверхности, так и через газовую фазу. Определены факторы, способствующие обоим типам спилловера.

3. Впервые показано, что для двух методов активации реакции в мягких условиях (77-335 К, 0,55-6,2 Па) в присутствии подложек углеродных материалов изотопный обмен протекает сходным образом преимущественно с помощью электрофильных реакций замещения водорода на тритий.

4. Полимерные пленки применены в качестве монитора спилловера трития через газовую фазу.

5. Разработаны способы равномерного и избирательного введения трития в полимерные пленки, что позволило использовать их для исследования влияния  $\beta$ -излучения трития на микроорганизмы и для дефектоскопии полимерных пленок.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Результаты настоящей работы вносят существенный вклад в развитие представлений о реакциях изотопного обмена между органическими соединениями различных классов и газообразным тритием при активации процесса на нагретой вольфрамовой проволоке (метод термической активации) и наноразмерных катализаторах (Pd, Pt), нанесенных на углеродные подложки. Найденные закономерности будут способствовать выбору оптимальных условий реакции, обеспечивающих наибольшую удельную радиоактивность соединения при

минимальной деструкции, в том числе соединений, не обладающих термической устойчивостью, а также увеличению селективности введения трития без усложнения техники эксперимента.

Полученные результаты дополняют имеющиеся данные о механизме спилловера водорода по поверхности углеродных материалов различного состава и строения, а также о спиллере трития через газовую фазу и способствуют теоретическому обоснованию этих процессов.

Разработанная методика определения удельной поверхностной радиоактивности меченых полимерных пленок ПА, ПЭ и ПЭТФ и ее распределения при помощи цифровой автордиографии на приборе Cyclone Plus с программным обеспечением OptiQuant может быть применена на практике к различным объектам, содержащим радиоактивность в поверхностном слое.

Особенности введения трития в пленки с активацией на порошкообразных катализаторах позволили разработать способ дефектоскопии полимерных пленок (получено решение о выдаче патента на изобретение № 2018128636 РФ от 6.08.2018 г.).

Меченные тритием органические соединения можно использовать в исследованиях биологических, биохимических, коллоидно-химических, физико-химических явлений. Предложено использовать полимерные пленки с равномерным распределением трития в качестве биосовместимого внешнего источника низкоэнергетического  $\beta$ -излучения при изучении радиационного воздействия на бактерии.

**Личный вклад** автора состоит в исследовании литературы по темам и написании критического обзора; постановке экспериментов по введению трития в органические соединения; очистке органических соединений на всех стадиях и определении их радиоактивности, анализе полученных результатов. При сотрудничестве с другими научными группами и учеными проведены ВЭЖХ анализы ФБНа (Шевченко В.П. и сотр. ИМГАН), аминокислотные анализы гидролизатов даларгина (Ксенофонтов А.Л., институт ФХБ им. А.Н. Белозерского МГУ). На Химическом факультете и ФНМ МГУ для катализаторов получены микрофотографии (Гаршев А.В.), РФЭС спектры (Маслаков К.И.), анализы методом БЭТ; для полимерных пленок - микрофотографии (Северин А.В.) и ИК-спектры (Жирнов А.Е.). Эксперименты с люминесцентными бактериями проведены совместно с Рожко Т.В. и Кудряшевой Н.С. (СФУ, г. Красноярск).

**Апробация работы.** Результаты работы были представлены в виде стендовых и устных докладов на следующих конференциях: XXXII Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2014); Международные научные конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2014, 2015, 2016, 2017); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия» (Железногорск, Красноярский край, 2015; Санкт-Петербург, 2018); 10-я Международная

конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Троицк, 2016); VII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2017» (Москва, 2017); Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных материалов» (Москва, 2017).

Всего по материалам диссертации опубликовано 19 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, отвечающих требованиям высшей аттестационной комиссии, и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений, списка литературы и приложений. Материал диссертации изложен на 176 страницах, содержит 27 таблиц, 7 схем, 43 рисунка, 2 приложения. Список цитируемой литературы включает 248 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе (введении)** обозначены актуальность работы, научная новизна, обоснованы практическая и теоретическая значимость, имеются данные об апробации работы и личном вкладе автора, а также поставлена цель и указаны положения, выносимые на защиту.

**Вторая глава** представляет собой литературный обзор. В первой части обзора приведены методы введения трития в органические соединения, наибольшее внимание уделено методам изотопного обмена. Рассмотрены исследования спилловера при получении меченных тритием соединений. Вторая часть посвящена катализаторам на основе благородных металлов, описана зависимость их структуры от способов синтеза и модификации. Акцент сделан на катализаторах с подложками углеродных материалов. Эти данные помогают обосновать процессы, протекающие в ходе спилловера, которому посвящена третья часть обзора. Здесь описаны системы, в которых спилловер водорода имеет место, практические и теоретические подходы к его изучению, основные механизмы. Проведен детальный обзор исследований спилловера по подложкам углеродных материалов и через газовую фазу.

**Третья глава** – экспериментальная часть, в которой даны сведения об использованных реагентах, инструментальных методах. Для катализаторов и полимерных пленок приведено подробное описание, сделанное по данным различных методов. В главе описана схема получения меченных тритием соединений, их очистки и анализа продуктов реакции (рис. 1). Приведена разработанная методика определения радиоактивности полимерных пленок методом цифровой автордиографии.

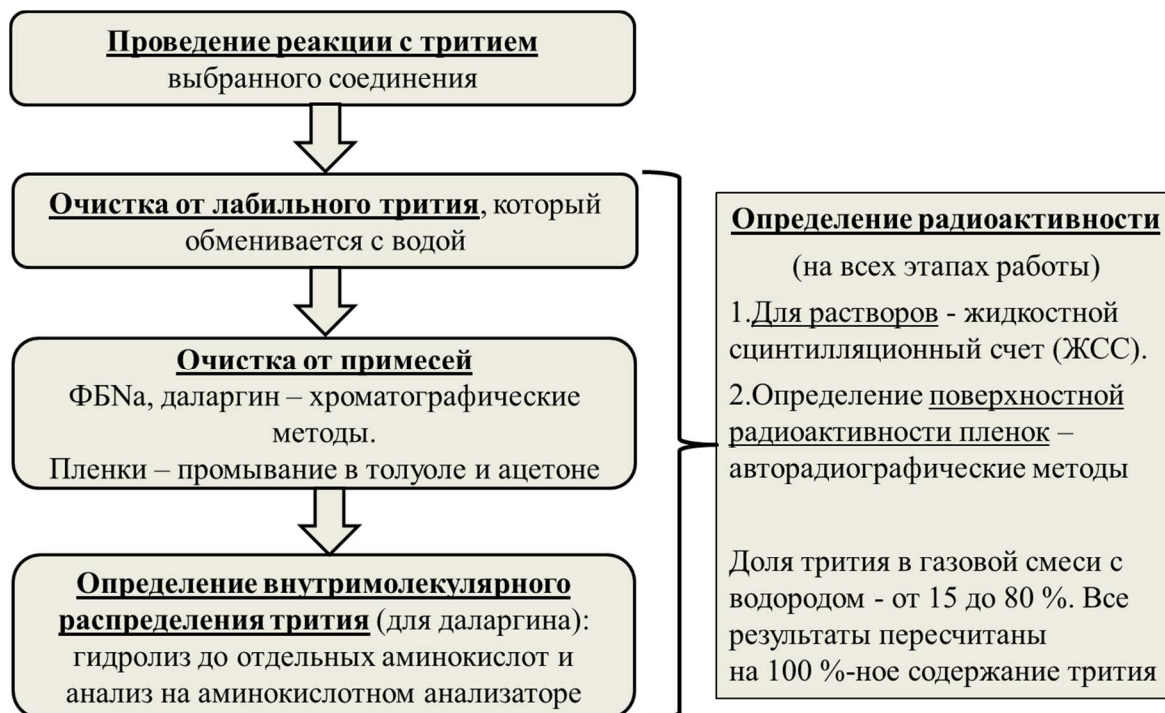


Рис. 1. Схема получения меченых соединений и анализа продуктов реакции

В **четвертой главе** представлены результаты и их обсуждение.

В работе проведено комплексное исследование спилловера, который происходит при получении меченных тритием соединений. Для активации трития использованы два распространенных метода – термической активации на вольфрамовой проволоке и изотопного обмена на катализаторах при нагревании (температура 335 или 405 К, давление 4,2-6,2 Па или 19 кПа). Тритий введен в модельные соединения:

- 4-фенилбензоат натрия, который имеет в составе два ароматических кольца. Методами высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) определено количество гидрированного и изотопно замещенного продуктов.

- Полимерные пленки различного состава – капрон (ПА), полиэтилен (ПЭ) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) - использованы в качестве монитора потока активированного трития в объеме реакционного сосуда, а также позволяют сделать выводы о зависимости реакционной способности трития от свойств материала.

- Олигопептид Tyr-D-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg (даларгин) – имеет в своем составе различные по структуре аминокислотные остатки. Аминокислотный анализ гидролизата позволяет оценить эффективность включения трития в отдельные остатки.

На основании состава продуктов реакций сделаны выводы о механизме реакций, о форме, в которой активированный тритий находится на подложке, и спилловере трития (перемещении по подложке или через газовую фазу).



## Метод термической активации трития. Взаимодействие с индивидуальными соединениями

На первом этапе работы исследовано взаимодействие атомарного трития с мишенями ФБНа и даларгина, нанесенными на стеклянные стенки реакционного сосуда, и полимерными пленками, размещенными в сосуде без контакта со стенкой.

При активации трития на вольфрамовой проволоке использованы два способа взаимного расположения вольфрамовой проволоки и мишени: на расстоянии 3 см между ними (геометрия 1, рис. 2а), когда обеспечивается прямой пролет атомов до мишени; на расстоянии до 25 см (геометрия 2, рис. 2б) - атомы трития термализуются до температуры мишени  $T$  на момент взаимодействия с субстратом. Для проведения реакции в систему напускали тритий до начального давления  $p_0$ , проводили реакцию, нагревая вольфрамовую проволоку до температуры  $T_w$  в течение 10 с и откачивали остаточный газ. Процедуру повторяли до достижения суммарного времени реакции  $t_p$ .

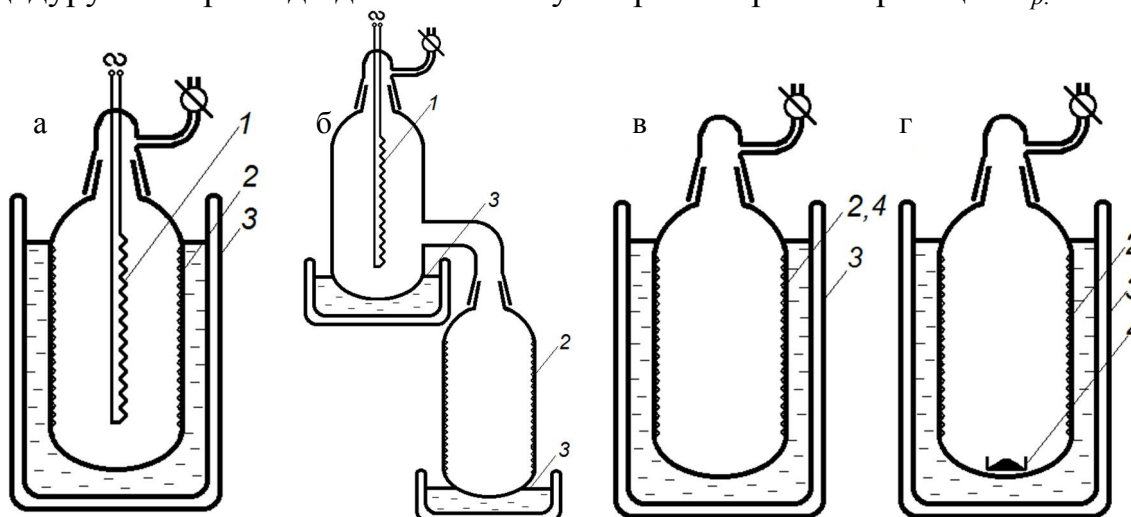


Рис. 2. Виды используемых реакторов: для термической активации трития (а – геометрия 1; б – геометрия 2); для активации трития на 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ (в - с нанесением образца на катализатор; г - с их пространственным разделением). 1 – вольфрамовая нить; 2 – обрабатываемое соединение; 3 – термостат; 4 – катализатор.

Оказалось, что наилучший результат обработки атомарным тритием ФБНа достигается при температуре мишени 77 К и прямом пролете атомов от вольфрамовой проволоки (геометрия 1). В данных условиях  $[^3\text{H}]\text{ФБНа}$  получен с молярной радиоактивностью 1,6 Ки/ммоль, химическим выходом 63 % и небольшим количеством гидрированных продуктов, так что соотношение радиоактивности продуктов гидрирования и изотопного замещения  $a$ , полученное по данным ВЭЖХ, составило 0,88 (табл. 1). С увеличением расстояния от проволоки до мишени (геометрия 2) интенсивно протекали побочные реакции – доля гидрированного продукта увеличивалась. Повышение температуры стенок реактора до 298 К также способствовало интенсификации как реакции изотопного замещения, так и побочного процесса гидрирования.

Таблица 1. Результаты реакции атомарного трития, полученного на вольфрамовой проволоке, с ФБНа.  $T_w = 1940$  К,  $t_p = 10$  с

Геометрия реактора	$T$ , К	$p_0$ , Па	$a$	$b$ , %	$A_M$ , Ки/ммоль	Выход, %
1	77	0,5	0,88	30	1,6	63
1	295	1	4,1	24	1,6	68
2	77	0,5	3,5	69	0,39	73
2	295	1	11	37	0,89	78

$a$  – соотношение радиоактивности продуктов гидрирования  $[^3\text{H}]\text{ФБНа}$  и  $[^3\text{H}]\text{ФБНа}$   
 $b$  – доля лабильного трития

$[^3\text{H}]$ даларгин получен с молярной радиоактивностью от 8,4 до 31 Ки/ммоль (табл. 2), что соответствует величинам, полученным в работах других авторов.

Таблица 2. Результаты реакции атомарного трития, полученного на вольфрамовой проволоке, с даларгином в условиях прямого пролета атомов до пленки (геометрия 1)

$T$ , К	$T_w$ , К	$p_0$ , Па	$t_p$ , с	$b$ , %	$A_M$ , Ки/ммоль	Выход, %
77	1850	0,55	10	28	8,4	68
77	1850	0,55	20	29	16	67
77	1850	0,55	60	32	17	62
296	1800	1,2	10	29	31	22

Для введения трития в даларгин методом термической активации наилучший результат достигается при температуре мишени 77 К. Такие условия позволяют получить молярную радиоактивность 17 Ки/ммоль и при этом минимизировать деструкцию пептида. При комнатной температуре достигалась высокая удельная радиоактивность  $[^3\text{H}]$ даларгина 31 Ки/ммоль, но наблюдалось снижение выхода (рис. 3). То есть, выбирая условия для наработки меченого соединения, нужно руководствоваться необходимостью получения высокой удельной радиоактивности и наличием аналитических возможностей для выделения целевого изотопно замещенного продукта.

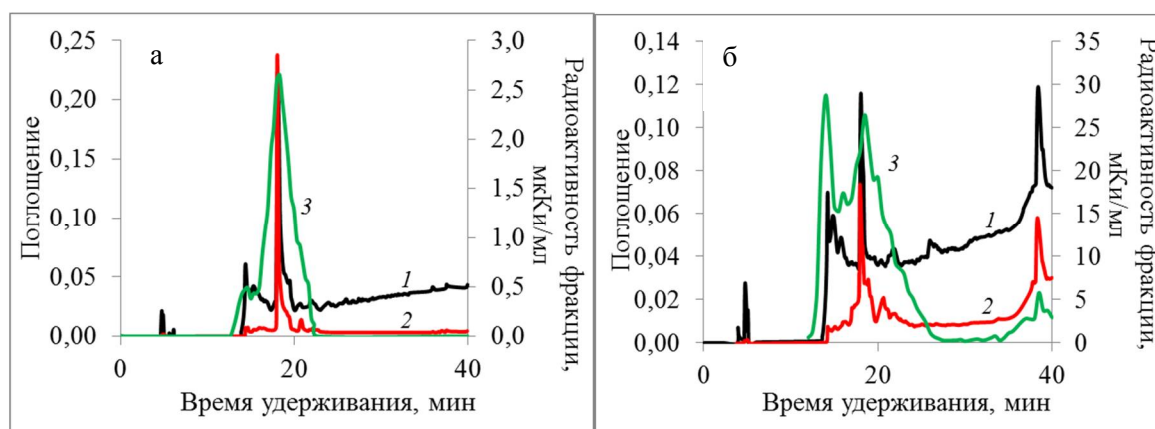


Рис. 3. Хроматографические профили по поглощению (1 – при  $\lambda = 190$  нм, 2 – при  $\lambda = 275$  нм) и радиоактивности 3 образцов даларгина, меченных методом термической активации трития: а – при  $T = 77$  К,  $t_p = 20$  с; б – при  $T = 296$  К,  $t_p = 10$  с

Оптимизация длительности реакции атомарного трития с даларгином привела к выводу, что достаточное суммарное время реакции составляет не более 20 с (газовую смесь обновляли после каждых 10 с реакции). При 77 К достигалась молярная радиоактивность [ $^3\text{H}$ ]даларгина 16 Ки/ммоль, и эта величина не увеличивалась даже при обновлении поверхности мишени ее перерастворением и повторным нанесением ( $t_p = 60$  с).

Алифатические аминокислотные остатки наиболее активно участвовали в изотопном обмене с атомарным тритием: до 80 % трития включалось в остатки лейцина, в меньшей степени аланина, аргинина (рис. 4). В ароматических остатках тирозина и фенилаланина находилось от 10 до 20 % трития.

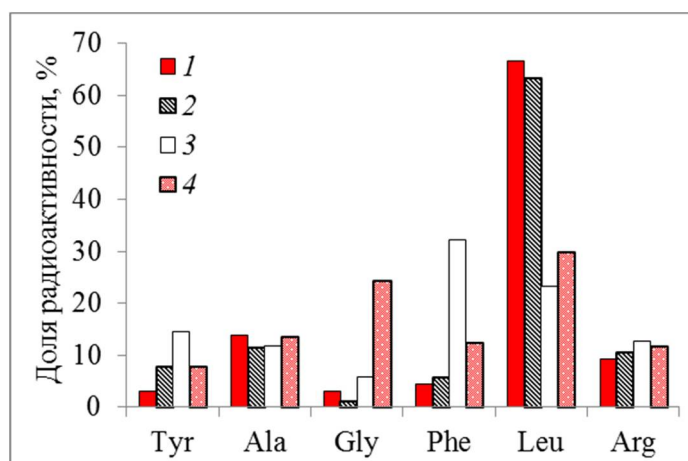


Рис. 4. Распределение радиоактивности по аминокислотным остаткам даларгина, меченного методом термической активации трития при  $T = 77$  К,  $T_W = 1850$  К: 1 – на стекле, 20с; 2 – на стекле, 60 с; 3 – на угле, 20с; 4 – на МСГ, 20 с

Обработка полимерных пленок атомами трития, полученными на вольфрамовой проволоке (геометрия 1,  $T_W = 2000$  К,  $p_0 = 1,4$  Па,  $T = 298$  К) в течение 100 с привела к полному насыщению поверхности пленок тритием. Удельная поверхностная радиоактивность  $A_S$ , полученная по данным цифровой автордиографии, составила 420 мкКи/см<sup>2</sup> для ПА, 415 мкКи/см<sup>2</sup> для ПЭ и 330 мкКи/см<sup>2</sup> для ПЭТФ. За  $t_p = 20$  с удельная радиоактивность составляла от 35 (для ПЭ) до 50 % (ПА и ПЭТФ) от этой величины. Ввиду отличий в морфологии и количестве С-Н связей на поверхности, максимально достижимые  $A_S$  различались. Исходя из значений максимальной  $A_S$ , плотности и возможностей гидрирования, оценили глубину реакционной зоны. Она составила 0,55 нм для ПЭ и ПЭТФ и 0,75 нм для ПА, что находится в соответствии с общепринятыми представлениями. Небольшое различие связано с более высокой степенью кристалличности ПЭ и ПЭТФ и наличием в ПА рыхлых аморфных участков амидных групп.

В реакции с термализованными атомами трития (в геометрии 2) с полимерными пленками наблюдали зависимость радиоактивности от температуры мишени ( $T$  от 77 до 335 К) и от материала пленки (рис. 5). Величины  $A_S$  не превышали 50 % от максимальных. После очистки от лабильного трития наиболее реакционноспособным оказался ПЭТФ, имеющий ароматические кольца и способный гидрироваться. Радиоактивности ПА и ПЭ были близки, поскольку реакция проходила преимущественно у алифатических вторичных атомов углерода. Из радиоактивности пленок, полученной в

экспериментах при 298 и 318 К, сделали оценку энергии активации реакции  $E_a$ , которая составила 21 (ПА), 30 (ПЭ) и 12,5 (ПЭТФ) кДж/моль, что соответствует энергетике реакций атомарного трития с органическими молекулами.

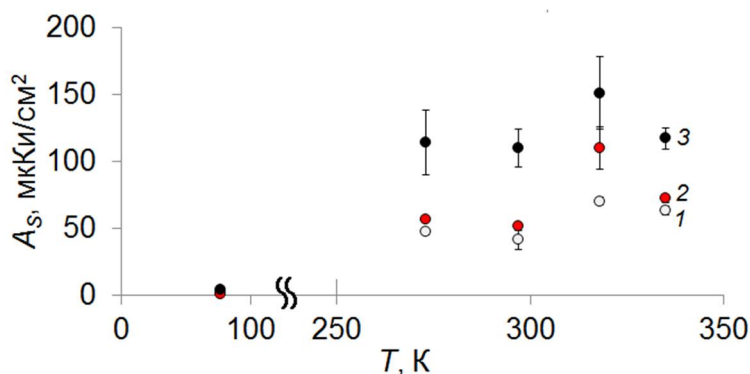


Рис. 5 Зависимость удельной радиоактивности полимерных пленок от их температуры в реакции с термализованными атомами трития, полученными на вольфрамовой проволоке: 1 – ПА, 2 – ПЭ, 3 – ПЭТФ

Перенос атомарного трития через газовую фазу от нагретой вольфрамовой проволоки до вещества мишени формально можно представить как спилlover через газовую фазу. По однородному распределению радиоактивности на меченых пленках, полученному при помощи цифровой автордиографии, обнаружено, что атомы трития равномерно распространяются в объеме реакционного сосуда.

Достигнув мишени, атомарный тритий вступает с ней в радикальные реакции (схемы 1, 2, 3). Схема 1 изображает образование изотопно замещенного продукта после первой стадии отрыва атома водорода от исходной ароматической молекулы. С «горячими» атомами реакция более эффективна, чем с термализованными, и в геометрии 1 получены более высокие радиоактивности [ $^3\text{H}$ ]ФБНа и полимерных пленок, чем в геометрии 2. Поскольку аналогичный алифатический радикал стабильнее, реакция интенсивнее протекает с предельными фрагментами (лейцином, аланином и аргинином в даларгине).

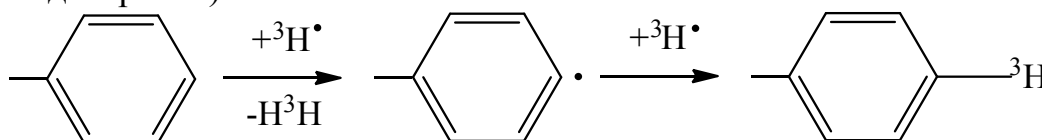


Схема 1. Радикальная реакция отрыва-рекомбинации

После нерекционных соударений со стенками или средой атомы трития частично термализуются и вступают в реакции присоединения к кольцу (схемы 2 и 3).

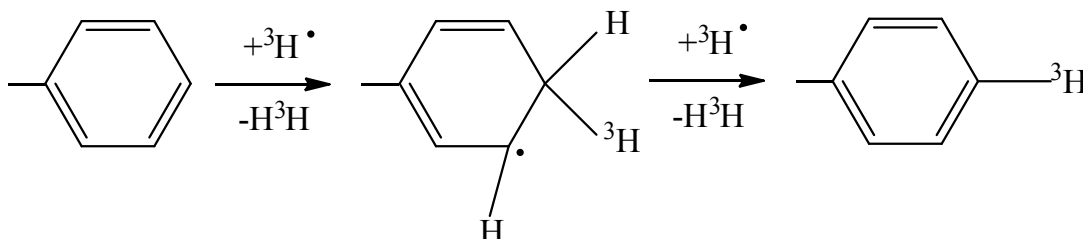


Схема 2. Радикальная реакция присоединения-диспропорционирования

Образующийся ароматический радикал может рекомбинировать, в результате чего образуется продукт гидрирования (схема 3), дальнейшее

присоединение трития по кратным связям облегчено. В геометрии 2 на момент взаимодействия с веществом атомы трития имеют температуру мишени, то есть низкую энергию. Поэтому в данных условиях при  $T = 273$  К и выше ПЭТФ и ФБНа легко вступают в реакции гидрирования.

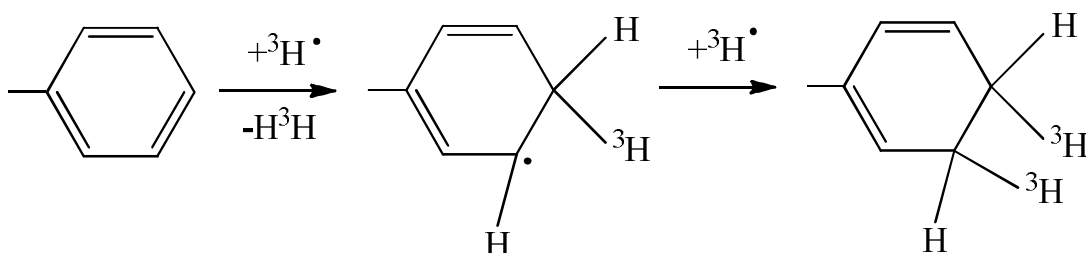


Схема 3. Радикальная реакция гидрирования бензольного кольца

При  $T = 77$  К часть атомов реагирует по туннельному механизму, приводя к образованию меченых продуктов, а непрореагировавшие частицы теряют энергию и вносят вклад в лабильную радиоактивность или рекомбинируют.

### Метод термической активации трития. Взаимодействие с соединениями на подложках углеродных материалов

В данной работе впервые проведено исследование влияния подложки (активированный уголь, 5% Pd/C, МСГ), на которую нанесено модельное соединение, на механизм взаимодействия с атомарным тритием, полученным на вольфрамовой проволоке. Нанесение соединений на подложки может способствовать увлечению доступной поверхности нанесенного вещества, а также изменению механизма взаимодействия.

Показано, что молярные радиоактивности ФБНа и даларгина снижались в 2 и более раз по сравнению с классическими условиями проведения эксперимента на стеклянных стенках, поскольку атомы трития термализуются и связываются с дефектами по краю и на поверхности углеродных листов. Молярные радиоактивности  $[^3\text{H}]$ ФБНа составили 0,12-0,44 Ки/ммоль (см. табл. 3), даларгина - 0,47 Ки/ммоль на угле и 8,3 Ки/ммоль на МСГ. Доля лабильного трития, который смывался с меченых образцов ФБНа/С и ФБНа/5% Pd/C, достигала 88-94 %. Вероятно, дезактивация трития на угле происходит сильнее, чем на МСГ из-за высокой пористости и более развитой структуры угля.

Таблица 3. Результаты реакции атомарного трития, полученного на вольфрамовой проволоке, с нанесенным ФБНа.  $T_W = 1940$  К,  $t_p = 10$  с

ФБНа нанесен на	Геометрия	$T$ , К	$p_0$ , Па	$a$	$b$ , %	$A_M$ , Ки/ммоль	Выход, %
5% Pd/C	1	295	1	1,0	90	0,41	52
5% Pd/C	2	77	0,5	0	88	0,12	40
5% Pd/C	2	295	1	0	94	0,44	34
С	2	295	1	0,13	81	0,28	67

Обнаружено, что подложка может оказывать влияние на механизм взаимодействия трития с соединениями. Так, содержание продуктов гидрирования в препаратах ФБНа, нанесенных на уголь и 5% Pd/C, оказалось намного ниже, чем нанесенных на стекло, и в реакции с термализованными атомами (геометрия 2) вовсе отсутствовало. Таким образом, метод позволяет получить изотопно замещенные соединения с бензольными кольцами без протекания побочной реакции гидрирования.

Содержание трития в ароматических остатках [<sup>3</sup>H]даларгина тирозине и фенилаланине возросло с 7-16 % на стекле до 47 % на активированном угле. В присутствии МСГ распределение изменялось мало: 30 % радиоактивности состояло в остатке лейцина, 24 % - в остатке глицина, в остальном распределение сходно с результатом, когда даларгин нанесен на стеклянные стенки реактора (рис. 4).

Изменения в составе продуктов взаимодействия трития с нанесенными на уголь и 5% Pd/C с ФБНа и даларгином говорят в пользу протекания электрофильных процессов, исключая гидрирование и облегчающих обмен в ароматическом кольце (схема 4).

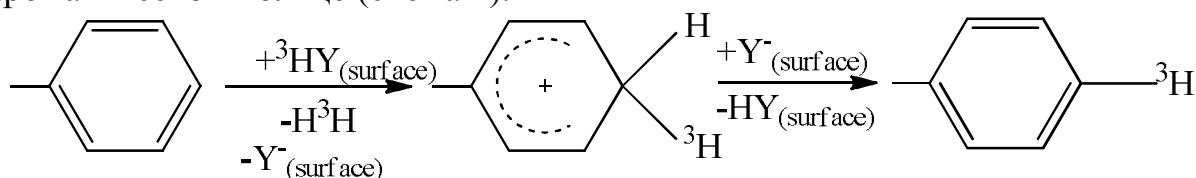


Схема 4. Реакция электрофильного замещения в ароматическом кольце

Вероятно, атомы трития претерпевают промежуточную стадию адсорбции на угле, и из-за взаимодействия с подложкой механизм реакции с веществами изменяется на электрофильный. Немодифицированные углеродные материалы с сопряженными  $\pi$ -системами обладают электроноакцепторными свойствами. Попадая на углеродный лист, атом трития приобретает частично положительный заряд. На кислородсодержащих группах поверхности угля электронная плотность смещается сильнее, и атом приобретает свойства электрофила. Частицу трития на подложке можно условно представить в виде пары  $(^3\text{H}^+)(\text{e}^-)$  или в составе поверхности  $^3\text{HY}$  (схема 4). Реакция изотопного замещения, протекающая через образование переходного состояния по схеме 4 с участием  $(^3\text{H}^+)(\text{e}^-)$ , может конкурировать с двухстадийным радикальным процессом. Органическое вещество адсорбировано на кислородсодержащих группах угля, которые катализируют электрофильную реакцию.

Спилловер атомарного трития к целевому органическому соединению протекает по поверхности углеродных листов в виде атомов или по кислородсодержащим группам подложки в виде катионов. Образующиеся положительные заряды могут достигать субстрата по эстафетному механизму.

Толщина и плотность слоя, образованного на подложке, оказывают влияние на механизм реакции нанесенного вещества с тритием. При нанесении соединения (0,47 мг ФБНа, 0,15 мг даларгина) на стеклянные стенки реактора (площадь  $\sim 200 \text{ см}^2$ ) образуется слой вещества, превышающий глубину

проникновения атомов трития, и часть молекул не вступает в реакцию с тритием.

При нанесении 1 мг ФБNa и 0,15 мг даларгина на 5% Pd/C (768 м<sup>2</sup>/г) или активированный уголь (ок. 800 м<sup>2</sup>/г) образуется разреженный монослой, так что атомарный тритий взаимодействует и с соединением, и с подложкой. Из-за этого распределение по аминокислотным остаткам даларгина заметно отличается от распределения на стекле. 0,15 мг даларгина на 5 мг МСГ (99 м<sup>2</sup>/г) образуют плотное покрытие, близкое к монослою. В этом случае подложка практически недоступна тритию, и механизм реакции на стекле и на МСГ близок.

### Активация трития на 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ при нагревании. Взаимодействие с соединениями, нанесенными на катализаторы

Второй использованный метод введения трития – это метод изотопного обмена в присутствии катализаторов 5% Pd/C, 10% Pd/C или 5% Pt/МСГ. Уникальность применения метода в данной работе заключается в использовании мягких условий, которые позволяют минимизировать деструкцию обрабатываемого соединения: давление трития  $p_0$  от 4,2 Па до 6,2 Па, температура в системе 335±2 К (схема на рис. 2в). На примере ФБNa показано, что при давлении трития в системе 4,2 Па продукты гидрирования не образуются, а повышение давления до 19 кПа способствует их образованию (рис. 6, табл. 4).

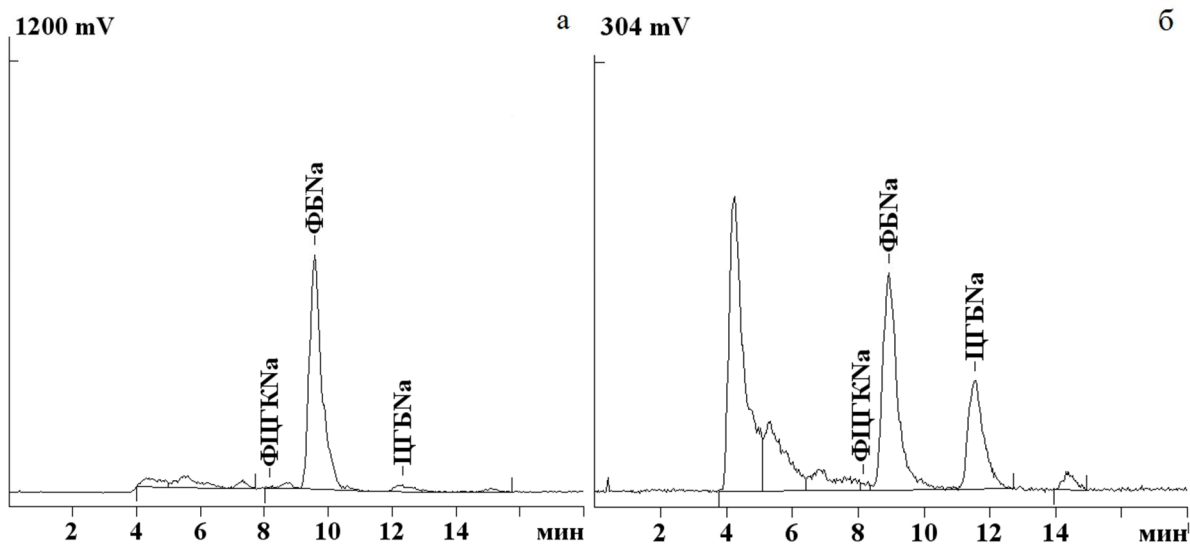


Рис. 6. Профили ВЭЖХ по радиоактивности для образцов [<sup>3</sup>H]ФБNa, меченных при нагревании до 335 К на 5% Pd/C в течение 25 мин при давлении трития: а – 4,2 Па; б – 19 кПа

В препаратах [<sup>3</sup>H]ФБNa 98 % трития оказалось связанным в виде лабильной метки. Вероятно, большая часть трития, активированного на частицах металла, необратимо связывается с подложкой, как это продемонстрировано при обработке атомарным тритием ФБNa и даларгина на угле, 5% Pd/C и МСГ.



Уровень молярной радиоактивности продуктов оказался сопоставим с величинами, полученными методом термической активации на вольфраме (табл. 4) – 0,33 Ки/ммоль для  $[^3\text{H}]\text{ФБНа}$  и 0,63-5,5 Ки/ммоль для даларгина. Наибольшая радиоактивность  $[^3\text{H}]\text{даларгина}$  5,5 Ки/ммоль получена на 5% Pt/МСГ ввиду его низкой пористости, дефектности и малой вероятности связывания трития на его поверхности.

Таблица 4. Результаты реакции каталитического изотопного обмена с газообразным тритием.  
 $t_p = 25$  мин,  $T = 335 \pm 2$  К

Субстрат	Катализатор	$p_0$ , Па	$A_M$ , Ки/ммоль	$a$	Выход, %
ФБНа	5% Pd/C	4,2	0,33	0	53
ФБНа	5% Pd/C	19000	76	0,33	51
Даларгин	5% Pd/C	$6,1 \pm 0,1$	0,63	-	-
Даларгин	10% Pd/C	$6,1 \pm 0,1$	4,1	-	-
Даларгин	5% Pt/МСГ	$6,1 \pm 0,1$	5,5	-	-

Аналогично экспериментам, в которых атомарным тритием обрабатывали соединения, нанесенные на подложки, состав продуктов реакции говорит в пользу протекания электрофильных реакций. В образцах ФБНа при давлении 4,2 Па отсутствовали продукты гидрирования. Образцы  $[^3\text{H}]\text{даларгина}$  содержали до 80 % трития в ароматических остатках фенилаланина и тирозина (рис. 7), которые легко вступают в реакции электрофильного изотопного обмена.

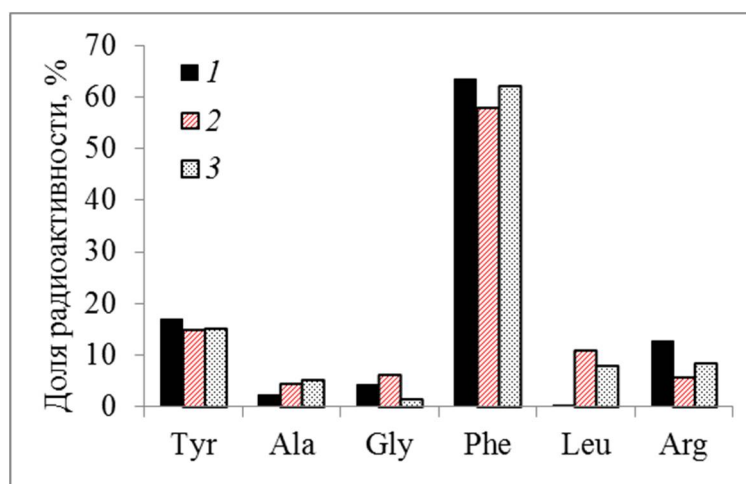


Рис. 7. Распределение радиоактивности по аминокислотным остаткам даларгина, меченного методом каталитического изотопного обмена с газообразным тритием при  $t_p = 25$  мин,  $p_0 = 6,1 \pm 0,1$  Па: 1 – на 5% Pd/C; 2 – на 10% Pd/C; 3 – на 5% Pt/МСГ

Впервые показано, что для двух методов активации реакции в мягких условиях (77-335 К, 4,2-6,2 Па) в присутствии подложек углеродных материалов реализуются сходные пути протекания реакции, приводящие к электрофильным реакциям с субстратами. Отмечено, что электрофильный механизм при активации на катализаторах давал больший вклад, чем при обработке атомарным тритием – меченые соединения не содержали гидрированных продуктов, а ароматические фрагменты даларгина имели более высокую радиоактивность. Это может быть связано с присутствием окисленного металла  $\text{Pd}^{2+}$  и кислородсодержащих групп подложки, которые



обнаружены в образцах катализаторов методом РФЭС (табл. 5). Они способствуют протеканию окислительной реакции сорбированных атомов водорода и стабилизации частицы  $(^3\text{H}^+)(e^-)$ . Скорее всего спилловер по углеродному материалу также протекает в виде физически адсорбированных атомов, а передача положительного заряда протекает по эстафетному механизму. Кислородсодержащие группы, кислотные центры подложек и образующаяся при восстановлении вода катализируют электрофильные реакции.

Таблица 5. Данные РФЭС для катализаторов.

Образец	Обработка водородом*	Me <sup>0</sup> , %	Me <sup>2+</sup> , %	O, ат. %	C
5% Pd/C	-	20	80	1,5	<i>sp</i> <sup>2</sup> -гибридизованный, присутствуют С-О и СО-О группы
5% Pd/C	+	94	6	0,2	
10% Pd/C	-	7	93	5,5	
10% Pd/C	+	95	5	0,6	
5% Pt/МСГ	-	100	0	4,2	
5% Pt/МСГ	+	100	0	2,8	

\*температура 410±10 К, давление 4±1 Па, длительность 40 мин

**Активация трития на 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ при нагревании.  
Взаимодействие с соединениями, пространственно отделенными от катализатора**

В работе впервые продемонстрирована возможность активированного трития при нагревании на катализаторах (335 или 405 К) перемещаться не только по подложке, но и через газовую фазу с сохранением реакционной способности. Для проведения реакции катализатор (5% Pd/C, 10% Pd/C или 5% Pt/МСГ) помещали в чашечку на дне реактора, образец - вдоль оси (полимерная пленка) или наносили на стенки сосуда (ФБНа) (рис. 2г). Расстояние между катализатором и образцом составляло от 1 до 15 см.

Образцы ФБНа и полимерных пленок связывали 85-99 % трития в виде лабильной метки. В результате образовывалось только 25 % [<sup>3</sup>H]ФБНа от взятого в работу количества с удельной радиоактивностью 0,0051 Ки/ммоль и небольшим количеством гидрированного продукта (соотношение *a* от 0,73 до 1,5), что говорит о радикальной природе реагирующих частиц.

Таким же методом получены меченные тритием полимерные пленки, которые позволили определить наличие градиента активированного трития в объеме реактора. На автордиограммах меченого ПА наблюдали снижение радиоактивности в 2-4 раза при увеличении расстояния от 1 до 12 см. Уровень радиоактивности позволяет сделать предположение о низкой интенсивности потока активированного трития или его низкой реакционной способности.

Количество связанного трития зависело от состава пленки, используемого катализатора и температуры реакции. Очищенные от лабильного трития ПЭ и

ПЭТФ имели радиоактивности на два-три порядка ниже, чем ПА (табл. 6). ПЭ и ПЭТФ избирательно связывали тритий по местам дефектов и особенно на срезе, поскольку имели гладкую поверхность и слоистую структуру. Радиоактивности ПЭ и ПЭТФ, меченных в присутствии 5% Pt/МСГ, не превышали фоновое значение (0,002 мкКи/см<sup>2</sup>).

Таблица 6. Результаты реакции полимерных пленок с тритием, активированным на катализаторах с пространственным разделением.  $T = 335 \pm 2$  К,  $p_0 = 5,9 \pm 0,3$  Па

Пленка	Катализатор	$b$ , %	Доля радиоактивности на срезе, %	$A_s$ , мкКи/см <sup>2</sup>
ПА	5% Pd/C	98	<10	1,9±0,3
ПА	10% Pd/C	85	<10	4,2±0,6
ПА	5% Pt/МСГ	92	<10	1,5±0,4
ПЭ	5% Pd/C	92	24±4	0,06±0,02
ПЭ	10% Pd/C	98	48±12	0,008±0,001
ПЭ	5% Pt/МСГ	99	-	0
ПЭТФ	5% Pd/C	80	62±20	0,08±0,04
ПЭТФ	10% Pd/C	98	40±5	0,004±0,001
ПЭТФ	5% Pt/МСГ	99	-	0

ПА оказался наиболее реакционноспособным благодаря структуре пленки и химическим свойствам полимера, и его радиоактивность оказалась наиболее высокой из всех полимеров (табл. 6). Видимых различий между радиоактивностью поверхности и срезе не наблюдали. Поверхность ПА была покрыта множеством микротрещин шириной около 0,5 мкм. В проверочных экспериментах использовали капрон ПА-S без дефектов поверхности. Его радиоактивность во всех проведенных экспериментах была в десять раз ниже, чем у ПА. То есть около 10 % трития включалось в ПА за счет высокой реакционной способности, связанной с его химией. Дефекты играют важную роль для связывания активированного трития.

Показано, что на спилловер через газовую фазу могут влиять следующие характеристики катализаторов:

1. Площадь поверхности. Благодаря пористой поверхности (удельная поверхность (БЭТ) 768-852 м<sup>2</sup>/г), катализаторы 5% Pd/C и 10% Pd/C способны аккумулировать большее количество активированного трития, чем 5% Pt/МСГ с удельной поверхностью 99 м<sup>2</sup>/г. Поэтому десорбция и спилловер через газовую фазу от развитых подложек протекают интенсивнее, приводя к более высокой радиоактивности меченого продукта.

2. Содержание металла. Радиоактивность [<sup>3</sup>H]ПА оказалась прямо пропорциональна содержанию металла по данным РФЭС (табл. 5).

3. Содержание кислорода и отжиг катализатора. По данным РФЭС в ходе отжига или реакции с тритием с поверхности катализатора удаляется кислород, связанный с атомами палладия или углерода. На поверхности катализаторов из кислородсодержащих групп подложек могут образовываться

молекулы-переносчики трития, в том числе вода. Активными частицами могут выступать  $\text{H}\cdot$  и радикальные комплексы  $\text{H}_3\cdot$ ,  $\text{H}_3\text{O}\cdot$ ,  $\text{MH}\cdot$  (M – любое летучее соединение). На примере ПА продемонстрирована сложная зависимость эффективности катализатора от его отжига (рис. 8).

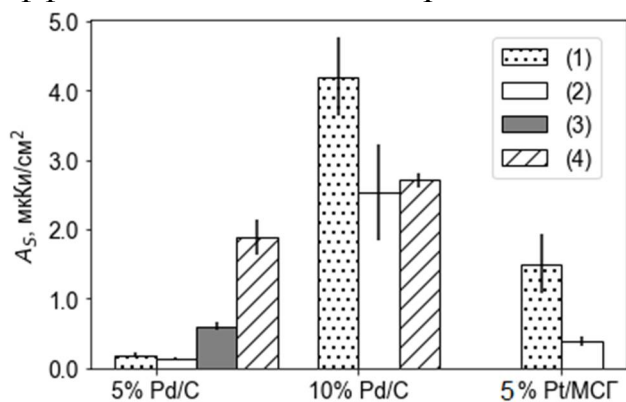


Рис. 8. Результаты реакции ПА с тритием в условиях пространственного разделения пленки и катализатора. Условия обработки катализаторов в водороде: (1) без обработки; (2)  $335\pm 2$  К, 25 мин,  $6\pm 0,5$  Па; (3)  $335\pm 2$  К, 25 мин, 3,5 кПа; (4)  $410\pm 10$  К, 40 мин,  $4\pm 1$  кПа.

Аналогично методу термической активации в системе протекает спилловер активированного трития через газовую фазу в форме радикала, однако при активации на катализаторах при 335–405 К лимитирующей стадией является десорбция реакционных частиц с катализатора или подложки. Эффективные энергии активации реакции в указанном температурном диапазоне составили от 15 до 50 кДж/моль для ПА и от 49 до 80 кДж/моль для ПЭТФ, что в целом выше, чем при термической активации на вольфрамовой проволоке.

## Применение изученных методов

### Дефектоскопия полимерных пленок

Нагревание полимерной пленки до 335 К в атмосфере трития ( $5,9\pm 0,3$  Па) в присутствии катализаторов благородных металлов 5% Pd/C, 10% Pd/C или 5% Pt/MCG приводило к селективному введению трития по местам дефектов. Это явление взято за основу нового способа дефектоскопии полимерных пленок, который позволяет определять нарушения поверхности полимерных пленок – как макродефекты (трещины, царапины, разрезы), так и микродефекты, не видимые глазом.

### Исследование биологической активации люминесцентных бактерий *Photobacterium phosphoreum* низкоэнергетическим $\beta$ -излучением трития

В условиях спилловера через газовую фазу методом термической активации трития получены равномерно меченные пленки полиэтилена. Применение такого материала продемонстрировано в исследовании влияния мягкого  $\beta$ -излучения трития на люминесцентные бактерии *P. phosphoreum*. В отличие от [ $^3\text{H}$ ]ПЭ тритиевая вода способна проникать внутрь клеток, оказывая влияние на внутриклеточные процессы. Использование радиоактивных пленок исключает попадание трития в клетки.

Кинетика изменения биолюминесценции нелинейна и имеет две стадии – пороговый эффект и активация (см. рис. 9). Такой результат находится в

соответствии с нелинейной зависимостью доза-эффект при действии низких доз излучения. При экспонировании бактерий с полимерными пленками наблюдали более интенсивную активацию, чем при помещении в тритиевую воду. По-видимому, именно ионизация среды, вызванная радиоактивным излучением, приводит к интенсификации процессов в клеточных мембранах и увеличению свечения. Влияние на биологическую активацию генетических изменений исключили.

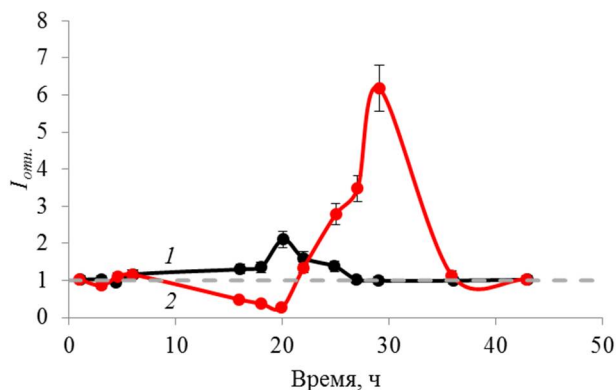


Рис. 9. Кинетика изменения относительной интенсивности биолюминесценции бактерий *Phosphoreum* 1 - в тритиевой воде с радиоактивностью 0,062 мКи/л; 2 - в присутствии [<sup>3</sup>H]ПЭ с  $A_S = 3,0$  мКи/см<sup>2</sup>

## Выводы

1. Впервые проведено комплексное сравнительное исследование спилловера в двух методах получения меченых соединений с помощью изотопного обмена с газообразным тритием: при активации на вольфрамовой проволоке при 1800-2000 К; на катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ при 335 и 405 К с применением в качестве модельных соединений 4-фенилбензоата натрия (ФБНа), олигопептида даларгина и полимерных пленок капрона (ПА), полиэтилена (ПЭ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Показано, что спилловер через газовую фазу и по подложкам играет ключевую роль в механизме взаимодействия активированного трития с веществами.

2. Установлены механизмы взаимодействия трития, активированного указанными методами, с модельными соединениями, нанесенными на подложки стекла, активированного угля, МСГ в условиях спилловера по подложке и через газовую фазу. Показано, что для двух методов активации реакции в мягких условиях (0,55-6,2 Па, температура вещества 77-335 К) механизм переноса трития и реакций изотопного обмена имеет сходные черты и определяется химическим окружением.

3. Перенос трития, активированного на вольфраме при 1800-2000 К (0,55-1,4 Па, температура вещества 77-298 К), через газовую фазу осуществляется в форме радикалов, и при взаимодействии с соединениями без участия подложки (полимолекулярный слой вещества) реализуется радикальный механизм реакции. Установлено, что если соединение нанесено на подложку активированного угля разреженным монослоем, тритий вступает в электрофильные реакции с участием частиц (<sup>3</sup>H<sup>+</sup>)(e<sup>-</sup>)•, стабилизированных подложкой. Подтверждением этого является изменение соотношения

продуктов изотопного обмена и гидрирования ФБNa, а также распределения трития по алифатическим и ароматическим остаткам даларгина.

4. При активации реакции на катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ (4,2-6,2 Па, 335 К) в основном реализуется спилловер трития по поверхности в виде частиц ( $^3\text{H}^+$ )( $e^-$ )• благодаря присутствию окислителей. До 1,5 % активированного в этих условиях трития может переноситься через газовую фазу. Это подтверждено в реакции с ФБNa и полимерными пленками ПЭ, ПЭТФ, ПА.

5. Разработанные методы позволяют регулировать равномерность включения трития в полимерные пленки и их удельную радиоактивность, что может быть использовано в дефектоскопии и биологических исследованиях.

### **Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

#### **Статьи**

1. Шевченко В.П., Разживина И.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. Исследование эффективности изотопного обмена между 4-фенилбензоатом натрия и активированным тритием // Радиохимия. 2015. Т.57, №3. С. 264-271.
2. Шевченко В.П., Бадун Г.А., Разживина И.А., Нагаев И.Ю., Шевченко К.В., Мясоедов Н.Ф. Эффективность изотопного обмена между 4-фенилбензоатом натрия и тритием при разных условиях его активации // Доклады Академии Наук, Физическая Химия. 2015. Т. 463, № 6. С. 678-683.
3. Razzhivina I.A., Badun G.A., Chernysheva M.G., Garshev A.V., Shevchenko V.P., Shevchenko K.V., Nagaev I.Yu., Shchepina N.E. New facts of hydrogen spillover through the gas phase // Mendeleev Communications. 2016. V. 26, № 1. P. 59–60.
4. Rozhko T.V., Badun G.A., Razzhivina I.A., Guseynov O.A., Guseynova V.E., Kudryasheva N.S. On mechanism of biological activation by tritium // Journal of Environmental Radioactivity. 2016. V. 157. P. 131–135.
5. Разживина И.А., Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Коробков В.И., Жирнов А.Е. Полимерные пленки как индикатор спилловера водорода через газовую фазу // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 3. С. 248–254.
6. Разживина И.А., Бадун Г.А., Артемкина С.Б., Чернышева М.Г., Ксенофонов А.Л., Грайфер Е.Д., Гаршев А.В. Влияние подложек углеродных материалов на эффективность изотопного обмена между даларгином и тритием // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 56-62.

#### **Тезисы докладов**

1. Разживина И.А. Спилловер трития в системе 4-фенилбензоат натрия - 5% Pd/C // Тезисы докл. XXI Молодежной научной конференции «Ломоносов» - секция Химия, подсекция «Радиохимия и радиоэкология». Москва, Россия. 7 – 11 апреля, 2014. С. 42.

2. Разживина И.А., Шевченко В.П., Коробков В.И., Бадун Г.А. Метод радиоактивных индикаторов в применении к исследованию спилловера водорода при температуре 333 К. Тезисы докл. XXXII Всероссийского симпозиума молодых ученых по Химической Кинетике. Московская область, Россия. 17 ноября – 20 ноября, 2014. С. 42.
3. Разживина И. А. Особенности взаимодействия атомарного трития, полученного в различных каталитических системах, с полимерными пленками // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» [Электронный ресурс] - секция Химия, подсекция «Радиохимия и радиоэкология». Москва, Россия. 15 — 17 апреля, 2015.
4. Карпенко П.А., Разживина И.А. Механизмы активации свечения бактерий под влиянием трития // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» [Электронный ресурс] - секция Биология, подсекция «Биофизика, биоинженерия, применение бионанотехнологий в биологических исследованиях». Москва, Россия. 15 — 17 апреля, 2015.
5. Аверина А.А., Разживина И.А. Применение программы HyperChem для исследования спилловера трития на палладиевом катализаторе // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2015» [Электронный ресурс] - секция Химия, подсекция «Радиохимия и радиоэкология». Москва, Россия. 15 — 17 апреля, 2015.
6. Разживина И.А., Аверина А.Е., Шевченко В.П., Бадун Г.А. Сопоставление способности перемещения реакционных форм трития на большие расстояния при двух способах каталитической активации. Реакция с 4-фенилбензоатом натрия // Материалы VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015». Железногорск Красноярского края, Россия. 28 сентября – 2 октября, 2015. С. 410.
7. Разживина И.А., Бадун Г.А., Жирнов А.Е., Коробков В.И. Сопоставление способности перемещения реакционных форм трития на большие расстояния при двух способах каталитической активации. Реакция с полимерными пленками // Материалы VIII Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2015». Железногорск Красноярского края, Россия. 28 сентября – 2 октября, 2015. С. 411.
8. Разживина И.А. Влияние состава углеродной подложки на эффективность активации трития на катализаторе 5% Pd/C и его введения в органические соединения // Тезисы докл. XX Молодежной научной конференции «Ломоносов» - секция Химия, подсекция «Радиохимия и радиоэкология». Москва, Россия. 12 – 14 апреля, 2016. С. 68.
9. Разживина И.А., Чернышева М.Г., Бадун Г.А. Активированный уголь в исследовании спилловера водорода // Тезисы докл. 10-ой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии». Москва, Троицк, Россия. 6-9 июня, 2016. С. 362.
10. Разживина И.А. Распределение трития в олигопептиде Tyr-Ala-Gly-Phe-Leu-Arg, меченном методом термической активации // Материалы

Международного молодежного научного форума «Ломоносов-2017» [Электронный ресурс] - секция Химия, подсекция «Радиохимия и радиозэкология». Москва, Россия. 10 — 14 апреля, 2017.

11. Разживина И.А., Бадун Г.А., Жирнов А.Е., Чернышева М.Г. Полимерные пленки капрона, полиэтилена и полиэтилентерефталата как инструмент исследования спилловера трития // Тезисы докл. VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры – 2017». Москва, Россия. 13-17 июня, 2017. С. 607.

12. Разживина И.А., Бадун Г.А., Чернышева М.Г., Артемкина С.Б., Ксенофонтов А.Л. Малослойный графит, активированный уголь и нанесенные на них наноразмерные катализаторы в реакциях изотопного обмена даларгина с тритием // Тезисы докл. Международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов». Москва, Россия. 30 ноября - 1 декабря, 2017. С. 216.

13. Буняев В.А., Чернышева М.Г., Курбатов И.Ю., Разживина И.А., Ксенофонтов А.Л., Бадун Г.А. Хроматографическое определение радиоактивности аминокислотных остатков в составе пептида даларгин // Материалы IX Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2018». Санкт-Петербург, Россия. 17 – 21 сентября, 2018. С. 173.

**Иные публикации:** заявка на изобретение № 2018128636 РФ от 6.08.2018 г. (получено решение о выдаче патента).

Работа частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 16-33-00589, № 18-33-20147 и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского Университета.