

## Влияние подложек углеродных материалов на эффективность изотопного обмена между даларгином и тритием

© И. А. Разживина<sup>\*а</sup>, Г. А. Бадун<sup>\*\*а</sup>, С. Б. Артемкина<sup>б</sup>, М. Г. Чернышева<sup>а</sup>,  
А. Л. Ксенофонтов<sup>в</sup>, Е. Д. Грайфер<sup>б</sup>, А. В. Гаршев<sup>а,з,д</sup>

<sup>а</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3; e-mail: \* irina.razjivina@yandex.ru, \*\* badunga@yandex.ru

<sup>б</sup> Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, д. 3

<sup>в</sup> Институт физико-химической биологии им. А. Н. Белозерского Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 40

<sup>з</sup> Факультет наук о материалах Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 73

<sup>д</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, 119334, Москва, Ленинский пр., д. 49

Получена 18.12.2017, после доработки 07.02.2018, принята к публикации 08.02.2018 УДК 546.100.02.3:547.15/17

Исследована реакция изотопного обмена между даларгином, нанесенным на различные подложки [стекло, активированный уголь, малослойный графит (МСГ)], и молекулярным тритием при активации реакции на вольфрамовой проволоке и катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ. В зависимости от условий проведения эксперимента молярная радиоактивность [<sup>3</sup>H]даларгина менялась от 0.47 до 31 Ки/ммоль при активации реакции на вольфрамовой проволоке и от 0.63 до 5.5 Ки/ммоль при нагревании системы до 335 К в присутствии катализаторов – благородных металлов. Обнаружено существенное различие в распределении трития по аминокислотным остаткам пептида в зависимости от подложки и способа активации реакции. Реакции атомов трития, полученных на вольфраме, приводили к включению трития преимущественно в алифатические остатки при нанесении пептида на стекло и в ароматические остатки при нанесении пептида на активированный уголь. Использование МСГ в качестве подложки в меньшей степени влияло на перераспределение трития между алифатическими и ароматическими остатками. При активации трития на 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ мечеными оказались прежде всего ароматические остатки, что характерно для электрофильных реакций. Проведенное исследование выявило сильное влияние подложки на механизм изотопного замещения водорода на тритий в даларгине. Впервые показано, что можно регулировать внутримолекулярное распределение трития при получении меченых соединений с помощью метода термической активации, выбирая подложку, на которую наносится вещество.

**Ключевые слова:** тритий, спилlover водорода, метод термической активации, механизм изотопного обмена, малослойный графит, даларгин.

**DOI:** 10.1134/S003383111901009X

Изотопный обмен между газообразным тритием и органическими соединениями широко используется для получения меченых соединений. Для иницирования реакции чаще всего используют кратковременное нагревание вольфрамовой проволоки электрическим током (метод термической активации) [1–3] или длительное нагревание до умеренных температур (335–570 К) благородных металлов, нанесенных на различные подложки (в работах [4, 5] метод назван высокотемпературным твердофазным каталитическим изотопным обменом – ВТКИО). Для увеличения выхода и удельной радиоактивности препаратов разрабатываются модификации методов, в том числе с использованием углеродных наноматериалов в качестве подложек, на которые наносят органические соединения. Так, в работах [6–8] проводили реакции дейтерия и трития с биологически активными соединениями в диапазоне температур 350–430 К при нагревании в атмо-

сфере водорода с добавлением дейтерия или трития при давлении 300–400 гПа. Оказалось, что добавление в состав катализатора (катализатор Линдлара, 5% Pd/C, 5% Pd/BaSO<sub>4</sub>, 5% PdO/BaSO<sub>4</sub>) углеродных нанотрубок и нановолокон, а также наноалмазов повышает выход и удельную радиоактивность меченых соединений.

При исследовании реакции изотопного обмена с 4-фенилбензоатом натрия (ФБНa) обнаружено, что удельная радиоактивность меченого соединения и количество побочных продуктов зависят не только от способа активации реакции, но и от того, на какую подложку нанесено это вещество [9]. При активации реакции на вольфрамовой проволоке при 1940 К, когда происходит диссоциация молекул трития на атомы, в случае нанесения ФБНa на стеклянные стенки реакционного сосуда наблюдалось гидрирование в значительной степени, а при активации реакции на катализаторе 5% Pd/C при давлении

4.2 Па и температуре 335 К получили препарат, не содержащий продуктов гидрирования [9, 10]. При обработке ФБНа, нанесенного на активированный уголь, атомами трития, полученными на вольфрамовой проволоке, также не обнаружено продуктов гидрирования, однако удельная радиоактивность [ $^3\text{H}$ ]ФБНа снижалась по сравнению с экспериментом при нанесении на стеклянные стенки. Сделано предположение, что в рассматриваемом эксперименте происходило изменение механизма взаимодействия активированного трития с веществом, связанное с изменением электронной структуры сорбируемых на подложке атомов трития.

В настоящее время исследуется большое число углеродных наноматериалов, которые находят различное применение благодаря их уникальным физико-химическим свойствам. Например, графен и его многослойные аналоги (многослойный графен, или малослойный графит, – МСГ) применяются в электронике и при создании композитных материалов различного назначения. Композиты МСГ с металлами используют в качестве катализаторов реакций кросс-сочетания [11, 12], окисления СО до  $\text{CO}_2$  [13] и других. Наиболее известными методами получения многослойных аналогов графена являются: газофазное осаждение [14, 15], органический синтез из молекулярных прекурсоров и химическое расщепление графита и его модификаций (оксидов, интеркалятов) [16–18]. Указанные методики синтеза позволяют получать материалы с малым количеством включенных гетероатомов.

Для дальнейшего выявления влияния подложки на результат изотопного обмена в данной работе исследовали реакцию олигопептида Тур–D-Ala–Gly–Phe–Leu–Arg (даларгин) с газообразным тритием с активацией реакции на вольфрамовой проволоке при температуре около 1800 К и на порошкообразных катализаторах при 335 К. В качестве подложек использовали активированный уголь (С) и МСГ, а также композиты с Pd и Pt на их основе.

### Экспериментальная часть

**Реактивы.** В работе использовали: олигопептид даларгин (ООО «Эллара», Россия); активированный уголь,  $S_{\text{уд}}$  около 800  $\text{м}^2/\text{г}$ ; палладий, нанесенный на активированный уголь, с массовой долей металла 5 ( $S_{\text{уд}} = 768 \text{ м}^2/\text{г}$ , 5% Pd/C, Fluka, США) и 10% ( $S_{\text{уд}} = 852 \text{ м}^2/\text{г}$ , 10% Pd/C, Sigma–Aldrich, США); газообразный тритий (ПО «Маяк», Россия). Используемый 5% Pd/C хранился длительное время, поэтому перед введением в реакцию его отжигали в водороде в течение 40 мин при температуре  $410 \pm 10 \text{ К}$  и давлении  $4 \pm 1 \text{ кПа}$ ; 10% Pd/C использовали без дополнительной обработки.

**Синтез МСГ.** МСГ синтезировали по мето-

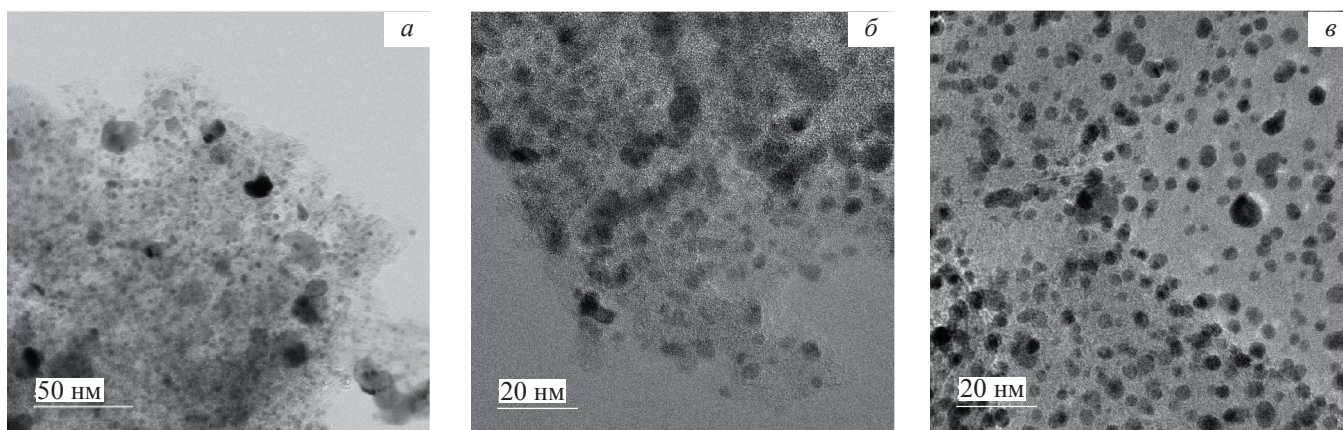
дике, предложенной в работе [16]. Для этого 40–50 мг интеркалированного фторированного графита  $\text{C}_2\text{F}\cdot 0.13\text{BrF}_3$  помещали в кварцевую трубку длиной 300–400 мм и диаметром 30–40 мм, далее трубку помещали в печь, предварительно нагретую до 1120 К, примерно на 30 с (разложение интеркалята сопровождалось появлением МСГ – черного очень объемного рыхлого вещества). В результате термодара образовывался МСГ.

**Синтез композита МСГ с платиной 5% Pt/МСГ.** Композит платины и МСГ с массовой долей металла 5% синтезировали по методике [13]. 20 мг МСГ в смеси этиленгликоля и воды (3 : 2) обрабатывали ультразвуком в течение 2 ч в атмосфере азота. Затем добавляли 1.2 мг  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (Sigma–Aldrich, США) в небольшом количестве растворителя при перемешивании. Смесь кипятили с обратным холодильником при 393 К в течение 4 ч при постоянном перемешивании. После реакции смесь центрифугировали (использовали центрифугу Eppendorf Centrifuge 5430, Германия) со скоростью 6000 об/мин в течение 30 мин, декантировали раствор, далее осадок промывали деионизованной водой пять раз и высушивали при 353 К в течение ночи. Удельная поверхность полученного катализатора составила 99  $\text{м}^2/\text{г}$ .

**Характеристики катализаторов.** Удельные поверхности катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на анализаторе ASAP-2010 (Micromeritics, США), микрофотографии (рис. 1) получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе Zeiss Libra 200 (Carl Zeiss, Германия). Из изображений ПЭМ найдено, что все катализаторы имеют диаметр частиц основной фракции от 2 до 3.5 нм, катализаторы на угле содержат небольшое количество крупных кластеров (до 18 нм), препарат 5% Pt/МСГ практически монодисперсный.

**Реакция даларгина с тритием.** Изотопный обмен даларгина с газообразным тритием инициировали двумя способами: нагреванием до 1800–1850 К вольфрамовой проволоки, помещенной в реакторе на расстоянии 3 см от вещества, и с помощью катализаторов 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ при нагревании до 335 К.

При использовании вольфрамового атомизатора для активации трития 0.15 мг даларгина в виде раствора в метаноле распределяли на стенках реакционного сосуда, затем растворитель удаляли в токе воздуха. Для нанесения пептида на активированный уголь или МСГ их помещали в раствор даларгина в метаноле в соотношении 0.15 мг пептида на 5 мг углеродного материала, выдерживали 1 сут, затем суспензию наносили на стенки реакционного сосуда и растворитель испаряли при непрерывном вращении. В предварительных экспериментах с меченым



**Рис. 1.** Микрофотографии катализаторов, полученные при помощи просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 200 (Carl Zeiss, Германия): *а* – 5% Pd/C, *б* – 10% Pd/C, *в* – 5% Pt/MCF.

тритием даларгином было показано, что пептид полностью адсорбировался на углеродных материалах при выдерживании раствора 24 ч.

Сосуд с нанесенным на стенки даларгином вакуумировали, заполняли газообразным тритием и активировали реакцию нагреванием вольфрамовой проволоки до  $T_w$  от 1800 до 1850 К в течение  $t_p = 10$  с, затем откачивали газовую смесь и в ряде экспериментов повторяли процедуру еще раз. Температуру стенок сосуда с мишенью даларгина поддерживали равной  $296 \pm 2$  К или охлаждали мишень до 77 К жидким азотом. Для обеспечения прямого пролета атомов от проволоки до мишени и примерно одинаковой скорости атомизации использовали давление трития  $p_0 = 0.5$  Па при  $T = 77$  К и  $p_0 = 1.2$  Па при  $T = 296$  К.

Для обновления поверхности мишени даларгина, нанесенного на стенки сосуда, в одном из экспериментов после двух циклов обработки меченое соединение растворяли в 0.6 мл метанола, заново наносили на стенки сосуда и повторяли процедуру введения трития. Обновление поверхности повторяли двукратно, так что общая продолжительность реакции составила 60 с.

Для проведения изотопного обмена с газообразным тритием в присутствии катализаторов 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/MCF 0.15 мг даларгина сорбировали на 1 мг носителя из раствора в метаноле, который затем смешивали с 5 мг катализатора, полученную суспензию наносили на стенки реакционного сосуда и удаляли растворитель в токе воздуха. После вакуумирования напускали тритий до давления  $6.1 \pm 0.1$  Па и нагревали до температуры  $335 \pm 2$  К в течение 25 мин.

**Очистка [ $^3\text{H}$ ]даларгина и анализ продуктов реакции.** Меченые препараты смывали со стенок реакционного сосуда метанолом и высушивали с помощью роторного испарителя, удаляя лабильный тритий. Проводили ВЭЖХ анализ на хроматографе

Waters на обращенно-фазной колонке Waters Nova-Pak C18,  $3.9 \times 300$  мм, 4 мкм (Waters, США) с детекцией по поглощению при длинах волн 190 и 275 нм. Температура колонки 298 К, скорость потока 0.5 мл/мин, А – 0.2%-ный раствор трифторуксусной кислоты (ТФУ) в воде, В – 0.2%-ный раствор ТФУ в ацетонитриле, градиент А  $\rightarrow$  В, доля элюента А (%): 0 мин – 100, 5 мин – 100; 10 мин – 60, 30 мин – 35, 40 мин – 10. Время удерживания даларгина 18.1 мин.

Растворы и суспензии меченого даларгина подвергали кислотному гидролизу по методике [19]. После гидролиза даларгина, нанесенного на углеродные подложки, гидролизаты отделяли от осадка центрифугированием и фильтровали через мембранные фильтры с размером пор 0.22 мкм. Гидролизаты многократно высушивали и перерастворяли в воде. Затем проводили аминокислотный анализ на анализаторе Amino Acid Analyzer Hitachi L-8800 (Hitachi, Япония) по стандартной методике Спэкмена, Штейна и Мура [20], адаптированной в работах [19, 21], с проточным счетом радиоактивности на детекторе Radiomatik 150TR Flow Scintillation Analyzer (Packard Instrument Co, США). Полученные профили по поглощению и радиоактивности обрабатывали при помощи программы МультиХром для Windows (ЗАО «Амперсенд», Россия). Характерные профили оптического поглощения и радиоактивности приведены на рис. 2. Из этих данных находили молярные радиоактивности отдельных аминокислот и меченого пептида.

## Результаты и обсуждение

Для оптимизации условий введения трития в даларгин использовали разные типы подложек, на которые наносили пептид, два способа активации изотопного обмена с молекулярным тритием и рассматривали влияние этих аспектов на удельную радиоактивность пептида и распределение трития по аминокислотным остаткам.

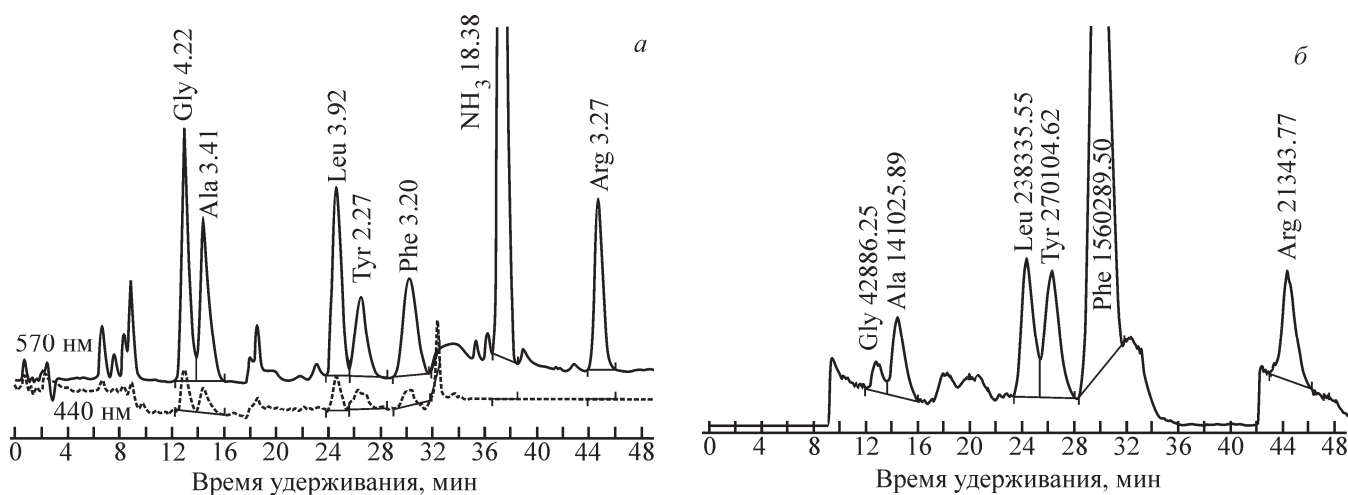


Рис. 2. Профили оптического поглощения при 570 и 440 нм продукта реакции аминокислот с нингидрином (а) и по радиоактивности (б) в аминокислотном анализе гидролизата меченого даларгина, полученного при активации реакции на 5% Pt/МСГ.

Молярная радиоактивность меченого тритием даларгина при различных условиях проведения реакции изотопного обмена

Активатор реакции	$T$ , К	$t_p$	Даларгин нанесен на:	$A_M$ , Ки/ммоль
W	77	10 с	Стекло	8.4
W	77	20 с	»	16
W	77	60 с	»	17
W	77	20 с	Активированный уголь	0.47
W	77	20 с	МСГ	8.3
W	296	10 с	Стекло	31
5% Pd/C	335	25 мин	5% Pd/C	0.63
10% Pd/C	335	25 мин	10% Pd/C	4.1
5% Pt/МСГ	335	25 мин	5% Pt/МСГ	5.5

При активации реакции нагреванием вольфрамовой проволоки образуются атомы трития, которые в выбранных условиях эксперимента (расстояние до мишени 3 см, давление 0.5 Па при 77 К и 1.2 Па при 296 К) достигали стенок сосуда без столкновений с молекулами в газе, т.е. без потери энергии (прямой пролет атомов). В экспериментах при температуре стенок сосуда 296 К, на которые наносили даларгин, была получена удельная радиоактивность  $A_M = 31$  Ки/ммоль, что соответствует содержанию более одного атома трития в молекуле. Учитывая неравномерность распределения трития среди молекул пептида в объеме мишени (наиболее высокое включение трития происходит в молекулы на поверхности мишени – в данном эксперименте это около 20% молекул) и по аминокислотным остаткам пептида (65% трития содержится в остатке лейцина, рис. 2), можно предположить, что в этом случае удельная радиоактивность лейцина в составе поверхностных молекул пептида близка к 100 Ки/ммоль, что соответствует замещению на тритий 3 из 10 атомов водорода в составе этого остатка. Достаточно высокую степень замещения водорода на тритий в поверхностном слое мишени наблюдали ранее в реакции с аденином [22].

Использование для активации реакции катализатора 5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 413 К и давлении

третия 33 кПа в течение 40 мин в [23] позволило получить [<sup>3</sup>H]даларгин с удельной радиоактивностью  $A_M = 51$  Ки/ммоль. Таким образом, для достижения высокой степени изотопного обмена в даларгине необязательно проводить эксперимент с использованием нагревания всей системы до температуры 413 К, а достаточно получить интенсивный поток атомов трития, вступающих в реакцию с пептидом, находящимся при комнатной температуре. В этом случае расходуется существенно меньшее количество трития (около 0.1 Ки).

Однако эксперименты при 296 К приводили к образованию большого количества побочных продуктов, которые обнаруживались при ВЭЖХ анализе. При охлаждении стенок сосуда до 77 К уменьшалась как удельная радиоактивность пептида, так и количество побочных продуктов, что может облегчить интерпретацию результатов. Поэтому остальные эксперименты с термической активацией проводили при температуре мишени 77 К.

В таблице приведены молярные радиоактивности [<sup>3</sup>H]даларгина, определенные из данных аминокислотного анализа гидролизата пептида. Оказалось, что при взаимодействии атомарного трития с даларгином, нанесенным на стекло, при  $T = 77$  К увеличение длительности реакции от 10 до 20 с приводило

практически к двукратному увеличению молярной радиоактивности [ $^3\text{H}$ ]даларгина. Однако полученная за 20 с реакции величина является близкой к предельной в этих условиях, что подтверждено в эксперименте с обновлением поверхности мишени. Известно, что при воздействии атомов трития, поступающих из газовой фазы, с твердыми мишенями толщина реакционной зоны составляет около 1 нм [3, 24, 25]. При плотности вещества 1 г/см<sup>3</sup> доступность всех молекул мишени атомам трития будет создаваться при удельном покрытии поверхности сосуда слоем 1 мг/м<sup>2</sup>. В проведенных экспериментах использовали сосуды с шероховатыми стенками, и при массе пептида 0.15 мг толщина покрытия составляла около 5 мг/м<sup>2</sup>. Поэтому для увеличения удельной активности пептида провели эксперимент с обновлением поверхности мишени: после обработки атомарным тритием в течение 20 с перерастворяли вещество в метаноле и наносили на стенки заново. Однако двукратное обновление поверхности (продолжительность реакции 60 с) практически не изменило удельную радиоактивность [ $^3\text{H}$ ]даларгина, но увеличило количество побочных продуктов. Вероятно, молекулы пептида не образуют плотный слой на стекле, а удельная радиоактивность 17 Ки/ммоль является предельно высокой в рассматриваемых условиях эксперимента из-за высокой вероятности протекания побочных реакций. Примерами таких побочных реакций являются гидрирование бензольных колец в тирозине и фенилаланине, а их продукты отделяются от даларгина при дальнейшей очистке и в аминокислотном анализе.

Для повышения эффективности изотопного обмена при активации реакции нагреванием вольфрамовой проволоки использовали подложки из углеродных материалов – активированного угля и МСГ, на которые наносили даларгин. Углеродные подложки существенно повлияли на результат: при использовании активированного угля произошло снижение удельной радиоактивности пептида в 30 раз, а в случае МСГ – в 2 раза. Следует отметить, что в этих экспериментах тритий эффективно связывался с материалом подложки, и давление газа снижалось более чем в 10 раз. Таким образом, углеродные подложки нельзя рассматривать как инертные материалы, поскольку они могут связывать активированный тритий и влиять на ход изотопного обмена с пептидом, что отразилось на внутримолекулярном распределении трития.

Для препаратов, нанесенных на стекло, распределение оказалось практически одинаковым: основная часть радиоактивности содержалась в лейцине, имеющем алифатический радикал с третичным атомом углерода, а в ароматических аминокислотах фенилаланине и тирозине содержалось от 10 до 20%

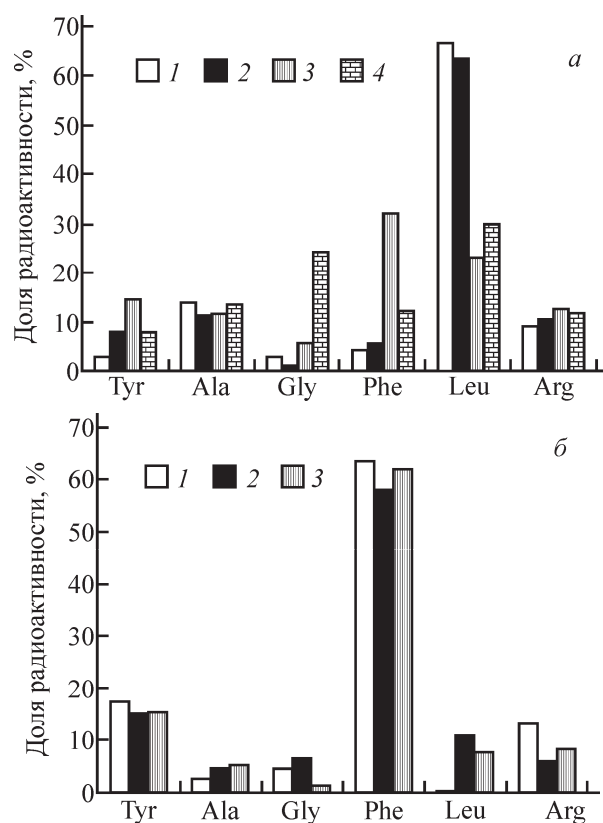


Рис. 3. Распределение радиоактивности по аминокислотным остаткам меченого даларгина, полученного при активации реакции: а – на вольфрамовой проволоке ( $T = 77 \text{ K}$ ,  $T_w = 1850 \text{ K}$ ); б – на катализаторах 5% Pd/C (1), 10% Pd/C (2), 5% Pt/МСГ (3) ( $T = 335 \text{ K}$ ,  $t_p = 25 \text{ мин}$ ,  $p_0 = 6.1 \pm 0.1 \text{ Па}$ ). На а даларгин нанесен на: 1 – стекло (20 с), 2 – стекло (60 с), 3 – уголь (20 с), 4 – МСГ (20 с).

трития (рис. 3, а). Это соответствует представлениям о механизме изотопного обмена под действием атомов трития с первой лимитирующей стадией отрыва атома водорода от исходной молекулы и образованием промежуточного радикала. В случае ароматических аминокислот с этой реакцией будет конкурировать гидрирование бензольного кольца, что приводит к образованию побочных продуктов, отделяемых при ВЭЖХ и аминокислотном анализе.

При обработке атомами трития пептида, нанесенного на МСГ, доля трития существенно уменьшалась в лейцине, но возрастала в составе глицина. При нанесении даларгина на активированный уголь распределение трития внутри пептида изменялось более кардинально: радиоактивность ароматических аминокислот возрастала до 50% и снижалась в лейцине. Включение трития в ароматические фрагменты молекул характерно для реакций изотопного обмена, протекающих в условиях спилловера трития по поверхностям в катионной форме [4, 26]. Вероятно, при адсорбции атомов трития на активированном угле происходит их поляризация вплоть до образования пары ( $^3\text{H}^+$ )( $e^-$ ), переход электрона в ва-

лентную зону (как это описано в работе [27] при сорбции на разных материалах) или полная потеря электрона с образованием протонов, стабилизированных подложкой, и как следствие взаимодействие с пептидом в виде катионов по электрофильному механизму. Аналогичный эффект изменения механизма и состава продуктов реакции ранее наблюдали в экспериментах с ФБНа [9]. Из-за высокой удельной поверхности угля средняя удельная толщина его покрытия пептидом невысока (около  $0.08 \text{ мг/м}^2$ ), что приводит к существенному вкладу электрофильного механизма в реакцию изотопного обмена. Снижение радиоактивности даларгина при нанесении на уголь обусловлено тем, что активированный на вольфрамовой проволоке тритий термализуется в порах и связывается с поверхностью угля, которая покрыта кислородсодержащими группами. Так как у МСГ удельная поверхность меньше, пептид способен практически полностью покрыть этот материал монослоем, что уменьшает вклад реакций с предварительной адсорбцией атомов трития на подложке. Однако взаимодействие молекул пептида с поверхностью МСГ оказывает небольшое влияние на распределение трития по остаткам. Снижение радиоактивности лейцина происходит, скорее всего, по этой причине.

Для выявления влияния МСГ на реакцию изотопного обмена, активированного наноразмерными катализаторами, нанесенными на подложки, провели эксперименты с даларгином в присутствии 5% Pd/C, 10% Pd/C и 5% Pt/МСГ. Условия активации трития соответствовали использованным в экспериментах с ФБНа [9]. Для катализатора 5% Pd/C, использованного в работе [9], в настоящем исследовании получена наименьшая удельная радиоактивность даларгина ( $0.63 \text{ Ки/ммоль}$ ). Это, скорее всего, обусловлено связыванием трития на носителе, содержащем кислородсодержащие группы, которые не удалялись при отжиге. Более высокие радиоактивности получены на 10% Pd/C ( $4.1 \text{ Ки/ммоль}$ ) и 5% Pt/МСГ ( $5.5 \text{ Ки/ммоль}$ ), что более чем в 10 раз превышает результат, полученный при обработке атомами трития нанесенного на уголь даларгина и сопоставимо с экспериментами при нанесении даларгина на стекло.

Результаты аминокислотного анализа показали, что в ароматические остатки включается до 80% трития, причем распределение по аминокислотам оказалось одинаковым для всех катализаторов (рис. 3, б). Поэтому в качестве основного механизма протекания реакции можно рассматривать спилловер активированного трития от катализатора к молекулам пептида по поверхности углеродного материала, когда тритий приобретает катионные свойства, поэтому изотопный обмен протекает преимущественно по реакции электрофильного замещения. Важ-

но отметить, что этот результат получен при 335 К, тогда как в работе [23] с активацией реакции на 5% Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 413 К большей реакционной способностью обладали остатки глицина и аланина, и только повышение температуры до 463 К способствовало увеличению количества трития в ароматических фрагментах (остатки фенилаланина и тирозина), что подтверждает сильное влияние материала подложки на эффективность спилловера трития и механизм изотопного замещения.

Таким образом, нанесение даларгина на МСГ в методе термической активации трития на вольфрамовой проволоке не приводило к увеличению молярной радиоактивности по сравнению с традиционным вариантом нанесения вещества на стеклянные стенки. При получении плотных или толстых покрытий подложки веществом, скорее всего, будет сохраняться радикальный механизм изотопного замещения. Однако использованный вариант нанесения даларгина на высокоразвитую поверхность активированного угля приводил к уменьшению удельной радиоактивности за счет термализации трития в порах и связывания его с подложкой и существенно изменял внутримолекулярное распределение трития. Участие подложки как среды, меняющей химические свойства активированного трития, открывает перспективы исследования других микропористых материалов с целью поиска новых вариантов метода термической активации, позволяющих целенаправленно менять внутримолекулярное распределение трития.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 16-33-00589 и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

### Список литературы

- [1] Badun G. A., Chernysheva M. G., Ksenofontov A. L. // *Radiochim. Acta*. 2012. Vol. 100. P. 401–408.
- [2] Badun G. A., Chernysheva M. G., Tyasto Z. A. et al. // *Radiochim. Acta*. 2010. Vol. 98. P. 161–166.
- [3] Тясто З. А., Михалина Е. В., Чернышева М. Г., Бадун Г. А. // *Радиохимия*. 2007. Т. 49, N 2. С. 163–165.
- [4] Zolotarev Y. A., Dadayan A. K., Bocharov E. V. et al. // *Amino Acids*. 2003. Vol. 24. P. 325–333.
- [5] Шевченко В. П., Нагаев И. Ю., Мясоедов Н. Ф. // *Успехи химии*. 2003. Т. 72, N 5. С. 471–497.
- [6] Шевченко В. П., Нагаев И. Ю., Шевченко К. В. и др. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53, N 3. С. 285–288.
- [7] Шевченко В. П., Бадун Г. А., Нагаев И. Ю. и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2010. Т. 51, N 2. С. 128–131.
- [8] Шевченко В. П., Нагаев И. Ю., Бадун Г. А. и др. // *Докл. АН*. 2012. Т. 442, N 5. С. 636–641.
- [9] Шевченко В. П., Разживина И. А., Чернышева М. Г. и др. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57, N 3. С. 264–271.
- [10] Razzhivina I. A., Badun G. A., Chernysheva M. G. et al. // *Mendeleev Commun.* 2016. Vol. 26. P. 59–60.

- [11] Machado B. F., Serp P. // Catal. Sci. Technol. 2012. Vol. 2. P. 54–75.
- [12] Huang C., Li C., Shi G. // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 8848–8868.
- [13] Grayfer E. D., Kibis L. S., Stadnichenko A. I. et al. // Carbon. 2015. Vol. 89. P. 290–299.
- [14] Костогруд И. А., Замчий А. О., Баранов Е. А. и др. // Науч. обозрение. Физ.-мат. науки. 2014. N 1. С. 54–55.
- [15] Reina A., Jia X., Ho J. et al. // Nano Lett. 2009. Vol. 9. P. 30–35.
- [16] Makotchenko V. G., Grayfer E. D., Nazarov A. S. et al. // Carbon. 2011. Vol. 49. P. 3233–3241.
- [17] Опаловский А. А., Назаров А. С., Уминский А. А., Чичагов Ю. В. // ЖНХ. 1972. Т. 17, N 10. С. 2608–2611.
- [18] Selig H., Sunder W. A., Vasile M. J. et al. // J. Fluorine Chem. 1978. Vol. 12. P. 397–412.
- [19] Tsugita A., Scheffler J. J. // Eur. J. Biochem. 1982. Vol. 124. P. 585–588.
- [20] Spackman D. H., Stein W. H., Moore S. // Anal. Chem. 1958. Vol. 30. P. 1185–1190.
- [21] Trofimova L., Ksenofontov A., Mkrtchyan G. et al. // Curr. Anal. Chem. 2016. Vol. 12. P. 349–356.
- [22] Сидоров Г. В., Бадун Г. А., Баимова Е. А. и др. // Радиохимия. 2005. Т. 47, N 3. С. 284–288.
- [23] Золотарев Ю. А., Дадаян А. К., Васьяковский Б. В. и др. // Биоорг. химия. 2000. Т. 26, N 7. С. 512–515.
- [24] Баратова Л. А., Богачева Е. Н., Гольданский В. И. и др. Тритиевая планиграфия биологических макромолекул. М.: Наука, 1999. 175 с.
- [25] Бадун Г. А., Федосеев В. М. // Радиохимия. 2001. Т. 43, N 3. С. 267–271.
- [26] Шевченко В. П., Нагаев И. Ю., Мясоедов Н. Ф. // Радиохимия. 2002. Т. 44, N 4. С. 353–357.
- [27] Филатов Э. С., Симонов Е. Ф., Орлова М. А. // Успехи химии. 1981. Т. 50, N 12. С. 2167–2197.