

## **Отзыв официального оппонента**

на диссертацию Разживиной Ирины Андреевны

### **«Роль спилловера при получении меченых соединений методами изотопного обмена с газообразным тритием»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 - Радиохимия

Диссертация Разживиной И.А. посвящена получению меченных тритием соединений с помощью изотопного обмена с газообразным тритием. В работе использованы два способа активации трития: на вольфрамовой проволоке при температуре около 2000 К и на наноразмерных катализаторах с подложками углеродных материалов (5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ) при нагревании до 335-405 К. Эти методы уже являются классическими подходами для получения меченых соединений. **Актуальность диссертации** непосредственно связана с дальнейшим развитием этих методов, с расширением их возможностей и исследованием их фундаментальных основ. Так, изучение явления спилловера, то есть перемещения активных частиц с одной фазы, на которой они образуются или сорбируются, на другую, которая не способна образовывать или сорбировать активные частицы сама по себе, является ключевым в данной работе.

В данной работе получены новые данные по спилловеру трития, и на основании анализа продуктов реакции трития с модельными соединениями предложены механизмы спилловера, которые вполне согласуются с принятыми представлениями об этом явлении, а также существенно дополняют возможности рассмотренных методов.

**Новизна данной работы** неотрывно связана с ее актуальностью. В работе предложено несколько вариантов исполнения экспериментов методом термической активации трития на вольфрамовой проволоке и методом каталитического изотопного обмена с применением порошкообразных

наноразмерных катализаторов. Например, в методе термической активации трития впервые наносили обрабатываемое соединение не только на стеклянные стенки реактора, но и на подложки углеродных материалов – активированного угля и графеноподобного материала малослойного графита.

В работе особое внимание уделено актуальной проблеме деструкции соединений во время введения метки, поэтому все эксперименты проведены специально в мягких условиях – давление трития от 0,55 до 6,2 Па, в большинстве случаев температура мишени не превышала 335 К. Такой подход позволяет увеличить химический выход обрабатываемых соединений и снизить степень их разрушения в ходе реакции.

В работе впервые проведено комплексное сравнение введения трития в органические молекулы двумя способами. Был выбрано несколько соединений с различными химическими свойствами (4-фенилбензоат натрия, пептид даларгин, полимерные пленки разного состава и строения) и проанализированы продукты их реакции. Такой комплексный подход позволил выявить первостепенную значимость подложки для состава продуктов реакции с тритием вне зависимости от способа активации реакции.

В данной работе получены уникальные данные, касающиеся спилловера через газовую фазу, имеющие большое **фундаментальное значение**. Помимо перемещения активированного трития с вольфрамовой проволоки по объему реакционного сосуда, что давно известно и достаточно хорошо изучено, впервые обнаружено, что спилловер через газовую фазу возможен и при активации реакции на катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/МСГ при 335 или 405 К. Хотя это явление гораздо более слабо выражено, чем при активации на вольфраме, благодаря высокой чувствительности трития как индикатора удалось зафиксировать продукты реакции изотопного замещения водорода на тритий для соединений, пространственно отделенных от катализатора. Вероятно, именно использование низкого давления газа позволило наблюдать это явление.

Таким образом, сформулированная **цель работы** - сопоставить влияние спилловера трития по углеродным подложкам и через газовую фазу на получение меченых соединений методами изотопного обмена – вполне обоснована, а поставленные задачи успешно решены.

**Практическая значимость** полностью отражена в тексте диссертации. Исследованные методы имеют безусловное практическое значение для получения меченных тритием соединений, которые широко применяются в физико-химических и биохимических исследованиях. Получены интересные данные по влиянию подложки материала на распределение трития в даларгине, что может послужить новым направлением в разработке селективных методов введения трития.

Кроме того, в работе предложен новый метод дефектоскопии полимерных пленок за счет низкой реакционной способности активированного трития, поступающего в газовую фазу с наноразмерных катализаторов при 335 К. По результатам этой части работы получен патент РФ.

Полимерные пленки полиэтилена с равномерным распределением трития по поверхности, полученные с помощью метода термической активации, успешно использованы для исследования активации люминесценции бактерий *Photobacterium phosphoreum* при внешнем воздействии на них  $\beta$ -излучения трития.

Диссертация Разживиной И.А. имеет классическую структуру и включает список сокращений, введение (глава 1), обзор литературы (глава 2), экспериментальную часть (глава 3), результаты и их обсуждение (глава 3), заключение, выводы, список литературы, два приложения, благодарности.

Обзор литературы состоит из трех больших разделов. Первый раздел посвящен методам получения меченных тритием органических соединений с акцентом на методы изотопного обмена. Второй раздел «Структура металлических катализаторов на подложках углеродных материалов»

содержит сведения, необходимые для лучшего понимания процессов спилловера в системах металл-подложка, которому посвящен третий раздел. В этом разделе подробно разобраны стадии и механизмы спилловера, а также имеющиеся знания о спилловере по углеродным материалам и через газовую фазу.

В экспериментальной части приведены сведения об использованных материалах и оборудовании, описаны эксперименты по введению метки в модельные соединения, методы очистки и анализа продуктов реакций и определения радиоактивности.

Результаты и их обсуждение включают в себя разделы, посвященные результатам введения трития в модельные соединения (даларгин, 4-фенилбензоат натрия) и материалы (полимерные пленки капрона, полиэтилена, полиэтилентерефталата) разными методами. В качестве результатов приведены радиоактивности даларгина, ФБНа и пленок на всех стадиях работы, доля лабильного трития, химический выход, внутримолекулярное распределение трития. В конце каждого раздела обсуждаются механизмы спилловера, взаимодействия соединения с тритием и сопутствующие процессы.

В разделах 4.1 и 4.2 для метода термической активации трития на вольфрамовой проволоке при температуре 1800-2000 К продемонстрировано влияние температуры вещества, температуры вольфрамовой проволоки, расстояния от проволоки до мишени, структуры материала (для полимерных пленок), подложки, толщины реакционного слоя на результат реакции с соединениями.

В разделах 4.3 и 4.4 рассмотрены результаты взаимодействия трития, активированного на катализаторах 5% Pd/C, 10% Pd/C, 5% Pt/MCG нагреванием до температуры 335 и 405 К с теми же модельными объектами в условиях спилловера по углеродной подложке катализатора и через газовую

фазу. Имеются данные о влиянии на результаты реакции давления в системе, предварительного отжига катализатора.

В разделе результатов 4.5 кратко приведены результаты экспериментов, демонстрирующих применение исследованных в работе методов – для исследования биологической активации люминесцентных бактерий излучением трития и для дефектоскопии полимерных материалов.

В заключении автор кратко обобщает результаты и рассуждает о возможностях полученных закономерностей.

К несомненным достоинствам работы можно отнести высокую достоверность полученных автором результатов, подтверждаемых применением различных современных физико-химических методов исследования и высокоэффективных методов анализа. В диссертации грамотно оформлены и представлены результаты работы, которые вносят важный вклад в развитие методов получения меченых соединений, основанных на изотопном обмене с газообразным тритием, и дополняют библиотеку знаний о явлении спилловера водорода. Работа характеризует диссертанта как высококвалифицированного специалиста и успешного исследователя.

К тексту работы имеется ряд вопросов и замечаний:

1. Недостаточно полно описано, какие меченые продукты могут образоваться в результате взаимодействия трития с полимерными пленками в различных условиях. Каким способом можно доказать существование этих продуктов?

2. Требуется обосновать, как выбирали длительность реакции в каждом случае. Что известно о кинетике накопления меченых продуктов и изменении со временем их удельной радиоактивности?

3. В данной работе рассмотрен спилловер только по подложкам двух углеродных материалов – широко используемого угля и графеноподобного

МСГ. Действительны ли полученные закономерности для других углеродных материалов и других подложек катализаторов – оксидов, солей?

4. Какие преимущества дают использованные в работе методы кроме снижения степени разрушения меченых соединений?

В целом диссертация производит хорошее впечатление по актуальности решаемых задач, новизне полученных результатов, объему проведенных экспериментов и эффективности использования современных методов. В связи с этим сделанные замечания не носят принципиального характера и являются скорее рекомендательными.

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. Результаты работы опубликованы в ведущих международных рецензируемых изданиях, доложены на международных и российских конференциях. Таким образом, по актуальности, научной новизне, объему выполненной работы, практической и теоретической значимости полученных результатов работа Разживиной И.А. «Роль спилловера при получении меченых соединений методами изотопного обмена с газообразным тритием» является научно-квалификационной работой, в которой решена задача исследования спилловера при получении меченых тритием соединений методами изотопного обмена. Содержание работы отвечает паспорту специальности 02.00.14 – Радиохимия и требованиям ВАК. Диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным в п. 9 и п. 14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Разживина И.А. заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.14 – Радиохимия.

Заведующий лабораторией химии технеция  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН)  
кандидат химических наук (специальность 02.00.14 – Радиохимия)

Я, Константин Эдуардович Герман, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшей обработкой.

К.Э. Герман

« 09 » 09 2019 г.

Подпись заведующего лабораторией химии технеция Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН) кандидата химических наук Константина Эдуардовича Германа.

Почтовый адрес: 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

E-mail: [usekr@phycbe.ac.ru](mailto:usekr@phycbe.ac.ru), тел. +74953352004

Заверяю

Ученый секретарь

Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской Академии Наук (ИФХЭ РАН),  
кандидат химических наук



И.Г. Варшавская