

КОВАЛЕНТНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ С НАНОАЛМАЗАМИ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ 18-КРАУН-6

© 2023 г. А. Г. Казаков^{а, *}, Т. Ю. Екатова^а, Ю. С. Бабеня^а, Г. А. Бадун^б

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^б Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023, после доработки 31.03.2023, принята к публикации 03.04.2023

Получены меченные тритием аминоксодержащие производные краун-эфира (КЭ) 18-краун-6, которые были использованы для определения возможности ковалентной модификации поверхности наноалмазов (НА). Меченные тритием КЭ закреплялись на поверхности НА путем создания амидной связи между аминогруппами эфиров и карбоксильными группами поверхности. Определены степень модификации поверхности НА и изменение физико-химических параметров: удельной площади поверхности, размеров агрегатов и ζ -потенциала в воде, pH суспензий.

Ключевые слова: наноалмазы, краун-эфиры, производные 18-краун-6, тритий, хроматография.

DOI: 10.31857/S0033831123030115, **EDN:** EOPSKK

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в качестве сорбентов для разделения и/или концентрирования различных веществ исследуются углеродные наноматериалы, среди которых одним из наиболее перспективных является наноалмаз (НА). На его поверхности присутствует большое количество функциональных групп, таких как $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COOR}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и др., что обуславливает не только его сорбционные свойства, но и возможности направленного изменения химического состава поверхности (модификации) с целью их изменения [1]. Потенциальные области применения наноалмазов зависят от размера наночастиц и их агрегатов в водных растворах и устойчивости образуемых ими суспензий, а возможность варьировать эти свойства путем модификации поверхности позволяет рассматривать наноалмазы для применения в самых различных задачах. Так, НА рассматриваются для применения в качестве сорбентов для очистки воды, загрязненной тяжелыми металлами [2–5], для очистки воздуха от углекислого газа [6]. Благодаря способности сорбировать как органические вещества, так и катионы металлов, низкой токсичности и высокой биосовместимости НА активно исследуются как носители лекарственных веществ для их адресной доставки в нужную область организма [7, 8], а также как но-

сители короткоживущих изотопов для диагностики и терапии в ядерной медицине [9–14]. Так, нами изучалась сорбция медицинских изотопов иттрия [9–11], радия [9], висмута [9], галлия [12], актиния [13] и технеция [14] коммерческими и модифицированными НА, при этом установлено, что НА количественно сорбируют катионные формы трех- и четырехвалентных элементов, образуя устойчивые в модельных биологических средах конъюгаты.

В то же время для решения ряда задач радиохимии актуальна разработка сорбента, селективно связывающего такие радионуклиды, как ^{223}Ra , ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{137}Cs и др. Для этих целей перспективной является модификация поверхности НА краун-эфирами (КЭ) – макроциклическими эфирами, известными своими свойствами прочно связывать щелочные и щелочноземельные металлы [15]. В частности, производные 18-краун-6 (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана, далее 18К6) используются для удаления ^{90}Sr и ^{137}Cs из сточных вод, причем для этих целей применяются твердофазные сорбенты с нанесенными КЭ вместо жидкость-жидкостной экстракции в органическом разбавителе [16–21]. Сорбенты, содержащие 18К6 и его производные, рассматриваются также для сорбции радия [22, 23], что может найти применение для извлечения ^{226}Ra из отработавших источников [24] для повторного использования. Также такой сорбент может быть

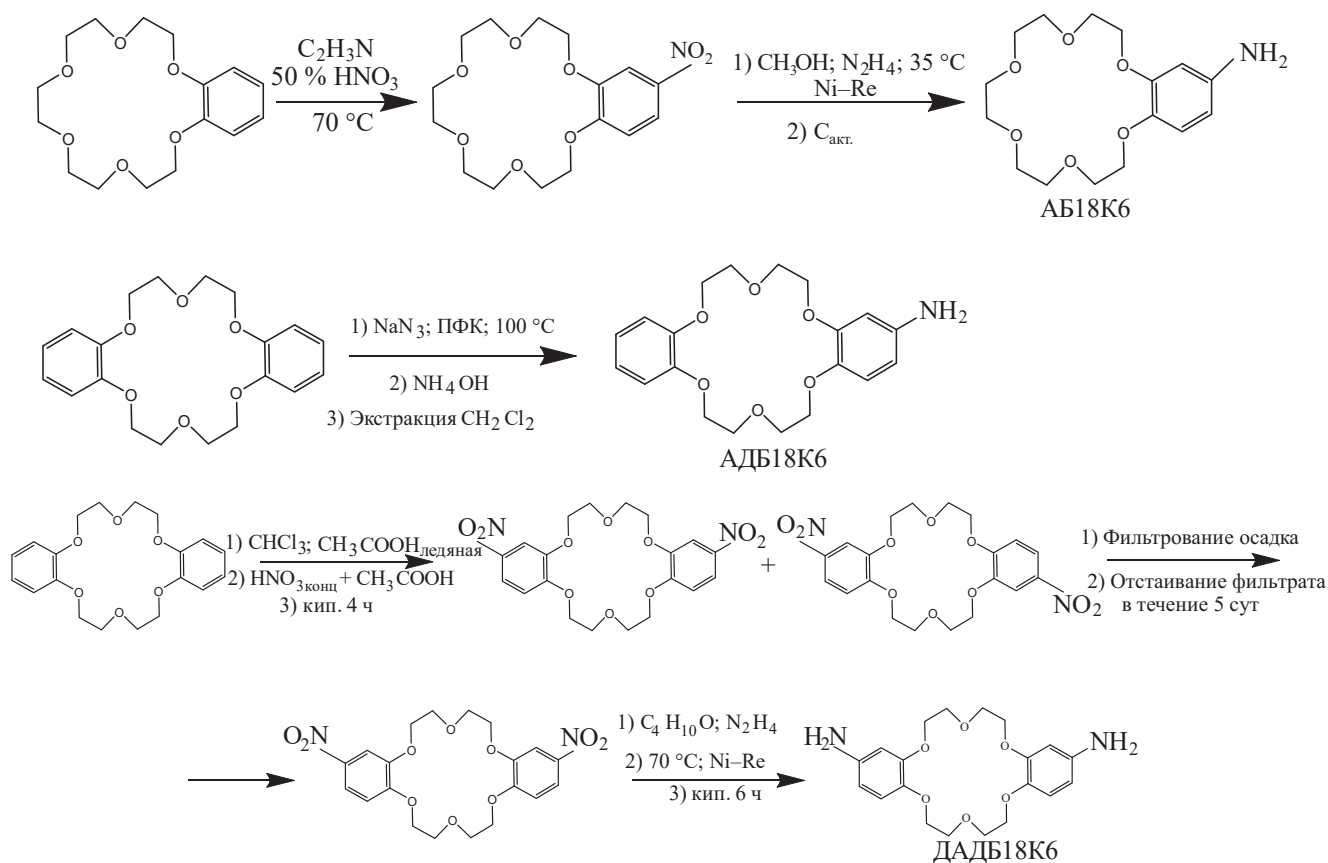


Рис. 1. Схемы синтеза и структуры использованных краун-эфиров.

носителем ^{223}Ra для ядерной медицины, где он используется только в виде хлорида ввиду отсутствия связывания с хелаторами.

На сегодняшний день в литературе представлена только одна работа, где описан способ связывания КЭ с НА, которое проводили, нагревая вещества в вакуумированной ампуле в течение нескольких часов [25]. Способ обеспечивает связывание, однако неудобен для масштабирования получения модифицированных НА, поэтому разработка простого способа является актуальной задачей. Таким образом, целью нашей работы являлась разработка эффективного способа ковалентного закрепления КЭ на поверхности НА с использованием меченных триетил КЭ для их количественного определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные краун-эфир и их получение

Исходные КЭ – бензо-18К6 и дибензо-18К6 – были получены от Acros Organics (Бельгия) с

чистотой не менее 97%. В работе нами синтезированы и изучены следующие аминосодержащие производные 18К6: 4'-аминобензо-18К6, 4'-аминодибензо-18К6 и 4',4''-диаминодибензо-18К6 (далее АБ18К6, АДБ18К6 и ДАДБ18К6 соответственно), структуры и схемы синтеза которых представлены на рис. 1. АБ18К6, представлявший собой темно-коричневого цвета, синтезировали из бензо-18К6 в две стадии путем нитрования последнего и дальнейшего восстановления полученного продукта. АДБ18К6 – бледно-розовый порошок с $T_{\text{пл}} = 158\text{--}163^\circ\text{C}$ – получали в одну стадию аминированием дибензо-18К6 с использованием азидата натрия. ДАДБ18К6 (или *цис*-диаминодибензо-18К6) синтезировали из дибензо-18К6 в две стадии по аналогии с получением АБ18К6. При этом при нитровании получали смесь *цис*- и *транс*-изомеров, и менее растворимый *транс*-изомер отделяли фильтрованием. После длительного стояния маточного раствора из него выпал *цис*-изомер, который затем восстановили до ДАДБ18К6, получив порошок песочного цвета с $T_{\text{пл}} = 178\text{--}180^\circ\text{C}$.

Для характеристики полученных веществ на каждой стадии их синтеза использовали измерение температуры плавления (Boetius PHMK 05, ГДР), ЯМР-спектроскопию (Bruker CXP-200, Bruker, Россия, относительно тетраметилсилана), элементный анализ на C,H,N-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Италия) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash, США). Спектры ЯМР, температуры плавления и отношения C : H : N во всех полученных соединениях совпадали с литературными данными [26, 27], а чистота составляла не менее 95%.

Получение меченных тритием КЭ

Для определения КЭ использовали меченные тритием соединения, которые получали с помощью метода термической активации [28, 29]. Введение трития в АДБ18К6 детально описано в работе [24], в то время как получение меченых АБ18К6 и ДАДБ18К6 проводили впервые. Для введения трития в эти соединения использовали навески КЭ массой 0.6 мг. 1 мл раствора вещества в этаноле (АБ18К6) или хлороформе (ДАДБ18К6) равномерно распределяли по стенкам реакционного сосуда и удаляли растворитель испарением. Сосуд вакуумировали, охлаждали стенки жидким азотом, заполняли сосуд газообразным тритием до давления 0.5 Па и проводили активацию реакции нагреванием вольфрамовой проволоки до 1900 К в течение 10 с. Затем вещество смывали этанолом или хлороформом и многократно отгоняли растворитель для удаления лабильной метки.

Содержание трития в образцах определяли с помощью жидкостной сцинтилляционной (ЖС) спектрометрии (на ЖС-спектрометрах GreenStar, Россия и RackBeta 1215, LKB Instruments, Финляндия) с использованием ЖС-коктейля UltimaGold (Perkin Elmer, США).

Для определения чистоты меченных тритием КЭ (МКЭ) использовали тонкослойную хроматографию на пластинках с Al_2O_3 60 F_{254} (Merck, Германия). Элюенты для хроматографии предварительно подбирали с использованием немеченных КЭ, определяя R_f в иодной камере. Дальнейшую очистку МКЭ от радиоактивных примесей, образованных при взаимодействии атомного трития с основным соединением, или от возможных примесей, оставшихся в продукте после синтеза, проводили методом колоночной хроматографии на колонках высотой 4 и диаметром 0.4 см, заполненных ок-

сидом алюминия. Элюирование проводили этанолом (все КЭ, кроме ДАДБ18К6) или хлороформом (ДАДБ18К6) с приложением внешнего давления, собирая фракции элюата по 100 мкл.

Изученные НА и их модификация

В работе использовали коммерчески доступные наноалмазы детонационного синтеза марки DND-STP (далее STP, производства СКТБ "Технолог", Россия). Также проводили их модификацию обработкой смесью кислот, а затем ковалентным связыванием КЭ с поверхностью наночастиц.

Обработку смесью кислот проводили по следующей методике. В круглодонную колбу помещали 1 г STP и 100 мл смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 3 по объему, после чего реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 120°C. После окончания реакции STP с модифицированной поверхностью (далее «окисленные STP», ок-STP) отделяли от раствора центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин (центрифуга ЦЛн-16, НВ-Лаб, Россия), затем добавляли 25 мл бидистиллированной воды, суспендировали ок-STP в ультразвуковой ванне и снова центрифугировали. Процедуру отмывки повторяли 5 раз до достижения pH надосадочной жидкости, близкого к нейтральному. Полученные по данной методике НА (ок-STP) высушивали при 100°C в течение 12 ч. Как показано нами ранее, окисление в смеси кислот ведет к увеличению количества карбоксильных групп на поверхности STP примерно в три раза [9].

Для ковалентного связывания КЭ с поверхностью НА использовали один из известных способов создания амидной связи – с использованием дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК) в качестве катализатора, схема синтеза представлена на рис. 2. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, суспендировали навеску 100 мг ок-STP, 5–10 мг КЭ, предварительно перемешанного с соответствующим МКЭ, 15 мг ДЦГК и 5–10 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч, затем фильтровали осадок на стеклянном пористом фильтре с диаметром пор 16 мкм (для АДБ18К6 и ДАДБ18К6) или 40 мкм (для АБ18К6) с использованием вакуумного насоса, промывая последовательно 5 мл кипящего CHCl_3 , 10 мл нагретого до 100°C диметилформамида и снова 5 мл кипящего CHCl_3 . Полученный на фильтре осадок выдерживали в сушильном шкафу при 100°C в течение 24 ч до достижения постоянной массы. Для харак-

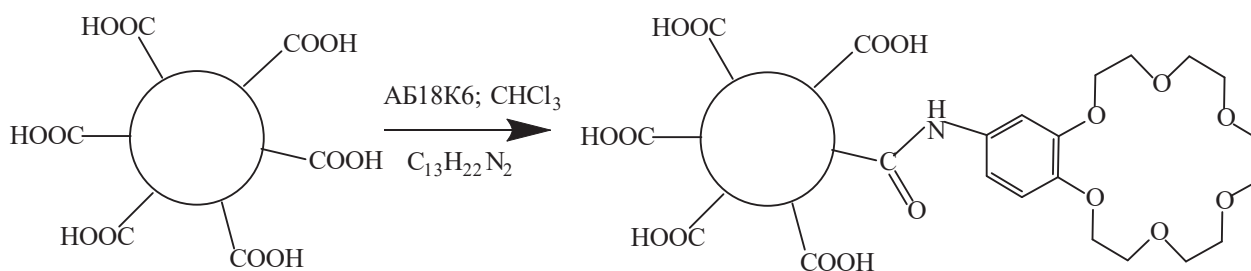


Рис. 2. Схема реакции ковалентного связывания ок-STP с КЭ на примере АБ18К6.

теризации отдельно готовили модифицированные тем же методом НА, но без добавления МКЭ.

Характеризация коммерческих и модифицированных наноалмазов

В работе определяли следующие физико-химические свойства коммерческих и модифицированных STP: размеры агрегатов в водных растворах, ζ -потенциал их поверхности, pH суспензий в воде и количество КЭ, ковалентно-связанных с поверхностью НА.

Размеры агрегатов наночастиц в водных растворах и значение ζ -потенциала их поверхности определяли на приборе Zetasizer Nano ZS Zen3600 (Malvern Instruments, Великобритания).

Величину удельной поверхности НА определяли методом тепловой десорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2000 (Micromeritics, США). Расчет удельной поверхности проводили по методу БЭТ с помощью пакета программ фирмы Micromeritics, входящего в комплектацию прибора.

Измерение pH проводили с использованием pH-метра Эксперт-pH (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Для определения количества КЭ, ковалентно-связанных с поверхностью ок-STP, навеску модифицированных НА, полученных по описанной выше методике, диспергировали в воде с использованием ультразвукового диспергатора МЭФ93.Т (ООО «Мэлфиз-ультразвук», Россия), получая суспензии с содержанием частиц 0.25 г/л, регистрируя затем радиоактивность ее аликвоты методом ЖСС. Для учета гашения НА предварительно определяли счетный коэффициент по скорости счета аликвот суспензии STP, к которым добавляли меченный тритием 18К6 с известной активностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очистка МКЭ от радиоактивных примесей, образующихся в процессе мечения, и удельная активность очищенных продуктов

При подборе условий ТСХ изучаемых КЭ установлено, что оптимальным элюентом для АБ18К6 являлся 95%-ный этанол, что, как показано нами ранее, характерно и для АДБ18К6 [27], в то время как для ТСХ ДАДБ18К6 более подходящим элюентом был CHCl_3 вследствие крайне низкой растворимости данного КЭ в большинстве органических растворителей. В данных условиях R_f всех КЭ составлял от 0.8 до 0.85.

С помощью ТСХ было установлено, что при получении меченных тритием КЭ помимо меченого материнского соединения образуются радиоактивные примеси, которые остаются на старте. Доля радиоактивности примесей составила 14% для АБ18К6 и 40% для ДАДБ18К6, что подтверждает высокую эффективность метода термической активации для введения трития в КЭ. С помощью колоночной хроматографии удалось эффективно очистить меченные препараты от радиоактивных примесей. Меченные КЭ элюируются в объеме 0.5–1.5 мл (рис. 3).

Ранее получение меченных тритием циклических полиэфиров описано только в работах 1984 г. [28] и в нашей недавней работе [24]. В первом случае авторы использовали метод мечения, для которого характерен высокий расход трития, поэтому целесообразно сравнить полученные значения удельных активностей настоящей работы с данными второй публикации.

Удельная активность меченных тритием АБ18К6 и ДАДБ18К6 составила 42 и 65 ТБк/моль соответственно, а значение удельной активности АДБ18К6, определенное нами ранее, – 108 ТБк/моль. Для оценки влияния строения производных 18К6 на

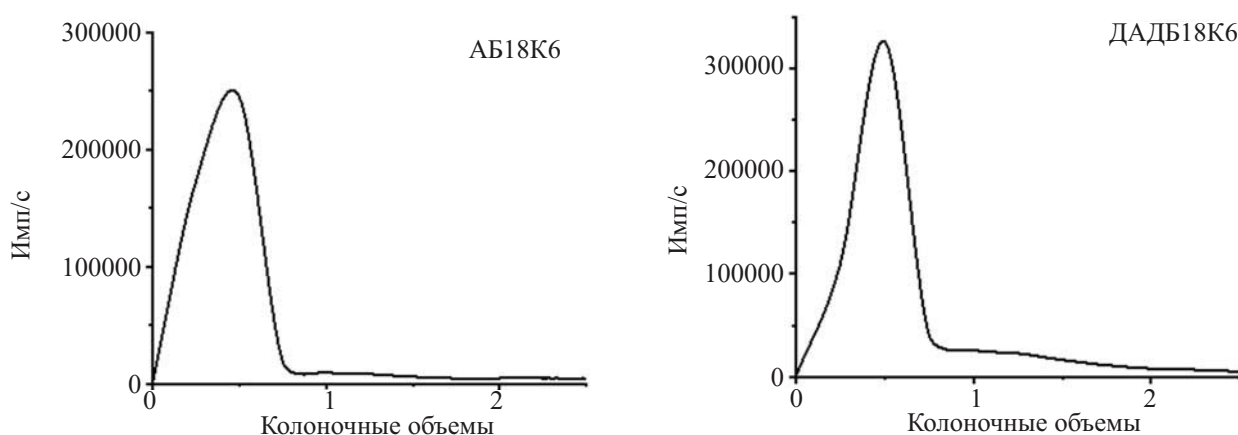


Рис. 3. Профили элюирования АБ18К6 и ДАДБ18К6 на колонках с Al_2O_3 (40×4 мм).

полноту мечения полученные нами в настоящей работе и ранее значения удельной активности представлены в табл. 1. Ранее нами установлено, что введение в структуру молекулы бензольного кольца снижало удельную активность, что видно из данных таблицы на примере 18К6 и бензо-18К6 (89 и 55 ТБк/моль соответственно). Однако, в настоящей работе показано, что такая закономерность отсутствовала для аминоксодержащих производных: удельная активность АДБ18К6 и ДАДБ18К6 (108 и 65 ТБк/моль), имеющих в структуре по два бензольных кольца, выше, чем у АБ18К6 с одним кольцом (42 ТБк/моль). С другой стороны, относительно низкую удельную активность АБ18К6 можно объяснить тем, что в процессе подготовки препарата к введению трития вещество не образовало равномерную тонкую пленку на стенах сосуда, так как АБ18К6 при комнатной температуре – жидкость. Предположительно, в процессе испарения растворителя АБ18К6 собирался на поверхности стекла в виде микрокапель, вследствие чего уменьшалась доступная атомам трития поверхность мишени. Установлено, что присутствие аминоксодержащей группы в молекуле КЭ снижает удельную активность соответ-

ствующего МКЭ. Так, удельная активность АБ18К6 на 13 ТБк/моль меньше, чем бензо-18К6, а удельная активность ДАДБ18К6 на 43 ТБк/моль меньше, чем АДБ18К6.

Показано, что доля образующихся примесей для различных МКЭ может существенно отличаться, например, для АДБ18К6 она составила 12%, а для ДАДБ18К6 возросла до 40%. Такое различие может быть связано как с различием в структуре МКЭ, так и с количеством примесей в исходном препарате. Тем не менее, результаты работы показывают, что метод термической активации трития является эффективным способом введения трития в КЭ. Удельная активность всех полученных меченых МКЭ оказалась достаточно высокой, что позволяет их использовать для изучения ковалентной пришивки к НА.

*Нанесение КЭ на поверхность НА
с последующим изучением свойств
полученных продуктов*

Ранее ковалентное связывание краун-эфиров аминобензо-15-краун-5 и АБ18К6 с поверхностью

Таблица 1. Условия ТСХ МКЭ и характеристики меченых препаратов. Данные для АБ18К6 и ДАДБ18К6 получены в настоящей работе, для остальных МКЭ определены нами ранее [24].

МКЭ	Элюент в ТСХ	R_f	Чистота, %	$A_{уд}$, ТБк/моль
18К6	Этанол	0.75	96	89
Бензо-18К6	Этанол	0.75	91	55
Гидроксиметил-18К6	Этанол	0.8	98	18
АБ18К6	Этанол	0.85	86	42
АДБ18К6	Этанол	0.8	88	108
ДАДБ18К6	Хлороформ	0.85	60	65

Таблица 2. Данные по ковалентному связыванию КЭ с поверхностью ок-STP при различном соотношении НА/КЭ в реакционной смеси

КЭ	Отношение НА/КЭ в реакционной смеси	мкмоль КЭ/г ок-STP
АБ18К6	20	9.3
	10	19.5
АДБ18К6	20	5.1
	10	20.6
ДАДБ18К6	20	16.4
	10	4.9

НА описано только в работе [25], где для образования амидной связи использовали длительное нагревание аминоксодержащих КЭ с НА в вакуумированной ампуле. В данной работе содержание связанных КЭ составляло до 30 % от массы НА. Его оценивали по данным термогравиметрии, что является косвенным методом. В настоящей работе ковалентное связывание проводили в других условиях, и степень связывания определяли по содержанию МКЭ, что является более точным методом. Кроме того, вместо коммерческих НА использовали предварительно окисленные ок-STP, у которых содержание карбоксильных групп на поверхности было выше и, как следствие, ожидалась большая степень связывания КЭ с НА.

Нами определено оптимальное для каждого КЭ отношение масс НА к КЭ для достижения максимальной степени связывания; данные представлены в табл. 2. Так, показано, что в полученных нами образцах максимальное количество связанного КЭ составило около 21 мкмоль на 1 г НА для каждого КЭ, но в случае АБ18К6 и АДБ18К6 оптимальное отношение реагентов составило 10, а в случае ДАДБ18К6 – 20. Таким образом, показано, что различия в структуре изученных аминоксодержащих производных 18К6 не влияют на максимальную степень связывания, но условия ее достижения отличаются. В целом разработанный нами способ можно рекомендовать для связывания любых аминоксодержащих производных КЭ с НА.

Наиболее важные физико-химические свойства STP модифицированных КЭ в сравнении с немодифицированными STP и ок-STP представлены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что модификация НА приводит к изменению их свойств даже при относительно небольшом связывании КЭ – до 20 мкмоль/г НА. Так, окисление поверхности STP привело к увеличению размера агрегатов в воде с

200 до 485 нм, при этом происходит перезарядка поверхности с +30 до –10.3 мВ. После ковалентной пришивки КЭ размер агрегатов STP лежал в диапазоне от 500 до 700 нм. Интересно, что модификация различными КЭ по разному влияла на изменение размера частиц и ζ -потенциала. Так, ζ -потенциал ок-STP-АБ18К6 с размером агрегатов 500 нм стал близок к нулю, а для ок-STP-АДБ18К6 ζ -потенциал изменился до –26.5 мВ при размере агрегатов около 600 нм. Наибольший размер частиц 700 нм наблюдался для ок-STP-АДБ18К6 при относительно небольшом изменении ζ -потенциала до –15.2 мВ. Таким образом, наиболее устойчивые в воде суспензии среди модифицированных нами краун-эффирами НА образуют ок-STP-АДБ18К6.

Из данных табл. 3 видно, что в результате окисления удельная поверхность наномасов не изменяется, а связывание КЭ с ок-STP мало ее меняет: у ок-STP-АБ18К6 и ок-STP-ДАДБ18К6 уменьшение на 10 м²/г, у ок-STP-АДБ18К6 увеличение на 5 м²/г.

Известно, что суспендирование НА в воде изменяет pH, так как на поверхности НА при контакте с водными растворами происходит гидролиз карбоксильных и аминогрупп. В табл. 3 для сравнения представлены значения pH суспензий 1 г/л изученных НА. Из этих данных видно, что значения различны. Так, суспензия коммерческого STP имеет pH 5.5, близкий к pH бидистиллированной воды (5.6–5.7), а при окислении поверхности возрастает количество карбоксильных групп, вследствие чего pH суспензии ок-STP становится равным 4.5. Суспензия ок-STP с нанесенным АБ18К6 имеет pH 4.8, близкий к pH ок-STP, в то время как суспензии ок-STP с нанесенными АДБ18К6 и ДАДБ18К6 имеют pH 5.4 и 5.2 соответственно.

Таким образом, несмотря на схожесть строения молекул изученных КЭ, при их нанесении на поверхность НА получают наноматериалы, существенно отличающиеся по физико-химическим свойствам – размеру агрегатов в водных растворах, устойчивости суспензий, pH и удельной площади поверхности, что создает предпосылки для дальнейшего изучения данного направления.

В заключение можно отметить, что нами разработан способ, позволяющий создавать новые наноразмерные сорбенты с ковалентно связанными КЭ на поверхности, при этом количество КЭ в препарате надежно определяется с помощью меченных тритием КЭ. С учетом того, что КЭ являются эффективными реагентами для концентрирования щелочных и щелочноземельных элементов, можно полагать, что синтезированные в процессе нашей

Таблица 3. Основные физико-химические свойства исходных и модифицированных STP

НА	Размер агрегатов в воде, нм	ζ-Потенциал	Удельная поверхность, м ² /г	pH суспензии 1 г/л НА в воде
STP	200	+30.0	239	5.5
Ок-STP	485	−10.3	238	4.5
Ок-STP-АБ18К6	511	−0.7	229	4.8
Ок-STP-АДБ18К6	620	−26.5	244	5.4
Ок-STP-ДАДБ18К6	715	−15.2	228	5.2

работы НА могут быть эффективными сорбентами для выделения соответствующих изотопов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Все исследования с АБ18К6 выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70030. Все исследования с АДБ18К6 и ДАДБ18К выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00279, <https://rscf.ru/project/21-73-00279>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zou Q., Li Y.G., Zou L.H., Wang M.Z. // Mater. Charact. 2009. Vol. 60, N. 11. P. 1257–1262.
2. Mohanapriya V., Sakthivel R., Pham N.D.K., Cheng C.K., Le H.S., Dong T.M.H. // Chemosphere. 2023. Vol. 311. Article 136989.
3. Singh K.K., Singh A., Rai S. // Mater. Today Proc. 2022. Vol. 51. P. 1157–1163.
4. Aigbe U.O., Osibote O.A. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2021. Vol. 16. Article 100578.
5. Volkov D.S., Krivoshein P.K., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 110. Article 08121.
6. Norouzi A.M., Lay E.N., Nareh A.A., Hosseinkhani A., Chapalaghi M. // Results Mater. 2022. Vol. 13. Article 100243.
7. Uthappa U.T., Arvind O.R., Sriram G., Losic D., Ho-Young-Jung, Kigga M., Kurkuri M.D. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. Vol. 60. Article 101993.
8. Tinwala H., Wairkar S. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. Vol. 97. P. 913–931.
9. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Yu., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 104. Article 107752.
10. Babenya J.S., Kazakov A.G., Ekatoва T.Y., Yakovlev R.Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 329, N. 2. P. 1027–1031.
11. Kolotov V.P., Bezaeva N.S. // Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences. 2023. P. 595–601.
12. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Ivanova M.K., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. Article 1090.
13. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 396–401.
14. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 519–525.
15. Pedersen C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 10. P. 2495–2496.
16. Awual Md.R., Yaita T., Taguchi T., Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y. // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 278. P. 227–235.
17. Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. Vol. 52, N 2. P. 328–336.
18. Deb A.K.S., Manju M., Sengupta A., Ali Sk.M. // Chem. Eng. J. Adv. 2022. Vol. 11. Article 100308.
19. Bezhin N.A., Dovhy I.I., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Tokar' E.A., Tananaev I.G. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 6. P. 700–706.
20. Chen F., Yan L., Gao F., Ge X., Xiong Q., Zhang Z., Zhang F., Fan J. // Radiat. Med. Prot. 2022. Vol. 3, N 2. P. 96–100.
21. Ma J., Zhang Y., Ouyang J., Wu X., Luo J., Liu S., Gong X. // Solid State Sci. 2019. Vol. 90. P. 49–55.
22. Chiarizia R., Horwitz E.P., Dietz M.L., Cheng Y.D. // React. Funct. Polym. 1998. Vol. 38. P. 249–257.
23. Mohamud H., van Es E.M., Sainsbury T., Ivanov P., Russell B., Regan P.H., Ward N.I. // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 140. P. 57–60.

24. Kazakov A.G., Ekatoва T.Y., Babenya J.S., Vinokurov S.E., Badun G.A. // *Energies*. 2022. Vol. 15. Article 6867.
25. Basiuk V.A., Henao-Holguín L.V., Meza-Laguna V., Basiuk E.V. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2016. Vol. 24, N 10. P. 653–661.
26. Patil R.D., Chandam D.R., Mulik A.G., Jagdale S.D., Patil P.P., Deshmukh M.B. // *Synth. Commun.* 2015. Vol. 45, N 16. P. 1902–1911.
27. Lyakhovnenko A.S., Aksenov A.V., Kugotov M.M. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2010. Vol. 46, N 9. P. 1138–1139.
28. Шишков А.В., Филатов Э.С., Симонов Е.Ф., Унукович М.С., Гольданский В.И. // *ДАН СССР*. 1976. Т. 228, № 5. С. 1237.
29. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // *Радиохимия*. 2023. Т. 65, № 2. С. 158–171.