

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

На правах рукописи

Стеог

СЖОГИНА Алина Александровна

**СТРУКТУРА И МАГНИТНО-РЕЛАКСАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ ЖЕЛЕЗА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Гатчина – 2017

Работа выполнена в Отделении нейтронных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный руководитель: **Лебедев Василий Тимофеевич**, доктор физико-математических наук, заведующий Лабораторией нейтронных физико-химических исследований НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ, ведущий научный сотрудник.

Официальные оппоненты: **Авдеев Михаил Васильевич**, доктор физико-математических наук, начальник сектора нейтронной оптики Научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований, Дубна;

Евлампиева Наталья Петровна, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры молекулярной биофизики и физики полимеров Санкт-Петербургского государственного университета.

Ведущая организация: Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН.

Защита состоится 19 октября 2017 года в 17.00 на заседании диссертационного совета Д 520.009.01 на базе НИЦ «Курчатовский институт» по адресу: 123182, г. Москва, площадь Академика Курчатова, д. 1, Главное здание, конференц-зал (ауд.231-236).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт» и на сайте www.nrcki.ru

Автореферат разослан « » _____ 2017 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 520.009.01, к. ф.-м. н.

А. В. Мерзляков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Вскоре после открытия фуллеренов в 1985 году появились сообщения о возможности инкапсулирования атома металла в фуллереновый кейдж [1]. В дальнейшем тематика получения эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) электродуговым способом развивалась в работах В. Кретчера и Д. Хаффмана [2]. Физико-химические свойства ЭМФ остаются в значительной степени не изученными, что в свою очередь осложняет их практические применения, несмотря на значительный потенциал, например, для биомедицины.

Наиболее актуальные проблемы физики конденсированного состояния в отношении фуллеренов, ЭМФ и их производных связаны с изучением взаимосвязи структуры этих соединений с их физическими и физико-химическими свойствами (электронными, магнитными и т. д.) с помощью современных физических и ядерно-физических методов, что открывает возможности прогнозируемого синтеза новых эндоэдральных структур, востребованных для научно-технических и биомедицинских применений.

В настоящее время синтез ЭМФ ограничивается главным образом получением такого рода структур для редкоземельных элементов (Gd, Ho, Dy, Nd и др.). Для группы *3d*-металлов, обладающих комплексом исключительно важных для применений физических и химических свойств (магнетизм, высокие температуры плавления, переменная валентность), попытки получения эндоэдральных структур не приводили к успеху, либо фиксировались лишь их следовые количества [3, 4]. Растущий интерес к созданию и стабилизации биосовместимых железосодержащих наночастиц обусловлен широкими возможностями их применения, например, для повышения контраста в магнитно-резонансной томографии [5], направленной доставки лекарственных препаратов, лечения онкологических заболеваний [6].

По этим причинам в данной работе проведен поиск новых путей получения особой формы железосодержащих структур, в которых сохранялись бы атомарные свойства Fe (электронные, магнитные), что реализуется именно в структуре ЭМФ. Имеются в виду объекты $Fe@C_{2n}(OH)_{30}$ ($n = 30 \div 50$) – водорастворимые производные ЭМФ, впервые полученные автором путем регулируемой конденсации металла и углерода с применением специальных прекурсоров в электродуговом процессе синтеза ЭМФ.

Здесь следует отметить, что размещение атома металла внутри прочной углеродной оболочки дает уникальные возможности приготовления радиоактивных изотопов для технических и биомедицинских целей путем облучения ЭМФ быстрыми нейтронами в ядерных реакторах. Такого рода инкапсулирование изотопов снижает риски выхода нуклидов из молекул, ведущие к радиоактивному облучению биологических тканей и органов, окружающей среды. Однако в связи с этим возникает актуальная проблема определения радиационной стойкости металлофуллеренолов в потоках быстрых и тепловых нейтронов.

Актуальность темы диссертации определяется необходимостью знания связи структуры этих новых соединений с их физико-химическими свойствами и широким спектром потенциальных применений: от контрастирующих агентов в магнитно-резонансной томографии до терапевтических препаратов для лечения нейродегенеративных заболеваний (болезни Альцгеймера, Паркинсона), а также в качестве основы новых радиофармацевтических препаратов.

Учитывая общие тенденции фуллеренов и производных к образованию надмолекулярных структур в растворах, перечисленные аспекты важны для приготовления устойчивых растворов, а также гелей заданного состава с регулируемыми свойствами, предотвращения необратимой агрегации при достижении размера наночастиц, который биологически целесообразен. Очевидно, что в целях эффективного применения ЭМФ в биомедицине необходимы систематические исследования условий и механизмов их агрегации в водных растворах.

Цель исследования заключалась в изучении молекулярной и надмолекулярной структуры впервые синтезированных водорастворимых производных фуллеренов с железом, связи их взаимодействий и самоорганизации в растворах с магнитно-релаксационными свойствами, характеризующими влияние этих молекул с заключенными внутри магнитными атомами на скорости спиновой релаксации протонов окружающих молекул воды в условиях вариации концентрации фуллеренолов, рН-фактора, температуры, что важно для понимания природы и механизмов упорядочения эндоэдральных структур в растворах и создания научных основ их биомедицинских применений.

Задачи исследования:

1. Исследование строения железоуглеродных кластеров с целью определения положения атома металла внутри углеродной оболочки.

2. Изучение механизмов взаимодействия водорастворимых производных железосодержащих эндофуллеренов и анализ процессов формирования надмолекулярных структур в водных системах методами рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения в зависимости от концентрации, температуры.

3. Определение магнитно-релаксационных характеристик водорастворимых производных эндофуллеренов с железом методом ядерного магнитного резонанса, заключающееся в измерении времен релаксации протонов окружающей воды в магнитных полях при вариации индукции, концентрации железа.

4. Изучение радиационной стойкости эндодральных фуллеренолов и комплексов эндофуллеренов с биомедицинскими полимерами при реакторном облучении реакторными нейтронами, а также γ -излучением ^{60}Co .

Научная новизна работы

1. Впервые найден способ управляемого получения фуллеренов с железом при электродуговом испарении графита с добавкой специального макроциклического прекурсора – пиролизата фталоцианина железа.

2. В экспериментах EXAFS впервые доказано эндодральное строение железоуглеродных кластеров, определены расстояния Fe-C и координационные числа в первых трех координационных сферах, что согласуется с данными рентгеновской дифракции.

3. Методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения обнаружено и изучено структурирование водных растворов производных эндофуллеренов железа с образованием стабильных кластеров масштаба $\sim 10^1$ нм с числами агрегации $\sim 10^4$, образующихся за счет водородных связей.

4. Показано, что в широком диапазоне значений магнитной индукции (0,5–10 Тл) водорастворимые производные ЭМФ железа обладают высокой релаксационной эффективностью, вызывая ускорение спиновой релаксации протонов воды за счет создания локальных магнитных неоднородностей атомами железа, усиливаемых агрегацией производных фуллеренов в водных растворах.

5. В серии облучений быстрыми нейтронами в зоне реактора ВВР-М (НИЦ КИ – ПИЯФ, Гатчина) показано, что эндометаллофуллеренолы являются устойчивыми к действию радиации до флюенсов 10^{17} см⁻², что сопоставимо по радиационной стойкости с характеристиками наиболее устойчивого фуллерена C₆₀ и открывает перспективы получения радиофармпрепаратов на основе эндофуллеренолов железа.

Научная и практическая значимость работы

Полученные пионерские результаты в области эндофуллеренов и фуллеренолов с железом впервые продемонстрировали реальность создания эндоэдральных структур с 3d-элементами. Тем самым открывается направление физики и химии углеродных структур на основе группы из 17 элементов с особыми свойствами – электронными, магнитными, химическими (переменная валентность), возникает гигантский потенциал научно-технических и биомедицинских применений этих новых веществ. Результаты комплексных исследований такого рода структур с железом обладают новизной и дают значимый вклад в фундаментальную науку о металлоуглеродных структурах, включая физику растворов фуллеренов и эндофуллеренов и их полимерных комплексов, магнитно-релаксационных явлений. Очевидна и практическая важность результатов для биомедицинских применений в магнитно-резонансной томографии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Согласно данным EXAFS, атом железа в молекуле фуллеренола находится в эндоэдральном положении и смещен от центра углеродного кейджа к его внутренней стенке, что отражают измеренные расстояния и числа координации атома железа с углеродными атомами для порошковых образцов фуллеренолов.

2. В водных растворах эндофуллеренолы с железом в условиях нейтральной среды образуют разветвленные фрактальные структуры, имеющие радиусы корреляции ~ 15 нм, а в кислой среде наблюдается формирование структур увеличенного радиуса ~ 20 нм, что связано с усилением роли гидрофобных взаимодействий эндофуллеренолов. Надмолекулярные структуры являются стабильными в условиях повышения температуры (20–37 °С) и вариации концентрации (0,25–2 % масс.), размеры и строение агрегатов существенно не меняются.

3. Впервые синтезированы комплексы железосодержащих эндофуллеренов с поливинилпирролидоном (ПВП) и декстрином. Образование комплекса эндофуллеренов и ПВП идет путем донорно-акцепторного присоединения молекул фуллерена к цепи ПВП, что создает гидрофобные участки и ведет к компактизации полимерного клубка за счет гидрофобных взаимодействий. В силу этого данные комплексы склонны к сильной агрегации по мере повышения их концентрации в растворе. Напротив, в комплексах эндофуллерена с декстрином размеры агрегатов стабильны во всем диапазоне концентраций.

4. Новые комплексы железосодержащих эндофуллеренов с ПВП демонстрируют высокую релаксационную эффективность на уровне характеристик суперпарамагнитных наночастиц оксидов железа, что свидетельствует о перспективности использования комплексов в качестве контрастирующего агента, ускоряющего спиновую релаксацию протонов за счет магнитных полей, наведенных атомами железа.

5. Эндофуллеренолы $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ являются устойчивыми в условиях облучения быстрыми и тепловыми нейтронами до характерных флюенсов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$, причем наличие примесей фуллеренолов без металла повышает радиационную стойкость металлофуллеренолов, т. к. возможно образование новых эндоэдральных молекул путем внедрения атомов железа в пустые фуллеренолы, когда при (n, γ) -реакции ядро железа приобретает энергию отдачи. При γ -облучении полимерных комплексов с эндофуллеренами железа дозой $\sim 1 \text{ МГр}$ ПВП-структуры характеризуются меньшей радиационной стойкостью по сравнению с комплексами, включающими декстрин.

Личный вклад автора являлся основным и решающим на всех этапах работы и включал разработку способов получения металлоуглеродных структур, их физико-химическую аттестацию, проведение экспериментов оптическими, нейтронными, рентгеновскими, гидродинамическими и другими методами, анализ и представление данных, обобщение результатов и подготовку публикаций.

Достоверность результатов гарантирована тщательным методическим подходом, использованием системы взаимодополняющих экспериментальных методов, отработанных процедур анализа результатов, сравнением с эталонными образцами, выбором физических моделей с учетом состояния российских и международных исследований по тематике диссертации.

Апробация работы. Результаты и положения работы докладывались и обсуждались автором на российских и международных конференциях: научных конференциях, посвященных 185-й и 186-й годовщине образования Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета) (Санкт-Петербург, 2013 и 2014); Совещании и Молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах «РНСИ-КС» (Санкт-Петербург, 2014); XLIX, XLX, LI Школах ПИЯФ по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2015–2017), “International Conference Advanced Carbon Nanostructures-2015” (Санкт-Петербург, 2015);

II Конференции молодых ученых и специалистов ПИЯФ (Гатчина, 2015); III и IV Совещании по малоугловому рассеянию нейтронов «МУРомец» (Гатчина, 2015 и 2016); 12-й и 13-й Молодежных школах-конференциях по магнитному резонансу и его приложениям “Spinus” (Санкт-Петербург, 2015 и 2016); форуме «Композиты без границ-2016» (Москва, 2016).

Публикации. Результаты диссертационного исследования изложены в 6 статьях, 5 из которых опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК, в 10 тезисах российских и международных конференций, двух препринтах НИЦ КИ – ПИЯФ, одном патенте РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы (130 наименований). Работа изложена на 144 страницах, включая 73 рисунка и 10 таблиц.

Ссылки на литературу по материалам диссертации представлены в « // » скобках, на цитируемую литературу – в « [] » скобках.

Содержание работы

Во введении обосновывается выбор темы работы, ее актуальность и фундаментальная значимость для физики конденсированного состояния. Обозначаются перспективы применения результатов исследований в научно-технических и биомедицинских приложениях, формулируются цели и задачи работы, характеризуется научная новизна и практическая значимость, формулируются положения, выносимые на защиту, приводятся данные по апробации и опубликованию результатов, содержанию диссертации.

Глава 1. Литературный обзор

Обсуждаются способы синтеза, условия и физические механизмы образования различных углеродных и металлоуглеродных структур (фуллеренов, эндофуллеренов, нанотрубок), достижения и проблемы, связанные с их характеристикой, особенности строения и физико-химических свойств данных объектов и их производных. Детально рассматриваются основные виды железоуглеродных кластеров: экзоэдральные и эндоэдральные соединения переходных металлов с фуллеренами, нанотрубки с интеркалированными атомами металлов, наночастицы переходных металлов, «луковичные структуры». Анализируются теории образования эндоэдральных комплексов переходных металлов с фуллеренами, основанные на расчетах и

экспериментальных данных. Особое внимание уделяется работам, посвященным определению положения (координации) атома переходного металла относительно углеродной оболочки.

Глава 2. Объекты и методы исследования

Объектами исследования в данной работе являются впервые полученные автором эндофуллерены железа $\text{Fe}@C_{60}$; эндофуллеренолы $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$, комплексы эндофуллеренов $\text{Fe}@C_{60}$ с биомедицинскими полимерами – поливинилпирролидоном (ПВП) и декстрином. Все объекты синтезированы в Лаборатории нейтронных физико-химических исследований Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» /9,10/.

Определение положения атома железа в молекуле $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ было выполнено методом спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) на синхротронном источнике Курчатовского центра (станция EXAFS-D) и методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр «ДРОН»). Наличие гидроксильных групп в $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ и характерных химических связей в комплексах эндофуллеренов железа $\text{Fe}@C_{60}$ с биомедицинскими полимерами определяли методом ИК-спектроскопии.

Для определения спинового и валентного состояний железа в эндофуллереноле использовали метод рентгеновской эмиссионной спектроскопии с помощью кристалл-дифракционного спектрометра на отражения по Иоганну.

Исследование поведения производных эндоэдральных железоуглеродных кластеров в водных растворах проводили методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на спектрометрах «ЮМО» (ОИЯИ, Дубна) и «Мембрана» (НИЦ КИ – ПИЯФ, Гатчина) и малоуглового рассеяния синхротронного излучения (МУРП) на станции P12 синхротрона DESY (Гамбург), а также методами капиллярной вискозиметрии и атомно-силовой микроскопии.

Магнитно-релаксационные свойства водорастворимых эндофуллеренолов и комплексов эндофуллеренов с полимерами определяли по их влиянию на время спин-спиновой и спин-решеточной релаксации протонов воды в ЯМР-экспериментах (спектрометр на частоте протонного резонанса 20 МГц).

Глава 3. Структура и магнитно-релаксационные характеристики эндоэдральных железоуглеродных кластеров и их водорастворимых производных

Ключевой вопрос, касающийся структуры полученных эндоэдральных углеродных объектов, связан с определением положения атома железа: экзо- либо эндоэдрального. Для доказательства их эндоэдрального строения были получены сравнительные данные рентгеновской дифракции на порошках $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{30}$ и $\text{C}_{60}(\text{OH})_{30}$, для того чтобы выделить вклад рассеяния от атомов

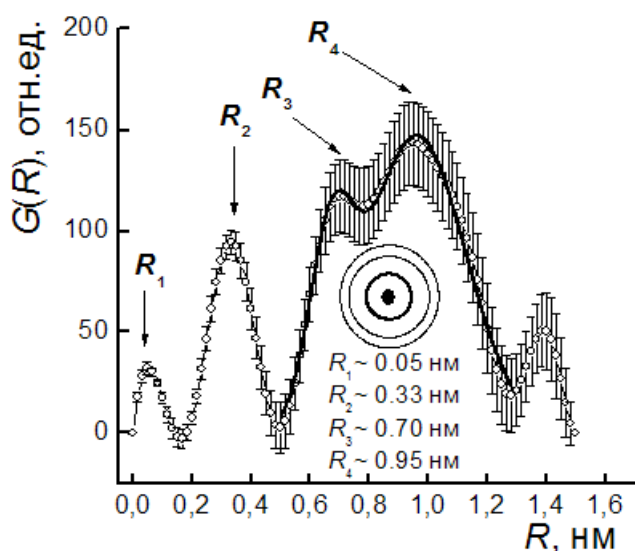


Рис. 1. Корреляционная функция $G(R) = R^2\gamma(R)$ в зависимости от радиуса корреляций R . На вставке схематически показано концентрическое расположение атомов (радиусы R_1-R_4) вокруг центрального атома железа в $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{30}$

железа [7, 8]. Разности интенсивностей рассеяния $I_D(q)$ от образцов $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{30}$ и $\text{C}_{60}(\text{OH})_{30}$ использовали для восстановления спектра корреляций $\gamma(R)$, показанного на рис. 1 в сферическом представлении $G(R) = R^2\gamma(R)$, как функции радиуса корреляций R .

В спектре $G(R)$ (рис. 1) присутствуют характерные пики: $R_1 \sim 0,05$ нм, характеризующий распределение электронной плотности внутри отдельных атомов железа; $R_2 \sim 0,33$ нм, соответствующий усредненному по ансамблю молекул

расположению ближайших атомов углерода вокруг атома железа; $R_3 \sim 0,7$ нм, отвечающий корреляциям атома железа с атомами кислорода в гидроксильных группах; $R_4 \sim 0,95$ нм, обозначающий первую координационную сферу при молекулярной упаковке, соответственно на расстоянии $R \sim 1,4$ нм находится пик следующей координационной сферы.

В последующих экспериментах эндоэдральное положение атомов железа в $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{30}$ было подтверждено методом EXAFS. В результате Фурье-преобразования EXAFS-спектра K -края железа были найдены расстояния от атома железа до атомов углерода в первых трех координационных сферах: $1,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ и $4,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ (координационные числа $6,0 \pm 0,1$; 24 ± 5 ; 26 ± 8) [9]. На основании полученных данных и сравнении их с работой [7] следует считать синтезированные железоуглеродные структуры эндофуллеренолами $\text{Fe@C}_{60}(\text{OH})_{30}$, в которых атом железа лежит в

окружении атомов углерода, но смещен от центра кейджа к одному из 6-членных циклов.

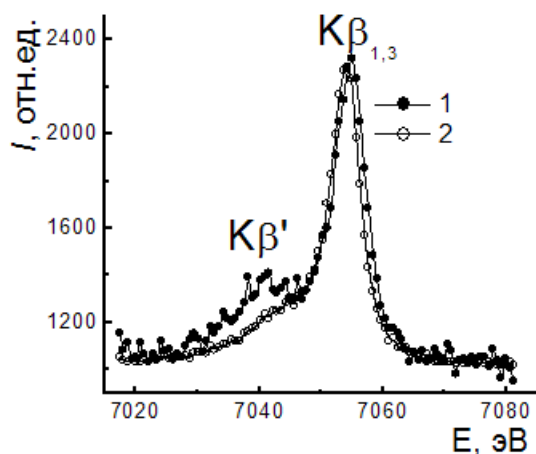


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные спектры $K\beta$ -линий железа в $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ (1) и металлическом железе (2)

В последующих экспериментах для определения валентного и спинового состояний железа в эндофуллеренолах были получены рентгеновские эмиссионные спектры $K\beta$ -линий железа (рис. 2) /9/. Значения расщепления ($K\beta_{1,3} - K\beta'$) и химического сдвига относительно металлического железа ($K\beta_{1,3} = 661 \pm 18$ мэВ) близки к аналогичной величине для γ - Fe_2O_3 (700 ± 16 мэВ). Сравнение полученных значений химсдвига и расщепления с данными для соединений, содержащих железо в различной степени окисления и спиновом состоянии,

позволяет заключить, что железо в $Fe@C_{60}(OH)_{30}$ находится в высокоспиновом состоянии (конфигурация $3d\uparrow^5$) и имеет степень окисления +3.

Определение магнитно-релаксационных характеристик водорастворимых производных эндофуллеренов с железом методом ЯМР заключалось в измерении времен релаксации (спин-спиновой, T_2 , и спин-решеточной, T_1) протонов воды в растворах производных эндофуллеренов железа /9, 15–18/. Укорочение времен релаксации протонов воды позволяет получать более контрастные изображения в МРТ. Время спин-спиновой релаксации T_2 уменьшается благодаря диффузии воды в этих градиентных полях, создаваемых атомами железа. В связи с этим очевидно, что кластеризация магнитных частиц способствует повышению скорости спин-спиновой релаксации $r_2 = 1/T_2$. По полученным линейным зависимостям скоростей релаксации протонов воды от концентрации железа (C) в водорастворимых производных ЭМФ, описываемых функцией $r_i = R_i \cdot C + A$ (где A – константа, характеризующая скорость релаксации протонов воды в отсутствие парамагнитных частиц), были определены коэффициенты релаксационной эффективности R_i (табл. 1). Для сравнения показаны значения скоростей релаксации протонов в растворах золя наночастиц магнетита Fe_3O_4 , конъюгата Fe_3O_4 с фармацевтическим препаратом доксорубицином [8] и коммерческого препарата Resovist (Bayer Healthcare) [9].

Релаксационные эффективности (частота протонного резонанса 20 МГц)

Соединение	R_2 , л · ммоль ⁻¹ · с ⁻¹	R_1 , л · ммоль ⁻¹ · с ⁻¹	R_1/R_2
Fe@C ₆₀ – ПВП	300,0 ± 6,0	11,20 ± 0,20	0,04
Fe@C ₆₀ – декстрин	87,3 ± 2,0	3,20 ± 0,01	0,04
Fe@C ₆₀ (ОН) ₃₀	5,0 ± 0,5	4,40 ± 0,06	0,88
Fe ₃ O ₄ [8]	93,8 ± 2,6	10,6 ± 2,00	0,11
Fe ₃ O ₄ – доксорубин [8]	119,9 ± 1,2	9,4 ± 0,1	0,08
Resovist (Bayer Healthcare) [9]	–	–	0,14

Комплексы Fe@C₆₀ с ПВП и декстрином обладают наиболее низкими значениями отношения $R_1/R_2 = 0,04$, обеспечивающими высокий контраст в МРТ и превосходят по этому параметру наночастицы Fe₃O₄ и препарат Resovist, что открывает перспективы использования комплексов Fe@C₆₀ с полимерами в качестве контрастирующих агентов для создания высококонтрастных изображений в МРТ.

Глава 4. Исследование упорядочения водорастворимых производных фуллеренов в водных растворах

Концептуальные представления о структурировании фуллеренолов, а тем более впервые полученных водорастворимых форм эндофуллеренов, необходимые с точки зрения перспективности их биомедицинских применений, еще не сложились ввиду недостаточности экспериментальных данных. В настоящей работе были выполнены серии экспериментальных исследований указанных объектов МУРН и МУРР при вариации концентрации, pH среды и температуры. Следует подчеркнуть, что в данных исследованиях главный акцент сделан на развернутый анализ данных рассеяния не только в обратном, но и в прямом пространстве путем построения модельных функций рассеяния и одновременно моделирования экспериментальных спектров молекулярных корреляций, что в совокупности дает надежные результаты решения обратной задачи рассеяния.

4.1. Структурирование эндофуллеренолов Fe@C₆₀(ОН)₃₀ в водных растворах

Тонкие структурные аспекты поведения эндофуллеренолов железа в водных растворах (H₂O), слабощелочном (pH = 7,8) и кислом (pH = 3,7), были изучены методом МУРН при температуре 20 °С в диапазоне концентраций (0,5–1,4 % масс.). Анализировалось возникновение и эволюция ближнего молекулярного порядка, характер молекулярных корреляций на различных пространственных уровнях при изменении внутренних условий и внешних параметров в системах /2, 3/. В результате

экспериментов установлено, что даже в слабощелочной среде, когда облегчается диссоциация гидроксильных групп на поверхности фуллеренолов, они преимущественно образуют разветвленные компактные кластеры фрактального типа, имеющие радиус корреляции $R_C \sim 17$ нм более чем на порядок выше диаметра отдельного фуллеренола, тогда как в кислой среде создают более разреженные структуры размерами $R_C \sim 18$ нм. Таким образом, в сильнополярной (водной) среде эндофуллеренолы с железом не образуют истинного молекулярного раствора, а создают коллоидную систему. Чтобы выяснить пределы существования (устойчивости) коллоидного состояния, диапазон концентраций был существенно расширен (0,25–2 % масс.), а температура изменялась до необходимых пределов (20–37 °С) /9, 15, 16/. Данные МУРН на водных растворах $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ при варьировании концентрации, температуры и рН среды (3,0 и 7,0) иллюстрирует рис. 3.

Для растворов $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ при указанных величинах рН и температурах обнаружено подобие профилей сечений. Их значения меняются пропорционально концентрации, что указывает на стабильность наблюдаемых надмолекулярных структур по размерам и геометрии, когда в основном варьируется количество рассеивающих наноразмерных образований. Детальный анализ привел к описанию всего массива данных с помощью единой функции рассеяния (1), имеющей фрактальную асимптотику $\sim 1/q^D$ при переданных импульсах ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$) выше обратного радиуса корреляции ($q \gg R_C^{-1}$):

$$d\Sigma/d\Omega(q) = I_0/[1+(qR_C)^2]^{D/2} + B, \quad (1)$$

где параметры I_0 , D определяются рассеивающей способностью, плотностью упаковки и геометрией наблюдаемых фрактальных объектов, а константа B – вкладом некогерентного рассеяния от протонов в составе фуллеренолов и воды.

Из значений фрактальных параметров D , полученных при аппроксимации экспериментальных данных (рис. 3а) функцией (1) следует, что изменение температуры растворов $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ с рН = 7 не оказывает существенного влияния на агрегацию. Однако при этом наблюдается рост параметра D от 2,5 до 3,5 при увеличении концентрации $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ от 0,25 до 2,0 % масс. Радиус корреляции R_C при этом возрастает от 11 до 15 нм по мере увеличения концентрации $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ в растворе. В собственной среде эндофуллеренолов (рН = 3) наблюдается небольшое увеличение размеров агрегатов по сравнению с нейтральной средой (~ 20 нм), по-видимому, за счет усиления гидрофобных взаимодействий между эндофуллеренолами.

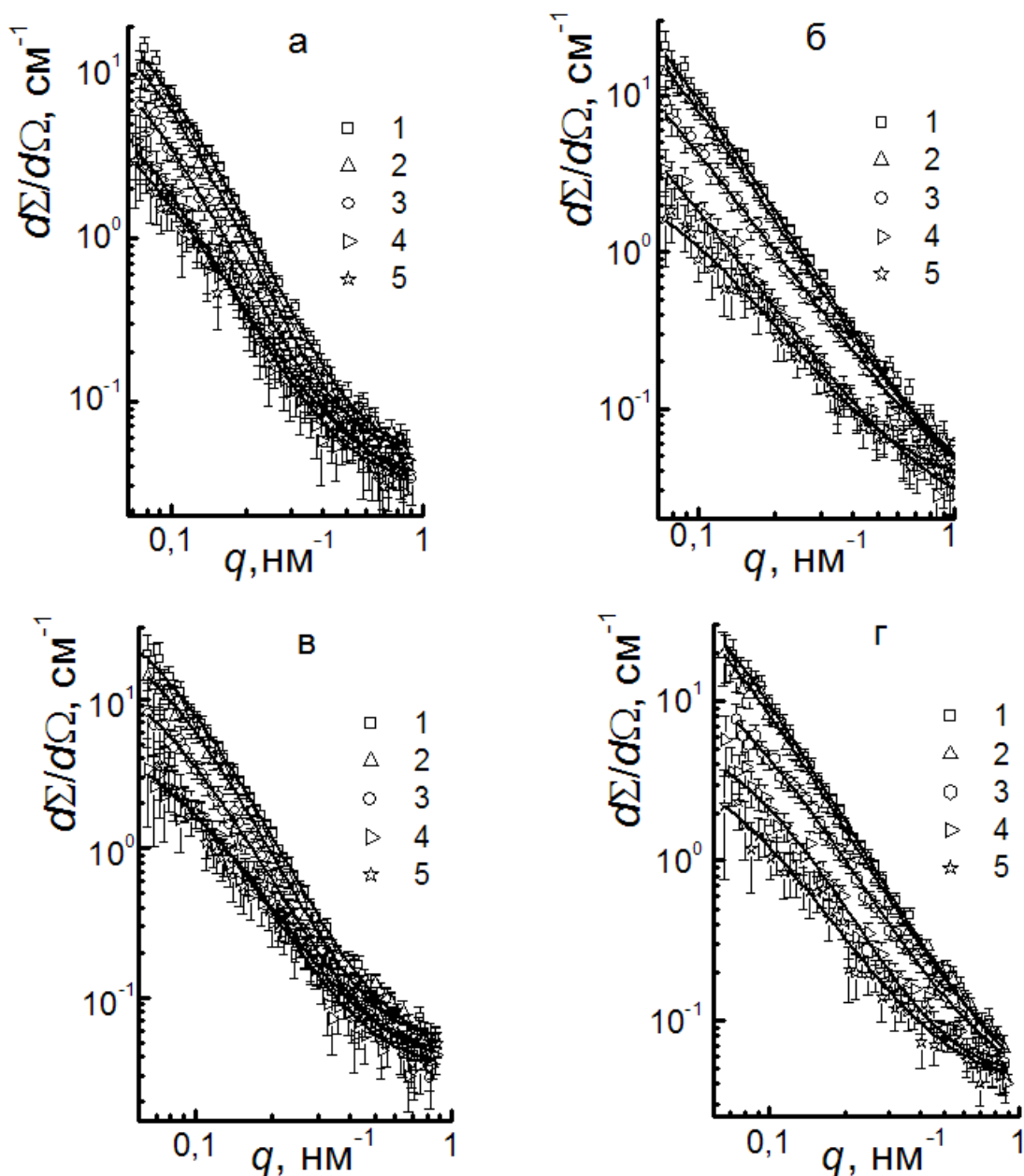


Рис. 3. Зависимость сечения рассеяния $d\Sigma/d\Omega$ (cm^{-1}) водных растворов $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ от переданного импульса q (nm^{-1}) для серии концентраций (C , % масс.): 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0,25 (1–5): а – температура 37°C , $\text{pH} = 7$; б – 37°C , $\text{pH} = 3$; в – 20°C , $\text{pH} = 7$; г – 20°C , $\text{pH} = 3$. Кривые – функции аппроксимации (1)

Для того чтобы точнее измерить молекулярные корреляции в расширенном диапазоне масштабов $R \sim 10^0\text{--}10^2$ нм, на водных растворах эндофуллеренолов были поставлены опыты МУРР при варьировании концентрации $C = 0,25\text{--}2,0$ % масс. и pH растворов (3,0 и 7,0). Рис. 4а иллюстрирует данные МУРР в водных растворах $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$ с нейтральной средой ($\text{pH} = 7$) при температуре 20°C , по которым были восстановлены модифицированные корреляционные функции распределения расстояний между частицами $P(R) = R^2\gamma(R)$ в сферическом представлении (рис. 4б) – из них были получены корреляционные функции $\gamma(R)$ (рис. 4в).

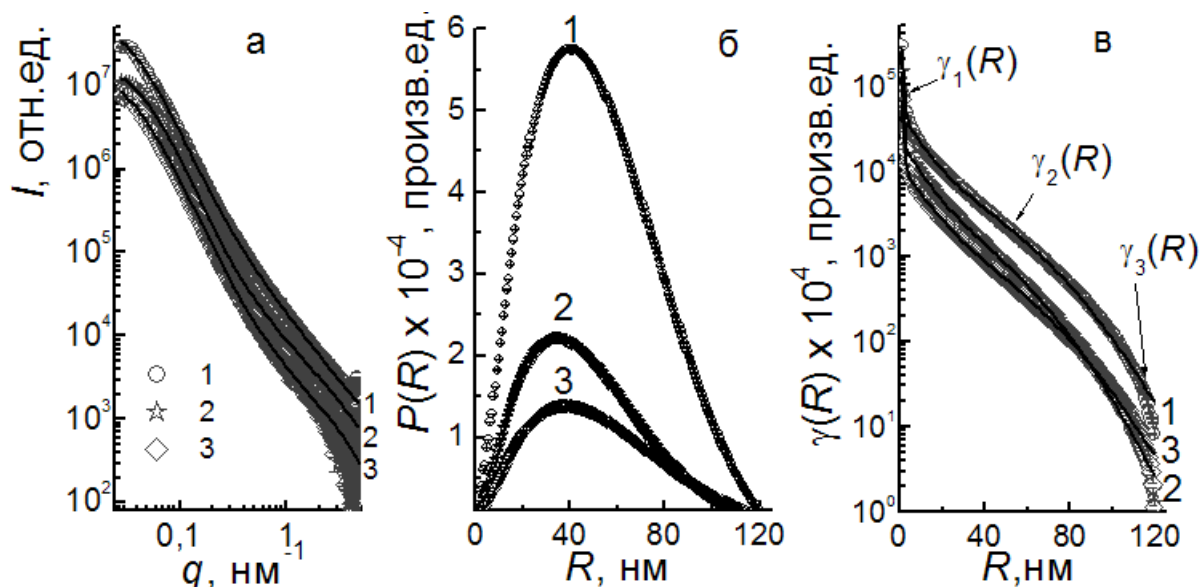


Рис. 4. К анализу данных МУРР на водных растворах Fe@C₆₀(OH)₃₀ для серии концентраций (С, % масс.) 2,0; 1,0; 0,25 (1–3): а – зависимость интенсивности рассеяния I (отн. ед.) от модуля вектора рассеяния q (нм⁻¹); б – функции распределения расстояний $P(R)$; в – функции парных корреляций $\gamma(R)$. Линиями в а обозначена функция аппроксимации (1); в в – (2)

Из рис. 4в следует, что при различном содержании эндофуллеренолов в растворах профили функций $\gamma(R)$ подобны друг другу при вариации концентрации на два порядка – от весьма разбавленных до умеренно концентрированных и приближающихся к порогу растворимости. При этом парные функции корреляций $\gamma(R)$ между рассеивающими центрами (атомами в молекулах, молекулами, надмолекулярными структурами) демонстрируют три области поведения для различных типов корреляций. Соответственно для аппроксимации данных (рис. 4в) использовали функцию

$$\gamma(R) = A_1 \exp(-R/R_{C1}) + A_2 \exp(-R/R_{C2}) + A_3 \exp[-(R/R_{C3})^2], \quad (2)$$

где первое слагаемое описывает корреляции при малых радиусах, $0 \leq R \leq 8$ нм, второе – в промежуточном диапазоне, $8 \leq R \leq 80$ нм. В обоих случаях наблюдается общий экспоненциальный закон $\gamma_{1,2}(R) = A_{1,2} \exp(-R/R_{C1,2})$, где $A_{1,2}$ – амплитудный множитель, $R_{C1,2}$ – радиус корреляций между рассеивающими центрами. При переходе в третью область ($R \geq 80$ нм) зависимость $\gamma(R)$ в логарифмических координатах становится параболической. При этом справедлива гауссова аппроксимация $\gamma_3(R) = A_3 \exp[-(R/R_{C3})^2]$, свидетельствующая о статистической природе корреляций между частицами на расстояниях $R \leq R_{C3}$. Радиус R_{C3} показывает масштаб наиболее крупных обнаруженных надмолекулярных структур фуллеренолов.

Параметры парциальных функций корреляции $\gamma_i(R)$ ($i = 1, 2, 3$) в зависимости от концентрации эндофуллеренолов и фактора рН приведены в табл. 2.

Параметры функций $\gamma_i(R)$ для растворов фуллеренолов $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{30}$

C, % масс.	pH = 3			pH = 7		
	R_{C1} , нм	R_{C2} , нм	R_{C3} , нм	R_{C1} , нм	R_{C2} , нм	R_{C3} , нм
2,0	$1,7 \pm 0,1$	$11,0 \pm 0,1$	$58,9 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$9,8 \pm 0,1$	$50,3 \pm 0,1$
1,0	$1,7 \pm 0,1$	$10,0 \pm 0,1$	$56,7 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,1$	$46,0 \pm 0,1$
0,25	$1,7 \pm 0,1$	$9,6 \pm 0,1$	$56,0 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,1$	$10,7 \pm 0,1$	$50,8 \pm 0,3$

Развитые подходы к анализу данных рассеяния были использованы далее при исследовании комплексов эндофуллеренов железа с полимерами.

4.2. Структурирование комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ с ПВП и декстрином в водных растворах

Обычно в нейтронных опытах протонированные полимеры изучают в D_2O , чтобы обеспечить высокий контраст для макромолекул в растворе. В данном случае измерения на комплексах $\text{Fe}@C_{60}$ с ПВП и декстрином были сделаны в H_2O , для того чтобы максимально приблизить условия экспериментов к физиологическим, поскольку предполагается применение полученных структур в медицине.

Измеренные в водных растворах комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ -ПВП сечения рассеяния демонстрируют рост при низких переданных импульсах, $q < 0,1 \text{ нм}^{-1}$, что обнаруживает наличие полимерных структур размером $\geq 10^1 \text{ нм}$ значительно выше радиуса инерции цепи ПВП ($r_G \sim 2 \text{ нм}$) (рис. 5а). Вариация концентрации комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ -ПВП на два порядка ($C = 0,25\text{--}2,0 \text{ \% масс.}$) не вызывает существенного изменения картины рассеяния, которое усиливается примерно пропорционально концентрации /9/.

Закономерности структурирования комплексов в растворах в общих чертах сходятся с таковыми для растворов фуллеренолов, о чем свидетельствует поведение сечений в зависимости от импульса. Аппроксимация импульсных зависимостей сечений функцией (1) позволила определить фрактальные размерности $D \approx 3$ и рост радиусов корреляции R_C от ≈ 14 до $\approx 22 \text{ нм}$ наблюдаемых полимерных структур при уменьшении концентрации комплекса от 2 до 0,25 % масс.

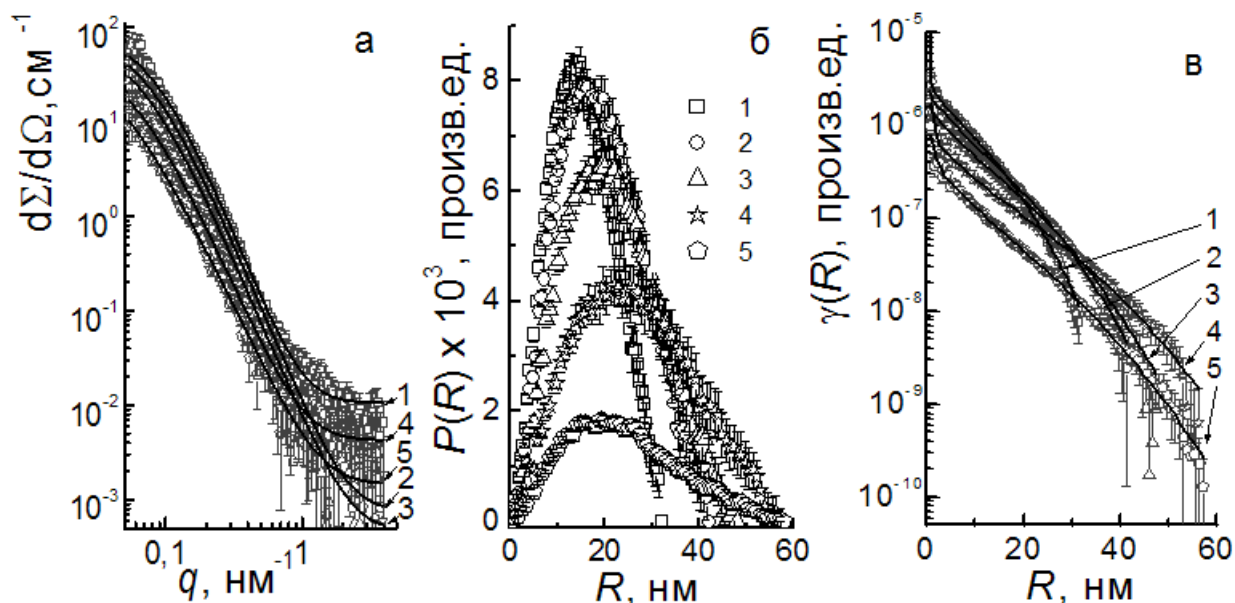


Рис. 5. К анализу данных МУРН на водных растворах Fe@C₆₀-ПВП для серии концентраций (C, % масс.) 2,0; 1,5; 1,0; 0,5; 0,25 (1–5) при температуре 20 °С и pH = 7: а – зависимость сечения рассеяния $d\Sigma/d\Omega$ от модуля вектора рассеяния q (нм⁻¹); б – функции распределения расстояний $P(R)$; в – функции парных корреляций $\gamma(R)$. Линиями в а обозначена функция аппроксимации (1); в в – (2)

В целях детального анализа данных из сечений рассеяния были восстановлены функции распределений расстояний между рассеивающими центрами $P(R) = R^2\gamma(R)$, а из них найдены парные корреляционные функции $\gamma(R)$ (рис. 5б, в). Рис. 5б демонстрирует эволюцию распределений $P(R)$ с ростом концентрации комплексов от 0,25 до 2,0 % масс. Увеличение амплитуды спектра сопровождается трансформацией его профиля. Из асимметричного он превращается в симметричный, позиция максимума ($R_m \sim 15\text{--}25$ нм), показывающая характерный радиус наблюдаемых объектов, смещается к меньшим значениям. Эти изменения свидетельствуют о превращении рыхлых (клубкообразных) полимерных структур в более плотные и компактные глобулы. Непосредственно моделирование данных было выполнено для спектров $\gamma(R)$ (рис. 5в), используя функцию (2). Минимальный масштаб корреляций R_{C1} отвечает размеру 1-2 звеньев цепи ПВП. Радиус корреляций наблюдаемых фуллерен-полимерных образований $R_{C2} \sim 5\text{--}7$ нм в 2-3 раза превышает радиус инерции цепи ПВП, т. е. в каждой такой частице ассоциировано порядка десяти цепей. В растворе эти формирования взаимодействуют, создавая структуры размером $R_{C3} \sim 20\text{--}30$ нм. Концентрирование систем комплексов ведет к усилению интеграции в сторону формирования компактных структур, когда размер ассоциатов и образуемых ими структур уменьшается на 30 и 50 % соответственно. Измерения характеристической вязкости подтвердили эти выводы. Установлено, что у комплексов ее значение вдвое ниже, чем у исходного ПВП. Его цепи принимают более

компактные (свернутые) конформации, чтобы удержать нерастворимые в воде эндофуллерены $\text{Fe}@C_{60}$ посредством невалентных связей. Таким образом, молекулы $\text{Fe}@C_{60}$ экранируются от водного окружения полимерной оболочкой. Подобные эффекты наблюдали ранее для комплексов C_{60} -ПВП [10].

Закономерности, обнаруженные при изучении поведения комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ -ПВП в водных растворах, в основном наблюдались и для комплексов $\text{Fe}@C_{60}$ -декстрин в аналогичных условиях и при тех же концентрациях (рис. 6).

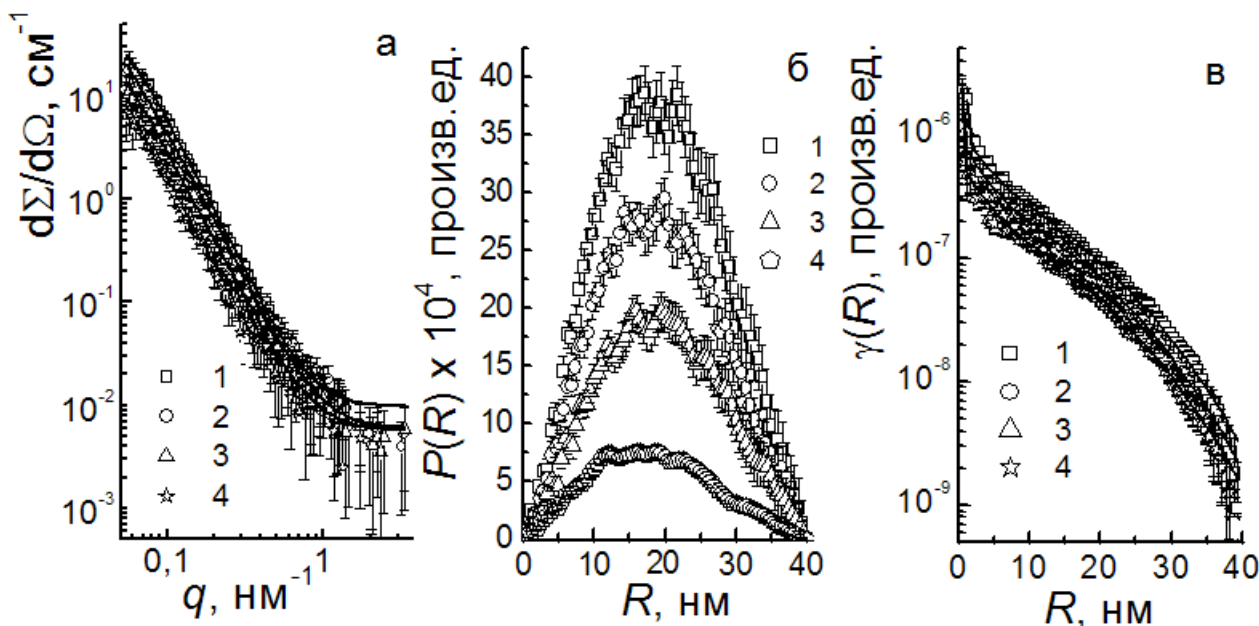


Рис. 6. К анализу данных МУРН на водных растворах $\text{Fe}@C_{60}$ -декстрин для серии концентраций (C , % масс.) 2,0; 1,5; 1,0; 0,5 (1–4) при температуре 20 °С и $\text{pH} = 7$: а – зависимость сечения рассеяния $d\Sigma/d\Omega$ от модуля вектора рассеяния q (nm^{-1}); б – функции распределения расстояний $P(R)$; в – функции парных корреляций $\gamma(R)$. Линиями в а обозначена функция аппроксимации (1); в в – (2)

Аппроксимация импульсных зависимостей сечений функцией (1) позволила определить радиусы корреляции $R_C \approx 20$ нм и фрактальные размерности $D \approx 3$ наблюдаемых полимерных структур. В отличие от $\text{Fe}@C_{60}$ -ПВП, образующиеся комплексы с декстрином создают в растворах более стабильные по размерам и массе структуры при вариации концентрации в тех же пределах (0,5–2,0 % масс.) (рис. 6б, в). Размеры ассоциатов $\text{Fe}@C_{60}$ -декстрин в указанном диапазоне меняются лишь в небольших пределах, $R_{C2} = 3,2\text{--}3,5$ нм, а радиус структур, составленных из ассоциатов $R_{C2}, R_{C3} = 18,5\text{--}18,7$ нм, остается практически постоянным.

Глава 5. Радиационная стойкость фуллеренов и эндофуллеренов и их водорастворимых производных

Оценка радиационной стойкости эндоэдральных комплексов подразумевает определение доли ЭМФ, не разрушенных быстрыми нейтронами в результате их взаимодействия с инкапсулированным атомом. При этом следует учитывать поправку на выживаемость пустого фуллерена, поэтому в первую очередь была изучена радиационная стойкость фуллеренов C_{60} , C_{70} и их гидроксированных производных /5, 6/. В работах /1, 11, 12/ впервые изучена радиационная стойкость эндометаллофуллеренолов железа в сравнении с радиационной стойкостью ряда эндофуллеренолов $Me@C_{2n}(OH)_{38-40} + C_{2n}(OH)_{38-40}$ ($Me = Tb, Sc, Gd, Pr, Mo$) при облучении нейтронами с плотностью потока $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в активной зоне реактора ВВР-М (НИЦ КИ – ПИЯФ). В результате исследований установлено, что эндофуллеренолы $Fe@C_{60}(OH)_{38-40}$ устойчивы при облучении быстрыми и тепловыми нейтронами до флюенсов $\sim 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Введение добавок фуллеренолов без металла повышает радиационную стойкость металлофуллеренолов, т. к. возможно образование новых эндоэдральных молекул путем внедрения атомов железа в пустые фуллеренолы, когда при (n, γ)-реакции ядро железа приобретает энергию отдачи /4/. При облучении γ -квантами ^{60}Co полимерных комплексов с эндофуллеренами железа дозой $\sim 1 \text{ МГр}$ установлено, что комплексы с ПВП характеризуются меньшей радиационной стойкостью по сравнению с комплексами, включающими декстрин /19/.

Заключение

Диссертация обобщает цикл исследований в области эндоэдральных железо-углеродных структур и их производных, по результатам которых сделаны следующие **выводы**:

1. Методом EXAFS доказано, что новые железоуглеродные структуры и фуллеренолы на их основе обладают эндоэдральным строением: атом железа в высокоспиновом состоянии (конфигурация $3d^{\uparrow 5}$) имеет степень окисления +3 и сдвинут к внутренней поверхности оболочки C_{60} . Ближайшие к нему атомы углерода имеют координаты $1,9 \pm 0,1 \text{ \AA}$; $3,2 \pm 0,1 \text{ \AA}$ и $4,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ (координационные числа первых трех сфер окружения Fe: $6,0 \pm 0,1$; 24 ± 5 ; 26 ± 8). С помощью ИК-спектроскопии для эндофуллеренолов и комплексов эндофуллеренов с ПВП и декстрином доказано наличие гидроксильных групп и характерных химических связей соответственно.

2. По данным МУРН, эндофуллеренолы в водных растворах интегрированы в надмолекулярные структуры с радиусами $\sim 10\text{--}20$ нм и числами агрегации $m = 8\ 500\text{--}14\ 000$, причем в нейтральной среде числа в 2-3 раза ниже, чем в кислой, т. к. в ней усиливается роль гидрофобных взаимодействий молекул. Измерения МУРР позволили расшифровать надмолекулярную организацию ансамблей эндофуллеренолов, стабильную при вариации концентрации и температуры растворов за счет образующихся малых групп масштаба молекул, связанных в агрегаты на порядок крупнее и составляющих третичные структуры.

3. Комплексы эндофуллеренов с ПВП и декстрином в воде демонстрируют своеобразный ближний порядок (нанофазное разделение, в отличие от ассоциации эндофуллеренолов) как результат первичного связывания эндофуллеренов (нерастворимых в воде) и макромолекул с последующим образованием глобул радиусом $\sim 3\text{--}7$ нм, объединенных в структуры масштабами $\sim 20\text{--}30$ нм. Концентрирование растворов комплексов с ПВП сопряжено с образованием более компактных структур. Напротив, комплексы с декстрином сохраняют стабильную организацию. Размеры и геометрия их агрегатов почти не меняются при переходе от разбавленных систем к растворам, приближающимся к порогу растворимости, что важно для биомедицинских применений.

4. Комплексы эндофуллеренов с ПВП и декстрином обнаружили магнитно-релаксационные свойства, превосходящие таковые у частиц оксидов железа. Новые комплексы перспективны в качестве контрастирующих агентов негативного принципа действия (атомы железа ускоряют рассеянными полями спиновую релаксацию протонов).

5. Молекулы $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{38}$ обладают радиационной стойкостью в потоках быстрых и тепловых нейтронов до флюенсов $\sim 10^{17}$ см⁻². В ходе облучения смесей $\text{Fe}@C_{60}(\text{OH})_{38}$ и $C_{60}(\text{OH})_{38}$ отмечены признаки регенерации эндофуллеренолов. В (n,γ) -реакции ядра железа, поглотив тепловые нейтроны, получают энергию отдачи и проникают в пустые кейджи. При наличии полимерной компоненты важна роль γ -излучения (доза ~ 1 МГр), производящего радиационное сшивание макромолекул, изученное для комплекса эндофуллеренов с ПВП.

Публикации по теме диссертации

1. **Сжогина А. А.**, Шилин В. А., Седов В. П., Лебедев В. Т. Радиационная стойкость эндоэдральных металлофуллеренолов при нейтронном облучении // Кристаллография. – 2016. – Т. 61. № 4. – С. 639 – 642.
2. **Сжогина А. А.**, Кульвелис Ю. В., Лебедев В. Т., Седов В. П. Агрегация содержащих же-лезо фуллеренолов в водных растворах // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88 (12). – С. 124 – 129.
3. Lebedev V.T., **Szhogina A.A.**, Bairamukov V.Yu. Small Angle Neutron and X-ray Studies of Carbon Structures with Metal Atoms // Journal of Physics: Conf. Series. – 2017. – No 848. – 012005.
4. Shilin V.A., **Szhogina A.A.**, Suyasova M.V., Sedov V.P., Lebedev V.T., Kozlov V.S. Fullerenes and Fullerenols Survival under Irradiation // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. – 2016. – V. 7 (1). – P. 1 – 7.
5. Шилин В. А., Лебедев В. Т., Седов В. П., **Сжогина А. А.** Синтез и радиационная стойкость фуллеренов и их производных // Кристаллография. – 2016. Т. 61. № 4.– С. 643 – 647.
6. Лебедев В. Т., Грушко Ю. С., Седов В. П., Шилин В. А., Козлов В. С., Орлов С. П., Сушков П. А., Колесник С. Г., **Сжогина А. А.**, Шабалин В. В. Исследование радиационной стойкости фуллеренов при облучении быстрыми нейтронами // ФТТ. – 2014. – Т. 56 (1). – С. 176 – 179.
7. Седов В. П., **Сжогина А. А.**, Лебедев В. Т. и др. Новые эндометаллофуллерены, инкапсулирующие атомы железа. Сообщение ПИЯФ 2963. Гатчина, 2014. 11 с.
8. **Сжогина А. А.**, Седов В. П. Лебедев В. Т., Черненко Ю. П. Новые эндометаллофуллеренолы железа. Сборник XLIX Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – Гатчина. – 2015. – 220 с.
9. **Сжогина А. А.**, Седов В. П., Иевлев А. В. и др. Структура и магнитно-релаксационные свойства производных эндоэдральных фуллеренов железа. Препринт ПИЯФ НИЦ КИ 3004. Гатчина, 2017. 40 с.
10. Способ получения водорастворимых производных фуллеренов: пат. РФ на изобретение № 2558121 / Седов В. П., **Сжогина А. А.**; приоритет от заяв. 04.04.2014. Оpubл. 27.07.2015. Бюл. № 21.
11. **Сжогина А. А.**, Шилин В. А., Седов В. П. Выживаемость фуллеренолов и эндометаллофуллеренолов при нейтронном облучении. Сборник Совещания и

Молодежной конференции по использованию рассеяния нейтронов и синхротронного излучения в конденсированных средах «РНСИ-КС-2014». 27–31 октября 2014, Санкт-Петербург. – 256 с.

12. Suyasova M.V., **Szhogina A.A.**, Shilin V.A. *et al.* Fullerenes and fullereneols survival under irradiation: isotopic metallofullerenes for biomedicine. Book of Abstracts “International Conference Advanced carbon nanostructures”. – Saint Petersburg. – 2015. – P. 91.

13. **Сжогина А. А.**, Седов В. П., Лебедев В. Т., Иевлев А. В. Структура и магнитно-релаксационные свойства эндометаллофуллеренов железа и их водорастворимых производных. Сборник тезисов Молодежного научного форума “Open science”. – Гатчина. – 2016. – С. 61.

14. **Сжогина А. А.**, Кульвелис Ю. В., Лебедев В. Т. и др. Агрегация железосодержащих фуллеренолов в водных растворах по данным малоуглового рассеяния нейтронов и синхротронного излучения. Сборник I Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – Санкт-Петербург. – 2016. – С. 70.

15. **Сжогина А. А.**, Иевлев А. В., Кафидов К. Е. Контрастирующие агенты для магнитно-резонансной томографии на основе эндометаллофуллеренолов железа. Сборник тезисов II Конференции молодых ученых и специалистов ПИЯФ. – Гатчина. – 2015. – С. 54.

16. **Сжогина А. А.**, Фомин Э. В., Седов В. П., Лебедев В. Т. Молекулярные магнетики на основе эндометаллофуллеренов железа и их производных. Сборник LI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния. – Санкт-Петербург. – 2017. – С. 140.

17. Сократилин С. В., Чернышев Ю. С., Иевлев А. В., **Сжогина А. А.**, и др. Исследование релаксационной эффективности ионов Gd и Fe в водных растворах гидроксильированных фуллеренов. Сборник тезисов 12-й Молодежной школы-конференции «Магнитный резонанс и его приложения». – Санкт-Петербург. – 2015. – С. 123.

18. Sokratilin S.V., Chernyshev Yu.S., Chizhik V.I., Ievlev A.V., **Szhogina A.A.**, *et al.* Study of the Relaxation Efficiency of Gd and Fe Ions Inside Fullereneols and Their Complexes with PVP and Dextrine in Aqueous Solutions. Book of Abstracts 13th International Youth School-Conference “Magnetic resonance and its applications”. – Saint Petersburg. – 2016. – P. 232.

19. Кафидов К. Е., Суясова М. В., **Сжогина А. А.** Радиационная стойкость водорастворимых эндоэдральных железоуглеродных фуллереновых кластеров под действием гамма-излучения. Сборник тезисов молодежного научного форума «Open science». – Гатчина. – 2016. – С. 50.

Список цитируемой литературы

1. Heath J.R., O'Brien S.C., Zhang Q. *et al.* Lanthanum Complexes of Spheroidal Carbon Shells // *J. Am. Chem. Soc.* – 1985. – V. 107. No. 25. – P. 7779–7780.
2. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Solid C₆₀: a New Form of Carbon // *Nature*. – 1990. – V. 347. – P. 354–358.
3. Pradeep T., Kulkarni G.U., Kannan K.R. *et al.* A Novel Iron Fullerene (FeC₆₀) Adduct in the Solid State // *J. Am. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114. No. 6. – P. 2272–2273.
4. Булина Н. И., Петраковская Э. А., Федоров А. С., Чурилов Г. Н. Синтез и исследование эндодральных фуллеренов с марганцем // *ФТТ*. – 2007. – Т. 49. № 3. – С. 569–571.
5. Ferrucci J.T., Stark D.D. Iron Oxide-Enhanced MR Imaging of the Liver and Spleen: Review of the First 5 Years // *Am. J. Roentgenol.* – 1990. – V. 155. – P. 943–950.
6. Kalambur V.S., Longmire E.K. Cellular Level Loading and Heating of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles // *Langmuir*. – 2007. – V. 23. – P. 12329–12336.
7. Nomura M., Nakao Y., Kikuchi K., Achiba Y. An XAFS Study of Metallofullerene La@C₈₂ // *Physica B: Condens. Matt.* – 1995. – V. 208. – P. 539–540.
8. Старостин К. М., Оленин А. Ю., Федотчева Т. А. и др. Получение и антипролиферативные свойства конъюгатов доксорубицина с биосовместимыми суперпарамагнитными наночастицами оксида железа // *Вестник РГМУ*. – 2015. – № 4. – С. 58–64.
9. Kaufels N., Korn R., Wagner S. Magnetic Resonance Imaging of Liver Metastases: Experimental Comparison of Anionic and Conventional Superparamagnetic Iron Oxide Particles with a Hepatobiliary Contrast Medium During Dynamic and Uptake Phases // *Invest Radiol.* – 2008. – V. 43. No. 7. – P. 496–503.
10. Виноградова Л. В., Меленевская Е. Ю., Хачатуров А. С. и др. Водорастворимые комплексы фуллерена C₆₀ с поли-N-винилпирролидоном // *Высокомолекулярные соединения А*. – 1998. – Т. 40. – № 11. – С. 1854–1862.